



**Université des Sciences et Technologies de Lille**  
**Ecole Doctorale Sciences de la Matière, du Rayonnement et de**  
**l'Environnement**

# **THESE**

Pour l'obtention du grade de

**Docteur de l'Université des Sciences et Technologies de Lille**

**Spécialité Molécules et Matière Condensée**

**Mécanismes élémentaires de plasticité des systèmes polymères**  
**amorphes : influence de la modification de la structure**  
**macromoléculaire par la chimie « Click »**

Présentée et soutenue par

**Aurélie LAQUIEVRE**

Le 12 décembre 2012

**Pr. Christian BAILLY**

**Pr. Jannick DUCHET**

**Pr. Laurent FONTAINE**

**Dr. Jean-Marc LEFEBVRE**

**Pr. Patrice WOISEL**

**Pr. Philippe ZINCK**

**Université de Louvain, Examineur**

**INSA Lyon, Rapporteur**

**Université du Maine, Rapporteur**

**Université de Lille, Directeur**

**Université de Lille, Directeur**

**Université de Lille, Président**



*A mon mari,*

*A ma famille.*



## ***Remerciements***

Ce travail de recherche a été réalisé au sein de l'Unité Matériaux Et Transformations (UMET) de l'Université de Lille 1 dirigée par Alexandre Legris. Je lui témoigne toute ma reconnaissance pour m'avoir accueillie dans ce laboratoire.

J'exprime ma profonde reconnaissance à mon directeur de thèse Jean-Marc Lefebvre et à mon co-directeur Patrice Woisel pour l'accueil qu'ils m'ont réservé dans leur équipe Ingénierie des Systèmes Polymères (ISP) et pour leur professionnalisme dont ils ont fait preuve lors de cette étroite collaboration. Je remercie plus particulièrement Patrice pour l'enthousiasme qu'il partage pour la « Science », c'est d'ailleurs pour cela que j'ai accepté d'effectuer cette thèse. Un grand merci à Jean-Marc avec qui je me suis beaucoup creusée la cervelle pour tenter d'expliquer mes résultats, je me souviendrai longtemps de ces réunions très conviviales...

Je tiens à remercier Laurent Fontaine, Professeur à l'Université du Maine et Jannick Duchet, Professeur à l'INSA de Lyon, qui m'ont fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteurs. J'associe également à ces remerciements Philippe Zinck, Professeur à l'ENSCL et Christian Bailly, Professeur à l'université catholique de Louvain pour avoir accepté de participer à ce jury.

J'adresse un remerciement tout particulier à David Fournier, Maître de Conférences, pour ses nombreux conseils en polymérisation qui ont grandement facilité mes travaux de recherche. Je tiens à mettre en avant sa patience, sa gentillesse et sa disponibilité. En partageant le laboratoire avec toi, j'ai appris énormément, surtout qu'il était nécessaire d'être ordonné pour bien travailler. Je souhaite également remercier Sophie Barrau, Maître de Conférences, pour sa sympathie, sa patience et surtout pour m'avoir initiée à « la physique des polymères ». Je ne saurais oublier les nombreux échanges scientifiques très enrichissants que nous avons eu et au cours desquels je lui faisais découvrir les subtilités de la « chimie des polymères » et elle celles de la « physique des matériaux polymères ». A ces remerciements, que soit associé Grégory Stoclet, Maître de Conférences, qui n'a pas hésité à me consacrer beaucoup de son temps pour réaliser divers tests mécaniques, les clichés MEB et surtout pour tenter d'expliquer mes résultats.

Mes remerciements vont ensuite à Joël Lyskawa, Maître de Conférences, pour ses précieux conseils en synthèse organique et en électrochimie. Que soient associés, à ces remerciements, Aurélie Malfait, pour les analyses GPC et Frédéric Cazaux, pour les analyses ATG.

Je tiens à remercier les deux stagiaires de Master, Camille Saffre et Naomi Allaway, qui ont participé à l'avancement de mes travaux. Je tiens à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire qui m'a permis d'avancer au cours de cette thèse notamment Adeline Marin et Valérie Miry.

Que mes collègues de bureau, anciens et nouveaux, se sentent concernés par ces remerciements et tout particulièrement Guillaume, Cédric, Léna, Imen, François et Jonathan. Merci également à William, Nicolas, Stéphanie, Maryse, Bernard, Nadine et Michel pour ses services rendus et les autres membres de l'équipe ISP que j'aurai involontairement oublié.

Enfin, je tiens à remercier toute ma famille en particulier mes parents qui ont toujours été présents pour moi et n'ont cessé de croire en moi. C'est grâce à leur soutien que je suis parvenue au bout de ces années d'études. Sans vous, je n'aurais pas été aussi forte. J'adresse également tous mes remerciements à Morgan qui est devenu mon mari récemment et dont sa bonne humeur et sa présence à mes cotés m'ont beaucoup aidée à gérer mon quotidien. Merci d'avoir partagé les bons et mauvais moments de la thèse, tu as fait preuve d'une réelle patience et je t'en suis énormément reconnaissante (trugarez).

J'ai une pensée pour ma grand-mère qui, je suis sûre, aurait été fière de moi.

## *Liste des abréviations*

AIBN	2,2-Azobisisobutyronitrile
AFM	Microscopie à force atomique
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATRA	Addition radicalaire par transfert d'atome
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome
BBI	2-Bromoisobutyrate de benzyle
$\beta$ CD-NH <sub>2</sub>	6-Déoxy-6-amino- $\beta$ -cyclodextrine
BzNH <sub>2</sub>	Benzylamine
CPDB	2-Cyano-2-isopropyle dithiobenzoate
CTA	Agent de transfert de chaîne
CV	Voltampérométrie cyclique
DA	Diels-Alder
DMA	Analyse mécanique dynamique
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DP <sub>n</sub>	Degré de polymérisation moyen en nombre
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EBiB	2-Bromoisobutyrate d'éthyle
Equiv.	Equivalent
EMA	Méthacrylate d'éthyle
P(EMA- <i>co</i> -FMA)	Poly(méthacrylate d'éthyle- <i>co</i> -méthacrylate de furfuryle)
F <sub>13</sub> -NH <sub>2</sub>	<i>1H,1H,2H,2H</i> -Aminoperfluorooctyle
Fc-NH <sub>2</sub>	Aminométhylferrocène
FMA	Méthacrylate de furfuryle
FS	4-Furfuryloxyméthylstyrène
GC	Chromatographie en phase gazeuse
GSH	Glutathion
HMTETA	Hexaméthyltriéthylènetétramine
IR	Infrarouge
Lig	Ligand
MEB	Microscopie électronique à balayage

MeOH	Méthanol
MMA	Méthacrylate de méthyle
NMP	Polymérisation en présence de nitroxydes
PMDETA	<i>N, N, N', N'', N'''</i> -pentaméthyl-diéthylène-triamine
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
P(St- <i>co</i> -FS)	Poly(styrène- <i>co</i> -4-furfuryloxyméthylstyrène)
P(St- <i>co</i> -SDA)	Poly(styrène- <i>co</i> -2-styryl-4,4-diméthylazlactone)
RAFT	Polymérisation par transfert réversible d'addition/fragmentation
rDA	RétroDiels-Alder
RMN	Résonance magnétique nucléaire
RT	Température ambiante
SDA	2-Styryl-4,4-diméthylazlactone
SEC	Chromatographie d'exclusion stérique
St	Styrène
THF	Tétrahydrofurane
TMS	Tétraméthylsilane
UV	Ultra violet

### *Liste des symboles*

[A] <sub>0</sub>	mol.L <sup>-1</sup>	Concentration initiale en amorceur
[M] <sub>0</sub>	mol.L <sup>-1</sup>	Concentration initiale en monomère
C <sub>p</sub>	J.K <sup>-1</sup>	Chaleur spécifique
E	Pa	Module d'Young
E'	Pa	Module de conservation (en traction dynamique)
E''	Pa	Module de perte (en traction dynamique)
F	N	Force
<i>f</i>	Hz	Fréquence
G'	Pa	Module de cisaillement (en cisaillement dynamique)
G''	Pa	Module de perte (en cisaillement dynamique)
I <sub>p</sub>	-	Indice de polymolécularité



$l_0$	m	Longueur initiale
$\Delta L$	m	Déplacement de la traverse
$M_e$	$\text{g.mol}^{-1}$	Masse molaire entre enchevêtrements
$M_{n_{SEC}}$	$\text{g.mol}^{-1}$	Masse molaire moyenne en nombre expérimentale
$M_{n_{th}}$	$\text{g.mol}^{-1}$	Masse molaire moyenne en nombre théorique
$M_w$	$\text{g.mol}^{-1}$	Masse molaire moyenne en poids
$P$	Pa	Pression
$R$	$\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$	Constante des gaz parfaits
$r_{EMA}$	-	Rapport de réactivité du EMA
$r_{FMA}$	-	Rapport de réactivité du FMA
$T$	K	Température
$t_\alpha$	s	Temps caractéristique du mouvement associé à la relaxation $\alpha$
$\text{Tan}(\delta)$	-	Tangente de perte
$T_g$	K	Température de transition vitreuse
$v$	$\text{m.s}^{-1}$	Vitesse de sollicitation
$\alpha$	-	Relaxation principale
$\gamma$	%	Taux de gonflement
$\delta$	ppm	Déplacement chimique
$\varepsilon$	%	Déformation
$\varepsilon^\circ$	$\text{mm.s}^{-1}$	Vitesse de déformation
$\eta$	Pa.s	Viscosité
$\rho$	$\text{g.cm}^{-3}$	Densité massique du polymère
$\sigma$	Pa	Contrainte
$\tau$	%	Conversion
$\nu$	-	Coefficient de poisson

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

## **Chapitre I : Etude bibliographique**

<b>I. Les matériaux polymères réticulés auto-réparants</b> .....	<b>8</b>
I.1. Généralités et définitions .....	8
I.2. La réticulation réversible <i>via</i> la chimie supramoléculaire .....	12
I.2.1. Les liaisons hydrogènes .....	13
I.2.2. Les complexes de polymère par inclusion .....	16
I.2.3. Autres approches .....	19
I.3. La réticulation réversible <i>via</i> la formation de liaisons covalentes réversibles .....	23
I.3.1. La réaction de Diels-Alder .....	23
I.3.1.1. Système dicyclopentadiène .....	24
I.3.1.2. Système furane/maléimide .....	26
I.3.1.3. Système anthracène/maléimide .....	30
I.3.2. La réticulation réversible photo-induite .....	33
I.3.3. Autres approches .....	35
I.4. Conclusion .....	38
<b>II. Déformation plastique des systèmes polymères amorphes</b> .....	<b>38</b>
II.1. Propriétés des polymères amorphes .....	39
II.1.1. Propriétés thermiques .....	39
II.1.2. Propriétés thermomécaniques des polymères sollicités aux petites déformations .....	40
II.2. Comportement mécanique des polymères sollicités aux grandes déformations .....	42
II.3. Les modes de déformation plastiques .....	44
II.3.1. La formation de craquelures (ou crazes en anglais) .....	45
II.3.2. Les bandes de cisaillement .....	46
II.4. Compétition entre craquelures et bandes de cisaillement .....	47
<b>Conclusion</b> .....	<b>49</b>
Références bibliographiques .....	51

## **Chapitre II : Elaboration par polymérisation radicalaire contrôlée de copolymères intégrant des motifs furanes en chaîne latérale**

<b>I. Rappels bibliographiques sur la Polymérisation Radicalaire Contrôlée</b> .....	<b>58</b>
--	-----------

I.1. Principe .....	58
I.2. La Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome .....	60
<b>II. Synthèse et caractérisation des copolymères fonctionnalisés en chaîne latérale par des motifs furanes.....</b>	<b>62</b>
II.1. Synthèse de copolymères à base de méthacrylate de méthyle par ATRP .....	63
II.1.1. Détermination des rapports de réactivité .....	64
II.1.2. Copolymérisation du FMA et de l'EMA .....	65
II.2. Synthèse de copolymères à base de 4-furfuryloxyméthylstyrène par ATRP .....	69
II.2.1. Synthèse et caractérisation du monomère 4-furfuryloxyméthylstyrène .....	69
II.2.2. Copolymérisation du FS et du styrène .....	70
<b>Conclusion.....</b>	<b>73</b>
Références bibliographiques.....	75

### **Chapitre III : Elaboration de matériaux polymères réticulés réversibles par la réaction de Diels-Alder**

<b>I. Etude de la réaction de Diels-Alder .....</b>	<b>79</b>
I.1. Réactions modèles .....	80
I.2. Réversibilité des systèmes modèles .....	85
I.3. Réaction de Diels-Alder appliquée aux copolymères .....	87
<b>II. Elaboration des matériaux réticulés .....</b>	<b>90</b>
II.1. Propriétés thermiques des matériaux précurseurs .....	91
II.2. Synthèses et propriétés des matériaux réticulés .....	92
II.2.1. Influence de la réticulation sur la transition vitreuse .....	93
II.2.2. Taux de gonflement .....	95
II.3. Les propriétés viscoélastiques à l'état fondu .....	96
<b>III. Réversibilité de la réaction de Diels-Alder.....</b>	<b>97</b>
III.1. Mise en évidence de la rétroDiels-Alder .....	98
III.1.1. Caractérisation par DSC .....	98
III.1.2. Utilisation d'une molécule piège.....	99
III.2. Mise en évidence du caractère autoréparant du système.....	102
<b>Conclusion.....</b>	<b>103</b>
Références bibliographiques.....	105

## **Chapitre IV : Etude des comportements mécaniques des copolymères P(EMA-co-FMA)**

<b>I. Etude du comportement thermomécanique des matériaux aux petites déformations</b>	<b>108</b>
I.1. Propriétés viscoélastiques des copolymères fonctionnalisés furane	109
I.2. Propriétés viscoélastiques des matériaux réticulés	113
I.2.1. Effet de la réticulation sur les propriétés thermomécaniques	113
I.2.2. Comparaison des taux de réticulation	116
I.2.3. Influence du traitement thermique des matériaux	117
<b>II. Evolution structurale des copolymères réticulés induite par déformation uniaxiale</b>	<b>121</b>
II.1. Déformation des matériaux amorphes à $T > T_g$	121
II.2. Déformation des matériaux à $T < T_g$	123
II.2.1. Etudes des propriétés mécaniques des copolymères précurseurs	124
II.2.2. Comportement en traction des copolymères réticulés	126
II.2.2.1. Propriétés mécaniques des matériaux	126
II.2.2.2. Evolution structurale induite	128
<b>Conclusion</b>	<b>129</b>
Références bibliographiques	131

## **Chapitre V : Elaboration d'une plateforme polymère à fonctionnalité azlactone facilement modifiable par réaction d'ouverture de cycle**

<b>I. Etude de l'homopolymérisation par RAFT du 2-styryl-4,4-diméthylazlactone (SDA)</b>	<b>135</b>
I.1. Brefs rappels bibliographiques sur la polymérisation de type RAFT	135
I.2. Etude de l'homopolymérisation du 2-styryl-4,4-diméthyl-azlactone	136
<b>II. Synthèses de copolymères à base de SDA</b>	<b>141</b>
<b>III. Fonctionnalisation des copolymères à fonctionnalité azlactone et caractérisation</b>	<b>144</b>
III.1. Etude modèle en présence de benzylamine	144
III.2. Fonctionnalisation des copolymères par différentes amines	147
III.2.1. Analyse des copolymères fonctionnalisés par Infrarouge	147
III.2.2. Fonctionnalisation de la plateforme P( $St_{68}$ -co- $SDA_{32}$ ) par le Napht-NH <sub>2</sub> : obtention d'un copolymère fluorescent	148
III.2.3. Fonctionnalisation de la plateforme P( $St_{68}$ -co- $SDA_{32}$ ) par le Fc-NH <sub>2</sub> : Obtention d'un copolymère électroactif	150

III.2.4. Fonctionnalisation de la plateforme P(St <sub>68</sub> -co-SDA <sub>32</sub> ) par le GSH: obtention d'un copolymère biohybride.....	151
III.2.5. Fonctionnalisation de la plateforme P(St <sub>68</sub> -co-SDA <sub>32</sub> ) par le F <sub>13</sub> -NH <sub>2</sub> et par la βCD-NH <sub>2</sub> .....	152
III.3. Effet de la fonctionnalisation sur les propriétés physicochimiques des copolymères .....	154
<b>IV. Elaboration de matériaux réticulés .....</b>	<b>155</b>
IV.1. Elaboration du matériau réticulé .....	155
IV.2. Etude de la réversibilité de cette réaction .....	157
<b>V. Fonctionnalisation orthogonale.....</b>	<b>158</b>
V.1. Synthèse de copolymères à base de SDA et de para-azidométhylstyrène .....	159
V.2. Post-fonctionnalisations des fonctions azlactone et azide.....	160
<b>Conclusion.....</b>	<b>163</b>
Références bibliographiques.....	165
<b>Conclusion générale.....</b>	<b>167</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>171</b>
<b>Partie expérimentale.....</b>	<b>178</b>



# **Introduction générale**





Les matériaux polymères réticulés sont devenus des matériaux incontournables dans l'industrie moderne et suscitent notamment un très vif intérêt dans les domaines industriels tels que les colles et les adhésifs, l'automobile, l'aéronautique<sup>[1]</sup> ... Cependant, ces matériaux polymères sont traditionnellement réticulés de manière irréversible ce qui permet de leur garantir des propriétés durables dans le temps au détriment de leur manipulation parfois délicate (moulage, extrusion...). Parmi les nombreux matériaux réticulés de manière irréversible, nous pouvons citer les résines époxy utilisées dans la fabrication de colles, les résines phénol-formaldéhyde présentes dans les adhésifs et également les polyuréthanes utilisés pour les peintures ou les mousses. Dans un concept de développement durable, il apparaît important de signaler que leurs expositions continues aux différentes contraintes environnementales telles que les sollicitations thermiques, physiques, climatiques et bien d'autres peuvent accentuer leur tendance à se dégrader dans le temps, altérant ainsi les propriétés physiques des matériaux et conduisant dans les cas les plus extrêmes à des dommages irréversibles.

Ainsi, depuis quelques années, afin de contourner les problèmes susmentionnés, des procédés issus de la chimie organique sont transposés au domaine des polymères afin de développer de nouveaux matériaux à haute valeur ajoutée, à savoir des matériaux capables de remédier eux-mêmes à leur dégradation dans le temps. C'est ainsi qu'est apparu le concept des matériaux autoréparants ou auto-cicatrisants (« self-healing materials »<sup>[2]</sup>) qui connaissent depuis cette dernière décennie un essor considérable. Un matériau autoréparant est défini comme un matériau capable de se réparer et de restaurer ses propriétés mécaniques de façon autonome après un endommagement.

Une analyse critique de la littérature liée à ces matériaux fascinants montre très clairement que si la majeure partie des travaux réalisés portent sur leur synthèse, on ne dénombre, par contre, que peu d'études axées sur la description et la compréhension du comportement mécanique. Or, de tels matériaux aux propriétés mécaniques contrôlées apparaissent être d'excellents candidats pour des applications industrielles à grandes échelles (dans l'aéronautique ou le médical par exemple), d'une part grâce à la facilité de mise en œuvre des polymères à haute température et d'autre part pour leur bonne tenue mécanique après réticulation.

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'une thématique émergente de l'axe matériaux fonctionnels macromoléculaires de l'unité UMET dont l'objectif majeur vise à concevoir des

matériaux autoréparants mais surtout de mieux appréhender le(s) comportement(s) physique(s) de matériaux autoréparants mettant en jeu des liaisons covalentes réversibles. Dans le cadre de cette thèse, nous avons plus particulièrement exploité les réactions de Diels-Alder et de rétroDiels-Alder, mettant en jeu des polymères parfaitement définis et intégrant des motifs furanes et des dérivés organiques comportant des motifs maléimides, afin de conférer aux matériaux polymères des propriétés physicochimiques et mécaniques optimales. Par conséquent, cette thèse a comporté deux volets : i) un volet « chimique », réalisé au sein du groupe du Professeur Patrice Woisel, qui a consisté à échafauder et caractériser les différentes charpentes polymères fonctionnalisées et susceptibles d'être engagées dans des réactions de DA, ii) un volet « sciences des matériaux », effectué dans le groupe du Directeur de recherches, Jean-Marc Lefebvre, focalisé sur l'étude des comportements mécaniques et l'évolution microstructurale induite par déformation.

Le cahier des charges a donc été le suivant :

- mettre au point la synthèse de polymères de structure et de composition maîtrisées intégrant en chaîne latérale des motifs furanes ;
- étudier la réactivité des polymères fonctionnalisés dans des réactions de Diels-Alder ;
- étudier le comportement mécanique des matériaux réticulés ;
- déterminer les mécanismes de déformation plastique des polymères.

Ce manuscrit est articulé en cinq chapitres :

Le premier chapitre sera consacré à la présentation du sujet dans son contexte bibliographique. Dans un premier temps, les matériaux réticulés autoréparants seront illustrés à travers les principaux exemples répertoriés dans la littérature. Dans un second temps, les principaux mécanismes de déformation plastique des polymères amorphes seront présentés.

Le second chapitre sera dédié à la synthèse et à la caractérisation des différents polymères intégrant des motifs furanes utilisés dans le cadre de cette étude.

Le Chapitre III traitera principalement de l'élaboration des matériaux polymères réticulés réversibles. Cependant, afin de mieux appréhender le comportement des polymères lorsqu'ils

sont engagés dans des réactions de Diels-Alder et de rétroDiels-Alder, une étude de la réactivité de ces polymères en présence de molécules modèles équipées d'une fonction maléimide sera proposée.

Les propriétés mécaniques pourront ensuite être établies dans le Chapitre IV. Dans ce chapitre, un intérêt particulier sera porté à l'influence du taux de réticulation sur les propriétés mécaniques et à l'identification des mécanismes de déformation (craquelures, bandes de cisaillement).

Dans le cadre de cette thèse, nous avons également étudié la possibilité de concevoir de nouveaux matériaux autoréparants en exploitant la réaction d'ouverture de cycle contraint entre des polymères dotés de motifs azlactones et divers nucléophiles. Les premiers résultats obtenus seront présentés dans le chapitre V.

## **Références bibliographiques**

- [1] J. A. Balta, J. Simpson, V. Michaud, J. A. E. Manson, J. Schrooten, *Smart Materials Bulletin* **2001**, 2001, 8.
- [2] R. Benthem, W. Ming, G. With, S. Zwaag, "Self Healing Polymer Coatings, Self Healing Materials", Springer Netherlands, 2008, p. 139.

# Chapitre I :

## Etude bibliographique



## Table des matières

<b>I. Les matériaux polymères réticulés autoréparants .....</b>	<b>8</b>
I.1. Généralités et définitions .....	8
I.2. La réticulation réversible <i>via</i> la chimie supramoléculaire .....	12
I.2.1. Les liaisons hydrogènes .....	13
I.2.2. Les complexes de polymère par inclusion .....	16
I.2.3. Autres approches .....	19
I.3. La réticulation réversible <i>via</i> la formation de liaisons covalentes réversibles.....	23
I.3.1. La réaction de Diels-Alder .....	23
I.3.1.1. Système dicyclopentadiène .....	24
I.3.1.2. Système furane/maléimide .....	26
I.3.1.3. Système anthracène/maléimide.....	30
I.3.2. La réticulation réversible photo-induite .....	33
I.3.3. Autres approches .....	35
I.4. Conclusion .....	38
<b>II. Déformation plastique des systèmes polymères amorphes.....</b>	<b>38</b>
II.1. Propriétés des polymères amorphes .....	39
II.1.1. Propriétés thermiques .....	39
II.1.2. Propriétés thermomécaniques des polymères sollicités aux petites déformations	40
II.2. Comportement mécanique des polymères sollicités aux grandes déformations .....	42
II.3. Les modes de déformation plastiques.....	44
II.3.1. La formation de craquelures (ou crazes en anglais) .....	45
II.3.2. Les bandes de cisaillement .....	46
II.4. Compétition entre craquelures et bandes de cisaillement.....	47
<b>Conclusion.....</b>	<b>49</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>51</b>





Cette étude bibliographique sera axée tout d'abord sur l'étude des matériaux polymères réticulés de manière réversible plus connus sous le nom des matériaux polymères autoréparants. Dans cette sous partie seront notamment détaillées et illustrées les différentes stratégies utilisées pour atteindre la réversibilité. Ensuite, une étude du comportement mécanique des polymères amorphes sera présentée et sera principalement focalisée sur les mécanismes de déformation. Après avoir présenté les propriétés thermiques et thermomécaniques des matériaux, nous aborderons les deux modes de déformations plastiques puis nous évoquerons enfin la compétition existant entre ces deux modes.

## **I. Les matériaux polymères réticulés autoréparants**

### **I.1. Généralités et définitions**

Les matériaux autoréparants, appelés aussi auto-cicatrisants sont apparus dans les années 1980<sup>[1]</sup>. Ces matériaux ont pour vocations de renforcer les propriétés des matériaux et ainsi d'augmenter leur durée de vie. Sous l'effet de contraintes extérieures<sup>[2]</sup> (dégradations thermiques, mécaniques, chimiques...), ces derniers déclenchent spontanément ou sous l'effet d'un stimulus externe, un processus physicochimique qui va permettre de restaurer leurs propriétés initiales.

Cette propriété, tout à fait intéressante, se retrouve dans les systèmes biologiques dans lesquels l'autoréparation peut se faire naturellement<sup>[3, 4]</sup> (Schéma I. 1). Dans ce cas, nous parlerons plus précisément d'auto-cicatrisation. Ce processus naturel suit l'ordre décrit ci-après : une contrainte extérieure (coupure, brûlure...) va entraîner l'apparition d'une blessure et engendrer une réponse inflammatoire immédiate au niveau de la zone blessée. Dès lors, un processus d'auto-cicatrisation s'enclenche, schématisé ici par la prolifération de cellules pour conduire à la guérison de la blessure. Les propriétés autoréparatrices se manifestent aussi bien à l'échelle moléculaire comme par exemple pour l'ADN (transcription et réplication), qu'à l'échelle macroscopique pour le cas de la consolidation des os cassés, la cicatrisation de la peau ou de vaisseaux sanguins...

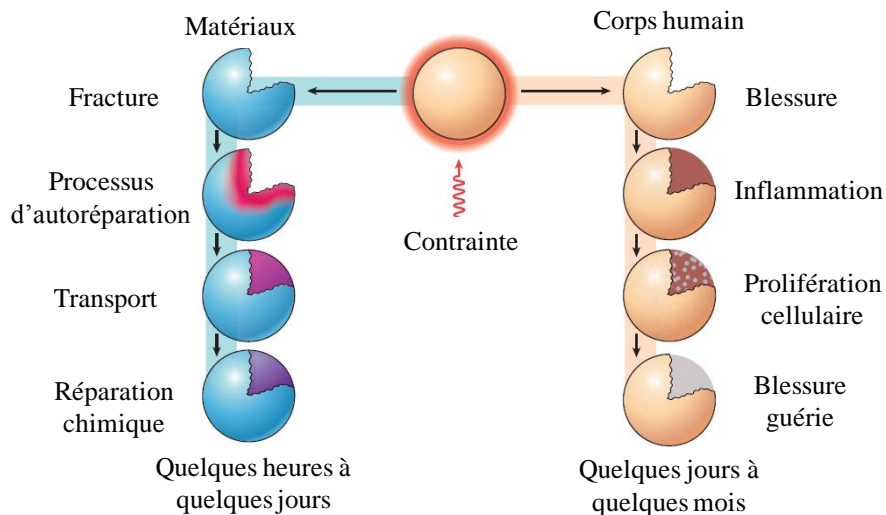


Schéma I. 1 : Comparaison schématique du caractère autoréparant entre les matériaux et le corps humain.<sup>[3]</sup>

La correspondance entre les deux caractères autoréparants est ainsi parfaitement illustrée dans la mesure où la réparation d'une fracture d'un matériau résultant d'une contrainte extérieure suivra un cheminement similaire. La différence observée se situe au niveau de la durée d'autoréparation qui, dans le cas des matériaux, peut être très rapide (quelques heures à quelques jours) comparée à la durée pouvant aller jusqu'à plusieurs mois dans le cas du corps humain.

En considérant uniquement le cas des matériaux, le principe d'autoréparation permet de manière générale de « colmater » des microfissures ou d'empêcher la propagation de l'altération. D'un point de vue chronologique, les premiers processus d'autoréparation consistaient à injecter une résine de réparation ou à appliquer un « patch » de matière directement sur la zone endommagée ou bien encore à réaliser un soudage par refusion. Cependant, ces méthodes précitées présentent plusieurs inconvénients qui résident principalement dans leurs coûts et leur faible efficacité. Celles-ci ne peuvent être en effet appliquées qu'en surface et ne permettent donc pas une réparation en profondeur du matériau endommagé. Par ailleurs, ces zones peuvent constituer, après réparation, des zones favorables à l'apparition de nouvelles fractures<sup>[5]</sup>. C'est ainsi que, pour s'affranchir de ces inconvénients, de nouveaux matériaux réticulés dits « autonomes » ont été développés. Les propriétés autoréparatrices dans le cas des matériaux se manifestent aussi bien à l'échelle moléculaire dans le cas de liaisons rompues qu'à l'échelle macroscopique avec l'apparition de craquelures (Schéma I. 2) et ceci avec des mécanismes de réparation associés à chaque défaut. Ces

mécanismes se déclenchent généralement sous l'action d'un stimulus (thermique, photochimique...).

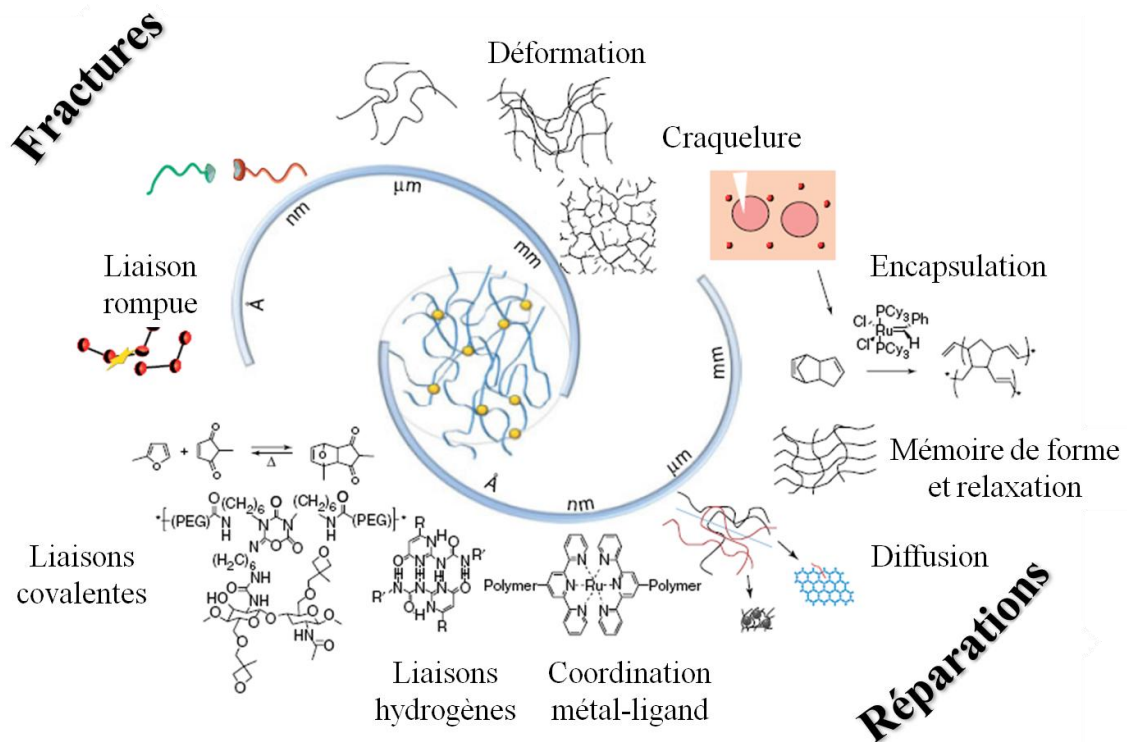


Schéma I. 2 : Exemples de fractures et de leurs mécanismes de réparation associés en fonction du temps.<sup>[4]</sup>

Parmi les différents modes de classements proposés pour ces nouveaux matériaux que relate la littérature, nous pouvons citer le classement de Wool<sup>[6]</sup> (classement des matériaux suivant leur capacité autoréparatrice autonome ou non), le classement de Syrett *et al.*<sup>[7]</sup> (en fonction de la réversibilité ou irréversibilité de leur réparation) et le classement de Hager *et al.*<sup>[8, 9]</sup> (en fonction des propriétés réparatrices intrinsèques ou extrinsèques). Dans la suite de cette partie, nous passerons en revue les différents polymères autoréparants suivant le classement de Syrett *et al.* en abordant brièvement les systèmes irréversibles et en détaillant davantage les systèmes réversibles. Les matériaux réticulés de manière irréversible sont des matériaux généralement obtenus sous forme solide et rigide. Leur structure tridimensionnelle les rend infusibles donc non recyclables contrairement aux matériaux réticulés de manière réversible qui eux, peuvent être fondu et donc remis en forme.

Un des premiers modèles de ces matériaux a été proposé par White *et al.*<sup>[10]</sup> en 2001 à partir de matériaux polymères composites. En incorporant des agents réparants du type

monomère de dicyclopentadiène (DCP) encapsulés et répartis dans une matrice composite époxy, ils ont montré que ces microcapsules s'ouvraient sous l'action d'une fissure laissant ainsi s'écouler l'agent réparant. Au contact du catalyseur de Grubbs initialement dispersé dans le composite, un polymère réticulé peut être obtenu à l'issue de la polymérisation par ouverture de cycle du dicyclopentadiène (Schéma I. 3) et va venir combler la fissure.

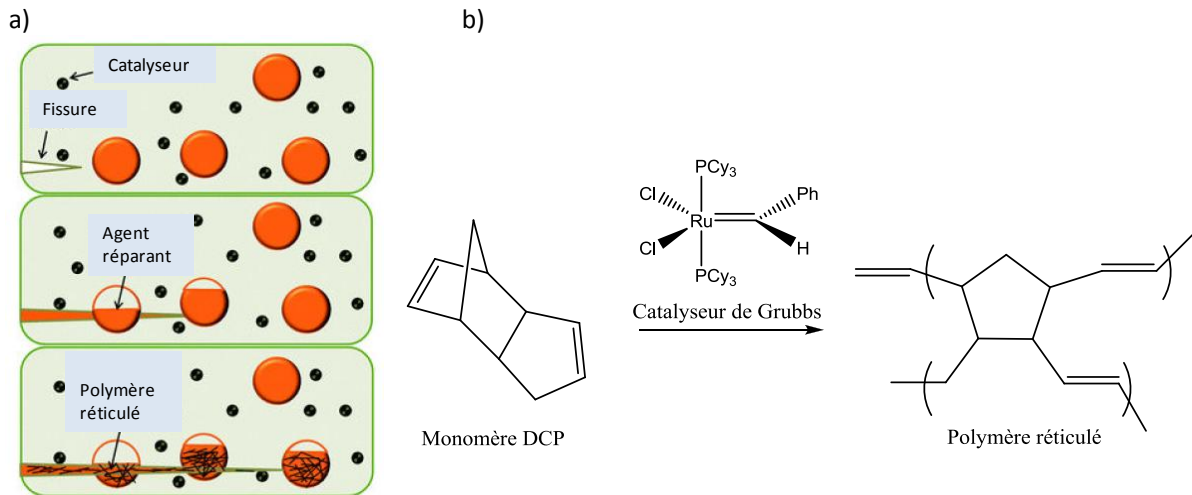


Schéma I. 3 : a) Schématisation du processus d'autoréparation et b) polymérisation par ouverture de cycle du dicyclopentadiène catalysée au Ruthénium.<sup>[10]</sup>

L'inconvénient de cette méthode repose sur le fait qu'une même région du matériau ne peut plus être réparée dès lors que la capsule d'agent actif a été consommée. De ce fait, White *et al.* ont développé une méthode dérivée<sup>[11]</sup> basée sur l'utilisation d'un système microvascularisé<sup>[12]</sup> composé de capillaires remplis d'agent réparant permettant d'alimenter en continu le matériau en produit autoréparant.

Toutefois, ces matériaux reposent principalement sur des systèmes relativement complexes limitant ainsi leurs applications. A l'heure actuelle, un intérêt croissant est porté sur la deuxième famille de matériaux à savoir les matériaux autoréparants obtenus *via* une réticulation réversible. En effet, ces derniers présentent l'avantage, en théorie, de pouvoir être fracturés et réparés autant de fois que possible sous l'action de stimuli externes<sup>[13]</sup>. Ces stimuli peuvent être de nature diverse en fonction des systèmes considérés (Tableau I. 1).

Tableau I. 1 : Nature des stimuli en fonction des systèmes pouvant être à l'origine du concept autoréparant.<sup>[13]</sup>

<i>Stimulus autoréparant</i>	<i>Systèmes</i>	<i>Exemples</i>
Mécanique	Micro-encapsulation	DCP/catalyseur de Grubbs <sup>[10]</sup>
	Microvasculaire	DCP/catalyseur de Grubbs <sup>[12]</sup>
	Supramoléculaire	Liaison hydrogène <sup>[14, 15]</sup> ; complexes par inclusion de polymère <sup>[16]</sup>
Thermique	Diels-Alder	Anthracène/maléimide <sup>[17]</sup>
		Furane/maléimide <sup>[18, 19]</sup> ; Dicyclopentadiène <sup>[20, 21]</sup>
Electrique	Polymère organométallique	Carbène hétérocyclique/métal de transition <sup>[22]</sup>
	Fibre de carbone	Polymère renforcé par des fibres de carbone <sup>[23]</sup>
Balistique	Ionomères	Ionomères à base d'éthylène <sup>[24]</sup>
Photo	[2+2] cycloaddition	Cinnamoyl <sup>[25]</sup>

La réticulation réversible *via* la chimie supramoléculaire sera explicitée à travers les principaux exemples de la littérature avant de détailler les procédés de réticulation réversible *via* les liens covalents utilisés tout au long de ce travail.

## I.2. La réticulation réversible *via* la chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire peut être définie comme « la chimie au-delà de la molécule individuelle »<sup>a</sup> portant sur des entités plus complexes qui résultent de l'association d'au moins deux espèces chimiques liées par des forces intermoléculaires de faible énergie (2 à 20 kcal.mol<sup>-1</sup>), non-covalentes et réversibles parmi lesquelles nous pouvons citer : les forces de Van Der Waals, les liaisons électrostatiques et les liaisons hydrogènes. La chimie supramoléculaire a connu un essor considérable au cours de ces deux dernières décennies, et elle est en grande partie à l'origine des récents progrès réalisés dans les domaines de la chimie mais également des matériaux polymères. Les matériaux polymères échafaudés par le biais de liens supramoléculaires se caractérisent notamment par un caractère dynamique, lié à la réversibilité des interactions intra ou intermoléculaires, qui peut être mis à profit pour concevoir des polymères ou des matériaux supramoléculaires hautement organisés et possédant des propriétés inédites telle que l'autoréparation.

<sup>a</sup> Définition donnée par Jean-Marie Lehn, prix Nobel de chimie en 1987.

I.2.1. Les liaisons hydrogènes

Le concept de la polymérisation supramoléculaire basée sur la réversibilité des liaisons hydrogènes entre deux molécules découle des travaux de Meijer et Sijbesma<sup>[26-28]</sup> à partir de l'auto-association d'un groupe uréidopyrimidinone (UPy) résultant de la formation de dimères *via* quatre liaisons hydrogènes (groupements donneur-accepteur, Schéma I. 4).

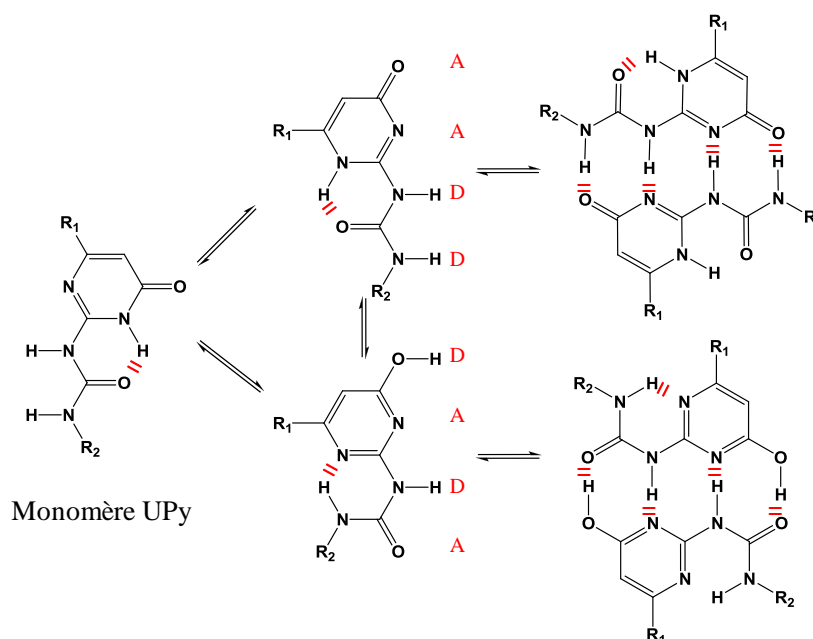
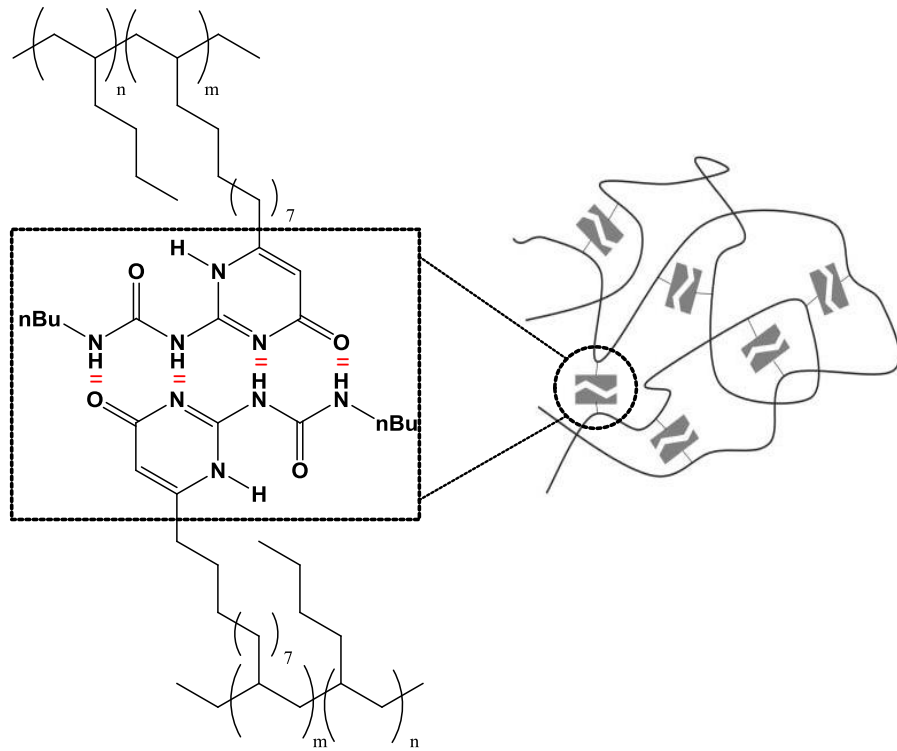


Schéma I. 4 : Représentation des liaisons hydrogènes entre groupements donneurs (D) et accepteurs (A) du monomère UPy.<sup>[27]</sup>

Ce motif UPy a, par la suite, été largement utilisé dans le développement des polymères supramoléculaires afin d'améliorer les propriétés mécaniques à l'état solide.<sup>[29]</sup> En effet, Sijbesma et Meijer ont notamment montré sur des poly(éthylène-*co*-butylène) hydroxytélchéliques, initialement visqueux, que la fonctionnalisation par l'unité associative UPy affecte considérablement les polymères dans la mesure où les polymères obtenus se comportent comme des élastomères. De ce fait, l'élaboration de réseaux polymères réticulés réversibles a ensuite été envisagée.

Dans ce cadre, deux stratégies ont été développées. La première stratégie consiste à insérer le long de la chaîne polymère des motifs complémentaires entre eux, comme l'a réalisé, par exemple, le groupe de Rieth<sup>[30]</sup> en incorporant le motif 2-uréido-4[1H]-pyrimidone le long de la chaîne poly(hex-1-ène) (Schéma I. 5).



Poly(hex-1-ène) fonctionnalisé 2-ureido-4[1H]-pyrimidone

Schéma I. 5 : Formation de réseaux polymères réversibles à base de liaisons hydrogènes (UPy).<sup>[30]</sup>

Quant à la seconde stratégie, elle repose sur l'élaboration de polymères téléchéliques fonctionnalisés aux extrémités de chaînes par un motif UPy. Les travaux de Meijer<sup>[31]</sup> permettent d'illustrer cette stratégie. Ce dernier a notamment montré qu'un matériau réticulé formé à partir de poly(oxoéthylène-co-oxypopylène) trifonctionnalisés UPy (Schéma I. 6), présentait un module au plateau caoutchoutique supérieur à celui d'un réseau réticulé irréversible. Ce phénomène résulte de la réorganisation des unités associatives UPy afin d'atteindre un état thermodynamiquement plus stable.

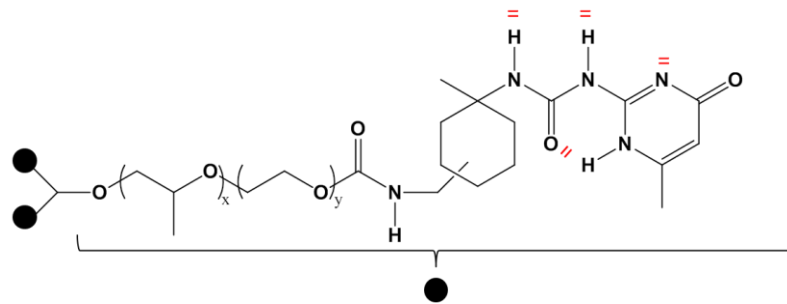


Schéma I. 6 : Structure du poly(oxoéthylène-co-oxypopylène) UPy.<sup>[31]</sup>

La réversibilité de ces interactions au sein de ces matériaux engendre des propriétés tout à fait remarquables et des édifices stimulables peuvent ainsi être conçus. Liebler<sup>[14, 15, 32]</sup>, a notamment récemment découvert les propriétés réparatrices (« self-healing ») des polymères et des caoutchoucs cicatrisants, grâce à ces phénomènes dynamiques et réversibles. Des polymères supramoléculaires autoréparants ont ainsi été synthétisés à partir d'acides gras fonctionnalisés<sup>[33]</sup>. Parmi ces travaux réalisés pour obtenir ces matériaux aux propriétés originales, on peut citer ceux impliquant les oligomères ramifiés porteurs de groupements capables d'interagir par liaisons hydrogènes : l'amidoéthyle imidazolidone, le diaminoéthyle urée et l'aminotétraéthyle triurée (Schéma I. 7).

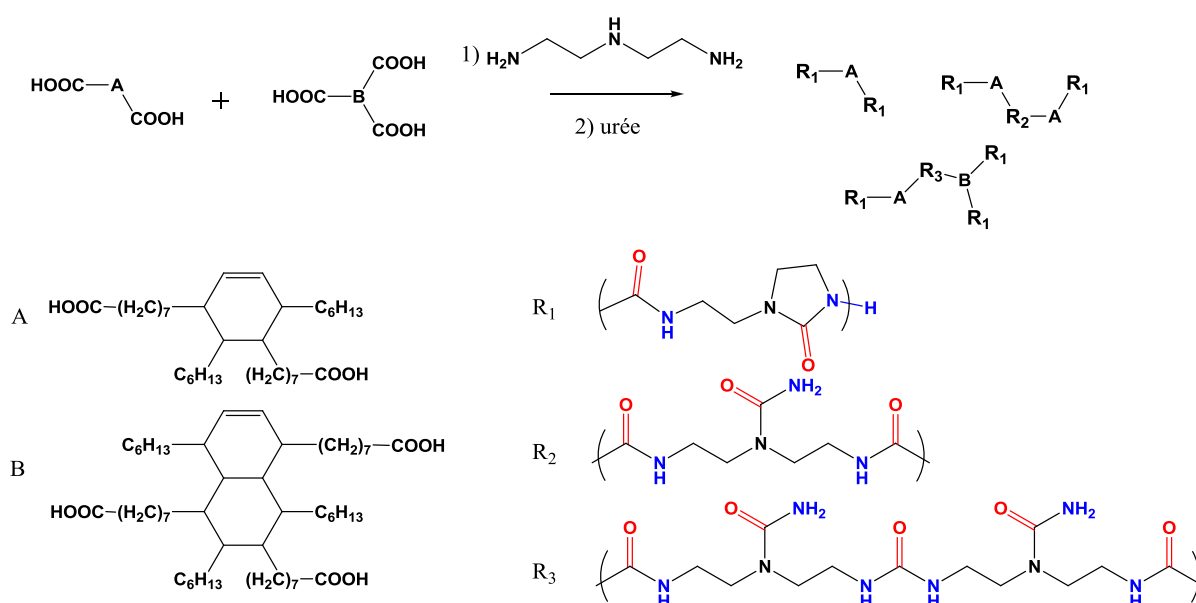


Schéma I. 7 : Schéma de synthèse d'un élastomère : condensation d'un mélange d'acide gras avec la diéthylène triamine puis réaction avec l'urée.<sup>[33]</sup>

Pour illustrer cette propriété remarquable, Liebler a réalisé notamment différents tests visuels présentés sur le Schéma I. 8. Ces derniers ont été réalisés sur un élastomère formé par un réseau supramoléculaire constitué d'oligomères de petites masses associés par des liaisons hydrogènes, faibles et réversibles. Initialement, cet élastomère présente des surfaces faiblement adhésives. En revanche, le simple fait de couper cet élastomère (étape 1, Schéma I. 8) et de mettre en contact les extrémités issues de la fracture, par simple pression à température ambiante pendant quelques minutes, permet de recouvrir les liaisons hydrogènes et conduire à l'auto-cicatrisation du matériau (étapes 2 et 3, Schéma I. 8). Au bout de 24 h, des tests d'élongation à la rupture montrent que ce caoutchouc supramoléculaire retrouve jusqu'à 100 % de sa solidité et de sa résistance initiales.



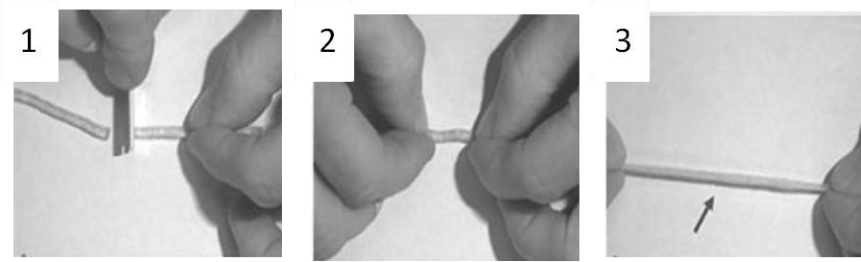


Schéma I. 8 : Images illustrant le caractère autoréparant de l'élastomère supramoléculaire.

### I.2.2. Les complexes de polymère par inclusion

La réalisation de réseaux polymères réticulés réversibles est également envisageable grâce à la formation de complexes par inclusion. Ces derniers constituent une classe de polymères dynamiques qui ne cesse de se développer depuis une vingtaine d'années. Parmi les macromolécules hôtes les plus employées (Schéma I. 9), nous retrouvons les cyclodextrines<sup>[34]</sup> qui sont des oligosaccharides cycliques capables d'accueillir en milieu aqueux des entités hydrophobes, les éthers couronnes<sup>[35]</sup>, polyéthers macrocycliques à l'intérieur desquels peuvent se loger des ions, en particulier des alcalins, et enfin les cucurbituriles<sup>[36]</sup>, molécules hôtes macrocycliques possédant une cavité hydrophobe capable de former des complexes d'inclusion avec des composés cationiques organiques en milieu aqueux.

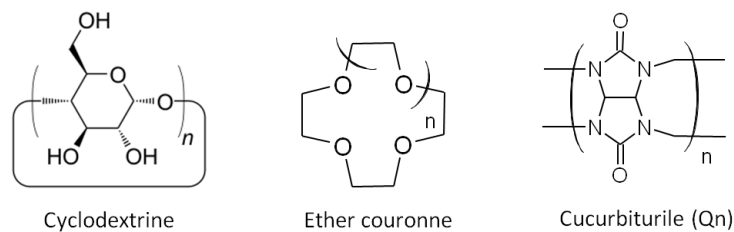


Schéma I. 9 : Structures des principales molécules cages rencontrées.

Ces molécules cages sont en général connectées à la chaîne polymère soit de manière covalente, en réalisant la polymérisation à partir de briques monomères intégrant ces molécules réceptrices, soit de manière supramoléculaire au travers de l'établissement de complexes de type hôte-invité.

Dans le contexte de l'autoréparation, les cyclodextrines occupent une place privilégiée parmi les hôtes potentiels pour plusieurs raisons : ce sont des produits « semi-naturels » qui

présentent une bonne solubilité dans l'eau ainsi qu'une bonne capacité à complexer une grande variété de molécules invitées hydrophobes<sup>[37-39]</sup> en milieu aqueux.

La réversibilité des interactions de type hôte-invité constitue un levier très intéressant pour élaborer des polymères et des matériaux stimulables. Suivant la nature des interactions mises en jeu, différents types de stimuli peuvent être appliqués. Dans ce domaine, l'équipe du Pr. Harada<sup>[40]</sup> s'est révélée particulièrement active. En s'appuyant sur leurs précédents travaux portant sur des matériaux supramoléculaires stimulables<sup>[41-43]</sup>, ils se sont intéressés aux hydrogels redox stimulables ainsi qu'à leurs propriétés autoréparantes. Dans cette optique, des poly(acide acrylique) porteurs d'unités  $\beta$ -cyclodextrines (copolymère 1, Schéma I. 10(a)) d'une part et de groupements ferrocènes (copolymère 2, Schéma I. 10(a)) d'autre part ont été synthétisés et leur faculté à générer de l'autoréparation a été étudiée. L'intérêt d'utiliser un groupement ferrocène réside dans ses propriétés redox. Cette équipe a montré la présence d'une transition sol-gel réversible.

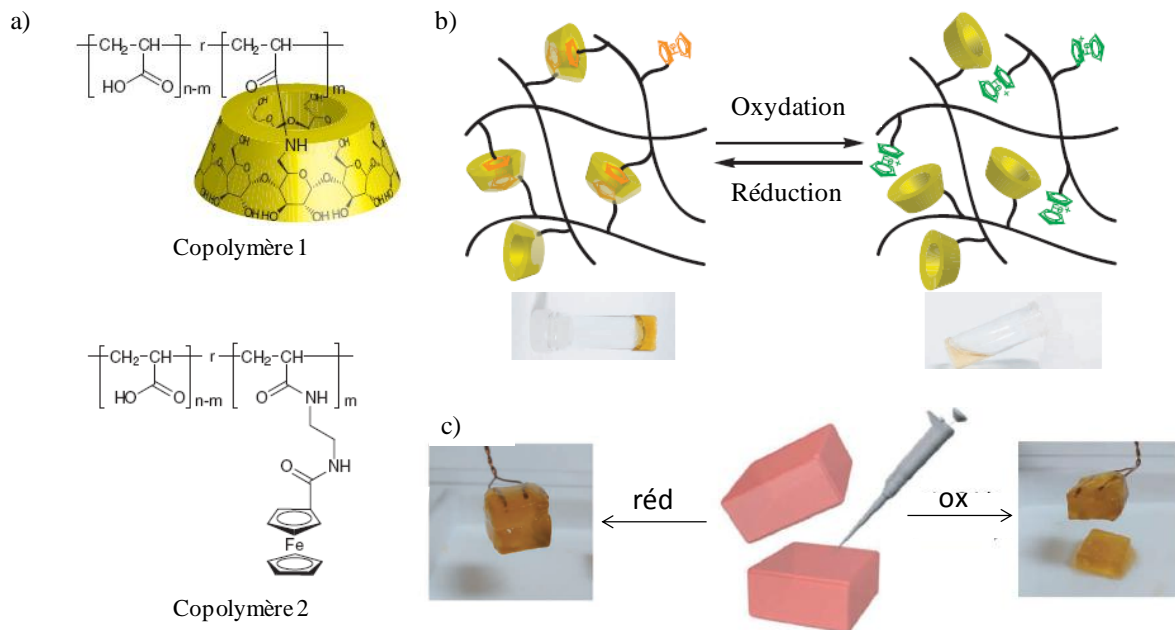


Schéma I. 10 : a) Structures des copolymères 1 et 2, b) schématisation des complexes formés entre l'unité ferrocène et les cyclodextrines et c) démonstration du caractère autoréparant.<sup>[40]</sup>

Dans la phase gel (Schéma I. 10(b)), le ferrocène se trouve dans la cavité hydrophobe de la cyclodextrine. En revanche, après ajout d'un agent oxydant tel que l'hypochlorite de sodium, le ferrocène s'oxyde en ferricinium, provoquant la dissociation instantanée des

complexes (Schéma I. 10(b)). Nous obtenons la phase sol. Cette propriété a notamment été mise à profit dans le contexte de l'autoréparation (Schéma I. 10(c)). Un hydrogel formé à partir des copolymères 1 et 2 est coupé en deux parties. L'ajout d'un oxydant sur la surface ne permet pas l'autoréparation alors qu'en présence d'un réducteur, les deux surfaces se recollent, réparant le matériau.

Plus récemment, le groupe de Sollogoub<sup>[16]</sup> a exploité les propriétés remarquables des cyclodextrines pour former un nouveau complexe d'inclusion avec les dérivés hybrides polyoxamétalate (POM-CD) intégrant un élément de la famille des cristallogènes dans un contexte autoréparant.

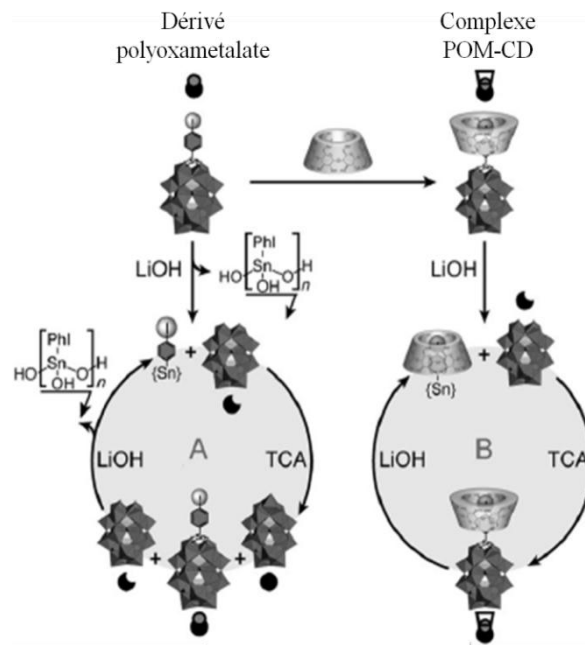


Schéma I. 11 : Comparaison entre le dérivé polyoxamétalate et le complexe POM-CD.

Ces hybrides polyoxamétalates présentent une relative sensibilité sous des conditions basiques, il est notamment fréquent d'observer un désencrage du fragment intégrant le composé cristallogénique<sup>[44]</sup>. Dans l'exemple présenté dans le Schéma I. 11, ils ont montré, qu'en présence de cyclodextrines, le complexe formé (POM-CD) se dissocie en deux moitiés dans des conditions basiques (LiOH) et après neutralisation acide (TCA), le complexe POM-CD se reforme, traduisant ainsi le caractère autoréparant possible en présence de la molécule cage ce qui est impossible en l'absence de cyclodextrine.

I.2.3. Autres approches

En termes de matériaux autoréparants basés sur la formation de liaisons réversibles non covalentes, nous pouvons également citer les ionomères. Il s'agit de polymères thermoplastiques ioniques<sup>[45]</sup> (à hauteur de 15 à 20 % de groupes ioniques) composés de chaînes hydrocarbonées portant des groupements acides carboxyliques partiellement ou totalement complexés par des métaux de coordination ou des ions ammonium<sup>[7]</sup> (Schéma I. 12).

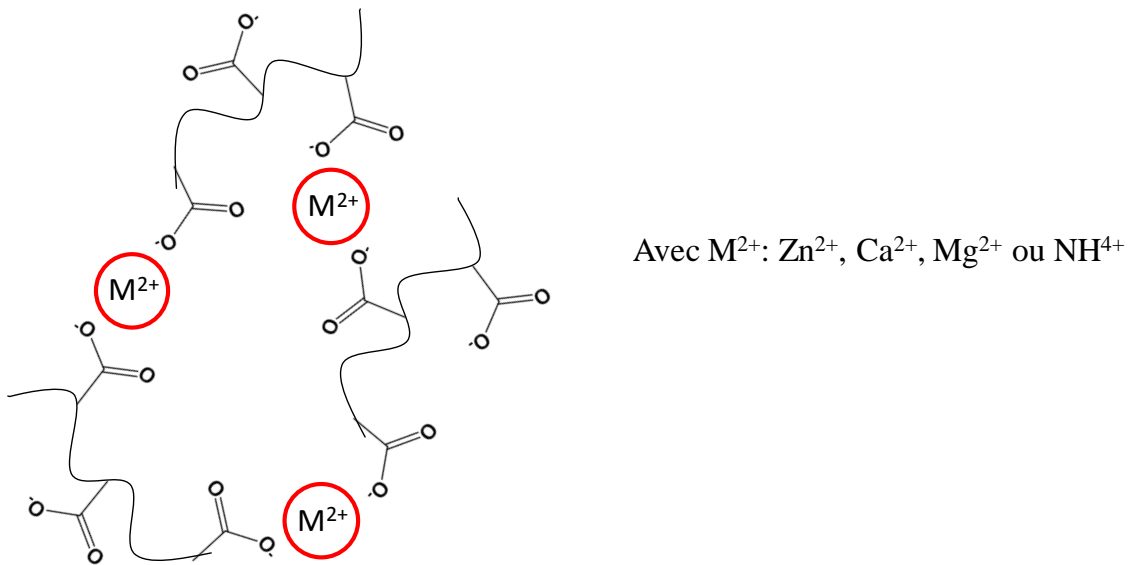


Schéma I. 12 : Structure schématique d'un ionomère.

Ces polymères sont utilisés dans plusieurs domaines<sup>[13]</sup> tels que les équipements sportifs, les revêtements, les emballages ou encore la balistique<sup>[45]</sup>. C'est dans ce dernier registre que l'équipe de Kalista a mis en évidence l'efficacité des propriétés autoréparatrices du ionomère basé sur du poly(éthylène-*co*-acide méthacrylique)<sup>[46]</sup>. Cette équipe a étudié les propriétés remarquables de ce matériau pour différents taux de groupements ioniques et a montré que le phénomène d'autoréparation était rendu possible lorsque l'élévation de température confère suffisamment de mobilité tout en présentant la capacité de mémoire élastique comme illustré sur le Schéma I. 13. Cependant, malgré leur propriété autoréparatrice, la littérature disponible sur ces matériaux demeure très limitée<sup>[47]</sup>.

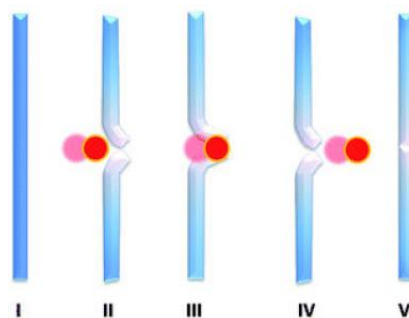


Schéma I. 13 : Schématisation du concept d'auto-réparation grâce au réarrangement de groupes ioniques.

Un second exemple de réseaux polymères réversibles concerne les polymères supramoléculaires basés sur les interactions donneurs-accepteurs de type  $\pi$ - $\pi$  stacking. Burattini *et al.*<sup>[48]</sup> ont montré que l'établissement de liaisons entre les sites déficients en électrons du copolymère intégrant des groupements diimides (copolymère 4, Schéma I. 14) et les sites riches en électrons du copolymère fonctionnalisé en extrémité par des pyrènes (copolymère 3, Schéma I. 14) était à l'origine du caractère réversible du matériau.

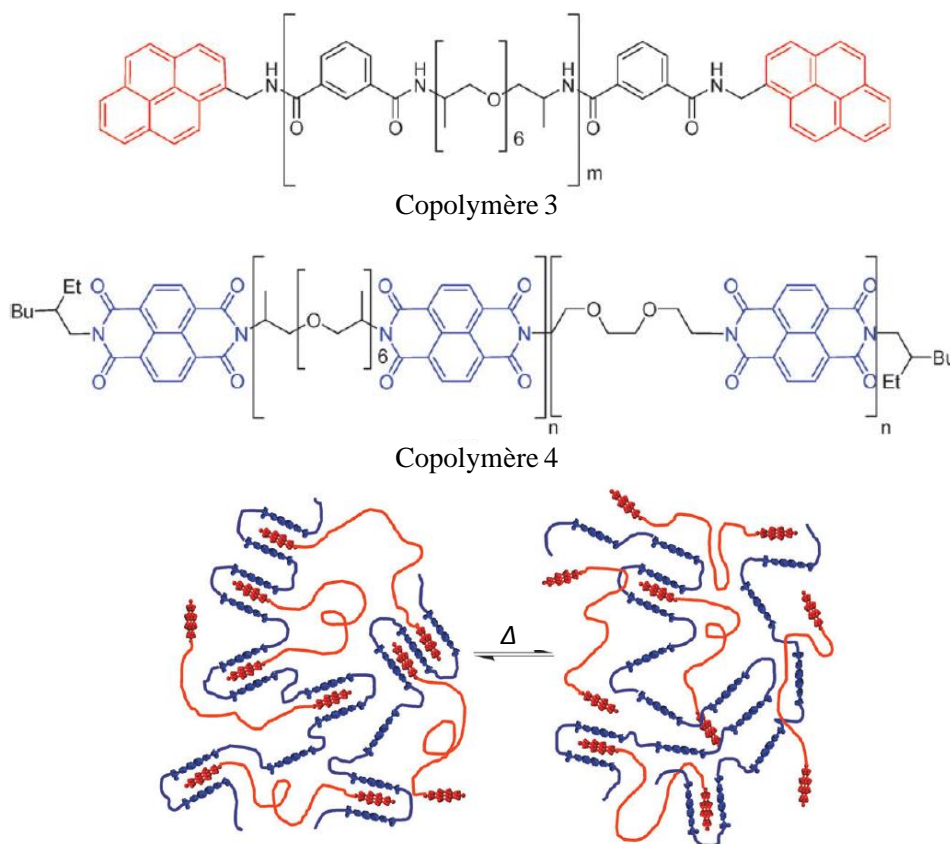


Schéma I. 14 : Formation de réseaux polymères réversibles via les interactions  $\pi$ - $\pi$  stacking.<sup>[48]</sup>

La capacité de réparation d'une fissure réalisée à température ambiante a été clairement mise en évidence pour ce polymère supramoléculaire par suivi sous microscope à balayage environnemental au cours d'une élévation de température jusqu'à 90°C. Par ailleurs, l'évaluation du module d'élasticité après plusieurs cycles d'endommagement-réparation confirme le maintien du niveau du module à sa valeur d'origine.

Un dernier type de matériaux polymères réticulés réversibles, concerne les matériaux obtenus *via* les interactions métal-ligand<sup>[49]</sup>. En 2007, le groupe de Kersey a notamment exploité le potentiel des interactions métal-ligand pour former des matériaux autoréparants<sup>[50]</sup>. Après avoir démontré, par AFM, le caractère réversible des interactions métal-ligand entre un composé bifonctionnel à base de palladium et un ligand à base de pyridine (composés 5 et 6, Schéma I. 15), leur stratégie a été de synthétiser un gel hybride comportant des interactions réversibles ne nécessitant pas de stimulus externe lors de l'étape de réparation.

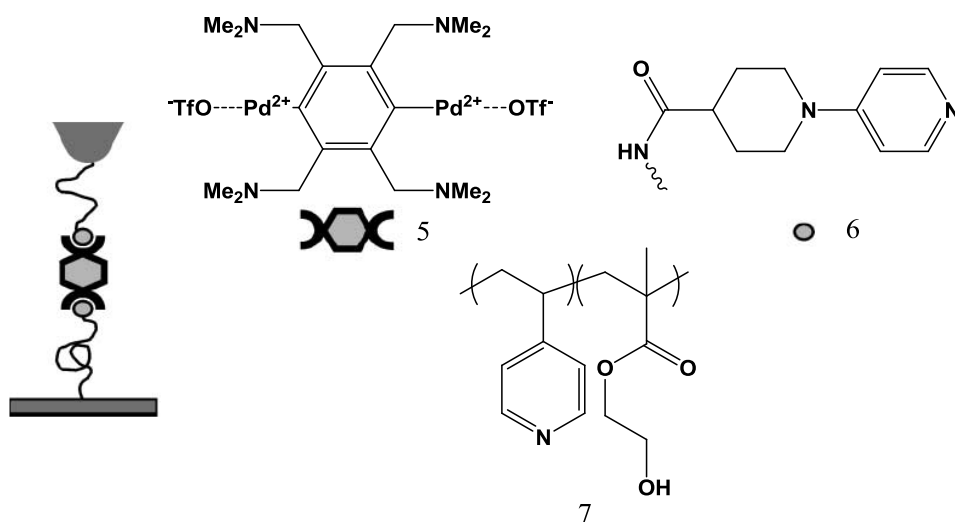


Schéma I. 15 : Schématisation des interactions entre les composés 5 et 6 et structure du composé 7.<sup>[50]</sup>

Ils ont ainsi reporté la synthèse de complexes formés entre un polymère réticulé à partir du poly(4-vinylpyridine-*co*-méthacrylate du 2-hydroxyéthyle) (composé 7, Schéma I. 15) et le composé 5 pour lequel le taux de dissociation et de réparation sont contrôlés.

Plus récemment, suite aux travaux réalisés sur les complexes métal-ligand de type métal-Mebip (2,6-bis(1'-méthylbenzimidazolyl)pyridine) pour former des polymères supramoléculaires dits « intelligents »<sup>[51, 52]</sup>, l'équipe de Burnworth s'est intéressée aux complexes métal-Mebip sensibles aux rayonnements UV. Dans ce contexte, ils ont développé

de nouveaux polymères supramoléculaires formés à partir de poly(éthylène-*co*-butylène) intégrant un motif Mebip en extrémité de chaîne (Schéma I. 16), et ont étudié les propriétés réparatrices de ces matériaux lors de la complexation du polymère 8 avec le zinc ( $[Zn(NTf_2)_2]$ , Schéma I. 16) en fonction de la composition en métal (de 0,7 à 1 équiv. de  $Zn^{2+}$  par rapport au ligand). Cette équipe a démontré le caractère autoréparant des polymères. Après une irradiation UV à 320 – 390 nm, le complexe métal-ligand se dissocie et la reformation du complexe offre l’opportunité de réparer le matériau. Par ailleurs, ils ont également montré que l’efficacité autoréparante ( $\eta$ ), obtenue à partir de mesures de la dureté, diminuait fortement avec la composition croissante en  $Zn^{2+}$  ( $\eta=100\%$  pour  $8.[Zn(NTf_2)_2]_{0,7}$  et  $\eta=18\%$  pour  $8.[Zn(NTf_2)_2]_1$ ).

L’efficacité autoréparante est définie par la relation  $\eta(\%) = \frac{K_{(réparé)}}{K_{(initial)}} \times 100$  où  $K_{(réparé)}$

et  $K_{(initial)}$  correspondent à des valeurs mécaniques telles que la force ou le module élastique du matériau réparé et du matériau avant déformation respectivement.

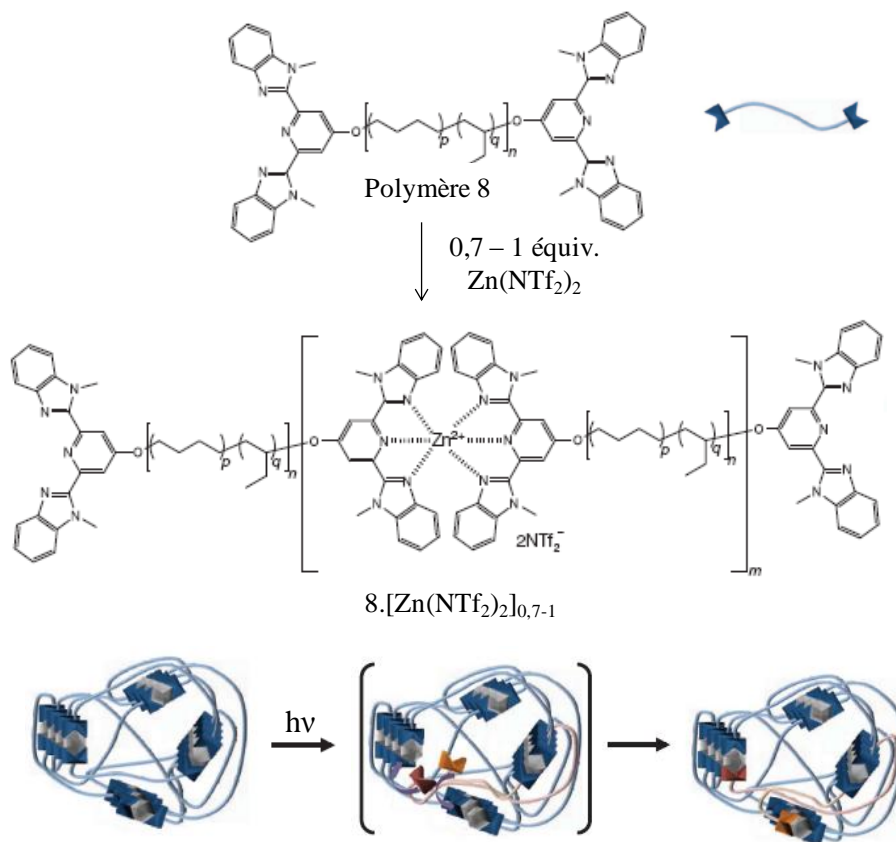


Schéma I. 16 : Formation du complexe métal-ligand  $8.[Zn(NTf_2)_2]$  et schématisation du processus d'autoréparation.<sup>[53]</sup>

### I.3. La réticulation réversible *via* la formation de liaisons covalentes réversibles

La réversibilité naturelle des interactions supramoléculaires a longtemps été utilisée pour élaborer des matériaux réticulés réversibles mais comparées aux interactions covalentes, les interactions supramoléculaires sont beaucoup plus faibles ( $100\text{-}400\text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $10\text{-}65\text{ kJ.mol}^{-1}$  respectivement). Ainsi, pour concevoir des matériaux polymères autoréparants plus « robustes » et performants, de nombreuses recherches ont été consacrées à l'élaboration de matériaux autoréparants basée sur l'utilisation des liaisons covalentes réversibles. Parmi les différentes stratégies permettant la création de liens covalents réversibles (la photocycloaddition [2+2], la réaction d'oxydo-réduction thiol/disulfure, la chimie des azlactones), celles visant à exploiter les réactions de type Diels-Alder ont connu un essor considérable ces dernières années.

#### I.3.1. La réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder est une réaction de cycloaddition [4+2] thermoréversible (excepté dans le cas du système anthracène/maléimide) au cours de laquelle un diène conjugué et un diénophile, réagissent généralement à faible température et sans catalyseur pour former un dérivé du cyclohexène, appelé adduit de Diels-Alder. Cette réaction péricyclique résulte de la formation de deux liaisons simples  $\sigma$  accompagnée de la rupture de deux liaisons  $\pi$  (Schéma I. 17).

La cycloréversion est possible lors d'une élévation de température : l'adduit se dissocie et redonne le diène et le diénophile. Cette réaction est appelée réaction de rétroDiels-Alder. Cette propriété trouve son intérêt dans le concept des matériaux autoréparants dans lequel le stimulus est d'ordre thermique.

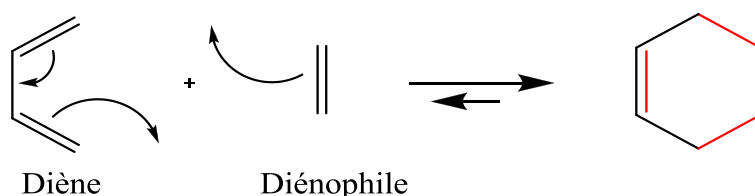


Schéma I. 17 : Schématisation de la réaction de Diels-Alder.



La réaction de Diels-Alder fait partie intégrante du concept de « Click Chemistry »<sup>[54]</sup>, elle est née d'une expérience réalisée par Otto Diels et Kurt Alder en 1928<sup>[55]</sup> sur une réaction de cycloaddition entre un diène et un composé éthylénique et plus précisément entre le furane et l'anhydride maléique. Cette découverte ainsi que les travaux qui en ont découlé leur ont valu le Prix Nobel de chimie en 1950<sup>b</sup>.

Dans ce type de réaction, le diène réagit dans sa conformation s-cis bien que moins stable par rapport à sa conformation s-trans. Ainsi, le cyclopentadiène et le furane apparaissent être de bons candidats pour être utilisés comme diène cyclique. La littérature relate de nombreux exemples concernant l'utilisation de ces diènes dans la formation de réseaux réversibles.

### 1.3.1.1. Système dicyclopentadiène

La particularité des cyclopentadiènes réside dans leur capacité à pouvoir agir à la fois comme diène et comme diénophile leur permettant ainsi de réagir sur eux même selon une réaction de Diels-Alder. En 1979, Kennedy *et al.*<sup>[20]</sup> ont synthétisé des polymères polyisobutylène intégrant des fonctions cyclopentadiènes en extrémité de chaîne et des poly(éthylène-co-propylène) fonctionnalisés en chaîne latérale et ont démontré le caractère réversible de ces systèmes en fonction de la température (Schéma I. 18).

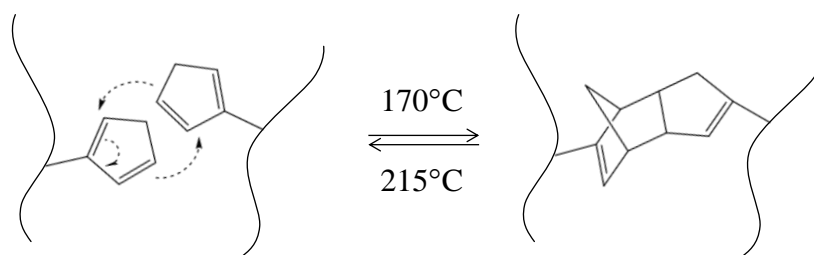


Schéma I. 18 : Réaction de Diels-Alder entre deux cyclopentadiènes.

Plus récemment, Murphy *et al.*<sup>[56]</sup> ont valorisé cette propriété pour former un matériau autoréparant. Ils ont notamment décrit la synthèse du monomère 9 (Schéma I. 19), obtenu à partir du butane-1,4-diol et l'ont étudié en polymérisation (Schéma I. 19). A une température proche de 120°C, le dicyclopentadiène du monomère 9 se dissocie en deux cyclopentadiènes

<sup>b</sup> [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1950/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1950/index.html)

réactifs qui réagissent *via* une première réaction de DA sur d'autres cyclopentadiènes pour conduire à la formation du polymère 10 (Schéma I. 19).

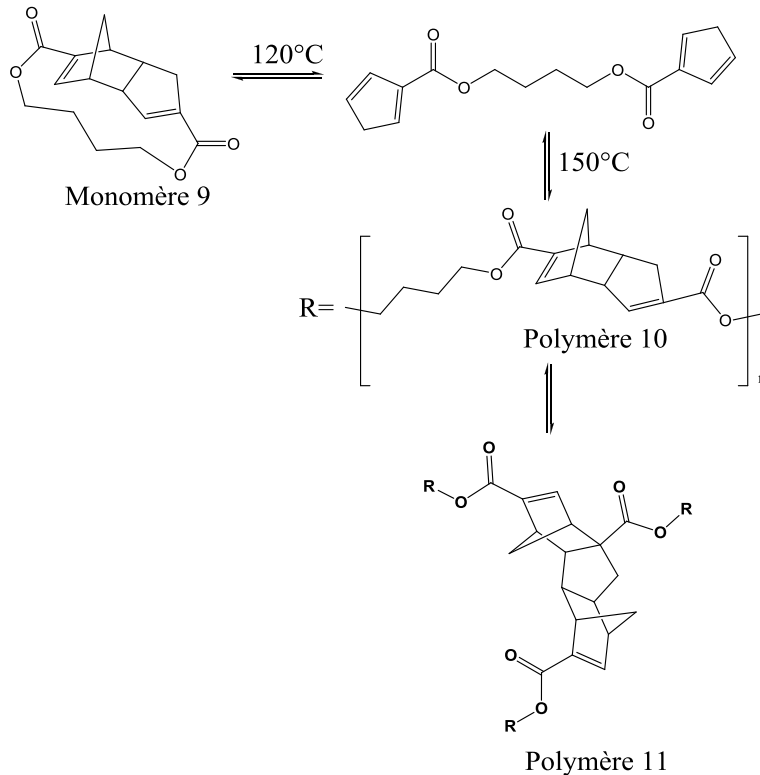


Schéma I. 19 : Polymérisation du monomère 9 via deux réactions de Diels-Alder successives.<sup>[56]</sup>

Le polymère 10 est ainsi constitué de cycloadduits dicyclopentadiènes qui peuvent à leur tour faire une seconde réaction de Diels-Alder et conduire à la formation d'un trimère résultant de la réticulation (polymère 11, Schéma I. 19). L'efficacité autoréparante du polymère 10 a été étudiée à partir d'un test de flexion trois points, essai mécanique consistant à tester la résistance en flexion d'un matériau. Après deux cycles, composés de la fracture suivie de la réparation à 120°C pendant 20 heures, ce polymère recouvre en moyenne 46% de sa force initiale (mesurée avant fracture).

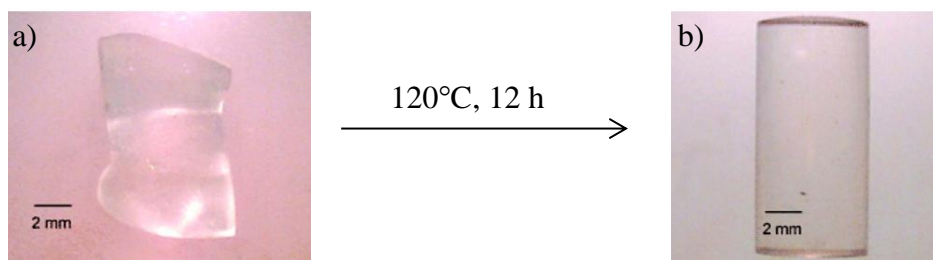


Schéma I. 20 : Polymère 10 (a) après un test de compression et (b) après traitement à 120°C pendant 12 h.<sup>[56]</sup>

Outre leur capacité à s'autoréparer, ces matériaux ont également montré un phénomène de mémoire de forme lorsqu'ils sont soumis à un traitement thermique après déformation. En effet, les matériaux, ayant subi un test de compression (image a, Schéma I. 20), recouvrent leur forme initiale après un traitement à 120°C pendant 12 heures (image b, Schéma I. 20).

### I.3.1.2. Système furane/maléimide

Comme le montre la littérature, le système furane/maléimide représente un système performant pour former des réseaux polymères réticulés thermiquement réversibles (Schéma I. 21) et, par conséquent, pour apporter cette propriété originale qu'est l'autoréparation. En effet, ces deux motifs réactionnels peuvent être assez aisément incorporés dans des charpentes polymères et peuvent également réagir entre eux dans des conditions relativement douces (températures modérées, en masse ou en solution), la réversibilité étant obtenue en portant le matériau à de plus hautes températures.

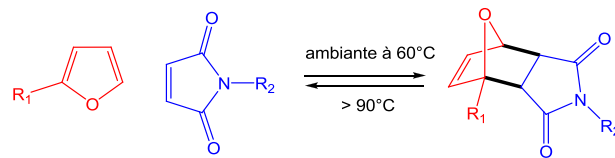


Schéma I. 21 : Réaction de Diels-Alder entre un furane et un maléimide.

En s'inspirant des travaux préliminaires de Stevens et Jenkins<sup>[57]</sup> sur les polymères incorporant des groupements furane et maléimide, Chen *et al.*<sup>[58]</sup> ont reporté la synthèse d'un polymère réticulé de manière réversible par cycloaddition de Diels-Alder entre les monomères tétra-furane et tris-maléimide dont les structures sont représentées dans le Schéma I. 22.

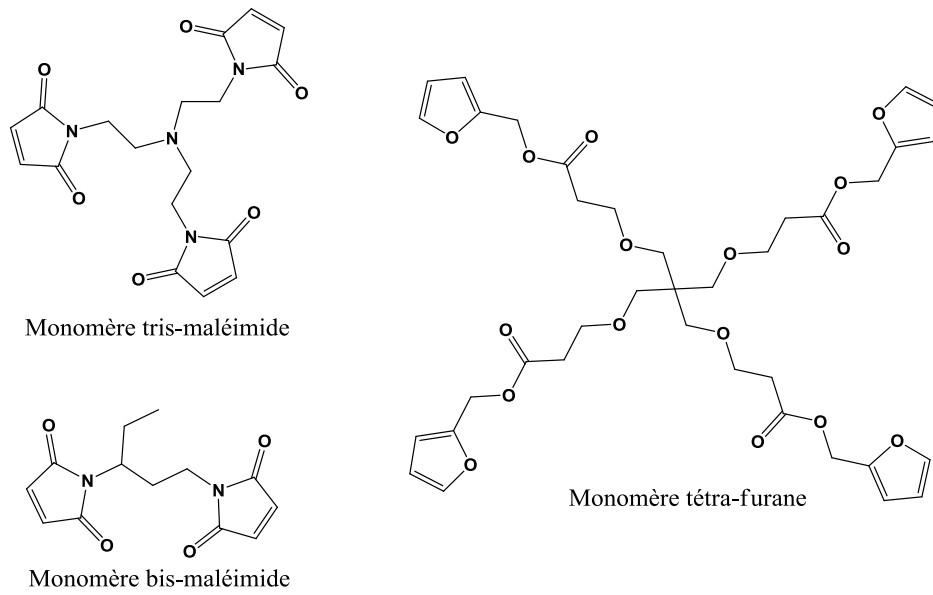


Schéma I. 22 : Structures des bis(tris)-maléimides et du tétra-furane.<sup>[18, 58]</sup>

Ils ont démontré qu'il était possible de réparer des fissures internes plusieurs fois (Schéma I. 23(a)), dans la mesure où ce sont préférentiellement les liaisons covalentes réversibles qui sont rompues lors de l'endommagement, ces liaisons se reforment ainsi avec un apport de chaleur *via* la réaction de rétroDiels-Alder. Les tests de traction permettent de rendre compte de l'efficacité d'autoréparation de 57 % après un stimulus thermique (courbes de traction, Schéma I. 23(b)).

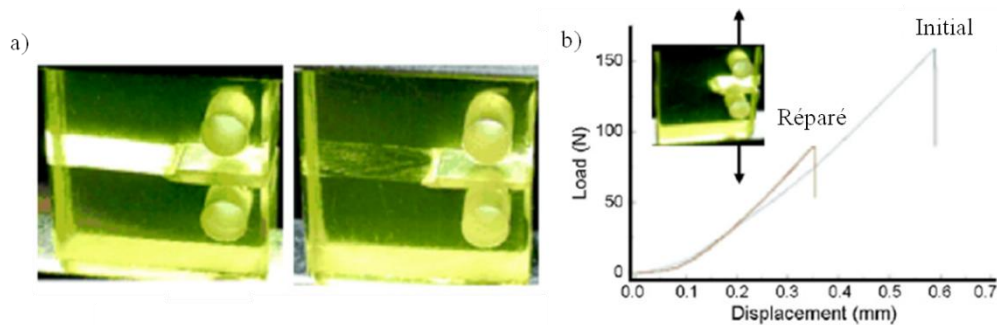


Schéma I. 23 : a) Images d'une éprouvette fissurée et de cette même éprouvette après traitement thermique, b) superposition des courbes de traction obtenues pour une éprouvette avant et après réparation à 120°C.<sup>[58]</sup>

Dans l'optique d'améliorer les performances et l'efficacité réparatrice de ces matériaux, de nombreux exemples de ces systèmes utilisant la réaction de Diels-Alder ont été reportés et les recherches sont toujours aussi actives pour construire de nouveaux matériaux<sup>[59-62]</sup>. Par exemple, cette même équipe a réussi à améliorer l'efficacité réparatrice

des matériaux autoréparants (de 57% à 87%) en utilisant un bismaléimide, le 1,1'-(1-éthylpropane)bismaléimide à la place du monomère trifonctionnalisé, le trismaléimide (Schéma I. 22)<sup>[18]</sup>. Par ailleurs, l'équipe de Liu<sup>[60]</sup> a décrit la synthèse d'une résine fonctionnalisée par des groupements hydroxyles (Schéma I. 24) utilisant la réaction de Diels-Alder entre un tris-furane et un tris-maléimide.

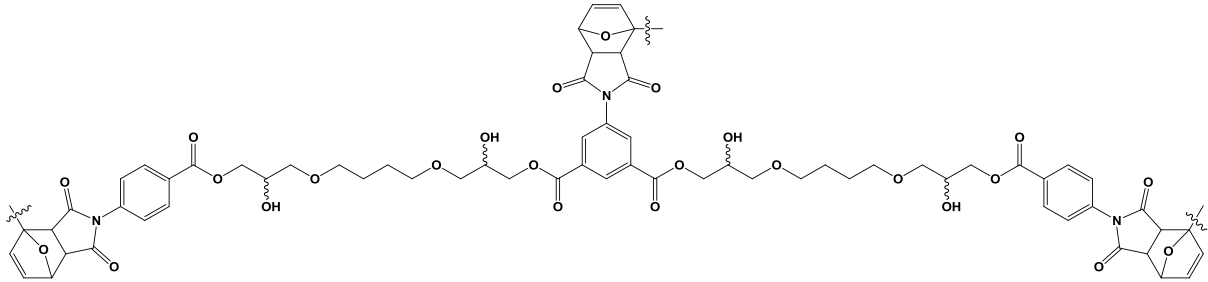


Schéma I. 24 : Structure de la résine fonctionnalisée par des hydroxyles.<sup>[60]</sup>

Cette équipe a montré les propriétés réversibles de ce matériau *via* des analyses microscopiques (Schéma I. 25).

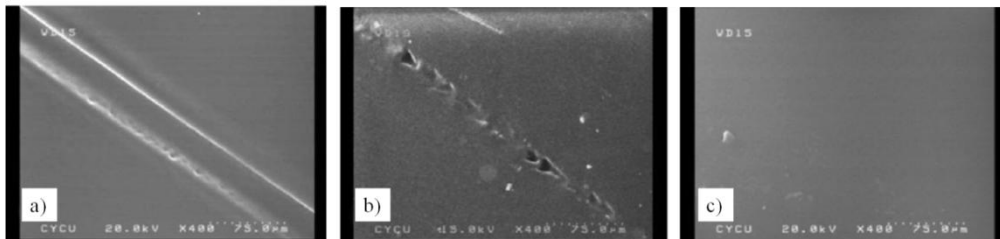


Schéma I. 25 : Images MEB a) film fissuré, b) film fissure sous traitement thermique (50 °C, 12 H), c) film fissuré sous traitement thermique (50 °C, 24 H).

L'image (a) du Schéma I. 25 représente l'image obtenue par MEB d'un film de la résine schématisée précédemment et endommagé par une lame coupante. Après 12 heures à 50°C, l'image (b) montre clairement la réparation progressive du film et l'image (c) correspondant au film après 24 heures à 50°C atteste de l'autoréparation totale du matériau.

Une variante intéressante consiste à insérer des groupements furanes et époxydes au sein d'un monomère. En agissant ainsi, cela permet de conjuguer au sein de la structure polymère, la propriété d'autoréparation *via* la réversibilité des liaisons covalentes formées par la réaction de Diels-Alder et les propriétés mécaniques des polyépoxydes commerciaux. Cette

stratégie a notamment été utilisée afin de synthétiser une nouvelle résine époxy. Tian *et al.*<sup>[63]</sup> ont préparé une résine époxy autoréparante à partir de la réaction entre les monomères *N,N*-diglycidylfurfurylamine, le 1,1'-(méthylènedi-1,4-phénylène)bismaléimide, agent réticulant des fonctions furanes et l'anhydride méthylhéhahydrophthalique, agent réticulant des fonctions époxydes (monomères 12, 13 et 14, Schéma I. 26). Leur stratégie a été d'incorporer des motifs réactionnels furane/maléimide dans des résines époxy afin d'introduire le caractère autoréparant à ces dernières qui, traditionnellement durcissent au contact d'un catalyseur tel qu'un anhydride d'acide rendant leur utilisation délicate.

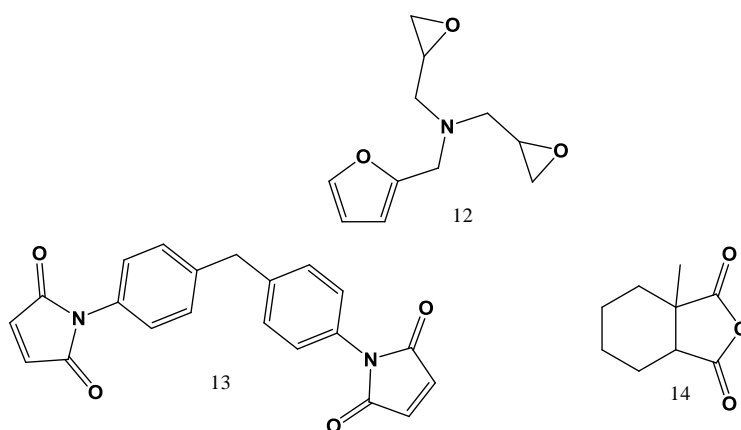


Schéma I. 26 : Structures des monomères 12, 13 et 14.<sup>[63]</sup>

Dans un contexte proche de l'autoréparation, Zhang *et al.*<sup>[19]</sup> ont utilisé la réaction de cycloaddition de Diels-Alder entre un furane et un maléimide pour former un réseau polymère recyclable. Pour cela, des polymères fonctionnalisés furane ont été, dans un premier temps, synthétisés en mettant en œuvre la réaction de Paal-Knorr entre des polycétones et des furfurylamines, puis engagés dans des réactions de Diels-Alder avec un agent réticulant, le 1,1'-(méthylènedi-1,4-phénylène)bismaléimide (Schéma I. 27). Ils ont tout d'abord montré la présence d'une transition liquide/gel réversible. Ensuite, à partir de tests mécaniques, ils ont démontré le caractère recyclable de ces matériaux. L'étude a consisté à évaluer les propriétés mécaniques du polymère réticulé avant et après fracturation ainsi que de ce même polymère fracturé et remis en forme ou plus précisément « recyclé », (généralement à 120°C pendant 20 minutes). Il ressort de cette étude que le matériau initial ainsi que le matériau recyclé présentent des propriétés mécaniques similaires. Ainsi, cette étude se présente comme avantageuse au regard du recyclage des polymères thermosensibles qui est encore considéré comme difficile et qui est toujours source de recherches.<sup>[64-66]</sup>

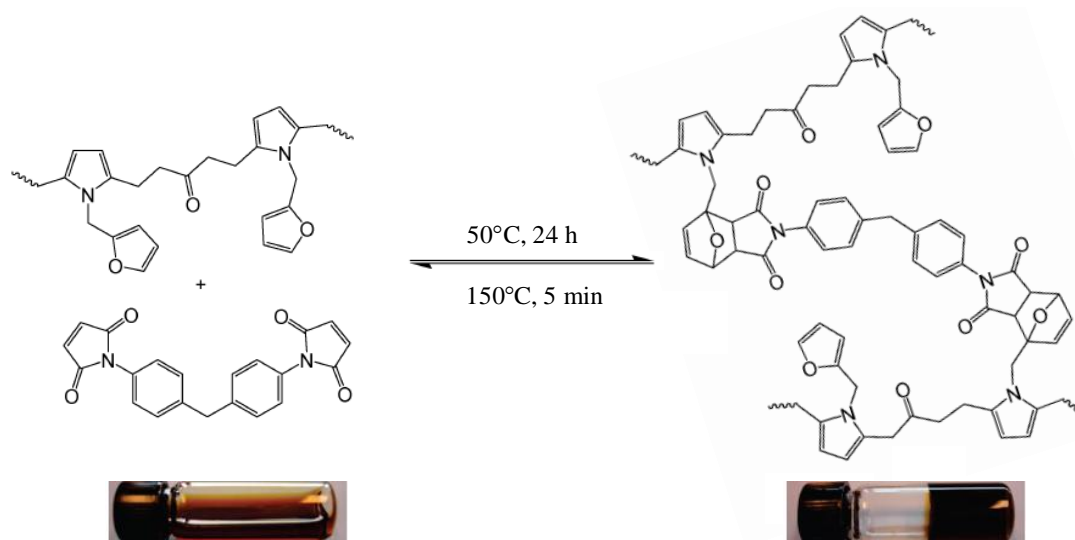


Schéma I. 27 : Réaction de Diels-Alder entre des polycétones fonctionnalisées furane et des bismaléimide.<sup>[19]</sup>

### I.3.1.3. Système anthracène/maléimide

Un dernier exemple de couple diène/dièneophile capable de réagir selon une réaction de Diels-Alder concerne le système anthracène/maléimide. De par sa structure composée de trois cycles benzéniques, l'anthracène réagit préférentiellement par le cycle aromatique central pour conduire à un cycloadduit composé de deux cycles aromatiques, conférant ainsi une extrême stabilité thermique. Cette réaction de Diels-Alder requière généralement une température élevée. En 1938, Kloetzel *et al.*<sup>[67]</sup> ont étudié la réversibilité de la réaction de Diels-Alder entre l'anthracène et l'anhydride maléique (Schéma I. 28) et ont montré qu'un équilibre est atteint en chauffant différents dérivés de l'anthracène avec l'anhydride maléique, en présence de xylène à reflux. Cette équipe a observé que la réaction de rétroDiels-Alder dépendait fortement des substituants de l'anthracène.

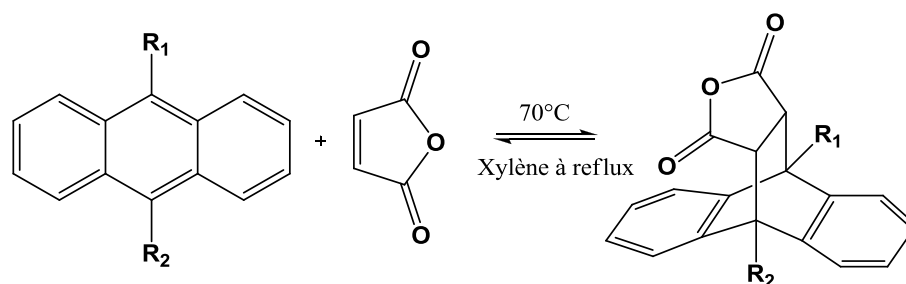


Schéma I. 28 : Réaction de DA et de rDA entre l'anthracène et l'anhydride maléique.<sup>[67]</sup>

Jones *et al.*<sup>[17]</sup> ont utilisé cette stratégie afin de former des matériaux réticulés thermiquement réversibles à base d'antracène et de bismaléimide. Pour cela, ils ont synthétisé le poly(téréphtalate d'éthylène-co-2,6-anthracènedicarboxylate) (PET-A) et ont étudié la réaction de Diels-Alder avec le 1,1'-hexanebismaléimide (Schéma I. 29). Tout d'abord, à partir de réactions modèles entre un dérivé de l'antracène de faible masse molaire et un maléimide, ils ont montré que la réversibilité de la réaction de Diels-Alder à 250°C s'établissait très lentement. Dans le cas du copolymère réticulé, il s'avère que la réaction de Diels-Alder n'est pas réversible après une période de 15 heures à 250°C. Par ailleurs, les polymères PET-A sont susceptibles de subir une décomposition thermique lors d'une longue exposition à haute température, ce qui doit être pris en considération lors de la réaction de Diels-Alder.<sup>[68]</sup>

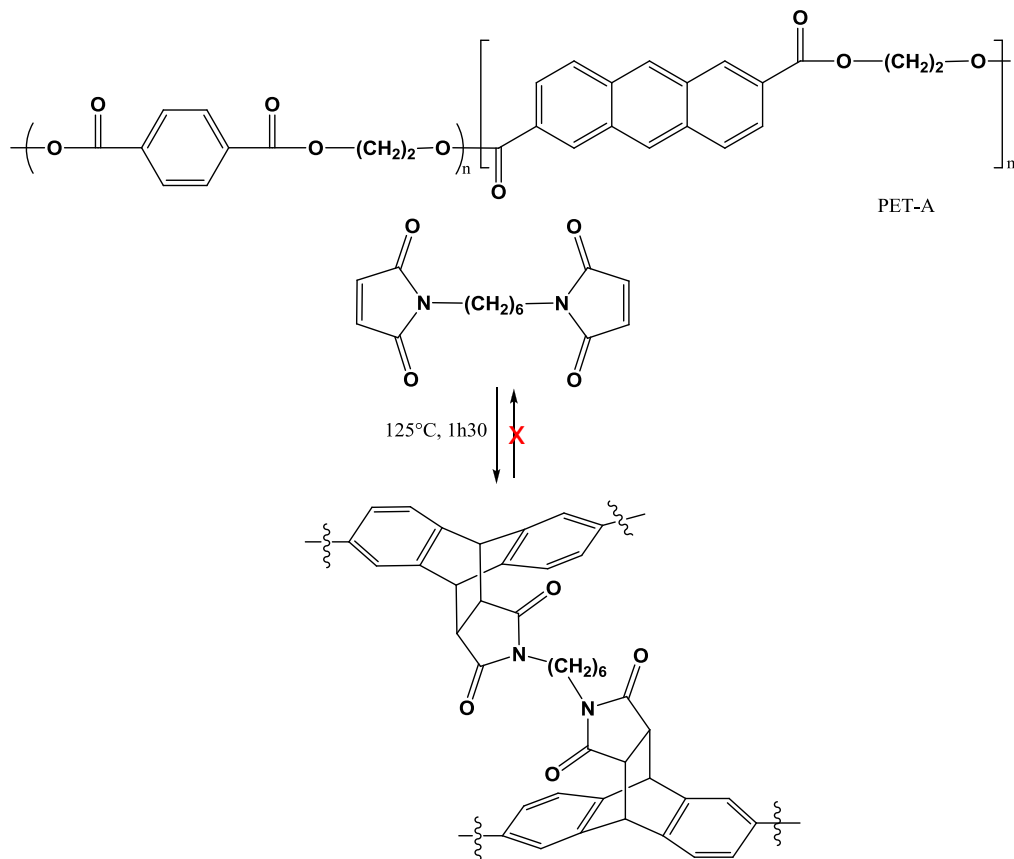
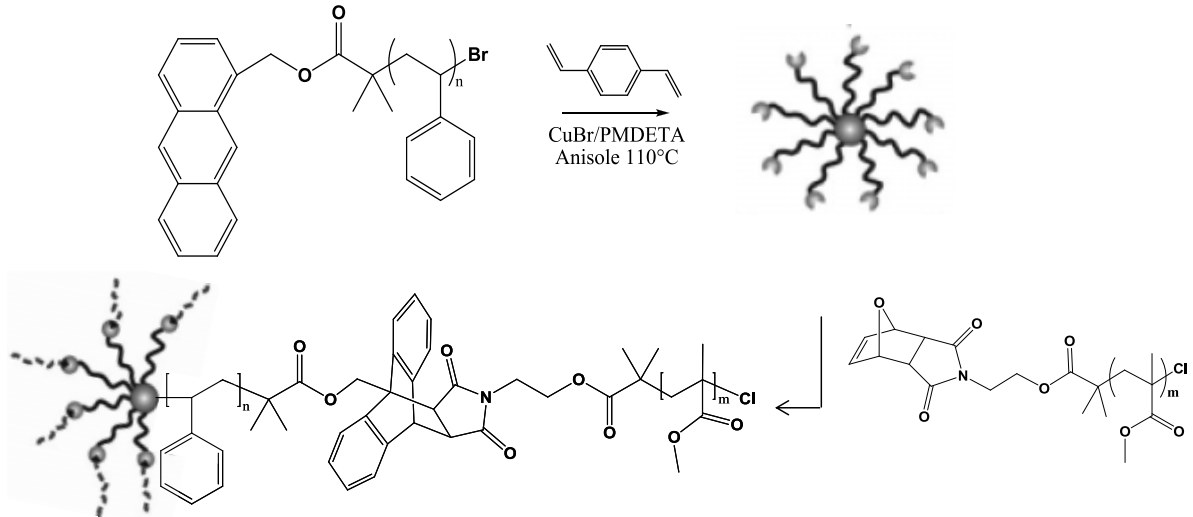


Schéma I. 29 : Réaction de Diels-Alder entre le PET-A et le bismaléimide.<sup>[17]</sup>

Une autre approche a été développée par l'équipe de Dag<sup>[69]</sup> et consiste en l'élaboration d'une macromolécule hyperbranchée en étoile (Schéma I. 30).





Polymère en étoile hyperbranché

Schéma I. 30 : Schématisation du polymère en étoile hyperbranché synthétisé par Dag et al.<sup>[69]</sup>

Le principe est de synthétiser par polymérisation radicalaire contrôlée de type ATRP des polymères en étoiles à base de polystyrènes fonctionnalisés à une extrémité de chaînes par un motif anthracène et réticulés à l'autre extrémité avec du divinylbenzène. Ces polymères en étoiles peuvent alors réagir avec des polymères PMMA intégrant une fonction maléimide en extrémité de chaîne selon une réaction de Diels-Alder pour former des polymères en étoiles « multi-blocs ». Leurs travaux n'abordent malheureusement pas l'étude de la réversibilité de ce système.

En 2010, l'équipe de Syrett a réinvesti cette approche dans l'optique de préparer des matériaux autoréparants ayant une structure en étoile hyperbranchée<sup>[70]</sup>.

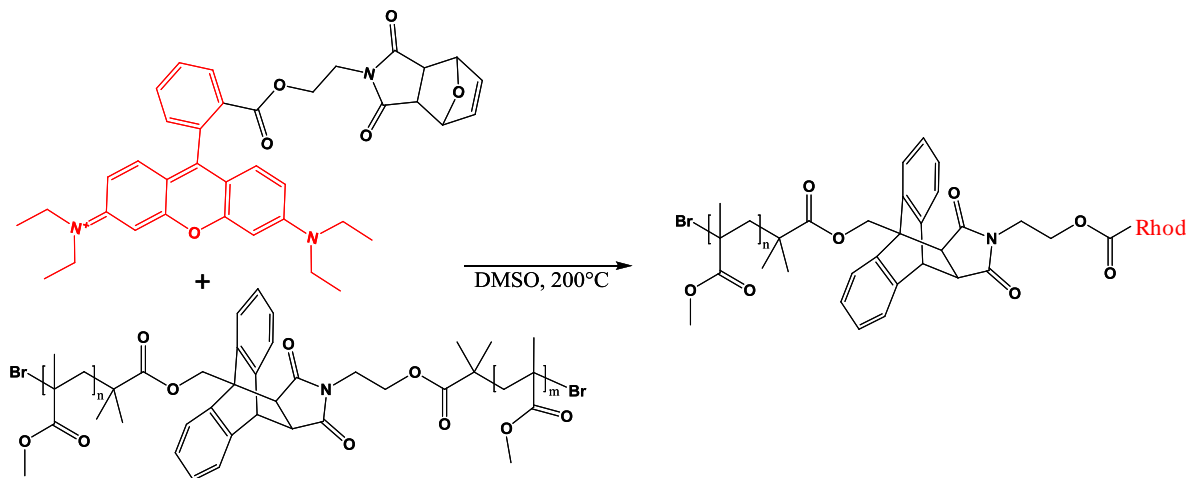


Schéma I. 31 : Illustration de la réversibilité du système anthracène/maléimide.<sup>[70]</sup>

Leurs travaux préliminaires ont porté sur l'étude de la réversibilité de la réaction de Diels-Alder entre des PMMA fonctionnalisés par un anthracène et un furane en extrémité de chaîne obtenus *via* une polymérisation par ATRP. Pour cela, ils ont eu recours à une molécule piège fluorogénique à base de rhodamine (Schéma I. 31), et ont ainsi mis en évidence la réversibilité du système en présence de DMSO à 200°C.

### I.3.2. La réticulation réversible photo-induite

Dans un registre légèrement différent de la cycloaddition de Diels-Alder, la réticulation réversible peut être provoquée par la cycloaddition sous contrôle photochimique. Dans ce contexte, plusieurs équipes se sont intéressées à cet aspect réversible dans le but d'obtenir des matériaux autoréparants<sup>[25, 71, 72]</sup>. En 2004, Chung *et al.*<sup>[25]</sup> ont reporté la synthèse d'un réseau polymère réticulé *via* la photocycloaddition [2+2] du groupe cinnamoyle présent sur le monomère, 1,1,1-tris-(cinnamoyloxyméthyl)éthane (Schéma I. 32). Ainsi, il ressort des tests de flexion que l'efficacité du processus d'autoréparation sous photochimie passe de 14 à 26% en apportant en parallèle de l'énergie sous forme de chaleur (stimulus thermique, 100°C pendant 10 minutes).

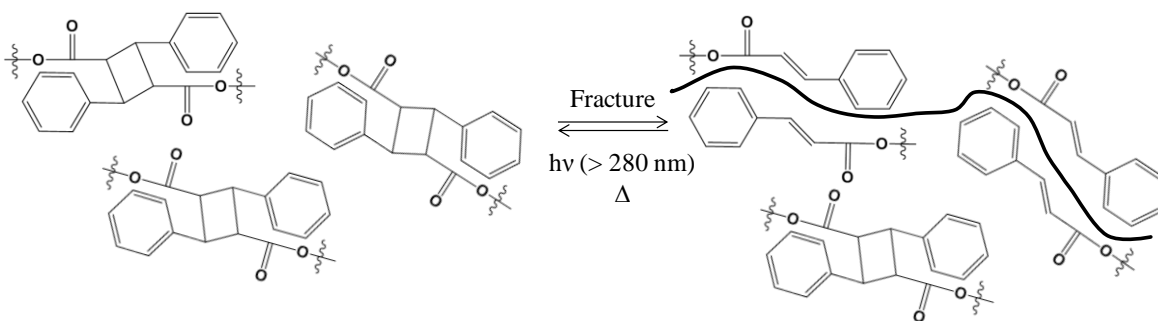


Schéma I. 32 : Réticulation réversible photo-induite d'un polymère intégrant des groupes cinnamoyles.<sup>[25]</sup>

Récemment, Froimowicz *et al.*<sup>[71]</sup> ont exploité le potentiel des motifs anthracènes à réagir selon une réaction photocycloaddition [4+4] réversible pour élaborer des matériaux autoréparants. A partir de tests visuels sur des films de polyglycérols hyperbranchés porteurs de ces entités, cette équipe a démontré, en l'absence de solvant, le caractère réversible sous rayonnement UV, stimulus à l'origine de l'autoréparation des matériaux (Schéma I. 33(a)). De la même manière, l'équipe de Ling<sup>[72]</sup> a synthétisé des polyuréthanes intégrant en chaîne

latérale des dérivés de coumarine et ont étudié leur faculté à se dimériser réversiblement sous irradiation UV (Schéma I. 33(b)).

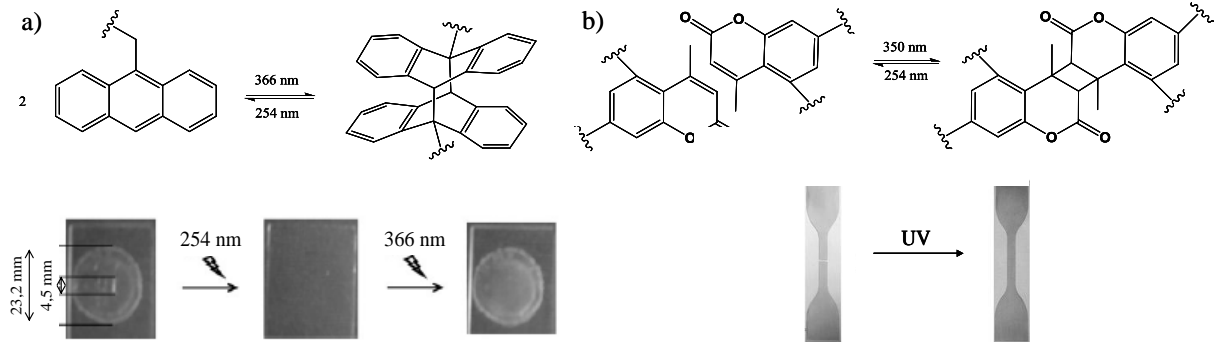


Schéma I. 33 : Photodimérisation des groupes a) anthracène<sup>[71]</sup>, b) coumarine<sup>[72]</sup> et illustration de l'autoréparation sous rayonnement UV.

La littérature relate également d'autres mécanismes de formation de liaisons photoréversibles à partir de polymères incorporant des trithiocarbonates<sup>[73]</sup>, des chitosanes modifiés<sup>[74]</sup> et des complexes métal/ligands<sup>[53]</sup> (partie I.2.3). Par exemple, le caractère autoréparant des polyuréthanes intégrant des molécules de chitosane modifiées par des fonctions oxétanes (Schéma I. 34) a été mis en évidence par Urban et Ghosh<sup>[74]</sup>. Dans le cas d'un endommagement du matériau de type rayure, ils ont montré que les cycles oxétanes s'ouvrent et conduisent à la formation de deux sites actifs. Sous rayonnements UV à 302 nm, les chaînes de chitosane rompues par l'oxygène de l'air, réagissent avec les sites actifs oxétanes, ce qui permet de réparer le matériau.

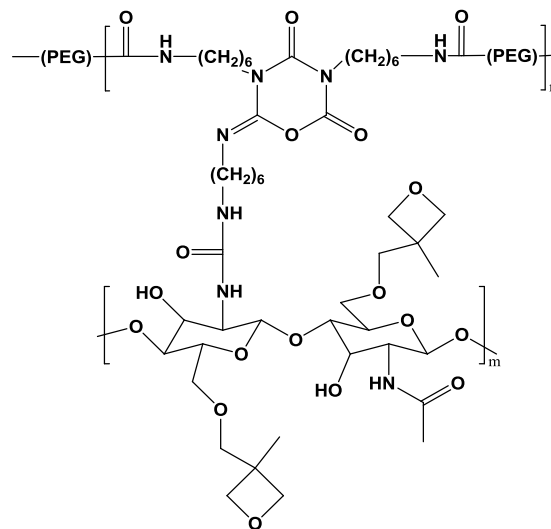


Schéma I. 34 : Structure des polyuréthanes autoréparants.<sup>[74]</sup>

I.3.3. Autres approches

Outre par le biais de la réaction de cyclisation de Diels-alder, les polymères réticulés réversibles peuvent être également préparés en mettant en jeu des réactions d'oxydo-réduction ou d'ouverture de cycle azlactone. Parmi les réactions d'oxydo-réduction réversibles, celle basée sur un processus d'échange d'oxydo-réduction réversible thiol/disulfure dont le principe<sup>[4]</sup> est donné dans le Schéma I. 35 connaît actuellement un vif succès.

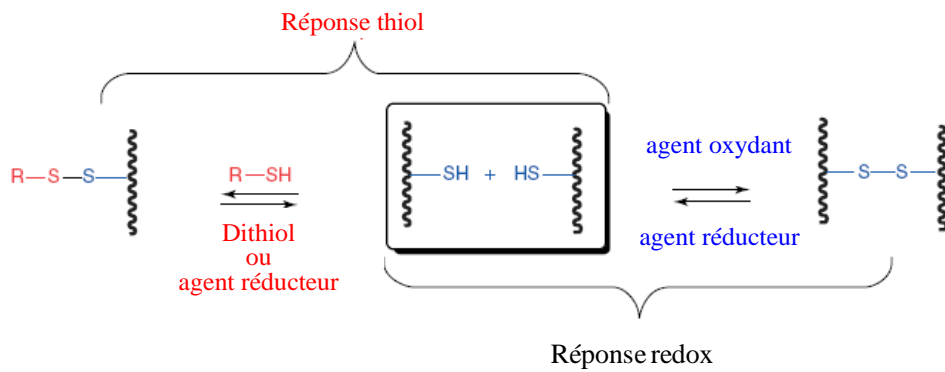


Schéma I. 35 : Réaction d'échange d'oxydo-réduction thiol/disulfure.<sup>[4]</sup>

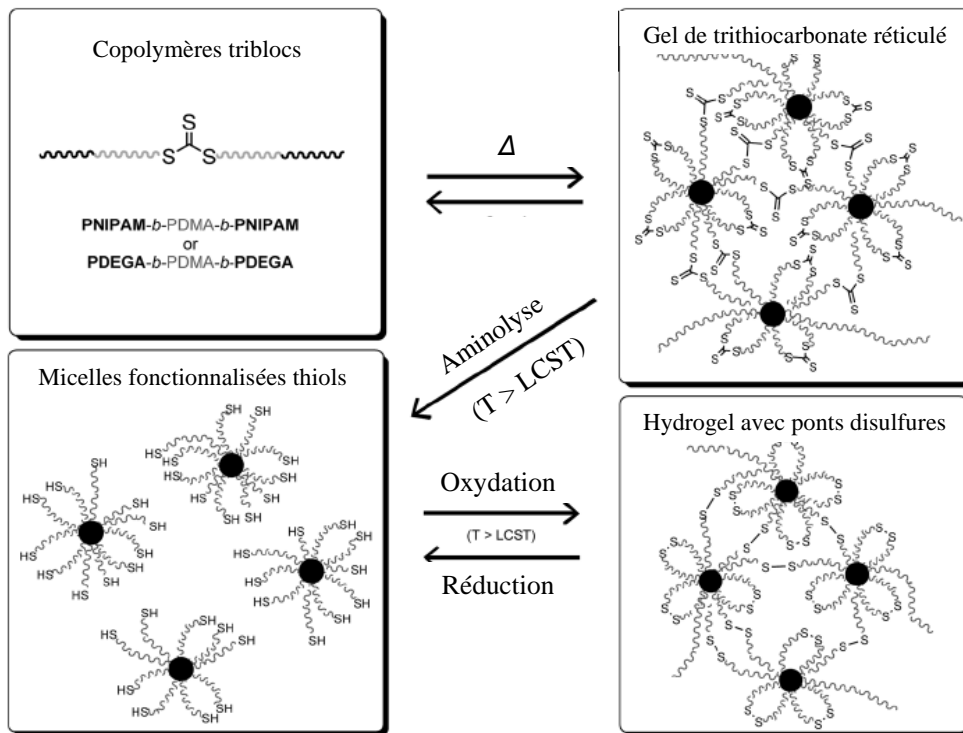


Schéma I. 36 : Illustration de la formation d'hydrogel à partir de copolymères triblocs stimulables par voie thermique et par oxydo-réduction.<sup>[75]</sup>

En 2009, ce processus a été à l'origine de la formation d'un nouveau type d'hydrogel redox réponsant. Vogt et Sumerlin<sup>[75]</sup> ont notamment décrit la formation d'hydrogel sensible à l'oxydo-réduction à partir de micelles (Schéma I. 36), préparées à partir de copolymères triblocs thermosensibles (*N*-isopropylacrylamide (NIPAM) et acrylate d'éthyle di(éthylène glycol) (DEGA)) intégrant sur leur périphérie des fonctions thiol susceptibles de réagir entre elles dans des conditions oxydantes ( $K_3[Fe(CN)_6]$ ). Dans cette étude, l'opération se traduit par la formation de liaisons disulfures entre les systèmes auto-assemblés conduisant à la gélification du milieu. En présence d'agent réducteur comme le dithiothréitol ou le glutathion, cette transition est réversible.

La réversibilité de ces interactions thiol/disulfure a également été étudiée par divers groupes<sup>[76-79]</sup> et a permis de mettre en exergue, récemment, des propriétés réparatrices aux matériaux. Canadell *et al.*<sup>[80]</sup> ont notamment utilisé ce processus d'échange d'oxydo-réduction réversible thiol/disulfure entre une résine composée de groupes disulfures et un composé tétrafonctionnel à base de thiol, utilisé comme agent réticulant, pour former des matériaux autoréparants (Schéma I. 37 (a)). A une température supérieure à la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) du matériau, ce dernier présente une mobilité de chaîne suffisante pour permettre ces échanges thiol/disulfure donc l'autoréparation. Ce concept a également été valorisé par l'équipe de Matyjaszewski<sup>[81]</sup> à partir de la synthèse de polymères en étoile fonctionnalisés par des ponts disulfures par polymérisation ATRP<sup>[82]</sup> (Schéma I. 37(b)).

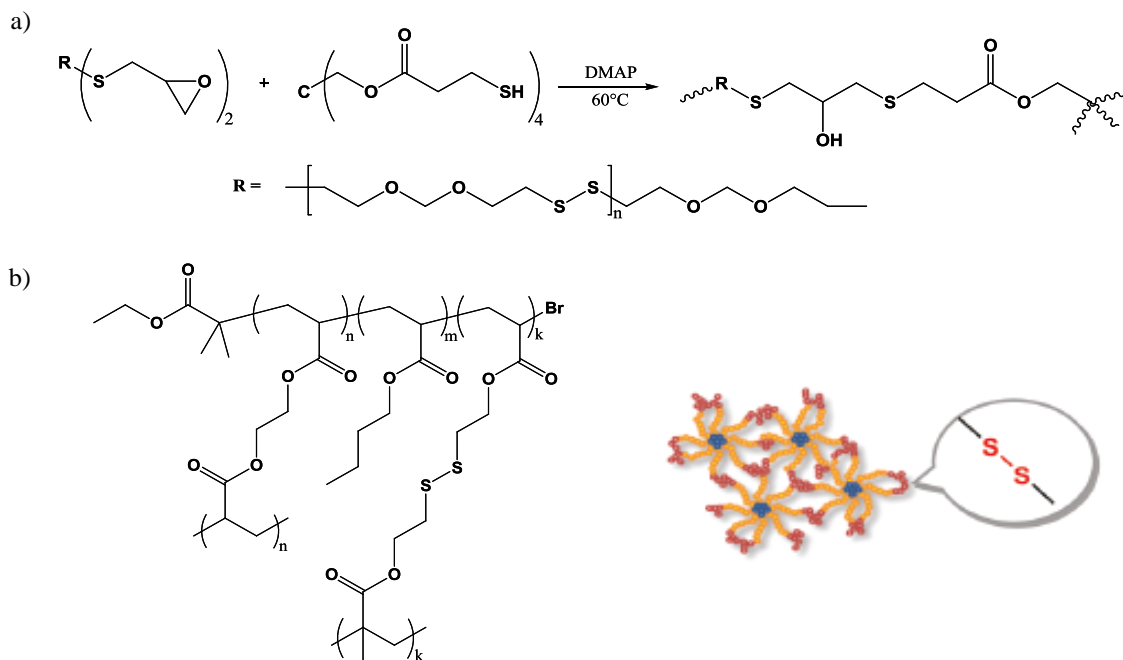


Schéma I. 37 : a) Synthèse de polymères à base de ponts disulfures<sup>[80]</sup>, b) polymère en étoile fonctionnalisé par des ponts disulfures.<sup>[81, 82]</sup>

Une deuxième approche, tout aussi intéressante mais très peu documentée, concerne la réticulation réversible *via* la chimie des oxazolin-5-ones également appelés azlactones. Le cycle azlactone présente la particularité d'être très électrophile et très réactif vis-à-vis de nucléophiles tels que les amines primaires (Schéma I. 38) dans des conditions douces<sup>[83]</sup> (température ambiante et sans catalyseur), les amines secondaires, les thiols ainsi que les alcools nécessitant l'utilisation d'une base faible. La littérature relate essentiellement l'utilisation du monomère 2-vinyl-4,4-diméthyl-5-oxazolone, noté VDM, pour la synthèse de supports à fonctionnalité azlactone<sup>[84-89]</sup> ainsi que l'étude de la polymérisation de ce monomère par radicalaire classique<sup>[90]</sup>, par polymérisation contrôlée telle l'ATRP<sup>[87, 91]</sup>, la NMP<sup>[92]</sup> et le procédé RAFT<sup>[93]</sup>.

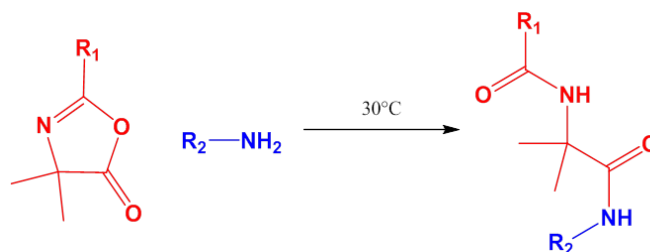


Schéma I. 38 : Réaction d'ouverture de cycle azlactone par une amine.

A notre connaissance, l'étude de polymères réticulés de manière réversible à partir de la réaction d'ouverture de cycle azlactone a fait l'objet de trois publications. Dans les années 1990, Wagener *et al.*<sup>[94-96]</sup> ont rapporté la synthèse d'un polymère PVDM réticulé *via* la réaction entre les cycles azlactones et un nucléophile bis-phénol agissant comme agent réticulant dans l'optique de faire un matériau polymère recyclable (Schéma I. 39).

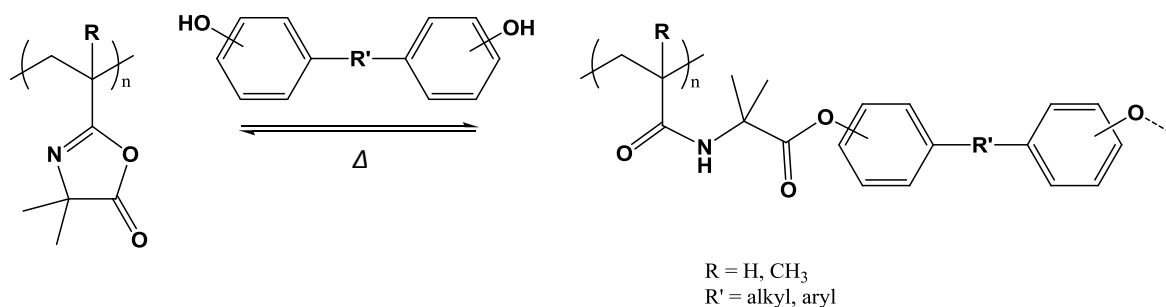


Schéma I. 39 : Réticulation réversible *via* la réaction d'ouverture de cycle azlactone par un dérivé du bisphénol dans le cas de polymères fonctionnalisés azlactones.

A partir de tests visuels, ils ont montré que la réversibilité pouvait être provoquée à partir d'un stimulus thermique de l'ordre de 200°C dans un solvant tel que le DMSO ou la DMF mais que celle-ci dépendait des substituants placés en position para du cycle phénol. A ce jour, aucune autre étude concernant d'autres diols en remplacement du bisphénol, considéré comme toxique, n'a été développée.

#### **I.4. Conclusion**

Les matériaux réticulés de manière réversible plus connus sous le nom des matériaux autoréparants (« self-healing materials ») constituent aujourd'hui un domaine de recherche très actif et diverses approches sont proposées dans le but d'obtenir un matériau idéal capable de s'autoréparer en cas d'endommagement. Ces approches couvrent les domaines de la chimie supramoléculaire et d'une chimie « plus classique » covalente. Actuellement, il n'existe qu'un seul matériau correspondant à la fois aux propriétés mécaniques et physiques requises pour une application donnée et ayant la faculté de s'autoréparer. Il s'agit des caoutchoucs autoréparants<sup>[14]</sup> développés par Leibler et commercialisés par Arkema. Par conséquent, ceci reste encore un sujet source de nombreuses recherches dans la mesure où, comme mentionné dans l'introduction, de tels matériaux à propriétés mécaniques contrôlées apparaissent être d'excellents candidats pour des applications industrielles, en raison d'une grande facilité de mise en œuvre des polymères à haute température et d'une bonne tenue mécanique après réticulation.

Dans ce contexte, la capacité à moduler les propriétés à l'état solide, et plus particulièrement les comportements en déformation, justifie de mener des études approfondies sur l'impact de ces transformations à l'échelle moléculaire sur les mécanismes élémentaires de plasticité. Cet aspect sera abordé dans la partie suivante dans le cas de polymères amorphes.

## **II. Déformation plastique des systèmes polymères amorphes**

Cette partie est consacrée à la description de la déformation plastique des polymères amorphes et s'attache à présenter plus en détail le comportement thermomécanique des

polymères. Tout d'abord, nous évoquerons les propriétés des polymères amorphes, notamment les propriétés thermiques et les propriétés thermomécaniques des matériaux sollicités aux petites déformations. Ensuite, nous nous intéresserons à l'évolution structurale induite par la déformation plastique des polymères amorphes.

## II.1. Propriétés des polymères amorphes

### II.1.1. Propriétés thermiques

La description d'un matériau polymère amorphe associe deux caractéristiques essentielles : le caractère aléatoire de l'orientation successive des chaînes macromoléculaires dans l'espace, décrit par une marche au hasard à trois dimensions, et la notion d'enchevêtrement entre les macromolécules dès lors que la longueur des chaînes excède une certaine longueur critique, soit pour une masse critique de la macromolécule  $M_c$ . La cohésion du solide est ainsi gouvernée d'une part par ces enchevêtrements, et d'autre part par les interactions interchaînes, de type Van der Waals en l'absence de liaisons spécifiques (hydrogène ou dipôle-dipôle par exemple). En fonction de la température, la transition caractéristique des polymères amorphes est la transition vitreuse qui va traduire, lors du refroidissement, le passage d'un état caoutchoutique à grande mobilité des chaînes vers un état vitreux métastable, où les interactions locales l'emportent sur la dynamique. Cette transition thermodynamique est caractérisée en analyse calorimétrique par une discontinuité de la capacité calorifique  $C_p$  à la température de transition  $T_g$ . D'un point de vue pratique, la connaissance de cette  $T_g$  est primordiale dans la mesure où il est nécessaire de dépasser cette température pour la mise en forme des matériaux. Nous pouvons trouver quelques exemples de valeur de  $T_g$  dans le Tableau I. 2.

Tableau I. 2 : Valeur de  $T_g$  pour quelques polymères.

Polymère	PEMA	PVC	PSt	PMMA	PC
$T_g$ (°C)	65	80	104	108	150

PEMA : polyméthacrylate d'éthyle ; PVC : polychlorure de vinyle ; PSt : polystyrène ;

PMMA : polyméthacrylate de méthyle et PC : polycarbonate

Nous pouvons noter que la température de transition vitreuse du PEMA, est relativement faible en comparaison de celle du PMMA, de structure moléculaire voisine.



Cette comparaison révèle que l'allongement du groupement latéral qui induit un écartement des chaînes principales facilite la mise en mobilité coopérative des chaînes à une température plus faible.

Au voisinage de la  $T_g$ , de très nombreuses propriétés physiques peuvent varier de façon notable. Intéressons-nous aux propriétés conditionnées par la mobilité moléculaire caractérisée par un temps de relaxation  $\tau_r$ . Pour des températures très supérieures à la  $T_g$ , le polymère a le même comportement qu'un fluide visqueux du fait de la grande mobilité moléculaire qui règne. Une diminution de température s'accompagne d'une augmentation de la viscosité ainsi que du temps de relaxation. A mesure que la température baisse, dans la gamme de température comprise généralement entre la  $T_g$  et  $T_g + 50^\circ\text{C}$ , ce polymère montre l'apparence d'un solide correspondant à l'état caoutchoutique. Au passage de cette  $T_g$ , la mobilité moléculaire est très réduite, la structure moléculaire se fige et le polymère devient un solide vitreux.

### II.1.2. Propriétés thermomécaniques des polymères sollicités aux petites déformations

Le comportement mécanique aux faibles niveaux de sollicitation (taux de déformation inférieurs ou de l'ordre de  $10^{-3}\%$ ) constitue une sonde importante de cette évolution structurale de part et d'autre de la  $T_g$ . En particulier, l'analyse du polymère en régime de sollicitation périodique permet d'accéder aux grandeurs caractéristiques du comportement viscoélastique linéaire, notamment le module de conservation  $E'$ , le module de perte  $E''$  et  $\tan(\delta)=E''/E'$  correspondant à la mesure du déphasage entre la sollicitation et la réponse mécanique. Ainsi, sous sollicitation à fréquence donnée et lors d'un balayage en température, le passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique s'accompagne pour un polymère amorphe d'une chute du module de conservation de l'ordre de 3 décades, et de la présence d'un maximum sur les courbes  $E''=f(T)$  et  $\tan(\delta)=f(T)$ . La température du maximum de la courbe  $\tan(\delta)$ , notée  $T_\alpha$ , traduit la manifestation viscoélastique du phénomène de transition vitreuse révélé par calorimétrie. Notons que les grandeurs  $T_g$  et  $T_\alpha$  sont (en général) voisines lorsque l'analyse viscoélastique est effectuée à une fréquence de l'ordre du Hertz.

En fait, à l'état vitreux, le polymère présente encore des mobilités locales, soit de la chaîne principale, à l'origine de réarrangements structuraux à une température inférieure à  $T_g$

(vieillissement physique), soit de groupements latéraux, mais avec une incidence plus faible sur l'évolution structurale.

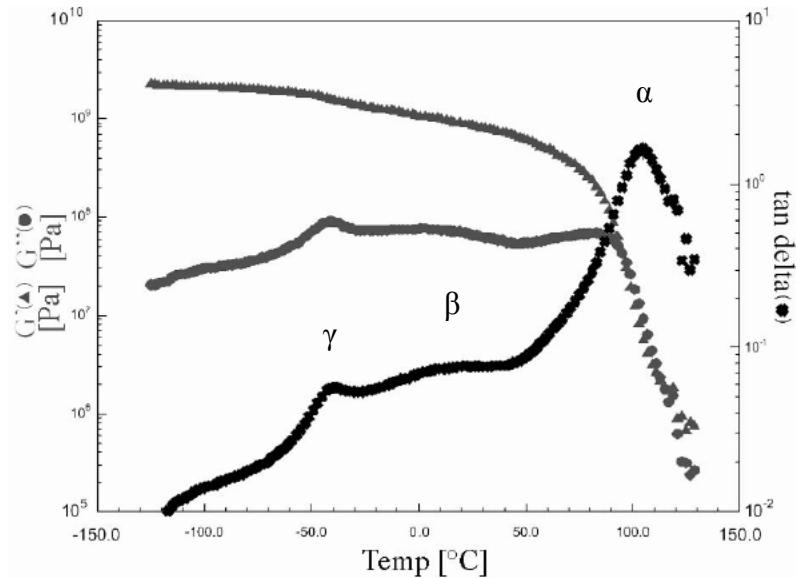


Figure I. 1 : Courbes obtenues lors d'un test de torsion à 1 Hz du PMMA.<sup>[97]</sup>

L'exemple de la réponse dynamique viscoélastique du PMMA<sup>[97]</sup> présenté sur la Figure I. 1 met ainsi en évidence la présence de relaxations dites secondaires à une température inférieure à  $T_{\alpha}$ . Ces relaxations secondaires sont répertoriées  $\beta$ , puis  $\gamma$ , à température décroissante.

- La **relaxation  $\beta$**  est associée à des mouvements locaux de la chaîne principale de type vilebrequin ;
- La **relaxation  $\gamma$**  est elle associée à la rotation des groupements méthyles.

Les études par RMN haute résolution à l'état solide ont fortement contribué à l'identification de ces mouvements moléculaires.

La Figure I. 2 illustre le comportement viscoélastique ou plus précisément l'évolution du module de conservation  $E'$  de polystyrènes isotactique semi-cristallin, atactique légèrement réticulé et atactique linéaire<sup>[98]</sup>. Nous pouvons noter la différence d'évolution de module  $E'$  entre un polymère linéaire et un polymère réticulé. En effet, lorsqu'un polymère est réticulé le plateau caoutchoutique s'étend vers les hautes températures alors qu'un polymère linéaire s'écoule rapidement lors du passage à l'état de fluide macromoléculaire au-delà de  $T_{\alpha} + 50^{\circ}\text{C}$ .

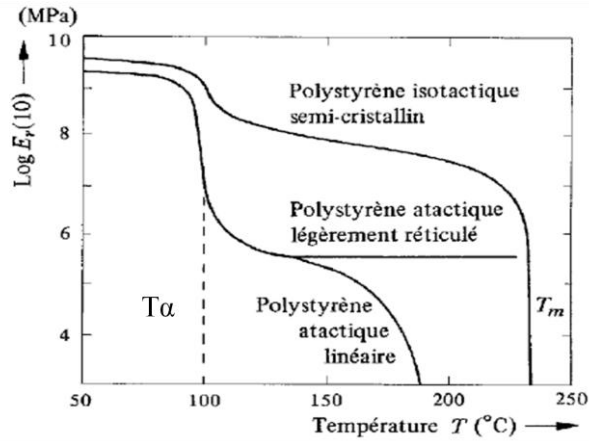


Figure I. 2 : Evolution typique du module élastique du polystyrène amorphe et du polystyrène semi-cristallin en fonction de la température.  $T_m$  correspond à la température de fusion d'un polymère semi-cristallin.<sup>[98]</sup>

## II.2. Comportement mécanique des polymères sollicités aux grandes déformations

Selon les conditions de sollicitation telles que la température et la vitesse d'étirage, les polymères étirés uni-axialement peuvent présenter différents comportements mécaniques traduisant le caractère fragile ou ductile du polymère. Pour illustrer ces deux caractères, les courbes de traction obtenues pour un polymère sollicité à différentes températures sont regroupées sur la Figure I. 3.

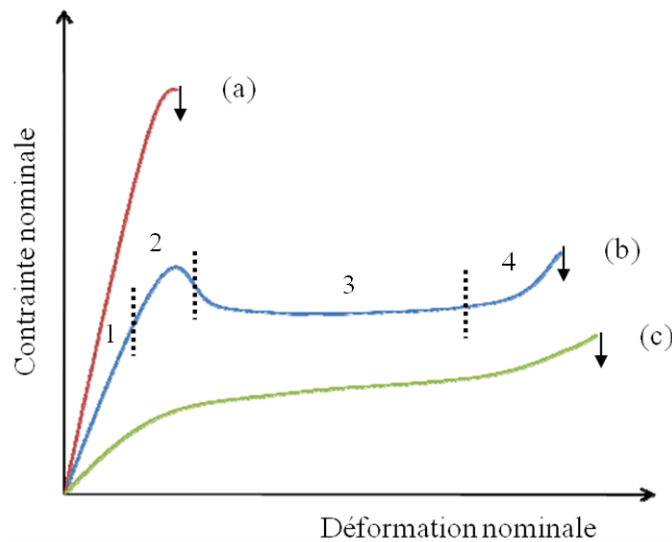


Figure I. 3 : Courbes contrainte-déformation typiques d'un polymère amorphe étiré a) et b) à l'état vitreux ( $T < T_g$ ) et c) à l'état caoutchoutique ( $T > T_g$ ).

La courbe (a) de la Figure I. 3 représente le comportement typique d'un matériau étiré à une température très inférieure à sa température de transition vitreuse. La température de sollicitation de ce matériau ne lui permet pas de développer de la plasticité, c'est pourquoi sa déformation conduit rapidement à la rupture prématurée. Ce matériau présente ainsi un allongement à la rupture faible. On parle alors de matériau au comportement fragile. C'est le cas du PSt à température ambiante.

La courbe (b) illustre le comportement typique d'un polymère vitreux capable de développer une forte élongation. Une telle courbe est représentative par exemple du comportement du PC à Tg-50°C. Nous parlerons alors de comportement ductile. Plusieurs parties de la courbe peuvent être distinguées :

- La partie 1 correspond au **domaine élastique**.<sup>[99]</sup> Dans ce domaine, la contrainte ( $\sigma$ ) est linéairement proportionnelle à la déformation ( $\varepsilon$ ) selon la relation :

$$\sigma = \varepsilon \times E$$

où la pente E correspond au module d'Young. Généralement, dans le cas d'un polymère amorphe, la valeur du module d'Young est de l'ordre de quelques GPa. A ce niveau, les déformations sont homogènes et réversibles.

- La partie 2 correspond au **domaine d'amorçage de la plasticité** et marque l'apparition d'un écart à la linéarité. Dans un premier temps, la déformation est essentiellement viscoélastique. La contrainte maximale correspond au seuil de plasticité,  $\sigma_y$ . La déformation se localise à une zone de l'éprouvette. Ceci correspond à l'apparition de la striction, traduisant le caractère hétérogène de la plasticité.
- La partie 3 définit le **domaine plastique** de propagation de la striction irréversiblement à travers l'échantillon. A ce stade, la déformation s'effectue à contrainte nominale constante. Ce phénomène conduit à l'orientation des chaînes macromoléculaires au sein du matériau.<sup>[100]</sup>
- La partie 4 correspond au **stade de durcissement structural** témoignant du renforcement du polymère. Ceci est lié à l'orientation maximale des chaînes macromoléculaires selon l'axe de sollicitation. Le polymère se rompt finalement du

fait de l'accumulation de défauts propagés durant la déformation plastique. Le matériau présente ainsi un allongement à la rupture élevé.

La courbe (c) représente le comportement d'un matériau étiré à une température supérieure à la température de transition vitreuse. Le matériau présente un comportement caoutchoutique et se déforme ainsi facilement.

### **II.3. Les modes de déformation plastiques**

Comme signalé précédemment, un matériau est caractérisé mécaniquement par sa rigidité et sa résistance à la rupture. Le caractère fragile ou ductile d'une rupture est régi principalement par des facteurs intrinsèques (structure moléculaire) et des facteurs extrinsèques (conditions de sollicitation) aux matériaux.

La rupture fragile représente le phénomène mécanique le moins contrôlable dans la mesure où cette rupture peut intervenir à la limite d'élasticité, sans développement significatif de plasticité. La rupture se traduit généralement par la croissance instable d'une fissure au sein du matériau. Pour contourner ce problème de rupture fragile, des recherches se sont concentrées sur l'utilisation de particules de renfort élaborées spécialement pour améliorer les propriétés mécaniques des polymères tels que le PMMA<sup>[101-103]</sup> et le PSt<sup>[104]</sup>.

Le polystyrène constitue un bon exemple de matériau qui présente une faible résistance à la rupture lors de tests de traction à température ambiante. Ce comportement fragile est généré par l'amorce de craquelures au voisinage de défauts initialement présents. Ce mécanisme de plasticité ne peut exister qu'en raison de la nature macromoléculaire du matériau. Il n'est cependant pas le seul processus susceptible d'être activé avant la rupture<sup>[105, 106]</sup>. Le deuxième mécanisme est le phénomène de déformation par bandes de cisaillement. Ce mécanisme est souvent observé dans le cas de polymères plus ductiles ou pour des conditions de sollicitation bien spécifiques.

Nous résumons ci-dessous les principales caractéristiques de ces mécanismes élémentaires de plasticité.

II.3.1. La formation de craquelures (ou crazes en anglais)

Parmi les mécanismes de déformation observés à l'échelle microscopique, la formation de craquelures (crazing) est certainement celui le plus rencontré dans les polymères amorphes. Les craquelures s'amorcent au voisinage de défauts concentrateurs de contraintes et elles s'apparentent à des fissures orientées perpendiculairement à l'axe de sollicitation<sup>[107]</sup>, mais en raison de la structure macromoléculaire enchevêtrée, les deux surfaces libres de la pseudo-fissure sont liées entre elles par une succession de fibrilles séparées par des microvides comme illustré sur le Schéma I. 40. Döll et Könczöl<sup>[108]</sup>, ainsi que Schirrer<sup>[109]</sup> ont évalué leurs principales dimensions caractéristiques dans des matériaux amorphes tels que le polystyrène et le PMMA. Elles sont précisées dans le Schéma I. 40.

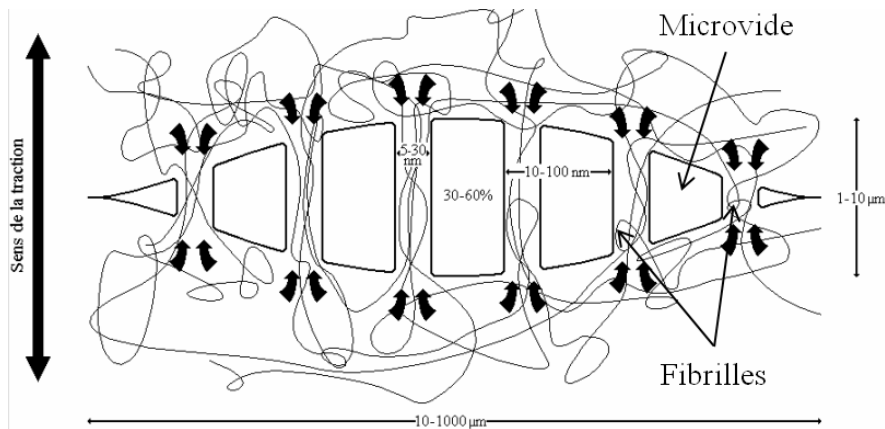


Schéma I. 40 : Structure schématisée d'une craquelure et dimensions caractéristiques.<sup>[110]</sup>

De nombreux travaux<sup>[107, 110-114]</sup> ont été consacrés à l'étude de l'amorçage, de la propagation et de la structure même des craquelures et ont permis une meilleure compréhension de ce mécanisme. Dès lors que les craquelures sont amorcées, elles se propagent ensuite perpendiculairement à l'axe de la contrainte principale de traction. (Notons que ce mécanisme, pour être activé, nécessite la présence d'une contrainte dilatationnelle). Le développement de l'alternance de microvides et de fibrilles à la pointe du craze induit l'extension latérale par un mécanisme de type instabilité de ménisque<sup>[115]</sup>. L'allongement des fibrilles va engendrer un épaississement de la craquelure dans la direction de la contrainte de traction. Généralement, dans le cas des polymères vitreux<sup>[116]</sup>, les fibrilles s'allongent suivant un mécanisme de plasticité par extraction de matière dans la zone interfaciale entre la craquelure et la matrice en conservant leur diamètre constant. La croissance des fibrilles et de

la cavitation s'accompagne d'une baisse du taux d'enchevêtrements. Puis lorsque les fibrilles atteignent des taux de déformation très élevés, elles vont se rompre et la craquelure va se transformer en fissure dont la propagation engendre la rupture du matériau comme illustré sur le Schéma I. 41.

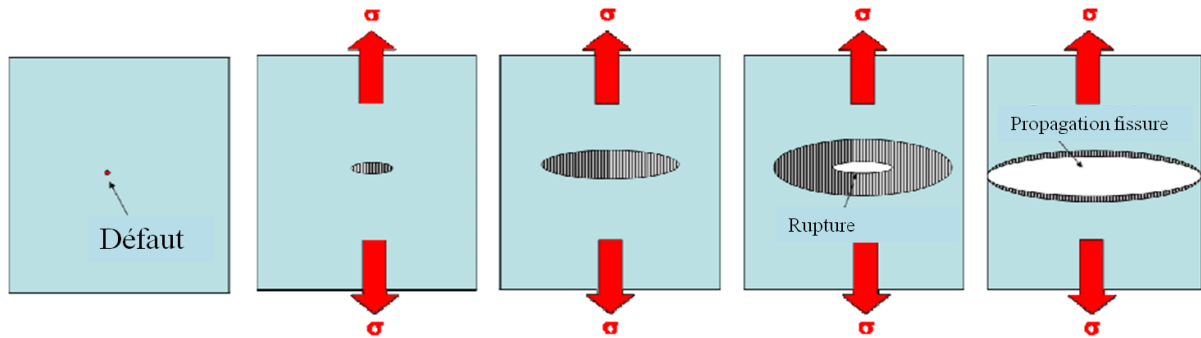


Schéma I. 41 : Schématisation de l'amorçage, de la croissance et de la rupture d'une craquelure.<sup>[117]</sup>

Le taux d'enchevêtrement constitue donc un paramètre clé du mécanisme de développement des craquelures<sup>[107, 113]</sup>. Le matériau sera d'autant plus fragile que la densité d'enchevêtrement sera faible<sup>[113]</sup>.

Ce type de mécanisme de déformation est facilement observable en microscopie optique, l'analyse fine de la nanostructure de la craquelure nécessitant quant à elle le recours à la microscopie électronique en transmission avec des méthodes de préparation délicates.

### II.3.2. Les bandes de cisaillement

Le second mécanisme de déformation plastique rencontré est la formation de bandes de cisaillement. Ce mécanisme résulte d'un écoulement macromoléculaire localisé dans des bandes de glissement (shear bands en anglais). L'observation en lumière polarisée des bandes de cisaillement dans les polymères amorphes montre une inclinaison de ces bandes de l'ordre de 45° par rapport à la direction de la contrainte principale aussi bien en traction qu'en compression.

Ce type de mécanisme est analogue au mécanisme de plasticité des matériaux cristallins, céramiques, minéraux ou métaux. En comparaison des craquelures, les bandes de cisaillement ne génèrent pas de cavitation et constituent donc un mode de plasticité moins endommageant.

Wu et Li<sup>[118, 119]</sup> ont mis en évidence l'existence de deux types de cisaillement :

- Le cisaillement dit **localisé** : lorsque la déformation est confinée dans un domaine bien délimité. Ce type de cisaillement est matérialisé par des bandes de 0,3 à 3  $\mu\text{m}$  de largeur, où le taux de déformation des macromolécules est très élevé. En sollicitation uniaxiale, les bandes se croisent (Schéma I. 42(a)). La propagation de ces bandes s'effectue rapidement et induit une faible déformation plastique ce qui conduit généralement à une rupture fragile du matériau ;
- Le cisaillement dit **diffus** : correspondant à la juxtaposition de bandes fines et courtes constituant un réseau où les bandes se croisent à approximativement  $90^\circ$  (Schéma I. 42(b)). Les bandes se propagent beaucoup moins rapidement que dans le cas du cisaillement localisé et développent davantage de déformations plastiques.

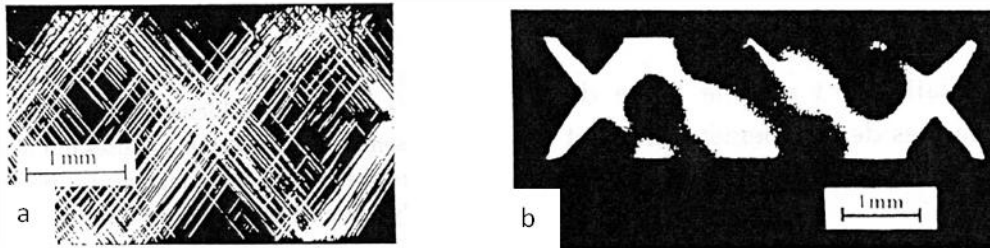


Schéma I. 42 : Micrographies illustrant a) le cisaillement localisé et b) le cisaillement diffus.

#### II.4. Compétition entre craquelures et bandes de cisaillement

Dans les polymères amorphes à l'état vitreux, le développement de la plasticité est le fait soit de la formation de craquelures, soit de la formation de bandes de cisaillement. Les changements de mécanisme sont à l'origine de la transition entre les comportements ductile et fragile d'un polymère. Le comportement fragile sera observé principalement pour des matériaux étirés à une haute vitesse de déformation et une faible température générant ainsi l'apparition de craquelures alors que le comportement ductile sera observé lors de la déformation des matériaux à basse vitesse et température élevée favorisant la prédominance de la plasticité par bande de cisaillements (Figure I. 4).



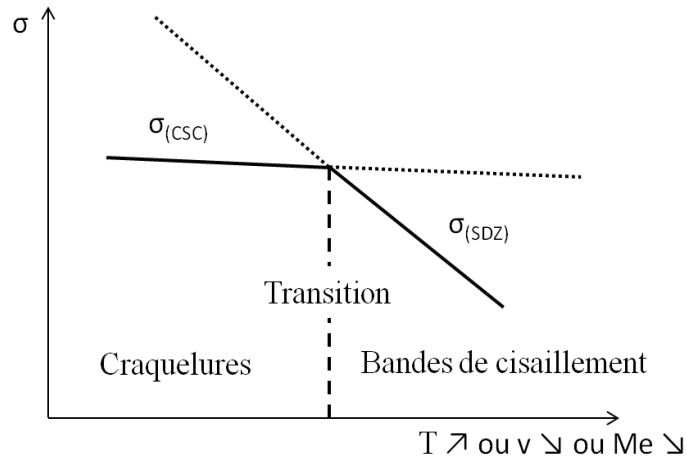


Figure I. 4 : Dépendance en température, en vitesse de déformation ou en masse entre enchevêtrements des contraintes critiques et des mécanismes privilégiés. (CSC : chain scission crazes ; SDZ : shear deformation zones,  $T$  : température ;  $v$  : vitesse et  $Me$  : masse entre enchevêtrements).

Comme signalé précédemment et illustré sur la Figure I. 4, le développement préférentiel<sup>[120]</sup> de l'un ou l'autre de ces mécanismes dépend de nombreux paramètres (intrinsèques et extrinsèques) dont la masse entre enchevêtrements<sup>[121]</sup>, notée  $Me$ , du polymère. Un faible taux d'enchevêtrement favorisera l'apparition de craquelures<sup>[113]</sup> et ainsi un comportement fragile. A titre d'exemple, le polystyrène, qui a une masse entre enchevêtrement de l'ordre de 18000 g/mol, sollicité en traction se déformera uniquement par craquelage alors qu'un polymère de faible  $Me$  tel que le PC ( $Me = 5000$  g/mol) se déformera préférentiellement par cisaillement.

Cependant, dans certains cas, comme par exemple pour les matériaux ayant une masse entre enchevêtrement intermédiaire, lors de l'arrêt d'une craquelure au croisement de deux bandes de cisaillement ou de l'amorçage d'une bande de cisaillement sur une craquelure, une coexistence des deux mécanismes peut être observée<sup>[120, 122-124]</sup>. Cette coexistence est illustrée sur le Schéma I. 43.

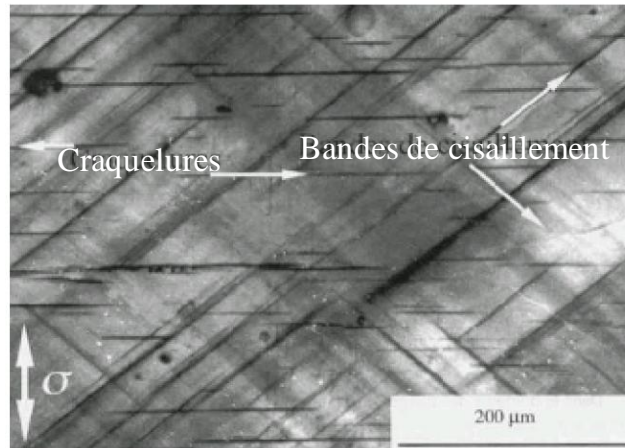


Schéma I. 43 : Image illustrant la coexistence entre les craquelures et les bandes de cisaillement.<sup>[113]</sup>

Dans ce contexte, la capacité de moduler la grandeur  $M_e$  selon un processus de réticulation réversible, c'est à dire préservant l'intégrité du caractère thermoplastique dans la gamme de températures de mise en œuvre, constitue une incitation forte à mener une étude spécifique sur l'évolution du comportement en plasticité de systèmes polymères amorphes supramoléculaires où la réaction de Diels-Alder a été mise en œuvre.

## **Conclusion**

Afin de mieux situer le contexte de nos travaux, nous avons, lors de cette étude bibliographique, présenté les polymères réticulés réversibles ou plus précisément les polymères autoréparants obtenus de façon supramoléculaire et par le biais des interactions covalentes. Depuis plusieurs années, une attention particulière a été portée sur la chimie impliquant des liaisons covalentes, notamment sur la réaction de Diels-Alder. C'est notamment sur cette réaction que notre projet de recherche s'est orienté afin d'élaborer des matériaux réticulés réversibles avec des propriétés mécaniques contrôlées.

De par leurs propriétés particulières, ces systèmes trouvent de nombreuses applications dans les domaines aéronautiques et médicaux. Cependant, les propriétés mécaniques des matériaux réticulés de manière réversible n'ont fait l'objet que de très peu d'études. Or, selon leur structure chimique et leur masse moléculaire, les polymères amorphes vitreux se déforment plastiquement par propagation de bandes de cisaillement et/ou de

craquelures entraînant un comportement ductile ou une rupture fragile du matériau. La réticulation réversible offre ainsi l'opportunité de moduler la densité d'enchevêtrement, et par ce biais d'influer sur les comportements mécaniques des polymères. Ces éléments constituent une ligne directrice des travaux que je présenterai dans la suite du manuscrit.

## Références bibliographiques

- [1] K. Jud, H. H. Kausch, J. G. Williams, *Journal of Materials Science* **1981**, *16*, 204.
- [2] C. B. Bucknall, I. C. Drinkwater, G. R. Smith, *Polymer Engineering & Science* **1980**, *20*, 432.
- [3] B. J. Blaiszik, S. L. B. Kramer, S. C. Olugebefola, J. S. Moore, N. R. Sottos, S. R. White, *Annual Review of Materials Research* **2010**, *40*, 179.
- [4] M. W. Urban, "Handbook of Stimuli-Responsive Materials", Wiley-VCH, **2011**, 298.
- [5] D. Liu, C. Y. Lee, X. Lu, *Journal of Composite Materials* **1993**, *27*, 1257.
- [6] R. P. Wool, *Soft Matter* **2008**, *4*, 400.
- [7] J. A. Syrett, C. R. Becer, D. M. Haddleton, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 978.
- [8] D. Y. Wu, S. Meure, D. Solomon, *Progress in Polymer Science* **2008**, *33*, 479.
- [9] M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, U. S. Schubert, *Advanced Materials* **2010**, *22*, 5424.
- [10] S. R. White, N. R. Sottos, P. H. Geubelle, J. S. Moore, M. R. Kessler, S. R. Sriram, E. N. Brown, S. Viswanathan, *Nature* **2001**, *409*, 794.
- [11] S. H. Cho, H. M. Andersson, S. R. White, N. R. Sottos, P. V. Braun, *Advanced Materials* **2006**, *18*, 997.
- [12] K. S. Toohy, N. R. Sottos, J. A. Lewis, J. S. Moore, S. R. White, *Nature Materials* **2007**, *6*, 581.
- [13] S. D. Bergman, F. Wudl, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 41.
- [14] P. Cordier, F. Tournilhac, C. Soulié-Ziakovic, L. Leibler, *Nature* **2008**, *451*, 977.
- [15] D. Montarnal, P. Cordier, C. Soulié-Ziakovic, F. Tournilhac, L. Leibler, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 7925.
- [16] G. Izzet, M. Ménand, B. Matt, S. Renaudineau, L.-M. Chamoreau, M. Sollogoub, A. Proust, *Angewandte Chemie International Edition* **2012**, *51*, 487.
- [17] J. R. Jones, C. L. Liotta, D. M. Collard, D. A. Schiraldi, *Macromolecules* **1999**, *32*, 5786.
- [18] X. Chen, F. Wudl, A. K. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1802.
- [19] Y. Zhang, A. A. Broekhuis, F. Picchioni, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1906.
- [20] J. P. Kennedy, K. F. Castner, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1979**, *17*, 2039.
- [21] J. P. Kennedy, K. F. Castner, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1979**, *17*, 2055.
- [22] K. A. Williams, A. J. Boydston, C. W. Bielawski, *Journal of The Royal Society Interface* **2007**, *4*, 359.
- [23] J. C. Abry, S. Bochart, A. Chateauminois, M. Salvia, G. Giraud, *Composites Science and Technology* **1999**, *59*, 925.
- [24] H. Akimoto, T. Kanazawa, M. Yamada, S. Matsuda, G. O. Shonaike, A. Murakami, *Journal of Applied Polymer Science* **2001**, *81*, 1712.
- [25] C.-M. Chung, Y.-S. Roh, S.-Y. Cho, J.-G. Kim, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 3982.
- [26] 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.
- [27] F. H. Beijer, H. Kooijman, A. L. Spek, R. P. Sijbesma, E. W. Meijer, *Angewandte Chemie International Edition* **1998**, *37*, 75.
- [28] F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, H. Kooijman, A. L. Spek, E. W. Meijer, *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 6761.

- [29] B. J. B. Folmer, R. P. Sijbesma, R. M. Versteegen, J. A. J. van der Rijt, E. W. Meijer, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 874.
- [30] L. R. Rieth, R. F. Eaton, G. W. Coates, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2153.
- [31] R. F. M. Lange, M. Van Gorp, E. W. Meijer, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 3657.
- [32] D. Montarnal, F. o. Tournilhac, M. Hidalgo, J.-L. Couturier, L. Leibler, *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 7966.
- [33] U. Mansfeld, M. D. Hager, R. Hoogenboom, C. Ott, A. Winter, U. S. Schubert, *Chemical Communications* **2009**, 3386.
- [34] D. French, M. L. Levine, J. H. Pazur, E. Norberg, *Journal of the American Chemical Society* **1949**, *71*, 353.
- [35] C. J. Pedersen, *Journal of the American Chemical Society* **1967**, *89*, 7017.
- [36] J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs, *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, *44*, 4844.
- [37] G. Wenz, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1994**, *33*, 803.
- [38] M. Hollas, M.-A. Chung, J. r. Adams, *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 2947.
- [39] M. Hamoudi, L. Trichard, J. L. Grossiord, P. Chaminade, D. Duchêne, G. Le Bas, E. Fattal, A. Bochot, *Annales Pharmaceutiques Françaises* **2009**, *67*, 391.
- [40] M. Nakahata, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *Nature Communications* **2011**, *2*, 511.
- [41] T. Ogoshi, Y. Takashima, H. Yamaguchi, A. Harada, *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129*, 4878.
- [42] W. Deng, H. Yamaguchi, Y. Takashima, A. Harada, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 5144.
- [43] S. Tamesue, Y. Takashima, H. Yamaguchi, S. Shinkai, A. Harada, *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49*, 7461.
- [44] L. Pellerito, L. s. Nagy, *Coordination Chemistry Reviews* **2002**, *224*, 111.
- [45] S. v. d. Zwaag, "*Self Healing Materials*", Springer, Dordrecht, 2007.
- [46] S. J. Kalista, T. C. Ward, Z. Oyetunji, *Mechanics of Advanced Materials and Structures* **2007**, *14*, 391.
- [47] R. John Varley, S. van der Zwaag, *Polymer Testing* **2008**, *27*, 11.
- [48] 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, *Chemical Communications* **2009**, 6717.
- [49] U. S. Schubert, C. Eschbaumer, O. Hien, P. R. Andres, *Tetrahedron Letters* **2001**, *42*, 4705.
- [50] F. R. Kersey, D. M. Loveless, S. L. Craig, *Journal of The Royal Society Interface* **2007**, *4*, 373.
- [51] J. B. Beck, J. M. Ineman, S. J. Rowan, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5060.
- [52] M. Burnworth, D. Knapton, S. Rowan, C. Weder, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials* **2007**, *17*, 91.
- [53] M. Burnworth, L. Tang, J. R. Kumpfer, A. J. Duncan, F. L. Beyer, G. L. Fiore, S. J. Rowan, C. Weder, *Nature* **2011**, *472*, 334.
- [54] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004.
- [55] O. Diels, K. Alder, *Justus Liebigs Annalen der Chemie* **1928**, *460*, 98.
- [56] E. B. Murphy, E. Bolanos, C. Schaffner-Hamann, F. Wudl, S. R. Nutt, M. L. Auad, *Macromolecules* **2008**, *41*, 5203.

- [57] M. P. Stevens, A. D. Jenkins, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1979**, *17*, 3675.
- [58] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698.
- [59] Y. Higaki, H. Otsuka, A. Takahara, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1696.
- [60] Y.-L. Liu, C.-Y. Hsieh, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 905.
- [61] M. L. Szalai, D. V. McGrath, D. R. Wheeler, T. Zifer, J. R. McElhanon, *Macromolecules* **2007**, *40*, 818.
- [62] Y.-L. Liu, Y.-W. Chen, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 224.
- [63] Q. Tian, Y. C. Yuan, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 1289.
- [64] J.-S. Chen, C. K. Ober, M. D. Poliks, *Polymer* **2002**, *43*, 131.
- [65] R. Derosa, E. Telfeyan, J. S. Mayes, *Journal of Thermoplastic Composite Materials* **2005**, *18*, 219.
- [66] S. J. Pickering, *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing* **2006**, *37*, 1206.
- [67] W. E. Bachmann, M. C. Kloetzel, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 481.
- [68] Y. Chung, B. F. Duerr, T. A. McKelvey, P. Nanjappan, A. W. Czarnik, *The Journal of Organic Chemistry* **1989**, *54*, 1018.
- [69] A. Dag, H. Durmaz, U. Tunca, G. Hizal, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2009**, *47*, 178.
- [70] J. A. Syrett, G. Mantovani, W. R. S. Barton, D. Price, D. M. Haddleton, *Polymer Chemistry* **2010**, *1*, 102.
- [71] P. Froimowicz, H. Frey, K. Landfester, *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32*, 468.
- [72] J. Ling, M. Z. Rong, M. Q. Zhang, *Polymer* **2012**, *53*, 2691.
- [73] Y. Amamoto, J. Kamada, H. Otsuka, A. Takahara, K. Matyjaszewski, *Angewandte Chemie International Edition* **2011**, *50*, 1660.
- [74] B. Ghosh, M. W. Urban, *Science* **2009**, *323*, 1458.
- [75] A. P. Vogt, B. S. Sumerlin, *Soft Matter* **2009**, *5*.
- [76] G. C. Tesoro, V. Sastri, *Journal of Applied Polymer Science* **1990**, *39*, 1425.
- [77] Y. Chujo, K. Sada, A. Naka, R. Nomura, T. Saegusa, *Macromolecules* **1993**, *26*, 883.
- [78] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9009.
- [79] N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2005**, *38*, 3087.
- [80] J. Canadell, H. Goossens, B. Klumperman, *Macromolecules* **2011**, *44*, 2536.
- [81] J. A. Yoon, J. Kamada, K. Koynov, J. Mohin, R. Nicolay, Y. Zhang, A. C. Balazs, T. Kowalewski, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 142.
- [82] J. Kamada, K. Koynov, C. Corten, A. Juhari, J. A. Yoon, M. W. Urban, A. C. Balazs, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2010**, *43*, 4133.
- [83] S. M. Heilmann, J. K. Rasmussen, L. R. Krepski, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 3655.
- [84] D. Fournier, "Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) de la diméthylvinylazlactone - Application à l'élaboration de supports réactifs -", Thèse de l'Université du Maine, 2005.
- [85] L. Fontaine, T. Lemêle, J.-C. Brosse, G. Sennyey, J.-P. Senet, D. Wattiez, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203*, 1377.
- [86] G. J. Drtina, S. M. Heilmann, D. M. Moren, J. K. Rasmussen, L. R. Krepski, H. K. Smith, R. A. Pranis, T. C. Turek, *Macromolecules* **1996**, *29*, 4486.

- [87] D. Fournier, S. Pascual, V. Montembault, D. M. Haddleton, L. Fontaine, *Journal of Combinatorial Chemistry* **2006**, 8, 522.
- [88] D. Fournier, S. Pascual, V. Montembault, L. Fontaine, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, 44, 5316.
- [89] M. E. Buck, D. M. Lynn, *Polymer Chemistry* **2012**, 3, 66.
- [90] L. G. Stanek, S. M. Heilmann, W. B. Gleason, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41, 3027.
- [91] D. Fournier, S. Pascual, L. Fontaine, *Macromolecules* **2003**, 37, 330.
- [92] D. C. Tully, M. J. Roberts, B. H. Geierstanger, R. B. Grubbs, *Macromolecules* **2003**, 36, 4302.
- [93] S. Pascual, T. Blin, P. J. Saikia, M. Thomas, P. Gosselin, L. Fontaine, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, 48, 5053.
- [94] K. B. Wagener, L. P. Engle, M. H. Woodard, *Macromolecules* **1991**, 24, 1225.
- [95] K. B. Wagener, L. P. Engle, *Macromolecules* **1991**, 24, 6809.
- [96] K. B. Wagener, L. P. Engle, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1993**, 31, 865.
- [97] L. Lalande, "Structure et mécanismes de microdéformation de polyméthylméthacrylates renforcés au choc", Thèse de la Faculté des sciences et techniques de l'ingénieur, Lausanne, 2007.
- [98] A. V. Tobolsky, "*Properties and structure of polymers*", Wiley, 1960.
- [99] C. G'Sell, H. El Bari, J. Perez, J. Y. Cavaille, G. P. Johari, *Materials Science and Engineering: A* **1989**, 110, 223.
- [100] M. C. Boyce, E. M. Arruda, *Polymer Engineering and Science* **1990**, 30, 1288.
- [101] C. Wrotecki, P. Heim, P. Gaillard, *Polymer Engineering & Science* **1991**, 31, 213.
- [102] J. M. Gloaguen, P. Steer, P. Gaillard, C. Wrotecki, J. M. Lefebvre, *Polymer Engineering & Science* **1993**, 33, 748.
- [103] J. M. Gloaguen, J. M. Lefebvre, C. Wrotecki, *Polymer* **1993**, 34, 443.
- [104] B. Bile, J.-M. Gloaguen, J.-M. Lefebvre, J. P. Tancrey, *Plastics Rubber and Composites* **2001**, 30, 77.
- [105] J. Perez, "Physique et mécanique des polymères amorphes", Lavoisier, Ed., Tech & Doc, Paris, 1992.
- [106] J. Verdu, "Structure et propriétés des polymères à l'état amorphe", in *Introduction à la mécanique des polymères*, G'Shell, C.e.H., and JM, Eds., 1995.
- [107] E. Kramer, H. Kausch, "Microscopic and molecular fundamentals of crazing", in *Crazing in Polymers*, Springer Berlin / Heidelberg, 1983.
- [108] H. H. Kausch, W. Döll, L. Könczöl, "Micromechanics of fracture under static and fatigue loading: Optical interferometry of crack tip craze zones", in *Crazing in Polymers Vol. 2*, Springer Berlin Heidelberg, 1990, p. 137.
- [109] H. H. Kausch, R. Schirrer, "Optical interferometry: Running crack-tip morphologies and craze material properties", in *Crazing in Polymers Vol. 2*, Springer Berlin Heidelberg, 1990, p. 215.
- [110] R. Schirrer, C. Fond, "Quelques aspects de la rupture des polymères : craquelures, microcisaillements et renforcements aux chocs", in *Science et Génie des Matériaux*, 1995.
- [111] R. P. Kambour, *Polymer* **1964**, 5, 143.
- [112] E. J. Kramer, *Polymer Engineering and Science* **1984**, 24, 761.
- [113] E. Kramer, L. Berger, H. Kausch, "Fundamental processes of craze growth and fracture", in *Crazing in Polymers Vol. 2*, Springer Berlin / Heidelberg, 1990, p. 1.
- [114] A. S. Argon, J. G. Hannoosh, *Philosophical Magazine* **1977**, 36, 1195.
- [115] A. S. Argon, M. M. Salama, *Philosophical Magazine* **1977**, 36, 1217.
- [116] H. H. Kausch, "*Polymer fracture*", Springer-Verlag, 1978.

- [117] G. Stoclet, "Etude de la structuration à différents niveaux d'échelle et du comportement thermomécanique d'un polymère issu de ressources renouvelables : l'acide poly(lactique)", Thèse de l'Université de Lille 1, 2009.
- [118] J. B. C. Wu, J. C. M. Li, *Journal of Materials Science* **1976**, *11*, 434.
- [119] J. C. M. Li, *Polymer Engineering & Science* **1984**, *24*, 750.
- [120] A. M. Donald, E. J. Kramer, *Journal of Materials Science* **1982**, *17*, 1871.
- [121] A. M. Donald, E. J. Kramer, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1982**, *20*, 899.
- [122] C. G'Sell, J. M. Hiver, A. Dahoun, *International Journal of Solids and Structures* **2002**, *39*, 3857.
- [123] C. Thomas, V. Ferreiro, G. Coulon, R. Seguela, *Polymer* **2007**, *48*, 6041.
- [124] R. P. Kambour, *Journal of Polymer Science: Macromolecular Reviews* **1973**, *7*, 1.



# Chapitre II :

Elaboration par polymérisation  
radicalaire contrôlée de copolymères  
intégrant des motifs furanes en chaîne  
latérale



## Table des matières

<b>I. Rappels bibliographiques sur la Polymérisation Radicalaire Contrôlée .....</b>	<b>58</b>
I.1. Principe .....	58
I.2. La Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome .....	60
<b>II. Synthèse et caractérisation des copolymères fonctionnalisés en chaîne latérale par des motifs furanes.....</b>	<b>62</b>
II.1. Synthèse de copolymères à base de méthacrylate de furfuryle par ATRP .....	63
II.1.1. Détermination des rapports de réactivité .....	64
II.1.2. Copolymérisation du FMA et de l'EMA .....	65
II.2. Synthèse de copolymères à base de 4-furfuryloxyméthylstyrène par ATRP .....	69
II.2.1. Synthèse et caractérisation du monomère 4-furfuryloxyméthylstyrène .....	69
II.2.2. Copolymérisation du FS et du styrène .....	70
<b>Conclusion.....</b>	<b>73</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>75</b>



L'objectif principal de cette thèse est de synthétiser des matériaux polymères fonctionnalisés par des motifs furanes possédant une architecture parfaitement définie, de taille et de composition maîtrisées. Même si la polymérisation anionique<sup>[1]</sup> a longtemps été la méthode la plus utilisée pour élaborer de tels matériaux, d'autres méthodes de polymérisation, moins contraignantes, permettant d'accéder à des polymères parfaitement définis ont émergé au cours de ces vingt dernières années. Parmi celle-ci, nous pouvons notamment citer les polymérisations cationiques<sup>[2, 3]</sup>, les polymérisations par métathèse telle que la Ring Opening Methathesis Polymerization (ROMP)<sup>[4]</sup> et les polymérisations radicalaires contrôlées (PRC)<sup>[5]</sup> ou Reversible Deactivation Radical Polymerizations (RDRP) telles que la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)<sup>[6]</sup>, la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT)<sup>[7]</sup> et la polymérisation radicalaire contrôlée par les Nitroxydes (NMP)<sup>[8]</sup>. C'est sur ce dernier type de polymérisation que notre choix s'est naturellement porté dans la mesure où il est possible de polymériser une très large variété de monomères dans des conditions expérimentales relativement douces.

Ce premier chapitre sera donc principalement consacré à la description des synthèses et des caractérisations physicochimiques des différents polymères intégrant sur leur partie latérale les fonctions de type furane, fonctions très réactives vis-à-vis de diénophiles tels que les maléimides. Cependant, avant de développer cette partie descriptive, de brefs rappels bibliographiques sur la PRC seront donnés en insistant sur la polymérisation par ATRP.

## **I. Rappels bibliographiques sur la Polymérisation Radicalaire Contrôlée**

### **I.1. Principe**

La méthode de PRC a été développée afin de contourner les principaux problèmes de la polymérisation radicalaire classique liés à son mode de terminaison qui engendre des polymères mal définis. Elle permet à la fois de prédire la masse molaire moyenne en nombre du polymère, d'obtenir de faibles indices de polymolécularité mais également de synthétiser diverses architectures macromoléculaires fonctionnalisées bien définies. Son principe réside dans l'introduction d'une réaction supplémentaire dans le processus de polymérisation radicalaire classique:

- Soit une réaction de terminaison réversible basée sur un équilibre d'activation et de désactivation des chaînes en croissance (Schéma II. 1(a));
- Soit une réaction de transfert réversible basée sur un équilibre d'addition et de fragmentation (Schéma II. 1(b)).

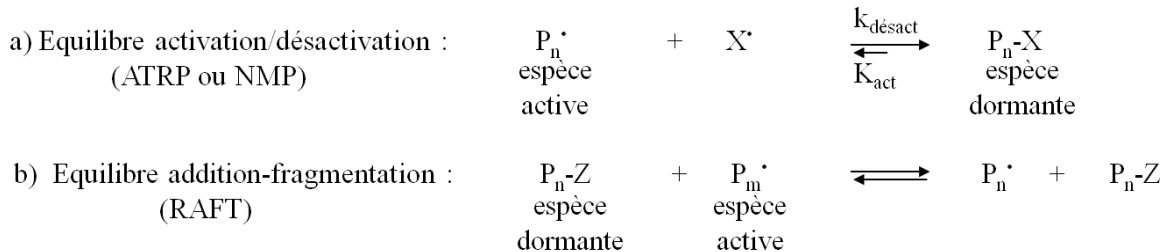


Schéma II. 1 : Etapes d'équilibre lors des polymérisations radicalaires contrôlées.

Dans les deux cas, l'espèce ajoutée réagit avec les radicaux et les convertit en espèces dormantes (non propageantes). Cet équilibre est déplacé vers la formation de l'espèce dormante et permet de conserver une concentration faible en radicaux dans le milieu, limitant ainsi les étapes de terminaison et de transfert irréversibles au profit de l'étape de propagation. Une polymérisation radicalaire sera dite contrôlée lorsque les paramètres suivants seront vérifiés :

- Une concentration en radicaux (espèces propageantes) constante mis en évidence par la linéarité de la courbe représentant  $\ln ([M]_0/[M])$  en fonction du temps ;
- Une évolution linéaire des masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) expérimentales en fonction de la conversion ;
- Un indice de polymolécularité ( $I_p$ ) proche de 1.

Pour cela, quelques conditions indispensables au contrôle de la polymérisation sont requises, à savoir :

- La vitesse d'amorçage doit être élevée devant celle de propagation permettant ainsi la croissance uniforme de toutes les chaînes ;
- Les réactions secondaires de transferts et de terminaisons irréversibles doivent être quasi-inexistantes.

Comme signalé dans l'introduction, parmi les procédés de PRC les plus décrits, nous pouvons citer les processus de polymérisation par ATRP, RAFT et NMP. Cependant, en raison de quelques inconvénients inhérents aux procédés RAFT et NMP, notre choix s'est porté sur l'utilisation de la polymérisation de type ATRP. En effet, dans le cas du procédé NMP, la synthèse des alcoxyamines utilisées est souvent fastidieuse et surtout, les extrémités de chaînes sont sensibles à la température en fin de polymérisation ce qui peut poser des problèmes lors de la mise en oeuvre. De même, dans le cas de la polymérisation par RAFT, Moad *et al.*<sup>[9]</sup> ont démontré la présence d'une réaction secondaire entre la liaison C=S de l'agent de transfert et le cycle furane selon une réaction de Diels-Alder (Schéma II. 2), ce qui nuit au contrôle de la polymérisation. En revanche, la polymérisation par ATRP est une méthode qui permet de polymériser des monomères usuels tels que les (méth)acrylates, le styrène et ses dérivés et est très tolérante avec la présence de groupe fonctionnel dans le monomère ou l'amorceur<sup>[10]</sup>.

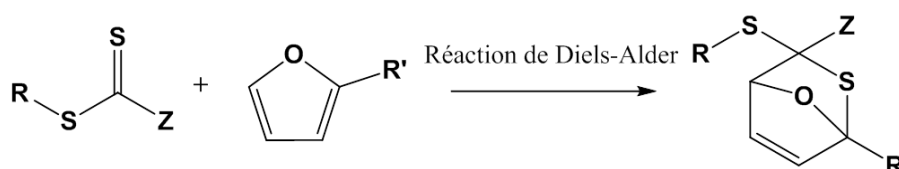


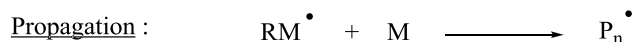
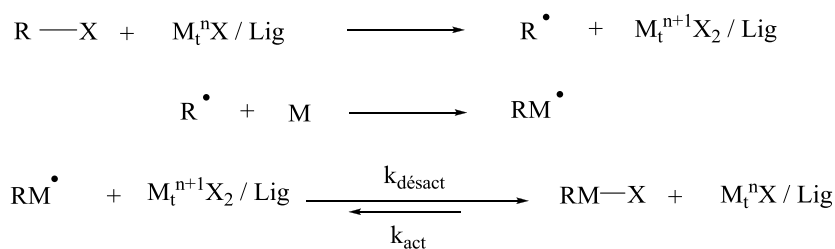
Schéma II. 2 : Réaction secondaire de Diels-Alder entre un agent de transfert et un dérivé du furane.<sup>[9]</sup>

## I.2. La Polymérisation Radicalaire par Transfert d'Atome

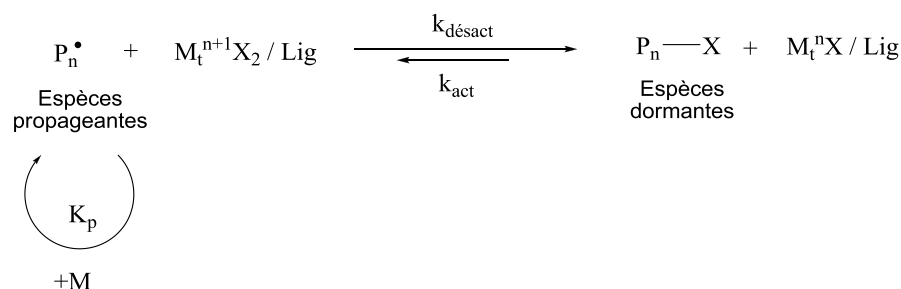
L'ATRP est un processus de polymérisation radicalaire contrôlée apparu en 1995 grâce aux équipes de Matyjaszewski<sup>[6]</sup> et Sawamoto<sup>[11]</sup>. Cette méthode découle de la réaction d'Addition Radicalaire par Transfert d'Atome ATRA<sup>[12]</sup>, dérivant elle-même de l'addition Kharash<sup>[13]</sup>.

L'ATRP est basée sur une étape de terminaison réversible, comme décrit sur le Schéma II. 3.

Amorçage :



Terminaison réversible :



Terminaison irréversible :

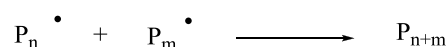


Schéma II. 3 : Mécanisme général du procédé ATRP.<sup>[6, 11]</sup>

Les radicaux, appelés espèces actives, sont générés à travers un transfert d'halogène. En effet, l'atome d'halogène de l'halogénure d'alkyle (amorceur R-X, Schéma II. 3) est transféré de manière réversible sur le complexe de métal de transition  $\text{M}_t^n\text{X}/\text{Lig}$  qui se retrouve à un état d'oxydation supérieur  $\text{M}_t^{n+1}\text{X}_2/\text{Lig}$ . Lors de cette étape d'amorçage, les radicaux formés ( $\text{R}^\bullet$ ) réagissent alors avec la double liaison du monomère pour conduire à l'espèce radicalaire  $\text{RM}^\bullet$  puis à l'espèce  $\text{RM}-\text{X}$ . Ensuite, lors de l'étape de propagation, l'espèce  $\text{RM}^\bullet$  peut réagir avec le monomère pour former les espèces propageantes ( $\text{P}_n^\bullet$ ) qui se retrouvent en équilibre réversible avec les espèces dormantes ( $\text{P}_n-\text{X}$ ). Cet équilibre, déplacé vers les espèces dormantes, permet d'obtenir un polymère de taille et de composition parfaitement contrôlées grâce à cet échange d'halogène.

Pour garantir le caractère contrôlé de la polymérisation de type ATRP, les divers composants tels que l'amorceur et le complexe catalytique composé d'un métal de transition



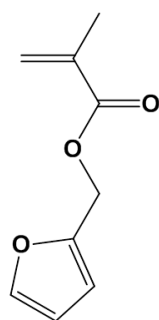
et d'un ligand sont choisis en fonction du monomère. De nombreuses revues relatent de l'influence de la nature de ces composants sur les monomères étudiés.<sup>[14, 15]</sup>

Une grande variété d'amorceurs du type halogénure d'alkyle a été utilisée avec succès en ATRP. Il est cependant indispensable que la liaison carbone-halogène du composé choisi soit activée pour assurer un transfert rapide d'halogène vers le système catalytique. Pour cela, des groupements carbonyles, allyles ou aryles sont utilisés comme groupes activants. Les amorceurs les plus efficaces possèdent une structure analogue à l'extrémité de la chaîne dormante afin d'avoir la même réactivité que la chaîne macromoléculaire.

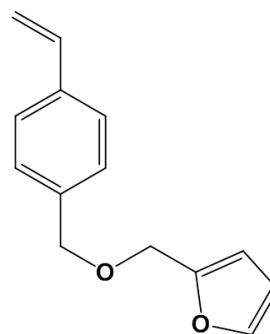
Le catalyseur permet le contrôle de l'équilibre du transfert d'atome entre les espèces dormantes et actives. Les premiers travaux reposent sur l'utilisation des complexes du ruthénium<sup>[11]</sup> et du cuivre<sup>[6]</sup>. Cependant, un grand nombre de métaux de transition tels que le nickel<sup>[16]</sup>, le fer<sup>[17]</sup>, le palladium<sup>[18]</sup>, le rhodium<sup>[19]</sup>, le rhénium<sup>[20]</sup> et le molybdène<sup>[21]</sup> ont également été utilisés. Actuellement, les complexes à base de cuivre<sup>[22, 23]</sup> sont les plus utilisés en raison de leur disponibilité commerciale et de leur faible coût. Les ligands associés au cuivre les plus couramment utilisés sont des dérivés azotés tels que la bipyridine et ses dérivés<sup>[24]</sup>, les pyridinimines<sup>[25]</sup> et les amines linéaires<sup>[26, 27]</sup>.

## II. Synthèse et caractérisation des copolymères fonctionnalisés en chaîne latérale par des motifs furanes

Dans le cadre de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la (co)polymérisation par ATRP de deux monomères intégrant une fonction furane dont un dérivé du méthacrylate, le méthacrylate de furfuryle commercial noté FMA et un dérivé du styrène, le 4-furfuryloxyméthylstyrène noté FS (Schéma II. 4).



Méthacrylate de furfuryle (FMA)



4-furfuryloxyméthylstyrène (FS)

Schéma II. 4 : Structures des monomères fonctionnalisés par un cycle furane.

Dans un premier temps, nous avons étudié la (co)polymérisation par ATRP du méthacrylate de furfuryle.

## II.1. Synthèse de copolymères à base de méthacrylate de furfuryle par ATRP

Le FMA est un monomère très intéressant qui trouve son application dans les domaines des adhésifs<sup>[28]</sup> et des biomatériaux<sup>[28, 29]</sup>. Il est généralement utilisé dans la fabrication de nouveaux matériaux adhésifs en raison de la présence du groupe réactif furfuryle<sup>[30, 31]</sup>. Toutefois, lors de la polymérisation radicalaire classique du FMA, Goiti *et al.* ont reporté l'apparition d'un gel insoluble dû à un transfert excessif de chaîne impliquant le proton en  $\alpha$  de l'oxygène du cycle furane<sup>[32, 33]</sup> comme illustré sur le Schéma II. 5. Dans le registre de la polymérisation radicalaire contrôlée du FMA, Kavitha *et al.*<sup>[34-37]</sup> a largement étudié le comportement de ce monomère lors de la polymérisation par ATRP. Ils ont montré que cette méthode de polymérisation permettait d'éviter l'apparition d'un gel. Ceci peut s'expliquer par le fait que lors de la polymérisation par ATRP, la concentration en radicaux est plus faible que dans le cas de la polymérisation radicalaire classique, ce qui minimise les réactions secondaires mentionnées ci-dessus.

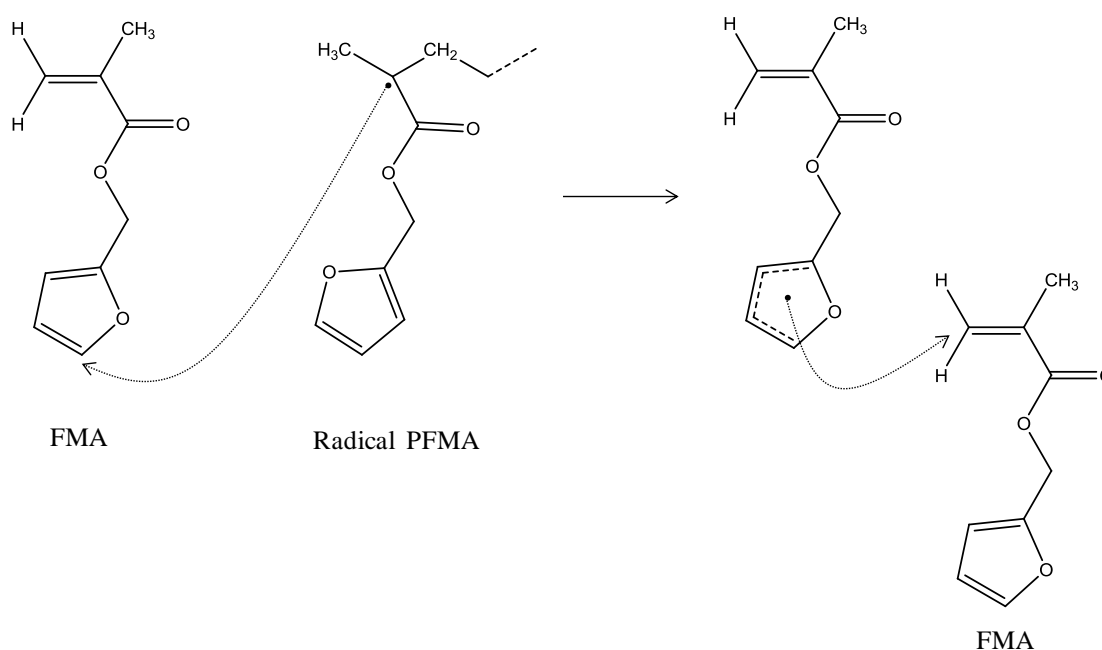


Schéma II. 5 : Réactions de transfert de chaînes impliquant le proton du cycle furane.<sup>[38]</sup>

Bien que la littérature relate essentiellement la copolymérisation par ATRP du FMA avec le méthacrylate de méthyle (MMA), nous avons choisi le méthacrylate d'éthyle comme comonomère dont la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) est inférieure à  $90^\circ\text{C}$ . En effet, les copolymères P(EMA-co-FMA) seront ensuite engagés dans des réactions de Diels-Alder pour obtenir des copolymères réticulés qui seront utilisés sous forme de films minces pour les tests de traction. La réaction de rétro Diels-Alder ayant lieu à une température supérieure à  $90^\circ\text{C}$ , le copolymère utilisé doit posséder une  $T_g$  inférieure à cette valeur. Par ailleurs, le PEMA est un polymère de la famille des méthacrylates dont les caractéristiques mécaniques restent peu étudiées.

### II.1.1. Détermination des rapports de réactivité

Dans un premier temps, nous nous sommes proposés de déterminer les rapports de réactivité des deux monomères dans l'optique de mieux appréhender leur comportement lorsqu'ils sont engagés dans un procédé de copolymérisation de type ATRP.

Ainsi, la copolymérisation du FMA et du EMA (Schéma II. 6) a été conduite à  $90^\circ\text{C}$  avec un rapport molaire EBiB/CuBr/HMTETA constant et égal à 1/1/1 et des rapports molaires EMA/FMA qui varient. L'efficacité du système catalytique CuBr/HMTETA a été démontrée dans la littérature lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle et du MMA par l'équipe de Matyjaszewski<sup>[26]</sup>.

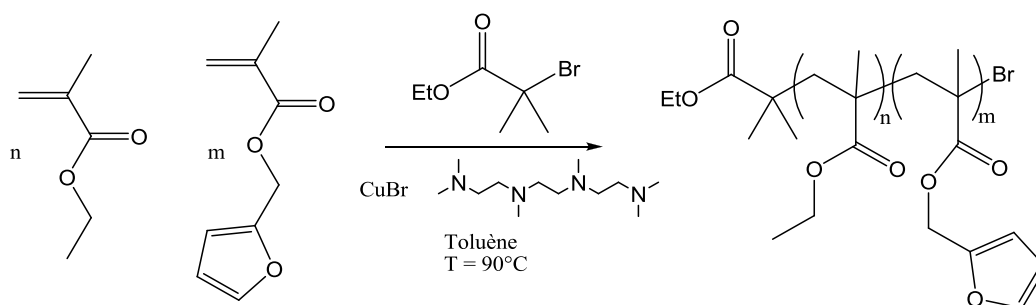


Schéma II. 6 : Synthèse de copolymères statistiques P(EMA-co-FMA) par ATRP.

Les rapports de réactivités ont été déterminés avec les méthodes de Fineman-Ross<sup>[39]</sup> et de Kelen-Tüdös<sup>[40, 41]</sup> pour lesquelles les polymérisations sont arrêtées à de faibles taux de conversion, les équations et le tableau regroupant les résultats sont rassemblés dans l'Annexe 1. Les rapports de réactivité ainsi déterminés sont  $r_{\text{FMA}} = 1,06$  et  $r_{\text{EMA}} = 1,09$  selon la méthode

de Fineman-Ross et  $r_{FMA} = 1,00$ ,  $r_{EMA} = 1,01$  selon la méthode Kelen-Tüdös (Figure II. 1). Les résultats montrent un rapport de réactivité du FMA identique à celui du méthacrylate d'éthyle et très proche de 1, ce qui est caractéristique d'un copolymère statistique.

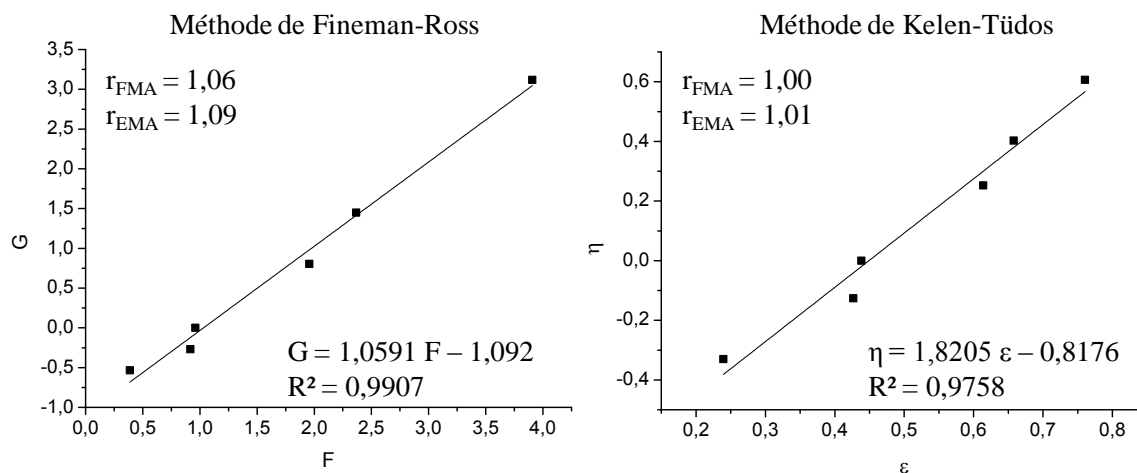


Figure II. 1 : Détermination des rapports de réactivités  $r_{FMA}$  et  $r_{EMA}$  d'après les deux méthodes.

### II.1.2. Copolymérisation du FMA et de l'EMA

Dans un second temps, nous avons étudié l'influence du rapport initial FMA/EMA sur les propriétés finales du polymère. La copolymérisation du FMA avec le méthacrylate d'éthyle (Schéma II. 6) a été conduite à 90°C avec un rapport molaire monomères/EBiB/CuBr/HMTETA constant et égal à 100/1/1/1 et un rapport molaire EMA/FMA qui varie. Trois compositions ont été étudiées : 97/3, 80/20 et 60/40.

Tableau II. 1 : Influence du rapport molaire EMA/FMA lors de l'ATRP du couple EMA/FMA

Entrée	$[EMA]_0/[FMA]_0$ <sup>a)</sup>	$\tau_{tot}$ <sup>a)</sup> (%)	$Mn_{(SEC)}$ <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$Mn_{(th)}$ <sup>c)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$ <sup>b)</sup>	$[EMA]_f/[FMA]_f$ <sup>a)</sup>
1	97/3	78,9	9200	9130	1,4	97,1/2,9
2	80/20	67,4	7200	8380	1,4	80/20
3	60/40	49,8	7500	6710	1,6	59,8/40,2

Conditions : toluène (50 % v/v), 24 heures

<sup>a)</sup> Composition et taux de conversion déterminés par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>b)</sup> Déterminés par SEC, étalonnage PS ;

<sup>c)</sup>  $Mn_{(th)} = M_{EBi} + M_{EMA} \times x \times \tau_{EMA} + M_{FMA} \times y \times \tau_{FMA}$  où x et y sont les compositions initiales du EMA et du FMA respectivement,  $\tau_{EMA}$  et  $\tau_{FMA}$  représentent les conversions du EMA et FMA respectivement.

Lorsque le rapport  $[EMA]_0/[FMA]_0$  est de 97/3 (entrée 1, Tableau II. 1), la conversion totale atteint 78,9 % au bout de 24 heures. La masse molaire moyenne en nombre

expérimentale de  $9200 \text{ g.mol}^{-1}$  est proche de la masse molaire moyenne en nombre théorique ( $Mn_{(th)} = 9130 \text{ g.mol}^{-1}$ ) calculée d'après la conversion des monomères et l'indice de polymolécularité est de 1,4. L'expérience menée en partant d'une composition initiale  $[EMA]_0/[FMA]_0 = 80/20$  (entrée 2, Tableau II. 1) conduit à l'obtention d'un polymère possédant une masse expérimentale légèrement inférieure à la masse théorique et l'indice de polymolécularité est de l'ordre de 1,4. Cependant, la conversion finale diminue ( $\tau_{tot} = 67,4 \%$ ). Contrairement aux travaux de Kavitha *et al.*<sup>[34-36]</sup>, nous avons constaté l'apparition d'un gel au bout de 24 heures de réaction et pourrait expliquer la diminution de la conversion. Ce phénomène est également observé dans le cas du rapport  $[EMA]_0/[FMA]_0 = 60/40$  (entrée 3, Tableau II. 1). En augmentant la proportion de FMA à 40% molaire, la conversion n'excède pas les 50%, l'écart entre les masses molaires expérimentale et théorique est beaucoup plus important et l'indice de polymolécularité est relativement élevé ( $I_p = 1,6$ ).

D'autre part, les compositions initiales  $[EMA]_0/[FMA]_0$  (entrées 1, 2 et 3, Tableau II. 1) sont relativement proches des compositions finales, toutes deux déterminées par RMN  $^1H$  en utilisant les intégrations des pics à 4,05 ppm et 4,97 ppm correspondant aux protons méthyléniques de l'unité méthacrylate d'éthyle ( $-CH_2-O$ ) et ceux appartenant à l'unité méthacrylate de furfuryle ( $-CH_2-O$ ) respectivement (Equation II. 1), ceci étant en accord avec les rapports de réactivité préalablement déterminés.

$$\%_{EMA} = \frac{I_{4,05}}{I_{4,05} + I_{4,97}} \times 100 \text{ et } \%_{FMA} = 100 - \%_{EMA} \quad I_x : \text{intégration des pics à x ppm}$$

Equation II. 1 : Calcul de la composition en EMA et FMA.

La cinétique de polymérisation est représentée sur la Figure II. 2 et montre que la concentration en espèces propageantes est constante au cours de la polymérisation, et ce, quelque soit la composition en EMA et FMA.

Concernant le suivi des masses molaires en fonction de la conversion (Figure II. 3(a, b et c)), nous pouvons noter une augmentation constante des masses molaires des polymères formés avec la conversion quelque soit la composition. Cependant, la conversion totale est plus faible lorsque la composition en FMA est plus importante ce qui a déjà été constaté lors de travaux portant sur la polymérisation radicalaire classique entre le FMA et l'acrylate d'héxyle<sup>[42]</sup>. Cela pourrait éventuellement s'expliquer par l'apparition de réactions secondaires telles que des réactions de transfert entre le proton en  $\alpha$  du cycle furane porté par

le monomère FMA et celui porté par le copolymère P(EMA-*co*-FMA). Par ailleurs, les indices de polymolécularité sont inférieurs à 1,4 dans le cas des compositions en EMA/FMA égales à 97/3 et 80/20 et supérieurs à 1,4 dans le cas de la composition 60/40.

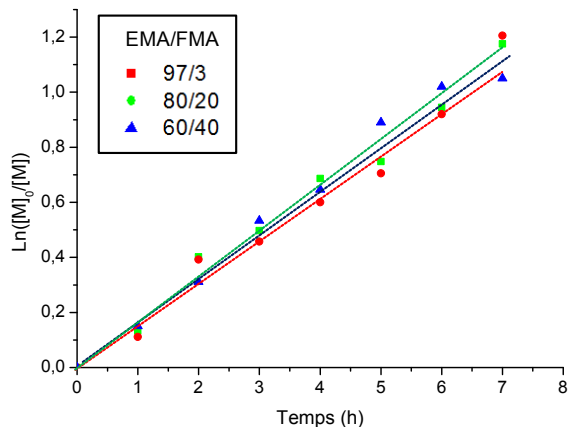


Figure II. 2 : Evolution du  $\ln([M]_0/[M])$  en fonction du temps lors de la copolymérisation du FMA et EMA.

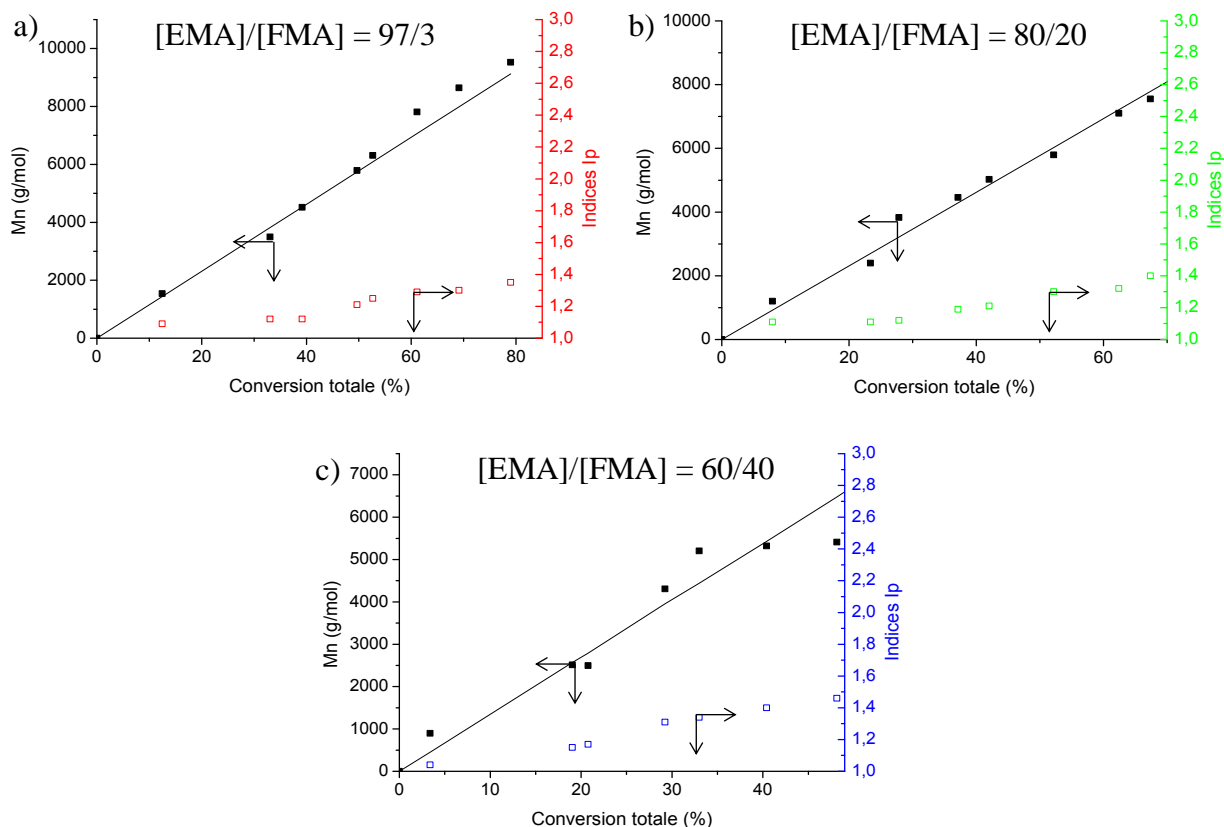


Figure II. 3 : Evolution des masses molaires  $M_n$  et des indices de polymolécularité en fonction de la conversion lors de la copolymérisation du méthacrylate de furfuryle avec le méthacrylate d'éthyle dans la composition EMA/FMA a) 97/3 b) 80/20 et c) 60/40.

La superposition des chromatogrammes SEC (Figure II. 4) montre deux pics monomodaux : l'un correspondant au copolymère P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) et l'autre correspondant au copolymère P(EMA<sub>80-co</sub>-FMA<sub>20</sub>). Le troisième pic observé, correspondant au copolymère P(EMA<sub>60-co</sub>-FMA<sub>40</sub>) est beaucoup plus large et un épaulement vers les faibles masses est visible traduisant probablement, la présence de réactions secondaires sur les cycles furanes.

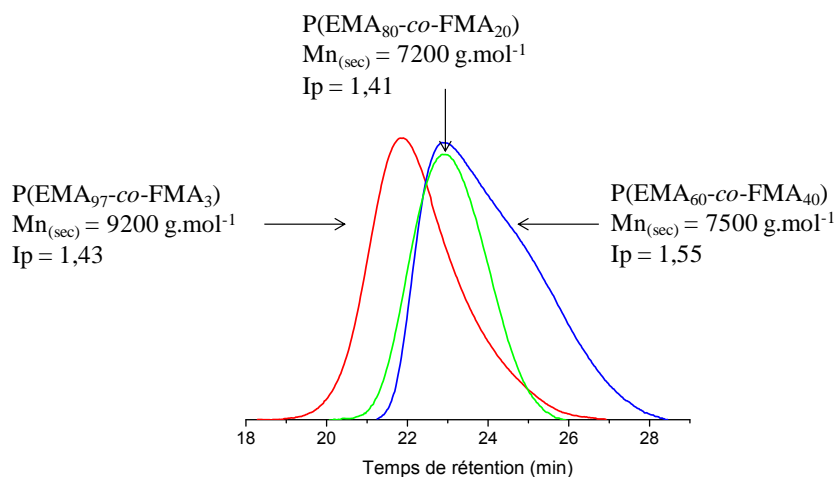


Figure II. 4 : Superposition des chromatogrammes SEC des copolymères P(EMA-co-FMA) (entrées 1, 2 et 3 Tableau II. 1).

Les polymères ont également été caractérisés par RMN <sup>1</sup>H. A titre d'exemple, le spectre RMN <sup>1</sup>H du copolymère P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) est représenté sur la Figure II. 5.

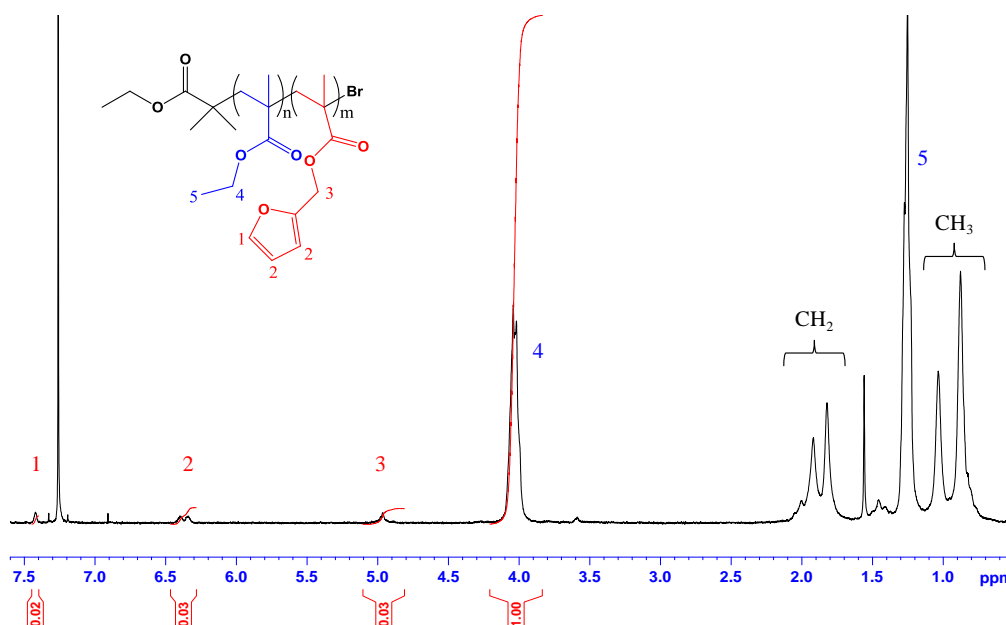


Figure II. 5 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>) du copolymère P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) (entrée 1, Tableau II. 1).

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère précipité permet d'identifier sans ambiguïté les protons de l'unité FMA à  $\delta_3 = 4,97$  ppm ;  $\delta_2 = 6,35$  ppm ;  $\delta_1 = 7,43$  ppm, ainsi que les résonances des protons de l'unité EMA à  $\delta_4 = 4,05$  ppm ce qui permet d'en déduire la composition en EMA/FMA égale à 97/3. De plus, le rapport entre les protons  $\text{H}_1$  et  $\text{H}_3$  du cycle furane se retrouve inchangé et est égal à 1/2 caractéristique de la non présence de réaction de transfert.

Ayant montré que les copolymères à faible composition de FMA donnaient de meilleurs résultats, nous nous sommes focalisés sur ce type de structure pour la suite du travail.

## II.2. Synthèse de copolymères à base de 4-furfuryloxyméthylstyrène par ATRP

De manière à étendre l'étude de la réaction de Diels-Alder qui sera abordée dans le chapitre III, nous nous sommes intéressés à la famille des monomères styréniques. Pour cela, nous avons étudié la copolymérisation du 4-furfuryloxyméthylstyrène (FS) avec le styrène. Dans un premier temps, nous avons réalisé la synthèse de ce monomère.

### II.2.1. Synthèse et caractérisation du monomère 4-furfuryloxyméthylstyrène

La synthèse du 4-furfuryloxyméthylstyrène a été réalisée en mettant en œuvre une réaction d'éthérisation (Schéma II. 7) entre le para-chlorométhylstyrène et l'alcool furfurylique selon le protocole décrit par Goussé *et al.*<sup>[42]</sup>

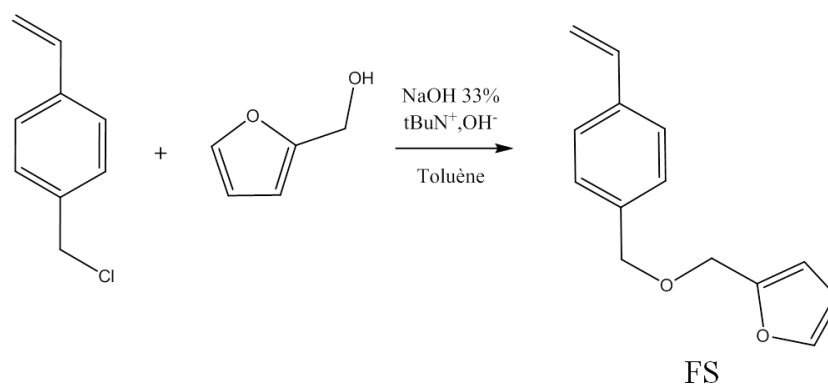


Schéma II. 7 : Synthèse du monomère 4-furfuryloxyméthylstyrène (FS).



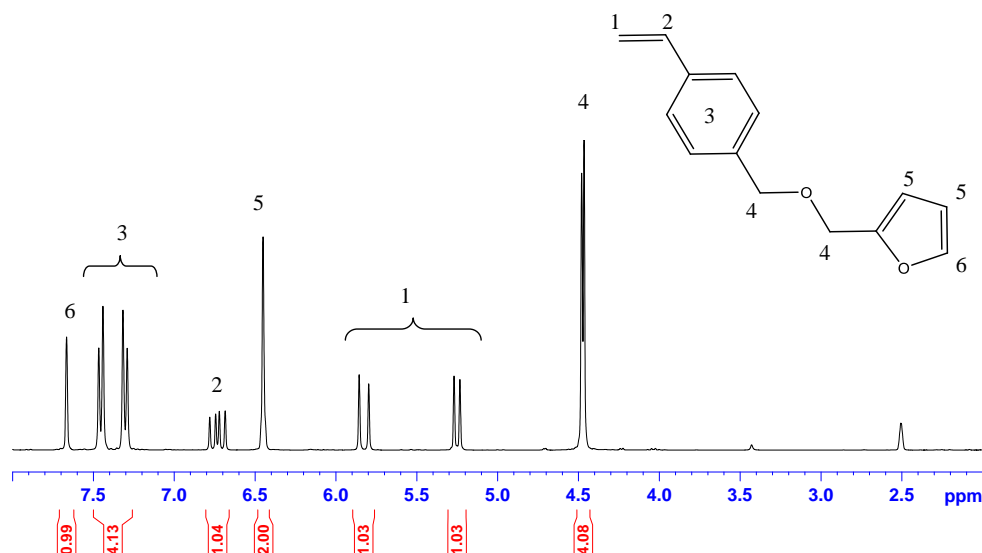


Figure II. 6 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (DMSO-d<sub>6</sub>) du monomère 4-furfuryloxyméthylstyrène.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du monomère FS (Figure II. 6) permet d'identifier les protons portés par le cycle furane à  $\delta_6 = 7,65$  ppm et  $\delta_5 = 6,45$  ppm ainsi que les résonances des protons aromatiques ( $\delta_3 = 7,3$  ppm et 7,45 ppm) et vinyliques ( $\delta_2 = 6,75$  ppm ;  $\delta_1 = 5,25$  ppm et 5,8 ppm) du styrène et le signal observé à  $\delta_4 = 4,5$  ppm correspondant aux protons -CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-.

## II.2.2. Copolymérisation du FS et du styrène

L'objectif est ici de préparer des copolymères statistiques parfaitement définis P(St-co-FS) par ATRP, ce qui jusqu'à présent n'avait pas été décrit dans la littérature puisque Goussé *et al.*<sup>[42]</sup> ont uniquement synthétisé des copolymères statistiques P(St-co-FS) par polymérisation radicalaire classique.

La copolymérisation par ATRP du FS et du styrène a été réalisée suivant le même protocole décrit dans le cas de la copolymérisation du FMA. Ainsi, la copolymérisation du FS avec le styrène (St) est conduite à 110 °C en présence du 2-bromoisobutyrate de benzyle (BBI) préalablement synthétisé et du système catalytique CuBr/PMDETA, système courant pour la polymérisation du styrène et de ses dérivés<sup>[26]</sup> (Schéma II. 8). De manière à s'affranchir de tout problème lié aux éventuelles réactions secondaires des cycles furanes (cf étude précédente, II.1.), nous avons travaillé avec des rapports molaires St/FS égaux à 95/5.

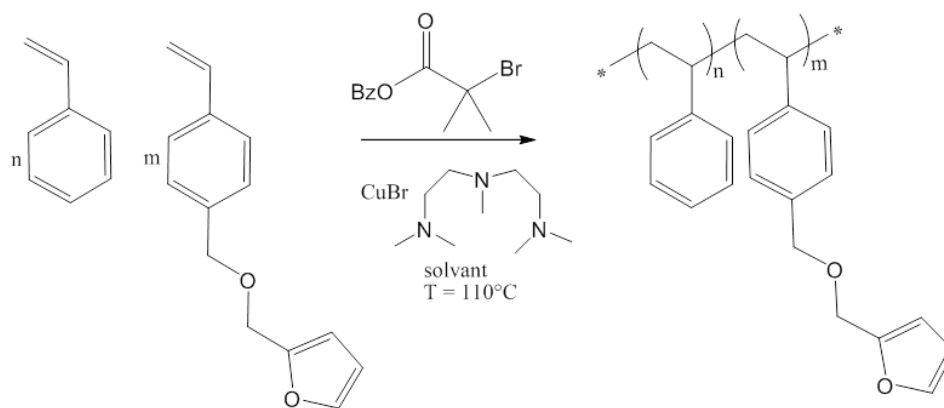


Schéma II. 8 : Synthèse de copolymères statistiques P(St-co-FS) par ATRP.

Tableau II. 2 : ATRP du FS et du styrène avec le système catalytique CuBr/PMDETA.

Entrée	[St] <sub>f</sub> /[FS] <sub>f</sub> <sup>a)</sup>	Solvant	Temps (h)	$\tau_{\text{tot}}$ <sup>a)</sup> (%)	$M_{n(\text{SEC})}$ <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$M_{n(\text{th})}$ <sup>c)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p$ <sup>b)</sup>
1	95,5/4,5	-	6	100	18400	11120	1,50
2	94,9/5,1	Toluène	24	33	3500	3800	1,04
3	95,5/4,5	Anisole	24	67	9900	7500	1,13

Conditions : [monomères]<sub>0</sub>/[BBr]<sub>0</sub>/[CuBr]<sub>0</sub>/[PMDETA]<sub>0</sub> = 100/1/1/1; solvant (50 % v/v)

<sup>a)</sup> Composition et taux de conversion déterminés par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>b)</sup> déterminés par SEC, étalonnage PS ;

<sup>c)</sup>  $M_{n(\text{th})} = M_{\text{BBI}} + M_{\text{St}} \times x \times \tau_{\text{St}} + M_{\text{FS}} \times y \times \tau_{\text{FS}}$  où x et y sont les compositions initiales du Styrène et du FS respectivement,  $\tau_{\text{St}}$  et  $\tau_{\text{FS}}$  représentent les conversions du styrène et FS respectivement.

A une température de 110°C, la polymérisation par ATRP en masse conduit à un copolymère avec une conversion de 100 % au bout de 6 heures (entrée 1, Tableau II. 2). Cependant, la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (18400 g.mol<sup>-1</sup>) est supérieure à la masse molaire moyenne en nombre théorique (11200 g.mol<sup>-1</sup>) et l'indice de polymolécularité est élevé ( $I_p = 1,50$ ). De manière à améliorer le contrôle de la polymérisation, la polymérisation a été effectuée en solution notamment en présence de toluène (entrée 2, Tableau II. 2). A la même température, les masses molaires expérimentale et théorique montrent une bonne cohérence et l'indice de polymolécularité est nettement amélioré ( $I_p = 1,04$ ). En revanche, la conversion totale n'atteint que 33 % au bout de 24 heures. La même polymérisation a ensuite été réalisée dans un solvant plus polaire, l'anisole, (entrée 3, Tableau II. 2). Les résultats obtenus à l'issue de la polymérisation montrent une augmentation de la conversion ( $\tau_{\text{tot}} = 67$  %) tout en conservant un indice de polymolécularité faible ( $I_p = 1,13$ ).

De cette étude, nous avons conservé les conditions de l'entrée 3 du Tableau II. 2. La cinétique de copolymérisation par ATRP du FS avec le styrène a ensuite été vérifiée dans ces conditions.

La copolymérisation du FS et du styrène a donc été menée avec un rapport molaire  $[St]_0/[FS]_0/[BBI]_0/[CuBr]_0/[PMDETA]_0 = 95/5/1/1/1$ .

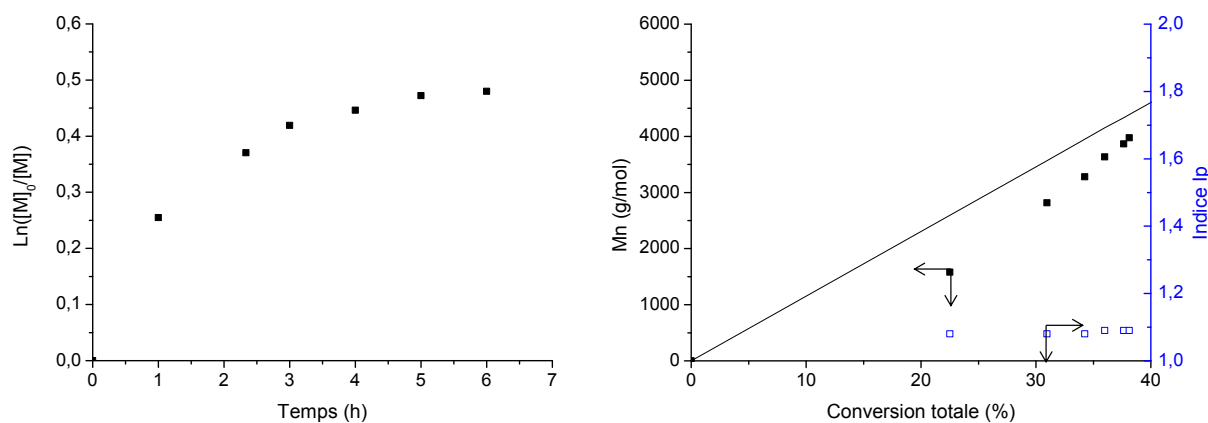


Figure II. 7 : Etude cinétique, évolution des masses molaires et de l'indice  $I_p$  lors de l'ATRP du FS avec le styrène.

L'étude cinétique (Figure II. 7) montre que la polymérisation est très rapide dès les premiers instants avant de ralentir pour atteindre une conversion totale de 47 % après 24 heures, traduisant une baisse de la concentration en radicaux au cours du temps. L'évolution des masses molaires en fonction de la conversion représentée sur la Figure II. 7 montrent que celles-ci augmentent linéairement avec la conversion. Cependant, les masses molaires expérimentales restent inférieures aux masses molaires théoriques. Par ailleurs, les indices de polymolécularité des polymères obtenus sont relativement faibles et compris entre 1,05 et 1,10.

Sur le spectre RMN  $^1H$  (Figure II. 8) représentant le copolymère  $P(St_{95,5-co-FS_{4,5}})$ , un des signaux caractéristiques des protons portés par le cycle furane est observé à 7,54 ppm. Les signaux des protons  $H_2$  du cycle furane ne sont pas visibles dans la mesure où ils se confondent avec ceux des protons aromatiques. Le signal caractéristique des protons  $-CH_2-O-CH_2-$  (4 protons) est, quant à lui, observé à 4,32 ppm et permet de vérifier que le cycle furane n'est pas altéré ( $H_1/H_4 = 4/1$  en terme de valeur d'intégration).

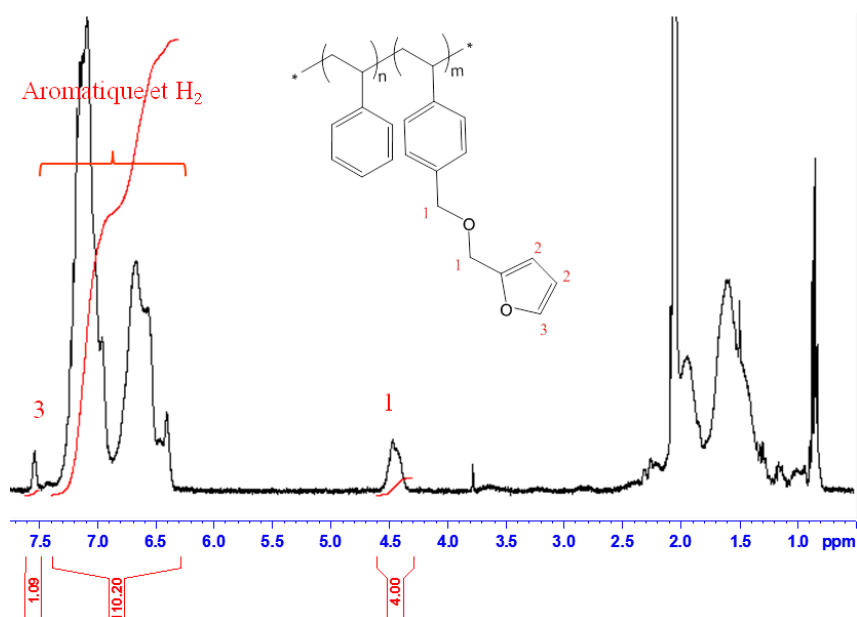


Figure II. 8 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (Acétone-d<sub>6</sub>) du copolymère P(St<sub>95,5</sub>-co-FS<sub>4,5</sub>) (entrée 3, Tableau II. 2).

## Conclusion

En conclusion, la polymérisation radicalaire par transfert d'atome s'est avérée être une méthode efficace pour obtenir des copolymères intégrant des fonctions réactives de type furane. De plus, l'analyse par RMN <sup>1</sup>H de ces copolymères a montré que la fonction furane n'était pas altérée chimiquement durant le processus de polymérisation.

Dans un premier temps, nous avons synthétisé des copolymères statistiques parfaitement définis P(EMA-co-FMA). La caractérisation de ces copolymères par RMN a permis d'en déduire aisément la composition en EMA et FMA. Quelque soit cette composition, les cinétiques de polymérisation sont du premier ordre. En revanche, la conversion totale diminue en fonction du taux croissant en FMA et s'accompagne d'une augmentation des indices de polymolécularité ce qui pourrait être caractéristique de la présence de réactions irréversibles.

Concernant les copolymères styréniques, nous sommes également parvenus à synthétiser par ATRP des copolymères à base de 4-furfuryloxyméthylstyrène parfaitement définis.

Ces copolymères seront exploités au cours du chapitre suivant pour étudier la réaction de Diels-Alder en présence de composés porteurs de groupements maléimides puis pour élaborer des matériaux réticulés.

## Références bibliographiques

- [1] M. Szwarc, *Nature* **1956**, *178*, 1168.
- [2] T. Higashimura, O. Kishiro, *Polymer Journal* **1977**, *9*, 87.
- [3] D. Takeuchi, A. Inoue, F. Ishimaru, K. Osakada, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6339.
- [4] S. Hilf, A. F. M. Kilbinger, *Nature Chemistry* **2009**, *1*, 537.
- [5] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2007**, *32*, 93.
- [6] J.-S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614.
- [7] A. Favier, M.-T. Charreyre, *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 653.
- [8] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 3661.
- [9] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer International* **2011**, *60*, 9.
- [10] K. Matyjaszewski, "Controlled Radical Polymerization", American Chemical Society, 1998, p. 500.
- [11] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721.
- [12] D. Curran, *Synthesis* **1988**, 489.
- [13] M. S. Kharasch, E. V. Jensen, W. H. Urry, *Science* **1945**, *102*, 128.
- [14] K. Matyjaszewski, J. Xia, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 2921.
- [15] M. Kamigaito, T. Ando, M. Sawamoto, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 3689.
- [16] C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8576.
- [17] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4507.
- [18] P. Lecomte, I. Drapier, P. Dubois, P. Teyssié, R. Jérôme, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7631.
- [19] G. Moineau, C. Granel, P. Dubois, R. Jérôme, P. Teyssié, *Macromolecules* **1998**, *31*, 542.
- [20] S. H. Chan, L. S. M. Lam, C. W. Tse, K. Y. K. Man, W. T. Wong, A. B. Djurišić, W. K. Chan, *Macromolecules* **2003**, *36*, 5482.
- [21] J. A. M. Brandts, P. van de Geijn, E. E. van Faassen, J. Boersma, G. van Koten, *Journal of Organometallic Chemistry* **1999**, *584*, 246.
- [22] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 4710.
- [23] T. Pintauer, K. Matyjaszewski, *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1155.
- [24] K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia, S. G. Gaynor, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, *199*, 2289.
- [25] N. J. Hovestad, G. van Koten, S. A. F. Bon, D. M. Haddleton, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4048.
- [26] J. Xia, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7697.
- [27] J. Xia, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5958.
- [28] N. Davidenko, D. Zaldívar, C. Peniche, R. Sastre, J. San Román, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1996**, *34*, 2759.
- [29] J. Lange, N. Davidenko, J. Rieumont, R. Sastre, *Macromolecular Theory and Simulations* **2004**, *13*, 641.
- [30] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698.
- [31] X. Chen, F. Wudl, A. K. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1802.
- [32] E. Goiti, M. B. Huglin, J. M. Rego, *Polymer* **2001**, *42*, 10187.
- [33] E. Goiti, F. Heatley, M. B. Huglin, J. M. Rego, *European Polymer Journal* **2004**, *40*, 1451.

- [34] A. A. Kavitha, A. Choudhury, N. K. Singha, *Macromolecular Symposia* **2006**, 240, 232.
- [35] A. A. Kavitha, N. K. Singha, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 4441.
- [36] A. A. Kavitha, N. K. Singha, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, 1, 1427.
- [37] A. A. Kavitha, N. K. Singha, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, 208, 2569.
- [38] J. Lange, A. E. Lozano, I. García-Yoldi, *Macromolecular Theory and Simulations* **2012**, 21, 241.
- [39] M. Fineman, S. D. Ross, *Journal of Polymer Science* **1950**, 5, 259.
- [40] J. P. Kennedy, T. Kelen, F. Tüdös, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1975**, 13, 2277.
- [41] T. Kelen, F. Tüdös, B. Turcsányi, J. P. Kennedy, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition* **1977**, 15, 3047.
- [42] C. Goussé, A. Gandini, P. Hodge, *Macromolecules* **1998**, 31, 314.





# Chapitre III :

Elaboration de matériaux polymères  
réticulés réversibles par la réaction de  
Diels-Alder



## Table des matières

<b>I. Etude de la réaction de Diels-Alder .....</b>	<b>79</b>
I.1. Réactions modèles .....	80
I.2. Réversibilité des systèmes modèles .....	85
I.3. Réaction de Diels-Alder appliquée aux copolymères .....	87
<b>II. Elaboration des matériaux réticulés .....</b>	<b>90</b>
II.1. Propriétés thermiques des matériaux précurseurs .....	91
II.2. Synthèses et propriétés des matériaux réticulés .....	92
II.2.1. Influence de la réticulation sur la transition vitreuse .....	93
II.2.2. Taux de gonflement .....	95
II.3. Les propriétés viscoélastiques à l'état fondu .....	96
<b>III. Réversibilité de la réaction de Diels-Alder .....</b>	<b>97</b>
III.1. Mise en évidence de la rétroDiels-Alder .....	98
III.1.1. Caractérisation par DSC .....	98
III.1.2. Utilisation d'une molécule piège .....	99
III.2. Mise en évidence du caractère autoréparant du système .....	102
<b>Conclusion .....</b>	<b>103</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>105</b>



Dans ce chapitre, les copolymères à base de FMA et de FS précédemment synthétisés vont être engagés dans des réactions de Diels-Alder d'une part, avec une molécule modèle intégrant une fonction maléimide et d'autre part, en tant que précurseur de matériaux réticulés en présence d'une molécule bifonctionnelle, un bismaléimide. En effet, l'objectif de cette partie est d'élaborer une gamme de matériaux réticulés de manière réversible comportant différents taux de réticulation et parfaitement caractérisés.

Après une étude de la réactivité de molécules modèles intégrant une fonction furane et une fonction maléimide, nous présenterons nos travaux sur les polymères à base de FMA et de FS tout d'abord en présence d'un monomaléimide. L'idée de ce travail préliminaire est de créer un système plus simple que les matériaux polymères réticulés mais équivalent en terme de fonctions réactives afin d'apporter une meilleure compréhension du comportement des copolymères lors des réactions de Diels-Alder (DA) et de rétroDiels-Alder (rDA). Ensuite, nous exploiterons les réactions de Diels-Alder entre les copolymères à base de FMA et un bismaléimide dans l'optique d'élaborer les matériaux réticulés dont le comportement mécanique sera étudié dans le chapitre IV. Nous poursuivrons cette partie par une étude de la réversibilité de la réaction de Diels-Alder accompagnée d'une étude du comportement thermomécanique à l'état fondu des matériaux.

## **I. Etude de la réaction de Diels-Alder**

Dans un premier temps, nous avons étudié la réaction de DA sur des molécules simples intégrant une fonction furane : le 2-méthylfurane et le 3-(furan-2-yl)propanoate et des molécules dotées de fonction(s) maléimide(s), le *N*-phénylmaléimide ou le *N*-éthylmaléimide et le 1,1'-(méthylènedi-1,4-phénylène)bismaléimide (Schéma III. 1). L'intérêt premier de ces réactions modèles est de déterminer les paramètres optimum de la réaction de DA et surtout de mieux appréhender les réactions de DA et rDA sur des systèmes plus complexes impliquant des (co)polymères que nous étudierons dans la suite de cette partie.

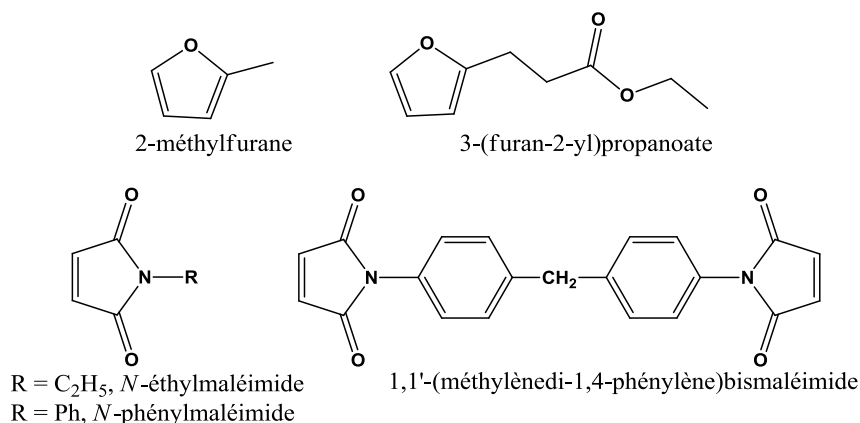


Schéma III. 1 : Structures des furanes et des maléimides.

Par ailleurs, l'utilisation de telles molécules offre la possibilité d'étudier l'effet des substituants sur la formation des cycloadduits. En effet, en fonction des substituants portés par les diènes ou les diénophiles, la réaction de DA peut conduire à deux stéréoisomères : le composé endo et le composé exo (Schéma III. 2). De manière générale, l'orientation endo prédomine sur l'orientation exo. Le produit endo est en effet le produit formé sous contrôle cinétique alors que le composé exo est le produit formé sous contrôle thermodynamique.

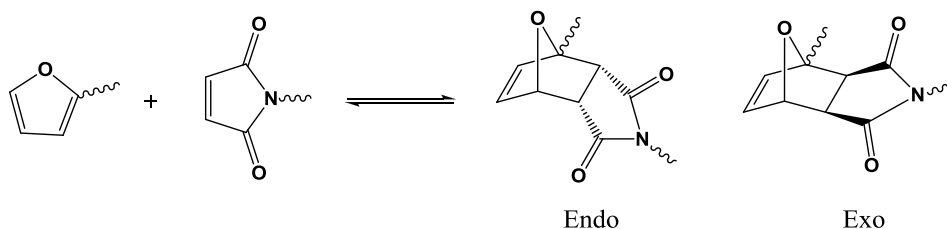


Schéma III. 2 : Réaction de DA et de rDA entre un cycle furane et un cycle maléimide substitués.

L'intérêt premier de ces réactions modèles est de déterminer les paramètres optimum de la réaction de DA et surtout de mieux appréhender les réactions de DA et rDA sur des systèmes impliquant des (co)polymères que nous étudierons dans la suite de cette partie, la caractérisation de molécules étant plus simple que celle des polymères.

### I.1. Réactions modèles

La première étude a consisté à comparer la réactivité du 2-méthylfuran en présence du *N*-phénylmaléimide (M) et du 1,1'-(méthylènedi-1,4-phénylène)bismaléimide (BM)

(Schéma III. 3). Ce diène a été choisi en raison de sa remarquable réactivité vis-à-vis de diénophiles lors de réactions de DA mais surtout en raison de son rôle tenu dans l'étude de la réversibilité des systèmes réticulés que nous aborderons par la suite. Les réactions de DA entre le 2-méthylfurane et le monomaléimide et le bismaléimide ont été réalisées en parallèle dans un minimum de dichlorométhane à 25°C et au reflux<sup>[1]</sup> et ont été suivies par chromatographie sur couche mince.

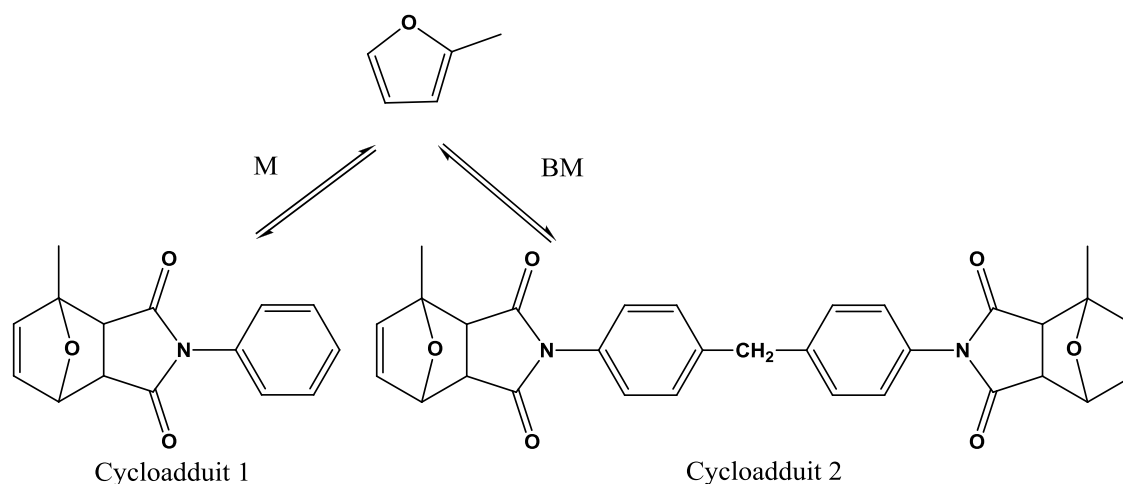


Schéma III. 3 : Réactions de DA entre le 2-méthylfurane et le *N*-phénylmaléimide et 1,1'-(méthylène-1,4-phénylène)bismaléimide.

Les rendements massiques des différents cycloadduits obtenus après précipitation dans l'éther diéthylique sont reportés dans le Tableau III. 1. Il apparaît clairement que, quelque soit la nature du maléimide (entrées 1 et 3, Tableau III. 1), la réaction de DA est très lente et incomplète à température ambiante au vue du faible rendement atteint après 72 heures de réaction. En revanche, les rendements calculés à l'issue des réactions de DA réalisées à reflux sont supérieurs à 98% (entrées 2 et 4, Tableau III. 1).

Tableau III. 1 : Rendements des réactions de DA à 25°C et à reflux entre le méthylfurane et le diénophile.

Entrée	Diénophile	T (°C)	Temps (h)	Rendement <sup>a)</sup> (%)
1	M	25	72	44
2	M	Reflux	24	>98
3	BM	25	72	39
4	BM	Reflux	48	>98

<sup>a)</sup> Rendement massique obtenu après précipitation du cycloadduit

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du cycloadduit obtenu entre le 2-méthylfurane et le *N*-phénylmaléimide (entrée 2, Tableau III. 1) est représenté sur la Figure III. 1.

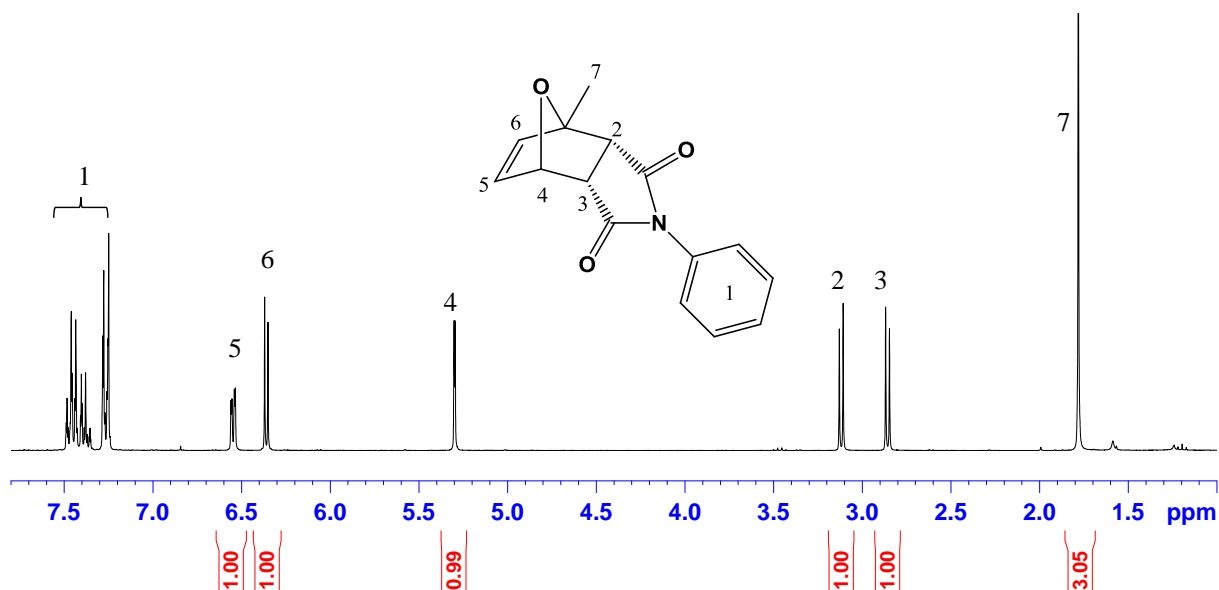


Figure III. 1 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du cycloadduit 1 (entrée 2, Tableau III. 1).

L'analyse du spectre RMN  $^1\text{H}$  du cycloadduit 1 précipité (Figure III. 1) révèle clairement la présence d'un seul stéréoisomère identifié comme étant le cycloadduit endo en raison des signaux uniques observés à 2,86 ppm ( $\text{H}_3$ ) et 3,12 ppm ( $\text{H}_2$ ) ainsi qu'à 6,38 ppm ( $\text{H}_6$ ) et 6,57 ppm ( $\text{H}_5$ ). Les résonnances du proton  $\text{H}_4$  et des protons portés par le groupement méthyle ( $\text{H}_7$ ) sont identifiées à 5,32 ppm et 1,79 ppm respectivement. Enfin, les protons aromatiques résonnent dans la zone 7,3-7,5 ppm.

En raison d'une structure similaire symétrique du BM, le spectre RMN  $^1\text{H}$  du cycloadduit 2 obtenu à partir de la réaction de DA entre le 2-méthylfurane et le BM (non présenté) est similaire au spectre RMN  $^1\text{H}$  du cycloadduit 1 à la différence près qu'il présente un signal supplémentaire à 4,02 ppm correspondant aux protons du  $\text{CH}_2$  entre les deux cycles aromatiques.

Le cycloadduit 1, formé entre le 2-méthylfurane et le *N*-phénylmaléimide, a également été étudié par spectroscopie Infrarouge (Figure III. 2). L'analyse IR du cycloadduit présente les bandes de vibrations caractéristiques des liaisons  $\text{C}=\text{O}$  et  $\text{C}-\text{N}$  respectivement à  $1712\text{ cm}^{-1}$ ,  $1390\text{ cm}^{-1}$ , de la liaison  $\text{C}-\text{O}$  à  $1090\text{ cm}^{-1}$  ainsi que les bandes à  $1501\text{ cm}^{-1}$  et  $1012\text{ cm}^{-1}$  du cycloadduit. Par ailleurs, notons que la bande caractéristique de la liaison  $\text{C}=\text{C}$  vers  $1636\text{ cm}^{-1}$  n'est pas visible sur le spectre IR.



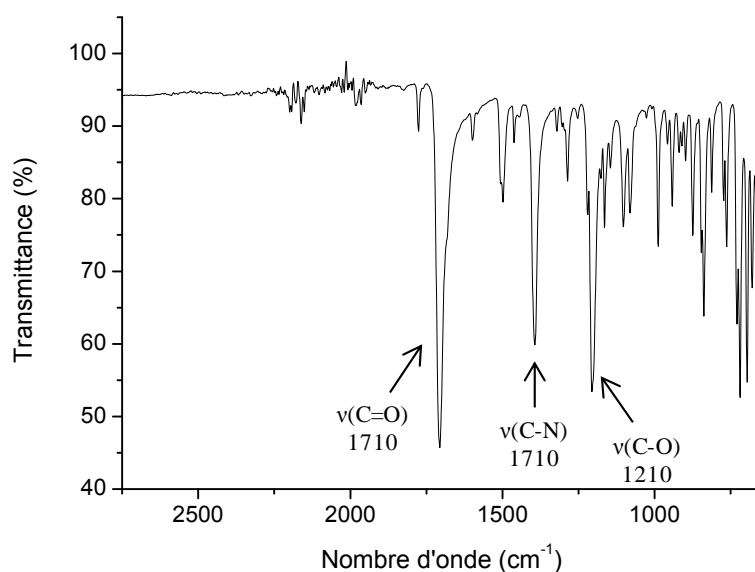


Figure III. 2 : Spectre IR du cycloadduit 1 (entrée 2, Tableau III. 1).

La seconde étude a consisté à étudier la réaction de DA à partir du 3-(furan-2-yl)propanoate et du *N*-éthylmaléimide. Compte tenu des résultats obtenus précédemment, la réaction a uniquement été étudiée à reflux (Schéma III. 4).

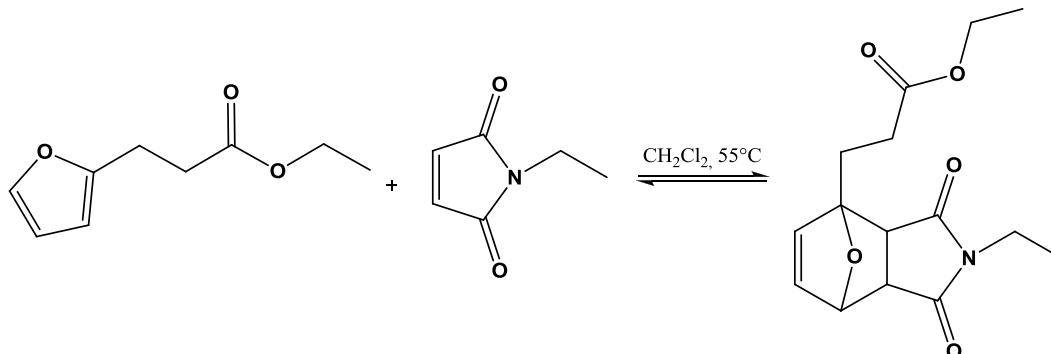


Schéma III. 4 : Réaction de DA entre le 3-(furan-2-yl)propanoate et le *N*-éthylmaléimide.

Après 24 heures de réaction à reflux, le cycloadduit résultant est purifié par chromatographie sur colonne (mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle : 1/1) et est isolé avec un rendement massique de l'ordre de 86%.

Le spectre RMN <sup>1</sup>H du cycloadduit 3 formé entre le 3-(furan-2-yl)propanoate et le *N*-éthylmaléimide (Figure III. 3) permet d'identifier clairement la présence des composés endo et exo.

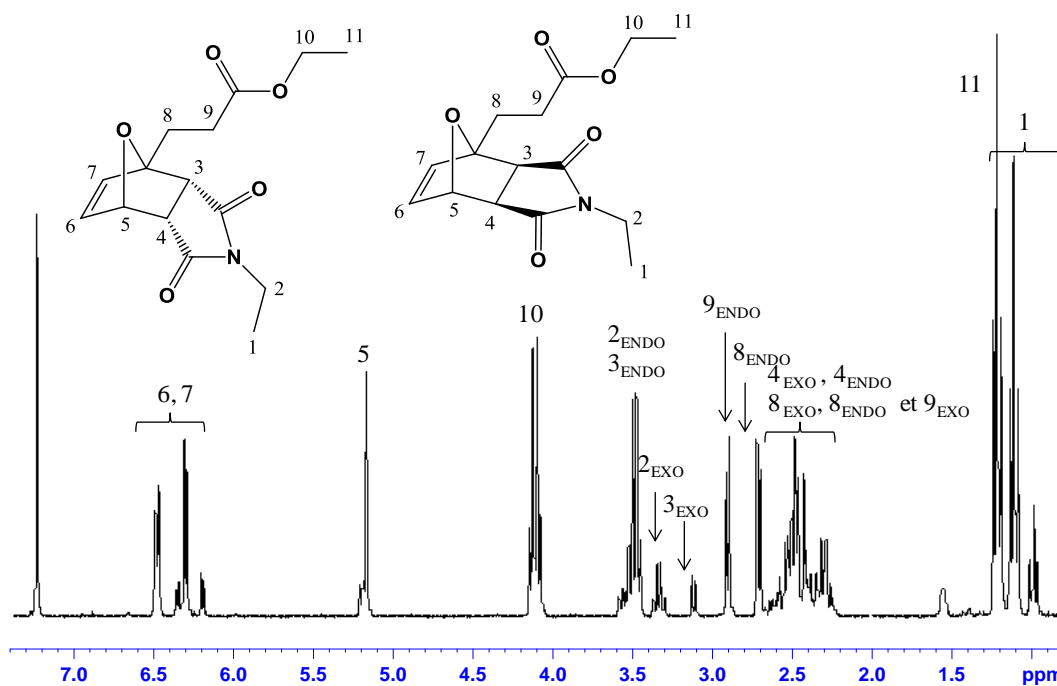


Figure III. 3 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du cycloadduit 3.

Par comparaison à l'étude précédente, les signaux caractéristiques du cycloadduit sont facilement identifiables à 5,2 ppm ( $\text{H}_5$ ) ainsi que dans la zone 6,2-6,5 ppm ( $\text{H}_6$  et  $\text{H}_7$ ). Les signaux caractéristiques des protons  $\text{H}_{10}$  sont observés à 4,2 ppm et ceux des protons  $\text{H}_{11}$  à 1,3 ppm. Afin d'attribuer les autres signaux, nous avons enregistré un spectre 2D cosy (corrélation scalaire H-H, Figure III. 4). En effet, nous observons entre autre des taches de corrélation entre les protons  $\text{H}_5$  et  $\text{H}_{3\text{ENDO}}$ ,  $\text{H}_{3\text{ENDO}}$  et  $\text{H}_{3\text{EXO}}$  et  $\text{H}_3$  et  $\text{H}_4$ . Ainsi, les protons  $\text{H}_{3\text{ENDO}}$  et  $\text{H}_{3\text{EXO}}$  sont identifiés à 3,5 ppm et 3,2 ppm, les protons  $\text{H}_{2\text{ENDO}}$  et  $\text{H}_{2\text{EXO}}$  à 3,5 ppm et 3,4 ppm et le proton  $\text{H}_4$  est confondu aux protons  $\text{H}_8$  et  $\text{H}_9$ .

Le rapport entre les deux stéréoisomères, composé endo et composé exo, est déterminé à l'aide du rapport entre les intégrations des protons  $\text{H}_{2\text{EXO}}$  à 3,4 ppm et  $\text{H}_{2\text{ENDO}} + \text{H}_{3\text{ENDO}}$  à 3,5 ppm. Le rapport (endo/exo) ainsi calculé est de 83/17.

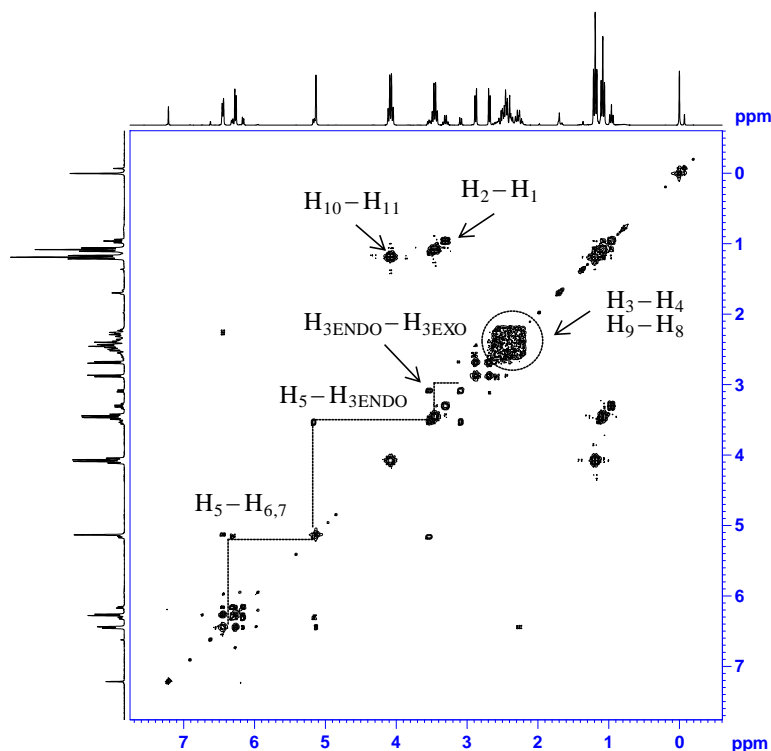


Figure III. 4 : Spectre 2D cosy ( $CDCl_3$ ) du cycloadduit 3.

Ces deux exemples illustrent donc clairement l'influence des substituants du diène sur la formation des stéréoisomères. Dans le cas de la formation des composés endo et exo, l'orientation exo peut être favorisée par une élévation de température. Jegat *et al.*<sup>[2]</sup> ont notamment constaté cette sélectivité lors de l'étude de la réaction de DA entre l'alcool furfurylique et le *N*-phénylmaléimide. A 25°C, la réaction de DA conduit à deux stéréoisomères (composé endo majoritaire) alors qu'à 140°C, la formation exo est favorisée.

## I.2. Réversibilité des systèmes modèles

La réversibilité des différentes réactions de DA abordées précédemment a été étudiée par analyse enthalpique différentielle, communément appelée DSC. Cette méthode est en effet une méthode couramment utilisée pour déterminer les transitions liées à la réaction de rétroDiels-Alder dans le cas de molécules ou de polymères.<sup>[2-5]</sup> La Figure III. 5 représente les thermogrammes du cycloadduit formé entre le 2-méthylfurane et le *N*-phénylmaléimide, du cycloadduit formé entre le 2-méthylfurane et le 1,1'-(méthylènedi-1,4-phénylène)bismaléimide et le thermogramme du cycloadduit formé entre le 3-(furan-2-yl)propanoate et le *N*-éthylmaléimide.

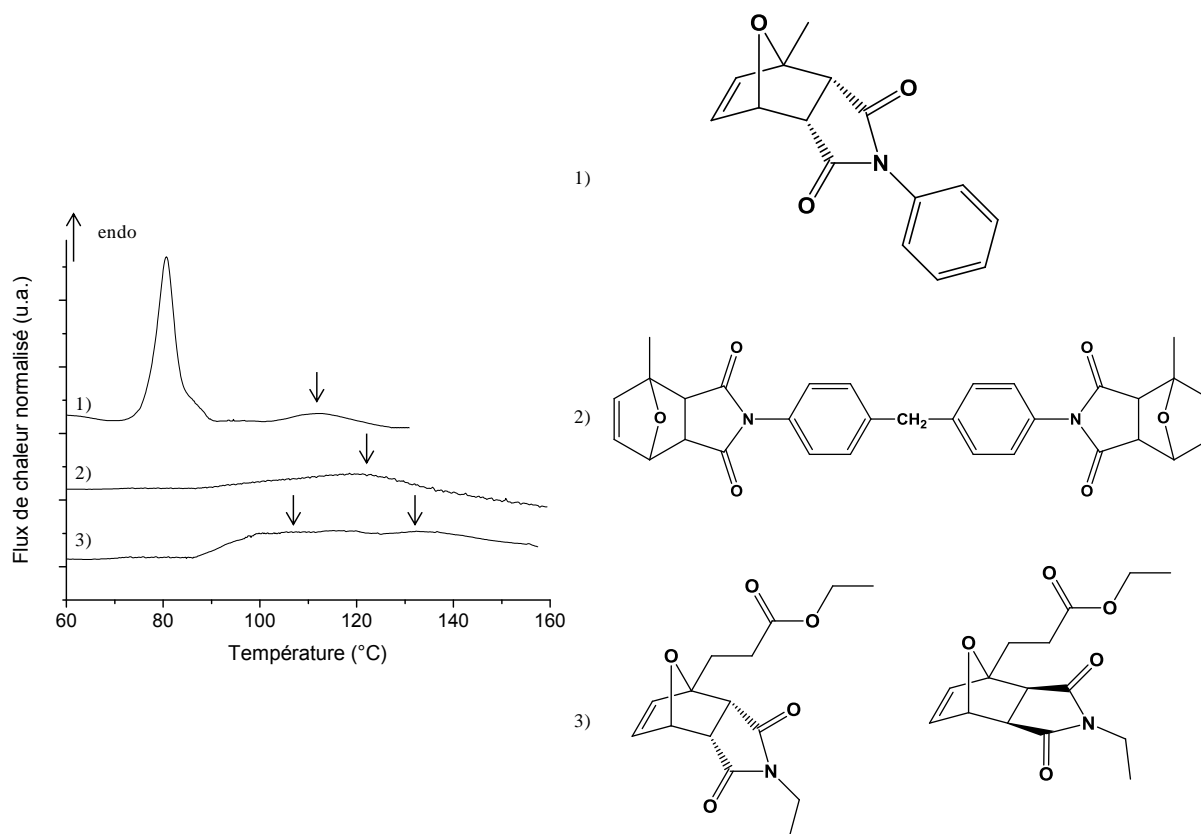


Figure III. 5 : Thermogrammes des cycloadduits 1 et 2 (entrée 2 et 4, Tableau III. 1) et du cycloadduit 3.

Concernant le thermogramme obtenu pour le cycloadduit 1 (Figure III. 5), nous observons la présence d'une première transition endothermique à 80°C correspondant à la fusion du cycloadduit formé. Une deuxième transition endothermique s'étalant de 105°C à 125°C avec un maximum du pic à 113°C est également observée et est liée à la dissociation des composés du cycloadduit soit à la réaction de rDA. En revanche, le thermogramme du cycloadduit 2 montre une transition endothermique caractéristique de la réaction de rDA entre 90°C et 140°C dont le maximum du pic est atteint à 121°C. Quant à la transition associée à la fusion, celle-ci n'est pas visible. Cela montre que le phénomène de fusion est très dépendant de la structure étudiée. Canadell *et al.*<sup>[3]</sup> a observé des comportements similaires (fusion visible ou pas selon les matériaux) sur des matériaux présentant une structure proche des cycloadduits 1 et 2. La température de rDA, ainsi déterminée, est alors de 113°C dans le cas de la réaction entre le 2-méthylfurane et le monomaléimide alors qu'elle est de 121°C dans le cas de la réaction du 2-méthylfurane en présence cette fois d'un bismaléimide.

L'analyse du thermogramme du cycloadduit 3 (Figure III. 5) révèle la présence de deux transitions endothermiques: une transition à 107°C caractéristique de la réaction de rDA du composé endo formé et une transition quasiment confondue à la précédente à 133°C,

caractéristique de la réaction de rDA du composé exo, conformément aux résultats issus des travaux de Canadell *et al.*<sup>[3]</sup> sur des structures similaires.

### I.3. Réaction de Diels-Alder appliquée aux copolymères

Dans cette partie, nous aborderons brièvement la réaction de Diels-Alder sur le P(St<sub>95,5</sub>-co-FS<sub>4,5</sub>) (M<sub>n(SEC)</sub> = 9900 g.mol<sup>-1</sup>; I<sub>p</sub> = 1,13) synthétisé précédemment (Chapitre II, II.2.2.) puis nous nous intéresserons à l'étude complète de la réaction de DA sur le copolymère P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>) (M<sub>n(SEC)</sub> = 9200 g.mol<sup>-1</sup>; I<sub>p</sub> = 1,4, Chapitre II, II.1.2.). Ajouté au travail préparatoire sur le cas de molécules organiques, l'analyse de ce copolymère en présence d'un maléimide va nous permettre d'approfondir notre compréhension sur les matériaux réticulés, formés à l'issue de la réaction de DA entre un copolymère (EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>) et un bismaléimide.

Les réactions de DA ont été conduites à 55°C entre les copolymères susmentionnés et un léger excès de *N*-éthylmaléimide (M) dans un minimum de dichlorométhane.

Nous avons choisi de nommer les copolymères fonctionnalisés comme tels : P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>)-M et P(St<sub>95,5</sub>-co-FS<sub>4,5</sub>)-M respectivement pour le cycloadduit formé à partir du P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>) et le cycloadduit formé à partir du P(St<sub>95,5</sub>-co-FS<sub>4,5</sub>) en présence du *N*-éthylmaléimide.

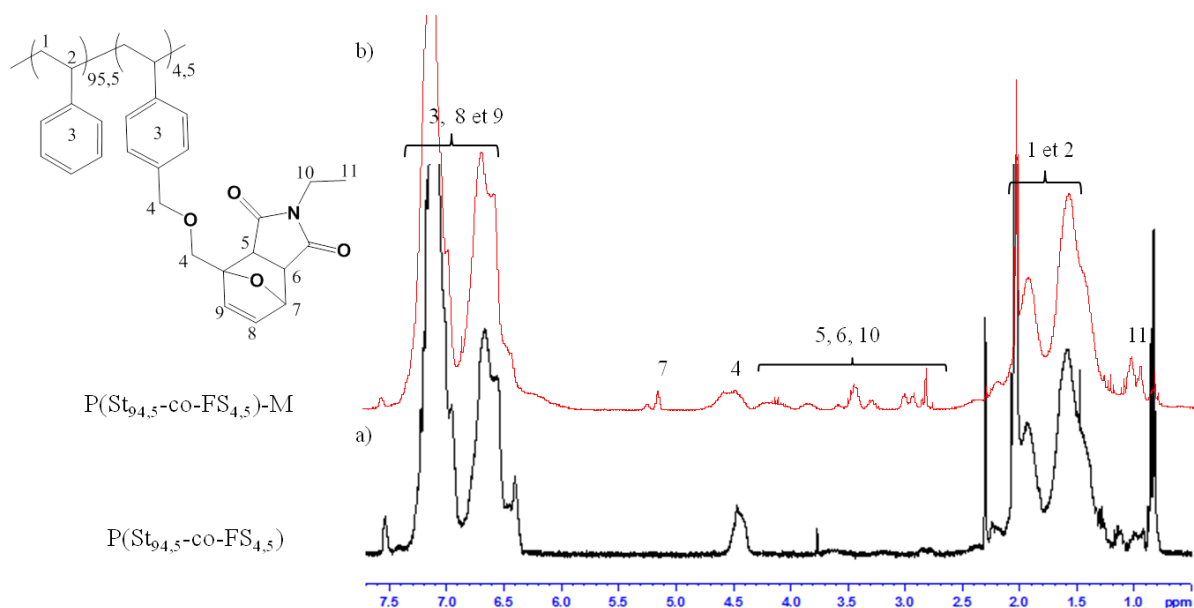


Figure III. 6 : Spectres RMN <sup>1</sup>H a) du copolymère P(St<sub>94,5</sub>-co-FS<sub>4,5</sub>) et b) du cycloadduit P(St<sub>94,5</sub>-co-FS<sub>4,5</sub>)-M.

Concernant la réaction de DA entre le P(St<sub>95,5-co</sub>-FS<sub>4,5</sub>) et le *N*-éthylmaléimide, le copolymère fonctionnalisé P(St<sub>95,5-co</sub>-FS<sub>4,5</sub>)-M est obtenu avec une conversion de 83% après 48 heures. La Figure III. 6 représente le spectre RMN <sup>1</sup>H du P(St<sub>95,5-co</sub>-FS<sub>4,5</sub>)-M où il apparaît que tous les cycles furanes du copolymère n'ont pas réagi puisqu'une légère trace demeure à 7,6 ppm. Cependant, nous pouvons également noter l'apparition de nouveaux signaux identifiés dans la zone 2,7-4,3 ppm (H<sub>5,6,7</sub>), à 1 ppm (H<sub>11</sub>) correspondant au cycloadduit formé. Les protons H<sub>8</sub> et H<sub>9</sub> sont difficilement identifiables car ils sont confondus avec les protons aromatiques des styrènes.

Ensuite, nous nous sommes focalisés sur les matériaux à base de FMA. Ainsi, le suivi de la réaction de DA à partir du P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) (rapport furane/maléimide : 1/2), a été étudié par spectroscopie UV-visible<sup>[7-9]</sup> et a consisté plus particulièrement à suivre en fonction du temps, l'évolution de l'intensité de la bande d'absorption caractéristique des chromophores C=C ( $\pi\pi^*$ ) et C=O ( $n\pi^*$ ) du *N*-éthylmaléimide, centrée sur 320 nm. Les spectres UV-visibles enregistrés à différents temps sont reportés sur la Figure III. 7(a). La progression de la réaction de DA associée à la consommation du maléimide se traduit par une diminution de l'intensité de l'absorbance de la bande autour de 320 nm. L'évolution en fonction du temps (Figure III. 7(b)) montre l'apparition d'un plateau après 36 heures attribué à la fin de réaction de DA. Après 48 heures de réaction, l'intensité de la bande d'absorbance, initialement de 0,25, est passée à 0,11 ce qui confirme que la réaction de DA est totale.

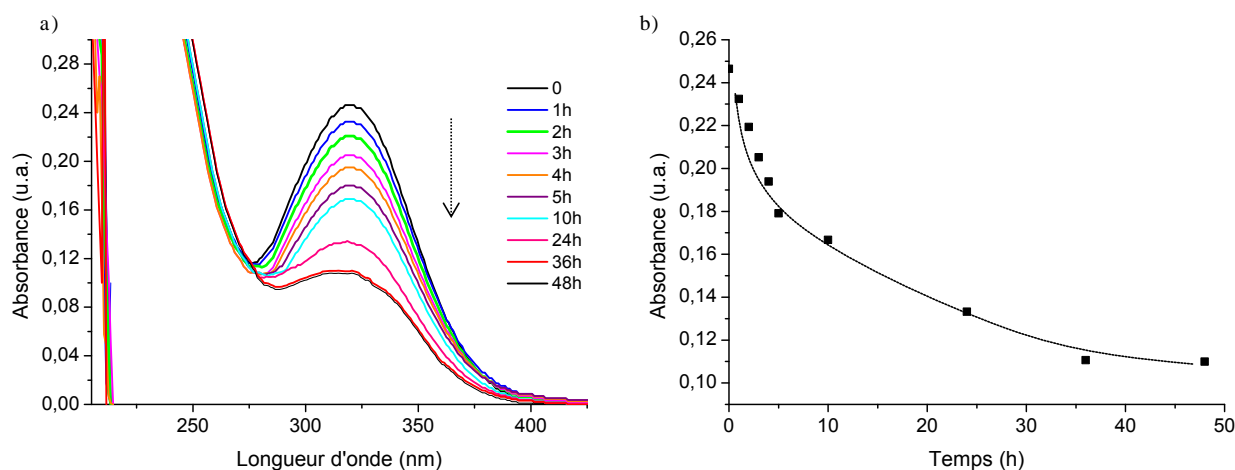


Figure III. 7 : a) Superposition des spectres UV enregistrés au cours de la réaction de DA entre le P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) et le *N*-éthylmaléimide dans le dichlorométhane et b) évolution de l'absorbance à 320 nm en fonction du temps.

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère fonctionnalisé  $\text{P}(\text{EMA}_{97\text{-}co}\text{-FMA}_3)\text{-M}$  obtenu après précipitation dans le méthanol, est représenté sur la Figure III. 8 (spectre b) et montre la présence des composés endo et exo conformément à ce que nous avons vu précédemment dans le cas du 3-(furan-2-yl)propanoate.

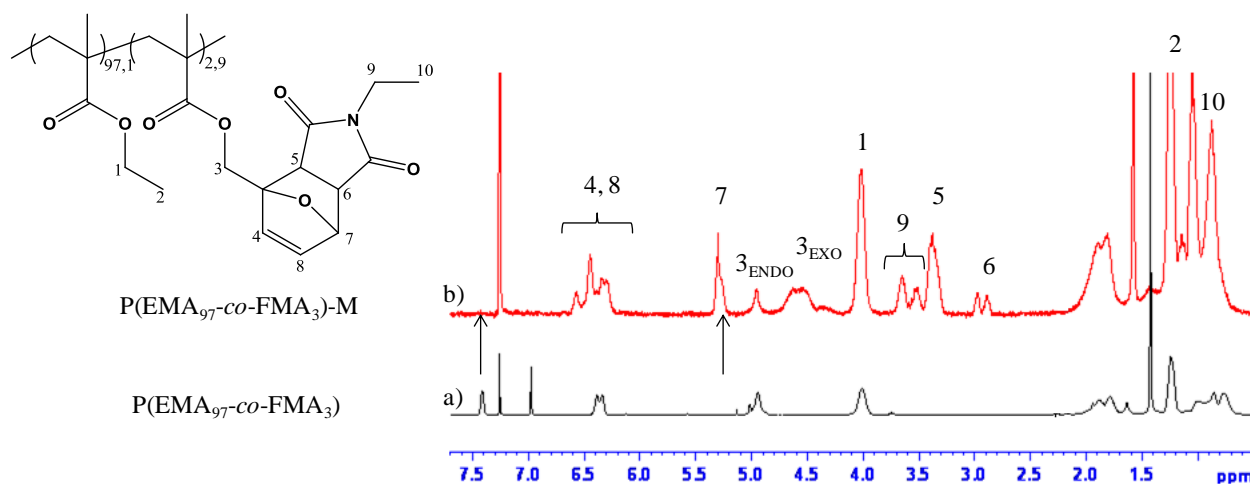


Figure III. 8 : Comparaison des spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) a) du  $\text{P}(\text{EMA}_{97\text{-}co}\text{-FMA}_{2,9})$  et b) du cycloadduit  $\text{P}(\text{EMA}_{97,1}\text{-co-FMA}_{2,9})\text{-M}$ .

En comparant avec le spectre du copolymère précurseur  $\text{P}(\text{EMA}_{97\text{-}co}\text{-FMA}_3)$  (spectre a), nous observons la disparition totale du signal caractéristique du cycle furane à 7,4 ppm. Nous observons également l'apparition des protons du cycloadduit  $\text{H}_7$  et  $\text{H}_{4,8}$  vers 7,3 ppm et 6,2-6,6 ppm respectivement. De plus, les pics caractéristiques de l'unité EMA sont observés à 4,0 ppm ( $\text{H}_1$ ) et 1,3 ppm ( $\text{H}_2$ ) ainsi que les signaux caractéristiques du cycloadduit à 1,1 ppm ( $\text{H}_{10}$ ) et 3,5-3,7 ppm ( $\text{H}_9$ ). Les autres protons sont quant à eux identifiés à 4,5- 4,9 ppm ( $\text{H}_{3\text{ENDO/EXO}}$ ), 3,4 ppm ( $\text{H}_5$ ) et 2,9 ppm ( $\text{H}_6$ ).

Contrairement à l'analyse par RMN  $^1\text{H}$ , la spectroscopie IR se révèle peu informative dans ce cas, et ceci en raison de l'obtention d'un spectre IR du copolymère fonctionnalisé  $\text{P}(\text{EMA}_{97\text{-}co}\text{-FMA}_3)\text{-M}$  quasiment similaire à celui du copolymère précurseur  $\text{P}(\text{EMA}_{97\text{-}co}\text{-FMA}_3)$  (spectre a, Figure III. 9). En effet, le spectre IR obtenu après réaction de DA (spectre b, Figure III. 9) présente la bande de vibration caractéristique des liaisons  $\text{C}=\text{O}$  de la fonction des unités méthacrylates composant le copolymère à  $1712\text{ cm}^{-1}$ . Nous pouvons simplement noter la présence d'un épaulement visible au niveau de la bande de vibration à  $1712\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre du cycloadduit pouvant être attribué aux liaisons  $\text{C}=\text{O}$  du cycloadduit. Cette légère

différence entre les deux spectres IR peut s'expliquer par la faible teneur des motifs furanes par conséquent des cycloadduits dans les copolymères.

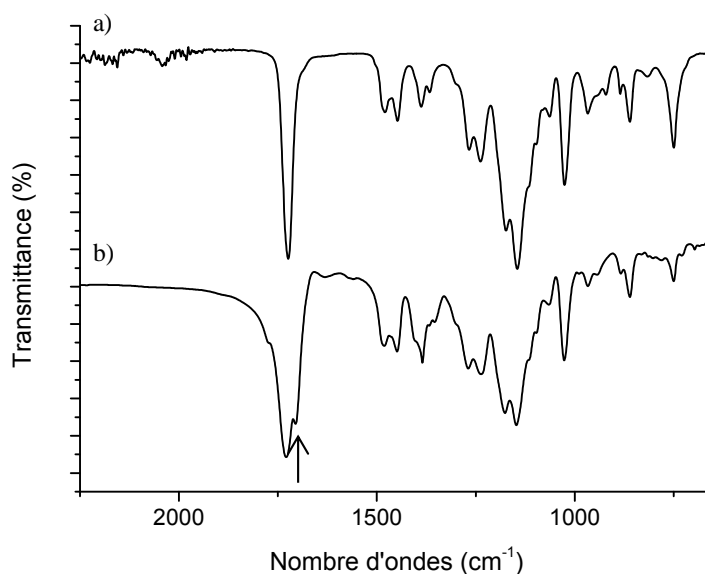


Figure III. 9 : Superposition des spectres IR du a) copolymère  $P(EMA_{97}\text{-co-FMA}_3)$  et b) du cycloadduit  $P(EMA_{97}\text{-co-FMA}_3)\text{-M}$ .

En s'appuyant sur les différentes études sur les molécules modèles, nous pouvons affirmer que la réaction de Diels-Alder est totale entre le copolymère  $P(EMA_{97}\text{-co-FMA}_3)$  et le *N*-éthylmaléimide. Dans ce qui suit, nous allons étudier la réaction de Diels-Alder entre un copolymère  $P(EMA\text{-co-FMA})$  et un bismaléimide.

## II. Elaboration des matériaux réticulés

L'objectif de cette partie est d'élaborer une gamme de matériaux réticulés dont les propriétés mécaniques seront étudiées ultérieurement. Pour cela, les copolymères précurseurs doivent posséder une masse molaire suffisamment importante de manière à générer de l'enchevêtrement. Ces derniers présentent toujours une faible proportion en unité FMA (proportions étudiées 97/3, 95/5 et 90/10). Dans le chapitre II, nous avons montré qu'il était possible d'élaborer des copolymères de longueur contrôlée, possédant des indices de polymolécularité proche de 1 et intégrant des motifs furanes. Plusieurs copolymères ont donc été préparés, dont les caractéristiques physicochimiques sont reportées dans le Tableau III. 2. Nous avons choisi de nommer les copolymères de l'étude en fonction de leur proportion.



Les copolymères P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) ont ensuite été exploités pour générer des matériaux réticulés en présence de 1,1'-(méthylènedi-1,4-phénylène)bismaléimide.

Tableau III. 2 : Caractéristiques des copolymères P(EMA-co-FMA).

Entrée	Copolymère	Mn <sub>(RMN)</sub> <sup>a)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	Mn <sub>(SEC)</sub> <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	Ip <sup>b)</sup>
1	P(EMA <sub>97-co</sub> -FMA <sub>3</sub> )	69400	92300	1,4
2	P(EMA <sub>95-co</sub> -FMA <sub>5</sub> )	46700	66000	1,5
3	P(EMA <sub>90-co</sub> -FMA <sub>10</sub> )	47700	72300	1,7

a) Déterminées par RMN, <sup>b)</sup> Déterminés par SEC, étalonnage PS

Dans le cadre de ce travail, nous nous intéresserons tout d'abord à l'étude des propriétés thermiques de ce copolymère puis nous regarderons l'influence du taux de FMA incorporés dans le copolymère sur ces propriétés. Finalement, nous aborderons l'étude des copolymères réticulés afin de montrer l'influence de la réticulation à la fois sur les propriétés thermiques et viscoélastiques à l'état fondu des matériaux.

### II.1. Propriétés thermiques des matériaux précurseurs

A l'issue de l'analyse thermogravimétrique (ATG) qui a permis de révéler une température de dégradation avoisinant les 250°C, les différents (co)polymères ont été étudiés par DSC (Figure III. 10). Le thermogramme du PEMA pur (Mn<sub>(SEC)</sub> = 180600 g.mol<sup>-1</sup>) a été ajouté à l'étude de manière à avoir une base de comparaison. L'analyse des thermogrammes révèle la présence d'un seul saut de capacité calorifique caractéristique de la transition vitreuse et ce, quelque soit la composition du copolymère. Concernant le thermogramme obtenu pour le PEMA pur (Figure III. 10(a)), nous pouvons noter une transition vitreuse située vers 67°C, en accord avec la valeur relatée dans la littérature qui est de l'ordre de 65°C<sup>[10]</sup>. Comme illustré dans la Figure III. 10(b) représentant l'évolution de la valeur de la température de transition vitreuse en fonction du pourcentage en FMA contenu dans le copolymère, la valeur de la Tg augmente de façon linéaire avec la composition en FMA de 67°C dans le cas du PEMA pur à 79°C dans le cas du copolymère P(EMA<sub>90-co</sub>-FMA<sub>10</sub>) attestant de l'influence de l'incorporation du FMA sur la Tg.

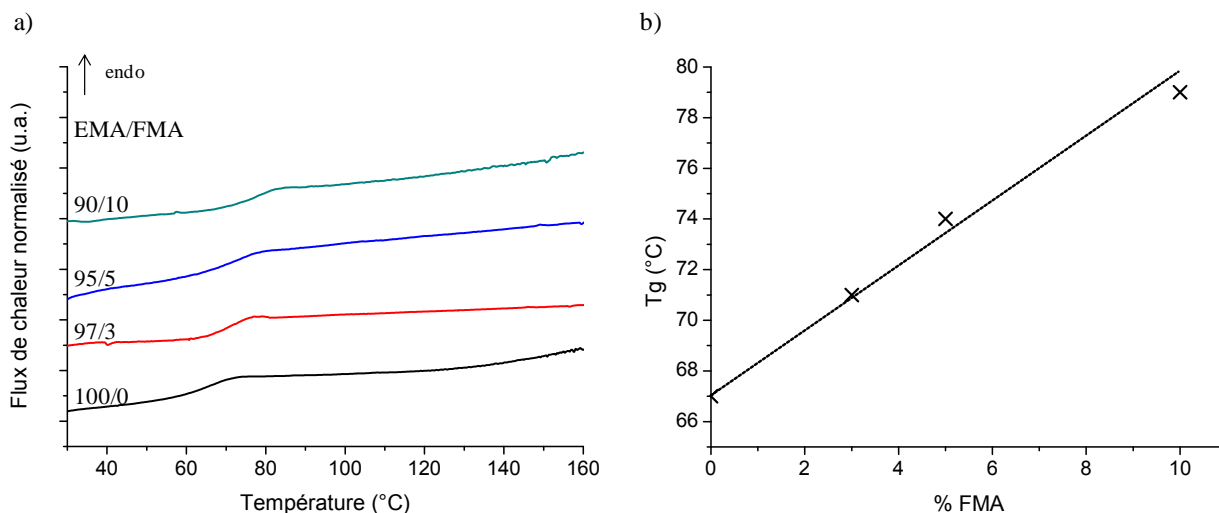


Figure III. 10 : a) Superposition des thermogrammes des (co)polymères pour les compositions en FMA : 0, 3, 5 et 10% ; b) évolution de la Tg en fonction du pourcentage de FMA contenu dans le copolymère

## II.2. Synthèses et propriétés des matériaux réticulés

Une gamme de matériaux, réticulés de 0,05 à 3%, a été préparée à partir de la réaction de Diels-Alder entre le copolymère précurseur P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) et le 1,1'-(méthylène-1,4-phénylène)bismaléimide noté BM (Figure III. 11), dans les mêmes conditions que celles définies précédemment.

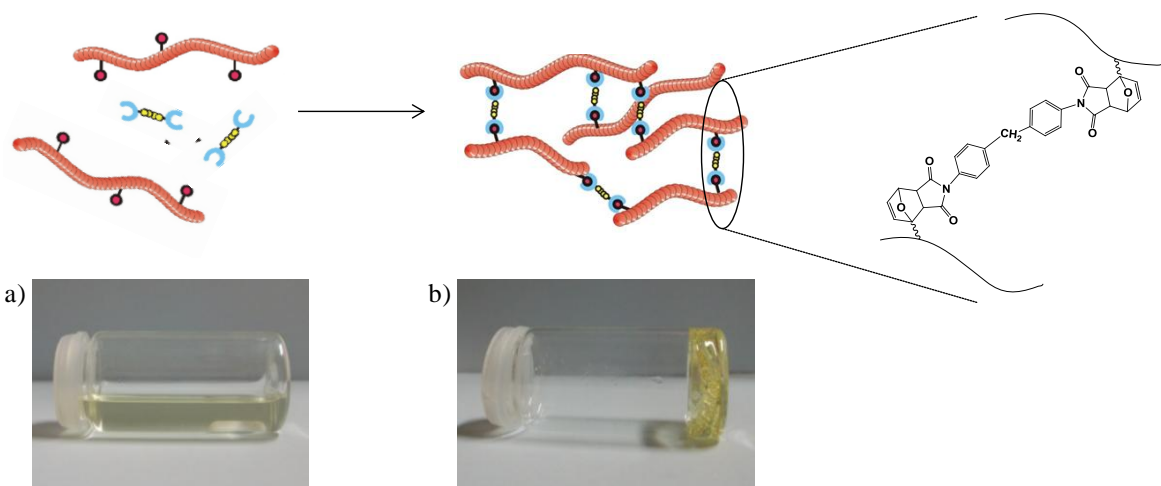


Figure III. 11 : Schématisation d'un copolymère réticulé à partir de la réaction de DA et Photographies a) du mélange P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) et BM à t<sub>0</sub> et b) du copolymère réticulé obtenu après 48 heures de réaction à 55°C.

Aux premiers instants de la réaction  $t = t_0$ , le mélange se présente sous une forme liquide (Figure III. 11(a)). A l'issue de la réaction, les copolymères réticulés sont obtenus sous

la forme d'un solide cohésif (Figure III. 11(b)), en accord avec la structure réticulée attendue. Ces matériaux sont insolubles dans les solvants organiques comme le THF, dichlorométhane et DMF. Ce test visuel permet de mettre en évidence le caractère réticulé des copolymères.

Dans la suite de nos travaux, les matériaux réticulés élaborés sont nommés par la lettre R (pour réticulé) suivi du pourcentage de réticulation. Les caractéristiques de ces matériaux sont répertoriées dans le Tableau III. 3.

Tableau III. 3 : Caractéristiques physicochimiques des matériaux réticulés étudiés.

Entrée	Notation	BM/furane <sup>a)</sup>	Taux de réticulation (%)
1	P(EMA <sub>97-co</sub> -FMA <sub>3</sub> )	0/1	0
2	R0,05%	0,017/1	0,05
3	R0,5%	0,17/1	0,5
4	R0,9%	0,3/1	0,9
5	R1,5%	0,5/1	1,5
6	R3%	1/1	3

<sup>a)</sup> En équivalents

Dans un premier temps, les matériaux réticulés sont caractérisés par DSC de manière à avoir une idée de l'évolution de la Tg en fonction des taux de réticulation ainsi qu'une estimation de la réticulation.

### II.2.1. Influence de la réticulation sur la transition vitreuse

Afin de corréler l'évolution des valeurs de Tg aux taux de réticulation, les thermogrammes des différents matériaux réticulés ont été regroupés sur la Figure III. 12. Les valeurs de Tg, ainsi déterminées, ont été répertoriées dans le Tableau III. 4. La valeur de la Tg déterminée pour le copolymère précurseur, P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>), est également rappelée.

Tableau III. 4 : Températures de transition vitreuse pour les matériaux étudiés.

Matériaux	Copolymère précurseur	R0,05%	R0,5%	R0,9%	R1,5%	R3%
Tg (°C)	71	73	81	84	88	92

En comparaison avec le copolymère précurseur P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) dont la T<sub>g</sub> a été déterminée à 71°C, le thermogramme obtenu pour le copolymère R0,05% présente un saut de capacité calorifique, caractéristique de la T<sub>g</sub>, à 73°C. Cette transition évolue ensuite en fonction du taux de réticulation de 73°C (R0,05%) à 92°C (R3%). Il est bien connu dans la littérature que le taux de réticulation est un paramètre qui modifie la position de la T<sub>g</sub>. En effet, la réticulation est un phénomène antiplastifiant qui augmente la T<sub>g</sub> des matériaux. Ceci est parfaitement vérifié dans notre étude.

Par ailleurs, pour les taux de réticulation supérieur à 0,05%, il est possible d'observer une faible transition endothermique s'étalant de 130 à 155°C avec un maximum du pic à 140°C, correspond à la réaction de rétroDiels-Alder<sup>[11, 12]</sup>. Nous pouvons noter que cette transition est d'autant plus marquée que le taux de réticulation est élevé. Pour des faibles taux de cycloadduits formés, la réaction de rDA n'est pas visible sur les thermogrammes obtenus en DSC.

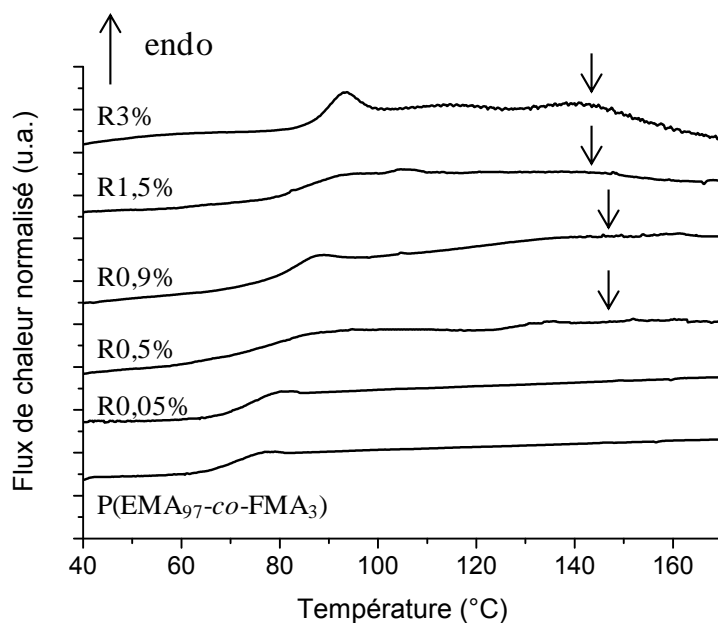


Figure III. 12 : Thermogrammes obtenus pour les différents copolymères réticulés à partir du P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) précurseur.

En complément de la température de transition vitreuse, les matériaux peuvent également être caractérisés par une mesure du taux de gonflement, essai couramment mis en œuvre pour qualifier le taux de réticulation.

### II.2.2. Taux de gonflement

Les mesures du taux de gonflement, bien qu'imprécises, permettent d'estimer rapidement la densité de réticulation d'un matériau. Le principe consiste à faire pénétrer un solvant adapté dans le réseau polymère et à étudier l'évolution de la prise en masse après retrait du surnageant (excès de solvant) une fois le copolymère gonflé de solvant. Sur le Schéma III. 5 est illustré le phénomène de gonflement d'un polymère. Il apparait clairement qu'un copolymère faiblement réticulé présentera un taux de gonflement élevé contrairement à un copolymère fortement réticulé qui ne pourra pas ou très peu gonfler en raison du nombre important de nœuds de réticulation. La Figure III. 13 présente les mesures du taux de gonflement dans le THF réalisées sur les copolymères réticulés R0,05% à R3%.

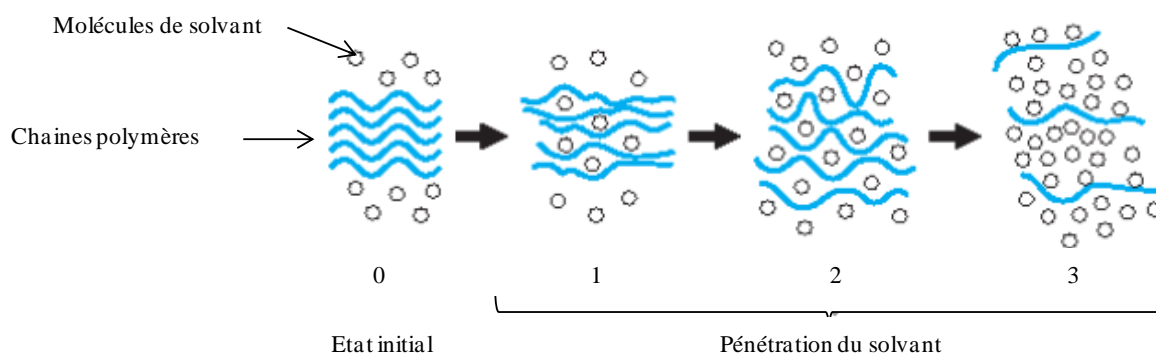


Schéma III. 5 : Schématisation de la pénétration du solvant dans un polymère.

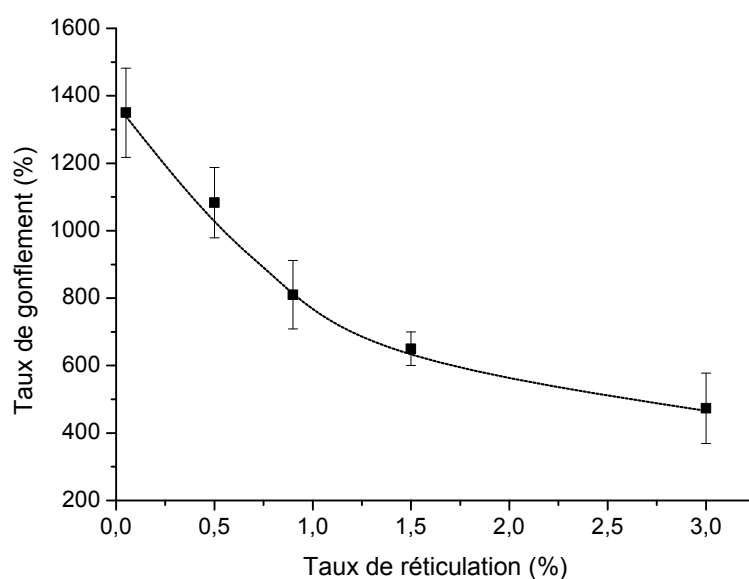


Figure III. 13 : Evolution du gonflement dans le THF des différents copolymères réticulé (R0,05% à R3%).

Les taux de gonflement, déterminés à partir de la méthode développée dans la partie expérimentale, chutent logiquement avec l'augmentation du taux de réticulation. La valeur déterminée est de 1350% pour le copolymère R0,05% alors qu'elle est de 470% pour le copolymère R3%.

Après avoir caractérisé les matériaux réticulés à l'aide des mesures de Tg et du taux de gonflement, nous nous sommes intéressés aux propriétés viscoélastiques à l'état fondu des matériaux afin d'apporter des informations complémentaires sur la réaction de DA.

### II.3. Les propriétés viscoélastiques à l'état fondu

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés viscoélastiques à l'état fondu du copolymère P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>). Cette étude servira de référence pour l'analyse des propriétés des copolymères réticulés.

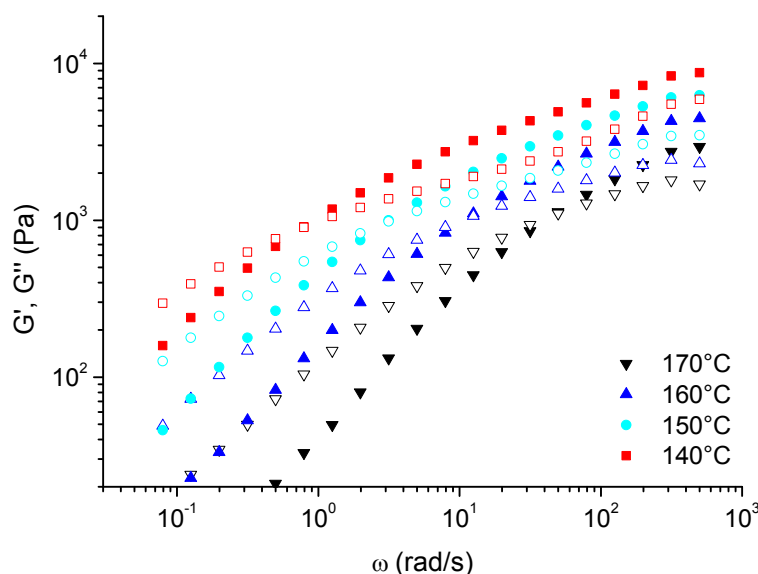


Figure III. 14 : Evolution des modules  $G'$  (symboles pleins) et  $G''$  (symboles vides) en fonction de la fréquence pour différentes températures.

L'évolution des modules élastiques et visqueux, respectivement  $G'$  et  $G''$ , a été suivie en fonction de la fréquence pour différentes températures (Figure III. 14). A haute fréquence ( $10^3$  rad/s),  $G'$  est supérieur à  $G''$ . Puis, les modules diminuent lorsque la fréquence diminue et se croisent,  $G'$  devenant inférieur à  $G''$ . Ce point définit le passage d'un comportement dominant de type solide élastique ( $G' > G''$ ) à un comportement dominant de type liquide

visqueux ( $G' < G''$ ). Lorsque la température augmente, la valeur de la fréquence à laquelle  $G' = G''$  se déplace vers des fréquences plus grandes donc des temps de relaxation plus courts. Ce croisement intervient ainsi à une fréquence de 1 rad/s à 140°C alors qu'il se produit à une fréquence de 40 rad/s à 170°C.

La Figure III. 15 montre l'évolution de ces mêmes grandeurs  $G'$  et  $G''$  pour le matériau réticulé R3%. Les températures de l'étude se situent entre 140°C et 170°C, c'est-à-dire au-delà de la température de rétroDiels-Alder du copolymère réticulé. Pour une température de 140°C, la fréquence à laquelle  $G' = G''$  est de 0,2 rad/s, et à 170°C, elle est de 5 rad/s. Ces valeurs sont inférieures à celles observées pour le matériau précédent, le P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>). Les données relatives au matériau R3% indiquent donc un décalage vers les plus basses fréquences. Cela implique donc que les temps de relaxations sont plus longs. La comparaison avec le comportement du copolymère précurseur, suggère la présence de nœuds de réticulation résiduels.

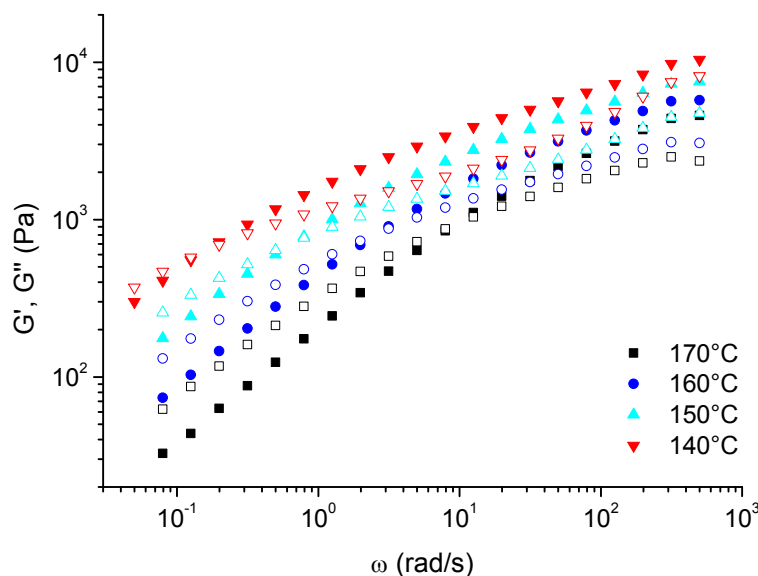


Figure III. 15 : Evolution des modules  $G'$  (symboles pleins) et  $G''$  (symboles vides) en fonction de la fréquence pour différentes températures.

### III. Réversibilité de la réaction de Diels-Alder

Dans le cas de systèmes simples (molécules organiques à base de motifs furane et maléimide), nous avons montré que la DSC était une technique relativement efficace pour

rendre compte des transitions liées à la réaction de rétroDiels-Alder. Par ailleurs, nous avons également mis en évidence par DSC, les transitions associée à la réaction de rDA dans les copolymères les plus réticulés (R0,5% à R3%). Notre attention s'est donc focalisée par la suite sur le copolymère le plus réticulé R3% et sur l'étude détaillée de ses propriétés de réversibilité (rDA/DA).

### III.1. Mise en évidence de la rétroDiels-Alder

#### III.1.1. Caractérisation par DSC

Afin d'illustrer la propriété de réversibilité de la réaction de DA sur le copolymère R3%, ce dernier a subi plusieurs cycles de température. Un cycle comprend une rampe en température illustré sur la Figure III. 16. L'analyse DSC a consisté à enregistrer les thermogrammes du copolymère R3% lors de deux cycles consécutifs (thermogrammes 1 et 2, Figure III. 16). L'échantillon a ensuite subi différents cycles de températures comportant des recuits isothermes d'1 heure. Il s'agit, plus particulièrement, d'étudier l'évolution de la Tg et de la température de la réaction de rDA en fonction des cycles de températures et de recuit. En effet, le copolymère R3% initialement réticulé à 3% ( $T_g = 92^\circ\text{C}$ ) évolue en fonction des cycles dans la mesure où il subit à la fois des réactions de DA et rDA au cours des phases de refroidissement et des montées en température, susceptibles de modifier le taux de réticulation finale.

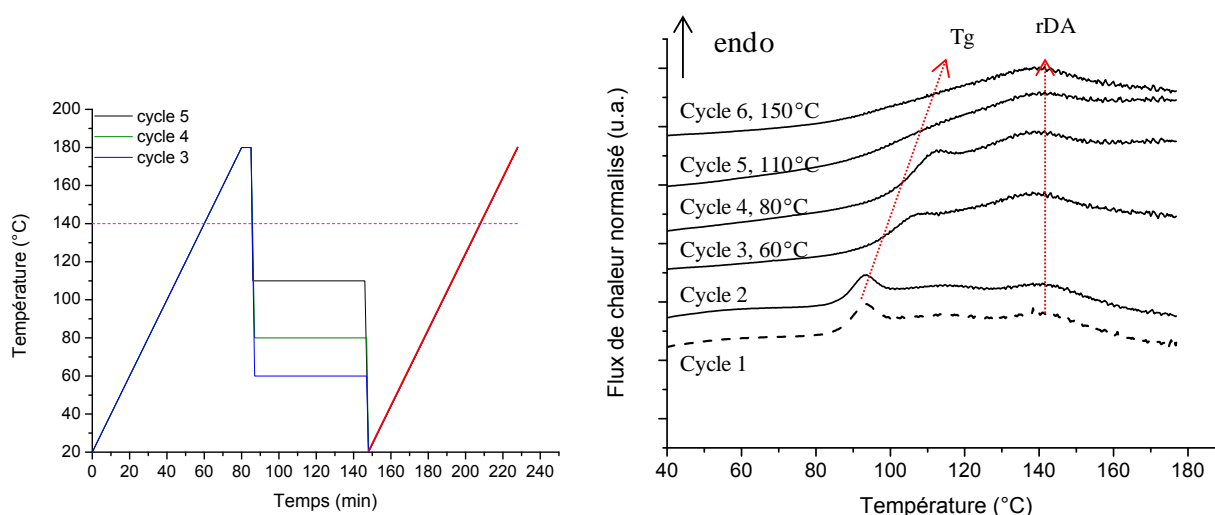


Figure III. 16 : Thermogrammes enregistrés au cours des différents cycles après recuit du copolymère R3%.



La Figure III. 16 représente l'ensemble des thermogrammes obtenus au cours de six cycles de températures sur un même copolymère réticulé, R3%. En première observation, nous pouvons noter la présence de deux transitions endothermiques associées à la T<sub>g</sub> et la rDA sur chaque thermogramme du copolymère R3%. La transition vitreuse est cependant peu, voire pas, visible sur les thermogrammes obtenus au cours des 5<sup>ème</sup> et 6<sup>ème</sup> cycles. Il est donc difficile de prédire son évolution pour ces deux derniers cycles.

La comparaison du copolymère R3% après les deux premiers cycles ne révèle pas de différence notable de comportement ce qui montre que la réaction de rétroDiels-Alder n'est que partielle. En effet, de manière à empêcher la réaction de DA de se reproduire lors de la phase de refroidissement, le copolymère R3% subit un refroidissement brutal. Or, nous observons à nouveau le pic associé à la rDA qui aurait dû disparaître dans le cas d'une réaction de dissociation totale ce que Weizman *et al.*<sup>[5]</sup> ont déjà mis en évidence dans le cas du pentaérythritol en présence du 1,1'-(méthylène-4,1-phénylène)bismaléimide.

Ensuite, la deuxième série de cycles (cycles 3 à 6) comprenant un recuit à des températures supérieures à la température de DA (T<sub>DA</sub> = 55°C), montre une évolution des T<sub>g</sub>. Après le 3<sup>ème</sup> cycle (recuit à 60°C), le copolymère R3% présente une T<sub>g</sub> de l'ordre de 100°C soit 8°C supérieure à la T<sub>g</sub> du copolymère à l'état initial. Cela signifie que le copolymère est plus réticulé qu'à l'état initial. Ceci peut être dû à la présence de fonctions furanes et maléimides résiduelles qui réagissent. La T<sub>g</sub> augmente également lors des cycles suivants, jusqu'à être masquée par le pic endothermique de la rDA dès le 5<sup>ème</sup> cycle. Ce pic est observé à 140°C quel que soit le cycle de température.

Ces résultats confirment donc les résultats obtenus précédemment lors des tests de viscoélasticité à l'état fondu. La réaction de retroDA n'est pas totale, il existe donc des points de réticulation résiduels.

Une seconde méthode pour étudier la réversibilité des matériaux réticulés par la réaction de DA, est l'utilisation d'une molécule dite « piège ». La littérature relate notamment quelques exemples basés sur ce concept.<sup>[1, 8, 13]</sup>

### III.1.2. Utilisation d'une molécule piège

De manière générale, les réactions de DA et rDA entre un polymère et un bismaléimide peuvent être suivies visuellement<sup>[14]</sup>. A titre d'exemple, lorsque le copolymère tribloc réticulé (PFMA-co-PEHA-co-PFMA-BM)<sup>[15]</sup>, initialement insoluble dans les solvants

organiques, est porté à reflux dans le toluène, celui-ci subit la réaction de rDA et restitue les deux partenaires de la réaction à l'état liquide ou visqueux. Lors du refroidissement, la réaction de DA se produit à nouveau et le matériau redevient insoluble. Ce comportement est reproductible mais n'est pas caractérisable directement. Afin de caractériser de manière indirecte ces changements d'états, l'utilisation d'une molécule « piège » extrêmement réactive vis-à-vis de composés dotés de motifs maléimides est envisagée. En raison de la très bonne réactivité du 2-méthylfurane (abordé au début de ce chapitre), ce composé est utilisé comme molécule « piège ».

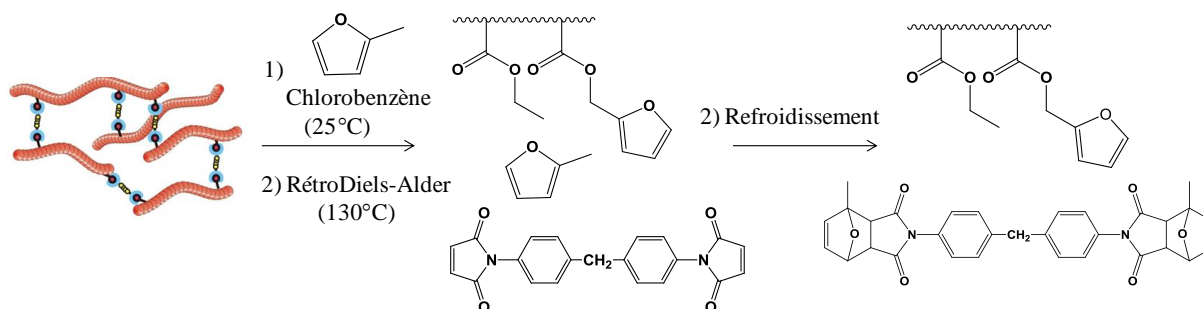


Schéma III. 6 : Principe de l'utilisation d'une molécule piège.

Le principe de cette méthode est illustré sur le Schéma III. 6 et consiste à ajouter du 2-méthylfurane en présence de chlorobenzène et du copolymère réticulé (R3% dans cet exemple), à 25°C. A cette température, le matériau est insoluble dans le chlorobenzène (image b, Figure III. 17) alors qu'après 2 heures à 130°C, il devient soluble (image c, Figure III. 17). Ceci est caractéristique de la réaction de rétroDiels-Alder. Après une stabilisation pendant 48 heures à 130°C, le mélange est refroidi, le 2-méthylfurane joue alors son rôle de piège en réagissant préférentiellement avec le bismaléimide (Schéma III. 6).

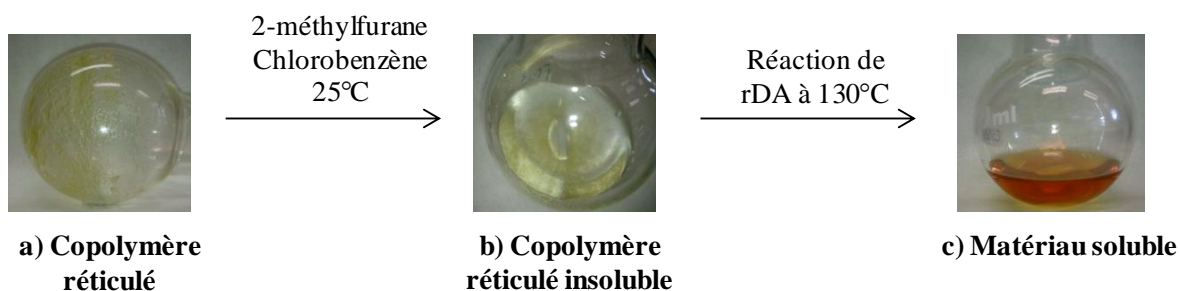


Figure III. 17 : Réaction de rétroDiels-Alder en présence d'une molécule piège.

Il est donc possible de séparer le copolymère précurseur du nouveau cycloadduit formé par une précipitation de la solution dans l'éther de pétrole. Le copolymère récupéré, d'une part, et le cycloadduit résultant de la réaction de DA entre le 2-méthylfurane et le BM, d'autre part, sont caractérisés par RMN  $^1\text{H}$  (Figure III. 18). Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère présente les pics caractéristiques du cycle furane à 4,97 ppm ; 6,35 ppm et 7,43 ppm et ne présente aucune trace de cycloadduit. De plus, le spectre du cycloadduit formé entre le 2-méthylfurane et le BM montre la présence des protons caractéristiques du cycloadduit à 2,85 ppm, 3,10 ppm, 5,30 ppm, 6,38 ppm et 6,55 ppm. Nous avons donc mis en évidence la bonne séparation du copolymère P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>) avec le cycloadduit 2-méthylfurane-BM ainsi que le caractère réversible de la réticulation du matériau.

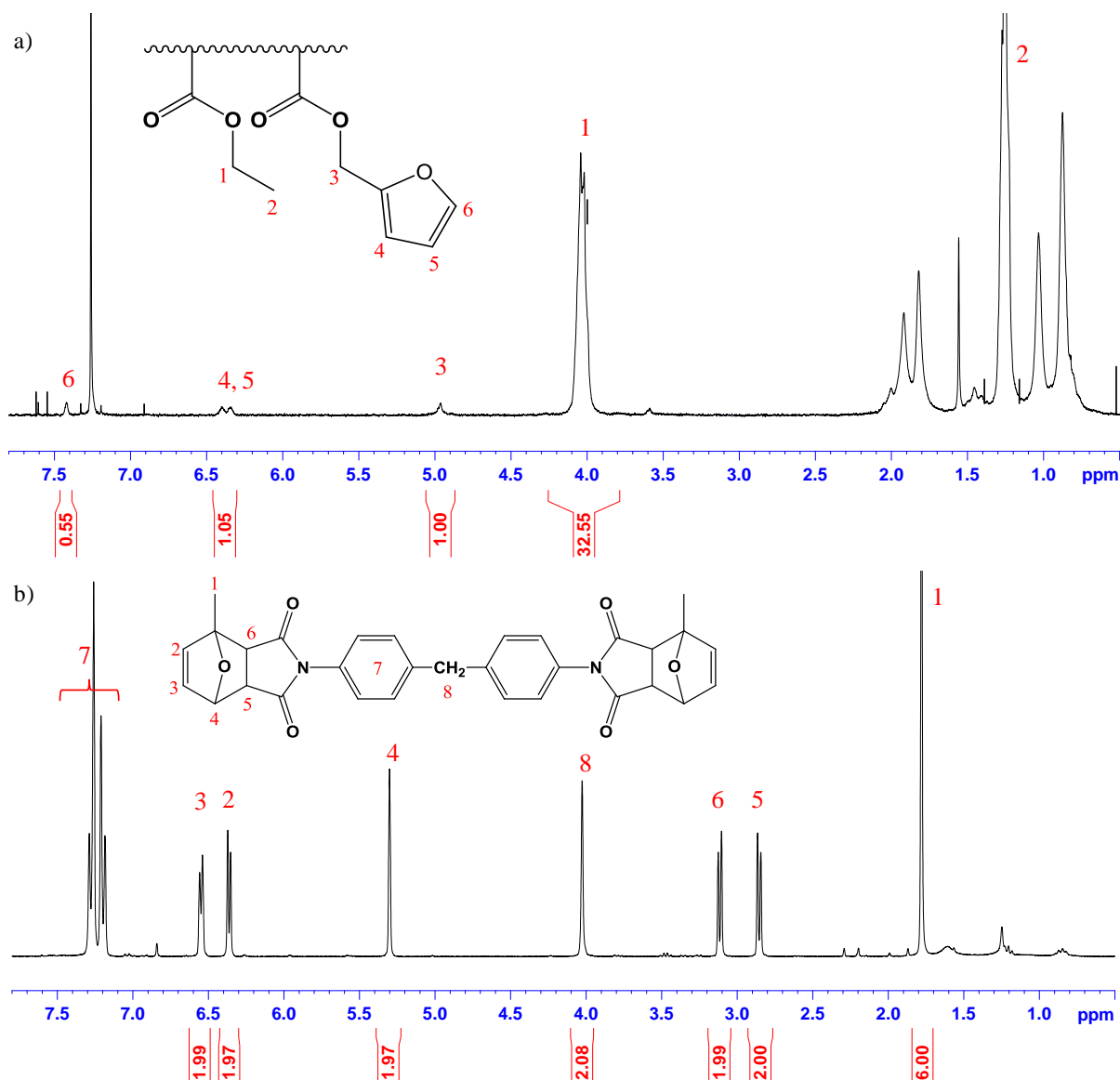


Figure III. 18 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) a) du copolymère et b) du cycloadduit 2-méthylfurane-BM obtenus après réaction de rétroDiels-Alder en présence de la molécule piège.

La différence entre les résultats obtenus par caractérisation DSC et la caractérisation précédente à l'aide d'une molécule piège (preuve indirecte) réside dans la présence d'un solvant. Cela peut expliquer pourquoi à l'état fondu (DSC), la réticulation n'est que partielle alors qu'elle est totale en solution. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude des propriétés d'autoréparation de ces matériaux.

### III.2. Mise en évidence du caractère autoréparant du système

Comme nous venons de le voir, la réaction de Diels-Alder entre le P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>) et le BM est réversible et favorisée en présence d'un solvant. Dans l'étude des propriétés d'autoréparation de ces copolymères réticulés, notre approche expérimentale s'est effectuée *via* une méthode de visualisation par microscopie optique<sup>[5]</sup> de l'évolution de la cicatrisation d'une rayure réalisée sur ce matériau en fonction de la température et du temps. Pour cela, un film de copolymère réticulé à 1,5% est préparé en déposant une goutte de solution du mélange P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>) et bismaléimide dans du dichlorométhane sur une plaque de verre. Après 1 heure à 120°C, le film est refroidi puis rayé (image a, Figure III. 19). Le film est ensuite progressivement chauffé à 130°C, température proche de la température de rDA déterminée à 140°C en DSC. Après 2 heures à cette température (image b), nous remarquons que la rayure commence à se refermer partiellement. Le film est ensuite chauffé à 140°C pendant 2 heures, l'image optique correspondante (image c) montre que la rayure a encore évolué et après 12 heures à 140°C, la surface du film (image d) montre une rayure quasiment cicatrisée.

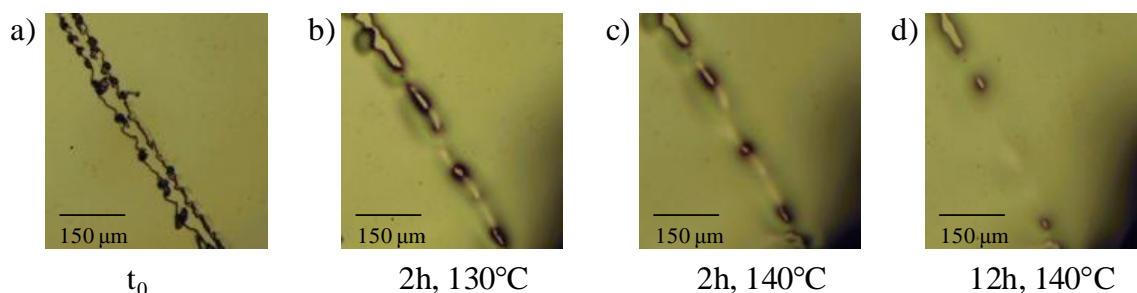


Figure III. 19 : Images optiques de la fissure à a)  $t_0$ , b) après 2h à 130°C, c) suivi de 2h à 140°C et d) 12h à 140°C.

Cela met donc en évidence la capacité du copolymère réticulé à réparer une rayure réalisée dans l'échantillon lorsqu'il est chauffé à 140°C puis refroidi à température ambiante

mais ne constitue qu'un travail préliminaire. Cependant, il est nécessaire de prendre en considération le phénomène de fluage qui pourrait se produire lors d'une chauffe à une température supérieure à la  $T_g$  et ainsi refermer la rayure. C'est pourquoi, de manière à prouver le caractère autoréparant, une étude possible serait de vérifier si le système en question présente une bonne récupération de ses propriétés mécaniques. Cette approche constitue une perspective à ce travail.

## **Conclusion**

Dans un premier temps, nous avons montré à partir de réaction modèles, une réactivité plus importante à 55°C qu'à température ambiante, des composés dotés d'un motif furane en présence de composés intégrant une fonction maléimide. Les cycloadduits résultant de ces réactions de Diels-Alder ont été parfaitement caractérisés par RMN et par spectroscopie IR. L'analyse par DSC a permis de mettre en évidence le caractère réversible des réactions.

Les conditions réactionnelles mises au point sur les modèles ont ensuite été transposées avec succès aux copolymères intégrant des motifs de type furane et nous ont permis de les fonctionnaliser ou d'échafauder des polymères réticulés en présence d'un monomaléimide ou d'un bismaléimide, respectivement. Une étude détaillée de la réaction de DA entre le P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) et le *N*-éthylmaléimide a pu être réalisée par spectroscopie UV-vis et par RMN <sup>1</sup>H et a permis de démontrer son efficacité.

L'ensemble de ces résultats nous a permis de mieux appréhender les réactions de DA entre des copolymères et des bismaléimides. Cinq copolymères réticulés (R0,05% à R3%) ont été préparés à partir du P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) et ont été caractérisés en déterminant leur température de transition vitreuse et leur taux de gonflement. Nous avons pu déterminer une température située vers 140°C à partir de laquelle se déroule la réaction de rétroDiels-Alder. Par ailleurs, la caractérisation des propriétés viscoélastiques et le suivi par DSC des transitions endothermiques en fonctions des cycles a montré que la réaction de rDA n'était que partielle (à l'état fondu) alors qu'il a été possible de montrer de manière indirecte la réversibilité totale de la réaction en présence d'une molécule piège (en solution).

Finalemment, l'étude préliminaire sur les propriétés autoréparantes de ces systèmes a été satisfaisante dans la mesure où nous avons montré que le film de copolymère réticulé, initialement rayé pouvait se cicatriser après une période de 12 heures à 140°C suivi d'un refroidissement.

### **Références bibliographiques**

- [1] C. Goussé, A. Gandini, P. Hodge, *Macromolecules* **1998**, *31*, 314.
- [2] A. Gandini, *Polimeros* **2005**, *15*, 95.
- [3] J. Canadell, H. Fischer, G. De With, R. A. T. M. van Benthem, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48*, 3456.
- [4] C. Jegat, N. Mignard, *Polymer Bulletin* **2008**, *60*, 799.
- [5] H. Weizman, C. Nielsen, O. S. Weizman, S. Nemat-Nasser, *Journal of Chemical Education* **2011**, *88*, 1137.
- [6] A. A. Kavitha, N. K. Singha, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2007**, *208*, 2569.
- [7] A. Gandini, D. Coelho, A. J. D. Silvestre, *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 4029.
- [8] A. Gandini, D. Coelho, M. Gomes, B. Reis, A. Silvestre, *Journal of Materials Chemistry* **2009**, *19*, 8656.
- [9] A. Gandini, A. J. D. Silvestre, D. Coelho, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 1713.
- [10] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook", 1998.
- [11] X. Chen, M. A. Dam, K. Ono, A. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, K. Sheran, F. Wudl, *Science* **2002**, *295*, 1698.
- [12] X. Chen, F. Wudl, A. K. Mal, H. Shen, S. R. Nutt, *Macromolecules* **2003**, *36*, 1802.
- [13] R. Gheneim, C. Perez-Berumen, A. Gandini, *Macromolecules* **2002**, *35*, 7246.
- [14] A. A. Kavitha, N. K. Singha, *ACS Applied Materials & Interfaces* **2009**, *1*, 1427.
- [15] A. A. Kavitha, N. K. Singha, *Macromolecules* **2010**, *43*, 3193.





# Chapitre IV :

Etude des comportements mécaniques  
des copolymères P(EMA-*co*-FMA)



## Table des matières

<b>I. Etude du comportement thermomécanique des matériaux aux petites déformations</b>	<b>108</b>
I.1. Propriétés viscoélastiques des copolymères fonctionnalisés furane .....	109
I.2. Propriétés viscoélastiques des matériaux réticulés .....	113
I.2.1. Effet de la réticulation sur les propriétés thermomécaniques .....	113
I.2.2. Comparaison des taux de réticulation .....	116
I.2.3. Influence du traitement thermique des matériaux .....	117
<b>II. Evolution structurale des copolymères réticulés induite par déformation uniaxiale</b>	<b>121</b>
II.1. Déformation des matériaux amorphes à $T > T_g$ .....	121
II.2. Déformation des matériaux à $T < T_g$ .....	123
II.2.1. Etudes des propriétés mécaniques des copolymères précurseurs .....	124
II.2.2. Comportement en traction des copolymères réticulés .....	126
I.2.2.1. Propriétés mécaniques des matériaux .....	126
II.2.2.2. Evolution structurale induite .....	128
<b>Conclusion</b> .....	<b>129</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>131</b>



Ce chapitre est essentiellement consacré à la compréhension du comportement mécanique d'une part des copolymères amorphes « précurseurs » à base de EMA et FMA, synthétisés préalablement à partir de la polymérisation de type ATRP et d'autre part des copolymères réticulés *via* la réaction de Diels-Alder entre ces copolymères précurseurs et un composé bismaléimide. L'objectif est de comprendre l'influence du taux de réticulation (comparable à un pseudo-enchevêtrement) sur les mécanismes élémentaires de plasticité de manière à déterminer les paramètres macromoléculaires contrôlant le comportement plastique de ces polymères.

Comme signalé dans la partie bibliographique, lorsqu'ils sont soumis à une traction uniaxiale, les polymères amorphes présentent généralement des mécanismes de plasticité tels que la formation de craquelures ou de bandes de cisaillement<sup>[1-3]</sup>. Afin d'identifier la nature des mécanismes impliqués en relation avec la structure moléculaire, l'évolution structurale induite par le processus de déformation plastique a été observée dans ces différents matériaux à l'aide de deux techniques d'imagerie : la microscopie optique et la microscopie électronique à balayage.

L'étude a consisté, dans un premier temps, à caractériser le comportement thermomécanique à l'état solide du PEMA utilisé comme référence, du P(EMA-co-FMA), précurseur des matériaux réticulés, ainsi que le comportement des matériaux réticulés (R0,05% à R3%) afin de comprendre l'influence du taux de réticulation sur les propriétés des matériaux. Ensuite, en raison du caractère réversible de la réaction de Diels-Alder, l'évolution de ces propriétés mécaniques a été suivie en fonction du traitement thermique des films. Finalement, nous nous sommes attachés à mettre en évidence les mécanismes de plasticité des copolymères précurseurs et des copolymères réticulés étirés à différentes températures (au-dessous et au-dessus de la température de transition vitreuse) ainsi que la structure résultante induite par la déformation uniaxiale.

## **I. Etude du comportement thermomécanique des matériaux aux petites déformations**

Dans cette partie, nous nous intéresserons à la réponse viscoélastique dynamique des copolymères à base de EMA et de FMA de manière à disposer d'informations précises sur les

copolymères précurseurs des matériaux réticulés. Ensuite, nous aborderons l'étude des propriétés viscoélastiques des copolymères réticulés en fonction du taux de réticulation et de leur histoire thermique.

### I.1. Propriétés viscoélastiques des copolymères fonctionnalisés furane

Dans le chapitre précédent, nous avons précisé l'influence de la composition des différents copolymères synthétisés à base de EMA et FMA sur les propriétés thermiques. L'étude qui suit porte sur le copolymère à fonctionnalité furane, le P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>), précurseur des matériaux réticulés (R0,05% à R3%). Les caractéristiques de ce copolymère (masses molaires) sont rappelées dans le Tableau IV. 1.

A titre indicatif, les caractéristiques des copolymères avec des compositions en EMA/FMA de 95/5 et 90/10 sont également présentées dans le Tableau IV. 1. Par ailleurs, le PEMA pur a également fait l'objet de l'étude, de manière à avoir une base de comparaison. Il faut cependant noter que cet homopolymère a été élaboré par polymérisation anionique, ce qui explique la différence entre la valeur de la masse molaire du PEMA et celle des autres copolymères.

Tableau IV. 1 : Caractéristiques des (co)polymères utilisés.

Entrée	(Co)polymères	% FMA <sup>a)</sup>	Mn <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	Mw <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )
1	PEMA pur	0	180600	239400
2	P(EMA <sub>97-co</sub> -FMA <sub>3</sub> )	3	65900	92300
3	P(EMA <sub>95-co</sub> -FMA <sub>5</sub> )	5	44000	66000
4	P(EMA <sub>90-co</sub> -FMA <sub>10</sub> )	10	42500	72300

<sup>a)</sup> Composition déterminée par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>b)</sup> Déterminés par SEC, étalonnage PS

Les masses molaires des différents copolymères étant relativement proches, l'influence de ce paramètre sur les propriétés des matériaux pourra être négligée. Au contraire, lors de la comparaison du copolymère avec le PEMA pur de référence, ce facteur sera pris en compte.

La première étape a consisté à évaluer la masse entre enchevêtrements du PEMA pur et du copolymère précurseur de l'étude. Pour ce faire, le comportement viscoélastique dynamique à l'état fondu a été analysé sur un Rhéomètre ARES en configuration plan-plan.

Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure IV. 1 pour le PEMA et le copolymère P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>).

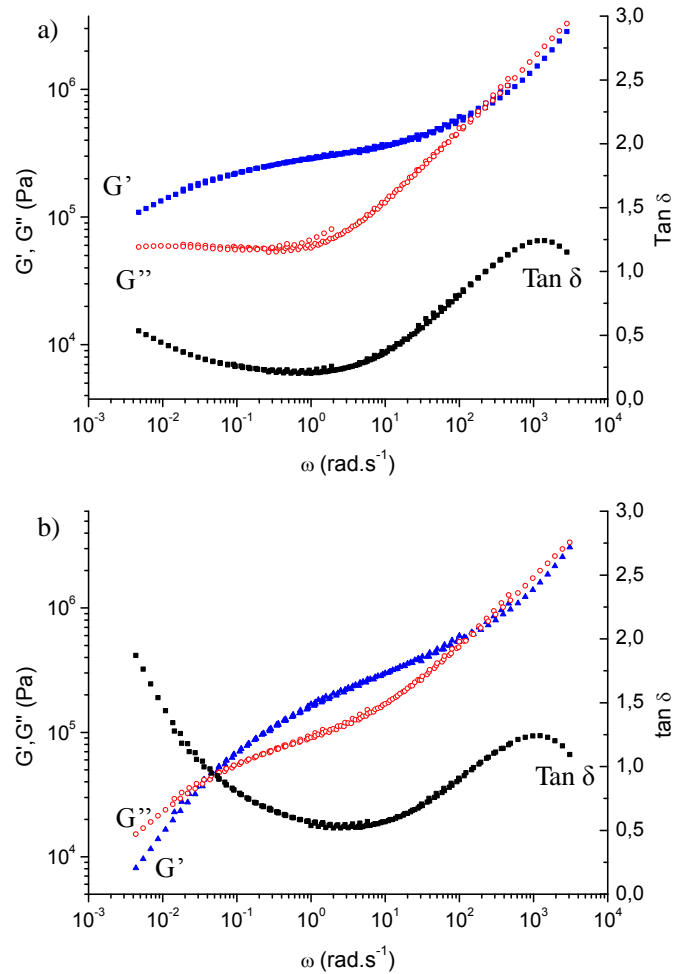


Figure IV. 1 : Comportement viscoélastique du a) PEMA pur et b) du copolymère P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>).

A partir de la représentation de  $G'(\omega)$  et  $\tan\delta(\omega)$ , il est possible d'accéder à la masse entre enchevêtrements ( $Me$ ) selon la relation :  $G'_c = \frac{\rho RT}{Me}$  où  $\rho$  représente la masse volumique du copolymère à la température de référence,  $T$  correspond à la température de l'étude (120°C), et  $G'_c$  est la valeur du module prise au minimum de  $\tan\delta$ .

De manière à voir l'influence de la teneur en FMA contenu dans le copolymère sur la masse entre enchevêtrements, nous avons également évalué la  $Me$  d'un copolymère avec une teneur en FMA de 30% molaire, le P(EMA<sub>70</sub>-co-FMA<sub>30</sub>) ( $Mn_{(SEC)} = 56800 \text{ g.mol}^{-1}$ ). Le

Tableau IV. 2 rassemble les résultats obtenus pour le PEMA et les copolymères P(EMA<sub>97-*co*-FMA<sub>3</sub></sub>) et P(EMA<sub>70-*co*-FMA<sub>30</sub></sub>). En l'absence de données précises sur l'évolution de la masse volumique avec la température, ces résultats ne constituent qu'une estimation raisonnable de ces grandeurs. Nous pouvons constater l'accroissement de Me avec l'introduction d'un taux de comonomère croissant. Nous pouvons en déduire que les copolymères sont plus faiblement enchevêtrés que le polymère de référence, ce qui aura nécessairement une incidence sur les comportements mécaniques.

Tableau IV. 2 : Valeurs des masses entre enchevêtrements du PEMA et des copolymères.

Entrée	(Co)polymère	Masse entre enchevêtrement (g.mol <sup>-1</sup> )
1	PEMA pur	12500
2	P(EMA <sub>97-<i>co</i>-FMA<sub>3</sub></sub> )	15900
3	P(EMA <sub>70-<i>co</i>-FMA<sub>30</sub></sub> )	26500

Le comportement viscoélastique du PEMA pur et du copolymère P(EMA<sub>97-*co*-FMA<sub>3</sub></sub>) est ensuite étudié à l'état solide à partir de tests de traction dynamique dont les courbes obtenues pour le module de conservation  $E'$ , le module de perte  $E''$  et la tangente  $\delta$  sont représentées en fonction de la température sur la Figure IV. 2. Le comportement viscoélastique des copolymères P(EMA<sub>95-*co*-FMA<sub>5</sub></sub>) et P(EMA<sub>90-*co*-FMA<sub>10</sub></sub>) n'est pas illustré dans la mesure où les courbes obtenues sont similaires à celles du copolymère de cette étude P(EMA<sub>97-*co*-FMA<sub>3</sub></sub>), de plus faible teneur en comonomère.

Pour le PEMA pur (Figure IV. 2(a)), le module de conservation ( $E'$ ) est de l'ordre de 2 GPa à 30°C, valeur tout à fait classique pour un polymère vitreux. Une chute du module se produit ensuite vers 55°C et correspond à l'amorce de la relaxation principale  $\alpha$  du matériau, c'est-à-dire au passage de l'état vitreux à l'état caoutchoutique. La chute de module, de l'ordre de 3 décades, est elle aussi caractéristique de la relaxation principale d'un polymère amorphe. Au-delà de 150°C, nous observons une deuxième chute du module correspondant à l'écoulement visqueux du polymère. Le comportement général observé dans le cas du copolymère P(EMA<sub>97-*co*-FMA<sub>3</sub></sub>) (Figure IV. 2(a)) est quasiment le même que celui du PEMA pur. Le module de conservation initialement de l'ordre de 0,5 GPa chute vers 60°C, chute caractéristique de la relaxation principale  $\alpha$ , avec cette fois une perte de module supérieure à 4 décades ce qui est en contradiction avec le comportement d'un polymère enchevêtré.



Cependant, l'analyse de la chute du module révèle la présence d'un léger épaulement vers 90°C (Figure IV. 2(a)), qui pourrait correspondre à l'amorce du plateau caoutchoutique (7-8 MPa), mais avec une inflexion rapide qui peut s'expliquer en raison de la faible capacité d'enchevêtrement évoquée précédemment à partir des résultats de l'évaluation de Me.

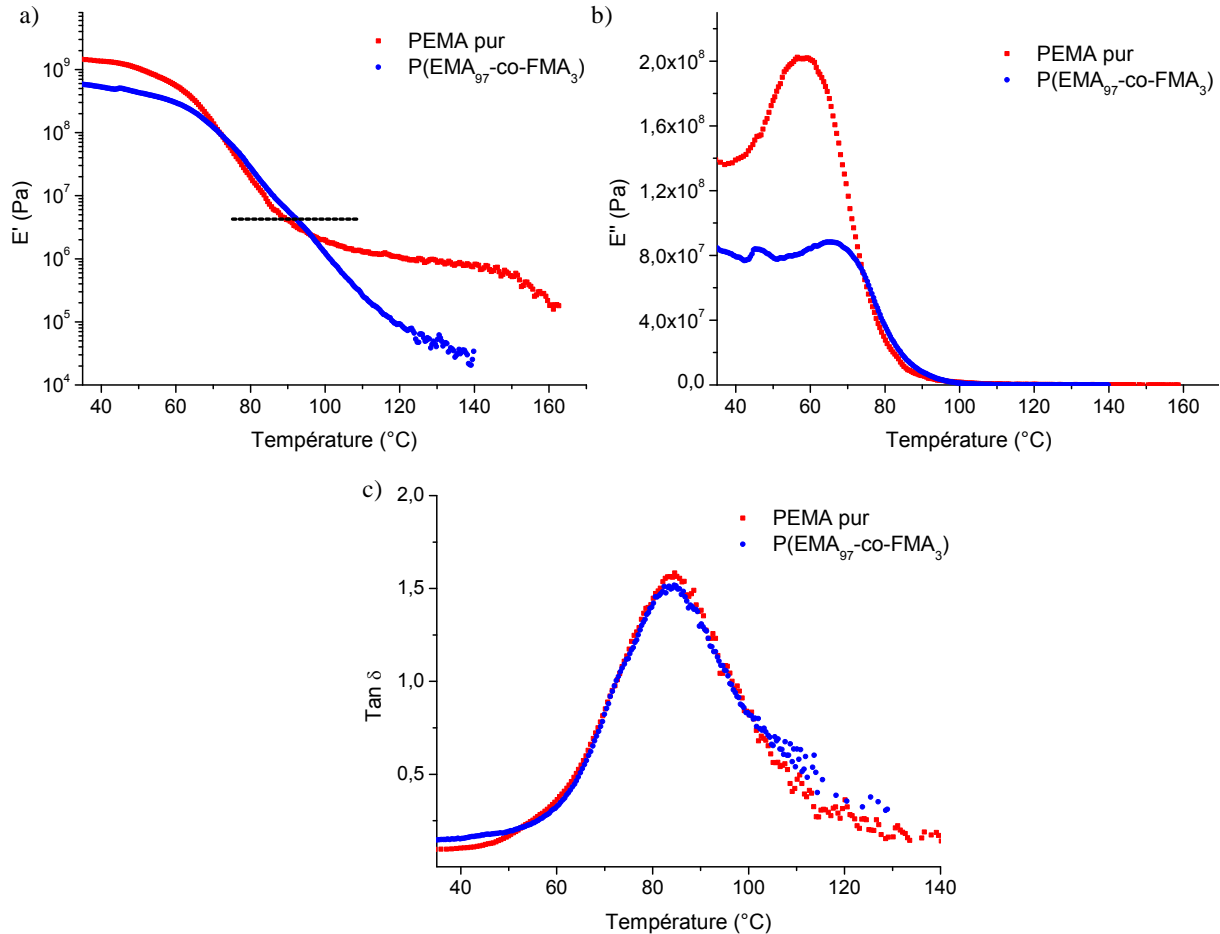


Figure IV. 2 : Comportement viscoélastique du PEMA pur et du copolymère P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>) : Evolution de a)  $E'$ , b)  $E''$  et c)  $\text{Tan } \delta$  en fonction de la température. Conditions :  $\varepsilon = 0,01\%$ , fréquence = 1 Hz, et  $v_T = 2^\circ\text{C}/\text{min}$

En outre, les analyses préliminaires (RMN <sup>1</sup>H, GPC, ATG et DSC) effectuées sur les copolymères n'ont révélé aucunement la présence de solvant, de monomère résiduel ou d'additifs étrangers susceptibles d'influer sur le comportement. La survenue d'un désenchevêtrement rapide après le passage de la T $\alpha$  constitue donc une interprétation tout à fait plausible. La courbe  $\text{Tan } \delta = f(T)$ , illustrée dans la Figure IV. 2(c), met en évidence la relaxation principale  $\alpha$ . Cependant la chute brutale de  $E'$  sans réelle apparition de plateau limite la fiabilité de cette grandeur et pour cette raison, les températures T $\alpha$  pour chaque

(co)polymère sont définies au maximum de  $E''$  (Figure IV. 2(b)). Elles sont listées dans le Tableau IV. 3.

Tableau IV. 3 : Transitions des différents matériaux étudiés.

Entrée	% FMA	T <sub>g</sub> <sup>a)</sup> (°C)	T <sub>α</sub> <sup>b)</sup> (°C)
1	0	67	60
2	3	71	67
3	5	74	69
4	10	79	71

a) Déterminées par DSC ; b) Déterminées par DMA

Le décalage entre T<sub>g</sub> et T<sub>α</sub> s'explique par le fait que la T<sub>g</sub> est la grandeur thermodynamique obtenue par DSC alors que T<sub>α</sub>, obtenue par DMA, représente la manifestation viscoélastique du phénomène de transition vitreuse et dépend de la fréquence de mesure. Nous pouvons remarquer une évolution croissante des T<sub>α</sub> en fonction du taux croissant en FMA incorporé dans le copolymère, similaire à celle observée pour les T<sub>g</sub>.

## I.2. Propriétés viscoélastiques des matériaux réticulés

Nous avons vu, à partir de mesures DSC dans le chapitre III, que les propriétés thermiques des matériaux étaient sensibles à la réticulation. Dans cette partie, nous aborderons principalement les propriétés viscoélastiques des matériaux réticulés. L'influence du taux de réticulation est tout à fait reconnue sur le comportement à l'état caoutchoutique<sup>[4]</sup>, en particulier en termes d'élasticité et de dureté au détriment des propriétés à la rupture. Cette partie du travail s'attache à comprendre dans quelle mesure le taux de réticulation influence le comportement thermomécanique tant à l'état vitreux que dans le domaine caoutchoutique. S'agissant de systèmes réversibles en température (réaction de Diels-Alder), une attention particulière est portée à l'influence de l'histoire thermique sur la réponse viscoélastique.

### I.2.1. Effet de la réticulation sur les propriétés thermomécaniques

Dans ce cadre, des mesures de DMA en traction ont, dans un premier temps, été effectuées sur le PEMA pur, utilisé comme référence puis sur le copolymère réticulé à 3% (R3%), synthétisé précédemment (chapitre III). Rappelons que le copolymère R3% a été

élaboré à partir du copolymère P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>). Les résultats obtenus sont présentés sur la Figure IV. 3. Les éprouvettes utilisées pour cette analyse, de type haltère, ont été découpées dans des films de PEMA pur et de copolymère R3% et ont subi un recuit à 25°C.

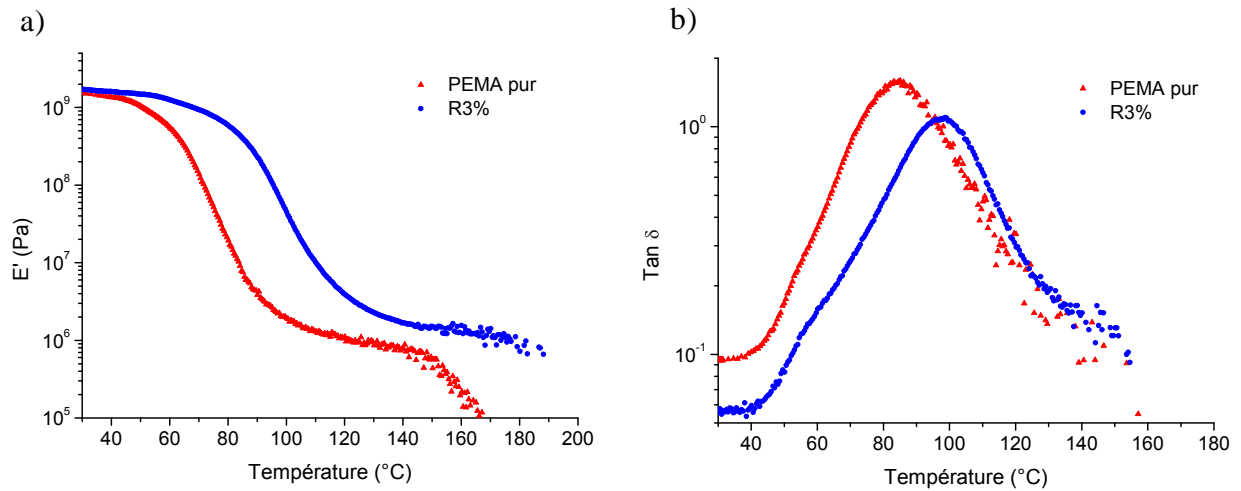


Figure IV. 3 : Influence de la réticulation, a) évolution du module élastique et b) évolution du facteur de perte en fonction de la température. Conditions :  $\varepsilon = 0,01\%$ , fréquence = 1 Hz et  $v_T = 2^\circ\text{C}/\text{min}$ .

L'évolution du module de conservation  $E'$  (Figure IV. 3(a)) montre clairement une influence de la réticulation observée d'une part au niveau de la chute du module de l'état vitreux vers l'état caoutchoutique et d'autre part au niveau des valeurs du module au plateau caoutchoutique. Les principales données viscoélastiques déterminées pour ces deux matériaux sont répertoriées dans le Tableau IV. 4. A l'état vitreux, la valeur du module est identique pour les deux matériaux alors qu'à l'état caoutchoutique, le module est deux fois plus élevé pour le copolymère réticulé.

Tableau IV. 4 : Principales propriétés viscoélastiques du PEMA pur et du copolymère R3%.

Entrée	Matériau	$E'_{(25^\circ\text{C})}$ (GPa)	$T_{(\text{chute})}$ (°C)	$E'_{(140^\circ\text{C})}$ (MPa)	$T_\alpha$ (°C)
1	PEMA pur	2	55	0,8	60
2	R3%	2	65	1,7	82

La température de relaxation  $\alpha$  ( $T_\alpha$ ) est également sensible à la réticulation (Figure IV. 3 (b)). Le pic de  $T_\alpha$  du copolymère R3% est décalé de 22°C vers les hautes températures par rapport au pic du PEMA pur. Les points de réticulation constituent un obstacle à l'activation des mouvements coopératifs associés à la relaxation  $\alpha$ .

A partir d'essais de DMA réalisés à différentes fréquences, il est possible d'estimer l'énergie d'activation de la relaxation principale correspondant à l'énergie nécessaire à l'activation des mobilités moléculaires dans le polymère amorphe. Cette énergie d'activation est calculée à partir d'une relation empirique proposée par Vogel-Tamman-Fulcher<sup>[5-7]</sup> (Equation IV. 1). Cette relation est similaire à une loi d'Arrhenius mais décrit un phénomène qui n'est activé que lorsque la température est supérieure à une température limite définie par  $T_{VFT}$ .

$$\tau = \tau_{\infty} \exp\left(\frac{Ea}{R(T - T_{VFT})}\right)$$

Equation IV. 1 : Relation de type Vogel-Tamman-Fulcher permettant d'accéder à l'énergie d'activation.

où  $Ea$  est l'énergie apparente d'activation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ),  $\tau_{\infty}$  est un facteur pré-exponentiel et  $T_{VFT}$  est une constante de l'ordre de  $T_g - 50^{\circ}\text{C}$ .

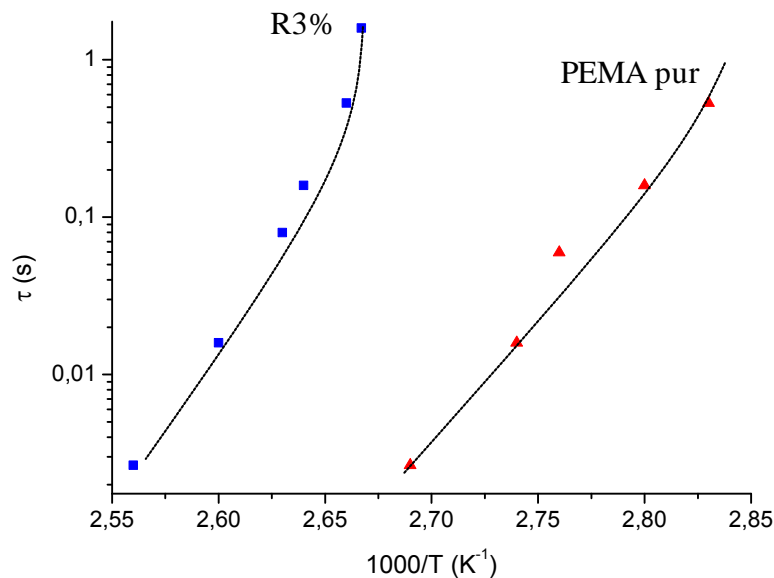


Figure IV. 4 : Evolution des températures  $T_a$  avec la fréquence.

Les valeurs ainsi déterminées (Figure IV. 4) pour le PEMA pur et le copolymère R3% sont de  $301 \text{ kJ.mol}^{-1}$  et  $478 \text{ kJ.mol}^{-1}$  respectivement. Ces résultats sont conformes aux valeurs communément obtenues pour des thermoplastiques<sup>[8]</sup>. Nous pouvons observer une influence de la réticulation sur l'énergie d'activation. La valeur obtenue pour le copolymère R3% est

largement supérieure à celle du PEMA pur. Dans le matériau réticulé, l'activation des mobilités moléculaires demande plus d'énergie.

### I.2.2. Comparaison des taux de réticulation

Après avoir montré l'effet de la réticulation sur les propriétés viscoélastiques des matériaux, nous avons suivi l'évolution de ses propriétés en fonction du taux de réticulation. Sur la Figure IV. 5(a), le module de conservation  $E'$  est représenté en fonction de la température pour les films réticulés, élaborés dans les mêmes conditions (recuit à 25°C).

Comme nous l'avons observé précédemment, la réticulation est un facteur influençant les propriétés viscoélastiques des matériaux, ce qui s'observe notamment au niveau des transitions de l'état vitreux vers l'état caoutchoutique et des valeurs de modules au plateau caoutchoutique. La Figure IV. 5(a) montre ici une évolution croissante du module caoutchoutique en fonction du taux de réticulation croissant. Cette évolution s'accompagne d'une augmentation de  $T\alpha$  (Figure IV. 5(b)).

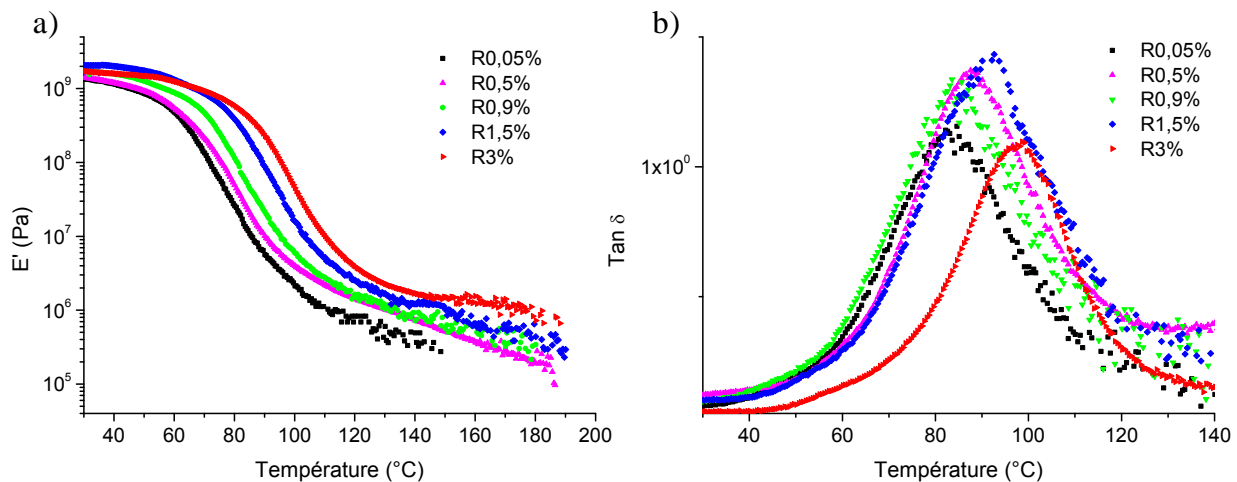


Figure IV. 5 : Comparaison des taux de réticulation : évolution a) des modules de conservation et b) des facteurs de perte en fonction de la température. Conditions :  $\varepsilon = 0,01\%$ , fréquence = 1 Hz et vitesse = 2°C/min.

Les valeurs des modules définis à 140°C ont été reportées sur le graphique (Figure IV. 6 (a)). Nous constatons une évolution croissante des modules caoutchoutiques en fonction du taux de réticulation. La valeur mesurée pour le matériau de référence, le PEMA pur, a été ajoutée au graphique. Ce matériau présente un module caoutchoutique ( $E'_{(140^\circ\text{C})} = 0,8$  MPa) supérieur à celui des copolymères R0,05% et R0,5% ( $E'_{(140^\circ\text{C})} = 0,4$  et 0,7 MPa

respectivement). Ceci peut s'expliquer par le fait que le copolymère précurseur de ces copolymères réticulés présente un module caoutchoutique relativement faible, en relation avec le faible taux d'enchevêtrement initial.

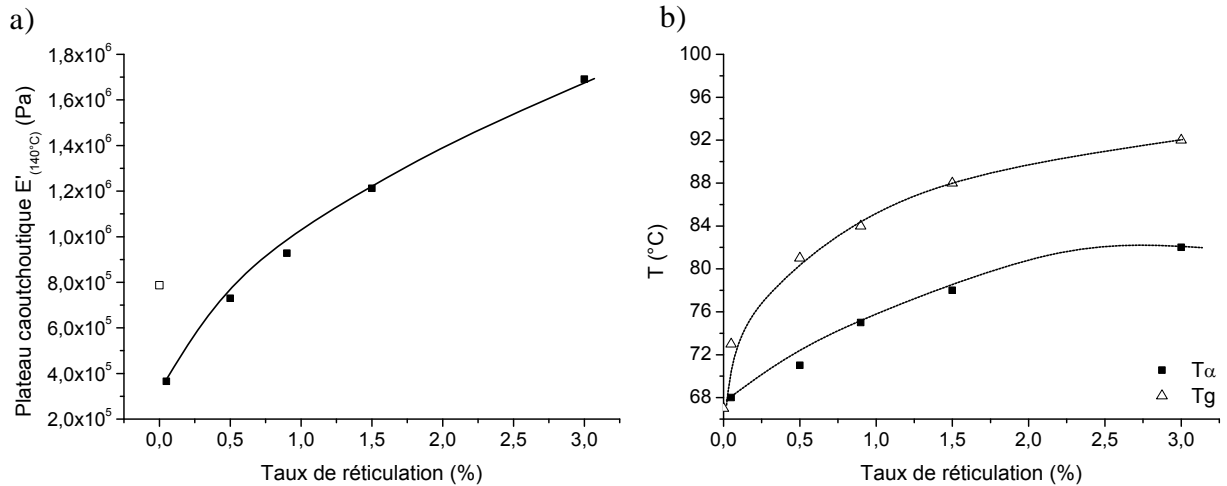


Figure IV. 6 : a) Evolution des modules  $E'$  à  $140^\circ\text{C}$  et b) évolution des  $T_g$  et  $T_\alpha$  en fonction du taux de réticulation.

La Figure IV. 6(b) représentant l'évolution des températures de relaxation  $\alpha$  mesurées au maximum de  $E''$  montre une augmentation en fonction du taux de réticulation.  $T_\alpha$  passe d'une valeur de  $68^\circ\text{C}$  pour le copolymère R0,05% à une valeur de  $82^\circ\text{C}$  pour le copolymère R3%. La tendance est similaire à celle observée pour les températures de transition vitreuse (déterminées dans le chapitre III) avec cependant une évolution de  $T_g$  plus marqué pour les faibles taux de réticulation (0,05%).

Nous avons donc vu que la réticulation avait une influence notable sur les propriétés viscoélastiques des matériaux, et ce, bien que les taux de réticulation soient de l'ordre de quelques pourcents.

### I.2.3. Influence du traitement thermique des matériaux

L'influence du taux de réticulation a précédemment été mise en évidence sur des films de copolymères réticulés ayant subi un recuit à  $25^\circ\text{C}$  après leur mise en forme. Nous avons ensuite cherché à savoir s'il en était de même sur des films ayant subi un recuit à  $90^\circ\text{C}$

(température proche de la température de rétroDiels-Alder) ou si, au contraire, une augmentation de la température diminuait les propriétés viscoélastiques des matériaux.

Dans ce cadre, nous avons comparé les résultats du PEMA pur et du copolymère R3% obtenus pour deux films ayant subi deux recuits différents : un recuit à 25°C et un recuit à 90°C.

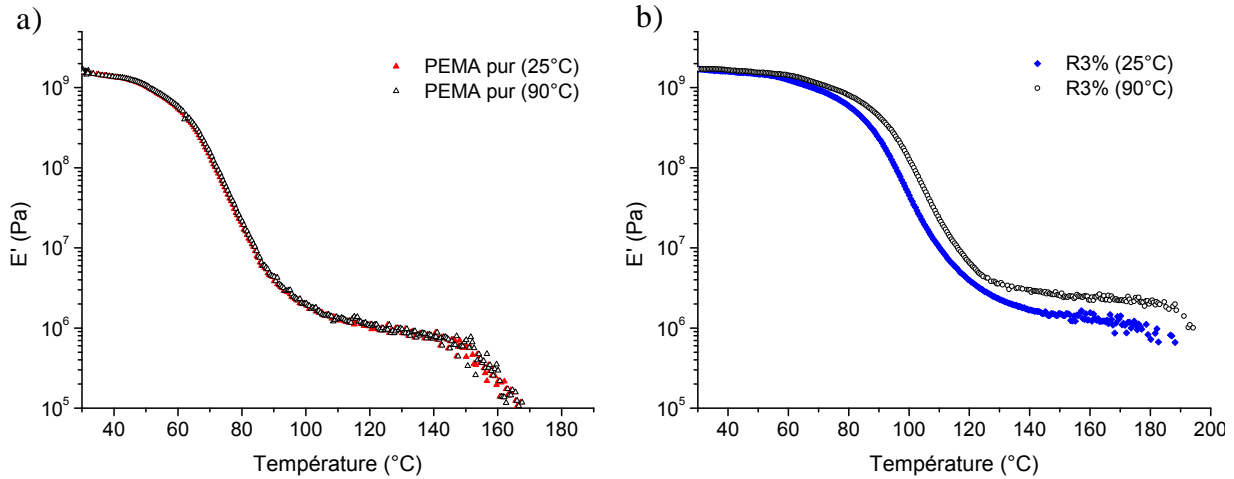


Figure IV. 7 : Influence de la préparation du film: évolution du module élastique a) du PEMA et b) du copolymère R3% en fonction de la température. Conditions :  $\varepsilon = 0,01\%$ , fréquence = 1 Hz et vitesse = 2°C/min.

Le film de PEMA pur obtenu après un recuit à 90°C, noté PEMA pur (90°C), présente des propriétés viscoélastiques identiques à celle du film de PEMA (25°C) (Figure IV. 7(a)). Ceci révèle le fait que les propriétés thermomécaniques de ce polymère sont indépendantes des conditions de recuit du film. En revanche, la Figure IV. 7(b) montre clairement l'influence du traitement thermique sur les propriétés du matériau R3%. En effet, le copolymère R3% obtenu après une isotherme à 90°C, noté R3% (90°C), présente une chute de module correspondant à la transition de l'état vitreux vers l'état caoutchoutique à une température de 70°C alors qu'elle est de 65°C pour R3% (25°C). De plus, la hauteur du plateau caoutchoutique est légèrement supérieure à celle du plateau caoutchoutique du copolymère R3% (25°C). Le module augmente de 1,3 MPa à 2,4 MPa. A 190°C, nous observons une chute du module associé à l'écoulement du copolymère. Cette observation peut s'expliquer par le fait qu'à cette température, le copolymère n'est plus réticulé. La température est supérieure à la température de rétroDiels-Alder déterminée à 140°C.

Les propriétés viscoélastiques du copolymère R3% (90°C) se trouvent alors améliorées et ceci peut s'expliquer par une réactivité des fonctions complémentaires (furanes et maléimides) plus élevée à 90°C qu'à 25°C. En effet, lors de la mise en forme des

éprouvettes, les matériaux sont chauffés à 150°C. Or, nous avons montré, à partir d'analyse DSC (Chapitre III), que la réaction de rétroDiels-Alder à l'état solide se produisait approximativement vers 140°C et n'était que partielle. Ainsi à 150°C, les cycloadduits composant le matériau sont supposés être partiellement dissociés et se reformer lors du refroidissement suivi du recuit à 25°C ou 90°C. Cependant, l'étude des suivis de cinétique des réactions de Diels-Alder a montré que la réaction est beaucoup plus rapide à 55°C qu'à 25°C, et donc par extrapolation plus rapide à 90°C qu'à 25°C. Le copolymère R3% (90°C) présente ainsi de meilleures propriétés viscoélastiques.

Les résultats obtenus pour l'ensemble des copolymères réticulés (de R0,05% à R3%) sont répertoriés dans le Tableau IV. 5. Dans cette partie, les valeurs de  $T\alpha$  sont déterminées au maximum du pic de  $\tan \delta$ .

Tableau IV. 5 : Résultats obtenus pour les différents copolymères

Entrée	Matériau	$T\alpha$ (°C)	Me (g.mol <sup>-1</sup> )
1	PEMA pur	85	9100
2	R0,05%	85	4900
3	R0,5%	88	4480
4	R0,9%	90	3100
5	R1,5%	97	2160
6	R3%	105	1500

La masse entre enchevêtrement (Me) a été calculée à partir du module au plateau caoutchoutique (Tableau IV. 5). Comme illustré sur la Figure IV. 8(b), la masse Me diminue en fonction du taux de réticulation, les points de réticulation chimiques s'ajoutant aux enchevêtrements physiques. La masse entre enchevêtrements nous sera très utile lors de l'étude des mécanismes de déformation des matériaux. En effet, les travaux de Kramer *et al.*<sup>19, 10)</sup> ont montré que les mécanismes de déformation des polymères amorphes, c'est-à-dire que la formation de craquelure et le cisaillement, étaient contrôlés par ce facteur.

La Figure IV. 8(a) représentant la variation du module  $E'$  à 140°C en fonction du taux de réticulation montre une évolution croissante du module en accord avec les résultats attendus.



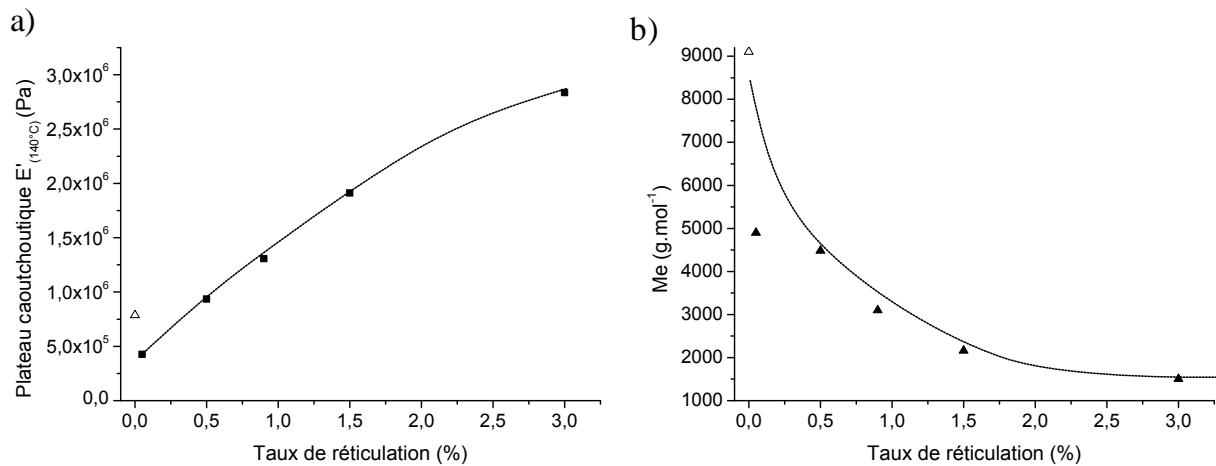


Figure IV. 8 : a) Evolution du module  $E'$  ( $140^{\circ}\text{C}$ ) et b) évolution de la masse entre enchevêtrements en fonction du taux de réticulation.

De manière à vérifier l'hypothèse selon laquelle la réaction de Diels-Alder se poursuivait lors du recuit à  $90^{\circ}\text{C}$ , nous avons étudié le comportement mécanique du copolymère R3% au cours de deux recuits, à  $25^{\circ}\text{C}$  et à  $90^{\circ}\text{C}$ . Pour cela, les films obtenus à partir du copolymère R3% moulé à une température de  $150^{\circ}\text{C}$  pendant 5 minutes sont refroidis par un flux d'eau jusqu'à une température de  $25^{\circ}\text{C}$  ou de  $90^{\circ}\text{C}$ . Après un recuit de 12 heures, l'échantillon est analysé en DMA. L'évolution du module  $E'$  est observée au cours du temps. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure IV. 9.

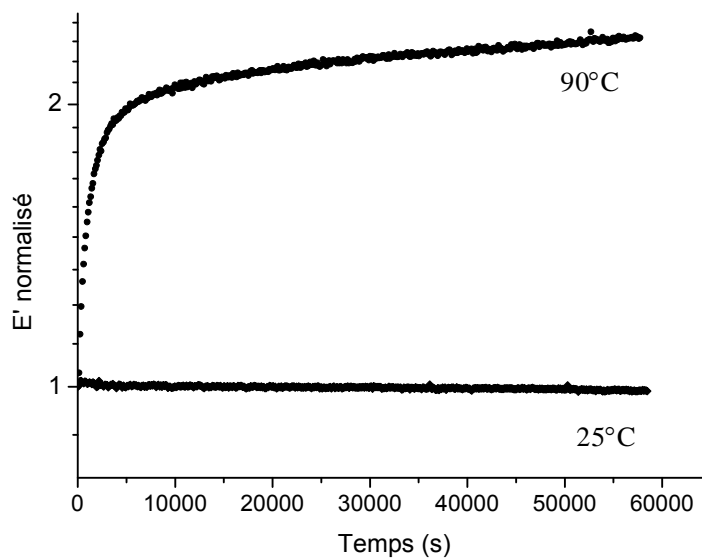


Figure IV. 9 : Etude en traction dynamique du copolymère R3% obtenu après une isotherme de 25 et  $90^{\circ}\text{C}$  en fonction du temps. Conditions :  $\varepsilon = 0,01\%$ , fréquence = 1 Hz.

Le copolymère ayant subi un recuit à 25°C ne montre aucune évolution de module après 16 heures contrairement au copolymère R3% (90°C) qui présente une augmentation rapide du module jusqu'à atteindre une valeur deux fois supérieure après seulement 1,5 heures. Ceci confirme donc le fait que la réaction de Diels-Alder se poursuit à 90°C. Cette température est favorable à la réticulation et permet d'aboutir à des matériaux possédant des propriétés viscoélastiques optimales

Compte tenu de ces résultats, nous avons choisi d'étudier uniquement le comportement mécanique des matériaux obtenus après un traitement thermique à 90°C.

## **II. Evolution structurale des copolymères réticulés induite par déformation uniaxiale**

Dans cette partie nous aborderons l'étude des relations entre les propriétés mécaniques des matériaux et la structure induite par la déformation uniaxiale. Nous caractériserons les mécanismes de déformation mis en jeu lors de la déformation d'un matériau au-dessus et au-dessous de sa température de transition vitreuse. Nous étudierons ensuite l'influence du taux de réticulation sur ces mécanismes de déformation.

### **II.1. Déformation des matériaux amorphes à $T > T_g$**

Cette partie est consacrée à l'étude des propriétés mécaniques des copolymères réticulés et à l'évolution structurale associée lorsque ces derniers sont étirés à des températures supérieures à leur température de transition vitreuse.

Les courbes contrainte-déformation nominales sont rapportées en fonction de la température d'étirage du copolymère R0,05% sur la Figure IV. 10. Ce copolymère a été choisi en raison de sa faible température de transition vitreuse, déterminée par DSC à 73°C, laquelle est éloignée de la température de rétroDiels-Alder ( $T=140^\circ\text{C}$ ). Ceci permet ainsi de s'affranchir de toutes les perturbations liées à la rDA.

L'analyse des courbes contrainte-déformation (Figure IV. 10) montre qu'à 73°C, le matériau présente un comportement typique d'un polymère vitreux étiré à une température

avoisinant sa  $T_g$ . Les domaines élastiques, viscoélastiques et plastiques sont clairement identifiés. Pour des températures d'étirage de 83°C, 93°C et 103°C, les matériaux se déforment facilement. Ils ont un comportement caoutchoutique au-delà de 83°C.

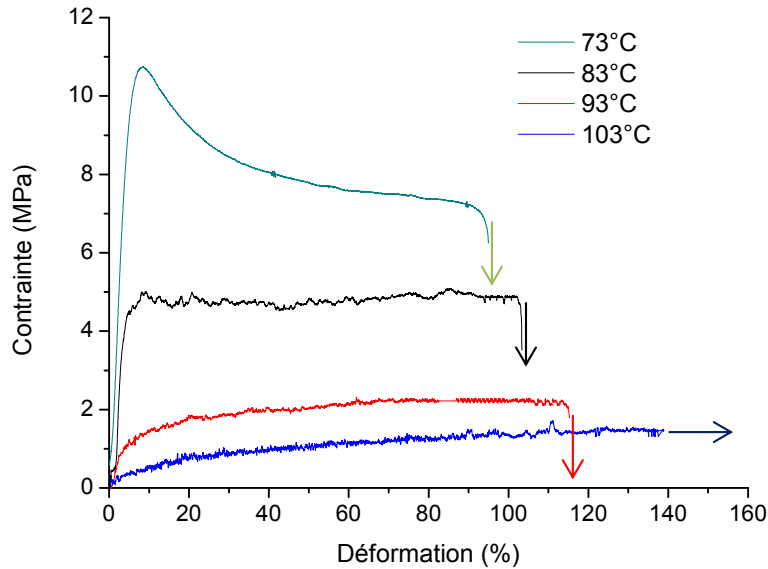


Figure IV. 10 : Courbes contrainte-déformation nominales obtenues lors de l'étirage du copolymère R0,05% à  $T > T_g$ . Conditions : vitesse  $0,03 \text{ s}^{-1}$ .

Tableau IV. 6 : Caractéristiques mécaniques du copolymère R0,05% obtenues pour  $T_{\text{étirage}} = 73, 83, 93 \text{ et } 103^\circ\text{C}$

Entrée	$T_{\text{étirage}}$	$\sigma_{\text{seuil}}$ (MPa)	$\epsilon_{\text{rupture}}$ (%)	$\sigma_{\text{rupture}}$ (MPa)
1	73°C	10,8	93	7,2
2	83°C	5	103	4,8
3	93°C	-	115	2,0
4	103°C	-	245	1,2

Nous pouvons observer une diminution de la contrainte au seuil qui s'accompagne d'une augmentation de l'allongement à la rupture avec l'augmentation de la température d'étirage. Les données sont regroupées dans le Tableau IV. 6. L'allongement à la rupture passe d'une valeur de 93% à une valeur de 245% lorsque la température d'étirage varie de 73°C à 103°C. La contrainte à la rupture diminue de 7,2 MPa à 1,2 MPa pour cette même gamme de température. La contrainte seuil n'est plus observable à partir de 93°C. Ces résultats illustrent clairement l'influence de la température d'étirage sur les propriétés mécaniques des copolymères réticulés.

Afin de mettre en relation les propriétés mécaniques avec l'évolution structurale du copolymère, une étude par microscopie optique a été réalisée sur ces échantillons. Les matériaux ont été déformés à la vitesse de  $0,03 \text{ s}^{-1}$  et ont subi un refroidissement brutal jusqu'à température ambiante afin de figer la structure induite durant l'essai. La Figure IV. 11 présente les images de microscopie optique de la zone de rupture du copolymère R0,05% déformé à  $73^\circ\text{C}$  et  $83^\circ\text{C}$ .

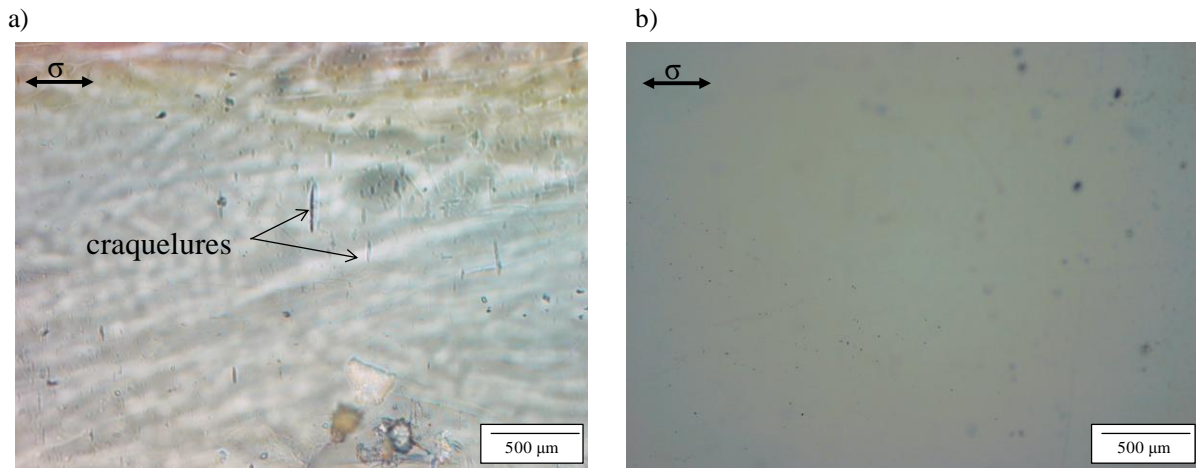


Figure IV. 11 : Images optiques du copolymère R0,05% étiré à a)  $73^\circ\text{C}$  et b)  $83^\circ\text{C}$ .

Pour l'échantillon déformé à  $73^\circ\text{C}$ , nous pouvons observer la présence d'une faible densité d'ouvertures perpendiculaires à l'axe de sollicitation qui correspondent à des craquelures de l'ordre de quelques microns. A l'inverse, dans le cas de l'échantillon étiré à  $83^\circ\text{C}$ , nous n'observons aucune microstructure de déformation. Les films étirés à  $93^\circ\text{C}$  et  $103^\circ\text{C}$  (non montrés ici) ne présentent également pas de craquelures. Ceci confirme que les copolymères étirés à 83, 93 et  $103^\circ\text{C}$  présentent bien un comportement caoutchoutique avec par ailleurs une bonne capacité de recouvrance à ces températures.

## II.2. Déformation des matériaux à $T < T_g$

Cette partie est consacrée à l'étude des relations entre la structure et les propriétés mécaniques des matériaux lorsqu'ils sont étirés à une température inférieure à leur température de transition vitreuse. De manière à avoir des conditions de mobilités de chaînes équivalentes pour l'ensemble des matériaux, les essais ont été effectués à même écart de température à savoir  $T_{\text{étirage}} = T_g - 20^\circ\text{C}$ .

II.2.1. Etudes des propriétés mécaniques des copolymères précurseurs

Dans un premier temps, nous avons étudié la déformation en traction uniaxiale du copolymère précurseur, P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) ainsi que celle des autres copolymères à base de FMA dans les mêmes conditions de sollicitation (vitesse  $\dot{\epsilon} = 0,03 \text{ s}^{-1}$  et  $T_{\text{étirage}} = T_g - 20^\circ\text{C}$ ), dans l'optique de mettre en évidence l'effet du FMA sur les propriétés mécaniques. Les éprouvettes utilisées dans ce cadre sont de forme « sablier » afin de localiser les déformations au centre de l'éprouvette. Les comportements mécaniques en traction des différents copolymères sont représentés sur la Figure IV. 12(a).

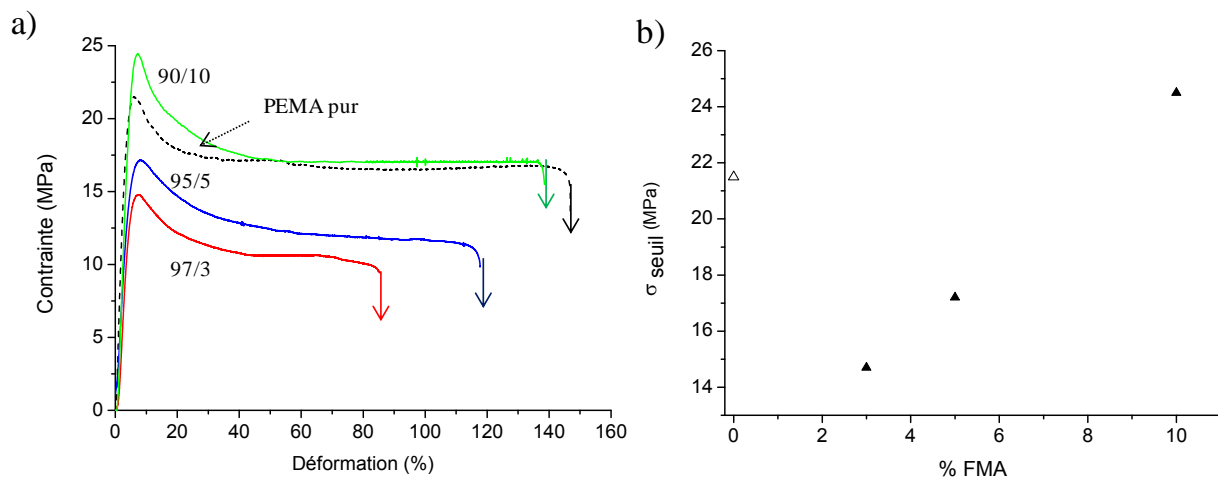


Figure IV. 12 : a) Courbes contrainte-déformation obtenues pour les différents copolymères et b) évolution du seuil de plasticité en fonction du taux de FMA. Conditions :  $\dot{\epsilon} = 0,03 \text{ s}^{-1}$  ;  $T_{\text{étirage}} = 47, 51, 54 \text{ et } 59^\circ\text{C}$  pour le PEMA pur, les copolymères (97/3), (95/5) et (90/10) respectivement.

L'influence du FMA sur les propriétés mécaniques est bien visible : la courbe du copolymère P(EMA<sub>90-co</sub>-FMA<sub>10</sub>), possédant la plus forte teneur en FMA, présente un seuil de plasticité suivi d'une élongation plus importante que les autres copolymères. L'évolution du seuil de plasticité est reportée sur la Figure IV. 12(b) et montre une augmentation en fonction du taux de FMA. La contrainte seuil augmente en fonction du taux de FMA, de 14,6 MPa à 24,5 MPa pour des taux de FMA de 3% à 10%. La courbe contrainte-déformation du PEMA pur est également reportée sur la Figure IV. 12(a). Nous pouvons noter une différence non négligeable des valeurs de la contrainte au seuil et de l'allongement à la rupture. En effet, la contrainte seuil est de 14,7 MPa pour le copolymère P(EMA<sub>97-co</sub>-FMA<sub>3</sub>) et de 21,5 MPa pour le PEMA pur. L'allongement à la rupture est de 85% et de 146% pour le copolymère et le PEMA respectivement. Compte tenu de son comportement sous traction uniaxiale, le PEMA ne peut donc plus être utilisé comme référence. Les essais réalisés sur le copolymère

précurseur P(EMA<sub>97-*co*</sub>-FMA<sub>3</sub>) montrent quant à eux, un comportement en adéquation avec celui des copolymères (P(EMA<sub>95-*co*</sub>-FMA<sub>5</sub>) et P(EMA<sub>90-*co*</sub>-FMA<sub>10</sub>)). La différence entre le PEMA et le copolymère précurseur P(EMA<sub>97-*co*</sub>-FMA<sub>3</sub>) a été discutée précédemment (comparaison des propriétés viscoélastiques). Le copolymère précurseur a donc été choisi comme référence pour les essais de traction uniaxiale et la comparaison avec les matériaux réticulés.

Les mécanismes élémentaires de déformation ont été étudiés en observant par microscopie optique et par MEB les films sollicités en traction uniaxiale. Sur la Figure IV. 13, sont rapportées les images optiques et MEB obtenues dans un premier temps pour le matériau le plus simple, le PEMA pur. L'observation au microscope optique du PEMA pur (Figure IV. 13(a)), déformé à 47°C, montre en effet la présence d'une densité importante d'ouvertures perpendiculaires à l'axe de sollicitation typiques des craquelures. L'image MEB correspondante (Figure IV. 13(b)) montre clairement la présence de craquelures de tailles variées. La micrographie réalisée à plus fort grossissement sur une craquelure (Figure IV. 13(c)) atteste de la présence de cavités et de fibrilles au bout des craquelures.

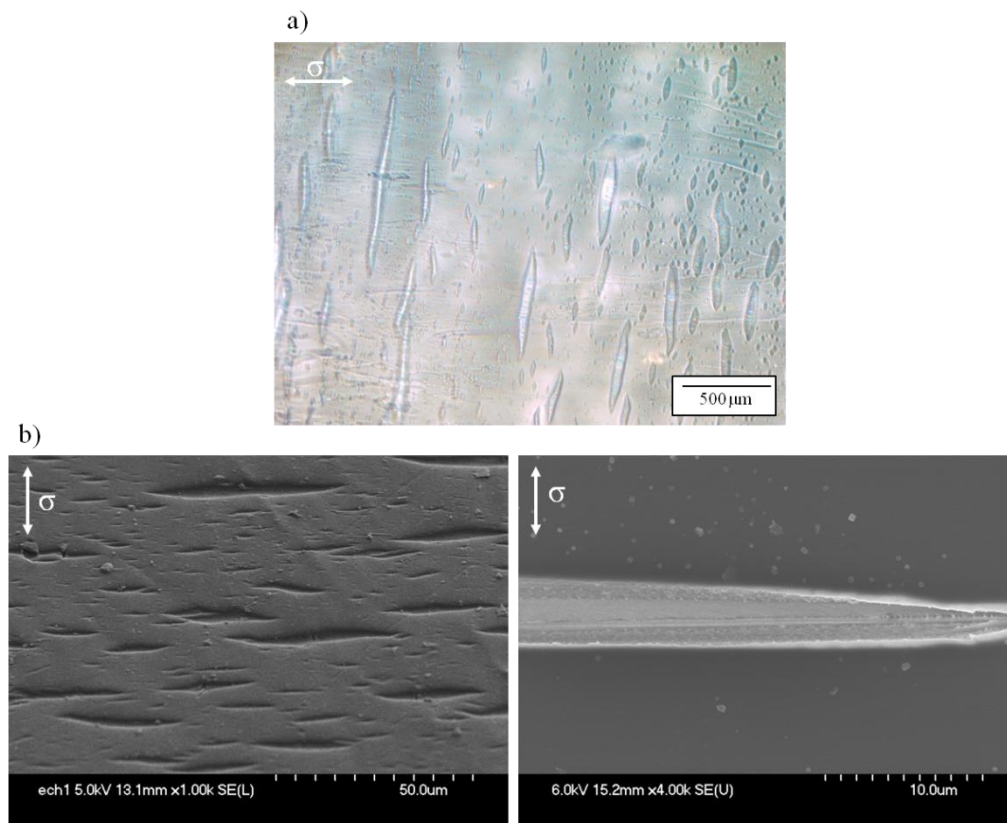


Figure IV. 13 : Micrographies a) optiques et b) MEB du PEMA pur soumis à une sollicitation en traction à 47°C.

L'observation du film de P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>) (Figure IV. 14(a)), déformé à 51°C, suggère également la présence de craquelures mais la présence de bulles au sein du film rend l'observation difficile. Cependant, ce mécanisme de déformation est confirmé par MEB (Figure IV. 14(b)). Le copolymère P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>) présente une densité de craquelures comparable au PEMA pur avec cependant des tailles très variées. Des observations identiques ont été réalisées sur les deux autres copolymères élaborés.

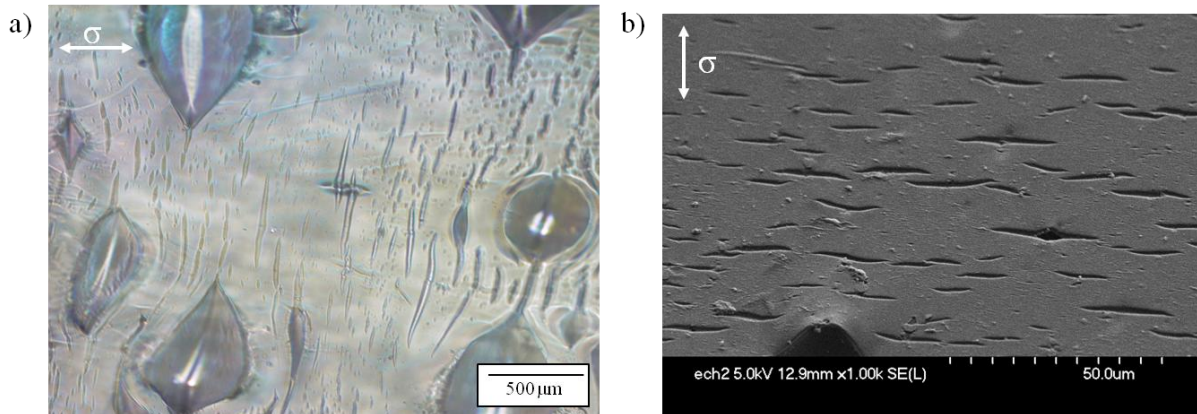


Figure IV. 14 : Micrographies a) optique et b) MEB du copolymère P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>) soumis à une sollicitation en traction à 51°C.

Les trois copolymères présentent des comportements mécaniques similaires au PEMA pur et leur déformation est dominée par la formation de craquelures.

## II.2.2. Comportement en traction des copolymères réticulés

### I.2.2.1. Propriétés mécaniques des matériaux

Les courbes contrainte-déformation des matériaux réticulés sont présentées sur la Figure IV. 15. L'effet de la réticulation sur les propriétés mécaniques est principalement mis en évidence au niveau du seuil de plasticité. Comme l'illustre la Figure IV. 15(b), la contrainte au seuil augmente en fonction du taux de réticulation. Nous observons une augmentation importante de la contrainte entre le copolymère précurseur et le matériau R0,05%. La contrainte varie de 14.5 MPa à 18 MPa. Ceci montre qu'un faible taux de réticulation est suffisant pour avoir un effet sur la contrainte au seuil. L'évolution de la contrainte des copolymères réticulés augmente linéairement avec le taux de réticulation pour atteindre une valeur de 27 MPa à 3%.

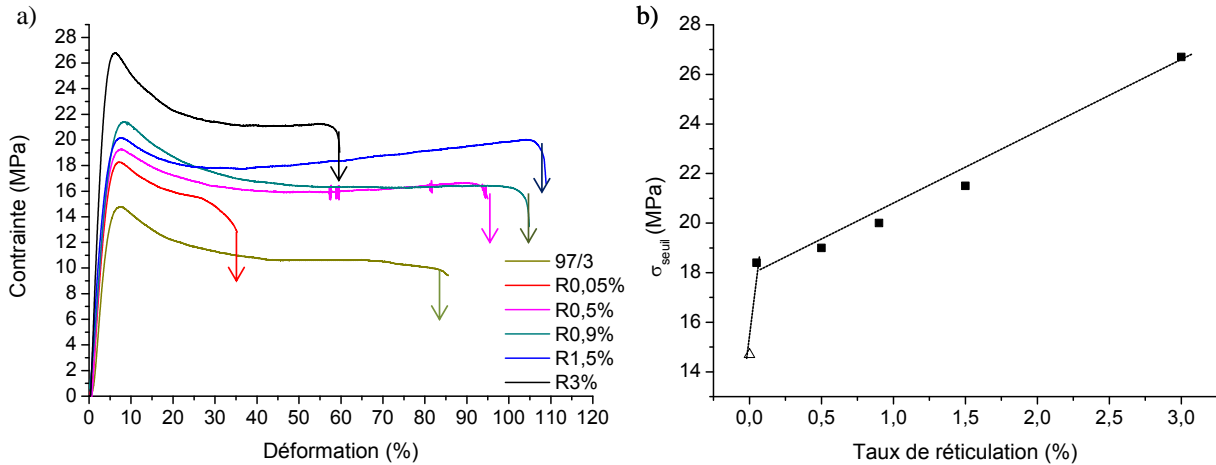


Figure IV. 15 : a) Courbes contraintes-déformations nominales des matériaux réticulés étirés à  $T_g-20^\circ\text{C}$  et b) évolution du seuil de plasticité en fonction du taux de réticulation.

Les évolutions de la contrainte à la rupture ainsi que de l'allongement à la rupture sont illustrées sur la Figure IV. 16. Nous observons une évolution croissante de la contrainte à la rupture en fonction du taux de réticulation (Figure IV. 16(a)). La contrainte à la rupture présente une valeur de 10 MPa pour le copolymère précurseur et pour les copolymères réticulés, elle varie de 14,5 MPa à 21,5 MPa.

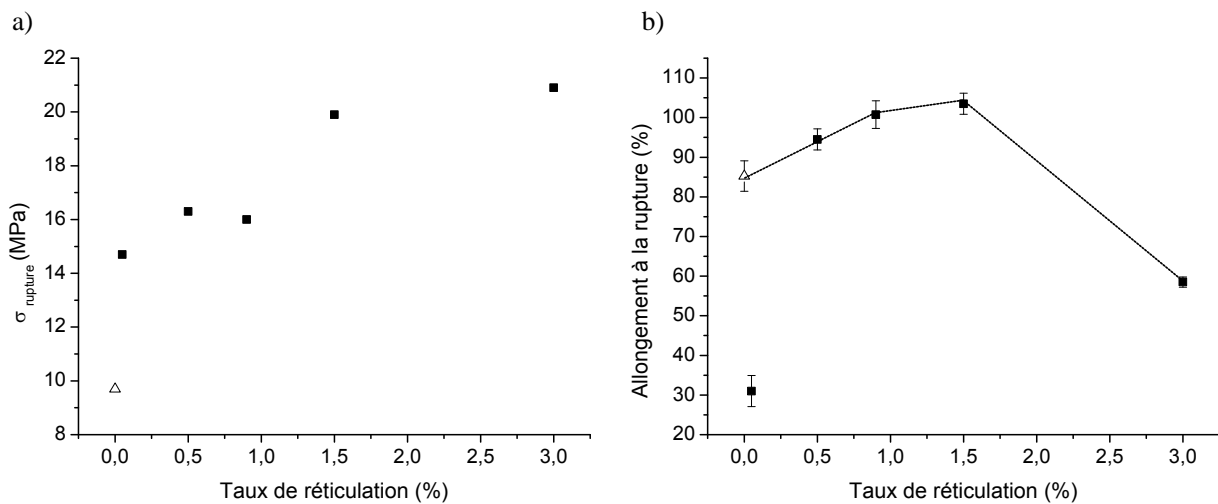


Figure IV. 16 : Evolution a) de la contrainte à la rupture et b) de l'allongement à la rupture en fonction du taux de réticulation.

Le comportement du copolymère réticulé R0.05%, notamment sa faible valeur de l'allongement à la rupture, par comparaison au copolymère précurseur et à l'évolution



observée pour les différents taux de réticulation est difficilement compréhensible et pourtant reproductible.

L'allongement à la rupture croît de près de 20% jusqu'à un taux de réticulation de 1.5%, puis décroît au taux le plus élevé. Il est possible d'envisager que la réticulation, en réduisant l'expansion des craquelures individuelles, retarde leur transformation en fissure et/ou favorise l'apparition d'un mode mixte de plasticité craquelures/cisaillement moins endommageant.

### II.2.2.2. Evolution structurale induite

Sur la Figure IV. 17, sont illustrées les micrographies obtenues près de la zone de rupture en MEB pour les copolymères réticulés R0,05% à R3% déformés à  $T_g-20^\circ\text{C}$  à  $\dot{\epsilon} = 0,03 \text{ s}^{-1}$ .

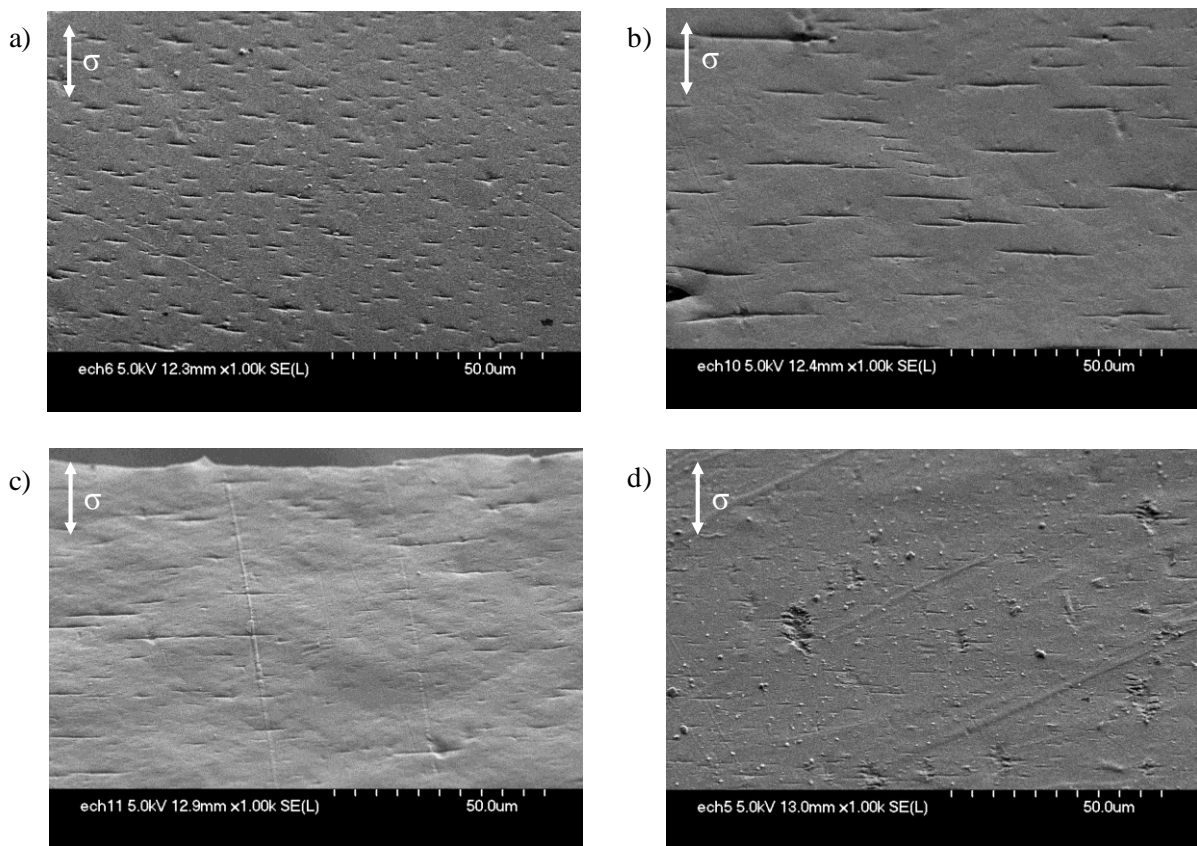


Figure IV. 17 : Images MEB près de la zone de rupture des copolymères réticulés a) R0,05%, b) R0,5%, c) R0,9% et d) R3%.

La vue d'ensemble de ces images MEB montre clairement une évolution en fonction du taux de réticulation. L'image (a) correspondant au copolymère R0,05% présente des craquelures de taille homogène sur l'ensemble de la surface. Nous observons une densité de craquelures très importantes, légèrement supérieure à la densité de craquelures observée dans le cas du PEMA pur et du copolymère P(EMA<sub>97</sub>-co-FMA<sub>3</sub>). Ces observations permettent donc d'expliquer le faible allongement à la rupture observé, dû à la présence de ces craquelures qui se transforment en fissures pour une déformation critique des fibrilles. L'observation de l'image MEB du copolymère R0,5% (image b) indique que la densité des craquelures est très réduite et la taille de celles-ci est grande. Cette densité est encore plus réduite lors de la déformation du copolymère R0,9% (image c). En revanche, l'observation MEB du copolymère R3% déformé (image d) ne montre quasiment plus de craquelures. La taille et la densité des craquelures sont fonction de la réticulation des copolymères. Il apparaît donc que les points de réticulation bloquent la propagation des craquelures (R0,5%) jusqu'à empêcher leur formation à l'échelle microscopique (R3%). Si les mécanismes de déformation ne sont plus dominés par les craquelures, il apparaît donc tout à fait envisageable d'avoir des mécanismes de déformation par bandes de cisaillement. Ces bandes étant difficilement observables, elles n'ont cependant pas pu être visualisées par microscopie. La décroissance de l'allongement à la rupture entre R1.5% et R3% est sans doute liée à la compétition entre l'effet positif de la réticulation pour le blocage de l'amorçage des craquelures, et l'effet néfaste d'un réseau trop dense pour développer une importante plasticité par cisaillement.

### **Conclusion**

Dans la première partie de ce chapitre, l'étude des propriétés thermomécaniques des copolymères précurseurs et des matériaux réticulés a permis de mettre en évidence d'une part l'influence du taux de FMA incorporé dans le copolymère P(EMA-co-FMA) et d'autre part l'influence de la réticulation sur la réponse viscoélastique linéaire. Dans les deux cas, cela se traduit par une augmentation de la température de relaxation  $T\alpha$  vers les hautes températures soulignant le caractère rigidifiant de l'unité FMA ainsi que de la présence de nœuds de réticulation dans le matériau. S'agissant de matériaux réticulés thermoréversibles (R0,05% à R3%), nous avons montré que la préparation des matériaux était à prendre en considération lors de l'analyse des propriétés des matériaux. Le copolymère réticulé ayant subi un recuit à

90°C présente, en effet, de meilleures propriétés viscoélastiques que celui recuit à 25°C dans la mesure où la réaction de Diels-Alder est plus rapide.

L'analyse du comportement en étirage à  $T > T_g$  révèle, pour des températures croissantes, une diminution rapide de la contrainte au seuil accompagnée d'une augmentation de l'allongement à la rupture et une forte capacité de recouvrance. En termes d'évolution structurale, le copolymère réticulé étudié ne présente pas de mécanisme de déformation observable, en accord avec le comportement caoutchoutique attendu.

Les mécanismes de déformation à l'état vitreux des copolymères susmentionnés ont, par la suite, fait l'objet d'une étude préliminaire. Pour  $T < T_g$ , ou plus précisément  $T_{\text{étirage}} = T_g - 20^\circ\text{C}$ , dans un premier temps, l'étude de la déformation en traction uniaxiale des copolymères P(EMA-co-FMA) avec différentes compositions en FMA a montré que ces derniers présentent un comportement ductile. Il ressort de l'étude une augmentation de la rigidité des copolymères P(EMA-co-FMA) accompagnée d'une augmentation de l'allongement à la rupture en fonction du taux croissant d'unité FMA dans le copolymère. Les techniques d'imagerie (microscopie optique et MEB) ont permis de mettre en relation les propriétés mécaniques de ces copolymères avec leur évolution structurale, la déformation étant dominée par la formation de craquelures. Ensuite, l'analyse des copolymères réticulés en traction uniaxiale a montré une influence de la réticulation principalement observable au niveau du seuil de plasticité. Pour des taux de réticulation croissants, la contrainte au seuil augmente et l'allongement à la rupture évolue en passant par un maximum. Le suivi de l'évolution structurale induite par le processus de déformation plastique a révélé un mécanisme prédominant. Pour le copolymère à faible taux de réticulation, une densité importante de craquelures de petites tailles est observée. Dès lors que le taux de réticulation augmente, les matériaux réticulés (R0,5% et R0,9%) développent une densité de craquelures de moindre importance avec des tailles supérieures jusqu'à ne plus présenter de craquelures (R3%). Ceci laisse donc penser que le mécanisme de déformation qui domine dans ce cas est un mécanisme de déformation par bandes de cisaillement.

Une étude fine, associant essais mécaniques avec suivi de la variation de volume et observations des microstructures déformées par microscopie électronique en transmission devrait permettre de préciser les comportements révélés par cette étude mécanique préliminaire.

### **Références bibliographiques**

- [1] A. M. Donald, E. J. Kramer, *Journal of Materials Science* **1982**, 17, 1871.
- [2] E. J. Kramer, *Polymer Engineering and Science* **1984**, 24, 761.
- [3] J. C. M. Li, *Polymer Engineering & Science* **1984**, 24, 750.
- [4] M.-N. Bouchereau, "Formulation des élastomères ", in *Génie mécanique des caoutchoucs*, C. G'Sell and A. Coupard, Eds., Apollor, Nancy, 1997.
- [5] H. Vogel, *Physik Z* **1921**, 22, 645.
- [6] G. S. Fulcher, *Journal of the American Ceramic Society* **1925**, 8, 339.
- [7] G. Tammann, W. Hesse, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1926**, 156, 245.
- [8] N. G. McCrum, B. E. Read, G. Williams, "*Anelastic and dielectric effects in polymeric solids*", John Wiley, 1967.
- [9] A. M. Donald, E. J. Kramer, *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition* **1982**, 20, 899.
- [10] A. M. Donald, E. J. Kramer, *Polymer* **1982**, 23, 1183.

# Chapitre V :

Elaboration d'une plateforme polymère  
à fonctionnalité azlactone facilement  
modifiable par réaction d'ouverture de  
cycle



## Table des matières

<b>I. Etude de l'homopolymérisation par RAFT du 2-styryl-4,4-diméthylazlactone (SDA)</b>	<b>135</b>
I.1. Brefs rappels bibliographiques sur la polymérisation de type RAFT .....	135
I.2. Etude de l'homopolymérisation du 2-styryl-4,4-diméthyl-azlactone .....	136
<b>II. Synthèses de copolymères à base de SDA .....</b>	<b>141</b>
<b>III. Fonctionnalisation des copolymères à fonctionnalité azlactone et caractérisation</b>	<b>144</b>
III.1. Etude modèle en présence de benzylamine .....	144
III.2. Fonctionnalisation des copolymères par différentes amines .....	147
III.2.1. Analyse des copolymères fonctionnalisés par Infrarouge .....	147
III.2.2. Fonctionnalisation de la plateforme P(St <sub>68-co</sub> -SDA <sub>32</sub> ) par le Napht-NH <sub>2</sub> : obtention d'un copolymère fluorescent .....	148
III.2.3. Fonctionnalisation de la plateforme P(St <sub>68-co</sub> -SDA <sub>32</sub> ) par le Fc-NH <sub>2</sub> : Obtention d'un copolymère électroactif .....	150
III.2.4. Fonctionnalisation de la plateforme P(St <sub>68-co</sub> -SDA <sub>32</sub> ) par le GSH: obtention d'un copolymère biohybride .....	151
III.2.5. Fonctionnalisation de la plateforme P(St <sub>68-co</sub> -SDA <sub>32</sub> ) par le F <sub>13</sub> -NH <sub>2</sub> et par la βCD-NH <sub>2</sub> .....	152
III.3. Effet de la fonctionnalisation sur les propriétés physicochimiques des copolymères .....	154
<b>IV. Elaboration de matériaux réticulés .....</b>	<b>155</b>
IV.1. Elaboration du matériau réticulé .....	155
IV.2. Etude de la réversibilité de cette réaction .....	157
<b>V. Fonctionnalisation orthogonale .....</b>	<b>158</b>
V.1. Synthèse de copolymères à base de SDA et de para-azidométhylstyrène .....	159
V.2. Post-fonctionnalisations des fonctions azlactone et azide .....	160
<b>Conclusion .....</b>	<b>163</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>1</b>





Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la possibilité de concevoir de nouveaux matériaux autoréparants *via* la chimie des azlactones. Le travail a consisté à élaborer, par le procédé RAFT, une plateforme de polymères parfaitement définis et dotés de motifs azlactones susceptibles d'être fonctionnalisés rapidement et quantitativement par divers nucléophiles<sup>c</sup>. De nombreux travaux ont, en effet, été reportés sur le potentiel des azlactones à réagir *via* une réaction d'ouverture de cycle avec différentes amines, et ce, essentiellement à partir du monomère 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone<sup>[1, 2]</sup>.

Dans le cadre de notre étude, nous avons introduit la fonctionnalité azlactone à partir du monomère, le 2-styryl-4,4-diméthylazlactone<sup>[3]</sup> ou SDA (Schéma V. 1). A notre connaissance, le comportement de ce monomère en polymérisation radicalaire contrôlée a rarement été étudié dans la littérature<sup>[4, 5]</sup>.

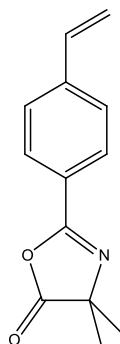


Schéma V. 1: Structure du 2-styryl-4,4-diméthylazlactone (SDA).

Après un bref rappel bibliographique sur la polymérisation de type RAFT, nous présenterons nos travaux sur l'étude de l'homopolymérisation du SDA ainsi que l'élaboration d'une plateforme « réactive » intégrant des fonctionnalités azlactones. Dans un second temps, les copolymères parfaitement définis seront post-fonctionnalisés par différentes amines primaires afin d'élaborer de nouveaux matériaux. Pour finir, nous présenterons nos travaux préliminaires sur l'étude des matériaux réticulés dans l'optique d'aboutir à un matériau aux propriétés autoréparatrices.

---

<sup>c</sup> Ce chapitre a fait l'objet d'une publication parue dans *Macromolecular Rapid Communications*, **2012**, 33, 848.

## I. Etude de l'homopolymérisation par RAFT du 2-styryl-4,4-diméthylazlactone (SDA)

### I.1. Brefs rappels bibliographiques sur la polymérisation de type RAFT

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition/fragmentation (RAFT) a été mise au point en 1998 par l'équipe de l'Organisme de Recherche Scientifique et Industrielle du Commonwealth (CSIRO) de Melbourne dirigée par le Pr. Rizzardo en collaboration avec la société DuPont.<sup>[6]</sup> Son principe est basé sur un processus réversible de transfert de chaîne dégénératif<sup>[7, 8]</sup> assurant ainsi une faible concentration en espèces propageantes dans le milieu (Chapitre II, Schéma I.1). Par comparaison avec la polymérisation de type ATRP, le procédé RAFT nécessite des composants propres à ce type de polymérisation tels qu'un amorceur et un agent de transfert de chaîne (CTA, Schéma V. 2). La littérature relate l'utilisation de composés de type dithioesters<sup>[6]</sup>, dithiocarbamates<sup>[9, 10]</sup>, xanthates<sup>[11, 12]</sup> et de dithiocarbonates<sup>[13-15]</sup> comme agent de transfert.

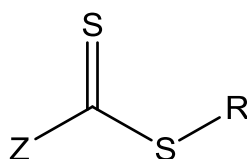


Schéma V. 2 : Structure générale d'un agent de transfert de chaîne (CTA).

A l'heure actuelle, il n'existe pas d'agent de transfert universel permettant de polymériser de manière contrôlée tous les monomères vinyliques. Le choix de cet agent de transfert est très important et se fait donc en fonction du monomère à polymériser. La structure générale d'un agent RAFT est composée d'un groupement R (alkyle, CH<sub>2</sub>CN, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CN, CH<sub>2</sub>Ph...) qui doit être capable de réagir efficacement avec le monomère et d'un groupement Z (Ph, OR, NR<sub>2</sub>...) la nature de ces deux groupements étant très importante vis-à-vis du monomère à polymériser.<sup>[16-19]</sup> De nombreuses revues relatent l'importance du choix stratégique de ces deux groupements.<sup>[20, 21]</sup>

Le mécanisme réactionnel de la polymérisation RAFT est décrit dans le Schéma V. 3.

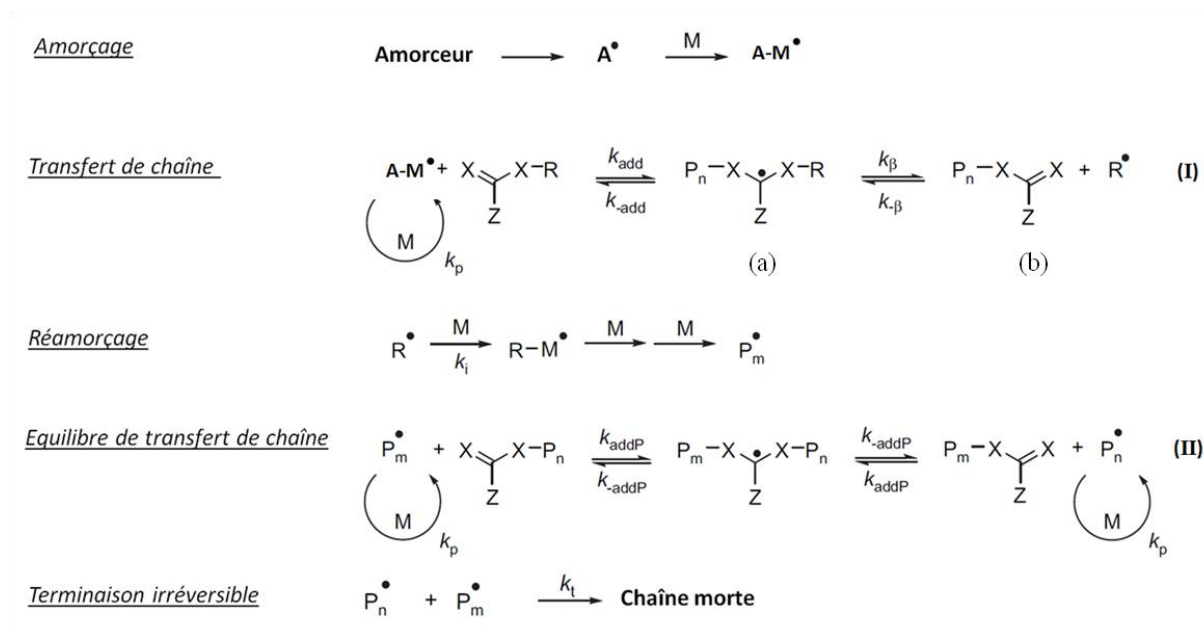


Schéma V. 3 : Mécanisme général du procédé RAFT

Lors de l'étape d'amorçage, l'amorceur (généralement l'AIBN) se décompose et conduit à la formation d'une espèce radicalaire qui s'additionne ensuite sur le monomère pour donner naissance à un radical (AM<sup>•</sup>). A l'issue de cette étape, les radicaux ainsi générés réagissent avec l'agent de transfert pour conduire à la formation du premier radical (a) qui évolue en se fragmentant pour donner un macroagent RAFT (b) et une nouvelle espèce radicalaire R<sup>•</sup> capable de réamorcer une polymérisation (Schéma V. 3 (I)). Durant ce processus, tous les agents de transfert se dissocient et les radicaux R<sup>•</sup> s'additionnent sur un monomère pour conduire à la formation des espèces propageantes P<sub>m</sub><sup>•</sup>. Ensuite, un équilibre de transfert de chaîne par addition-fragmentation s'établit entre les espèces propageantes P<sub>m</sub><sup>•</sup> et les espèces dormantes (Schéma V. 3(II)).

## I.2. Etude de l'homopolymérisation du 2-styryl-4,4-diméthyl-azlactone

Le SDA est d'abord synthétisé selon un protocole décrit dans la littérature<sup>[3, 5]</sup>. Cette synthèse se déroule en cinq étapes à partir de l'acide *p*-toluique (Schéma V. 4), avec un rendement global de 32%.

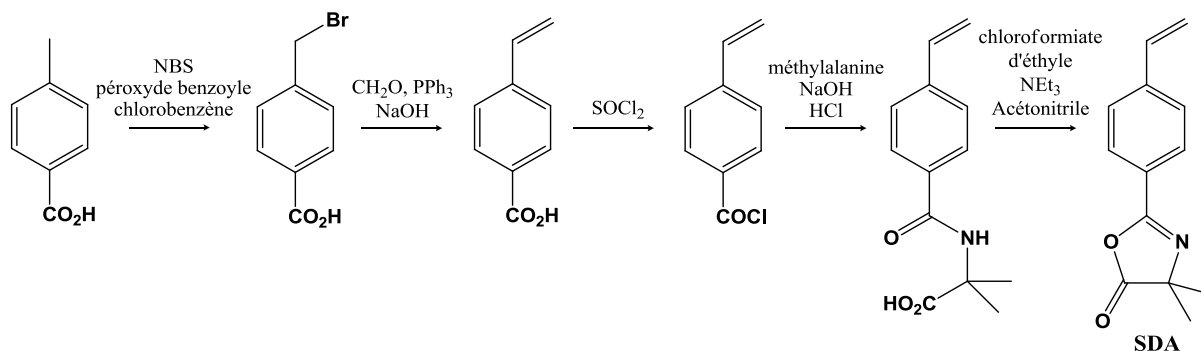


Schéma V. 4 : Synthèse du 2-styryl-4,4-diméthylazlactone (SDA).

Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du monomère SDA (Figure V. 1) permet d'identifier clairement les protons aromatiques  $\text{H}_3$  à 7,9ppm,  $\text{H}_2$  à 7,49 ppm et vinyliques à  $\text{H}_1$  à 6,85 ppm,  $\text{H}_{\text{trans}}$  à 6,9 ppm et  $\text{H}_{\text{cis}}$  à 5,4 ppm ainsi que les résonances des protons du cycle azlactone  $\text{H}_4$  à 1,5 ppm.

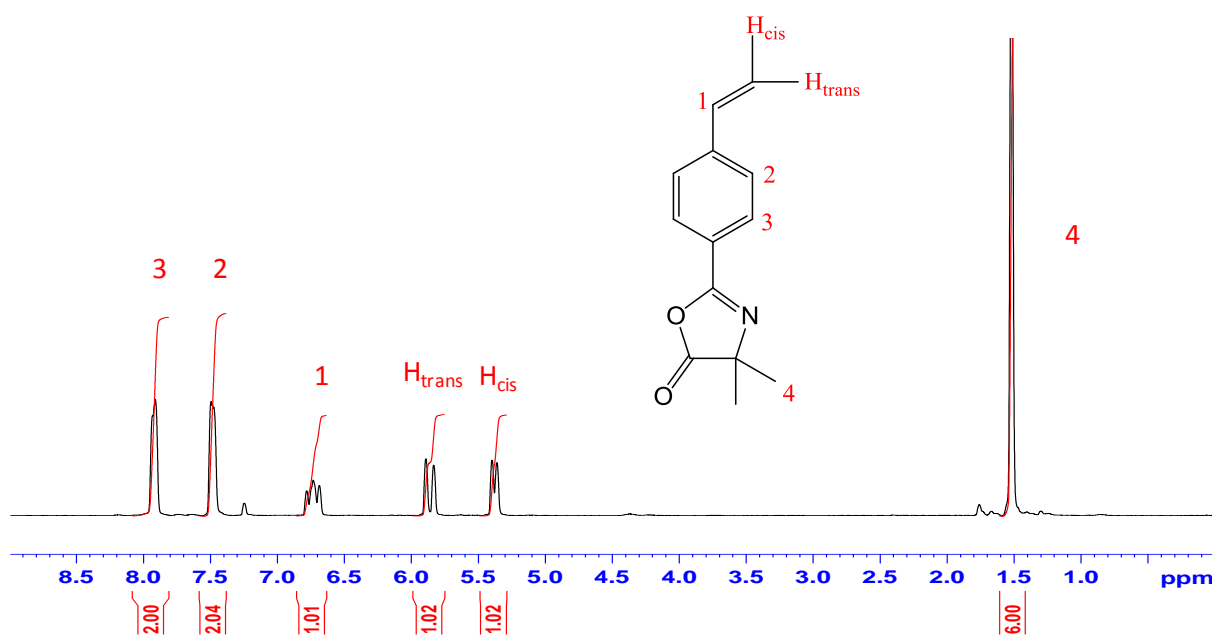


Figure V. 1 : Spectre RMN $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) du SDA.

Le comportement du SDA a, ensuite, été étudié lors de l'homopolymérisation par le procédé RAFT. La polymérisation du SDA (Schéma V. 5) a été menée à 100°C et 80°C en présence de l'agent de transfert 2-cyano-2-propyl benzodithioate (CPDB) et de l'amorceur AIBN avec un rapport SDA/CPDB/AIBN égal à 100/1/0,2.

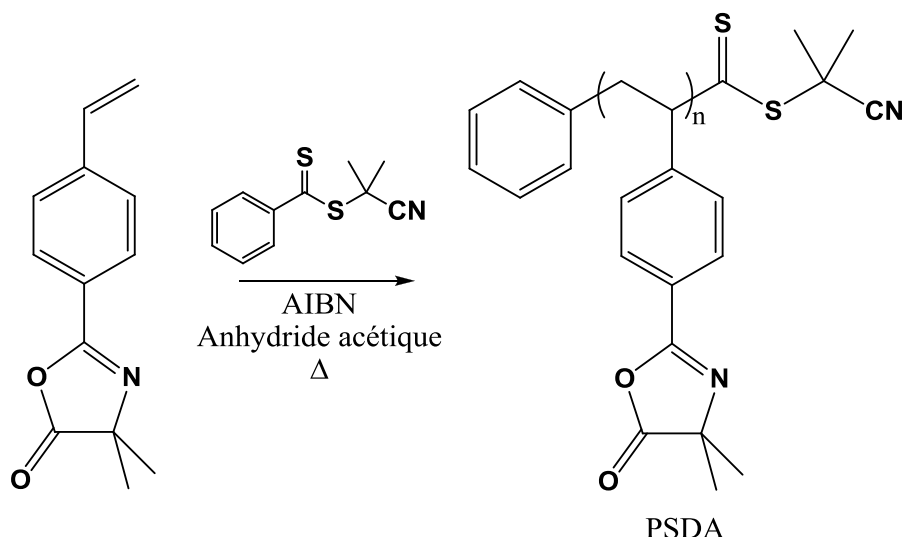


Schéma V. 5 : Synthèse d'homopolymère PSDA par le procédé RAFT.

L'étude cinétique de la polymérisation a été réalisée par RMN (utilisation d'un tube RMN avec insert contenant le solvant deutérié), en suivant l'évolution des protons vinyliques du SDA en fonction de l'anisole, référence interne. Pour prévenir une éventuelle ouverture de cycle durant la polymérisation, deux équivalents d'anhydride acétique<sup>[4]</sup> (par rapport au SDA) sont ajoutés au milieu.

Tableau V. 1 : Polymérisation RAFT du SDA

Entrée	Température (°C)	Temps (min)	$\tau^a$ (%)	$Mn_{(SEC)}^b$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$Mn_{(th)}^c$ (g.mol <sup>-1</sup> )	$I_p^b$
1	100	50	80,1	7460	17460	1,13
2	80	60	86,1	11260	18750	1,10

Conditions :  $[SDA]_0/[CPDB]_0/[AIBN]_0 = 100/1/0,2$  ; anhydride acétique : 2 équiv. ; anisole (5% en masse)

<sup>a)</sup> Taux de conversion déterminés par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>b)</sup> Déterminés par SEC, étalonnage PS

<sup>c)</sup>  $Mn_{(th)} = M_{CPDB} + M_{SDA} \times \tau_{SDA} \times ([SDA]_0/[CPDB]_0)$  où  $\tau_{SDA}$  représente la conversion du SDA.

Après 50 minutes de réaction à 100°C (entrée 1, Tableau V. 1), 80,1% de la conversion du SDA est atteint avec un indice  $I_p$  du polymère final de 1,13. En diminuant la température de 100°C à 80°C (entrée 2, Tableau V. 1), le polymère est également obtenu avec un indice  $I_p$  faible de 1,10 pour une conversion légèrement supérieure de 86,1%. Ceci peut s'expliquer par le fait qu'à 100°C, le milieu devient rapidement visqueux inhibant ainsi la polymérisation alors qu'à 80°C, le mélange reste suffisamment liquide pour poursuivre la polymérisation. La Figure V. 2 représentant les cinétiques de polymérisation à 80°C et 100°C

montre que la polymérisation du SDA à 100°C est très rapide dès les premiers instants avant de ralentir brutalement après 20 minutes de réaction et stagner à 80,1% de conversion. La cinétique de polymérisation à 80°C met également en évidence une diminution de la vitesse de réaction, au-delà de 40 minutes, probablement dû à une augmentation de la viscosité du mélange dans la mesure où la polymérisation est effectuée sans agitation.

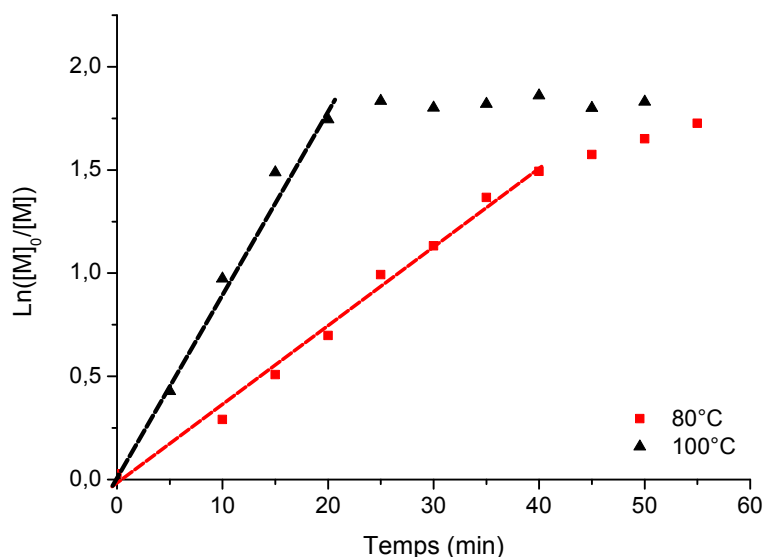


Figure V. 2 : Etude cinétique lors de la polymérisation RAFT du SDA à 80 et 100°C.

L'étude cinétique montre que le procédé RAFT conduit à l'obtention de polymères à fonctionnalité azlactone parfaitement définis possédant, en outre, des indices de polymolécularité proches de 1. De plus, l'analyse par spectroscopie IR des polymères PSDA (Figure V. 3) révèle la présence des bandes caractéristiques des liaisons C=O de la fonction azlactone et C=N respectivement vers  $1820\text{ cm}^{-1}$  et  $1653\text{ cm}^{-1}$ . L'absence de la bande de vibration de la liaison N-H vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  montre, par ailleurs, qu'il n'y pas eu de réaction d'ouverture de cycle durant la polymérisation.

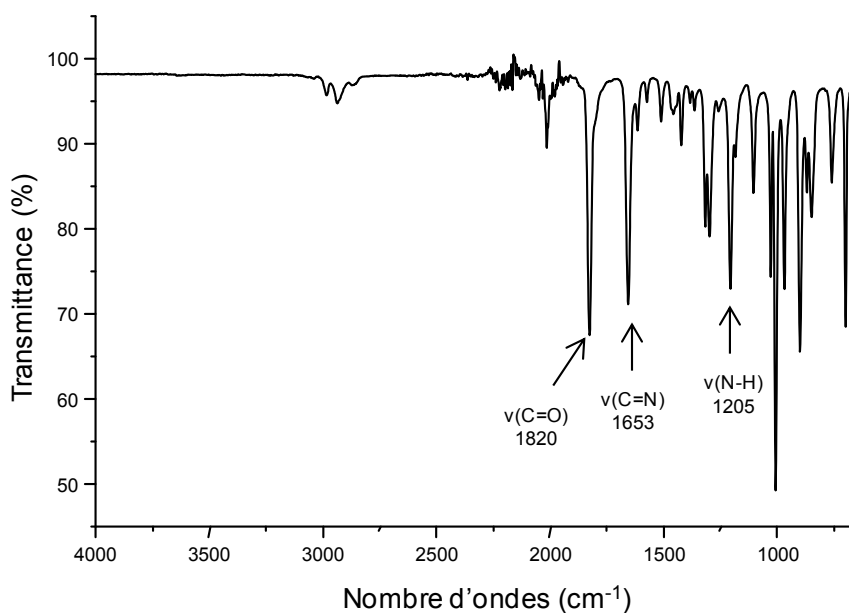


Figure V. 3 : Spectre IR de l'homopolymère PSDA (entrée 2, Tableau V. 1).

Le PSDA a également été étudié par spectroscopie UV-visible afin de confirmer la présence, de manière qualitative, du groupement dithiocarbonate localisée en extrémité de chaîne, difficilement identifiable par RMN. L'étude a consisté à enregistrer le spectre UV-visible du PSDA et à le comparer à celui obtenu pour le CPDB. La superposition des spectres UV-visibles présentée sur la Figure V. 4, confirme la présence de la bande d'absorption autour de 500 nm caractéristique de la fonction dithiocarbonate (C=S).

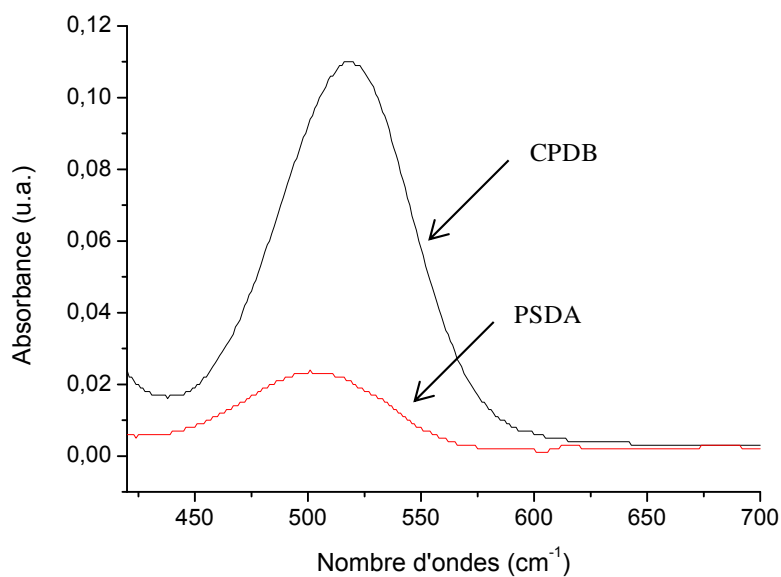


Figure V. 4 : Superposition des spectres UV-Vis du CPDB (1,6 mmol.L<sup>-1</sup>) et du PSDA (0,3 mmol.L<sup>-1</sup>).

## II. Synthèses de copolymères à base de SDA

Après avoir démontré l'efficacité du procédé RAFT dans la synthèse de polymères PSDA parfaitement définis, nous avons ensuite envisagé d'élaborer des copolymères parfaitement définis facilement post-fonctionnalisables par des amines.

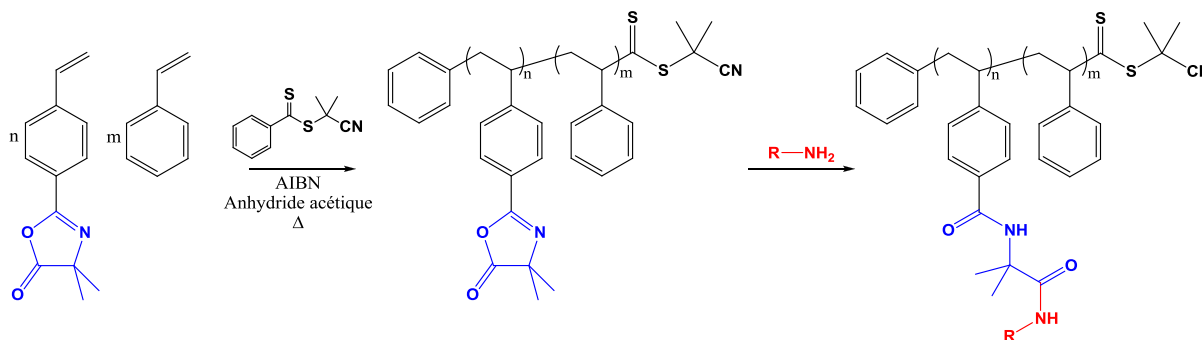


Schéma V. 6 : Synthèse de copolymères P(St-co-SDA) via la polymérisation RAFT et post-fonctionnalisation par des amines.

Cette stratégie repose, dans un premier temps, sur la synthèse d'un copolymère à base de styrène et de SDA pour donner naissance à une plateforme polymère dite « réactive » puis sur la fonctionnalisation de cette plateforme en mettant en œuvre une réaction d'ouverture de cycle en présence d'amines primaires (Schéma V. 6).

La copolymérisation du SDA avec le styrène (St) a été conduite selon les conditions précédemment définies dans un tube RMN avec insert contenant le solvant deutérié, avec un rapport molaire SDA/St égal à 20/80 (Tableau V. 2).

Tableau V. 2 : Résultats obtenus pour les copolymérisations du système SDA/St à 80, 90 et 100°C.

Entrée	[SDA] <sub>f</sub> / [St] <sub>f</sub> <sup>a)</sup>	Température (°C)	Temps (min)	τ <sub>tot</sub> <sup>a)</sup> (%)	M <sub>n(SEC)</sub> <sup>b)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	M <sub>n(th)</sub> <sup>c)</sup> (g.mol <sup>-1</sup> )	I <sub>p</sub> <sup>b)</sup>
1	13 / 87	80	140	36,4	4040	4980	1,14
2	10 / 90	90	80	48,9	6020	6730	1,13
3	16 / 84	100	65	78,8	11520	10100	1,17

Conditions : [monomères]<sub>0</sub>/[CPDB]<sub>0</sub>/[AIBN]<sub>0</sub> = 100/1/0,2 ; anhydride acétique : 2 équiv. ; anisole (5% en masse)

<sup>a)</sup> Compositions finales et taux de conversion déterminés par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>b)</sup> déterminés par SEC, étalonnage PS ;

<sup>c)</sup>  $Mn_{(th)} = M_{CPDB} + M_{SDA} \times x \times \tau_{SDA} + M_{St} \times y \times \tau_{St}$  où x et y sont les compositions du SDA et du styrène respectivement, τ<sub>SDA</sub> et τ<sub>St</sub> représentent les conversions du SDA et styrène respectivement.



La copolymérisation a tout d'abord été menée à 80°C (entrée 1, Tableau V. 2). A cette température, la conversion totale atteint 36,4% au bout de 140 min de réaction. Les masses molaires expérimentale ( $Mn_{(SEC)} = 4040 \text{ g.mol}^{-1}$ ) et théorique ( $Mn_{(th)} = 4980 \text{ g.mol}^{-1}$ ) sont assez proches l'une de l'autre et l'indice de polymolécularité est faible ( $I_p = 1,14$ ). En augmentant la température de 80 à 90°C (entrée 2, Tableau V. 2), une conversion de 48,9% est atteinte après 80 minutes de réaction. Le copolymère isolé possède une masse expérimentale de  $6020 \text{ g.mol}^{-1}$  proche de la valeur théorique et un indice  $I_p$  également faible. Par conséquent, la copolymérisation du SDA avec le styrène a également été tentée à une température de 100°C (entrée 3, Tableau V. 2) dans l'optique d'atteindre une conversion supérieure. A 100°C, la conversion est nettement améliorée (78,8%) pour un temps de réaction plus court (65 minutes).

Les cinétiques de copolymérisation pour les différentes températures, représentées sur la Figure V. 5, montrent que la concentration en espèces propageantes est constante au cours de la polymérisation. Cependant, nous pouvons constater un ralentissement de la vitesse de polymérisation à 100°C, se produisant après 35 minutes de réaction lorsque la conversion atteint 66,4%. Ce phénomène a déjà été rencontré dans le cas de l'homopolymérisation du SDA à 80°C et serait dû à l'augmentation de la viscosité du milieu.

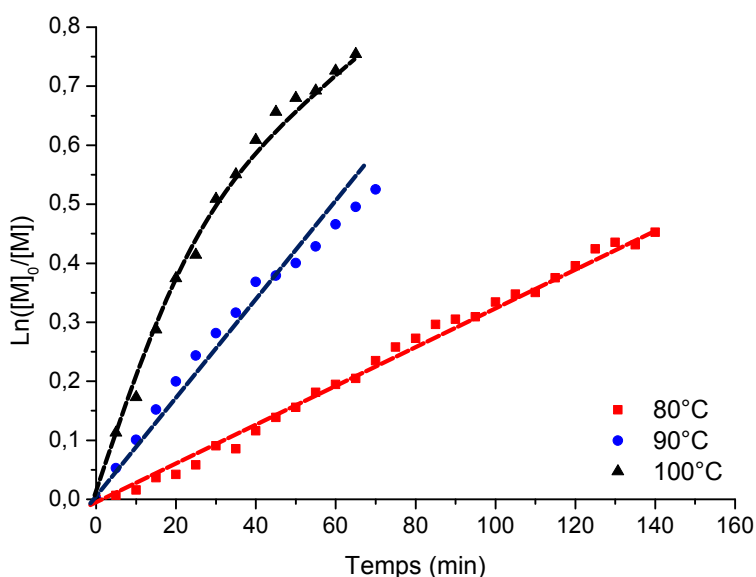


Figure V. 5 : Etude cinétique de la copolymérisation RAFT du SDA avec le styrène à 80, 90 et 100°C.

Les spectres RMN  $^1\text{H}$  obtenus pour les trois copolymères précédents sont similaires. A titre d'exemple, le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Figure V. 6) représentant le copolymère P( $\text{St}_{84}$ -co-

SDA<sub>16</sub>) (entrée 3, Tableau V. 2), permet d'identifier clairement les signaux caractéristiques des protons de l'unité SDA à 1,5 ppm (H<sub>3</sub>) ; 6,7 ppm (H<sub>1</sub>) et 7,7 ppm (H<sub>2</sub>) et ceux de l'unité styrène à 6,7 (H<sub>1'</sub>) et 7,1 ppm (H<sub>2'</sub>).

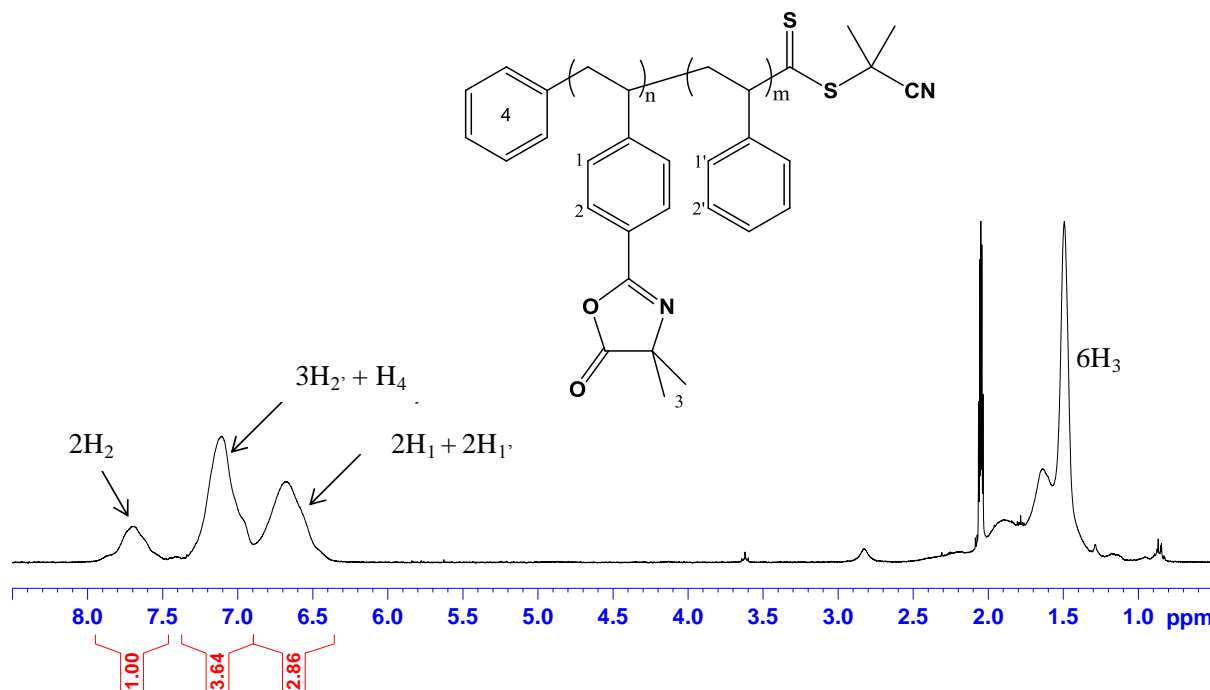


Figure V. 6 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (Acétone-*d*<sub>6</sub>) du copolymère P(St<sub>84</sub>-co-FSDA<sub>16</sub>) (entrée 3, Tableau V. 2).

La composition finale du polymère est accessible à partir des intégrations des pics à 7,7 ppm (2H<sub>2</sub>) et 6,7 ppm (2H<sub>1</sub> + 2H<sub>1'</sub>) (Equation V. 1).

$$\%SDA = \frac{I_{2SDA(H2)(7,7\text{ ppm})}}{I_{2SDA(H1)+2St(H1')(6,7\text{ ppm})}} \times 100 \quad \text{et} \quad \%St = 100 - \%SDA$$

Equation V. 1 : Calcul de la composition en SDA et styrène.

Il ressort des études cinétiques qu'il est possible d'élaborer des copolymères de styrène à fonctionnalité azlactone à architecture contrôlée et possédant des indices de polymolécularité proche de 1. La polymérisation par le procédé RAFT a permis de préparer, des polymères parfaitement définis de composition 61/39 et 68/32 avec des masses molaires expérimentales de 8050 et 8850 g.mol<sup>-1</sup> respectivement et un indice I<sub>p</sub> de 1,2. Ces deux copolymères dotés de motifs azlactones seront utilisés dans la suite de l'étude afin d'étudier la réactivité du cycle électrophile en présence de différentes amines et par conséquent d'accéder à une large gamme de nouveaux matériaux présentant des propriétés intéressantes.

### III. Fonctionnalisation des copolymères à fonctionnalité azlactone et caractérisation

L'étude qui suit est consacrée à la post-fonctionnalisation du copolymère P( $St_{68}$ -co- $SDA_{32}$ ) ( $Mn_{(SEC)} = 8850 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $I_p = 1,2$ ) en présence de composés organiques aminés (Schéma V. 7).

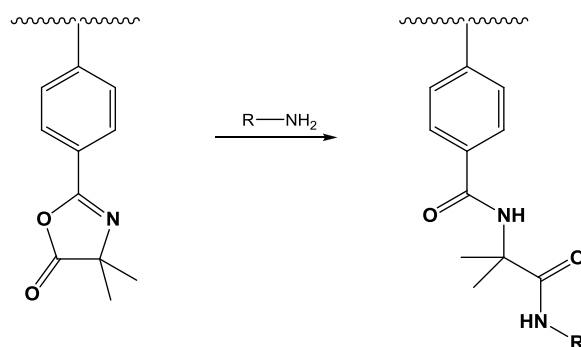


Schéma V. 7 : Schématisation de la fonctionnalisation des motifs azlactones par des amines.

#### III.1. Etude modèle en présence de benzylamine

Dans un premier temps, il s'agit de caractériser le copolymère fonctionnalisé obtenu à l'issue la réaction d'ouverture de cycle *via* une réaction modèle en présence de benzylamine. Pour cela, la réaction a été étudiée en présence du copolymère et de benzylamine à 30°C dans le dichlorométhane et a été suivie par spectroscopie infrarouge.

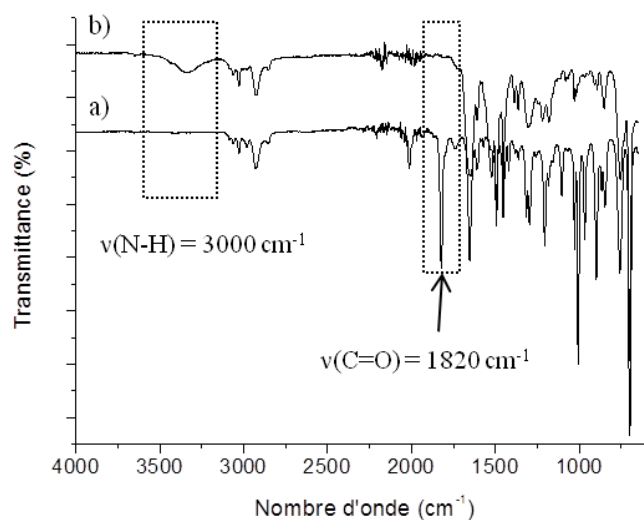


Figure V. 7 : Spectres IR du a) P( $St_{68}$ -co- $SDA_{32}$ ) et b) P( $St_{68}$ -co- $SDA_{32}$ ) fonctionnalisé par la benzylamine.

Après 10 minutes de réaction, l'ouverture des cycles azlactones semble totale. Le spectre IR du polymère fonctionnalisé (Figure V. 7) révèle en effet la disparition de la bande de vibration de la fonction C=O du cycle azlactone à  $1820\text{ cm}^{-1}$  avec l'apparition simultanée, vers  $3300\text{ cm}^{-1}$ , de la bande caractéristique de la liaison N-H, correspondant à l'ouverture de cycle.

L'évolution des masses molaires moyennes témoigne également de l'efficacité de la réaction, le chromatogramme SEC du copolymère fonctionnalisé (Figure V. 8) présente une répartition monomodale avec un décalage suffisamment important vers les fortes masses comparé au copolymère précurseur (Figure V. 8).

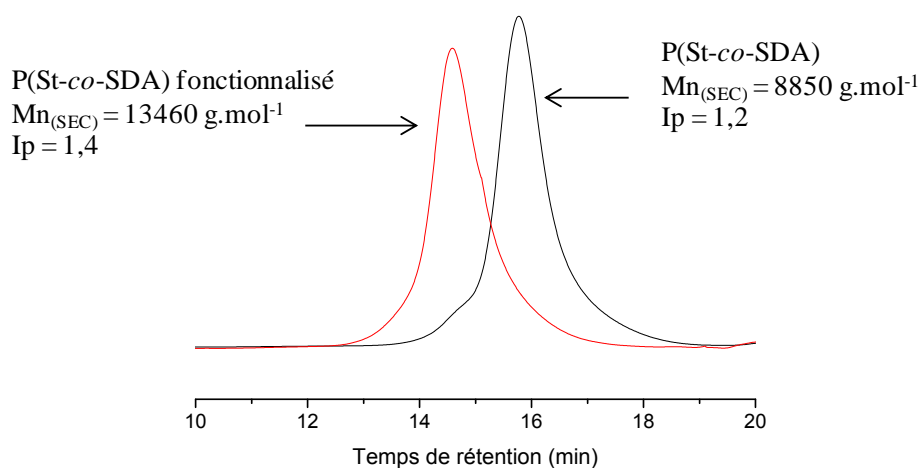


Figure V. 8 : Superposition des chromatogrammes SEC du copolymère P(St-co-SDA) avant et après fonctionnalisation.

D'autre part, le spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère fonctionnalisé par la benzylamine (Figure V. 9) montre l'apparition des protons benzyliques ( $\text{H}^*$ ) à 4,45 ppm et permet de mettre en évidence le caractère quantitatif de la réaction d'ouverture de cycle. Le taux de fonctionnalisation est accessible à partir de l'intégration des pics dans la région de 6,3 – 8 ppm correspondant aux protons  $5\text{H}_{\text{St}} + 4\text{H}_{\text{SDA}} + 2\text{H}_{\text{NH}} + 5\text{H}_{\text{Bz}}$  et de l'intégration d'un pic du  $\text{CH}_2$  benzylique de  $\text{BzNH}_2$  selon l'Equation V. 2.

$$\text{Equation 1 : } I_{(6,3-8\text{ppm})} = 5H_{\text{St}} + 4H_{\text{SDA}} + 2H_{\text{NH}} + 5H_{\text{Bz}} \quad \text{avec } H_{\text{SDA}} = H_{\text{NH}}$$

$$\text{Equation 2 : } \frac{1H_{St}}{1H_{SDA}} = \frac{0,68}{0,32} \quad \text{composition du copolymère initiale : 68/32}$$

Equation V. 2 : Calcul du taux de fonctionnalisation.

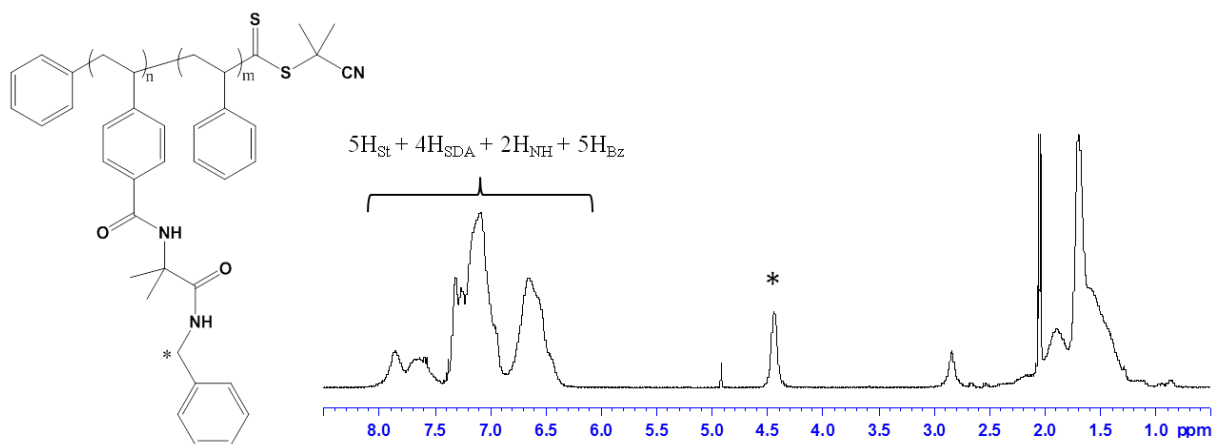


Figure V. 9 : Spectre RMN  $^1H$  (Acétone- $d_6$ ) du copolymère P(St-co-SDA) fonctionnalisé par la benzylamine.

En raison des résultats obtenus (réaction rapide et quantitative dans des conditions de réaction douces et absence de sous-produit), la réaction d'ouverture de cycle peut s'inscrire dans le concept de « Click Chemistry » définie par Sharpless<sup>[22]</sup>. Suite à ce premier succès, d'autres dérivés aminés (Schéma V. 8) ont ensuite été utilisés pour modifier la plateforme polymère dotée de motifs azlactones et lui conférer des propriétés d'intérêt.

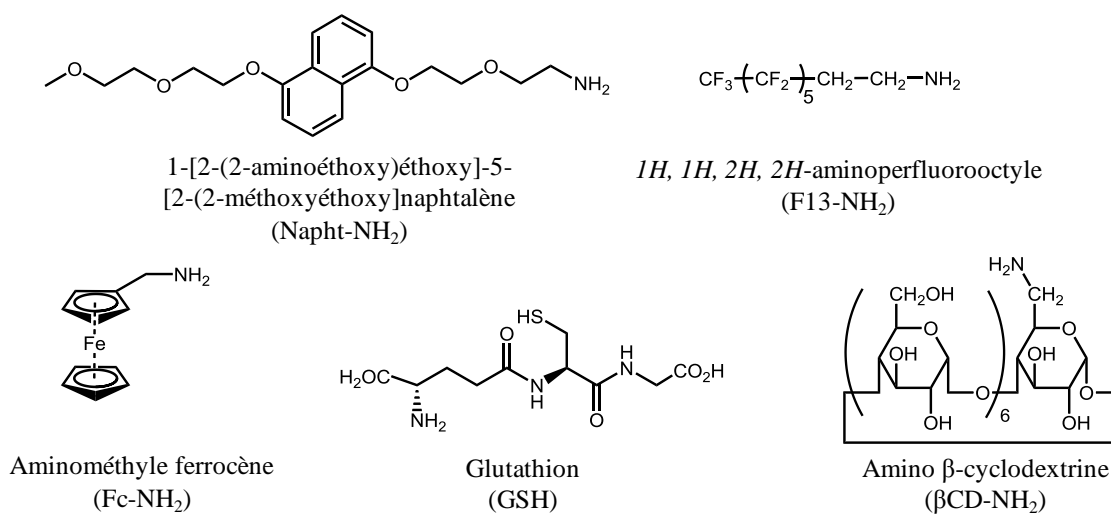


Schéma V. 8 : Structures des amines utilisées lors de notre étude.

### III.2. Fonctionnalisation des copolymères par différentes amines

Pour la fonctionnalisation des copolymères, les amines intégrant i) une sonde fluorescente de type naphthalène (Naph<sub>t</sub>-NH<sub>2</sub>), ii) un motif électroactif de type ferrocène (Fc-NH<sub>2</sub>), iii) une séquence peptidique (GSH), iv) un fragment perfluoré hydrophobe (F13-NH<sub>2</sub>) et v) une unité de reconnaissance supramoléculaire de type β-cyclodextrine (βCD-NH<sub>2</sub>) ont retenu notre attention. Les différentes réactions ont été conduites à 30°C en présence d'un léger excès d'amine (1,1 équivalent par rapport à la fonction azlactone) dans le dichlorométhane ou la DMF.

#### III.2.1. Analyse des copolymères fonctionnalisés par Infrarouge

L'efficacité des réactions a tout d'abord été étudiée par spectroscopie Infrarouge (Figure V. 10), ce qui a consisté à comparer les spectres IR des copolymères obtenus à l'issue de chaque fonctionnalisation avec celui du copolymère non fonctionnalisé.

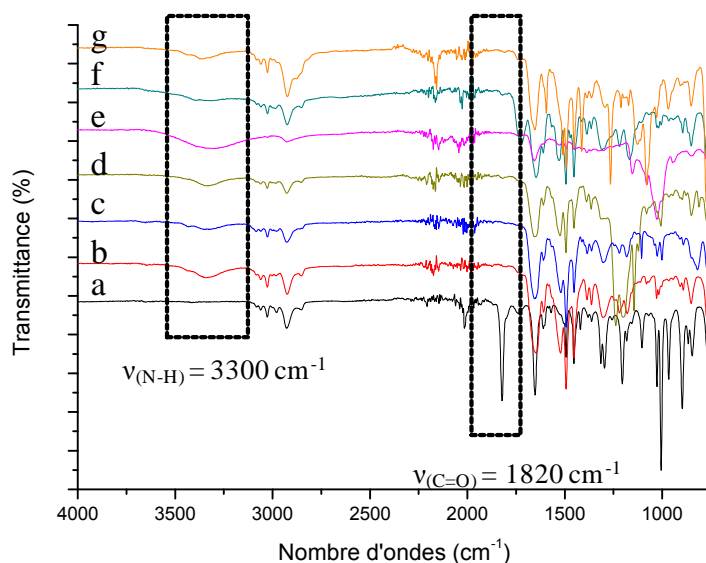


Figure V. 10 : Superposition des spectres IR a) du copolymère  $P(\text{St}_{68}\text{-co-SDA}_{32})$  et des copolymères fonctionnalisés par b)  $\text{BzNH}_2$ , c)  $\text{Fc-NH}_2$ , d)  $\text{F}_{13}\text{-NH}_2$ , e)  $\beta\text{CD-NH}_2$ , f)  $\text{GSH}$  et g)  $\text{Naph-t-NH}_2$ .

Le spectre du copolymère  $P(\text{St}_{68}\text{-co-SDA}_{32})$  (spectre a, Figure V. 10) présente la bande de vibration caractéristique de l'élongation C=O de la fonction azlactone à  $1820\text{ cm}^{-1}$ , bande qui disparaît après la modification du copolymère avec les différentes amines (spectres b-g,

Figure V. 10) accompagnée de l'apparition d'une large bande de vibration vers  $3300\text{ cm}^{-1}$  caractéristique de la liaison N-H, ce qui met en évidence la réaction d'ouverture de cycle.

En parallèle, les copolymères fonctionnalisés sont également caractérisés par RMN ( $^1\text{H}$  et  $^{19}\text{F}$ ) et par spectroscopie fluorescente ou électrochimie en fonction des copolymères à analyser.

### III.2.2. Fonctionnalisation de la plateforme P(St<sub>68-co</sub>-SDA<sub>32</sub>) par le Napht-NH<sub>2</sub>: obtention d'un copolymère fluorescent

Nous avons procédé à la fonctionnalisation de la plateforme polymère par un motif fluorescent naphthalène. En effet, le naphthalène est connu, pour être à la fois une sonde fluorescente et une molécule riche en électrons susceptible de créer des assemblages supramoléculaires<sup>[23]</sup> avec une molécule possédant une cavité appauvrie en électrons. Le spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère P(St<sub>68-co</sub>-SDA<sub>32</sub>) fonctionnalisé par le Napht-NH<sub>2</sub> est représenté sur la Figure V. 11 et confirme le greffage du Napht-NH<sub>2</sub> sur le copolymère. Nous identifions parfaitement les protons portés par le motif fluorescent à 3,3 ppm (H<sub>15</sub>), 3,5 ppm (H<sub>5,14</sub>), 3,7 ppm (H<sub>6,12</sub>), 3,9 ppm (H<sub>4,13</sub>), 4,2 ppm (H<sub>7,11</sub>). Les protons aromatiques du motif Napht-NH<sub>2</sub> sont observables à 6,9 ppm (H<sub>10</sub>), 7,3 ppm (H<sub>9</sub>) et 7,9 ppm (H<sub>8</sub>) et ceux du SDA à 6,6 ppm et 7,7 ppm (H<sub>1</sub> et H<sub>2</sub>). Un taux de fonctionnalisation de 100% a été déterminé à l'aide de l'intégration des pics entre 6,5 et 7,9 ppm et du pic caractéristique H<sub>15</sub> du Napht-NH<sub>2</sub>.

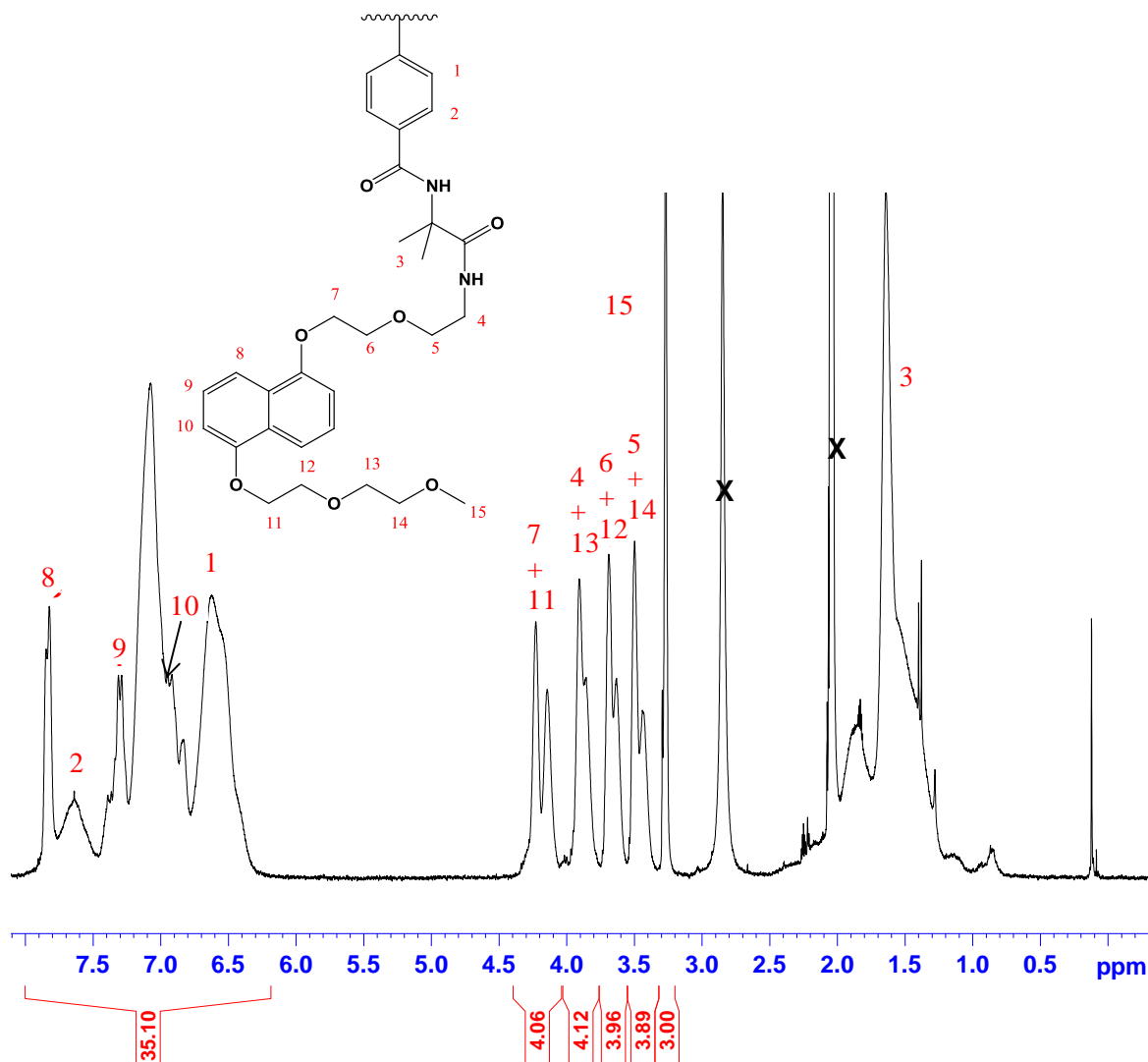


Figure V. 11 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (Acétone-d<sub>6</sub>) du copolymère copolymère fonctionnalisé par le Napht-NH<sub>2</sub>.

En complément de l'analyse RMN <sup>1</sup>H, la présence du motif Napht-NH<sub>2</sub> sur le copolymère a été mise en évidence en enregistrant le spectre d'émission de fluorescence du copolymère avant et après modification par le Napht-NH<sub>2</sub> (Figure V. 12). En effet, avant l'incorporation de ce motif, le copolymère P(St<sub>68-co</sub>-SDA<sub>32</sub>) ne présente pas d'intensité d'émission de fluorescence lorsqu'il est excité à 273 nm contrairement au copolymère fonctionnalisé par la sonde fluorescente qui montre clairement une bande d'émission de fluorescence entre 310 et 400 nm caractéristique de l'unité naphthalène.



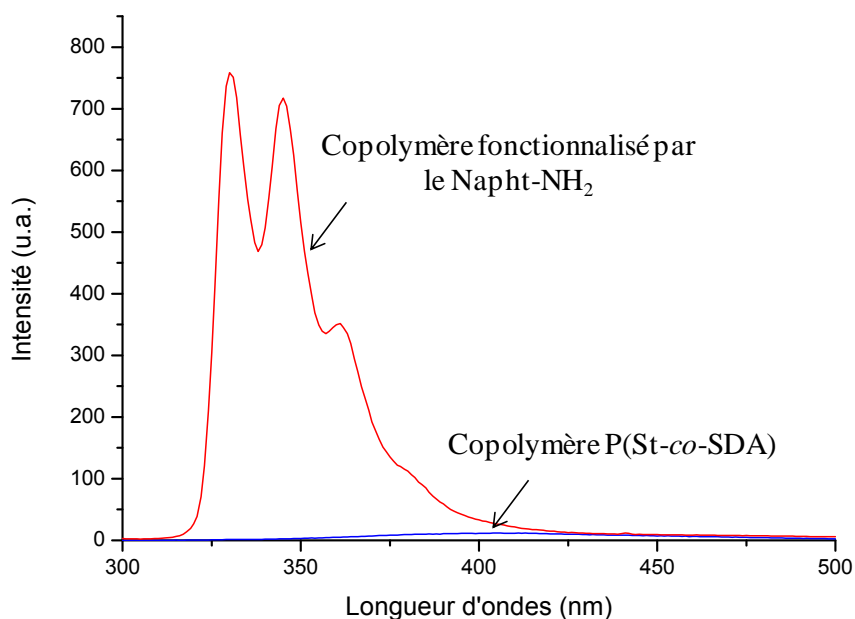


Figure V. 12 : Spectre de fluorescence du copolymère P(St-co-SDA) et du copolymère modifié par le Napht-NH<sub>2</sub> (Conditions : [polymère] = 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup>, λ = 273 nm, solvant : dichlorométhane).

### III.2.3. Fonctionnalisation de la plateforme P(St<sub>68</sub>-co-SDA<sub>32</sub>) par le Fc-NH<sub>2</sub> : Obtention d'un copolymère électroactif

En ce qui concerne le copolymère fonctionnalisé par le Fc-NH<sub>2</sub>, la présence du motif électroactif ferrocène a été démontrée en effectuant une étude de voltampérométrie cyclique (Annexe 2). Le voltampérogramme du copolymère P(St<sub>68</sub>-co-SDA<sub>32</sub>) fonctionnalisé par le Fc-NH<sub>2</sub> (Figure V. 13), enregistré après précipitation dans l'éther de pétrole, présente une vague d'oxydo-réduction caractéristique du motif ferrocène et correspondant à l'oxydation réversible du ferrocène en ferricinium incorporé dans le copolymère. Bien que le profil du voltampérogramme du copolymère après fonctionnalisation soit similaire à celui du Fc-NH<sub>2</sub> (Figure V. 13), une différence de potentiel entre le pic d'oxydation et le pic de réduction ( $\Delta E_p = E_{p_{ox}}^{1/2} - E_{p_{red}}^{1/2}$ ) est observée. En effet, cette différence de potentiel ( $\Delta E_p = 0,39$  V) plus importante dans le cas du copolymère fonctionnalisé par Fc-NH<sub>2</sub> est attribuable au faible coefficient de diffusion du copolymère fonctionnalisé par rapport au Fc-NH<sub>2</sub>.

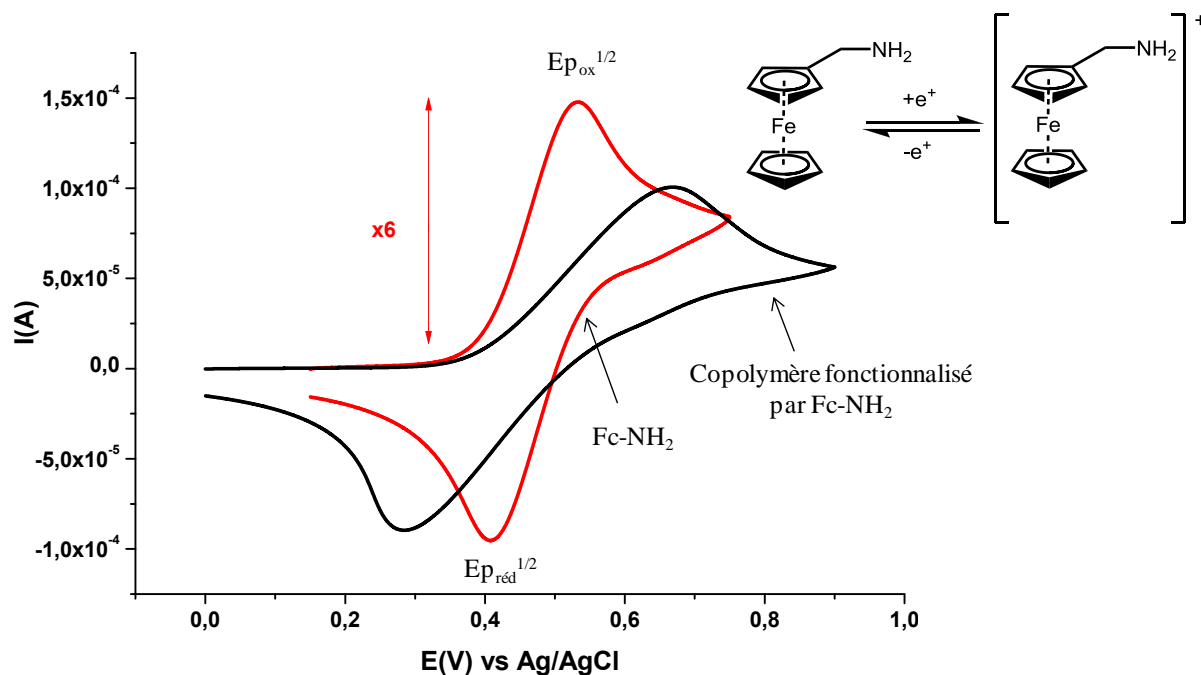


Figure V. 13: Voltampérométrie cyclique du Fc-NH<sub>2</sub> et du copolymère modifié par le Fc-NH<sub>2</sub>. (Conditions : [Fc-NH<sub>2</sub>] = [copolymère fonctionnalisé] = 1 mM, dichlorométhane, électrode de travail : platine, électrode référence : Ag/AgCl, électrolyte : [TBAPF<sub>6</sub>] = 0,1 M,  $\nu$  = 50mV/s).

### III.2.4. Fonctionnalisation de la plateforme P(St<sub>68</sub>-co-SDA<sub>32</sub>) par le GSH: obtention d'un copolymère biohybride

Nous nous sommes ensuite intéressés à la réaction d'ouverture de cycle en présence de glutathion (GSH, Figure V. 14). En utilisant ce composé, notre objectif était de montrer qu'il était possible d'élaborer des matériaux d'intérêt « biologique ». En effet, le glutathion est un tripeptide composé de plusieurs groupements fonctionnels dont une amine primaire, un acide et une fonction thiol qui lui confère ses principales propriétés biologiques telles que les propriétés antioxydantes et détoxifiantes, le glutathion pouvant exister sous une forme réduite ou sous une forme oxydée dans laquelle deux molécules de glutathion sont liées par un pont disulfure.

Comme nous l'avons déjà signalé, les cycles azlactones sont très réactifs vis-à-vis des amines et des thiols. Cependant, les réactions d'ouverture de cycle avec les fonctions thiols nécessitent l'utilisation d'une base<sup>[24]</sup>. Le copolymère P(St-co-SDA) a donc été fonctionnalisé, avec succès, avec le GSH *via* la fonction amine. Outre l'analyse IR qui révèle l'ouverture de cycle, la présence du composé GSH est confirmée par analyse RMN <sup>1</sup>H (Figure V. 14). Le spectre permet d'identifier clairement les protons H<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>, H<sub>5</sub>, H<sub>6</sub> et H<sub>7</sub> (entre 2,3

et 4,5 ppm) caractéristiques du motif GSH et les protons  $H_1$  portés par l'unité SDA. De même, les protons aromatiques sont toujours observables entre 6,2 et 7,9 ppm.

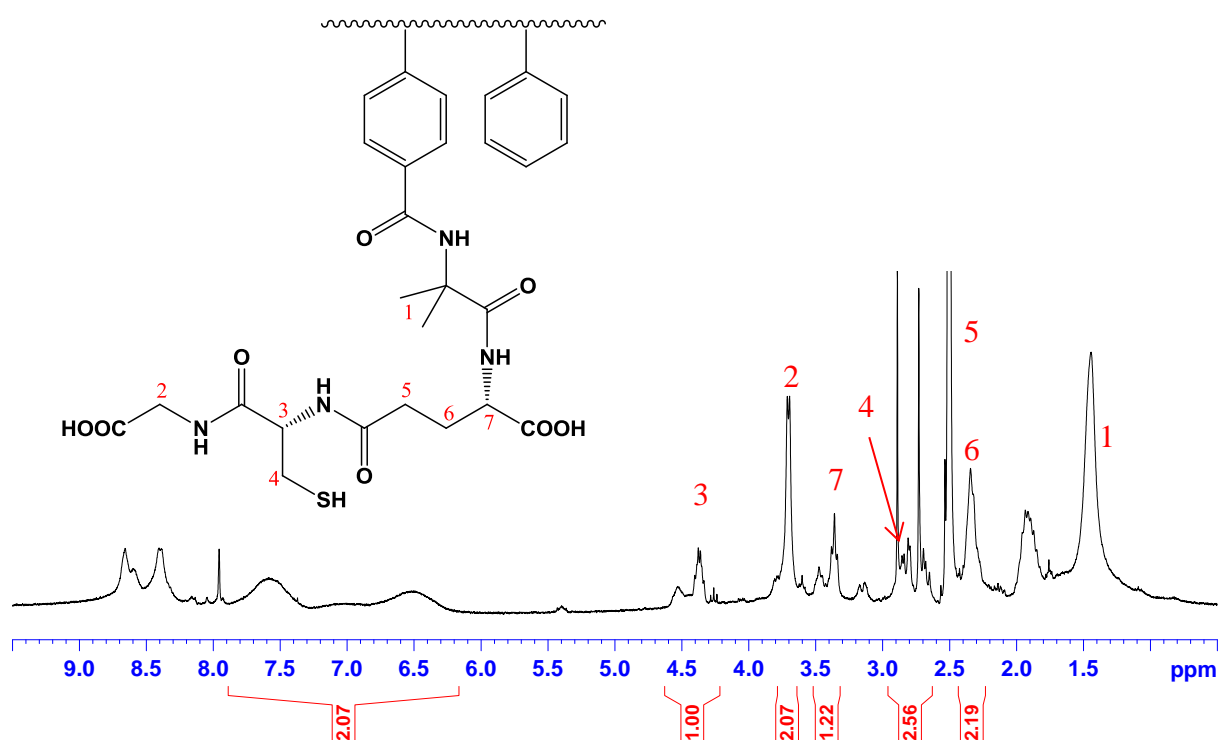


Figure V. 14 : Spectre RMN  $^1H$  ( $DMSO-d_6$ ) du copolymère  $P(St-co-SDA)$  fonctionnalisé par le GSH.

Par conséquent, le copolymère fonctionnalisé par le GSH présente des fonctions thiols susceptibles de réagir, par exemple, sous conditions oxydantes pour former un matériau réticulé *via* la présence de ponts disulfures réversible en présence d'un agent réducteur.

### III.2.5. Fonctionnalisation de la plateforme $P(St_{68-co-SDA_{32}})$ par le $F_{13-NH_2}$ et par la $\beta CD-NH_2$

Les dernières fonctionnalisations abordées et présentées dans ce mémoire concernent la réaction d'ouverture de cycle en présence d'une part un composé aminé intégrant un fragment perfluoré hydrophobe et d'autre part la  $\beta CD-NH_2$ , hydrophile. L'intérêt d'utiliser de telles molécules est de pouvoir moduler les propriétés physicochimiques du copolymère  $P(St_{68-co-SDA_{32}})$ . Le spectre RMN  $^{19}F$  du copolymère fonctionnalisé par le  $F_{13-NH_2}$  ainsi que le spectre RMN  $^1H$  du copolymère fonctionnalisé par la  $\beta CD-NH_2$  sont représentés sur la Figure V. 15.

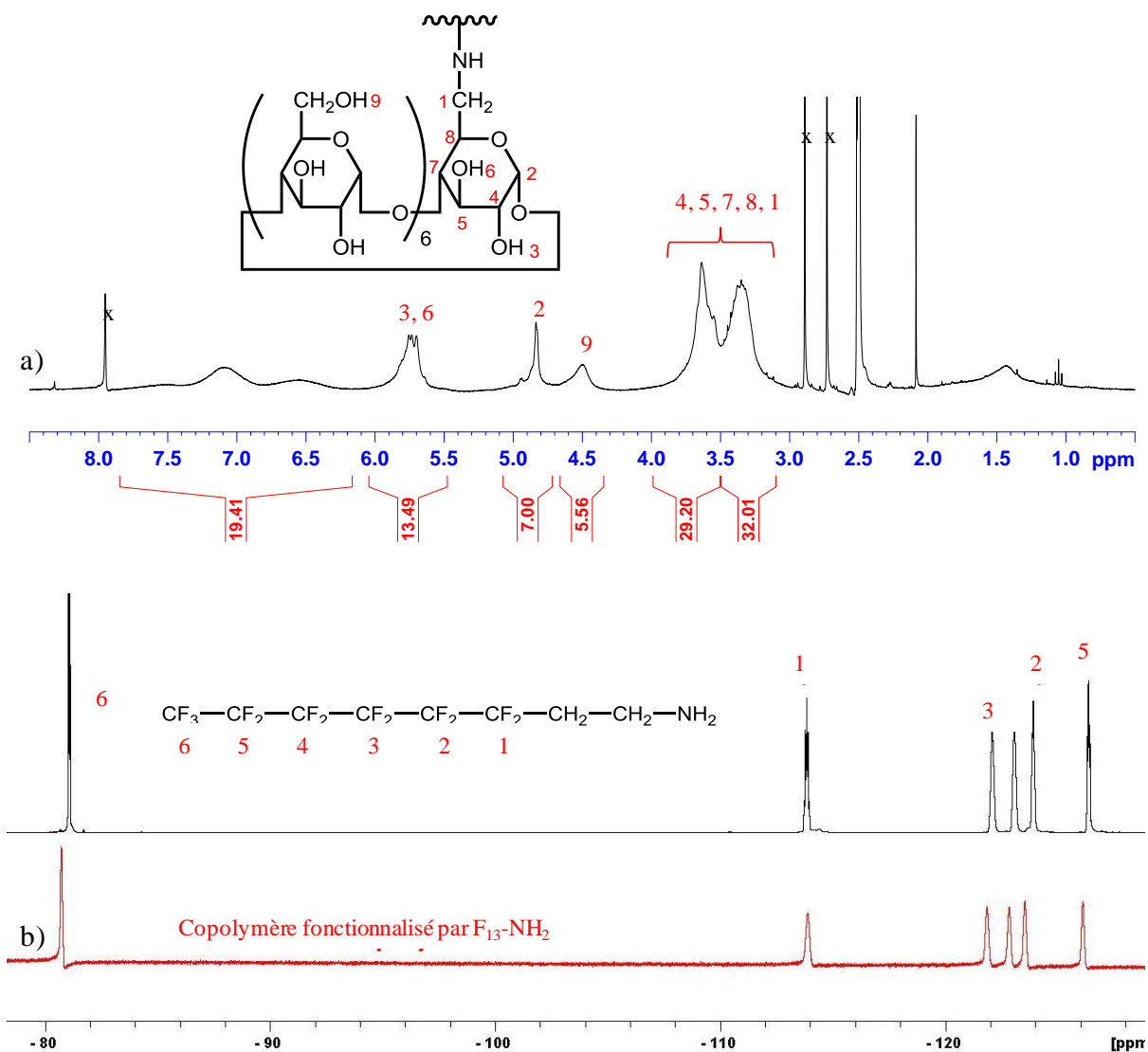


Figure V. 15 : a) Spectre RMN  $^1\text{H}$  du copolymère fonctionnalisé par  $\beta\text{CD-NH}_2$  et b) spectre RMN  $^{19}\text{F}$  du copolymère fonctionnalisé par  $\text{F}_{13}\text{-NH}_2$ .

Le spectre du copolymère hydrophile ( Figure V. 15(a)) met en évidence le greffage de l'unité  $\beta\text{CD}$  sur le copolymère  $\text{P}(\text{St}_{68}\text{-co-SDA}_{32})$  par la présence des signaux caractéristiques de la  $\beta\text{CD}$  à 3,2-3,7 ppm ( $\text{H}_1$ ,  $\text{H}_4$ ,  $\text{H}_5$ ,  $\text{H}_7$  et  $\text{H}_8$ ), 4,5 ppm ( $\text{H}_9$ ), 4,8 ppm ( $\text{H}_2$ ) et 5,75 ppm ( $\text{H}_3$ ,  $\text{H}_6$ ). Concernant la fonctionnalisation en présence du composé fluoré, le spectre confirme également le greffage de ce dernier sur le copolymère. Nous observons en effet les pics caractéristiques du fragment fluoré comme illustré sur la Figure V. 15(b).

### III.3. Effet de la fonctionnalisation sur les propriétés physicochimiques des copolymères

Afin de connaître l'influence de la fonctionnalisation sur les propriétés physicochimiques des matériaux, la mouillabilité des matériaux a été évaluée à l'aide d'une mesure d'angle de contact. Pour cela, une goutte d'eau est déposée sur la surface d'un film préalablement préparé par spin coating à partir d'une solution de copolymère. Les images obtenues sont regroupées sur la Figure V. 16 avec la valeur de l'angle de contact correspondante.

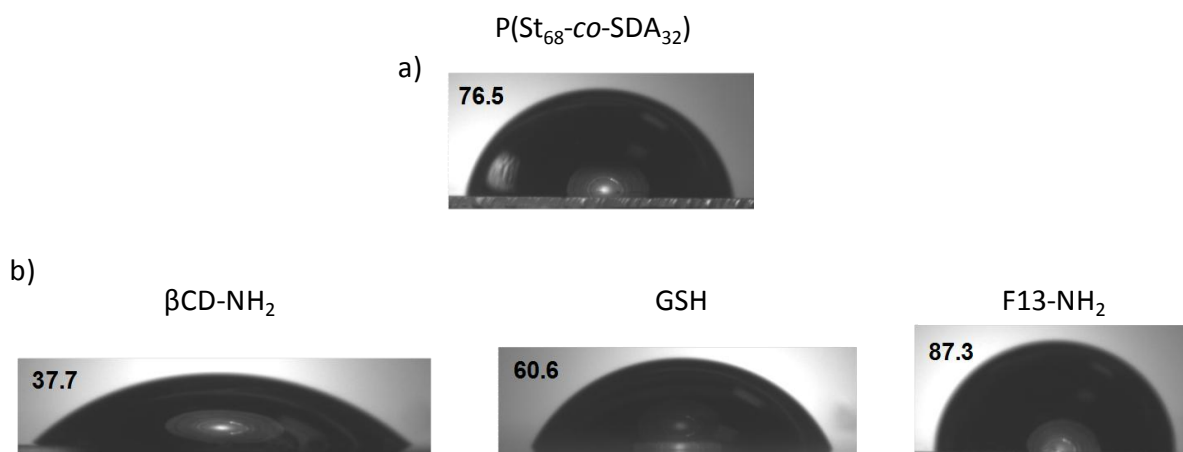


Figure V. 16 : Evolution de la mesure de l'angle de contact des films élaborés à partir a) du copolymère précurseur P(St<sub>68</sub>-co-SDA<sub>32</sub>) et b) des copolymères fonctionnalisés par les composés βCD-NH<sub>2</sub>, GSH et F13-NH<sub>2</sub>.

Le copolymère P(St<sub>68</sub>-co-SDA<sub>32</sub>) présente un angle de contact égal à 76,5°, ce qui est en accord avec la valeur mesurée pour le film de polystyrène pur (85°) et la composition du copolymère. La modification du copolymère par des composés hydrophiles tels la βCD-NH<sub>2</sub> et le GSH entraîne une diminution de l'angle de contact, 37,7° et 60,6° respectivement. En revanche, le film composé du copolymère fonctionnalisé par le F13-NH<sub>2</sub> présente un caractère plus hydrophobe compte tenu de la valeur de 87,3°.

Les techniques de caractérisation précédentes couplées à l'analyse Infrarouge, ont permis de démontrer la très bonne réactivité des copolymères à fonctionnalité azlactone vis-à-vis des amines primaires. Ces résultats ouvrent d'ailleurs, des perspectives intéressantes dans l'élaboration de nouveaux matériaux visant des applications précises. C'est pourquoi, nous avons utilisé la remarquable faculté qu'ont les cycles azlactones à réagir de manière efficace

lorsqu'ils sont mis en présence de nucléophiles tels que les amines, pour concevoir un nouveau matériau réticulé susceptible de « s'autoréparer ».

#### IV. Elaboration de matériaux réticulés

Comme mentionné dans le chapitre bibliographique, seule l'équipe de Wagener<sup>[25]</sup> a étudié la réversibilité de la réaction d'ouverture de cycle entre le poly(2-vinyl-4,4-diméthylazlactone) (PVDM) et différents bisphénols, considérés aujourd'hui comme très toxiques. De plus, au vu des résultats obtenus précédemment concernant la réactivité des azlactones vis-à-vis des amines, nous nous sommes intéressés à l'étude de la réversibilité de cette réaction dans l'optique de concevoir un matériau autoréparant. Dans cette étude, le copolymère utilisé est le suivant : P(St<sub>61</sub>-co-SDA<sub>39</sub>) ( $M_{n(SEC)} = 8050 \text{ g.mol}^{-1}$ ,  $I_p = 1,2$ ).

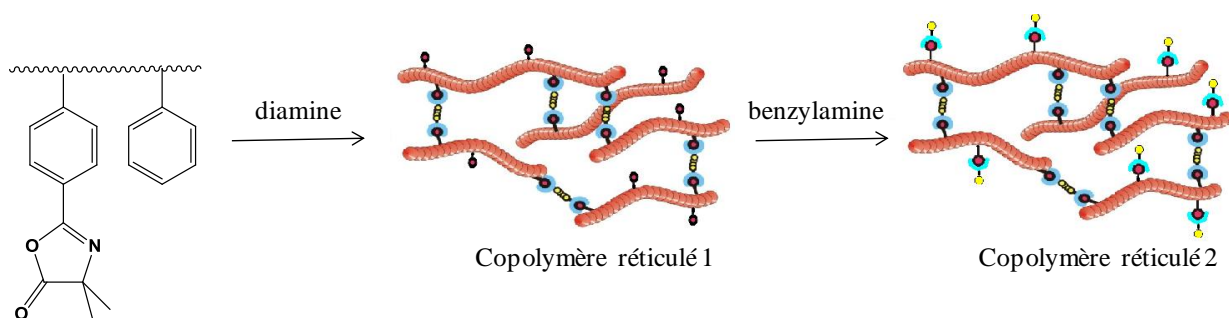


Schéma V. 9 : Schématisation de la stratégie de synthèse des copolymères réticulés.

Dans un premier temps, nous avons envisagé d'élaborer un copolymère faiblement réticulé par une diamine, la 1,5-diamino-2-méthylpentane (de l'ordre de quelques pourcents) puis de fonctionnaliser les fonctions azlactones restantes à l'aide de la benzylamine (Schéma V. 9).

##### IV.1. Elaboration du matériau réticulé

La réaction de réticulation *via* la réaction d'ouverture de cycle entre le copolymère P(St<sub>61</sub>-co-SDA<sub>39</sub>) et la 1,5-diamino-2-méthylpentane a été conduite à 30°C dans le dichlorométhane avec un rapport 1/0,075 (taux de réticulation estimée à 5,9%). En fin de réaction, le copolymère réticulé obtenu est insoluble et l'analyse Infrarouge (spectre b, Figure

V. 17) révèle l'apparition de la bande de vibration de la liaison N-H, vers  $3300\text{ cm}^{-1}$ , correspondant à l'ouverture de cycle et la présence de la bande caractéristique des fonctions azlactones ( $\nu_{\text{C=O}}$ ) résiduelles à  $1820\text{ cm}^{-1}$ . Par ailleurs, de manière à s'assurer de la totale consommation de la diamine, le filtrat est analysé en RMN  $^1\text{H}$  et montre l'absence des signaux caractéristiques de la diamine.

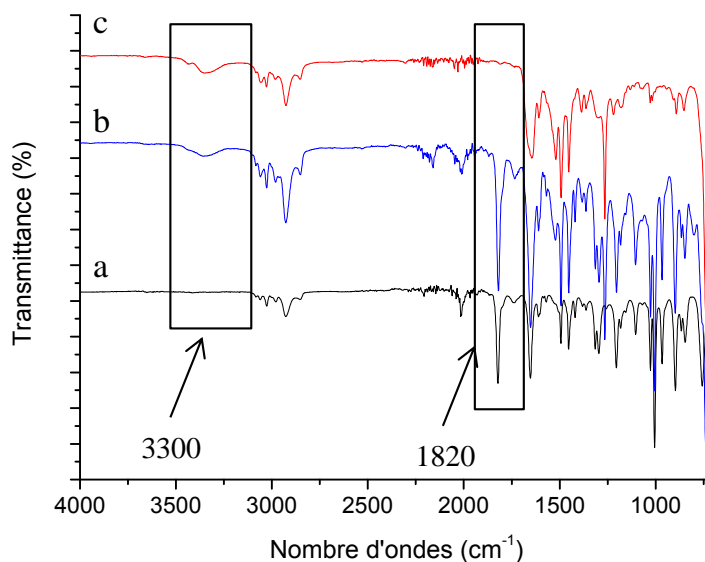


Figure V. 17 : Superposition des spectres IR a) copolymère  $P(\text{St}_{61}\text{-co-SDA}_{39})$ , b) après réticulation à 5,9% par la 1,5-diamino-2-méthylpentane et c) après fonctionnalisation des fonctions azlactones restantes par la benzylamine.

Le copolymère faiblement réticulé (5,9%) ainsi obtenu est engagé dans une seconde réaction d'ouverture de cycle en présence de benzylamine afin de fonctionnaliser les fonctions azlactones résiduelles. Les conditions opératoires sont les mêmes que précédemment et le rapport azlactone/benzylamine est de 1/2. La disparition de la benzylamine a été suivie par chromatographie en phase gaz dans le dichlorométhane en utilisant le toluène comme étalon interne (Annexe 3). Après 2 heures de réaction, la totalité des fonctions azlactones ont réagit avec la benzylamine ce qui a également été confirmé par Infrarouge. Le spectre du copolymère (spectre c, Figure V. 17) montre, en effet, la disparition totale de la bande de vibration de la fonction azlactone à  $1820\text{ cm}^{-1}$ .

## IV.2. Etude de la réversibilité de cette réaction

Comme nous l'avons vu dans le chapitre III, l'analyse par calorimétrie différentielle à balayage, DSC, est un outil puissant pour mettre en évidence et étudier la réversibilité d'un système. Cette méthode nécessite, au préalable, la connaissance de la température de dégradation du matériau concerné. Par conséquent, nous avons réalisé une analyse thermogravimétrique (ATG) sur le copolymère précurseur (P(St<sub>61-co</sub>-SDA<sub>39</sub>)) ainsi que sur le copolymère après réticulation et fonctionnalisation (Figure V. 18).

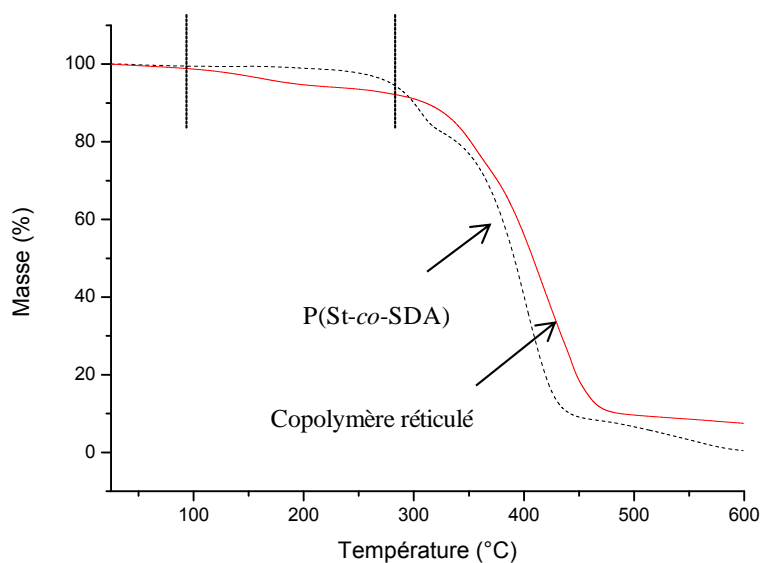


Figure V. 18 : Superposition des courbes ATG obtenues pour le copolymère avant et après réticulation.

Le copolymère réticulé (Figure V. 18) présente une légère perte de masse à partir de 100°C contrairement au copolymère précurseur P(St<sub>61-co</sub>-SDA<sub>39</sub>) (Figure V. 18) correspondant éventuellement à un début de dégradation suivie d'une dégradation quasi-totale au-delà de 300°C. Cette observation a déjà été faite par le groupe de Wagener<sup>[26]</sup> dans le cas du PVDM réticulé par un 4,4'-isopropylidènediphénol.

L'analyse par DSC, du copolymère avant et après réticulation a donc été réalisée jusqu'à une température de 300°C. Concernant le copolymère P(St<sub>61-co</sub>-SDA<sub>39</sub>) (Figure V. 19), nous notons la présence d'un saut de capacité calorifique vers 130°C caractéristique de la transition vitreuse. Pour rappel, la température de transition vitreuse du polystyrène pur est de 104 °C environ. Dans le cas du copolymère réticulé (Figure V. 19), nous observons que la température de transition vitreuse est supérieure (178°C), ce qui est en accord avec le fait que



le copolymère soit réticulé. D'autre part, l'analyse de cette courbe ne révèle aucune autre transition endothermique qui serait à l'origine du phénomène réversible de la réaction. Cela pourrait s'expliquer par le fait que la réversibilité s'observe à des températures supérieures à 300°C, or au-delà de cette température, le copolymère se dégrade.

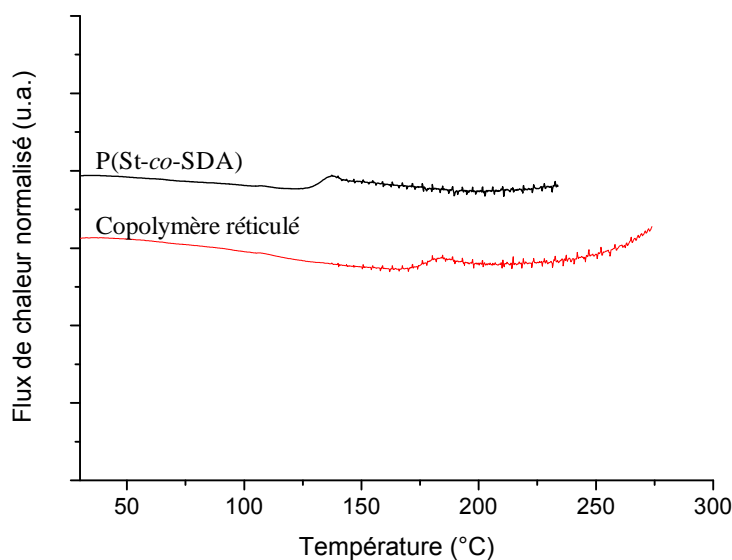


Figure V. 19 : Superposition des thermogrammes obtenus pour le copolymère précurseur  $P(St_{61}\text{-co-SDA}_{39})$  et le copolymère réticulé.

Pour tenter de contourner ce problème, nous avons donc étudié la réversibilité de cette réaction de manière indirecte en effectuant des tests visuels inspirés des travaux de Wagener<sup>[26]</sup>. Pour cela, le copolymère réticulé, initialement insoluble dans la DMF, est mis en suspension dans un minimum de DMF et est porté à reflux. Après 24 heures, le copolymère devient soluble dans la DMF traduisant l'éventuel caractère réversible de la réaction. Cependant, lors du refroidissement, nous n'observons pas de différence de solubilité directe du milieu et la solution devient insoluble après 3 jours à température ambiante. Ce résultat ne permet pas à lui seul de décrire précisément le caractère réversible mais est très encourageant dans notre objectif de concevoir un matériau réticulé réversible.

## V. Fonctionnalisation orthogonale

En parallèle de l'étude réalisée sur la réversibilité des matériaux azlactones, nous avons également mis au point une nouvelle plateforme macromoléculaire doublement

fonctionnalisable de manière orthogonale. L'idée a consisté ici plus particulièrement à incorporer au sein d'une même chaîne polymère des fonctions azlactones et azido susceptibles de réagir de manière spécifique avec, respectivement, des amines et des alcynes vrais (en présence de Cu(I)). La combinaison des stratégies « ouverture de cycle » et « cycloaddition 1,3-dipolaire de Huisgen » permet en effet d'envisager la possibilité de moduler les propriétés physicochimiques des copolymères par deux post-fonctionnalisations successives des polymères. D'un point de vue stratégie de synthèse, nous avons choisi d'intégrer la fonction N<sub>3</sub> dans la chaîne polymère en mettant en jeu une réaction de substitution nucléophile (S<sub>N</sub>2) entre le copolymère P(StCH<sub>2</sub>Cl-co-SDA) et l'azoture de sodum.

### V.1. Synthèse de copolymères à base de SDA et de para-azidométhylstyrène

Dans cette partie, nous nous sommes également intéressés à élaborer des polymères parfaitement définis. Pour cela, nous avons à nouveau fait appel à la polymérisation de type RAFT qui s'est révélée efficace dans l'étude précédente (Schéma V. 10).

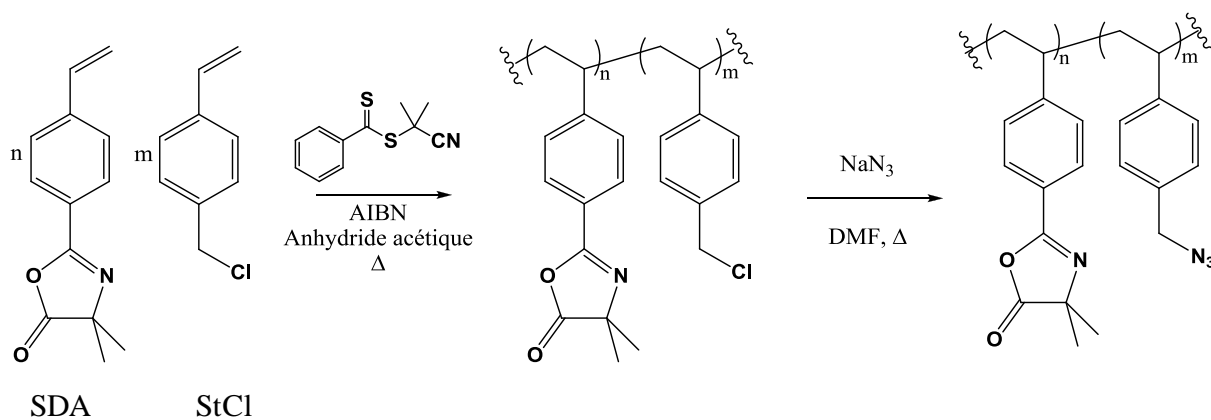


Schéma V. 10 : Synthèse du copolymère P(StN<sub>3</sub>-co-SDA).

La copolymérisation a été menée à 100°C avec un rapport SDA/StCl/CPDB/AIBN égal à 80/20/1/0,2 en présence de deux équivalents d'anhydride acétique (par rapport au SDA). Après 24 heures de réaction, le copolymère est obtenu avec une conversion de 52,7% et une composition finale SDA/StCl de 68/32. La réaction de substitution nucléophile a ensuite été réalisée à partir de ce copolymère en présence de l'azoture de sodium dans la DMF

à 50°C. Le copolymère isolé présente une masse molaire moyenne expérimentale de 5530 g.mol<sup>-1</sup> et un indice de polymolécularité de 1,3.

L'analyse IR du copolymère P(StN<sub>3</sub>-co-SDA) de composition 68/32 obtenu après purification (Figure V. 20) montre l'apparition d'une bande de vibration à 2100 cm<sup>-1</sup> caractéristique de la fonction azido et la présence de la bande caractéristique de la fonction azlactone à 1820 cm<sup>-1</sup>.

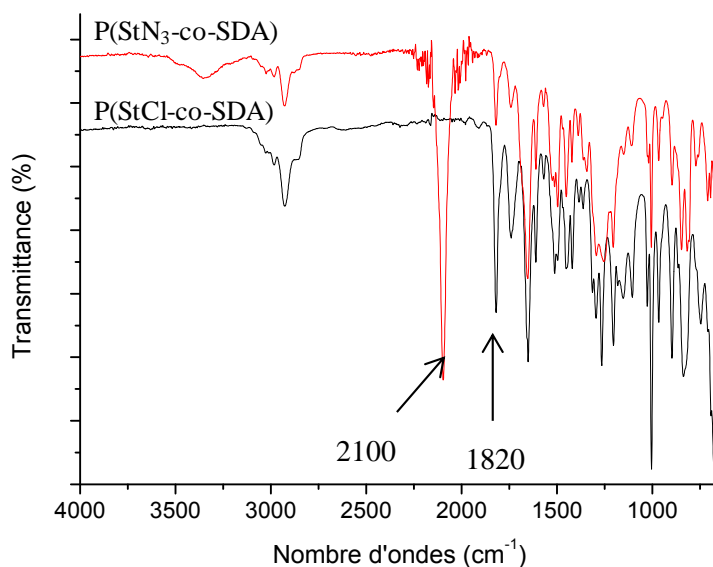


Figure V. 20 : Spectres IR du copolymère avant et après réaction de substitution nucléophile.

## V.2. Post-fonctionnalisations des fonctions azlactone et azide

Dans un premier temps, nous avons testé la possibilité d'ouvrir spécifiquement des motifs azlactones en présence de l'aminométhyle ferrocène (Fc-NH<sub>2</sub>). La réaction a été menée à 30°C en présence d'un léger excès de Fc-NH<sub>2</sub> dans le dichlorométhane. Après purification, l'analyse IR a confirmé l'ouverture des cycles azlactones au travers de la disparition de la bande de vibration à 1820 cm<sup>-1</sup> correspondant à la fonction carbonyle des azlactones (copolymère 1, Figure V. 24). L'analyse de ce copolymère par SEC montre une légère augmentation de la masse molaire expérimentale  $M_{n(SEC)} = 6700$  g.mol<sup>-1</sup> et un indice  $I_p$  de 1,4 (Figure V. 21).

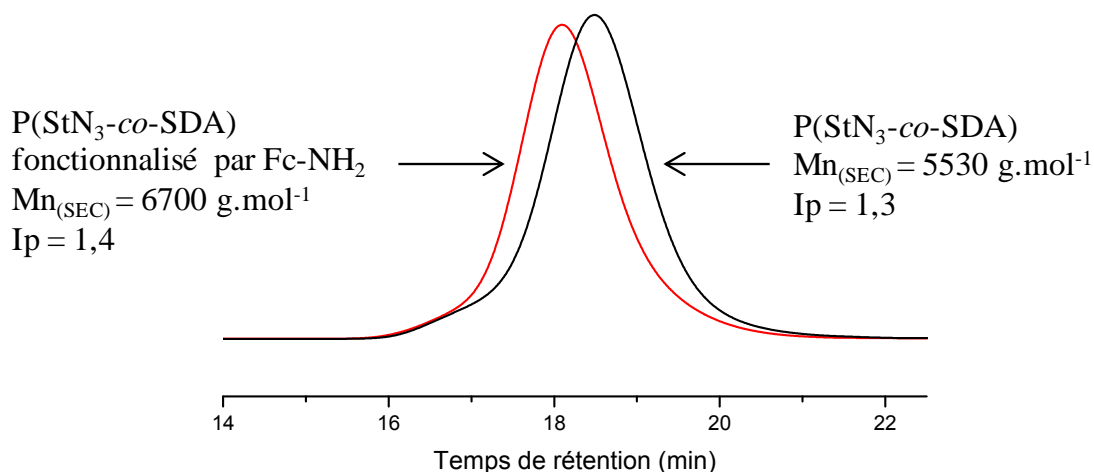


Figure V. 21 : Superposition des chromatogrammes SEC du copolymère  $P(\text{StN}_3\text{-co-SDA})$  avant et après fonctionnalisation par  $\text{Fc-NH}_2$ .

Pour confirmer la présence de la sonde ferrocénique sur la charpente du copolymère, une étude de voltampérométrie cyclique a été réalisée (Figure V. 22). Nous observons sur le voltampérogramme cyclique du copolymère fonctionnalisé (Figure V. 22) obtenu après purification, la présence de la vague d'oxydation à un potentiel  $E = 0,56 \text{ V}$  correspondant à l'oxydation du ferrocène en ferricinium incorporé dans le copolymère ainsi que la vague de réduction en retour à  $E = 0,41 \text{ V}$ .

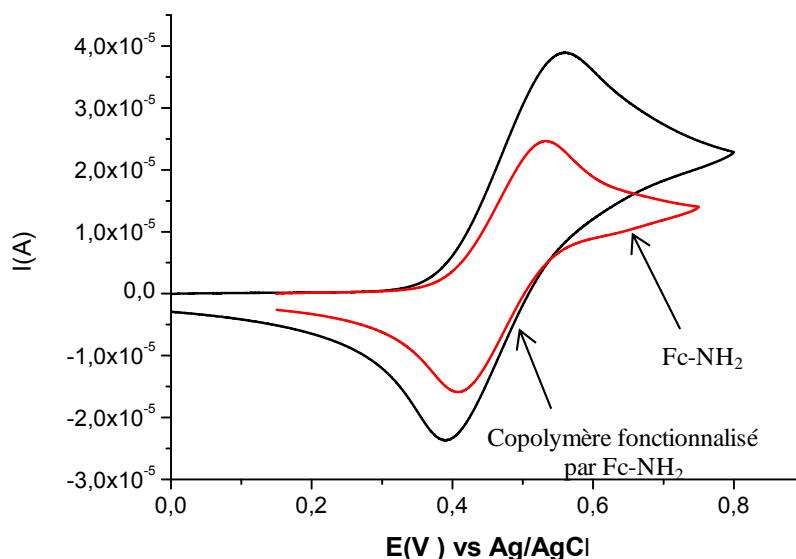


Figure V. 22 : Voltampérogrammes cycliques du  $\text{Fc-NH}_2$  et du copolymère modifié par le  $\text{Fc-NH}_2$ . Conditions :  $[\text{Fc-NH}_2] = [\text{copolymère fonctionnalisé}] = 1 \text{ mM}$ , électrode de travail en platine et électrode référence :  $\text{Ag/AgCl}$ ,  $[\text{TBAPF}_6^-] = 0,1 \text{ M}$ ,  $50 \text{ mV/s}$  dans le dichlorométhane.

Par ailleurs, l'analyse RMN  $^1\text{H}$  du copolymère obtenu après fonctionnalisation (Figure V. 23) marque l'apparition de nouveaux signaux à 4 ppm, caractéristiques des protons portés par le ferrocène ( $\text{H}_2$  et  $\text{H}_3$ ).

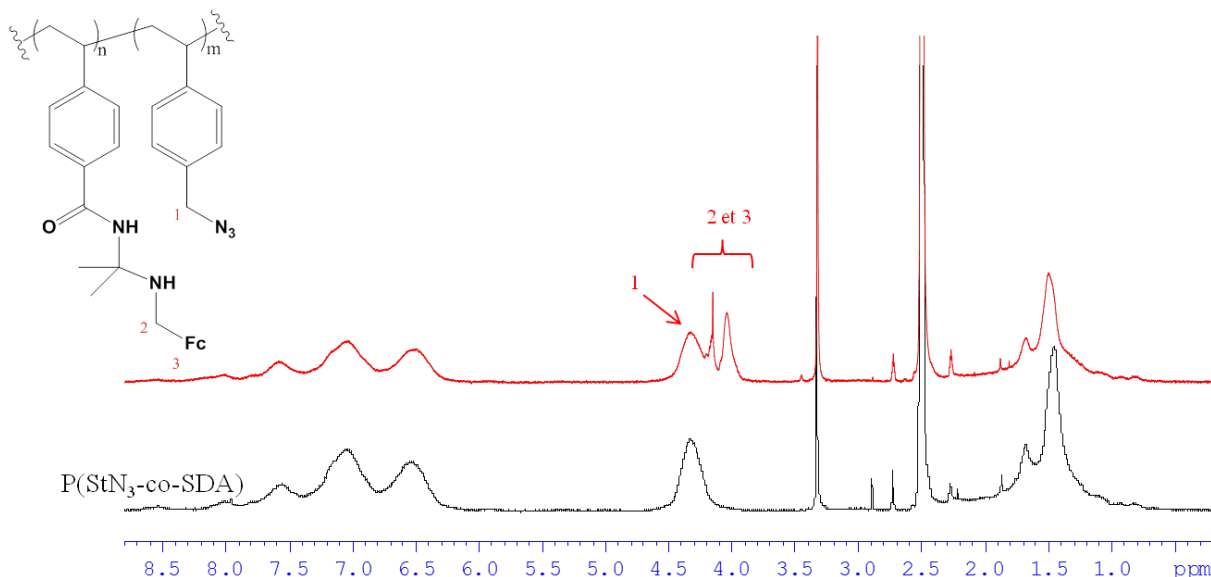


Figure V. 23 : Superposition spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO}-d_6$ ) du copolymère avant et après fonctionnalisation par le  $\text{Fc-NH}_2$ .

Après avoir démontré la fonctionnalisation du copolymère avec une sonde électrochimique, le copolymère ainsi obtenu a subi la deuxième post-fonctionnalisation en réalisant une réaction de « click chemistry » avec le méthacrylate de propargyle en présence du système  $\text{CuBr}/\text{PMDETA}$  dans la DMF à  $40^\circ\text{C}$ .

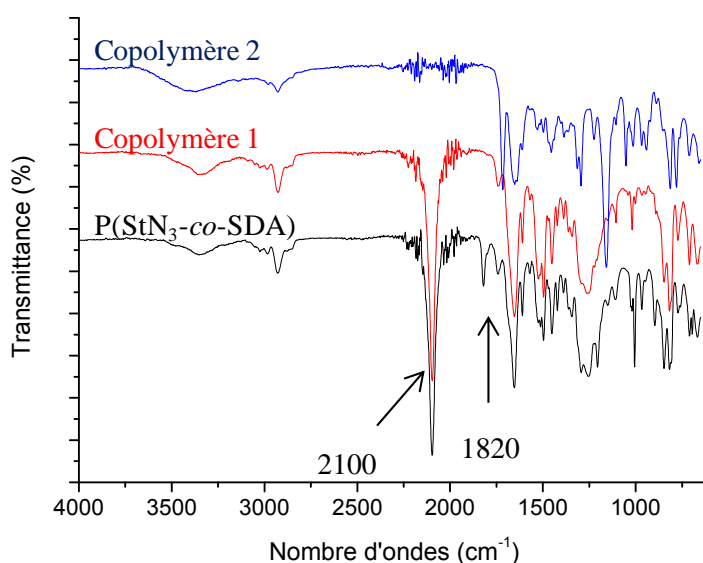


Figure V. 24 : Superposition des spectres IR du copolymère précurseur, copolymère 1 et copolymère 2.

L'analyse IR du copolymère doublement fonctionnalisé (copolymère 2, Figure V. 24) montre la disparition totale de la bande de vibration de la fonction azide à  $2100\text{ cm}^{-1}$ , prouvant ainsi l'efficacité de la réaction. L'efficacité de cette réaction est confirmée par RMN  $^1\text{H}$  (Figure V. 25). Nous voyons en effet l'apparition de nouveaux pics à 5,5 ppm et 6 ppm ( $\text{H}_4$  et  $\text{H}_5$ ) ainsi qu'à 1,8 ppm ( $\text{H}_3$ ) et 5,2 ppm ( $\text{H}_2$ ) caractéristiques du méthacrylate de propargyle.

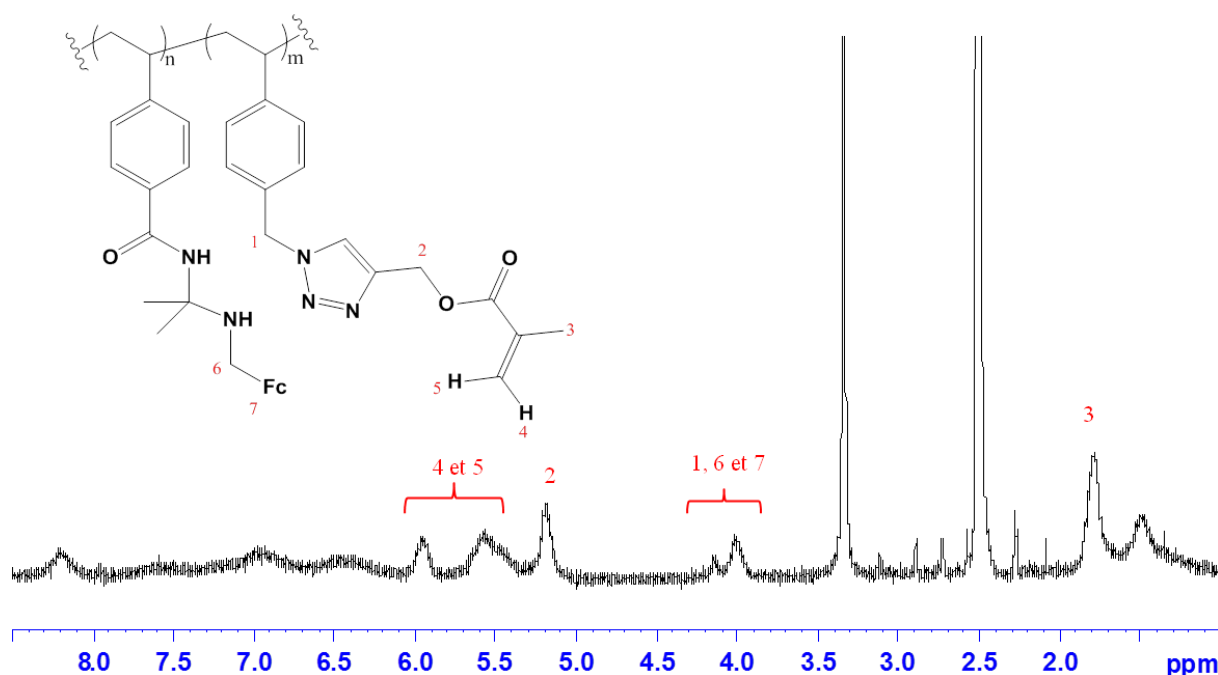


Figure V. 25 : Superposition spectre RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ ) du copolymère après fonctionnalisation par le méthacrylate de propargyle.

## Conclusion

Nous avons démontré que le 2-styryl-4,4-diméthyl-azlactone (SDA) pouvait être polymérisé de manière parfaitement contrôlée par polymérisation RAFT et ce, également en présence d'autres monomères tels que le styrène et le para-chlorométhylstyrène. Les analyses IR ont montré que les motifs azlactones ne s'ouvraient pas pendant la polymérisation.

Dans un premier temps, les polymères dotés de motifs azlactones ainsi obtenus ont été post-fonctionnalisés par diverses amines *via* la réaction d'ouverture de cycle dont l'efficacité a été mise en évidence par l'élaboration de matériaux électroactifs, fluorescents ou bien biohybrides. De plus, nous avons montré que les propriétés physicochimiques des surfaces pouvaient être modulées par la fonctionnalisation des fonctions azlactones, en particulier la balance hydrophile/hydrophobe.

Le potentiel des cycles azlactones à réagir facilement en présence d'amines a, par la suite, été exploité dans l'optique d'élaborer un matériau réticulé autoréparant. Les études préliminaires par ATG et DSC n'ont pas permis de montrer le caractère réversible du matériau obtenu après réticulation entre le copolymère à base d'azlactone et la diamine. Cependant, l'étude visuelle sur la disparition et l'apparition de la gélification du matériau réticulé a apporté de bons résultats mais ne constitue pas une preuve suffisante. Dans ce contexte, les matériaux réticulés intégrant des motifs azlactones sont encore sources de recherches.

Finalement, l'étude sur le copolymère à base de SDA et de para-azidométhylstyrène a montré qu'il était possible de réaliser successivement et de manière orthogonale la réaction d'ouverture de cycle des azlactones et la réaction de cycloaddition de Huisgen catalysée au Cu(I). Cette stratégie est actuellement exploitée dans le laboratoire pour élaborer des matériaux plurifonctionnels stimulables.

## **Références bibliographiques**

- [1] J. M. Messman, B. S. Lokitz, J. M. Pickel, S. M. Kilbey, *Macromolecules* **2009**, *42*, 3933.
- [2] M. E. Buck, D. M. Lynn, *Polymer Chemistry* **2012**, *3*, 66.
- [3] R. C. Fazio, J. M. Grasshoff, L. D. Taylor, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1992**, *30*, 329.
- [4] D. C. Tully, M. J. Roberts, B. H. Geierstanger, R. B. Grubbs, *Macromolecules* **2003**, *36*, 4302.
- [5] C. Lucchesi, "Elaboration de supports polystyrène insolubles à fonctionnalité azlactone et applications en synthèse organique supportée", Thèse de l'Université du Maine, 2007.
- [6] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T. P. T. Le, R. T. A. Mayadunne, G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- [7] S. Perrier, P. Takolpuckdee, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 5347.
- [8] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Australian Journal of Chemistry* **2005**, *58*, 379.
- [9] R. T. A. Mayadunne, E. Rizzardo, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977.
- [10] M. Destarac, D. Charmot, X. Franck, S. Z. Zard, *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 1035.
- [11] K. Chen, N. Grant, L. Liang, H. Zhang, B. Tan, *Macromolecules* **2010**, *43*, 9355.
- [12] J. T. Lai, R. Shea, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 4298.
- [13] D. Taton, A.-Z. Wilczewska, M. Destarac, *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22*, 1497.
- [14] R. Francis, A. Ajayaghosh, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4699.
- [15] M. A. Harvison, T. P. Davis, A. B. Lowe, *Polymer Chemistry* **2011**, *2*, 1347.
- [16] C. J. Hawker, A. W. Bosman, E. Harth, *Chemical Reviews* **2001**, *101*, 3661.
- [17] Y. K. Chong, J. Krstina, T. P. T. Le, G. Moad, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256.
- [18] M. Adamy, A. M. van Herk, M. Destarac, M. J. Monteiro, *Macromolecules* **2003**, *36*, 2293.
- [19] G. Moad, J. Chiefari, Y. K. Chong, J. Krstina, R. T. A. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer International* **2000**, *49*, 993.
- [20] G. Moad, Y. K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polymer* **2005**, *46*, 8458.
- [21] B. de Lambert, M.-T. Charreyre, C. Chaix, C. Pichot, *Polymer* **2005**, *46*, 623.
- [22] H. C. Kolb, M. G. Finn, K. B. Sharpless, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 2004.
- [23] J. Bigot, M. Bria, S. T. Caldwell, F. Cazaux, A. Cooper, B. Charleux, G. Cooke, B. Fitzpatrick, D. Fournier, J. Lyskawa, M. Nutley, F. Stoffelbach, P. Woisel, *Chemical Communications* **2009**, 5266.
- [24] S. M. Heilmann, J. K. Rasmussen, L. R. Krepski, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 3655.
- [25] K. B. Wagener, L. P. Engle, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **1993**, *31*, 865.
- [26] K. B. Wagener, L. P. Engle, *Macromolecules* **1991**, *24*, 6809.



# **Conclusion générale**



Ce travail de thèse avait pour objectif d'une part d'élaborer des matériaux réticulés réversibles *via* la réaction de Diels-Alder à partir de copolymères dotés de motifs furanes et d'autre part de caractériser les propriétés thermomécaniques de ces matériaux. Une seconde approche a également été exploitée dans la synthèse de matériaux réticulés réversibles et concerne la chimie des azlactones.

Dans un premier temps, l'étude a porté sur la synthèse par ATRP de copolymères intégrant des fonctions réactives de type furane. Plusieurs copolymères appartenant à la famille des méthacrylates P(EMA-*co*-FMA) ou à celle des styrènes P(St-*co*-FS) de masses molaires moyennes maîtrisées et d'indice de polymolécularité proche de l'unité ont ainsi été élaborés. Il a cependant été mis en évidence dans le cas des copolymères P(EMA-*co*-FMA), qu'une augmentation du taux de comonomère FMA incorporé dans le matériau conduisait à des polymères moins bien définis probablement en raison de l'existence de réactions secondaires (réactions de transferts de chaînes au polymère et/ou au monomère).

Ces copolymères avec des compositions en EMA/FMA de 97/3 ont ensuite été engagés dans des réactions de Diels-Alder en présence d'une molécule intégrant une fonction maléimide d'une part et en présence d'un agent réticulant de type bismaléimide d'autre part. Dans un premier temps, une étude modèle de la réaction de Diels-Alder a été réalisée à partir de molécules simples dotées de motifs furanes et maléimides et a ensuite été appliquée aux copolymères. L'utilisation de techniques d'analyses telles que la RMN et l'UV a permis de mieux appréhender les réactions de DA. A travers l'étude de ces réactions modèles, un intérêt particulier a également été porté sur le caractère réversible de la réaction. Il a été montré que la DSC était une méthode efficace pour observer le phénomène de réversibilité d'un système au travers de la présence d'une transition endothermique caractéristique de la réaction de rétroDiels-Alder. Cette étude préliminaire a donc permis de mieux appréhender les systèmes plus complexes formés à partir de la réaction de DA entre les copolymères P(EMA-*co*-FMA) de haute masse molaire et un bismaléimide. Différents matériaux réticulés ont en effet ainsi pu être synthétisés (R0,05% à R3%). La réticulation est mise en évidence par une mesure des transitions thermiques et du taux de gonflement des copolymères. Une augmentation de la Tg est notamment observée lors d'une augmentation du taux de réticulation, traduisant une antiplastification des matériaux. Par ailleurs, l'étude des propriétés viscoélastiques des matériaux à l'état fondu suggère, la présence de points de réticulation résiduels. La

réversibilité de la réaction de DA pour les copolymères à l'état fondu a été caractérisée par DSC et ne s'avère en effet que partielle. Par contre, nous avons mis en exergue le caractère réversible de la réaction pour les copolymères en solution, ceci à l'aide d'une molécule piège, le 2-méthylfurane.

Ce travail a ensuite porté sur l'étude des propriétés mécaniques de ces copolymères amorphes et sur les mécanismes élémentaires de déformation mis en jeu. Une analyse du comportement thermomécanique des copolymères précurseurs ainsi que des matériaux réticulés a dans un premier temps été réalisée. L'effet de la réticulation se manifeste d'une part par un déplacement vers les hautes températures de la transition entre l'état vitreux et l'état caoutchoutique et d'autre part par une augmentation de la valeur du module d'élasticité au plateau caoutchoutique, associée à une augmentation de la masse entre enchevêtrements. Nous avons également montré qu'il était nécessaire de prendre en considération la méthode de préparation des matériaux dans la mesure où la réaction de DA est une réaction thermoréversible. En effet, un matériau recuit à 90°C présente de meilleures propriétés viscoélastiques qu'un matériau recuit à 25°C.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étude de l'évolution structurale de ces matériaux lorsque ces derniers sont sollicités en traction uniaxiale. Dans le cas où l'étirage est effectué à des températures supérieures à  $T_g$ , le matériau présente comme attendu un comportement caoutchoutique avec une forte capacité de recouvrance à ces températures. Le comportement à l'état vitreux des copolymères précurseurs a été examiné à  $T_g - 20^\circ\text{C}$ . Ces copolymères présentent une ductilité croissante traduite par une augmentation de l'allongement à la rupture et une rigidification du matériau à taux croissants en unité FMA au sein du copolymère, ce dernier point se manifeste par une augmentation de la contrainte au seuil. Les résultats obtenus en microscopie optique et en MEB ont permis d'établir que le mécanisme de déformation dominant est la plasticité par développement de craquelures. Dans le cas des matériaux réticulés, il a été montré que l'augmentation du taux de réticulation rigidifiait également le matériau. Un intérêt particulier a été porté à l'étude de l'évolution structurale induite lors de la déformation uniaxiale en fonction du taux de réticulation. Plus particulièrement, nous nous sommes attachés à caractériser et à comprendre les mécanismes de déformation mis en jeu. L'analyse par MEB a révélé un mécanisme de déformation par craquelage, évoluant en fonction du taux de réticulation. Pour un taux important (R3%), la formation de craquelures n'est pas observée. Les craquelures semblent bloquées par la

présence de nœuds de réticulation et laissent place à un mécanisme de plasticité qui pourrait être dominé par la formation de bandes de cisaillement.

La dernière partie de ce travail a porté sur l'étude d'un système totalement différent du précédent faisant appel à la chimie des azlactones. Nous avons en effet étudié la possibilité de concevoir des matériaux réticulés réversibles en exploitant la remarquable réactivité des cycles azlactones vis-à-vis des molécules composées de fonctions amines. Dans un premier temps, nous avons mis en évidence l'efficacité de la polymérisation par RAFT pour l'élaboration de (co)polymère à base de 2-styryl-4,4-diméthylazlactone (SDA) parfaitement définis avec une distribution de masses étroites. La réactivité de ces copolymères a ensuite été exploitée en présence de différentes molécules d'intérêt de manière à élaborer entre autre des copolymères électroactifs, fluorescents et biohybrides. Nous avons montré que la fonctionnalisation de ces copolymères permettait de moduler les propriétés physicochimiques des surfaces. La potentialité des copolymères à base d'azlactone a ensuite été étudiée dans l'optique d'élaborer des matériaux réversibles réticulés. Les premiers résultats sur les tests de solubilité sont encourageants mais demeurent à approfondir.

Finalement, nous avons mis en évidence sur des copolymères intégrant à la fois des cycles azlactones et des fonctions azido, la possibilité de réaliser deux fonctionnalisations successives de manière orthogonale. Ces premiers essais sont extrêmement encourageants et seront exploités dans un futur proche pour concevoir des matériaux plurifonctionnels stimulables.

Les perspectives de ce travail consistent dans un premier temps à exploiter les copolymères dotés de motifs furanes au travers de réactions de Diels-Alder en présence de bismaléimides de tailles différentes. Nous avons montré que la réversibilité des systèmes réticulés P(EMA-*co*-FMA) / 1,1'-(méthylènedi-1,4-phénylène)bismaléimide (BM) n'était que partielle à l'état solide. Le remplacement du bismaléimide (BM) par un autre bismaléimide comportant une chaîne plus longue de type alkyle pourrait être envisagé de manière à permettre une réaction de rétroDiels-Alder totale. Un premier essai a été réalisé à partir du 1,5-(2-méthylpentane)bismaleimide et a amené à des résultats encourageants mais à approfondir.

L'étude des comportements mécaniques des matériaux a permis de souligner la relation entre les propriétés des matériaux réticulés et leur structure. Cependant, l'analyse du

comportement mécanique des matériaux précurseurs a soulevé plusieurs questions nécessitant des caractérisations complémentaires. Une étude in situ de l'évolution structurale sous traction uniaxiale sera prochainement réalisée par diffusion des rayons X et permettra de suivre en temps réel l'évolution des mécanismes de déformation, et ce en relation avec le taux de réticulation. A partir de cette technique d'analyse, seuls les mécanismes par formation de craquelures seront observables, il sera possible d'accéder à la taille des craquelures ainsi qu'à l'estimation leur densité. Ces essais seront réalisés prochainement sur synchrotron (Soleil) et apporteront une meilleure compréhension de l'impact de la masse entre enchevêtrements sur les mécanismes de déformation. De façon complémentaire, le recours au suivi des variations de volume sous étirement permettra de mieux appréhender la part des mécanismes cavitationnels (craquelures) et des mécanismes à volume constant (bandes de cisaillement) dans la réponse en déformation. L'équipement adapté à de tels essais sur films en température est en cours de développement au laboratoire.

# Annexes





Les rapports de réactivité du méthacrylate de furfuryle (FMA) et de l'éthyle méthacrylate (EMA) ont été déterminés à l'aide de deux méthodes d'analyse graphique à savoir la méthode de Fineman-Ross et la méthode de Kelen-Tüdös.

### La méthode Fineman-Ross

Les variables seront définies comme telles :

$$x = \frac{f_{FMA}}{f_{EMA}} \quad \text{dans le mélange initial,}$$

$$y = \frac{F_{FMA}}{F_{EMA}} \quad \text{dans le copolymère,}$$

$$F = \frac{x^2}{y} \quad \text{et} \quad G = \frac{x(y-1)}{y}$$

L'équation de composition est définie par la relation suivante :

$$y = \frac{1 + r_{FMA}x}{1 + \frac{r_{EMA}}{x}}$$

En remplaçant par les variables définies précédemment, l'équation peut se mettre sous la forme :

$$G = r_{FMA}F - r_{EMA}$$

Ainsi, les rapports de réactivité sont déterminés par régression linéaire avec le tracé de G en fonction de F où  $r_{FMA}$  correspond à la pente de la droite et  $-r_s$  à l'ordonnée à l'origine.

### La méthode de Kelen-Tüdös

L'équation de composition est définie par la relation suivante :

$$\eta = \xi \left( r_{FMA} + \frac{r_{EMA}}{\alpha} \right) - \frac{r_{EMA}}{\alpha}$$

avec  $\eta = \frac{G}{\alpha + F}$  et  $\xi = \frac{F}{\alpha + F}$

Où  $\alpha$  est une constante arbitraire permettant de limiter les valeurs de  $\eta$  et  $\xi$  entre 0 et 1. La meilleure distribution des points est obtenue pour  $\alpha = \sqrt{F_{\min} \times F_{\max}}$ .

De même, les rapports de réactivité sont déterminés par régression linéaire avec le tracé de  $\eta$  en fonction de  $\xi$ .

## Résultats

Entrée	$f_{EMA}^a$	$f_{FMA}^a$	$\tau_{EMA}^a$ (%)	$\tau_{FMA}^a$ (%)	$\tau_{(tot)}^b$ (%)	x	$F_{EMA}^a$	$F_{FMA}^a$	y	F	G	$\eta$	$\xi$
1	19,7	80,3	7,4	8,8	8,5	4,1	19,03	80,90	4,3	3,9	3,1	0,61	0,76
2	29,2	70,8	8,9	10,2	9,8	2,4	28,70	71,30	2,5	2,4	1,4	0,40	0,66
3	35	65	23,3	26,4	25,3	1,9	36,20	63,80	1,8	2,0	0,8	0,25	0,61
4	50,5	49,5	6,2	6,4	6,3	1,0	50,00	50,00	1,0	1,0	0,0	0,00	0,44
5	54,6	45,4	12,6	12,6	12,6	0,8	57,00	43,00	0,8	0,9	-0,3	-0,13	0,43
6	70,9	29,1	10,7	11,4	10,9	0,4	69,70	30,30	0,4	0,4	-0,5	-0,33	0,24

<sup>a)</sup> Déterminées par RMN  $^1H$ , <sup>b)</sup>  $\tau_{(tot)} = (\tau_{FMA} \times n_{FMA} + \tau_{EMA} \times n_{EMA}) / (n_{FMA} + n_{EMA})$

Le voltampérogramme du ferrocène est représenté sur la Figure 1.

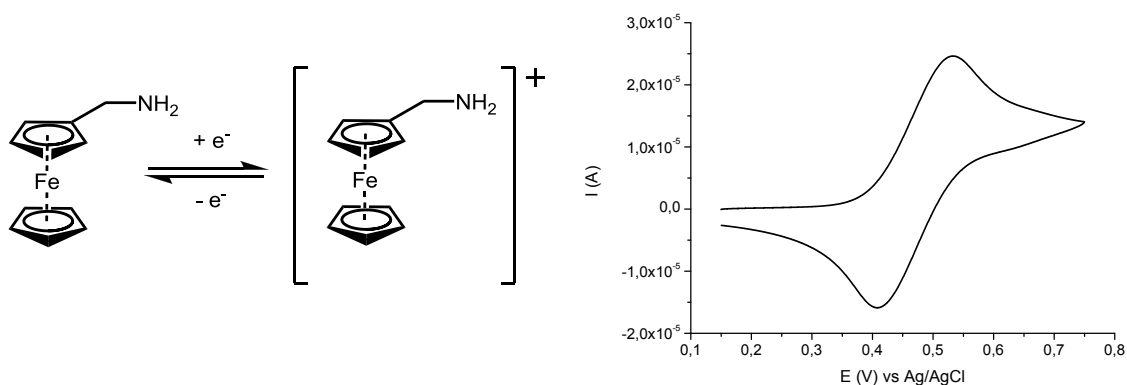


Figure 1 : Voltampérogrammes cycliques du Fc-NH<sub>2</sub>. (Conditions : [Fc-NH<sub>2</sub>] = [copolymère fonctionnalisé] = 1 mM, dichlorométhane, électrode de travail : platine, électrode référence : Ag/AgCl, électrolyte : [TBAPF<sub>6</sub><sup>-</sup>] = 0,1 M,  $\nu$  = 50mV/s).

### ➤ Principe

La voltampérométrie cyclique consiste à enregistrer les courbes intensité-potential  $i=f(E)$  donnant l'intensité du courant d'électrolyse  $i$  en fonction du potentiel  $E$  appliqué à une électrode de travail fixe inattaquable (en général en platine). La cellule d'électrolyse que nous avons utilisée comporte trois électrodes (Schéma 1):

- une électrode de travail (disque de platine de section connue) sur laquelle s'effectuent les réactions d'oxydation ou de réduction,
- une électrode auxiliaire (fil de platine) permettant de fermer le circuit d'électrolyse,
- une électrode de référence (une électrode Ag/AgCl ou un fil d'argent) par rapport à laquelle est mesuré le potentiel de l'électrode de travail.

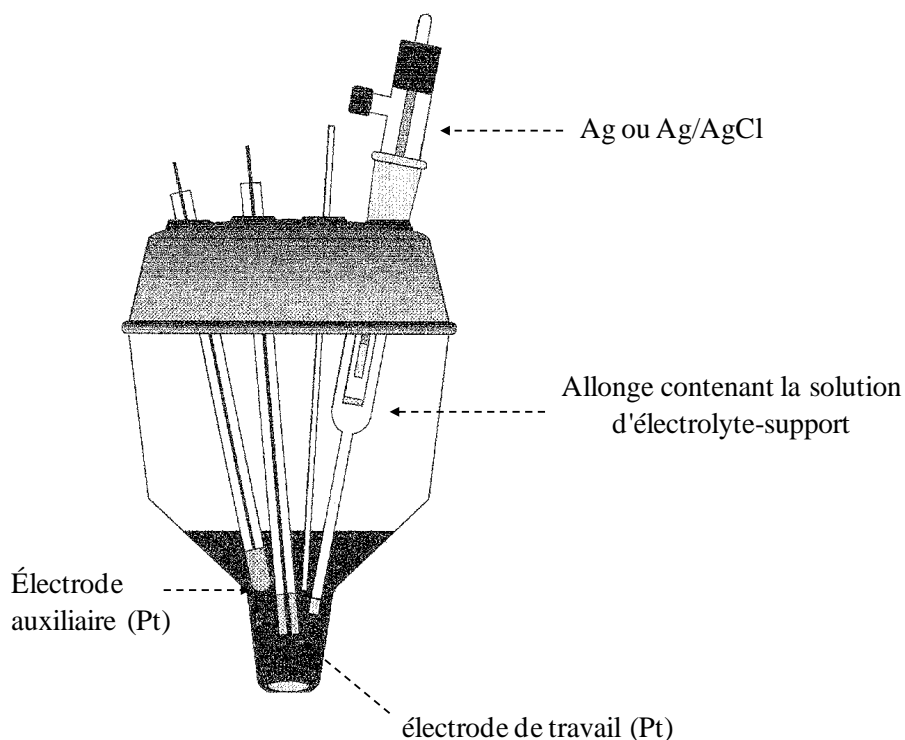


Schéma 1 : Schématisation de la cellule d'électrolyse.

Le composé à analyser ( $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ ) est dissous dans un milieu contenant un solvant et un électrolyte-support ( $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ ) de très grande pureté. Ce dernier sert à conduire le courant dans la solution électrolytique. Le solvant quant à lui, devra dissoudre l'électrolyte-support et le composé à analyser.

Après dégazage soigné de la solution à l'aide d'argon ou d'azote, on enregistre la courbe  $i=f(E)$ . Le balayage des potentiels est effectué, à l'aller, entre une tension initiale  $E_i$  et une tension finale  $E_f$  et, au retour entre  $E_f$  et  $E_i$  (Figure 2).

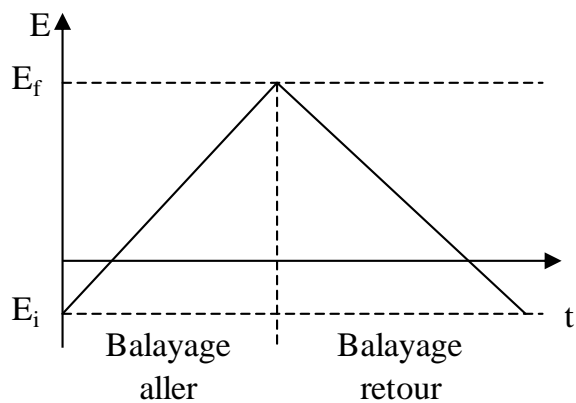


Figure 2 : Balayage des potentiels.

L'électrode de travail est fixe et aucune agitation n'a lieu dans la cellule. L'apport des espèces électroactives vers l'électrode de travail ne se fait que par diffusion. Dans ces conditions, la courbe  $i=f(E)$  présente un pic de courant dû au fait que l'état stationnaire n'est pas atteint immédiatement à l'électrode.

En **régime de diffusion** (cas standard), la valeur du courant de pic ( $i_p$ ) est donnée par l'équation de Sevcick-Randles.

$$i_p = (2,69 \times 10^5) \times A \times n^{3/2} \times D^{1/2} \times C \times v^{1/2}$$

avec

$i_p$  : courant de pic

$A$  : surface de l'électrode

$n$  : nombre d'électrons échangés dans la réaction d'électrode

$D$  : coefficient de diffusion de l'espèce électroactive

$C$  : concentration de l'espèce électroactive

$v$  : vitesse de balayage

L'ouverture des cycles azlactones par la benzylamine a été analysée par chromatographie sur phase gaz. La méthode expérimentale a consisté à suivre la disparition de la benzylamine en utilisant le toluène comme étalon interne.

Pour cela, la réaction d'ouverture de cycle a été menée à 30°C dans du dichlorométhane (5 % toluène v/v) avec un rapport initial azlactone/benzylamine de 1/2. Des prélèvements à différents temps sont effectués, dilués dans du dichlorométhane et injectés en GC de manière à suivre la réaction. Après 1 heure 30 de réaction, 49,6% de la benzylamine a réagi soit 99,2% des fonctions azlactones ouvertes par la benzylamine.

### Résultats

Entrées	Temps	Aire du pic Toluène	Aire du pic BzNH <sub>2</sub>	A <sub>t</sub> /A <sub>B</sub>	% BzNH <sub>2</sub> ayant réagi	% azlactone ayant réagi
1	0	205161	197820	0,96	0	0
2	0,25	85178	75885	0,89	7,6	15,2
3	0,5	110887	85254	0,76	20,2	40,4
4	0,75	42877	27876	0,65	32,6	65,2
5	1	1238381	709215	0,57	40,6	81,2
6	1,5	59780	29057	0,48	49,6	99,2

Temps de rétention : 4,2 min (toluène) et 7,1 min (benzylamine), conditions : 70°C pendant 5 min puis rampe de température de 50°C/min jusqu'à 250°C.

# Partie expérimentale





## I. Matériels et méthodes

### I.1. Produits utilisés

#### Solvants :

Le toluène, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane et l'éther diéthylique sont purifiés par distillation sur sodium en présence de benzophénone sous azote. L'anisole et l'acétonitrile sont distillés sur dihydruure de calcium sous azote. Le méthanol, l'éthanol, l'éther de pétrole, l'acétate d'éthyle, l'acétone, le chlorobenzène et l'hexane sont utilisés sans purification.

Les solvants deutérés (chloroforme, diméthylsulfoxyde, acétone, toluène et méthanol) sont des produits commerciaux (pureté>99%) utilisés tels quels.

#### Réactifs :

Le méthacrylate de furfuryle (Aldrich, 97%) est purifié par distillation sous vide (80-82 °C/5 mmHg). Le styrène (Aldrich, 99%) et le méthacrylate d'éthyle (Aldrich, 99 %) sont purifiés sur colonne de silice. L'azobisisobutyronitrile (AIBN, Aldrich 98%) est purifié par recristallisation dans l'éthanol. Le 2-bromoisobutyrate d'éthyle (Aldrich, 98%), le 1,1,4,7,10,10-hexaméthyltriéthylènetétramine (HMTETA, Aldrich, 97%), le 2-cyano-2-propyl benzodithioate (CPDB, Aldrich, 97%), l'anhydride acétique (Fluka, >99%), l'acide *p*-toluique (Alfa Aesar, 98%), le *N*-bromosuccinimide (Aldrich, 99%), le peroxyde de benzoyle (Aldrich, 75%), la triphénylphosphine (Aldrich, 99%), le formaldéhyde (Aldrich, 37%), le 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crésol (Aldrich, 99%), la méthylalanine (Aldrich, 98%), le chloroformiate d'éthyle (Aldrich, 97%), le *p*-chlorostyrène (Aldrich, 97%), l'alcool furfurylique (Aldrich, 98%), l'hydroxyde de tétrabutylammonium, le *N,N,N',N'',N''*-pentaméthyl-diéthylènetriamine (PMDETA, Acros, 99%), le *N*-éthylmaléimide (Aldrich, 98%), le 1,1'-(méthylènedi-4,1-phénylène)bismaléimide (Aldrich, 95%), la benzylamine (Aldrich, 99%), l'iodure de *1H,1H,2H,2H*-perfluorooctyle, l'hydroxyméthyleferrocène sont des produits commerciaux utilisés sans purification.

La triéthylamine (Acros, 99%,  $T_{eb} = 89 - 90$  °C à pression atmosphérique) et le chlorure de thionyle (Aldrich, 99%,  $T_{eb} = 79$ °C à pression atmosphérique) ont été distillés avant utilisation.

Le bromure de cuivre (I) et le chlorure de cuivre (I) ont été purifiés par agitation dans de l'acide acétique glaciale pendant 24 heures, suivie par une filtration et un rinçage à l'éthanol et l'éther diéthylique.

Les solutions d'acide chlorhydrique et de soude sont préparées à partir des produits commerciaux.

La  $\beta$ CD-NH<sub>2</sub><sup>[1]</sup> et le 1-[2-(2-aminoéthoxy)-éthoxy]-5-[2-(2-méthoxyéthoxy)éthoxy] naphthalène<sup>[2]</sup> ont été synthétisés suivant des synthèses décrites dans la littérature.

### **Autres produits :**

La silice, l'alumine, le sulfate de magnésium (MgSO<sub>4</sub>) sont des produits commerciaux utilisés sans purification.

## **I.2. Méthodes d'analyse**

### **Chromatographie sur couche mince (CCM) :**

Les chromatographies sur couche mince (CCM) sont effectuées au moyen de couches minces (0,2 mm d'épaisseur) avec du gel de silice sur aluminium (Merck, Darmstadt). Après élution dans le solvant donné, les plaques sont révélées par une lampe UV (254 nm).

### **Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) :**

Les spectres de résonance magnétique nucléaire du proton <sup>1</sup>H et du carbone <sup>13</sup>C des échantillons dans le chloroforme, méthanol, l'acétone et le diméthylsulfoxyde deutérés ont été réalisés à l'aide d'un spectromètre Bruker à 300MHz utilisant comme référence interne le tétraméthylsilane. Les déplacements chimiques ( $\delta$ ) sont indiqués en partie par million (ppm). La multiplicité est désignée comme suit : singulet (s), doublet (d), triplet (t), quadruplet (q), quintuplet (quint), multiplet (m), singulet élargi (sl).

### **Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) :**

Les analyses par SEC ont été effectuées sur un appareil équipé d'une pompe WATERS 515 composée d'une précolonne (HR5E) et de trois colonnes  $\mu$ -styrigel (WATERS HR2, HR3, HR4) montées en série et d'un détecteur RI. Le THF est utilisé comme solvant avec un débit de 1mL/min. L'étalonnage est assuré par des échantillons standards polystyrène dont la gamme des masses molaires au pic s'étend de 820 à 401 340 g/mol.

### **Spectroscopie infrarouge (IR) :**

Les spectres IR ont été enregistrés dans la région 4000-500  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier, Spectrum One (Perkin Elmer). Les analyses ont été réalisées par réflexion.

### **Chromatographie en phase gaz (GC) :**

Les analyses par GC ont été réalisées à l'aide d'un appareil Varian CP 3800 en utilisant une colonne Alltech de 30 m de longueur et de 0,32 mm de diamètre. Le débit est de 1mL/min. Les températures de l'injecteur et du détecteur sont de 250°C. La température de la colonne est maintenue à 70°C pendant 5 minutes puis une rampe de 50°C/min est appliquée jusqu'à 250°C.

### **Voltampérométrie cyclique :**

Les études de voltampérométrie cyclique ont été réalisées au moyen d'un potentiostat Autolab PGSTAT 30 à des vitesses de balayage comprises entre 10 à 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ . La solution électrolyte (0,1M) a été préparée à partir du sel électrolyte  $\text{Bu}_4\text{NPF}_6$  dans du dichlorométhane anhydre. La cellule d'électrolyse est composée de trois électrodes à savoir une électrode de travail en platine, une électrode de référence Ag/AgCl et comme contre électrode un fil de platine. La solution est purgée au préalable avec de l'azote et toutes les mesures sont réalisées à 20°C sous atmosphère d'azote.

### **Fluorescence :**

Les mesures de fluorescence ont été effectuées à partir d'un appareil Perkin-Elmer LS 50B sur des échantillons ayant une concentration de  $1\cdot 10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  dans le dichlorométhane et une longueur d'onde d'excitation de 273 nm.

### **Mesures d'angles de contact :**

Les angles de contact ont été mesurés en déposant une goutte d'eau sur la surface d'un film de polymère à l'aide d'un goniomètre Digidrop de GBX Scientific Instruments. Les films sont préalablement préparés par spin coating qui consiste à déposer une goutte de solution de polymère fonctionnalisé dans du dichlorométhane ou du DMF ( $10$  à  $15 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) sur une lame de verre puis à effectuer une rotation à 800 tours/30 secondes.

### Mise en œuvre des éprouvettes par thermocompression :

Les films sont thermocompressés sous presse. Celle-ci est constituée de deux plateaux chauffants, qui peuvent être refroidis par un flux d'air ou d'eau. La matière sous forme de poudre est directement déposée entre des feuilles de PET biétiré et placée entre les deux plateaux à 150°C pendant 5 min puis une pression de 100 bars est appliquée progressivement pendant 5 min. Les films ainsi obtenus subissent un recuit de 25°C ou 90°C pendant 12 heures. Les éprouvettes sont ensuite découpées à l'aide d'un emporte-pièce. Deux types d'éprouvette ont essentiellement été utilisés (Schéma 2).

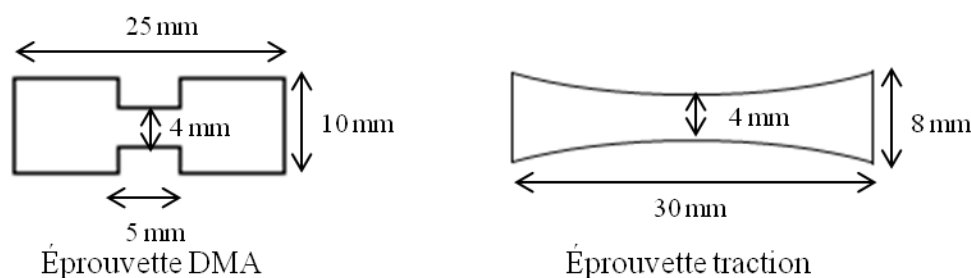


Schéma 2 : Schéma des éprouvettes de traction utilisées.

### Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses ATG ont été réalisées sur l'appareil TGA 5000 (TA instruments). Les échantillons analysés ont une masse proche de 10 mg et sont chauffés de la température ambiante jusqu'à 600°C avec une vitesse de chauffe est de 10°C/min. Les analyses s'effectuent sous atmosphère d'azote.

### Analyse enthalpique différentielle (DSC)

L'analyse enthalpique différentielle, plus souvent appelée DSC (*Differential Scanning Calorimetry*), permet de déterminer les transitions thermiques du matériau à partir des variations d'enthalpie. Les transitions thermiques les plus couramment étudiées sont les transitions du premier ordre telles que la fusion ou la recristallisation et les transitions du second ordre telles que la transition vitreuse.

L'appareillage utilisé (Schéma 3) est une DSC à compensation de puissance constituée de deux fours, un four contenant l'échantillon (E) et un four de référence (R), chauffés à l'aide de la boucle « intégrale ». La seconde boucle, appelée « boucle différentielle » permet d'ajuster la puissance de chauffe de l'échantillon de manière à conserver la même température entre les deux fours. La compensation de puissance calorifique,  $\Delta Q/\Delta t$ , est mesurée en

fonction de la température. A pression constante, cette puissance calorifique divisée par la vitesse de chauffe  $\Delta T/\Delta t$ , donne accès à la capacité calorifique du matériau, notée  $C_p$ . Le thermogramme enregistré correspond à la variation de  $C_p$  du matériau en fonction de la température.

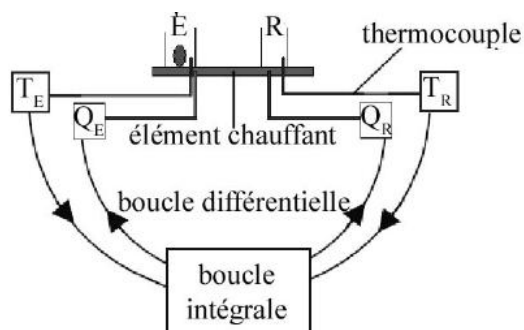


Schéma 3 : Schéma du principe de fonctionnement de la DSC.

### Dispositif expérimental :

Les analyses DSC ont été effectuées à l'aide de l'appareil DSC 7 (Perkin Elmer) sur des échantillons ayant une masse proche de 10 mg placés dans des capsules d'aluminium. L'étalonnage est vérifié avant chaque série de mesures avec un échantillon d'indium ( $T_{\text{Fusion}} = 156,6^{\circ}\text{C}$ ,  $\Delta H_{\text{Fusion}} = 28,45 \text{ kJ/mol}$ ). Les analyses ont été réalisées sous un flux d'azote avec des vitesses de chauffe et de refroidissement de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$  sur une plage de température s'étalant de  $20^{\circ}\text{C}$  à  $200^{\circ}\text{C}$ . Pour éliminer les traces de vieillissement, les matériaux subissent une première montée en température jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$ . Après refroidissement de l'échantillon, une seconde chauffe est ensuite effectuée pour observer les transitions thermiques.

Dans ce mémoire, la transition vitreuse a été définie comme étant la température à mi-hauteur du saut de capacité calorifique et les températures de rétroDiels-Alder sont prises au maximum des pics correspondants.

### **Analyse mécanique dynamique (DMA)**

#### **- Analyse mécanique dynamique en cisaillement**

L'analyse mécanique dynamique, noté DMA, permet de caractériser les propriétés viscoélastiques du matériau de manière à mettre en évidence le processus de relaxation moléculaire en fonction de la température et/ou de la fréquence. L'échantillon à l'état solide ou à l'état fondu est soumis à une déformation en torsion ou en cisaillement.

Cette technique de caractérisation consiste à déformer périodiquement un matériau en imposant une rampe de température à fréquence donnée ou bien un balayage en fréquence à température constante. Le matériau étudié est soumis à une déformation  $\gamma$  sinusoïdale de faible amplitude de type :

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

Le caractère viscoélastique des polymères entraîne un déphasage d'un angle de  $\delta$  entre la déformation  $\gamma$  mesurée et la sollicitation imposée<sup>[3]</sup> (Schéma 4):

$$\tau(t) = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Dès lors, le module complexe  $G^*$  peut être obtenu :

$$G^* = [\tau^*/\gamma^*] = G' + i.G''$$

Avec :

- $G' = (\tau_0/\gamma_0) \cos(\delta)$ , appelé « module de conservation ou module de cisaillement ». Ce module correspond à l'énergie emmagasinée sous forme élastique par le matériau.
- $G'' = (\tau_0/\gamma_0) \sin(\delta)$ , appelé « module de perte ». Ce module est associé à l'énergie dissipée par le matériau sous forme de frottements visqueux.
- $\tan(\delta) = G''/G'$ , le facteur de perte visqueuse

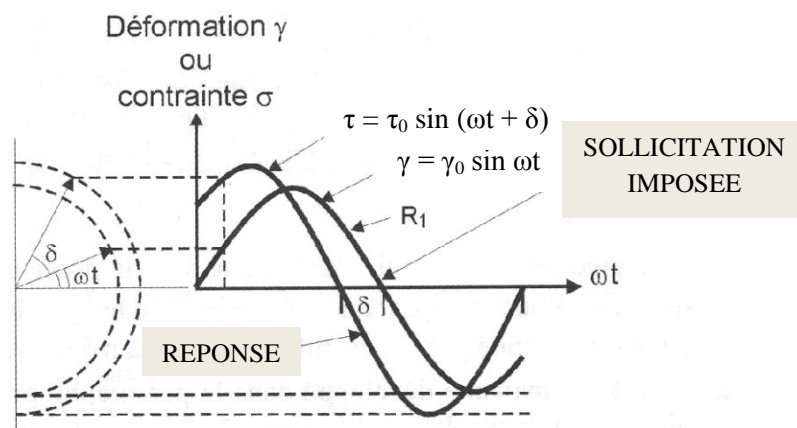


Schéma 4 : Schématisation du déphasage entre la sollicitation imposée et la réponse.

Dispositif expérimental :

Le comportement viscoélastique du matériau en cisaillement a été étudié à l'aide de l'appareil viscoélasticimètre ARES de TA instruments. Les essais ont été réalisés à l'état fondu sur une plage de fréquences s'étalant de  $10^3$  à  $10^{-1}$  Hz, pour des températures comprises entre  $140^\circ\text{C}$  et  $170^\circ\text{C}$  avec une déformation imposée égale à  $\gamma_0 = 0,01\%$ .

- *Détermination de la masse entre enchevêtrement (Me)*

La masse entre enchevêtrement, notée  $M_e$ , est définie à l'état fondu à partir des mesures viscoélastiques en cisaillement en utilisant l'Équation 1 :

$$G'_c = \frac{\rho RT}{M_e}$$

Équation 1 : Formule reliant la masse entre enchevêtrement et le module au plateau  $G'_c$ .

où  $\rho$  représente la masse volumique du matériau étudié à la température de référence ( $\rho = 1,119 \text{ g.cm}^{-3}$  pour le PEMA à  $T = 25^\circ\text{C}$ ),  $R$  est la constante des gaz parfaits ( $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ ),  $T$  correspond à la température de l'étude et  $G'_c$  est la valeur du module prise au minimum de  $\tan \delta$  (Figure 3).

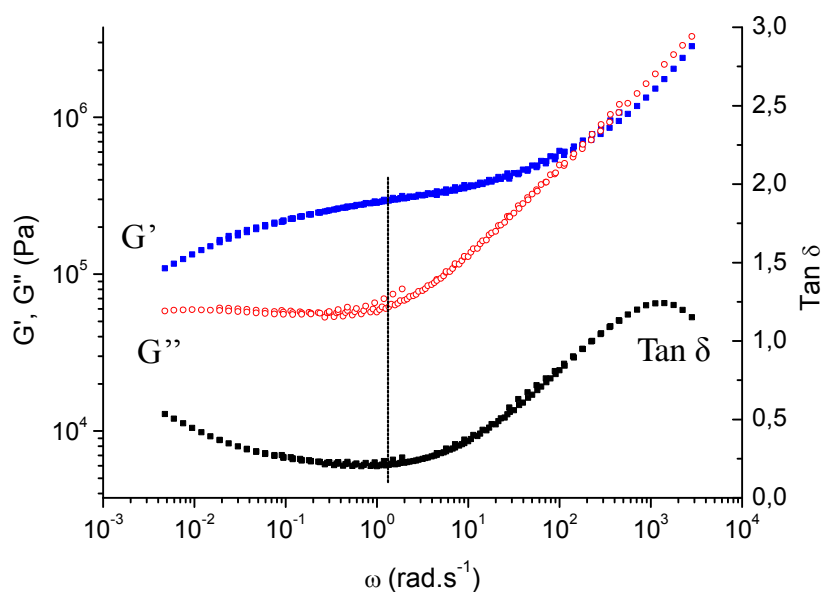


Figure 3 : Comportement viscoélastique en fonction de la fréquence.

- **Analyse mécanique dynamique en traction**

L'analyse mécanique dynamique en traction est basée sur un principe analogue à celui décrit précédemment à la différence près que l'échantillon est soumis à une déformation uniaxiale en traction.

De la même manière, le module de cisaillement complexe est  $E^* = [\sigma^*/\epsilon^*] = E' + i.E''$ , avec :

- $E'$  le module élastique
- $E''$  le module de perte
- $\tan(\delta)$  le facteur de perte visqueuse

Dispositif expérimental :

Les propriétés viscoélastiques des matériaux ont été caractérisées en traction à l'aide de l'appareil viscoélasticimètre RSA-3 (TA instruments). Les essais ont été effectués sur une plage de température s'étalant de 25°C à 250°C à une fréquence de 1Hz avec une déformation imposée égale à  $\epsilon_0 = 0,01\%$ . Les éprouvettes utilisées pour cette expérience sont de forme haltère avec longueur utile de 5 mm pour une largeur de 4 mm (éprouvette DMA, Schéma 2).

• *Détermination de la masse entre enchevêtrement ( $Me$ )*

La masse entre enchevêtrement est définie à l'état solide à partir des mesures viscoélastiques en traction en utilisant l'Équation 2:

$$Me = \frac{\rho RT}{G_N^0} \quad \text{avec} \quad G_N^0 = \frac{E}{2 + 2\nu}$$

*Équation 2 : Formule reliant la masse entre enchevêtrement et le module au plateau  $G_N^0$ .*

où  $\rho$  représente la masse volumique du matériau à la température considérée,  $T$  la température (K),  $R$  la constante des gaz parfaits et  $G_N^0$  la valeur du module de conservation obtenue à partir du coefficient de poisson  $\nu$  ( $\sim 0,5$  pour un caoutchouc) et du module  $E$  (Pa) qui est déterminée au minimum du module de perte comme l'illustre la Figure 4.



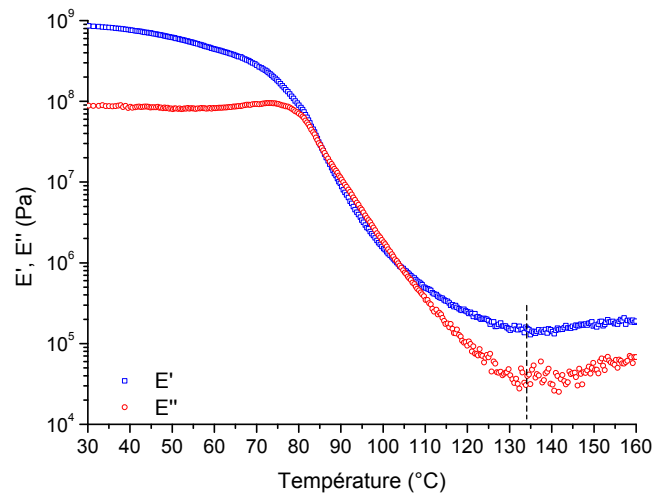


Figure 4 : Evolution des modules  $E'$  et  $E''$  en fonction de la température.

### Traction uniaxiale

Le comportement mécanique a été étudié à partir d'un appareil de traction Instron 4466 composé d'une cellule thermostatée. Les éprouvettes utilisées ont une forme en sablier de manière à pouvoir localiser la déformation au centre de l'éprouvette lors de l'essai (éprouvette traction, Schéma 2). La longueur utile est de 30 mm pour une largeur de 4 mm, l'épaisseur est approximativement de 200  $\mu\text{m}$ . Les échantillons sont placés au préalable à la température désirée pendant 5 minutes avant de démarrer les tests de traction. Les essais ont été réalisés à une vitesse d'étirage de 1  $\text{mm}\cdot\text{min}^{-1}$  soit une vitesse de déformation initiale définie par  $\dot{\varepsilon} = \frac{v_{\text{étirage}}}{l_0}$  de 0,03  $\text{min}^{-1}$ . Un test de traction conduit à l'obtention d'une courbe  $F = f(\Delta L)$  « force en fonction du déplacement », à partir de laquelle nous pouvons obtenir la courbe  $\sigma = f(\varepsilon)$  « contrainte en fonction de la déformation » en utilisant les formules suivantes (Équation 3):

$$\sigma = \frac{F}{S_0} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{\Delta L}{l_0} \times 100$$

Équation 3 : Formules accédant à la contrainte et la déformation.

Où  $F$  représente la force (N),  $\Delta L$  le déplacement de la traverse (mm),  $l_0$  la longueur initiale (mm) et  $S_0$  la section initiale ( $\text{mm}^2$ ).

La Figure 5 représente les photographies d'une éprouvette de PEMA pur avant et après déformation uniaxiale à 47°C ( $\varepsilon = 120\%$ ).

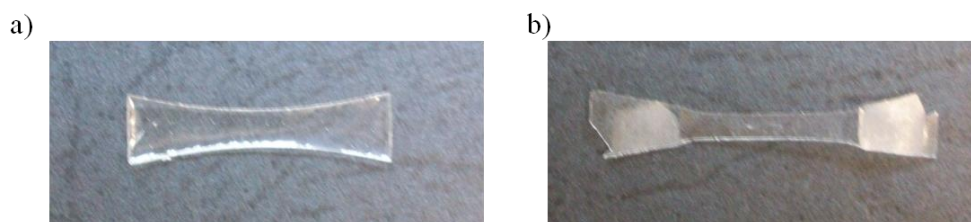


Figure 5 : Photographies d'une éprouvette de PEMA pur a) avant déformation et b) étiré à 47°C pour  $\varepsilon = 120\%$ .

### Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'étude des mécanismes de déformations des matériaux a été réalisée à l'aide d'observations au MEB, permettant une observation avec une profondeur de champ beaucoup plus importante qu'en microscopie optique. Ce type de microscopie permet d'obtenir une vue rapide de la topographie de la surface de l'échantillon.

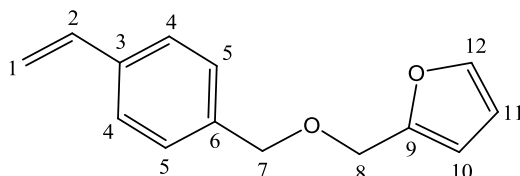
Le principe du MEB est basé sur le balayage de la surface de l'échantillon par un faisceau d'électrons émis par un canon. Des électrons secondaires caractéristiques de la topographie de l'échantillon et des électrons rétro-diffusés caractéristiques de la composition de l'échantillon sont ainsi générés par l'interaction matériau-électrons. Les clichés MEB ont été réalisés à partir d'un microscope à effet de champ Hitachi S4700 sur des échantillons préalablement métallisés au chrome afin d'éviter tous les effets de charge.

## II. Synthèse de polymères fonctionnalisés en chaîne latérale par des fonctions furanes

### II.1. Synthèse du 4-furfuryloxyméthylstyrène (FS)

Dans un tricol de 250 mL surmonté d'un réfrigérant, sont introduits l'alcool furfurylique (131 mmol ; 2 équiv.) avec 50 mL d'une solution aqueuse de soude à 33%. Le milieu réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante pendant une heure. A ce mélange est ensuite ajouté le *p*-chlorostyrène (65,5 mmol ; 1 équiv.), 50 mL de toluène distillé puis l'hydroxyde de tétrabutylammonium (13 mmol ; 0,2 équiv.). Le mélange est agité pendant 70 heures à température ambiante sous azote. L'arrêt de la réaction est assuré par

l'ajout d'un excès d'eau. La phase organique récupérée est lavée à l'eau distillée puis extraite par de l'éther diéthylique. La phase organique est ensuite séchée sur  $\text{MgSO}_4$  puis filtrée et évaporée. Le produit obtenu est un liquide visqueux jaune. Celui-ci est purifié par chromatographie sur colonne de silice en utilisant comme éluant l'éther de pétrole pur dans un premier temps, puis un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle 5/1. Le produit récupéré après évaporation des solvants est obtenu avec un rendement de 62%.



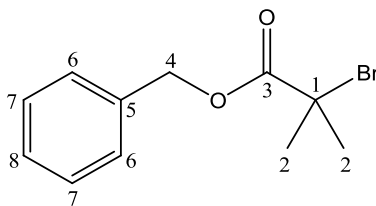
**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) :**  $\delta = 4,5$  ppm (d, 4H,  $\mathbf{H}_7$ ,  $\mathbf{H}_8$ ) ; 5,25 ppm (d, 1H,  $\mathbf{H}_1$ ) ; 5,8 ppm (d, 1H,  $\mathbf{H}_1$ ) ; 6,45 ppm (s, 2H,  $\mathbf{H}_{10}$ ,  $\mathbf{H}_{11}$ ) ; 6,7 ppm (dd, 1H,  $\mathbf{H}_2$ ) ; 7,3 ppm (d, 2H,  $\mathbf{H}_4$ ) ; 7,45 ppm (d, 2H,  $\mathbf{H}_5$ ) ; 7,65 ppm (s, 1H,  $\mathbf{H}_{12}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (DMSO- $d_6$ ) :**  $\delta = 63,3$  ppm ( $\mathbf{C}_8$ ) ; 70,3 ppm ( $\mathbf{C}_7$ ) ; 109,6 ppm ( $\mathbf{C}_2$ ) ; 110,4 ppm ( $\mathbf{C}_{11}$ ) ; 114,15 ppm ( $\mathbf{C}_1$ ) ; 126 ppm ( $\mathbf{C}_4$ ) ; 127,9 ppm ( $\mathbf{C}_5$ ) ; 136,3 ppm ( $\mathbf{C}_{10}$ ) ; 137,8 ppm ( $\mathbf{C}_3$ ,  $\mathbf{C}_6$ ) ; 143,2 ppm ( $\mathbf{C}_{12}$ ) ; 151,5 ppm ( $\mathbf{C}_9$ ).

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) :**  $\nu_{\text{max(alcène)}} = 1630$  ;  $\nu_{\text{max(cycle furane)}} = 1503, 1015$ .

## II.2. Synthèse de l'amorceur 2-bromoisobutyrate de benzyle

Dans un bicol équipé d'une ampoule de coulée sous atmosphère d'azote, sont introduits successivement 1,91 mL d'une solution d'alcool benzylique (18,5 mmol ; 1 équiv.), 1,61 mL de pyridine (20 mmol ; 1,1 équiv.) et 50 mL de THF anhydre. Une solution de bromure de 2-bromoisobutyryle (3,4 mL ; 27,8 mmol ; 1,5 équiv.) dans 20 mL de THF est ajoutée goutte à goutte. La réaction est maintenue sous agitation toute une nuit à température ambiante. Une solution d'acide chlorhydrique (50 mL ; 4M) est ajoutée lentement et le composé est extrait au dichlorométhane (3x100 mL). Les phases organiques sont ensuite lavées avec une solution de soude (3x50 mL ; 1M) puis séchées sur  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Le solvant est évaporé et le produit est purifié par chromatographie sur colonne (éther de pétrole/dichlorométhane 2/1 ;  $R_f = 0,8$ ). Le produit (liquide incolore) est obtenu avec un rendement de 73 %.



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 1,97$  ppm (s, 6H,  $\text{H}_2$ ) ;  $5,24$  ppm (s, 2H,  $\text{H}_4$ ) ;  $7,38$  ppm (m, 5H,  $\text{H}_6$ ,  $\text{H}_7$ ,  $\text{H}_8$ ).

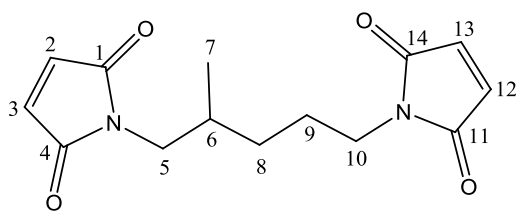
**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 33,8$  ppm ( $\text{C}_2$ ) ;  $50,2$  ppm ( $\text{C}_1$ ) ;  $66,4$  ppm ( $\text{C}_4$ ) ;  $127,1$  ppm ( $\text{C}_6$ ) ;  $127,2$  ppm ( $\text{C}_8$ ) ;  $129,0$  ppm ( $\text{C}_7$ ) ;  $136,2$  ppm ( $\text{C}_5$ ) ;  $171,2$  ppm ( $\text{C}_3$ ).

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) :**  $\nu_{\text{max}(\text{C}=\text{O})} = 1734$  ;  $\nu_{\text{max}(\text{C}-\text{O})} = 1165$ .

### II.3. Synthèse du 1,5-(2-méthylpentane)bismaleimide

La synthèse du 1,5-(2-méthylpentane)bismaleimide s'effectue en deux étapes. Dans un tricol surmonté d'un réfrigérant, sont introduits 50 g d'anhydride maléique (0,51 mol ; 2 équiv.) dans 50 mL de toluène. Le mélange est porté à  $45^\circ\text{C}$  et 29,6 g de 2-méthyl-1,5-diaminopentane (0,25 mol ; 1 équiv.) sont ajoutés goutte à goutte pendant 1 heure. La réaction est ensuite maintenue sous agitation pendant une heure. Enfin, le mélange est filtré et lavé consécutivement avec de l'hexane et de l'eau. Le produit (poudre blanche) est obtenu avec un rendement de 85%.

L'acide 1,5-(2-méthylpentane)bismaléique (17,5 g ; 56,3 mmol ; 1 équiv.) ainsi obtenu est ensuite introduit dans un tricol surmonté d'un réfrigérant auquel sont ajoutés 31,3 mL de triéthylamine (0,224 mol ; 4 équiv.) et 60 mL d'acétone. Le mélange est porté à reflux et 15,9 mL d'anhydride acétique sont ajoutés goutte à goutte. La réaction est maintenue à reflux pendant 24 heures. Le milieu réactionnel est ensuite refroidi à température ambiante, 150 mL d'eau glacée y sont versés et le mélange reste sous agitation pendant 2 heures. Le produit est récupéré par filtration, séché puis purifié par chromatographique sur colonne (acétate d'éthyle/éther de pétrole 2/3 ;  $R_f = 0,7$ ). Enfin, le produit est recristallisé dans une solution aqueuse de méthanol à 50%. Le 1,5-(2-méthylpentane)bismaleimide est obtenu avec un rendement de 20%.



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 0,84$  ppm (d, 3H,  $\text{H}_7$ ) ; 1,10 ppm (m, 1H,  $\text{H}_6$ ) ; 1,29 – 1,87 ppm (m, 4H,  $\text{H}_8, \text{H}_9$ ) ; 3,35 ppm (m, 2H,  $\text{H}_{10}$ ) ; 3,49 ppm (m, 2H,  $\text{H}_5$ ) ; 6,69 ppm (d, 4H,  $\text{H}_2, \text{H}_3, \text{H}_{12}, \text{H}_{13}$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 18,0$  ppm ( $\text{C}_7$ ) ; 25,7 ppm ( $\text{C}_9$ ) ; 30,5 ppm ( $\text{C}_6$ ) ; 32,1 ppm ( $\text{C}_8$ ) ; 37,9 ppm ( $\text{C}_{10}$ ) ; 43,5 ppm ( $\text{C}_5$ ) ; 135,0 ppm ( $\text{C}_2, \text{C}_3, \text{C}_{12}, \text{C}_{13}$ ) ; 171,2 ppm ( $\text{C}_1, \text{C}_4, \text{C}_{11}, \text{C}_{14}$ ).

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) :**  $\nu_{\text{max}(\text{C}=\text{O})} = 1695$ .

#### II.4. Copolymérisation radicalaire classique du EMA et FMA

Dans un ballon de 50 mL, le méthacrylate d'éthyle (8,8 mmol ; 97 équiv.) et le méthacrylate de furfuryle ( $2,7 \cdot 10^{-1}$  mmol ; 3 équiv.) sont introduits en présence de toluène (50% v/v). Un bullage d'azote est assuré pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite porté à 90°C sous agitation et sous azote puis une solution d'AIBN dans le toluène ( $9,0 \cdot 10^{-2}$  mmol ; 1 équiv.) est ajoutée. Le milieu réactionnel est ensuite maintenu à cette température pendant 24 heures. A l'issue de cette polymérisation, le mélange visqueux est dilué dans du toluène puis le polymère est précipité dans de l'éther de pétrole, filtré et séché sous vide.

#### II.5. Polymérisation par ATRP : procédure générale

Dans un tube Schlenk sont introduits le CuBr, le(s) monomère(s), l'amorceur et le solvant (50% v/v). Le mélange réactionnel est dégazé pendant 1 heure par bullage d'azote. La réaction est ensuite mise sous agitation et chauffée à 90°C, puis le ligand est ajouté ( $t_0$ ). Des prélèvements à intervalle de temps régulier sont effectués de manière à suivre la cinétique de polymérisation par RMN  $^1\text{H}$  ainsi que l'évolution des masses molaires moyennes en nombre et des indices de polymolécularité par SEC. A la fin de la polymérisation, la solution visqueuse est diluée dans le toluène et précipitée dans l'éther de pétrole.

Le Tableau 1 répertorie les constituants propres aux systèmes « méthacrylate de furfuryle/méthacrylate d'éthyle » nommé FMA/EMA et « 4-furfuryloxyméthylstyrène/styrène » nommé FS/St.

Tableau 1 : Amorceur, ligand et solvant associés à chaque système.

Monomère/co-monomère	Amorceur	Ligand	Solvant
FMA/EMA	EBiB	HMTETA	Toluène
FS/St	BBi	PMDETA	Anisole

• Calcul de la conversion de monomère au cours des polymérisations

- Cas du EMA et du FMA

La conversion du FMA et du EMA est calculée à partir des spectres RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) de l'échantillon prélevé en déterminant le rapport entre l'intégration du pic correspondant aux  $-\text{OCH}_2$  du polymère et la somme des intégrations des pics  $-\text{OCH}_2$  du monomère correspondant et du polymère, soit :

$$\tau_{(FMA)} = \frac{I_{4,97}}{I_{4,97} + I_{5,10}} \quad \text{et} \quad \tau_{(EMA)} = \frac{I_{4,05}}{I_{4,05} + I_{4,21}} \quad I_X : \text{intégration du pic au massif à}$$

X ppm

Équation 4 : Formules de calcul du taux de conversion.

- Cas du FS et du styrène

La conversion du FS et du Styrène est suivie par GC dans le dichlorométhane en utilisant le toluène comme étalon interne.

## II.6. Diels-Alder

### Réactions avec des molécules organiques :

Dans un ballon de 50 mL surmonté d'un réfrigérant, sont introduits le monomère fonctionnalisé furane et le monomaléimide en proportions molaires 1/1,1 en présence de dichlorométhane comme solvant de réaction et l'ionol comme inhibiteur. Le mélange est maintenu sous agitation à 55°C et le suivi de la réaction est effectué par chromatographie sur couche mince (éther de pétrole/acétate d'éthyle 1/1). En fin de réaction, la solution obtenue est purifiée par chromatographie sur colonne avec comme éluant un mélange éther de

pétrole/acétate d'éthyle en proportion 1/1 afin de séparer le cycloadduit des produits de départ résiduels. Le produit est obtenu après évaporation et séchage.

### Réactions avec des polymères :

- Avec un monomaléimide

Dans un ballon de 50 mL surmonté d'un réfrigérant, le copolymère fonctionnalisé furane (1 équiv. en cycle furane) est introduit en présence de dichlorométhane. Après dissolution du copolymère, le milieu réactionnel est mis sous agitation à température ambiante puis une solution contenant le maléimide (1,1 équiv.) est ajoutée. Le mélange est ensuite porté à reflux sous agitation pendant deux jours. A l'issue de la réaction, le cycloadduit formé est isolé par deux précipitations successives dans l'éther de pétrole, filtré et séché sous vide.

- Avec un bismaléimide

La réaction de Diels-Alder entre un copolymère fonctionnalisé furane et un bismaléimide s'est déroulée suivant le même principe que précédemment à la différence près que le cycloadduit obtenu sous forme de gel insoluble en fin de réaction est purifié par plusieurs lavages successifs au dichlorométhane, filtré puis séché sous vide à 40°C.

#### • Calcul du taux de gonflement

Le taux de gonflement est un essai couramment mis en œuvre pour qualifier le taux de réticulation d'un matériau. Pour cela, 20 mg (quantité exacte) de polymère réticulé sont introduits dans un pilulier dans lequel 2 mL de THF sont ajoutés. Après 2 heures, sans agitation, le surnageant (excès de solvant) est prélevé et le polymère réticulé gonflé de solvant est repesé. Le taux de gonflement,  $\gamma$ , est calculé suivant l'Équation 5:

$$\gamma = \frac{m_{ap} - m_{av}}{d_{THF} \times m_{av}} \times 100$$

*Équation 5 : Formule accédant au taux de gonflement de l'échantillon considéré.*

Où  $m_{av}$  correspond à la masse du copolymère réticulé avant ajout de THF (g),  $m_{ap}$  la masse du copolymère réticulé après ajout du THF (g) et  $d_{THF}$  = densité du THF = 0.88 à 20°C.

L'opération est répétée trois fois et la valeur du taux de gonflement est la moyenne de ces trois mesures

## II.7. Réaction de rétro Diels-Alder en présence du piège méthylfurane

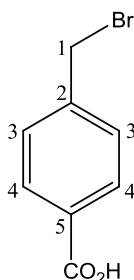
Dans un ballon de 100 mL surmonté d'un réfrigérant sont introduits le copolymère réticulé (1 équiv. en fonction cycloadduit) et un mélange de méthylfurane (2 équiv.) / chlorobenzène en proportions 20/80. Le milieu réactionnel est mis sous agitation à température ambiante pendant une heure, le copolymère réticulé étant insoluble, puis est porté à 130°C pendant deux jours. A cette température, le matériau devient soluble et se dissocie pour donner le copolymère fonctionnalisé furane et le bismaléimide. A l'issue de la réaction, le mélange est refroidi et est précipité plusieurs fois dans l'éther de pétrole afin de séparer le copolymère fonctionnalisé furane et le cycloadduit résultant de la réaction de Diels-Alder entre le bismaléimide et le méthylfurane.

## III. Synthèse de polymères fonctionnalisés en chaîne latérale par des fonctions azlactones

### III.1. Synthèse du monomère 2-styryl-4,4-diméthylazlactone (SDA)

#### Acide *p*-bromométhylbenzoïque :

Dans un ballon de 250 ml équipé d'un réfrigérant, l'acide *p*-toluique (20 g ; 146,8 mmol) et le *N*-bromosuccinimide (26,1 g ; 146,8 mmol ; 1 équiv.) sont ajoutés dans le chlorobenzène (132 mL ; 0,9 mL/mmol acide). Le peroxyde de benzoyle est ensuite ajouté (1,06 g ; 4,4 mmol ; 0.03 équiv.). Le milieu réactionnel est porté progressivement au reflux du chlorobenzène et y est maintenu pendant une heure. Le mélange est ensuite réparti dans un bécher contenant environ 600 mL d'eau glacée. Ce bécher est ensuite mis sous agitation pendant une heure. Le produit obtenu est filtré sur verre fritté, rincé avec de l'eau puis de l'éther de pétrole et séché sous pompe. L'acide *p*-bromométhylbenzoïque (26,2 g ; 82,9%) est obtenu sous la forme d'un solide blanc.





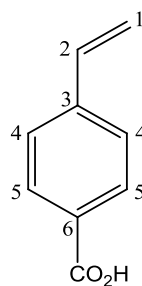
**RMN  $^1\text{H}$  (MeOD) :**  $\delta = 4,51$  ppm (s, 2H,  $\mathbf{H}_1$ ); 4,90 ppm (s, 1H,  $J = 7,9$  Hz,  $\text{CO}_2\mathbf{H}$ ); 7,42 ppm (d, 2H,  $\mathbf{H}_3$ ); 7,89 ppm (d, 2H,  $J = 7,8$  Hz,  $\mathbf{H}_4$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (MeOD) :**  $\delta = 32,9$  ppm ( $\mathbf{C}_1$ ); 130,3 ppm ( $\mathbf{C}_3$ ); 130,9 ppm ( $\mathbf{C}_5$ ); 131,3 ppm ( $\mathbf{C}_4$ ); 144,7 ppm ( $\mathbf{C}_2$ ); 170,2 ppm ( $\text{CO}_2\mathbf{H}$ ).

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) :**  $\nu_{\text{max}(\text{C}=\text{O})} = 1674$ .

### Acide *p*-vinylbenzoïque :

Dans un ballon de 1 L équipé d'un réfrigérant, l'acide *p*- bromométhylbenzoïque (10,2 g ; 47,6 mmol) et la triphénylphosphine (13,8 g ; 52,4 mmol ; 1,1 équiv.) sont placés en solution dans 500 mL d'acétone (10,5 mL/mmol acide). Le milieu réactionnel est ensuite porté à reflux pendant une heure. Après refroidissement, les sels de phosphonium sont filtrés et lavés avec de l'éther de pétrole pour être ensuite introduits dans un bicol de 1 L équipé d'une ampoule à addition. Par la suite, 300 mL de formaldéhyde à 25 % (7,5 mL/mmol) sont ajoutés et 100 mL d'une solution de soude à 15 % massique (2,3 mL/mmol) est ajouté goutte à goutte, un précipité blanc apparaît. Le milieu réactionnel est ensuite agité pendant une heure à température ambiante puis filtré sur verre fritté et lavé à l'eau. Le filtrat est acidifié avec de l'acide chlorhydrique concentré jusqu'à persistance d'un pH acide. Le précipité blanc ainsi obtenu est filtré sur Büchner et est ensuite recristallisé dans un mélange eau / éthanol 70/30. (Rendement : 67%)



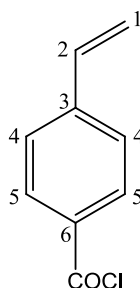
**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 5,35$  ppm (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10,9$  Hz,  $\mathbf{H}_{1\text{cis}}$ ); 5,83 ppm (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17,6$  Hz,  $\mathbf{H}_{1\text{trans}}$ ); 6,71 ppm (dd, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10,9$  Hz et  $J_{\text{trans}} = 17,6$  Hz,  $\mathbf{H}_2$ ); 7,43 ppm (d, 2H,  $J_{\text{ortho}} = 8$  Hz,  $\mathbf{H}_4$ ); 8,01 ppm (d, 2H,  $J_{\text{ortho}} = 8$  Hz,  $\mathbf{H}_5$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 116,8$  ppm ( $\mathbf{C}_1$ ); 126,1 ppm ( $\mathbf{C}_4$ ); 128,3 ppm ( $\mathbf{C}_6$ ); 130,6 ppm ( $\mathbf{C}_5$ ); 136,2 ppm ( $\mathbf{C}_2$ ); 142,7 ppm ( $\mathbf{C}_3$ ); 172,3 ppm ( $\text{CO}_2\mathbf{H}$ ).

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) :**  $\nu_{\text{max}(\text{C}=\text{O})} = 1674$  ;  $\nu_{\text{max}(\text{C}=\text{C})} = 1636$ .

**Chlorure de *p*-vinylbenzoyle :**

Dans un tricol de 100 mL équipé d'un réfrigérant et d'une ampoule à addition, sont introduits successivement, 11,6 g d'acide *p*-vinylbenzoïque (78,4 mmol) et 15 mg de 2,6-di-*tert*-butyl-*p*-crésol (0,18 mg/mmol acide). Le milieu est porté à 0°C et 30 mL de chlorure de thionyle (0,33 mL/mmol) est ajouté goutte à goutte. La suspension est progressivement placée à température ambiante en 30 minutes, tout en contrôlant le débit de HCl (g) formé. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 1 heure et est ensuite porté à 40 °C pendant 3 heures puis à 50 °C pendant 30 minutes. Le produit est ensuite distillé sous pression réduite ( $T_{\text{éb}} = 120^{\circ}\text{C}$  à 6 mbar). Le chlorure de *p*-vinylbenzoyle est obtenu sous la forme d'un liquide incolore avec un rendement de 70 %.



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 5,42$  ppm (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10,9$  Hz,  $\mathbf{H}_{1\text{cis}}$ ) ;  $5,88$  ppm (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17,6$  Hz,  $\mathbf{H}_{1\text{trans}}$ ) ;  $6,70$  ppm (dd, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10,9$  Hz et  $J_{\text{trans}} = 17,6$  Hz,  $\mathbf{H}_2$ ) ;  $7,45$  ppm (d, 2H,  $J_{\text{ortho}} = 8,2$  Hz,  $\mathbf{H}_4$ ) ;  $8,1$  ppm (d, 2H,  $J_{\text{ortho}} = 8$  Hz,  $\mathbf{H}_5$ ).

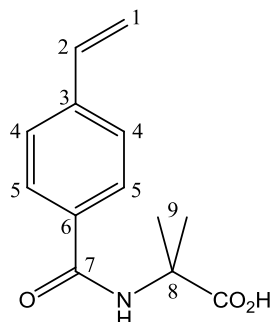
**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):**  $\delta = 118,7$  ppm ( $\mathbf{C}_1$ ) ;  $126,6$  ppm ( $\mathbf{C}_4$ ) ;  $131,4$  ppm ( $\mathbf{C}_5$ ) ;  $132,0$  ppm ( $\mathbf{C}_6$ ) ;  $135,0$  ppm ( $\mathbf{C}_2$ ) ;  $144,3$  ppm ( $\mathbf{C}_3$ ) ;  $167,9$  ppm (COCl).

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_{\text{max}(\text{C}=\text{O})} = 1767, 1734$ ;  $\nu_{\text{max}(\text{C}=\text{C})} = 1628$ ;  $\nu_{\text{max}(\text{C}-\text{Cl})} = 610$ .

***N*-styroilméthylalanine :**

Dans un tricol de 100 mL, la méthylalanine (5,71 g ; 54,3 mmol) est mis en suspension dans 20 mL d'eau (0,21 mL/mmol acide aminé). Le mélange est agité jusqu'à dissolution totale de la méthylalanine. Le milieu réactionnel est ensuite refroidit à 10 °C et *via* 2 pipettes Pasteur une goutte de chlorure de *p*-vinylbenzoyle (9,04 g ; 54,3 mmol ; 1 équiv.) et une goutte du même volume d'une solution de soude (4,47 g ; 109 mmol ; 2 équiv.) sont ajoutées alternativement. Le mélange est ensuite agité à température ambiante pendant 3 heures et est acidifié à l'aide d'acide chlorhydrique concentré jusqu'à la formation d'un précipité blanc. Ce précipité est filtré sur verre fritté, rincé avec une solution acidifiée à 10% puis placé dans un erlenmeyer où il est mis en suspension dans de l'éther diéthylique (1,73 mL/mmol acide

aminé) pendant 30 minutes. La filtration de ce mélange et le séchage conduit à l'obtention du produit sous forme d'une poudre blanche avec un rendement de 90,5 %.



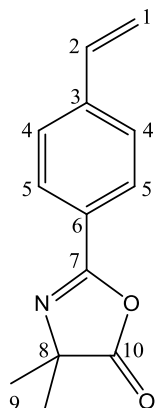
**RMN  $^1\text{H}$  (MeOD):**  $\delta = 1,16$  ppm (s, 6H,  $\mathbf{H}_9$ ) ; 5,25 ppm (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10,9$  Hz,  $\mathbf{H}_{1\text{cis}}$ ) ; 5,80 ppm (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17,6$  Hz,  $\mathbf{H}_{1\text{trans}}$ ) ; 6,69 ppm (dd, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10,9$  Hz et  $J_{\text{trans}} = 17,6$  Hz,  $\mathbf{H}_2$ ) ; 7,42 ppm (d, 2H,  $J_{\text{ortho}} = 8,2$  Hz,  $\mathbf{H}_4$ ) ; 7,68 ppm (d, 2H,  $J_{\text{ortho}} = 8,1$  Hz,  $\mathbf{H}_5$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  (MeOD):**  $\delta = 25,5$  ppm ( $\mathbf{C}_9$ ) ; 57,6 ( $\mathbf{C}_8$ ) ; 116,5 ppm ( $\mathbf{C}_1$ ) ; 126,9 ppm ( $\mathbf{C}_4$ ) ; 129 ppm ( $\mathbf{C}_5$ ) ; 134,5 ppm ( $\mathbf{C}_6$ ) ; 137,3 ppm ( $\mathbf{C}_2$ ) ; 142,3 ppm ( $\mathbf{C}_3$ ) ; 169,6 ppm ( $\mathbf{C}_7$ ) ; 178,1 ppm ( $\mathbf{C}_{\text{O}_2\text{H}}$ ).

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ):**  $\nu_{\text{max}(\text{N-H})} = 3300$ ;  $\nu_{\text{max}(\text{C=O acide})} = 1714$ ;  $\nu_{\text{max}(\text{C=O amide})} = 1628$ ;  $\nu_{\text{max}(\text{N-C amide})} = 1537$ .

### 2-Styryl-4,4-diméthylazlactone :

Dans un ballon de 100 mL équipé d'un réfrigérant et d'une arrivée d'azote, la *N*-styroilméthylalanine (5 g ; 21,5 mmol) et 37 mL d'acétonitrile fraîchement distillé (1,7 mL/mmol) sont introduits à température ambiante. Le milieu est maintenu sous agitation quelques minutes puis le chloroformiate d'éthyle (2,5 mL ; 1,2 équiv.) est ajouté goutte à goutte. L'agitation est maintenue à température ambiante pendant 30 minutes. Le milieu réactionnel est ensuite porté à 10 °C, la triéthylamine (6 mL ; 2 équiv.) est ensuite ajoutée goutte à goutte en 15 minutes à cette température. Le mélange est ensuite porté à température ambiante pendant 2 heures et à 40 °C pendant une heure en maintenant l'agitation. Les sels de triéthylamine sont filtrés sur verre fritté. Le filtrat est évaporé et le produit est extrait avec deux fois 40 mL d'hexane. Après évaporation et séchage, le 2-styryl-4,4-diméthylazlactone est obtenu sous la forme d'un solide blanc avec un rendement de 92%.



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 1,47$  ppm (s, 6H,  $\mathbf{H}_9$ ) ; 5,34 ppm (d, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10,9$  Hz,  $\mathbf{H}_{1\text{cis}}$ ) ; 5,82 ppm (d, 1H,  $J_{\text{trans}} = 17,6$  Hz,  $\mathbf{H}_{1\text{trans}}$ ) ; 6,69 ppm (dd, 1H,  $J_{\text{cis}} = 10,9$  Hz et  $J_{\text{trans}} = 17,6$  Hz,  $\mathbf{H}_2$ ) ; 7,44 ppm (d, 2H,  $J_{\text{ortho}} = 8,2$  Hz,  $\mathbf{H}_4$ ) ; 7,88 ppm (d, 2H,  $J_{\text{ortho}} = 8,1$  Hz,  $\mathbf{H}_5$ ).

**RMN  $^{13}\text{C}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 25$  ppm ( $\mathbf{C}_9$ ) ; 66,1 ppm ( $\mathbf{C}_8$ ) ; 116,5 ppm ( $\mathbf{C}_1$ ) ; 125 ppm ( $\mathbf{C}_2$ ) ; 126 ppm ( $\mathbf{C}_4$ ) ; 128,1 ppm ( $\mathbf{C}_5$ ) ; 135,8 ppm ( $\mathbf{C}_6$ ) ; 141,6 ppm ( $\mathbf{C}_3$ ) ; 159,2 ppm ( $\mathbf{C}_7$ ) ; 180,1 ppm ( $\mathbf{C}_{10}$ ).

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) :**  $\nu_{\text{max}(\text{C}=\text{O} \text{ azlactone})} = 1821$ ;  $\nu_{\text{max}(\text{C}=\text{N})} = 1649$ ;  $\nu_{\text{max}(\text{C}-\text{O}-\text{C})} = 1202$ .

### III.2. Synthèses de l'homopolymère PSDA par polymérisation radicalaire classique

Dans un tube Schlenk, 0,5 g de SDA (2,32 mmol ; 100 équiv.), 4,38  $\mu\text{L}$  d'anhydride acétique ( $4,64 \cdot 10^{-2}$  mmol ; 2 équiv.) et 38 mg d'AIBN ( $2,32 \cdot 10^{-2}$  mmol ; 1 équiv.) sont introduits en présence de 10 mL d'hexane anhydre. Un flux d'azote est assuré pendant 30 minutes. Le mélange est ensuite porté à 70°C sous agitation et sous azote pendant 19 heures. Le mélange visqueux est dilué dans de l'acétone puis le polymère est précipité dans l'hexane, filtré et séché sous vide.

### III.3. Polymérisation par RAFT : procédure générale

Dans un tube Schlenk, le(s) monomère(s), l'agent de transfert 2-cyano-2-isopropyle dithiobenzoate, l'AIBN et l'anhydride acétique sont introduits puis un flux d'azote est maintenu pendant 30 minutes. La réaction est mise sous agitation magnétique et chauffée à la température désirée. La purification du polymère est identique à celle du polymère obtenu par polymérisation radicalaire classique.

• *Calcul de la conversion de monomère au cours des polymérisations*

- Cas du SDA et du styrène

La conversion est calculée à partir des spectres RMN  $^1\text{H}$  (Toluène  $\text{D}_8$ ) de l'échantillon prélevé en étudiant la disparition du monomère par rapport à l'anisole. Pour cela, nous déterminons le rapport entre les intégrations des deux protons du  $\text{CH}_2$  du groupement vinylique du SDA à 5,2 et 5,8 ppm ou du styrène à 5,1 et 5,7 ppm et l'intégration des trois protons du groupement méthyle de l'anisole à 3,55 ppm. La composition en SDA et styrène est calculée à chaque prélèvement :

$$\%_{(SDA,t)} = \frac{1,5 \times (I_{5,2} + I_{5,8})}{I_{3,55}} \quad \text{et} \quad \%_{(St,t)} = \frac{1,5 \times (I_{5,1} + I_{5,7})}{I_{3,55}} \quad I_X : \text{intégration du pic au massif à X ppm}$$

Le taux de conversion est ensuite déterminé pour un temps  $t$  à partir des relations :

$$\tau_{(SDA,t)} = 100 \times \left( 1 - \frac{\%_{(SDA,t)}}{\%_{(SDA,t0)}} \right) \quad \text{et} \quad \tau_{(St,t)} = 100 \times \left( 1 - \frac{\%_{(St,t)}}{\%_{(St,t0)}} \right)$$

*Équation 6 : Formules de calcul du taux de conversion.*

- Cas du SDA et du p-chlorométhylstyrène

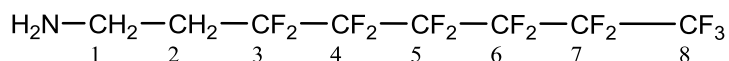
Les taux de conversion des monomères sont déterminés de la même manière que précédemment.

### III.4. Synthèse des nucléophiles

#### Synthèse du 1H,1H,2H,2H-aminoperfluorooctyle (F13-NH<sub>2</sub>) :

La synthèse du F13-NH<sub>2</sub> s'effectue en deux étapes, la première étape étant la synthèse de l'azoture du 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle<sup>[4]</sup> à partir du iodure de 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle. La deuxième étape est la réduction de l'azoture du 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle par l'aluminohydruure de lithium ( $\text{LiAlH}_4$ ). Dans un bicol de 500 mL surmonté d'un réfrigérant et muni d'une ampoule à brome, on ajoute avec précaution 0,6 g de  $\text{LiAlH}_4$  (15,4 mmol ; 2 équiv.) suivi par 250 mL d'éther diéthylique anhydre. Le milieu réactionnel, sous agitation et sous azote, est refroidi à 0°C pendant 30 minutes. L'azoture du 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyle (3,0 g ; 7,7 mmol ; 1 équiv.), légèrement dilué dans l'éther diéthylique, est ajouté goutte à goutte à 0°C. Le mélange est ensuite laissé à température

ambiante sous agitation toute une nuit. L'excès de  $\text{LiAlH}_4$  est détruit progressivement par ajout d'eau et les sels sont éliminés par filtration. Le filtrat récupéré est lavé trois fois avec une solution saturée de chlorure de sodium et la phase organique recueillie est séchée sur  $\text{MgSO}_4$  anhydre. La solution est filtrée et le solvant est évaporé pour conduire à un liquide orange avec un rendement de 87%.



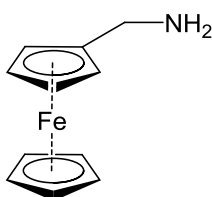
**RMN  $^1\text{H}$  (DMSO- $d_6$ ) :**  $\delta = 2,2$  ppm (tt, 2H, 7,0 Hz, 19,1 Hz, **H<sub>1</sub>**) ; 3,0 ppm (t, 2H, 7,1 Hz, **H<sub>2</sub>**).

**RMN  $^{19}\text{F}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = -126$  ppm (**F<sub>7</sub>**) ; -124 ppm (**F<sub>4</sub>**) ; -123 ppm (**F<sub>6</sub>**) ; -122 ppm (**F<sub>5</sub>**) ; -114 ppm (**F<sub>3</sub>**) ; -81 ppm (**F<sub>8</sub>**).

**IR (ATR,  $\text{cm}^{-1}$ ) :**  $\nu_{\text{max(N-H)}} = 3600-3100$  ;  $\nu_{\text{max(N-H)}} = 1600$  ;  $\nu_{\text{max(C-F)}} = 1264$ .

### Synthèse de l'aminométhylferrocène :

Cette synthèse s'effectue également en deux étapes. Dans un premier temps, l'azoture du méthylferrocène a été synthétisé à partir de l'hydroxyméthylferrocène.<sup>[5]</sup> Dans un second temps, l'aminométhylferrocène est obtenu par réduction de l'azoture du méthylferrocène en présence de  $\text{LiAlH}_4$  dans les mêmes conditions que précédemment. A l'issue de la réaction,  $\text{Fc-NH}_2$  est obtenu sous forme d'une poudre orange avec un rendement de 92%.



**RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) :**  $\delta = 3,5$  ppm (s, 2H,  $-\text{CH}_2-$ ) ; 4,1 ppm (m, 9H, Cp).

### III.5. Post-fonctionnalisation des copolymères fonctionnalisés azlactone

Dans un ballon de 50 mL, le copolymère P[St-co-SDA] (1 équiv. du cycle azlactone) est introduit en présence de solvant. Après dissolution du copolymère, la solution est purgée sous azote pendant quelques minutes puis une solution contenant l'amine primaire (1,1

équiv.) est ajoutée, sous agitation magnétique et à température de 30°C. Des prélèvements sont effectués de manière à suivre la disparition de la bande de vibration caractéristique du cycle azlactone ( $\nu_{\max(\text{C=O})} = 1821 \text{ cm}^{-1}$ ) par IR. En fin de réaction, le copolymère fonctionnalisé est ensuite purifié par plusieurs précipitations dans un non-solvant, filtré et séché sous vide. Le Tableau 2 répertorie les solvants et non solvants propres à chaque post-fonctionnalisation.

Tableau 2 : Paramètres des fonctionnalisations.

Amine primaire	F13-NH <sub>2</sub>	Fc-NH <sub>2</sub>	BzNH <sub>2</sub>	βCD-NH <sub>2</sub>	GSH	Napht-NH <sub>2</sub>
Solvant	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>			DMF		
Non-solvant	Ether de pétrole			Acétone / eau	Et <sub>2</sub> O / eau	Eau

## Références bibliographiques

- [1] P. Woisel, G. Surpateanu, *FR 2873120* **2006**.
- [2] S. Fujii, J.-M. Lehn, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 7635.
- [3] P. Combette, I. Ernoult, "*Physique des polymères: Structure, fabrication et emploi*", Hermann, 2005.
- [4] J. M. Aizpurua, C. Palomo, I. Loinaz, K. S. A. Vallin, M. Wende, J. A. Gladysz, P. G. Jessop, C. D. Ablan, C. A. Eckert, C. L. Liotta, I. Ryu, H. Matsubara, H. Nakamura, D. P. Curran, R. W. Read, C. Zhang, W. Zhang, C. Hiu-Tung Chen, D. Crich, M. Patel, S. Neelamkavil, "Preparations: Sections 11.41 – 11.50", in *Handbook of Fluorous Chemistry*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2005, p. 457.
- [5] J. M. Casas-Solvas, A. Vargas-Berenguel, L. F. Capitàn-Vallvey, F. Santoyo-González, *Organic Letters* **2004**, *6*, 3687.



## Résumé

Les objectifs de notre travail portent sur l'élaboration de nouveaux matériaux réticulés réversibles et sur la compréhension de leurs propriétés mécaniques.

Pour atteindre ces objectifs, nous avons exploité deux stratégies : la réaction de cycloaddition [4+2] de Diels-Alder (DA) à partir de copolymères dotés de motifs furanes et la remarquable réactivité des azlactones vis-à-vis des amines. Ces copolymères ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée afin d'obtenir des copolymères parfaitement définis fonctionnalisés en chaîne latérale.

Différents copolymères réticulés ont été préparés *via* la réaction de DA. Cette réaction de « Click Chemistry » présente la particularité d'être réversible à haute température. Les matériaux réticulés ont été caractérisés en termes de température de transition vitreuse par DSC et de taux de gonflement. L'étude de leurs propriétés thermiques et viscoélastiques a mis en évidence une influence de la réticulation. Dans un second temps, les propriétés telles que leur réversibilité et leur comportement mécanique ont été étudiées. L'analyse du comportement mécanique de ces matériaux en traction ainsi que des morphologies à l'état déformé a permis de cerner l'évolution des mécanismes élémentaires de plasticité en fonction du taux de réticulation des copolymères et des conditions de sollicitation.

Concernant les copolymères à base d'azlactones, nous avons montré que la nouvelle plateforme polymère était facilement modifiable par une grande variété d'amines primaires permettant d'élaborer de nouveaux matériaux avec des propriétés intéressantes (fluorescent, électroactif, biohybride...). Les polymères fonctionnalisés ainsi obtenus ont été caractérisés par diverses techniques d'analyses (IR, RMN <sup>1</sup>H, voltampérométrie cyclique, fluorescence...) qui ont permis de traduire le caractère quantitatif de la réaction. Les tests préliminaires réalisés sur les matériaux réticulés élaborés par la réaction des motifs azlactones avec un composé diamine se révèlent être encourageant. Enfin, une dernière approche sur les copolymères intégrant des cycles azlactones et des fonctions azotures a été décrite. La double fonctionnalisation successive de manière orthogonale a été démontrée par différentes techniques (IR, voltampérométrie cyclique et RMN <sup>1</sup>H).

### *Mots clés :*

Polymérisation radicalaire contrôlée, Diels-Alder, Réversibilité, Mécanisme de plasticité, Evolution structurale, Azlactone, ouverture de cycle