

Université de Lille

Ecole doctorale : Sciences de la Matière, du Rayonnement et de l'Environnement

Laboratoire Unité Matériaux Et Transformations (UMET)

THÈSE

En vue de l'obtention du grade de

DOCTEUR

En

Chimie des matériaux

Synthèse et caractérisation d'une nouvelle génération d'élastomères thermoplastiques aux propriétés mécaniques adaptatives et contrôlées

Présentée et soutenue par

Zainab HAREB

Le 26 Janvier 2026

Pr. Benjamin Le Droumaguet	Professeur, Université Paris-Est Créteil, ICMPE	Rapporteur
Pr. Blanca Martin-Vaca	Professeur, Université de Toulouse, LHFA	Rapporteuse
Pr. Philippe Zinck	Professeur, Université de Lille, UCCS	Président
Dr. Vincent Lapinte	MCF-HDR, Université de Montpellier, ICGM	Examineur
Dr. Fanny Coumes	MCF, Sorbonne Université, IPCM	Invitée
Dr. David Fournier	MCF, Université de Lille, UMET	Encadrant
Dr. Grégory Stoclet	MCF-HDR, Université de Lille, UMET	Directeur de thèse

A mes parents

« Ce n'est pas que je suis si intelligent, c'est que je reste plus longtemps sur les problèmes »

Albert Einstein

Remerciements

Une thèse, c'est trois années intenses, jalonnées de réussites, de découvertes et de joie, mais aussi de doutes, de défis et d'efforts constants. C'est une aventure humaine et scientifique, faite de moments inspirant où tout semble possible, et d'autres, plus difficiles, où la persévérance devient notre meilleur allié. Ces années ont été rythmées par des rencontres précieuses, des collaborations enrichissantes et des amitiés qui resteront bien au-delà de ces pages. Aujourd'hui, en arrivant au terme de ce parcours, je souhaite exprimer ma gratitude à toutes celles et ceux qui ont contribué, de près ou de loin, à cette belle aventure.

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury, le Pr. Benjamin Le Droumaguet, la Pr. Blanca Martin-Vaca, le Pr. Philippe Zinck, le Dr. Vincent Lapinte, et la Dr. Fanny Coumes, d'avoir accepté de rapporter et d'examiner ces travaux de thèse. Je les remercie pour leur expertise ainsi que pour le temps précieux qu'ils y ont consacré.

Je souhaite remercier la Région Hauts-de-France et l'Université de Lille, qui ont financé et rendu possible cette thèse, et toutes les personnes ayant contribué de près ou de loin à la réalisation de ce projet. Ainsi que l'Ecole Doctorale SMRE 104 pour sa contribution au financement du congrès international EPF 2025 à Groningen.

Je souhaite adresser mes remerciements au Pr. Patrice Woisel et au Dr. Guillaume Delaplace, directeurs de l'UMET, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et m'ont permis de réaliser cette thèse.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude à mon directeur de thèse, le Dr. Grégory Stoclet, pour la confiance qu'il m'a accordée, ses conseils toujours pertinents, sa gentillesse, sa disponibilité, et sa bonne humeur. Je lui suis particulièrement reconnaissante pour ses explications, sa rigueur scientifique et son accompagnement constant tout au long de ces trois années. Sans ton soutien et ton optimisme, ce travail de thèse n'aurait pas pu voir le jour. Merci Chef, pour ta motivation, tes encouragements et pour avoir cru en moi.

Je souhaite également remercier chaleureusement, mon encadrant, le Dr. David Fournier. Un grand merci pour tes explications, tes connaissances, et toute l'aide précieuse que tu m'as apportée. Je te suis très reconnaissante pour ta disponibilité face à mes nombreuses questions et pour ton soutien constant durant ces trois années. Tes conseils avisés, ton humour et ta bienveillance ont grandement contribué à mon bien-être durant cette période parfois difficile. Merci pour nos échanges, pour ton écoute, ta patience et ta motivation. Merci également de m'avoir fait découvrir l'univers des polymères et de m'y avoir guidée avec patience et passion ; tu m'as transmis bien plus que des connaissances, tu m'as donné envie de poursuivre dans cette voie.

Je tiens à remercier l'ensemble des membres de l'équipe : le Pr. Joel Lyskawa, la Dr. Gaelle Le Fer, le Dr. Kedafi Belkhir et le Dr. Jonathan Potier, pour leurs conseils, et leurs aides. Merci aussi à Aurélie Malfait, Ingénieure d'études, pour ton expertise et ton aide précieuse pour les analyses SEC et pour ton soutien constant.

Je remercie Maxence Epinat (*Monsieur le plus gentil*), Ingénieur d'étude, pour sa bonne humeur, et pour avoir toujours pris le temps de réaliser mes analyses SEC le plus rapidement possible. Merci également pour tes conseils avisés et les nombreuses discussions enrichissantes que nous avons partagées tout au long de cette aventure.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Dr. Cédric Ribeiro pour ton accompagnement, ton aide précieuse et ta disponibilité tout au long de ces trois années de thèse. Merci pour tes explications claires, tes suggestions pertinentes et pour avoir toujours pris le temps de répondre à mes nombreuses questions avec patience et gentillesse.

Je remercie également mes collègues de bureau et voisins de paillasse, Basile et Pauline, pour votre gentillesse, votre soutien, votre humour et les nombreux moments partagés au labo et au bureau et hors du labo. Vous avez grandement contribué à faire de ces trois années une expérience riche et pleine de bonne humeur. Ce fut un véritable plaisir de vivre cette aventure qu'est la thèse à vos côtés.

Un grand merci à Dr. Mélanie Girardot pour les bons moments passés ensemble à l'EPF à Groningen, ainsi qu'à Dr. Bossut pour ta bonne humeur, ta gentillesse et les agréables moments partagés lors du congrès du GFP à Paris sans oublier nos échanges culinaires et nos partages autour de la cuisine libanaise!

Je souhaite aussi remercier l'ensemble des doctorants et post-doctorants de l'équipe et de mon bureau : Donna, Chloé, Camille, Léo, Thibaut, Michèle, Bilal, Sara, Shagor et Axel, pour votre aide, votre soutien et la convivialité que vous apportez au quotidien.

Je voudrais également remercier toutes les personnes que j'ai eu plaisir de rencontrer au cours de ces années : Isabelle, Corinne, Sandrine, Ahmed, Stéphanie, Valérie, Tiana, Adeline, Sophie, Nicolas, Jean-François, Jean-Noël et Iyed. Je tiens également à remercier Marc Bria pour les mesures RMN DOSY.

Merci à Christopher, Camille et Lou, que j'ai eu la chance d'encadrer durant leur stage. Merci pour votre aide précieuse, votre implication et votre motivation. Je vous souhaite à tous une belle réussite dans la suite de votre parcours.

Un merci tout particulier à Roa, notre psychologue du labo, ma collègue et ma partenaire de «crime». Merci pour tous les moments partagés, les discussions et ton soutien indéfectible pendant cette dernière année. Je te passe officiellement le flambeau à toi de continuer la « dream team » !

À Roukaya, avec qui j'ai partagé bien plus qu'un parcours académique, du Master 2 à Montpellier, à notre stage, puis à cette thèse menée ensemble. Nous avons traversé de beaux comme de moins bons moments, toujours avec écoute et complicité. Merci pour ton soutien et ton amitié précieuse. Nous voilà arrivées au bout de cette aventure félicitations à nous, futures docteurs !

Un immense merci à Zainab, Doha et Kawssar, pour votre présence, votre soutien et vos conseils au fil de ces trois années vécues ensemble à Lille. Merci pour tous les souvenirs, les rires et les moments de vie que nous avons partagés. Je remercie également mes amies Mariam, Hawraà, Marwa, Nisrine et Ola, ainsi que mes cousines Hanan et Sarah. Votre présence, même à distance, m'a toujours apporté force dans les moments les plus exigeants de cette thèse.

Enfin, je souhaite remercier tout particulièrement ma famille, et avant tout mes parents, pour tout ce qu'ils ont fait pour moi. Vous avez toujours été là, dans les moments de joie comme dans les moments plus difficiles. Votre amour, votre patience et vos sacrifices m'ont permis d'aller aussi loin. Rien de tout cela n'aurait été possible sans vous, et je vous en serai éternellement reconnaissante. Cette réussite, c'est aussi la vôtre, elle porte de votre patience, et de votre lumière. Un immense merci à mes trois frères, Ali, Ahmad et Hussein. Vous êtes, depuis toujours, ma force la plus solide. Vous me rendez fière chaque jour, simplement par la personne que vous êtes. Merci pour votre soutien discret mais indispensable, pour vos encouragements qui ont souvent dissipé mes doutes et pour la confiance que vous m'avez toujours accordée. Merci pour tout ce que vous m'apportez et pour cet amour fraternel qui, année après année, continue de me porter.

Finalement, à mon rayon de soleil, merci d'avoir été ma force tranquille, mon refuge, et de m'avoir épaulée tout au long de cette thèse, y compris dans les moments les plus difficiles.

A vous tous, Merci !

Liste des abréviations

ACE	Activated Chain End
ACN	Acétonitrile
AIBN	Azobisisobutyronitrile
AM	Activated Monomer
Ant-CC	Cyclocarbonate d'anthracène
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATRP	Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes
BDO	Butane-1,4-diol
COPA	Copolymères à blocs polyamide/élastomère
COPE	Copolymères à blocs polyétherester/élastomère
CPADB	Acide 4-cyano-4-(phénylcarbonothioylthio)pentanoïque
Đ	Indice de dispersité
D	Coefficient de diffusion
DA	Diels-Alder
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCM	Dichlorométhane
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DMF	Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DOSY	Diffused Ordered SpectroscopY
DP _n	Degré de polymérisation moyen
DPP	Phosphate de diphényle
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage
EPDM	Ethylène-propylène-diène monomère
EPM	Ethylène-propylène
EPR	Copolymères d'éthylène et de propylène
FMA	Méthacrylate de furfuryle
FurNH ₂	Furfurylamine
G'	Module de stockage

G''	Module de perte
HDMI	Diisocyanate d'hexaméthylène
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
Mebip	2,6-bis(1'-méthylbenzimidazolyl) pyridine
MLC	Complexe métal-ligand
MMTS	Méthanethiosulfonate de méthyle
OEG	Oligo(éthylène glycol)
PB	Polybutadiène
PCL	Poly(caprolactone)
PE	Polyéthylène
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PS	Polystyrène
PU	Polyuréthane
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
Rétro-DA	Rétro-Diels-Alder
ROP	Polymérisation par ouverture de cycle
SBC	Copolymères à blocs styréniques
SBS	Styrène-butadiène-styrène
SEC	Chromatographie d'Exclusion Stérique
SIS	Styrène-Isoprène-Styrène
TA	Température ambiante
TAD	Triazolinediones
TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène
TEA	Triéthylamine
TEG	Tétraéthylène glycol
Tf	Température de fusion
Tg	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TPE	Elastomères thermoplastiques
TPO	Polyoléfines Thermoplastiques
TPV	Thermoplastiques Vulcanisés

V_A	Fraction volumique
VDM	2-vinyl-4,4-diméthylazlactone
ε -CL	ε -caprolactone

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	6
CHAPITRE I : Etude bibliographique	8
I. Les élastomères thermoplastiques	11
I.1. Généralités	11
I.2. Classification des TPE	15
I.2.1. Elastomères thermoplastiques oléfiniques (TPO) et vulcanisés (TPV)	17
I.2.2. Elastomères thermoplastiques à blocs ou séquencés	18
I.3. Morphologie des TPE à blocs	21
I.4. Séparation de phase et nanostructuration des copolymères à blocs	22
I.5. Relations structure/propriétés des TPE	26
II. Synthèse de copolymères à blocs	32
II.1. Stratégies classiques de préparation des copolymères triblocs ABA	32
II.2. Jonctions non covalentes réversibles : La Chimie Supramoléculaire	35
II.2.1. Les interactions π - π stacking	37
II.2.2. Les interactions par liaisons Hydrogène	39
II.2.3. Les complexes métal-ligand MLC	40
III. Réticulation covalente réversible	42
III.1. Réticulation réversible par réaction de Diels-Alder	43
III.2. Réticulation réversible photo-induite	45
III.3. Autres systèmes covalents dynamiques	49
IV. Synthèse des copolymères fonctionnalisés en chaîne latérale	51
IV.1. Le polyméthacrylate de méthyle	51
IV.1.1. Généralités	51
IV.1.2. Fonctionnalisation du PMMA en chaîne latérale	52
IV.2. La poly(ϵ -caprolactone)	55
IV.2.1. Généralités	55
IV.2.1. Fonctionnalisation de la PCL en chaîne latérale	58
V. Conclusion	61
CHAPITRE II : Partie expérimentale	63
I. Réactifs, Appareillages et techniques d'analyse	65
I.1. Réactifs	65
I.2. Description des techniques d'analyse	65
I.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	65

1.2.2. La Chromatographie d'Exclusion Stérique.....	66
1.2.3. La spectroscopie UV-Visible (UV-Vis).....	67
1.2.4. La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)	67
1.2.5. Microscopie à Force Atomique.....	67
1.2.6. Microscopie Electronique à Balayage	67
1.2.7. Diffraction-diffusion des rayons X (WAXS-SAXS)	68
1.2.8. Rhéomètre.....	69
1.2.8. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	70
1.2.9. La Calorimétrie différentielles à balayage (DSC).....	70
II. Synthèses et caractérisations des monomères fonctionnalisés.....	72
II.1. Synthèse du cyclocarbonate d'anthracène (Ant-CC) voie 1	72
II.1.1. Etape 1 : Synthèse de l'acide 5-méthyl-2-oxo-1,3-dioxane-5-carboxylique (MTC-OH)	72
II.1.2. Etape 2 : Synthèse du cyclocarbonate d'anthracène (Ant-CC).....	73
II.2. Synthèse du cyclocarbonate d'anthracène (Ant-CC) voie 2	74
II.2.1. Etape 1 : Synthèse de l'acide 2,2,5-triméthyl-1,3-dioxane-5-carboxylique (composé 1).....	74
II.2.2. Etape 2 : Synthèse de l'ester méthyle-9-anthracénylique de l'acide 2,2,5-triméthyl-1,3-dioxane-5-carboxylique (composé 2).....	74
II.2.3. Etape 3 : Synthèse de 3-hydroxy-2-(hydroxyméthyl)-2-méthylpropanoate de méthyle-9-anthracényle (composé 3)	75
II.2.4. Etape 4 : Synthèse du cyclocarbonate d'anthracène (ant-CC).....	75
II.3. Synthèse du méthacrylate fonctionnalisé par un maléimide protégé (MIMA).....	76
II.3.1. Etape 1 : Synthèse du 3-acétyl-N-(2-hydroxyéthyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ène-carboxamide.....	76
II.3.2. Etape 2 : Synthèse du monomère MIMA	77
II.4. Synthèse de la 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone (VDM).....	78
II.4.1 Etape 1 : Synthèse de la N-acryloyl-2-méthylalamine.....	78
II.4.2. Etape 2 : Synthèse de la 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone (VDM).....	79
II.5. Synthèse du MalpNH ₂	80
III. Synthèse du ligand Mebip et des ligands fonctionnalisés.....	81
III.1. Synthèse du Mebip-OH	81
III.2. Synthèse du Mebip-NCO	82
III.3. Synthèse du Mebip-(CH ₂) ₃ -OH	83
IV. Synthèse et caractérisation des polymères et des copolymères	84
IV.1. Homopolymérisation de l'ε-Caprolactone (ε-CL) (procédure générale).....	84
IV.2. Copolymérisation de ε-CL et de l'ant-CC (procédure générale).....	88
IV.3. Polymérisation de l'ε -CL par ajouts successifs de monomère	90
IV.4. Copolymérisation de l'ε -CL et de l'ant-CC par ajouts successifs des monomères.....	90
IV.5. Copolymérisation par RAFT du méthacrylate de méthyle (procédure générale).....	90
IV.6. Post-modification du P(MMA-co-VDM) par le FurNH ₂ et le MalpNH ₂	94
V. Ancrage du ligand sur les extrémités de PMMA et de la PCL	95

V.1. Réaction d'ancrage du ligand Mebip sur les extrémités de la PCL	95
V.1.1. Fonctionnalisation du polymère PCL par la réaction de Mitsunobu	95
V.1.2. Fonctionnalisation du polymère HO-PCL-OH par le Mebip-NCO	95
V.1.3. Fonctionnalisation du polymère MsO-PCL-OMs par le Mebip-OH	96
V.2. Réaction d'ancrage du ligand Mebip sur l'extrémité du copolymère P(MMA-co-VDM)	96
VI. Réticulation et déréiculation des polymères fonctionnalisés.....	97
VI.1. Réticulation/déréiculation du copolymère P(MMA-co-FurA-co-MalpA)	97
VI.2. Réticulation/déréiculation du copolymère P(CL-co-ant-CC).....	97

CHAPITRE III : Élaboration du bloc rigide : synthèses et stratégies de réticulation **99**

I. Introduction.....	101
II. Synthèse du bloc dur P(MMA-co-FMA-co-MalpMA) par copolymérisation RAFT (voie 1)	102
II.1. Synthèse du monomère MalpMA	102
II.2. Copolymérisation RAFT du MMA, FMA et MalpMA	103
III. Synthèse du bloc dur par post-fonctionnalisation du copolymère P(MMA-co-VDM) (voie 2)	106
III.1. Synthèse par le procédé RAFT du copolymère statistique P(MMA-co-VDM)	107
III.1.1. Synthèse de la 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone (VDM)	107
III.1.2. Copolymérisation du MMA et de la VDM via le procédé RAFT	108
III.2. Post-fonctionnalisation de la plateforme P(MMA-co-VDM).....	111
IV. Réticulation réversible des copolymères à base de PMMA par réaction de Diels-Alder .	116
IV.1. Etude de la cinétique de déprotection du maléimide	117
IV.2. Réticulation du copolymère P(MMA-co-FurA-co-MaIpA) et mise en évidence de la réversibilité.....	120
V. Conclusion.....	123

CHAPITRE IV : Élaboration du bloc souple : synthèses et stratégies de réticulation **125**

I. Introduction.....	127
II. Synthèse du bloc souple par copolymérisation ROP	128
II.1. Homopolymérisation de l'ε-caprolactone catalysée par le DPP	128
II.2. Copolymérisation de l'ε-CL et de l'ant-CC	141
II.2.1. Synthèse de cyclocarbonate d'anthracène (ant-CC) voie 1	142
II.2.2. Synthèse de l'anthracène cyclocarbonate (ant-CC) voie 2	143
II.2.3. Copolymérisation de l'ant-CC et l'ε-CL catalysée par le DPP	144
II.2.4. Copolymérisation de l'ant-CC et l'ε-CL catalysée par l'Sn(Oct) ₂	146
III. Impact de l'effet du taux d'ant-CC sur la cristallinité du bloc souple.....	148
IV. Réticulation du bloc souple par réaction photo-induite	151

IV.1. Stratégie de la réticulation photo-induite du bloc souple	152
IV.2. Etude de la réversibilité de la réticulation de bloc souple par DSC	156
IV.3. Etude de la réversibilité de la réticulation de bloc souple par analyse rhéologique	157
V. Conclusion.....	159
CHAPITRE V : Synthèse et ancrage des ligands sur les extrémités de blocs rigides et souples	161
I. Introduction.....	163
II. Synthèse du ligand Mebip-OH et de ses dérivés	164
II.1. Synthèse du ligand Mebip-OH	164
II.2. Synthèse du dérivé Mebip-NCO	165
II.3. Synthèse du Mebip-(CH ₂) ₃ -OH	167
III. Synthèse des copolymères fonctionnalisés par le Mebip	168
III.1. Fonctionnalisation du copolymère P(CL-co-ant-CC) hydroxytéléchélique par la réaction de Mitsunobu.....	168
III.2. Etude de la réactivité de la PCL hydroxytéléchélique avec les isocyanates.....	169
III.3. Fonctionnalisation du copolymère P(CL-co-Ant-CC) hydroxytéléchélique par la réaction de méthylation des fonctions hydroxyles.....	172
III.4. Ancrage du ligand sur l'extrémité du copolymère P(MMA-co-VDM).....	180
IV. Elaboration des TPE triblocs par assemblage supramoléculaires.....	184
V. Conclusion.....	186
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	187
Références bibliographiques	193

INTRODUCTION GENERALE

Au fil des dernières décennies, d'importants efforts de recherche ont été consacrés à l'amélioration des propriétés physico-chimiques des polymères, en se concentrant sur le développement de matériaux polymères avancés et fonctionnels, adaptés à des applications spécifiques, telles que les batteries, les matériaux électroniques et électriques, les membranes, les emballages intelligents ou encore les applications médicales¹. L'objectif global de ces recherches est de développer des matériaux aux propriétés contrôlées et parfaitement adaptées à l'application envisagée. Également, en termes de performance, on assiste aussi à une émergence des matériaux dont les propriétés peuvent être évolutives ou encore présentant un gradient de propriétés. Parmi ces matériaux, les élastomères thermoplastiques (TPE) constituent une classe unique des polymères dans le sens où ils combinent les performances d'élasticité des caoutchoucs vulcanisés (grandes déformations recouvrables) avec la facilité de mise en forme et le caractère réutilisable des thermoplastiques. Ainsi, les TPE présentent, par rapport aux élastomères classiques, l'avantage d'être facilement recyclables et donc plus respectueux pour l'environnement. Actuellement, les TPE commerciaux sont généralement constitués de copolymères di- ou tri-blocs composés d'un bloc élastique souple (*i.e.* présentant une température de transition vitreuse T_g basse) et d'un ou deux blocs rigides (*i.e.* présentant une T_g élevée). Le bloc souple confère ainsi les propriétés élastiques, tandis que le bloc dur assure la rigidité et la tenue du matériau.

Dans ce contexte, ce projet de thèse vise à développer une nouvelle génération d'élastomères thermoplastiques aux propriétés thermomécaniques évolutives et adaptables macroscopiquement ou localement, ouvrant ainsi la voie à l'élaboration de Matériaux à Gradient de Propriétés (MGP). Pour cela, une nouvelle approche basée sur l'utilisation de copolymères à blocs fonctionnalisés en chaîne latérale qui peuvent être réticulés indépendamment, de manière covalente et réversible, sera développée. Il sera ainsi possible de contrôler et ajuster indépendamment (voire localement), les propriétés de chaque bloc constituant le copolymère en jouant sur leur degré de réticulation respectif et ainsi ajuster les propriétés du matériau final. Par ailleurs, en plus d'être contrôlables, les propriétés thermomécaniques de ces matériaux seront également évolutives et adaptables, en raison du caractère réversible des réactions de réticulation mises en jeu. Une autre innovation du projet réside dans l'auto-assemblage des blocs synthétisés indépendamment, par chimie supramoléculaire à travers des complexes métal-ligand MLC, pour former les copolymères à blocs. Le principal avantage de cette approche est qu'elle offre une versatilité remarquable quant à l'assemblage de blocs de natures différentes pour former des structures sur mesure (triblocs ABA, ABC ou multiblocs (AB)_n).

L'approche utilisée se base sur l'utilisation de copolymères triblocs ABA, analogues aux TPE actuellement commercialisés de type Styène-Isoprène-Styène (SIS). Comme l'illustre le **Schéma 1**, qui présente la stratégie globale qui sera mise en œuvre dans le cadre de ce travail de thèse afin d'obtenir des TPE adaptatifs, la fonctionnalisation du bloc dur lui permettra d'être réticulé thermiquement *via*

l'application d'un stimuli thermique (à $T = T_1$) alors que le bloc souple pourra quant à lui être réticulé, indépendamment du bloc dur, grâce à un stimuli optique (rayonnement UV).

Ces deux blocs pourront être déréliculés dès lors que le matériau sera chauffé à une température T_2 (*i.e.* température de mise en œuvre) supérieure à T_1 . Par ailleurs, les blocs durs et souple seront assemblés entre eux par des complexes métal-ligand.

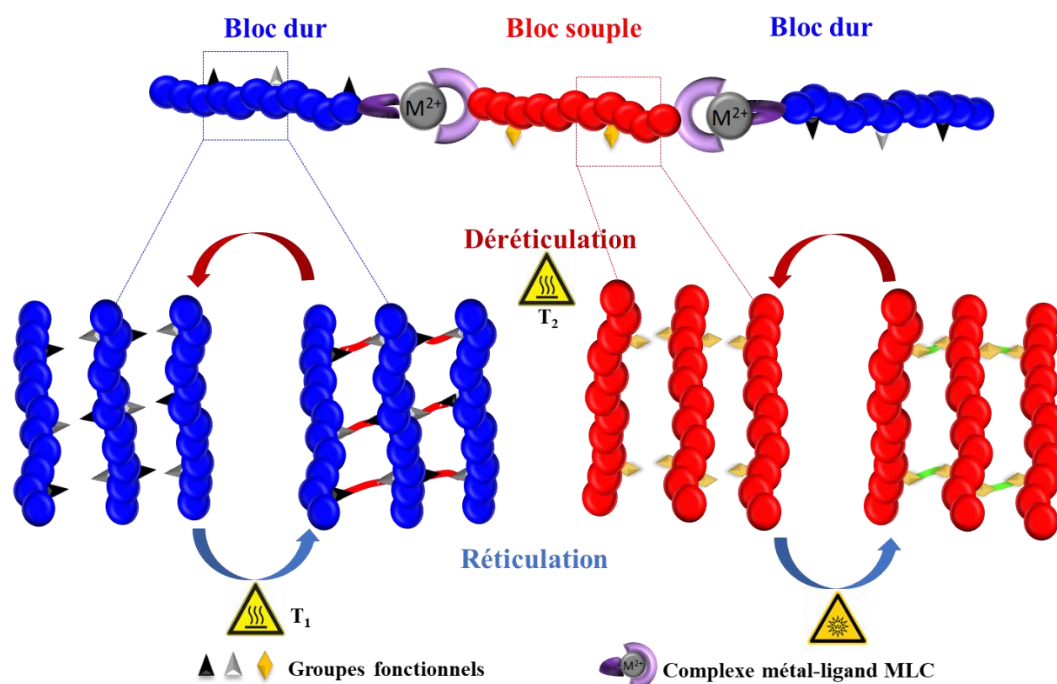


Schéma 1 : Stratégie de développement des TPE à propriétés thermomécaniques adaptatives et évolutives

Dans notre étude, le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) a été choisi pour constituer les segments durs car il est amorphe et présente une T_g au-dessus de la température ambiante (environ 110°C). Ce bloc dur sera fonctionnalisé par des groupements furanes et maléimides et pourra être réticulé par réaction de Diels-Alder à des températures aux alentours de 55°C en solution, ou à l'état caoutchoutique en masse. Le segment souple du copolymère à blocs sera composé principalement de la poly(caprolactone) (PCL) dont la T_g se situe aux alentours de -60°C , soit à une température bien inférieure à la température ambiante. Un comonomère, un cyclocarbonate fonctionnalisé par l'anthracène (ant-CC) sera ajouté lors de la polymérisation de l' ϵ -CL afin de pouvoir réticuler ce bloc par photo-dimérisation des groupements anthracènes sous irradiation UV à 365 nm. La déréliculation du bloc dur et du bloc souple peut être atteinte simultanément par un stimulus thermique ($T > 130^\circ\text{C}$). L'auto-assemblage des homopolymères fonctionnalisés pour former les copolymères à blocs est assuré par chimie supramoléculaire (complexes métal-ligand). En effet, les copolymères statistiques utilisés pour former les blocs du TPE seront pourvus de ligands à base de 2,6-bis(1'-méthylbenzimidazolyl) pyridine (Mebip) en extrémité de chaînes ce qui permettra un assemblage sélectif des blocs.

Dans le **chapitre I**, un état de l'art sur les élastomères thermoplastiques, en particulier leurs différentes classifications, leurs caractéristiques et les relations structures/propriétés concernant ce type de matériaux sera présenté. Ce chapitre résumera également les principales stratégies utilisées pour la synthèse de copolymères à blocs, la réticulation covalente réversible des polymères et, en lien avec les objectifs de la thèse, une étude sur la fonctionnalisation en chaîne latérale du PMMA et de la PCL sera détaillée.

Le **chapitre II** sera dédié à la description des appareillages et techniques de caractérisation utilisés dans le cadre de ce projet de thèse. Également ce chapitre présentera la méthodologie utilisée pour la synthèse des monomères fonctionnalisés, des ligands et de leurs dérivés, ainsi que les protocoles de polymérisation.

Dans le **chapitre III**, la synthèse par polymérisation radicalaire contrôlée de copolymères de PMMA fonctionnalisés en chaîne latérale par des fonctions furanes et maléimides sera présentée ainsi que la caractérisation physico-chimique de ces polymères. La réticulation, sa réversibilité, ainsi que l'effet de cette réticulation sur les propriétés thermiques de ce bloc copolymère qui constituera le bloc rigide du TPE y seront également étudiée.

Le **chapitre IV** détaillera la stratégie de synthèse de la PCL fonctionnalisée en chaîne latérale par copolymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l' ϵ -caprolactone et d'un cyclocarbonate porteur d'un groupement anthracène, l'optimisation des conditions de polymérisation en vue d'obtenir des copolymères bien définis ainsi que l'effet de la variation du taux de groupements fonctionnels sur les propriétés structurales de la PCL. La réticulation du bloc mou sous irradiation UV, sa déréticulation ainsi que la cinétique de la réticulation seront abordées.

Le **chapitre V** présentera la synthèse du ligand Mebip et de ses dérivés, les réactions d'ancrage du ligand sur les extrémités de la PCL et du PMMA fonctionnalisés, ainsi que les premiers essais de complexation des blocs par chimie supramoléculaire en vue de l'obtention de copolymères triblocs.

Enfin les **conclusions et les perspectives** de ces travaux seront présentées dans une dernière partie.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

I. Les élastomères thermoplastiques

I.1. Généralités

Les polymères jouent aujourd'hui un rôle essentiel dans de nombreux domaines, des plus simples aux plus avancés, en raison de leurs diversités et des multiples propriétés et caractéristiques qu'ils offrent. Cette richesse leur permet d'être classés en différentes familles avec, notamment les élastomères, les thermoplastiques et les thermodurcissables (**Figure I. 1**). Les thermoplastiques se distinguent par leur capacité à fondre sous l'effet de la chaleur et/ou du cisaillement et à se durcir en refroidissant de manière répétée et réversible, ce qui leur permet d'être retransformés et recyclés. Parmi les exemples les plus courants de cette famille, on peut citer le polystyrène, le polypropylène et le polyéthylène. A l'inverse les thermodurcissables se caractérisent par une structure réticulée formée pendant leur mise en forme, donnant lieu à des liaisons chimiques irréversibles entre les chaînes macromoléculaires qui leur confèrent une rigidité et une résistance exceptionnelles mais, en contrepartie, ils sont difficilement recyclables. Des matériaux tels que la résine époxy, utilisée dans les revêtements, et le silicone réticulé en sont des exemples typiques. Enfin, les élastomères se distinguent par leur grande élasticité, leur permettant de subir des déformations importantes et réversibles sous l'effet d'une contrainte, tout en retrouvant leur forme initiale une fois cette contrainte relâchée. Le caoutchouc naturel, ou polyisoprène, constitue l'exemple le plus connu d'élastomère, mais il existe également des variantes synthétiques comme le polybutadiène, le silicone ou encore le polychloroprène (néoprène).

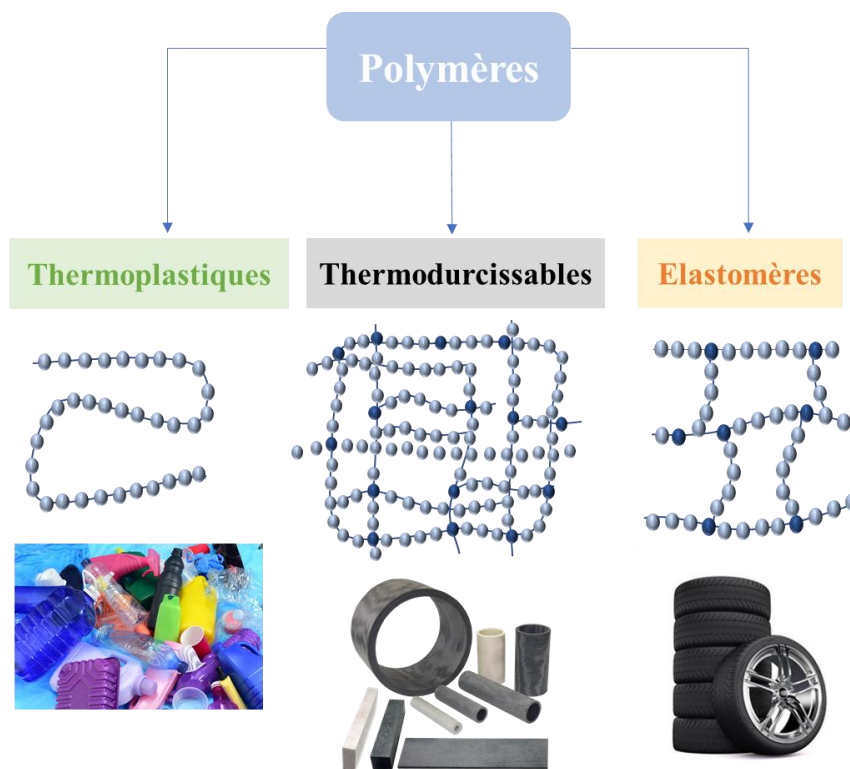


Figure I. 1 : Classification des matériaux polymères selon le comportement thermique

Introduits pour la première fois dans les années 1960, les Élastomères Thermoplastiques (TPE) représentent une famille de polymères relativement récente, mais ils ont rapidement gagné en popularité et constituent aujourd'hui une classe de matériaux largement répandue. Comme leur nom l'indique, ces matériaux se situent entre les élastomères et les thermoplastiques et combinent les avantages respectifs de chacun. Les élastomères classiques, comme précédemment expliqué, sont des matériaux polymères dont la principale caractéristique est leur capacité à recouvrer instantanément de très grandes déformations. Ils présentent une faible température de transition vitreuse T_g (sous l'ambiante) et sont constitués de chaînes polymères faiblement réticulées entre elles pour former des réseaux tridimensionnels tout en conservant le caractère élastique. C'est la réticulation qui confère aux élastomères leur capacité à reprendre leur forme après déformation. Cependant, cette réticulation empêche également de facilement pouvoir remettre en œuvre ces matériaux, ce qui rend les élastomères non, ou difficilement, recyclables. A l'inverse, les thermoplastiques sont des polymères linéaires ou légèrement ramifiés mais non réticulés. Ils sont capables de fondre et de solidifier de manière réversible, théoriquement de manière infinie et sont donc plus facilement recyclables. Les TPE combinent alors le caractère élastique d'un élastomère et la thermo-transformabilité d'un thermoplastique. Ces matériaux présentent une morphologie multiphasique, composée d'une phase dure et d'une phase molle aboutissant à un réseau macromoléculaire tridimensionnel constitué de longues chaînes à l'état caoutchoutique (domaines souples) interconnectées par des domaines durs formés de chaînes à l'état vitreux et/ou des domaines cristallins (**Figure I. 2**).

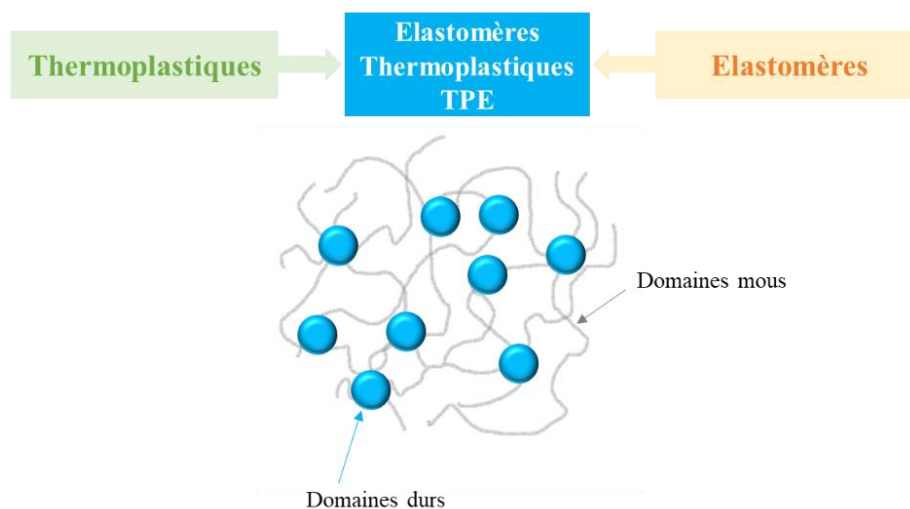


Figure I. 2 : Représentation schématique de la morphologie d'un TPE

L'intérêt pour les TPE est actuellement croissant, notamment en vue de remplacer/compléter les élastomères classiques réticulés. Les TPE offrent des avantages environnementaux grâce à leur mode de production, leur utilisation, leur recyclabilité et leur impact en fin de vie. Leur recyclage permet de réduire les déchets industriels et de les réutiliser dans la fabrication de nouveaux produits, comme les semelles de chaussures. Ils peuvent ainsi remplacer des matériaux plus polluants ou difficilement

recyclables, tels que le caoutchouc vulcanisé, réduisant ainsi l'impact environnemental de certaines applications. Grâce à leur résistance chimique et mécanique, leur durée de vie est prolongée, limitant ainsi leur empreinte écologique.

La taille du marché mondial des élastomères thermoplastiques a été estimée à 25,1 milliards USD en 2023 et devrait atteindre 40,9 milliards USD d'ici 2030². La demande croissante de matériaux souples et durables tels que les élastomères thermoplastiques dans diverses industries, telles que l'automobile, la construction et les biens de consommation, stimule la croissance du marché dans le monde entier. **(Figure I. 3).**



Figure I. 3 : Prévission de croissance du marché des élastomères thermoplastiques ²

Les avantages en termes de traitement et de performances mécaniques rendent les TPE particulièrement intéressants pour de nombreuses applications dans le domaine du sport, les dispositifs médicaux ou encore le domaine de l'électroménager. On les retrouve également dans le secteur de l'électronique et de l'électricité, notamment pour l'isolation des câbles électriques. La **Figure I. 4** illustre quelques exemples d'utilisation des TPE dans des produits courants. D'un point de vue industriel, les TPE se distinguent par leurs bonnes propriétés mécaniques et leur facilité de mise en œuvre. Chaque type de TPE possède des propriétés uniques adaptées à des applications précises, selon sa performance chimique qui dépend directement de sa structure moléculaire.



Figure I. 4 : Exemples d'applications des TPE

Comme l'illustre la **Figure I. 5**, il existe deux grandes familles de TPE à savoir les mélanges de polymères ou alors des polymères linéaires à blocs connus aussi comme des TPE séquencés (di ou tri blocs généralement). Pour ces deux familles, le matériau est constitué d'une « phase molle » majoritaire, qui confèrera au matériau sa déformabilité et d'une « partie rigide » qui assurera la tenue mécanique du matériau. Dans chacun des cas, c'est principalement la proportion entre chaque phase, rigide et souple, et la nature chimique des polymères qui vont déterminer les propriétés et ainsi le domaine d'utilisation du matériau. La différence principale en termes de morphologie entre ces deux familles de TPE est la taille des domaines rigides et élastomères. En effet, dans le cas des mélanges de polymères, celle-ci sera plutôt à l'échelle micrométrique alors qu'elle sera à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres pour les TPE séquencés.

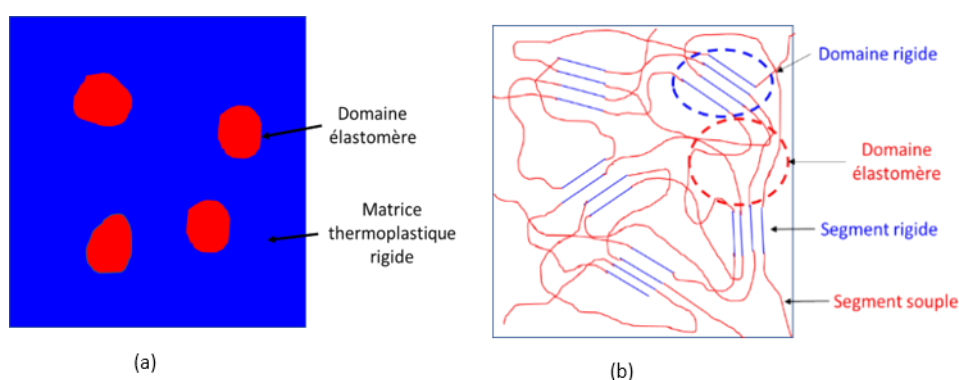


Figure I. 5 : Représentation schématique de la morphologie de TPE sous forme (a) de mélange de polymères (b) et de TPE séquencés

Une autre différence majeure entre ces deux familles de TPE est la qualité/cohésion de l'interface entre les domaines. En effet, les TPE blocs sont constitués de copolymères séquencés, où des blocs rigides et flexibles sont chimiquement liés de manière covalente dans une même chaîne polymère, il en résulte une interface « parfaite » et hautement cohésive entre les domaines rigides et élastomères qui assure une séparation de phase bien contrôlée et des propriétés mécaniques supérieures. En revanche, les TPE sous forme de mélange sont des associations physiques de polymères rigides et élastiques sans liaison chimique forte entre eux, ce qui les rend moins homogènes et dépendants de la compatibilité des phases. Ainsi ces TPE présentent souvent une faible cohésion à l'interface du fait d'interactions faibles entre les constituants. Cependant cette famille de TPE a l'avantage d'être plus facile à produire et d'être souvent moins coûteuse que celle des TPE à blocs, car leur préparation repose sur des procédés de mélange physique plutôt que sur des processus chimiques complexes.

Par exemple, le mélange de polyéthylène (PE) et de polystyrène (PS) est couramment utilisé dans la fabrication des semelles de chaussures, car il est relativement facile à produire. En comparaison, un copolymère séquencé de polyuréthane (TPU), utilisé dans des applications techniques telles que les revêtements de câbles, ou les dispositifs médicaux, présente des propriétés supérieures, notamment en termes de flexibilité et de résistance à l'usure. Bien que sa production soit plus coûteuse, ses

performances justifient son utilisation dans des contextes spécifiques. Les TPE se distinguent non seulement par leurs morphologies, mais aussi par leurs compositions et leurs structures chimiques. Ainsi, leur classification détaillée permet de mieux comprendre leurs différentes catégories, leurs propriétés et leurs domaines d'application.

I.2. Classification des TPE

Comme précédemment mentionné, les TPE se classifient principalement en fonction de leur composition chimique et de leur morphologie en deux grandes catégories : les copolymères séquencés et les mélanges de polymères³. Ces dernières années, le développement de la chimie des TPE a connu une accélération marquée et une créativité sans précédent. Diverses formulations chimiques, tout en respectant la structure multiphase spécifique, ont ainsi été développées pour concevoir des TPE avec des caractéristiques particulières telles que la résistance et l'élasticité. De fait, comme le montre la **Figure I. 6**, il existe au sein des deux principales familles de TPE de nombreuses sous-catégories dont les plus connues sont :

- Les TPV (Thermoplastiques Vulcanisés) et les TPO (Polyoléfines Thermoplastiques), s'agissant des TPE sous forme de mélange.
- Les copolymères à blocs polyamide/élastomère (COPA), les copolymères à blocs polyétherester/élastomère (COPE), les copolymères à blocs polyuréthane/élastomère (TPU) et les copolymères à blocs styréniques (SBC), s'agissant de la famille des TPE à base de copolymères blocs ou multi-séquencés, au sein desquels les blocs souples et les blocs rigides appartiennent à une même chaîne macromoléculaire.

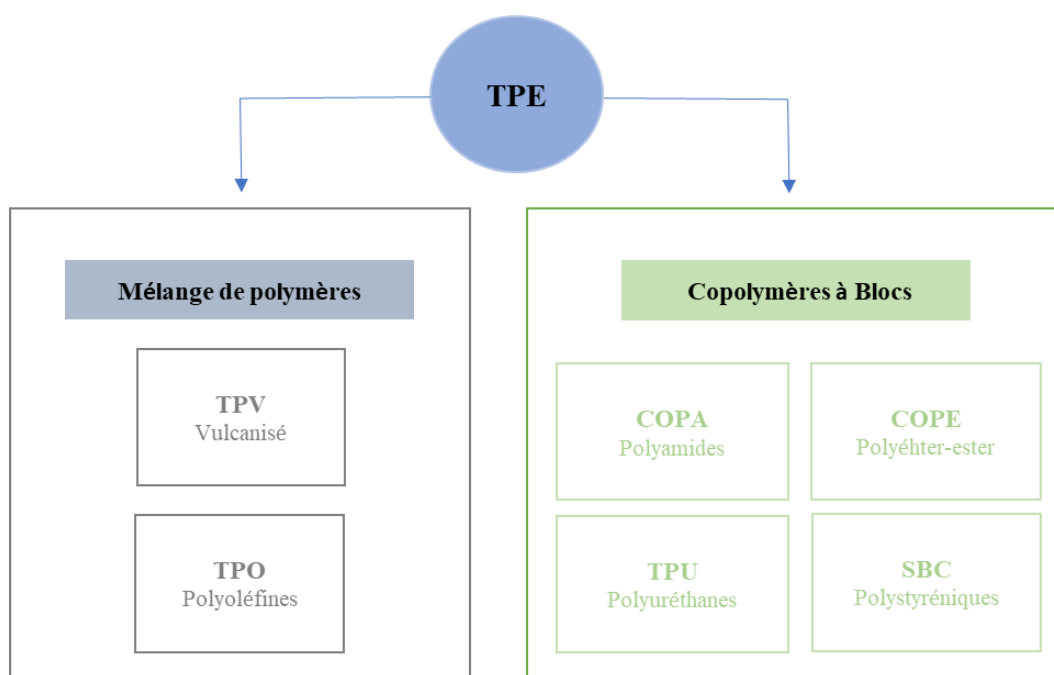


Figure I. 6 : Classification des principales sous classes de TPE

S'agissant des TPE basés sur une architecture de copolymères à blocs, les copolymères styréniques (SBC) occupent la première place durant toute la période entre 2015 et 2023 (**Figure I. 7**)⁴, suivis par les TPO et les TPU, qui connaissent néanmoins une croissance remarquable, signe d'une demande en progression liée à leurs performances spécifiques. Les autres catégories telles que les TPV et COPE, bien que moins représentées, affichent aussi une augmentation modérée, traduisant une tendance globale à la diversification du marché et à l'émergence de nouvelles applications industrielles.

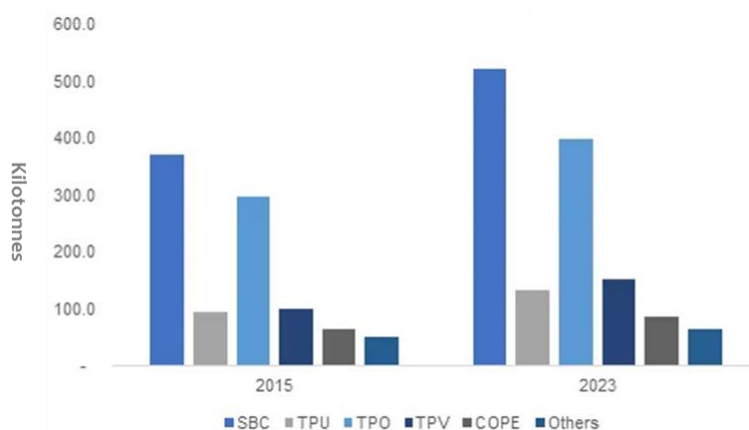


Figure I. 7 : Répartition du marché des élastomères thermoplastiques (TPE) aux États-Unis par famille en 2015 et 2023, en kilotonnes ⁴

Chaque sous-catégorie de TPE, présentée dans le **Tableau I. 1** et qui sera décrit succinctement dans la suite du chapitre, a été développée en vue de présenter des propriétés particulières pour des applications ciblées. De manière globale, il apparaît que les TPE sous forme de mélanges de polymères sont moins coûteux et plus faciles à élaborer que les TPE sous formes de copolymères à blocs mais leurs propriétés sont en deçà de celles de ces derniers.

Tableau I. 1 : Classification des familles de TPE avec les différentes caractéristiques

	Famille des TPE	Composition	Exemples	Propriétés	Avantages	Inconvénients
TPE sous forme de mélange de polymères	TPO	Mélange de PP et de caoutchouc oléfinique	Marfran [®] , Irfran [®] , Adflex [®]	Bonne flexibilité, Bonne résistance chimique	Faible coût, bonne dureté, facilité de mise en œuvre	Les TPE les moins performants mécaniquement
	TPV	TPO vulcanisé Caoutchouc dispersé dans une matrice de PP	Santoprene [™] , Dryflex [®] V	Elastique comme le caoutchouc	Durabilité élevée	Coût plus élevé par rapport aux TPO
TPE sous forme de copolymères à blocs	TPU	Segments rigides de polyuréthanes et souples de polyols	Desmopan [®] , Elastollan [®]	Très bonne élasticité Excellente résistance mécanique	Résistance à l'abrasion Grande durabilité	Coût élevé Sensible à l'humidité
	SBC	PS-PB-PS (SBS) PS-PEB-PS (SEBS)	SBS/SEBS Kraton [™]	Facilité de transformation	Large gamme d'applications	Performances thermomécaniques limitées
	COPA	Polyamides PA /Polyéthers	Estamid [®] , Pebax [®]	Résistance mécanique élevée	Résistance aux solvants	Processus de fabrication complexe
	COPE	segments rigides (esters) et souples (éthers)	Hytre [®] , L'Arnitel [®] , Pibiflex [®]	Bonne élasticité à des basses températures	Résistance à l'usure et aux huiles	Résistance limitée à des températures élevées

I.2.1. Elastomères thermoplastiques oléfiniques (TPO) et vulcanisés (TPV)

Les TPO sont des mélanges physiques de thermoplastiques semi-cristallins, comme le polypropylène, et d'élastomères, tels que les copolymères d'éthylène et de propylène (EPR) ou le terpolymère EPDM (éthylène-propylène-diène monomère). Ces matériaux se caractérisent par la formation de deux phases distinctes, dont la morphologie la plus courante consiste en une dispersion de microsphères d'élastomères⁵ (phase souple en noir **Figure I. 8** a et b) dispersées dans une matrice de PP (phase rigide en gris **Figure I. 8** a et b). La température maximale d'utilisation des TPO peut être ajustée en fonction de la nature de la matrice utilisée, mais c'est généralement le polypropylène isotactique (iPP) avec une température de fusion (T_f) de 165°C qui est le plus couramment utilisé⁶. Pour garantir une bonne dispersion de la phase souple dans l'iPP, les structures chimiques des deux phases doivent être assez similaires. Malgré cela, une ségrégation entre la phase souple et la matrice iPP est souvent observée, conférant à ces mélanges leurs caractéristiques de TPE.

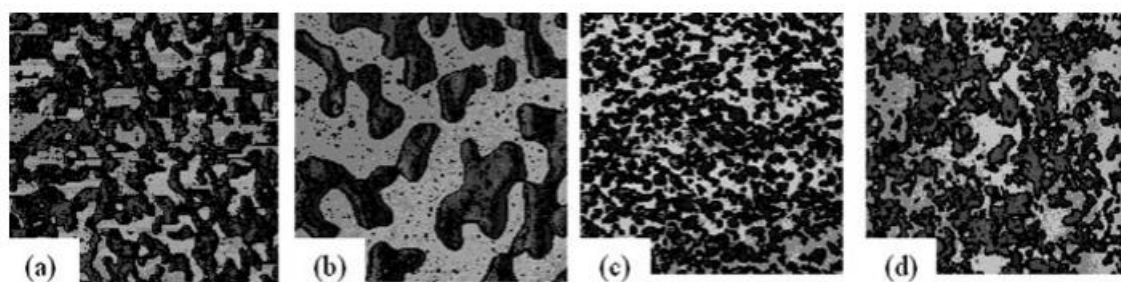


Figure I. 8 : Images de phase AFM de TPO (a,b) et de TPV (c,d) à base de PP/EPDM. Taille des images 50x50 μm (a,b) et 15x15 μm (c,d) ⁷

Une dispersion plus fine des phases entraîne une meilleure stabilité et une amélioration des propriétés mécaniques⁸. Les TPO sont connus pour leur faible coût et leur facilité d'élaboration, et ils sont largement utilisés, notamment dans l'industrie automobile pour des applications telles que les pare-chocs. Ils offrent une large gamme de duretés, présentent une bonne tenue à basse température, résistent bien au vieillissement climatique et possèdent une bonne compatibilité avec les autres polyoléfinés. Cependant, ils présentent des limitations en termes de résistance mécanique à la fois aux basses et hautes températures. Parmi les TPO disponibles commercialement, on peut citer le Marfran® et l'Irfran®, qui sont des composés obtenus par mélange de différents types de thermoplastiques polyoléfinés avec de l'élastomère styrène-éthylène-butylène-styrène (SEBS). On peut également mentionner les résines Adfelx®, qui sont des résines, particulièrement utilisées dans les films spécialisés, comme les films pour emballage alimentaire, films médicaux ou films barrières multicouches.

Les TPV résultent quant à eux de la vulcanisation dynamique des mélanges de polyoléfinés et d'élastomères (**Figure I. 8** c et d). Ce processus, qui consiste en la vulcanisation ou la réticulation de la phase élastomère pendant l'élaboration du matériau, améliore considérablement les propriétés mécaniques et thermiques des TPO tout en conservant la facilité de mise en œuvre des thermoplastiques⁹. Cependant, cette réticulation limite leur recyclabilité et leur réutilisation, car la phase

élastomère ne peut pas être refondue comme un thermoplastique classique. Les TPV combinent la flexibilité et l'élasticité des élastomères vulcanisés avec la facilité de traitement des thermoplastiques, offrant ainsi une meilleure résistance à la chaleur, à l'huile, et à l'usure. En vulcanisant les TPO, les propriétés élastiques et la résistance aux hydrocarbures des matériaux sont améliorées, élargissant leur utilisation dans des applications exigeant une performance supérieure dans des conditions extrêmes. Ces TPO, une fois vulcanisés, deviennent des TPV, la phase rigide en polypropylène restant inchangée. Le TPV le plus connu est le Santoprène[®], qui se compose de particules de caoutchouc EPDM dispersées dans une matrice PP. Parmi les TPV disponibles sur le marché, on trouve également le Dryflex[®] V, qui est un TPV haute performance utilisé dans des applications nécessitant une grande durabilité et une excellente résistance à la chaleur.

I.2.2. Elastomères thermoplastiques à blocs ou séquencés

Parmi tous les TPE, la classe des TPU est l'une des plus utilisées. Les polyuréthanes ont commencé à apparaître sur le marché au début des années 1950. Comme la plupart des TPE, les TPU peuvent être transformés par moulage par injection, extrusion et coulage au solvant. Les TPU offrent un bon comportement élastique, une excellente flexibilité et une résistance remarquable à l'abrasion. L'importance des TPU a augmenté ces dernières années grâce à leur processus de production moins coûteux, plus rapides, et leur recyclabilité¹⁰. Les TPU, tels que le Desmopan[®] de Covestro, Elastollan[®] de BASF et Estane[®] de Lubrizol, dominent les ventes d'élastomères thermoplastiques multiblocs. Ils sont utilisés dans divers secteurs, tels que l'automobile, la fabrication de chaussures et l'isolation électrique, en raison de leur résistance à l'abrasion, aux déchirures, aux rayures, aux chocs et aux flexions répétées¹¹. Les TPU sont le résultat de réactions de polyaddition impliquant trois réactifs principaux : un polymère hydroxy-télchélique appelé segment souple (souple), un diisocyanate aromatique ou aliphatique, et un allongeur de chaîne (diol à chaîne courte) formant le segment rigide (dur). Un exemple de TPU est présenté dans la **Figure I. 9** et consiste en un copolymère constitué de segments souples formés par des macrodiols (polyester diol, polyétherdiol, ...) et de segments durs composés de diisocyanates (4,4' MDI) et d'allongeurs de chaîne (butane-1,4-diol).

Les segments souples et durs sont chimiquement incompatibles et tendent à se séparer en phases distinctes. Les segments durs s'agrègent grâce aux liaisons Hydrogène générées par les groupements uréthanes, formant de petits domaines entourés par une phase souple comme illustré dans la **Figure I. 9**. La séparation des phases et la morphologie résultante dépendent de la composition chimique, de la masse molaire et de l'encombrement stérique. Dans ce type de morphologies, les domaines durs, plus rigides, agissent comme des renforts nanométriques et des nœuds de réticulation physique¹².

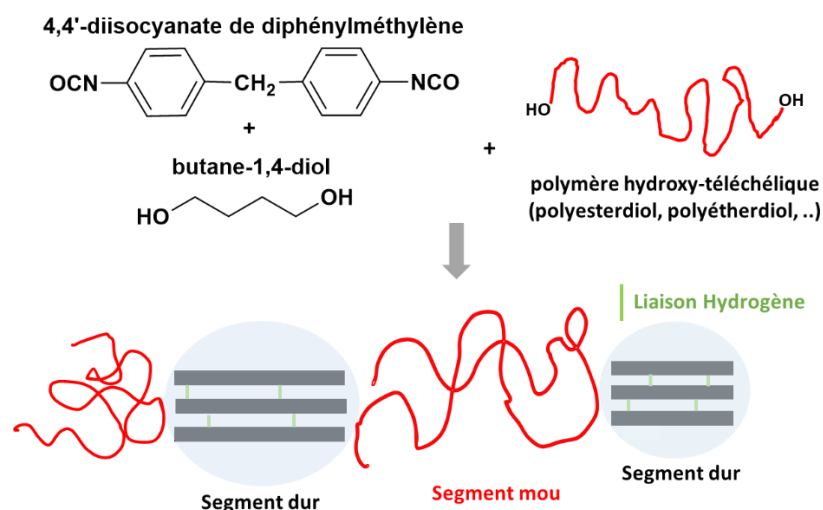


Figure I. 9 : Représentation schématique d'un TPU mettant en évidence sa morphologie biphasique

Les SBC (Styrenic Block Copolymers) sont composés de polystyrène (PS) comme phase rigide et de polydiènes, tels que le polyisoprène (PI) ou le polybutadiène (PB), comme phase souple. Une avancée majeure dans le développement des TPE s'est produite en 1965, lorsque Milkovich et Holden de Shell Chemicals ont synthétisé des copolymères triblocs ABA par polymérisation anionique vivante¹³, composés de deux blocs de polystyrène (PS) comme segment rigide (bloc A) et un bloc central de polyisoprène (PI) comme matrice élastomère (bloc B). La technique de polymérisation anionique vivante permet un bon contrôle de la morphologie, une distribution étroite du poids moléculaire et, par conséquent, un contrôle précis des propriétés des copolymères blocs¹⁴. Les liaisons covalentes entre les polymères forcent le mélange et améliorent la dispersion des phases l'une dans l'autre¹⁵.

Plus de 50 ans plus tard, les poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-styrène) SBS sont devenus des produits majeurs dans l'industrie des polymères, avec des applications variées allant des inserts sur les poignées de brosses à dents aux dispositifs médicaux et sont à l'origine de nombreuses avancées dans le secteur de la construction¹⁶. Les SBC sont les TPE ayant les propriétés mécaniques les plus proches de celles des élastomères réticulés, ce qui les rend idéaux pour des applications nécessitant une faible dureté, représentant ainsi 44 % du marché des TPE. Pour les SBC, le bloc souple possède une température de transition vitreuse très basse (par exemple, $T_g = -108^\circ\text{C}$ pour le polybutadiène) et peut former des réseaux nanostructurés avec le bloc rigide de PS, comme illustré dans la **Figure I. 10** en raison de l'incompatibilité du mélange des deux.

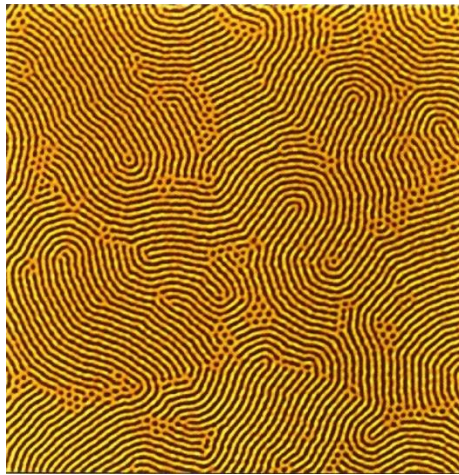


Figure I. 10 : Image de phase en AFM d'un triblocs SBS Kraton ¹⁷

En 1982, Dow Chemical a développé Estamid[®], un copolymère à blocs polyamide/élastomère (TPA), également connu sous le nom de COPA, caractérisé par une faible densité, de très bonnes propriétés mécaniques à basse température (jusqu'à -40 °C) et une température de service maximale élevée, supérieure à 200 °C¹⁸. Les COPA sont des matériaux innovants qui combinent les propriétés des polyamides avec celles des élastomères. Ces copolymères se distinguent par une combinaison unique de rigidité, de flexibilité et de résistance chimique. Les COPA présentent une excellente résistance à l'abrasion, une bonne résistance aux huiles et aux graisses, ainsi qu'une stabilité thermique remarquable. Ces propriétés les rendent particulièrement adaptés à des applications exigeantes telles que les équipements sportifs, les dispositifs médicaux et les pièces techniques dans l'automobile et l'électronique.

Enfin, DuPont a commercialisé un type d'élastomère copolyétherester (COPE), sous le nom de marque Hytrel[®]. Les COPE combinent des bonnes propriétés mécaniques avec la résistance chimique et thermique de certains polyesters¹⁹. Les COPE représentent une classe de matériaux avancés combinant les propriétés des polyesters et des polyéthers et sont issus de la réaction de polycondensation entre deux diols et un acide. Ces TPE se distinguent par leur excellente résistance mécanique, chimique et thermique, ce qui les rend idéaux pour une variété d'applications industrielles. Les COPE se caractérisent par une phase cristalline de polyester qui confère la rigidité et la résistance, et une phase amorphe de polyéther qui apporte l'élasticité et la flexibilité. Cette structure unique permet aux COPE de maintenir leur performance dans des conditions extrêmes, avec une résistance remarquable à l'abrasion, aux déchirures et aux températures élevées.

I.3. Morphologie des TPE à blocs

À l'échelle microscopique, les TPE basés sur des copolymères à blocs présentent une morphologie biphasée à l'échelle nanométrique, caractéristique essentielle de ces matériaux. Ils se composent de domaines distincts constitués de phases élastomères et rigides, chacune ayant des propriétés mécaniques spécifiques. La phase souple, constituée de matériaux « souples », est caractérisée par un faible module d'élasticité, une grande déformabilité, une très bonne élasticité et possède une température de transition vitreuse sous la température ambiante (TA). Cette phase est générée à partir des segments souples du copolymère et consiste le plus souvent d'un polymère amorphe (ex : polybutadiène, polyisoprène, ...). La phase dure est quant à elle rigide à température ambiante mais devient fluide lorsqu'elle est chauffée. Cette phase rigide peut être constituée, soit par des segments de polymères amorphes vitreux (ex : polystyrène), soit par les parties cristallines si le bloc dur du copolymère est un polymère semi-cristallin (ex : polyéthylène, polypropylène...). Les domaines thermoplastiques rigides agissent ainsi comme des points de réticulation physique, stabilisant le réseau élastomère sans recours à des liaisons chimiques. Ces nœuds physiques, résultant d'interactions physiques telles que les liaisons Hydrogène, se distinguent clairement des élastomères vulcanisés pour lesquels la réticulation est assurée par des liaisons covalentes, par le fait qu'elles soient rompues grâce à une augmentation de la température. Le caractère élastique et la tenue mécanique des TPE est donc dû à la présence de ces domaines de réticulation physique dans la phase souple.

Les élastomères thermoplastiques sont utilisables dans une plage de température spécifique, située entre les températures caractéristiques de chaque phase du matériau. La phase élastomère est souple à température ambiante, car sa T_g est inférieure à celle-ci, ce qui permet à cette phase d'être à l'état caoutchoutique. En dessous de cette T_g , la phase élastomère devient rigide et le matériau perd son élasticité. La phase thermoplastique, quant à elle, est rigide à température ambiante et devient fluide à des températures plus élevées. Plus particulièrement, pour cette phase, la température caractéristique peut être soit sa T_g , alors supérieure à la température ambiante, soit sa température de fusion T_f . Au-dessus de cette température caractéristique, la phase thermoplastique fond et le matériau devient fluide.

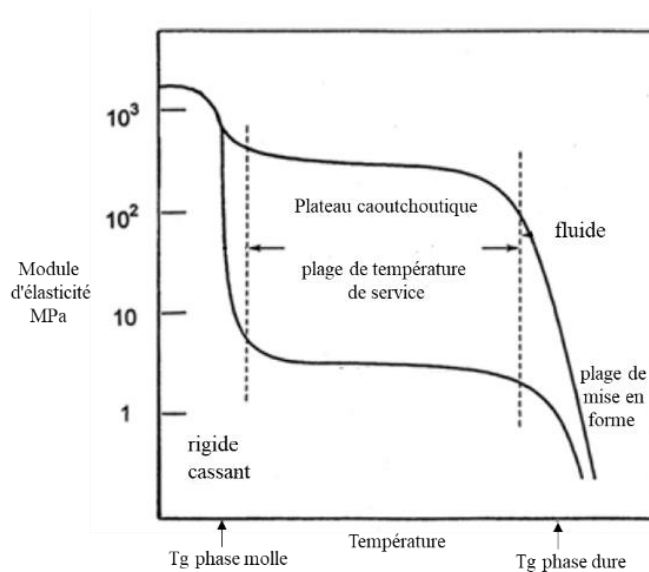


Figure I. 11 : Evolution du module d'élasticité d'un TPE en fonction de la température ²⁰

En résumé, comme l'illustre la **Figure I. 11**, à très basse température, les deux phases sont dures, rendant le matériau rigide et cassant. En augmentant la température, la phase élastomère devient molle et le TPE présente alors un comportement comparable à un élastomère classique. Avec l'augmentation de la température, le module d'élasticité reste relativement constant dans une région appelée « plateau caoutchoutique ». Finalement, lorsque la phase thermoplastique se ramollit, le TPE devient fluide²¹. Ainsi, le matériau peut être utilisé dans la gamme de températures où le plateau caoutchoutique est observé et mis en œuvre à des températures supérieures.

I.4. Séparation de phase et nanostructuration des copolymères à blocs

Au milieu des années 1960, les élastomères thermoplastiques à base de copolymères multiblocs ont émergé comme une nouvelle classe de polymères, combinant les avantages des matériaux thermoplastiques et élastomères. Une particularité de ce type de TPE est la séparation des microphases à l'échelle nanométrique, due à l'incompatibilité chimique des blocs constitutifs. En effet, cette séparation de phase entre les blocs de natures différentes du copolymère génère des nanostructures particulières, typiques de ce type de matériaux. Ainsi, en modifiant le type, la longueur et la proportion des segments utilisés, on peut obtenir une variété de morphologies et de propriétés physiques. De plus, l'architecture macromoléculaire du copolymère à blocs (*i.e.* linéaire, ramifié, en étoile...) jouera également un rôle prépondérant sur la morphologie et donc les propriétés finales. La séparation des phases dépend des interactions entre les différentes espèces chimiques et de la mobilité des chaînes, qui peuvent s'organiser en conformations spécifiques pour réduire leur entropie lors du traitement. Les températures caractéristiques pertinentes d'un TPE, sont la transition vitreuse de la phase molle (T_g) ainsi que le point de fusion (T_f) de la phase dure dans le cas où il s'agit d'un polymère semi-cristallin, ou alors sa T_g s'il s'agit d'un polymère amorphe. Selon l'architecture macromoléculaire, la séparation

de phase peut être accompagnée ou causée par la cristallisation, entraînant la formation de domaines durs qui assurent un comportement solide. La température à laquelle les TPE cristallisables s'homogénéisent correspond au point de fusion des domaines durs, déclenchant l'écoulement du matériau à l'échelle macroscopique.

Contrairement aux mélanges de polymères, les TPE séquencés se distinguent par la présence de segments aux propriétés bien différentes, un bloc élastomère à basse T_g et un bloc rigide présentant une haute T_g ou une organisation semi-cristalline. Ces chaînes sont liées de manière covalente à leurs extrémités, formant ainsi des copolymères séquencés (ou à blocs). Une grande variété d'architectures macromoléculaires peut être obtenue pour les copolymères à blocs. Les copolymères séquencés linéaires se composent d'une séquence de blocs successifs dans la chaîne polymère, répétée un certain nombre de fois. Le nombre de blocs successifs peut être ajusté, menant à des diblocs AB, des triblocs ABA ou ABC voire des multiblocs $(AB)_n$. Les chaînes peuvent aussi être connectées à un point de ramification commun, formant ainsi un polymère étoilé avec un certain nombre de bras. Un copolymère greffé (ou ramifié), est constitué d'une chaîne principale de segments A portant plusieurs bras de segments B connectés à différents points de ramification.

Les copolymères à blocs suscitent un grand intérêt en raison de leur capacité à combiner des propriétés opposées ou complémentaires en un même matériau. Le phénomène de séparation de phase permet d'obtenir diverses morphologies, ce qui élargit leur utilisation dans de nombreux domaines. La maîtrise de la théorie de la séparation de phase dans ces matériaux est essentielle pour définir ces systèmes ainsi que pour contrôler la morphologie et la taille des domaines de différentes phases. En général, lorsque deux polymères A et B sont mélangés, une macroséparation de phase se produit en raison de leur immiscibilité à température ambiante. Une phase sera principalement composée du polymère A, tandis que l'autre sera dominée par le polymère B. Pour un simple mélange de polymères, la théorie de Flory-Huggins, qui repose sur une approche thermodynamique de la séparation de phase, s'applique.

Contrairement aux mélanges de polymères, où les différents polymères peuvent se séparer à une échelle macroscopique, pour les copolymères à blocs, la séparation se produit à l'échelle microscopique ou nanoscopique du fait de la taille des blocs. Cela s'explique par la liaison covalente reliant les blocs de différents polymères, ce qui les force à se regrouper dans des domaines plus petits. La séparation de phase dans les copolymères séquencés donne lieu à la formation de divers types de nanostructures, à savoir sphériques, cylindriques, lamellaires... pour ne citer que les plus courantes. Dans le cas des copolymères diblocs A-B, la nanostructuration induite est essentiellement déterminée par trois facteurs : le degré global de polymérisation N , la composition du dibloc (fraction volumique globale du segment A) et le paramètre d'interaction segment A-segment B de Flory-Huggins χ_{AB} . Les deux premiers paramètres sont contrôlés par les conditions de polymérisation, tandis que χ_{AB} est déterminé par le choix des monomères A et B et possède une dépendance à la température donnée par la relation :

$$\chi_{AB} = \frac{z}{K_B T} \left(\frac{1}{2} (E_{AA} + E_{BB}) - E_{AB} \right)$$

Les énergies d'interaction E_{AA} , E_{BB} et E_{AB} définissent les interactions entre chaque paire de types d'unités, tandis que z désigne le nombre de « sites » ou « monomères » voisins les plus proches selon la théorie des réseaux appliquée aux mélanges de polymères. Ce paramètre d'interaction exprime le coût en énergie libre des contacts entre les monomères A et B, mesuré en unités d'énergie thermique $k_B T$ par monomère. Lorsque deux unités polymères sont chimiquement différentes, χ_{AB} a typiquement une valeur positive, signifiant une répulsion entre ces deux espèces. L'importance de cette répulsion varie selon les énergies d'interaction et diminue avec une température croissante. La séparation de microphase exige que les chaînes adoptent des conformations spécifiques, réduisant ainsi leur entropie. La théorie de la séparation de microphase dans les copolymères diblocs, élaborée par Leibler, évalue le changement d'énergie libre ΔG entre un état désordonné et une structure de microphase périodique²². Ce calcul permet de déterminer les motifs d'équilibre, comme illustré dans la **Figure I. 12**, en fonction du paramètre d'interaction χ_{AB} (et donc de la température T), de la longueur des chaînes N et de la fraction volumique V_A .

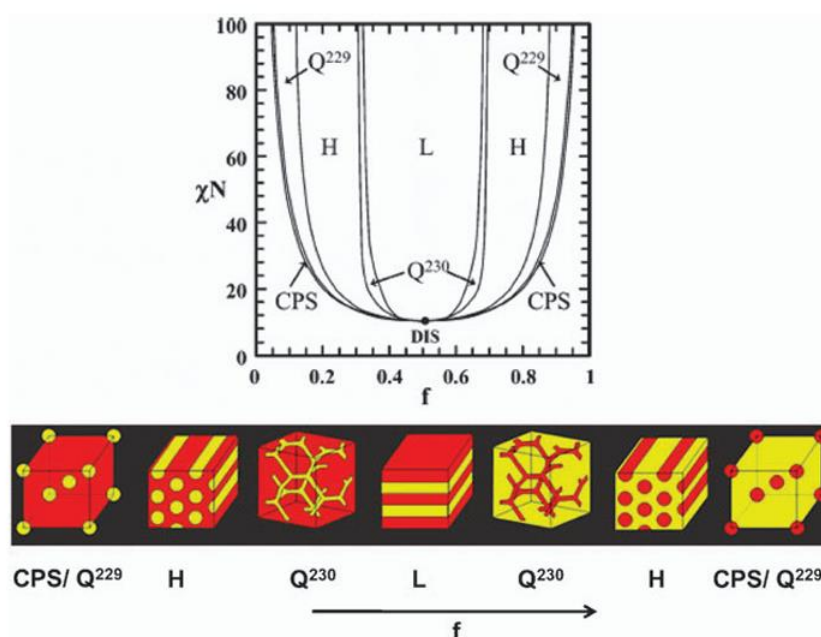


Figure I. 12 : Diagramme de phase typique des copolymères diblocs montrant les morphologies sphérique (S), cylindrique (C), gyroïde (G) et lamellaire (L), en fonction de la composition A et du paramètre de combinaison χN ²³

Les TPE à base de copolymères diblocs, bien qu'offrant des avantages notables en termes de diversité morphologique et de facilité de synthèse, présentent plusieurs limitations significatives. En effet, la modification des propriétés mécaniques et thermiques des copolymères diblocs peut être limitée par rapport à des architectures plus complexes accessibles avec les triblocs ou les multiblocs. De plus, les propriétés mécaniques des copolymères diblocs peuvent ne pas suffire pour des applications nécessitant une grande robustesse et une résistance à la déformation. La compatibilité chimique entre les deux blocs

est un autre défi, surtout si les blocs sont très différents en termes de polarité ou de solubilité, ce qui complique la synthèse et le traitement. La séparation de phase peut être difficile à contrôler précisément, affectant les propriétés finales du matériau. En résumé, pour des applications spécifiques nécessitant des architectures plus complexes ou des propriétés fines, les copolymères diblocs peuvent se révéler inadéquats, poussant les chercheurs à explorer des architectures telles que les triblocs ou les multiblocs²⁴.

La plupart des recherches sur les copolymères à blocs avec une morphologie périodiquement ordonnée se sont concentrées sur les copolymères diblocs AB en raison de leur architecture simple²⁵. Cependant, il existe de nombreuses autres architectures pour les copolymères à blocs, et bien que cela puisse sembler surprenant, la gamme des morphologies accessibles reste la même. Néanmoins, la modification de l'architecture macromoléculaire déplace significativement les limites des phases et influence significativement leurs propriétés. La principale différence entre les architectures diblocs AB et triblocs ABA réside dans le fait que, pour les copolymères triblocs ABA, les deux extrémités du bloc B sont localisées sur une interface. Il existe deux types de configurations distinctes illustrées par la **Figure I. 13**²⁶. La première est la configuration "boucle", où les deux blocs B du copolymère triblocs appartiennent au même domaine. La seconde est la configuration "pont", où les deux blocs B appartiennent à deux domaines distincts. Bien que cela ait peu d'effet sur le comportement de phase à l'équilibre, la présence de ponts entre domaines distincts influence considérablement les propriétés mécaniques du matériau et rend le matériau plus résistant et plus élastique du fait d'un meilleur transfert de charge.

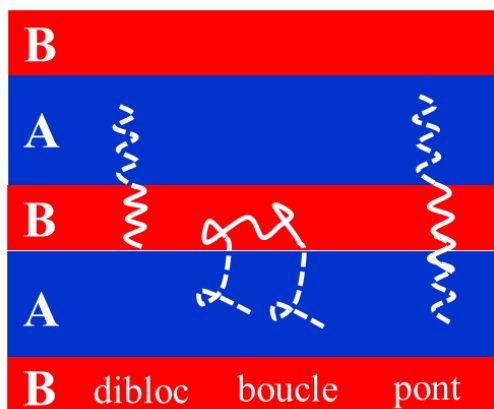


Figure I. 13 : Conformations possibles des chaînes de copolymères diblocs AB et triblocs ABA

Le comportement de phase des copolymères triblocs ABA est généralement semblable à celui des copolymères diblocs AB. Pour comprendre l'effet limité du changement d'architecture sur le comportement de phase, on peut considérer un tribloc symétrique ABA ordonné dont le degré de polymérisation est égal à $(2 \times N)$. Ainsi, les triblocs peuvent être considérés comme un système de diblocs, et l'énergie libre du mélange n'est pratiquement pas affectée. De nombreuses études ont déjà exploré les copolymères triblocs ABA. Helfand et Wassermann avaient déterminé dès le début que les

comportements de phase des copolymères diblocs AB et triblocs ABA homologues seraient quasiment identiques dans des conditions de forte ségrégation²⁷. En effet, les expériences sur les copolymères triblocs ABA ont fréquemment révélé les trois morphologies classiques : structure lamellaire (L), hexagonale cylindrique (C) et sphérique cubique centrée (S)²⁸. En outre, la structure gyroïde a également été identifiée autour de la région lamellaire d'un tribloc, démontrant ainsi que les comportements de phase complexes sont similaires à ceux observés dans le cas des diblocs.

Les copolymères thermoplastiques élastomères triblocs offrent plusieurs avantages notables par rapport à d'autres architectures de copolymères, comme les diblocs et les multiblocs. Tout d'abord, ils combinent efficacement la rigidité et la flexibilité, grâce à leurs blocs rigides aux extrémités et leur bloc élastique central. Cette structure confère une résistance mécanique supérieure ainsi qu'une ténacité accrue, ce qui les rend particulièrement adaptés aux applications nécessitant des propriétés mécaniques robustes et une bonne capacité de déformation. De plus, les copolymères triblocs permettent une séparation de phase plus efficace, conduisant à des domaines mieux définis et une meilleure stabilité thermodynamique, ce qui améliore les propriétés mécaniques et thermiques des matériaux. La conception des copolymères triblocs est également plus versatile, permettant de moduler les propriétés du matériau final en ajustant les longueurs des blocs rigides et élastiques pour répondre à des besoins spécifiques dans diverses applications industrielles^{29,30}.

I.5. Relations structure/propriétés des TPE

Comme il a été mentionné précédemment, les propriétés d'usage des TPE sont régies par de nombreux paramètres. Concernant les propriétés thermiques, le principal paramètre est la nature des monomères qui constitueront les blocs du TPE. En effet, le choix des monomères détermine directement les températures caractéristiques du TPE et, *in fine*, sa gamme de températures d'utilisation. A titre d'exemple, l'utilisation du polyisoprène comme bloc souple permet d'atteindre une température minimale d'utilisation de l'ordre de -60°C, alors que l'utilisation du polybutadiène permet d'atteindre les -90°C. S'agissant du bloc dur, les températures caractéristiques généralement rencontrées pour les TPE à blocs commerciaux varient entre environ 100°C (Tg du polystyrène) et 140°C (Tf du PP). Néanmoins, une gamme de températures plus large peut être atteinte suivant la nature du monomère utilisé³¹.

Afin d'illustrer l'effet de la nature chimique des monomères sur les propriétés thermiques des TPE, un tableau récapitulatif est présenté ci-dessous (**Tableau I. 2**), dans lequel sont indiquées la nature du bloc dur et du bloc souple, ainsi que les températures caractéristiques de chaque type de TPE, à savoir la température de transition vitreuse (Tg) du bloc souple, et la température de fusion (Tf) et/ou Tg du bloc dur.

Tableau I. 2 : Température de transition vitreuse T_g et température de fusion T_f des blocs souples et durs de différents TPE ³¹

Type d'élastomère thermoplastique	T_g de la phase molle (°C)	T_g ou T_m de la phase dure (°C)
Copolymères blocs PS/élastomère		
S-B-S	-90	95 (T_g)
S-I-S	-60	95 (T_g)
S-EB-S et S-EP-S	-60	95 (T_g) et 165 (T_m)
Copolymères multiblocs		
Polyuréthane/ élastomère	-40 à -60	190 (T_m)
Polyester/ élastomère	-40	185 à 220 (T_m)
Polyamide/ élastomère	-40 à -60	220 à 257 (T_m)
Polyéthylène/poly(α -oléfine)	-50	70 (T_m)
Polyétherimide/polysiloxane	-60	225 (T_g)
Combinaisons bloc dur/élastomère		
Polypropylène/EPDM ou EPR	-50	165 (T_m)
Polypropylène/caoutchouc butyle	-60	165 (T_m)
Polypropylène/caoutchouc naturel	-60	165 (T_m)
Polypropylène/caoutchouc nitrile	-40	165 (T_m)
PVC/caoutchouc nitrile/DOP	-30	80 (T_m)

Du point de vue du comportement mécanique, les paramètres à prendre en compte sont nombreux et interdépendants. Les propriétés mécaniques des TPE dépendent principalement de leur architecture macromoléculaire, notamment de la nature, de la proportion et de la répartition des segments rigides et flexibles qui composent leur structure. En effet, l'équilibre entre ces deux phases joue un rôle déterminant sur le comportement mécanique global du matériau. À cela s'ajoutent également des paramètres structuraux complémentaires tels que la microstructure (à l'échelle locale) ou encore, la taille et la morphologie des domaines. Tous ces facteurs modulent les interactions intermoléculaires ainsi que la mobilité des chaînes polymères au sein du matériau. Comme illustré dans la **Figure I. 14**, les différents types de TPE présentent une large gamme de propriétés mécaniques en termes de résistance à la traction, de module de Young et d'étirabilité. Par exemple, les élastomères thermoplastiques polyuréthanes (TPU) et les polyétheramides (PEA) montrent des résistances mécaniques élevées associées à une elongation modérée, tandis que les élastomères à base de styrène-butadiène-styrène (SBS) ou styrène-isoprène-styrène (SIS) combinent des elongations à la rupture très importantes avec des résistances à la traction intermédiaires. Ces différences s'expliquent principalement par la nature et l'organisation des

domaines rigides et souples dans leur structure, soulignant ainsi l'importance cruciale de la chimie et de l'architecture moléculaire pour ajuster précisément les propriétés finales des TPE.

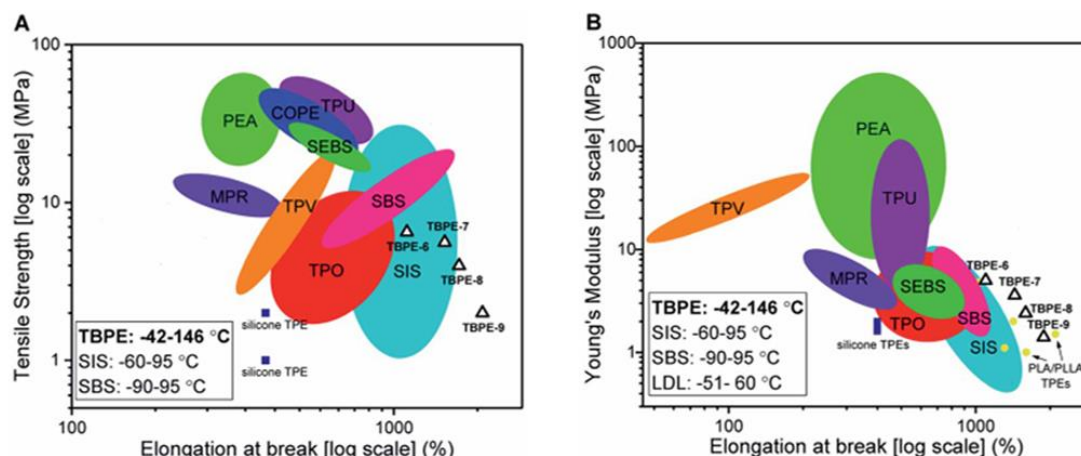


Figure I. 14 : Variation de la résistance à la traction A, et de module de Young B en fonction de l'élongation à la rupture en fonction des différentes familles de TPE ³²

Ainsi, le premier paramètre à prendre en compte est l'architecture macromoléculaire du copolymère et plus particulièrement la fraction volumique de la phase rigide. En effet, comme l'ont montré Holden et al.³³, le comportement mécanique du matériau est directement influencé par la fraction en phase rigide et il est ainsi possible en ajustant cette fraction, comme le montre la **Figure I. 15**, de moduler le comportement mécanique qui sera une combinaison des comportements des polymères « parents ». Plus la teneur en styrène (bloc dur) est élevée, plus la rigidité du matériau augmente. En revanche, une faible fraction de styrène confère au matériau un allongement plus important avant rupture, ce qui indique un comportement plus élastique.

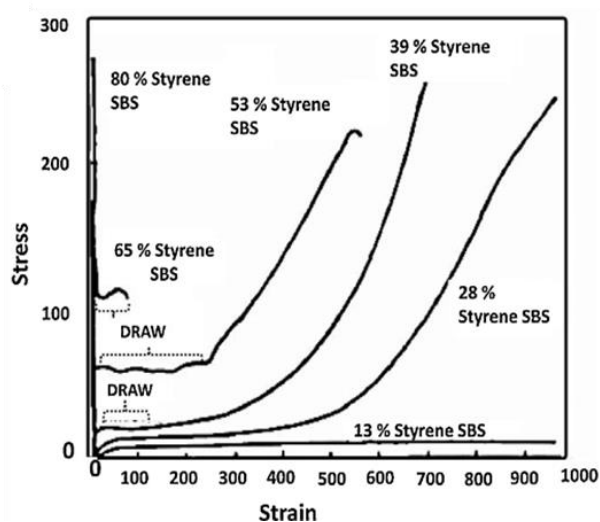


Figure I. 15 : Courbes contrainte-déformation en traction uniaxiale pour des polymères SBS avec différentes teneurs en styrène ³³

Les propriétés mécaniques finales du matériau sont déterminées naturellement par la nature chimique des différents blocs mais également par l'architecture macromoléculaire comme le montre la **Figure I. 16**, qui présente le comportement mécanique en traction uniaxiale de deux copolymères de type poly(éthylène-propylène) d'architectures distinctes : l'un à architecture étoile à six bras $(C-EP)_6$ et l'autre à architecture linéaire $(C-EP)_2$. Il apparaît ici que, même si le comportement mécanique est comparable aux faibles déformations, une architecture en étoile favorise une résistance à l'étirage au détriment de l'étirabilité. Ces deux polymères affichent des courbes contrainte-déformation nettement différentes à forte déformation, soulignant l'effet direct de l'architecture sur leur capacité de recouvrance après sollicitation mécanique qui n'est pas la même pour les deux polymères, la structure en étoile présente une recouvrance plus importante que la structure linéaire.

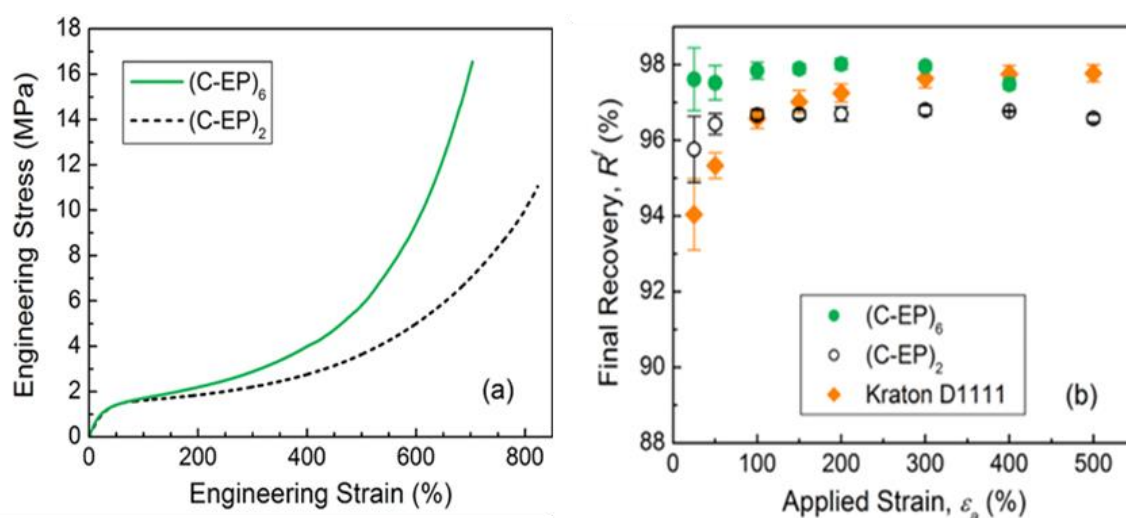


Figure I. 16 : Influence de l'architecture macromoléculaire sur (a) le comportement mécanique en traction uniaxiale et (b) la capacité de recouvrance (5 minutes après que la contrainte ait été supprimée) de 2 TPE présentant une structure macromoléculaire en étoile $(C-EP)_6$ et linéaire $(C-EP)_2$.³⁴

De plus, le comportement mécanique obtenu n'est pas « simplement » fonction de la fraction volumique de phase rigide mais il est également gouverné par la nanostructure du matériau. Comme discuté précédemment, celle-ci est gouvernée par la fraction volumique de la phase rigide, la longueur des chaînes et le paramètre d'interaction χ_{AB} , mais, comme l'ont montré Huy et *al.*³⁵, cette nanostructuration dépend aussi de l'interface entre la phase souple et la phase rigide du copolymère. En effet comme le montre la **Figure I. 17**, pour une même fraction de segment rigide, un copolymère tribloc SBS pourra présenter une nanostructure de type cylindrique ou lamellaire suivant que l'interface soit nette et bien définie ou plutôt diffuse. En raison de leur morphologie différente, les trois matériaux affichent des courbes contrainte-déformation nettement distinctes.

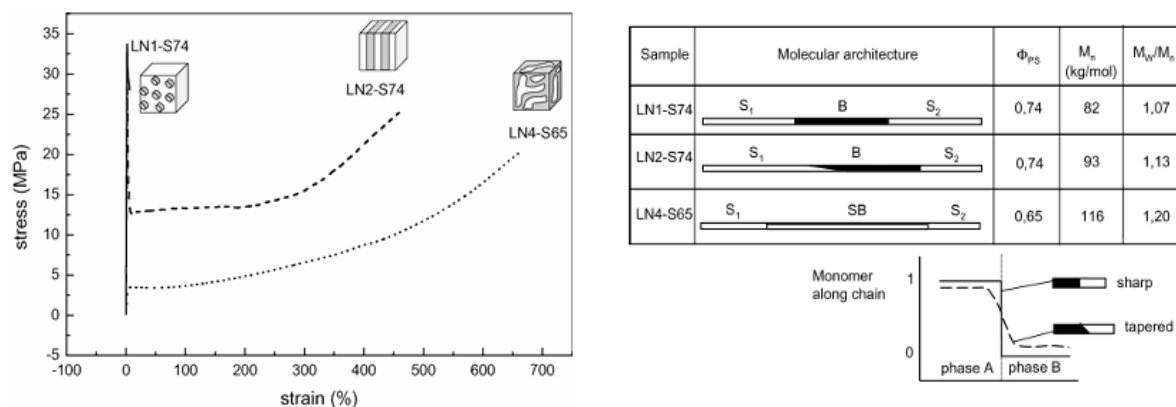


Figure I. 17 : Influence de la structure interfaciale sur la morphologie et le comportement à la déformation des copolymères à blocs SBS³⁵

La « nature » ou « qualité » de cette interface dépend directement de la méthode de polymérisation utilisée qui gouverne la dispersité et l'homogénéité des blocs formés. A titre d'exemple, Tong et ses collaborateurs³⁶ ont montré qu'un même copolymère tribloc poly(méthacrylate de méthyle)-*b*-poly(n-acrylate de n-butyle)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) (MnBM) (en termes de fraction de phase rigide et masse molaire) synthétisé par polymérisation anionique (LAP) ou par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) présentera une nanostructuration différente et par conséquent un comportement mécanique différent du fait d'une interface différente entre domaines souples et rigides. En particulier, le polymère synthétisé par LAP, qui permet un meilleur contrôle de la dispersité des blocs ($\mathcal{D} < 1,1$) permet d'avoir une interface mieux définie et plus homogène qui confère au matériau un caractère de TPE alors que la polymérisation par ATRP mène à des blocs de tailles moins bien définis et un matériau qui ne présente pas ce comportement de TPE (Figure I. 18).

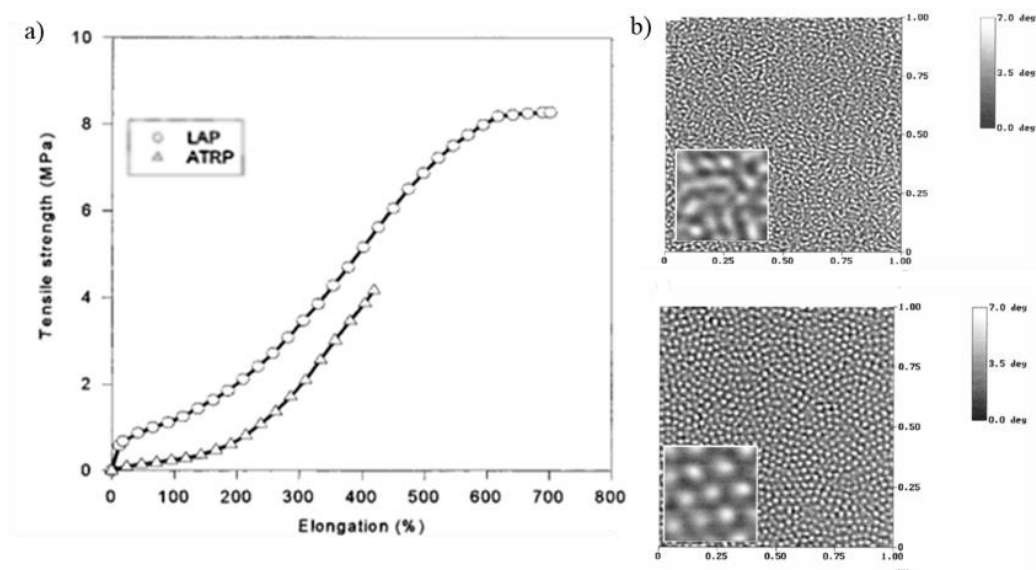


Figure I. 18 : a) Effet de la méthode de polymérisation LAP ou ATRP sur les propriétés mécaniques (courbe résistance à la traction en fonction de l'élongation) et b) morphologie des triblocs : AFM du MnBM synthétisé par polymérisation anionique et par polymérisation radicalaire³⁶

En résumé, il apparaît que de nombreux paramètres conditionnent le comportement mécanique des copolymères à blocs. Tout d'abord, la fraction volumique de la phase rigide est le premier paramètre à prendre en compte. Pour obtenir un TPE, celle-ci doit être de l'ordre de 20% à 50%³⁷. S'agissant de la nanostructuration, l'état de l'art montre qu'en général la morphologie lamellaire est la plus favorable pour obtenir un comportement de TPE. Enfin, un contrôle de la taille des blocs est également un paramètre clé tant du point de vue des propriétés que de celui de la morphologie.

Les TPE que l'on pourra qualifier de « première génération » sont principalement constitués de blocs rigides et souples formés d'homopolymères. Ainsi, pour ce type de TPE, les principaux paramètres permettant de moduler les propriétés mécaniques et d'ajuster les structures formées sont la taille, la nature et les fractions volumiques des blocs polymères individuels. Malgré cette limitation, une variété de microstructures peut être obtenue en ajustant ces dimensions, ce qui confère déjà à ces matériaux des performances mécaniques intéressantes. Cependant, l'utilisation d'homopolymères dans les blocs respectifs réduit la diversité structurelle accessible, limitant ainsi la possibilité de concevoir des matériaux aux propriétés ajustables et adaptables. Cette contrainte restreint le développement de TPE adaptés à des applications nécessitant des fonctionnalités hautement personnalisées. Afin de surmonter les limitations des TPE de première génération, des recherches récentes^{32,38,39}, ont ciblé le développement d'une nouvelle génération de TPE offrant des propriétés contrôlables de manière plus précise. Une approche émergente consiste ainsi à ajuster la microstructure en remplaçant les homopolymères par des copolymères statistiques^{37,40}. Bien que cette stratégie permette un contrôle plus fin des propriétés et des microstructures, la synthèse contrôlée de tels copolymères reste un défi majeur. De plus, cette approche n'offre pas une modification dynamique des TPE, limitant leurs utilisations dans des applications nécessitant des matériaux fonctionnels et réactifs.

Ainsi, une contrainte majeure dans le domaine des TPE actuels réside dans le fait que leurs propriétés sont intrinsèquement liées à la structure macromoléculaire obtenue au cours de la synthèse. Cela entraîne deux limitations principales : les performances des TPE dépendent étroitement du degré de maîtrise des procédés de synthèse et les propriétés des matériaux sont figées et peuvent manquer d'adaptabilité pour répondre à des exigences changeantes. Ainsi, pour mieux comprendre et surmonter ces limitations, il est essentiel d'examiner en détail les différentes stratégies et méthodologies de synthèse des copolymères à blocs, puisque c'est à ce stade que se déterminent l'architecture moléculaire, la microstructuration et, au final, les performances des TPE.

II. Synthèse de copolymères à blocs

II.1. Stratégies classiques de préparation des copolymères triblocs ABA

Les différentes études sur les élastomères thermoplastiques, et plus particulièrement des TPE constitués de copolymères à blocs ont mis en évidence que leurs propriétés mécaniques et thermiques sont liées à l'architecture moléculaire des chaînes et à la microstructuration résultante^{37,41}. Dans ce contexte, la maîtrise des procédés de synthèse apparaît comme une approche essentielle permettant d'ajuster la taille et l'organisation des domaines, de contrôler la séparation de phase et, par conséquent, d'optimiser les propriétés des matériaux.

La préparation des copolymères à blocs repose sur deux aspects principaux. Le premier concerne le mécanisme de polymérisation mis en œuvre (anionique, cationique, radicalaire, etc.). Le second concerne la stratégie d'assemblage des blocs, définie par le mode d'introduction des monomères et la manière dont s'assemblent les chaînes polymères, et qui joue un rôle essentiel dans l'architecture finale des copolymères. Dans ce cadre, plusieurs méthodologies de synthèse ont été développées et largement étudiées pour la préparation des copolymères triblocs de type ABA. Trois approches classiques sont particulièrement décrites : (a) l'addition séquentielle des monomères A et B, (b) le couplage de copolymères diblocs A-B à l'aide d'un agent difonctionnel, et (c) l'utilisation d'un amorceur difonctionnel (**Figure I. 19**)⁴².

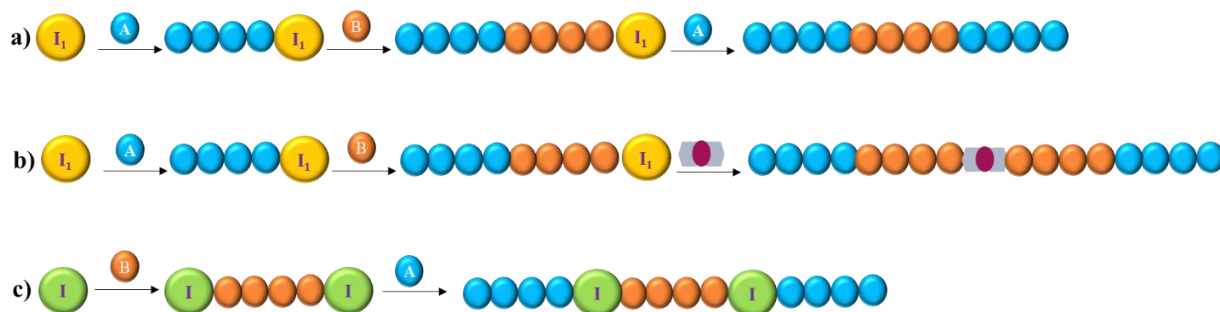


Figure I. 19 : Représentation schématique des différentes méthodologies de synthèse des copolymères triblocs ABA : a) addition séquentielle des monomères A et B, b) couplage de copolymères diblocs A-B à l'aide d'un agent difonctionnel et c) utilisation d'un amorceur difonctionnel

La première approche pour obtenir des copolymères triblocs ABA repose sur une addition séquentielle des monomères (**Figure I. 19 a**). Le premier monomère A est introduit et entièrement consommé, formant ainsi le premier bloc (A), suivi de la polymérisation du second monomère B pour former un diblocs AB. Une fois ce dernier épuisé, une nouvelle quantité du premier monomère A est ajoutée pour former la structure ABA. Cependant, cette méthode présente plusieurs limitations. D'une part, la présence d'impuretés dans le système peut entraîner une terminaison des chaînes, générant ainsi des homopolymères A ou des copolymères diblocs AB indésirables ce qui exige des purifications des différents copolymères obtenus. D'autre part, la réactivité des extrémités actives des chaînes peut varier selon les monomères, ce qui limite la possibilité de polymériser à nouveau le premier monomère⁴³. Un

exemple typique de cette stratégie est fourni par la synthèse anionique séquentielle de triblocs de type SBS, (polystyrène-polybutadiène-polystyrène) (**Schéma I. 1**) largement décrite dans la littérature, où l'addition successive du styrène puis de butadiène, suivie d'un second apport de styrène⁴⁴, conduit à des triblocs à architecture contrôlée dont les masses molaires et les microstructures peuvent être finement ajustées.

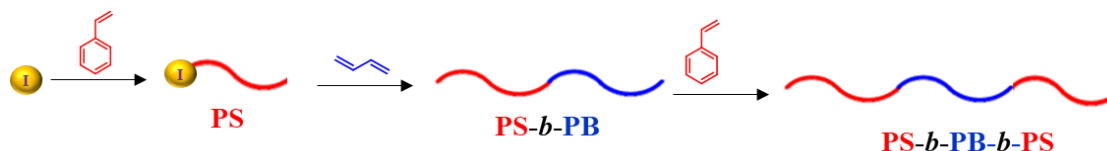


Schéma I. 1 : Stratégie de synthèse du tribloc SBS obtenu par la méthode des ajouts séquentiels des monomères ⁴⁴

La deuxième approche (**Figure I. 19 b**) consiste à synthétiser d'abord un dibloc AB par addition séquentielle des monomères A et B, puis à former un tribloc ABA en utilisant un agent de couplage difonctionnel capable de lier les extrémités actives des chaînes. Cette méthode est souvent utilisée pour produire des élastomères thermoplastiques (TPE) bien connus, comme le poly(styrène-*b*-isoprène-*b*-styrène) (PS-PI-PS) (**Schéma I. 2**)⁴⁵ ou le poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-styrène) (PS-PB-PS)⁴⁶. Cependant, cette méthode présente également des limitations. La réactivité des extrémités des chaînes peut être faible pour certains polymères, ce qui rend la réaction de couplage moins efficace. De plus, la stœchiométrie de la réaction est difficilement contrôlable et le couplage complet n'est pas garanti ce qui peut entraîner des réactions incomplètes, laissant un mélange de diblocs AB non couplés et de tribloc ABA dans le produit final.

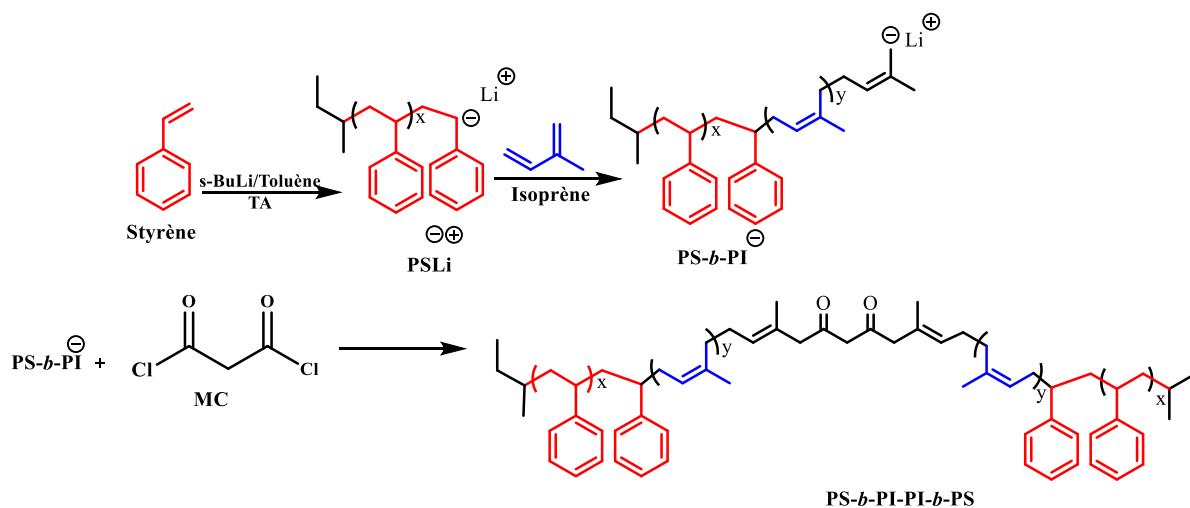


Schéma I. 2 : Synthèse du tribloc PS-*b*-PI-PI-*b*-PS par couplage difonctionnel ⁴⁵

Enfin, une troisième approche repose sur l'utilisation d'un amorceur difonctionnel capable d'amorcer la polymérisation à ses deux extrémités (**Figure I. 19 c**). Cette méthode implique tout d'abord la synthèse du bloc central B téléchélique, suivie de l'ajout d'un second monomère A pour former les blocs

Aux extrémités. Cette approche est particulièrement efficace pour la synthèse de triblocs symétriques, tels que le poly(styrène-*b*-isoprène-*b*-styrène) (PS-PI-PS) et le poly(styrène-*b*-butadiène-*b*-styrène) (PS-PB-PS) et peut également être utilisée pour synthétiser des TPE avec des blocs rigides méthacryliques⁴⁷. Toutefois, elle exige une haute pureté des réactifs (monomères, amorceurs et solvants) pour garantir une réaction optimale. L'amorceur difonctionnel doit amorcer la polymérisation des deux côtés avec une même vitesse, ce peut aussi être une limite de cette stratégie. Cette polymérisation est polyvalente, elle n'implique que quelques étapes. Un exemple représentatif est la synthèse du tribloc PMMA-*b*-PCL-*b*-PMMA, obtenu à partir d'un amorceur difonctionnel (**Schéma I. 3**), illustrant la faisabilité de cette approche. Dans un premier temps, la HO-PCL-OH a été obtenue à partir de l' ϵ -caprolactone par polymérisation par ouverture de cycle en présence du catalyseur $\text{Ln}(\text{BH}_4)_3(\text{THF})_3$. Les fonctions hydroxyles terminales sont ensuite estérifiées à l'aide de bromure de 2-bromoisobutyryle afin d'obtenir la Br-PCL-Br. Ce bromopolyester est finalement utilisé comme macro-amorceur pour polymériser par ATRP le méthacrylate de méthyle (MMA) pour obtenir le tribloc PMMA-*b*-PCL-*b*-PMMA.

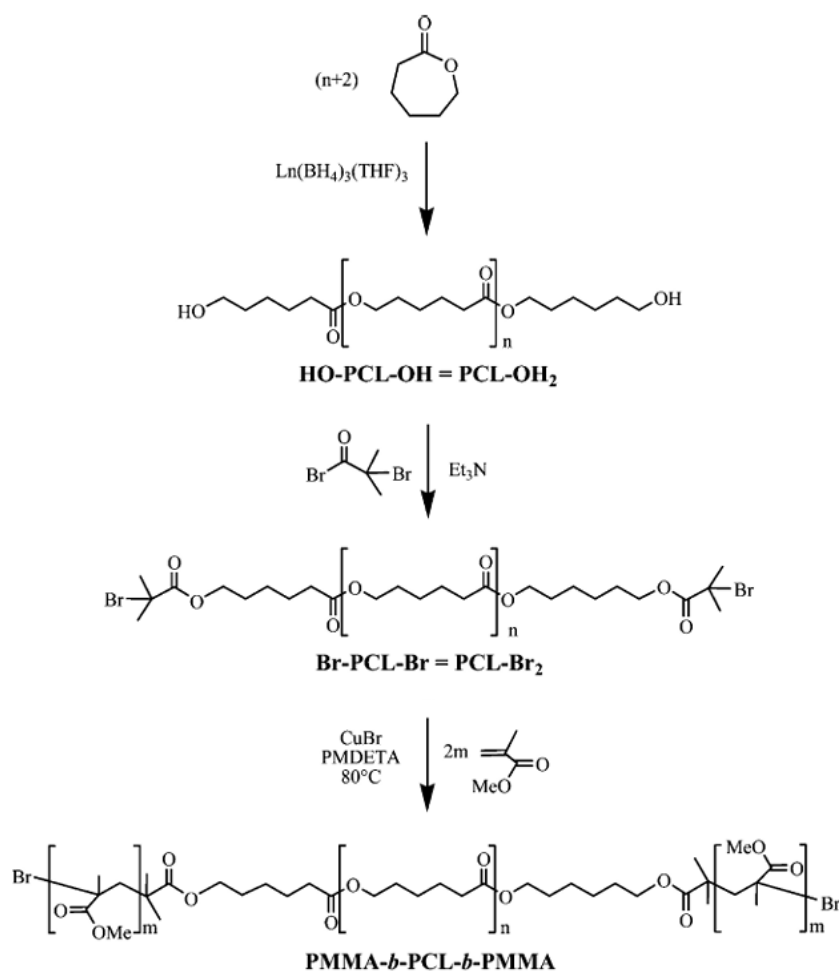


Schéma I. 3 : Synthèse du copolymère tribloc PMMA-*b*-PCL-*b*-PMMA par la stratégie de l'amorceur difonctionnel⁴⁸

Ces trois stratégies de synthèse présentées ont permis de produire des copolymères triblocs ABA, elles reposent sur la formation de liaisons covalentes non réversibles entre les blocs. Ces approches confèrent aux triblocs une grande stabilité structurale et mécanique, ce qui explique leur succès industriel dans des matériaux TPE tels que les poly(styrène-*b*-diène-*b*-styrène). Toutefois, leur caractère permanent constitue également une limite, car l'architecture obtenue reste figée et ne peut être modulée ni réorganisée une fois le polymère formé. Toutes ces techniques de copolymérisation séquentielle reposent sur l'utilisation des liaisons covalentes irréversibles entre les différents blocs et présentent des limites dans le choix des monomères ou l'ordre séquentiel des blocs.

Dans un contexte de demande croissante de matériaux fonctionnels aux propriétés adaptatives, des travaux plus récents ont exploré l'utilisation de liaisons covalentes réversibles afin de moduler les propriétés finales des matériaux. Ces jonctions dynamiques, basées par exemple sur les réactions de Diels-Alder/rétro-Diels-Alder, les liaisons disulfures ou les liaisons imines, permettent d'introduire une adaptabilité fonctionnelle tout en conservant la solidité des liaisons covalentes. Elles ouvrent ainsi la voie à des matériaux dotés de propriétés inédites telles que la réparabilité, la recyclabilité ou la sensibilité à des stimuli externes (température, pH, lumière...). Toutefois, leur mise en œuvre reste contrainte par la nécessité de conditions spécifiques et par des cinétiques de réversibilité parfois limitées⁴⁹. Enfin, une évolution majeure consiste à substituer les jonctions covalentes par des interactions non covalentes réversibles, en combinant la chimie des polymères et la chimie supramoléculaire. Dans ce cas, l'assemblage des blocs repose sur des interactions faibles mais dynamiques. Ces interactions, bien que moins robustes individuellement que des liaisons covalentes, offrent une réversibilité rapide, une auto-organisation spontanée et une réponse directe aux stimuli externes, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour concevoir des matériaux polymères intelligents, adaptatifs et fonctionnels⁵⁰.

II.2. Jonctions non covalentes réversibles : La Chimie Supramoléculaire

Parmi les premières contributions notables à la chimie supramoléculaire figure la publication de Pedersen en 1967 dans le *Journal of the American Chemical Society*⁵¹. Peu après, les travaux de Cram et de Lehn ont marqué un tournant décisif et ont jeté les bases de ce nouveau domaine. La chimie supramoléculaire a rapidement suscité un succès mondial au sein de la communauté scientifique. Lors de son discours de réception du prix Nobel de Chimie en 1987, le Pr. Lehn a défini la chimie supramoléculaire comme « une chimie au-delà de la molécule, portant sur des entités organisées de complexité supérieure résultant de l'association de deux ou plusieurs espèces chimiques maintenues ensemble par des forces intermoléculaires ». En revanche, il accorde à la chimie supramoléculaire une dimension supplémentaire, celle de l'organisation complexe entre les molécules, dépassant la « simplicité » des systèmes purement covalents. Depuis lors, la chimie supramoléculaire a suscité un intérêt croissant et s'est développée en un domaine de recherche important, large et actif.

La chimie supramoléculaire a profondément transformé la conception des matériaux en mettant en avant l'idée que l'assemblage des entités peut reposer non seulement sur des liaisons covalentes permanentes, mais aussi sur des interactions non covalentes dynamiques et réversibles. Ces interactions, notamment les liaisons Hydrogène, les interactions électrostatiques, les coordinations métal-ligand ou encore les associations hôte-invité (**Figure I. 20**), sont individuellement plus faibles que les liaisons covalentes et possèdent des énergies de liaison significativement inférieures (1 à 400 kJ.mol⁻¹) à celles des liaisons covalentes (150 à 1000 kJ.mol⁻¹) (**Tableau I. 3**)⁵², mais leur multiplication et leur organisation collective leur confèrent une stabilité remarquable associée à une grande réversibilité.

Tableau I. 3 : Interaction non covalente et covalente ainsi que leurs énergies de liaisons correspondantes

Interaction	Energie de Liaison (KJ/mol)
Interaction de Van der Waals	1-5
Interactions π - π	7-20
Liaison hydrogène	10-20
Liaison hydrophobe	12-15
Liaison ionique	12-20
Liaison métal-ligand	50-400
Liaison covalente	150-1000

La chimie supramoléculaire offre un cadre unique pour concevoir des polymères adaptatifs capables d'évoluer en fonction de leur environnement. Grâce à la réversibilité des interactions non covalentes, ces systèmes présentent des propriétés remarquables telles que l'auto-assemblage et le désassemblage contrôlé, l'adaptabilité à divers stimuli externes (pH, température, lumière, force ionique) ou encore l'auto-cicatrisation par reformation spontanée des liaisons rompues. Ces caractéristiques ouvrent la voie à une nouvelle génération de matériaux polymères dits intelligents et multifonctionnels : gels et réseaux supramoléculaires pour la biomédecine ou les matériaux auto-réparants, nanostructures hiérarchiques (micelles, vésicules, fibres) pour la libération contrôlée de principes actifs, ainsi que des systèmes avancés intégrés en opto-électronique, catalyse, capteurs chimiques ou revêtements réversibles. En s'appuyant sur ces principes, la chimie supramoléculaire s'impose aujourd'hui comme une approche incontournable pour développer des polymères innovants, recyclables et responsifs, adaptés aux défis de la santé, de l'énergie et de la technologie avancée⁵⁰.

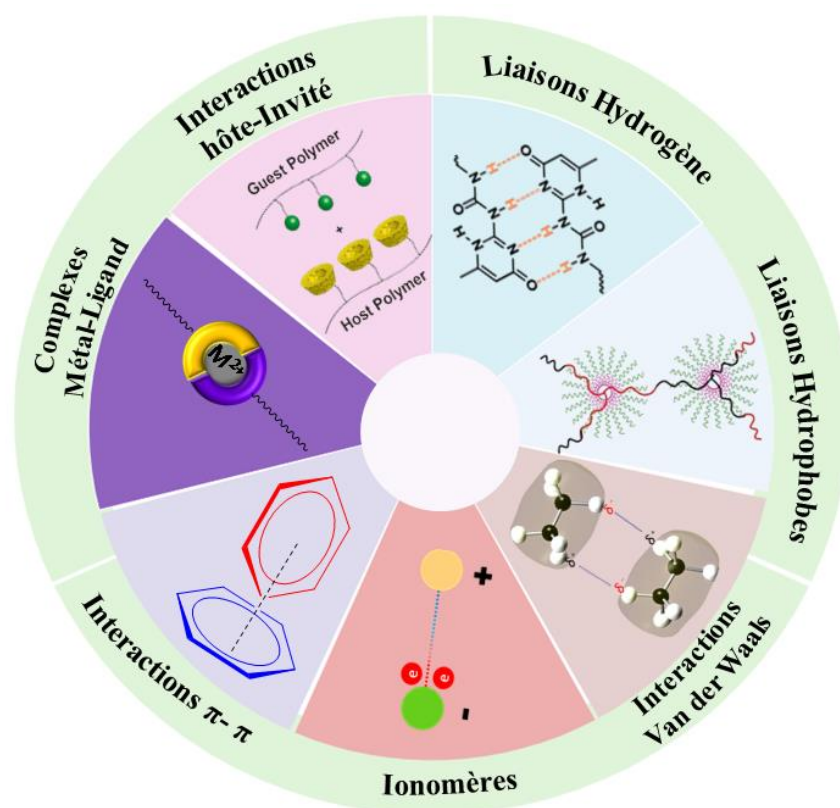


Figure I. 20 : Interactions supramoléculaires dynamiques non covalentes

Ainsi, après avoir présenté les principes généraux et les larges champs d'application de la chimie supramoléculaire, nous nous intéresserons dans la partie suivante à son rôle dans l'assemblage des copolymères à blocs, où ces interactions dynamiques ouvrent la voie à de nouvelles architectures polymères fonctionnelles. Nous détaillerons plus particulièrement trois types d'interactions : les interactions π - π , les liaisons Hydrogène et les complexes métal-ligand car elles représentent aujourd'hui les approches les plus largement exploitées dans le domaine de l'assemblage supramoléculaire de blocs polymères. Une attention particulière sera portée aux complexes métal-ligand (MLC), qui constituent la stratégie clé adoptée dans ce projet pour assurer une meilleure sélectivité et un contrôle accru dans l'organisation des copolymères à blocs.

II.2.1. Les interactions π - π stacking

Les interactions de type π - π , issues de l'empilement de systèmes aromatiques conjugués, jouent un rôle fondamental en chimie supramoléculaire et en science des polymères. Elles résultent de l'attraction entre nuages électroniques délocalisés des cycles aromatiques et se traduisent par des énergies de liaison modérées (généralement 7 à 20 kJ·mol⁻¹), suffisamment faibles pour rester réversibles, mais assez fortes pour stabiliser des architectures ordonnées. Exploitées dans de nombreux systèmes biologiques ou dans les matériaux organiques conducteurs, elles constituent un outil puissant pour orienter l'auto-assemblage et conférer aux polymères des propriétés dynamiques et adaptatives.

Lamers et *al.*⁵³ ont démontré que des polymères fonctionnalisés par des unités NDI (naphtalène diimide, accepteur d'électrons) et pyrène (donneur d'électrons), reliées par des segments souples d'oligodiméthylsiloxane, peuvent s'auto-assembler en structures lamellaires ordonnées (**Figure I. 21**). La synthèse de ces molécules blocs a reposé sur la fonctionnalisation contrôlée de chaque extrémité de la chaîne siloxane par des unités aromatiques rigides : d'un côté un motif NDI, de l'autre un pyrène, permettant ainsi d'introduire simultanément un accepteur et un donneur π -conjugué. Ces segments, combinant une partie souple d'oligodiméthylsiloxane et des extrémités aromatiques planes, favorisent la ségrégation de phase et l'auto-organisation. Grâce à l'empilement π - π spécifique entre les NDI et le pyrène, les molécules forment des dimères cristallins qui s'organisent en couches nanostructurées stables. Les auteurs ont en outre montré que ces architectures lamellaires présentent une remarquable robustesse mécanique, capables de résister à des pressions extrêmes allant jusqu'à 6 GPa sans perte d'ordre structural.

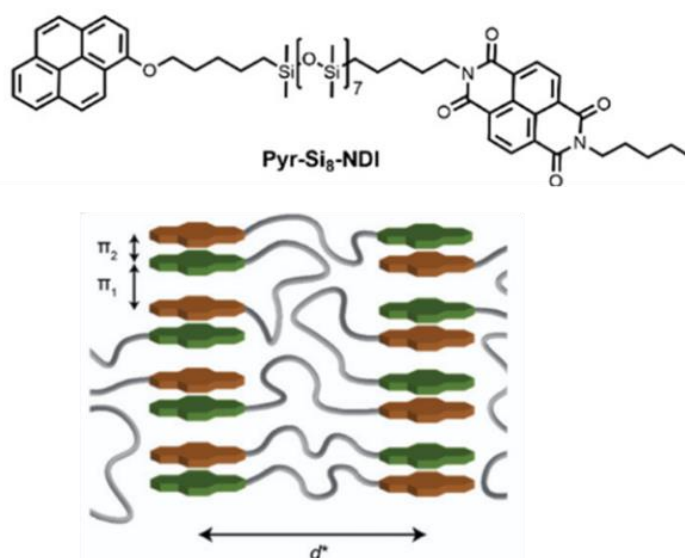


Figure I. 21 : Polymères à base de pyrène (rouge) et de naphtalène diimide (vert) reliés par des segments souples d'oligodiméthylsiloxane (gris), assemblés en couches lamellaires stables via des interactions π - π complémentaires⁵³

Un autre exemple représentatif de l'utilisation des interactions π - π dans la conception de matériaux polymères réversibles est fourni par les travaux de Burattini et *al.*⁵⁴. Dans cette étude, deux copolymères complémentaires ont été synthétisés : d'une part, un copolyimide fonctionnalisé par des unités NDI, (copolymère 1), déficitaires en électrons, et d'autre part, un polyamide à extrémité pyrényle obtenu par fonctionnalisation terminale avec un groupement pyrène, agissant comme donneur électronique (copolymère 2). Cette complémentarité électronique favorise la création de jonctions supramoléculaires dynamiques (par empilements π - π), conférant au matériau des propriétés remarquables d'auto-organisation et d'adaptabilité (**Figure I. 22**).

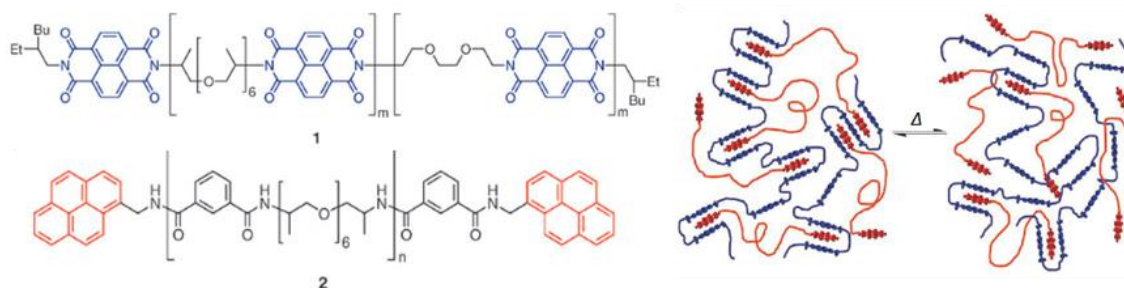


Figure I. 22 : Assemblage supramoléculaire réversible basé sur les interactions π - π entre un copolymère copolyimides accepteur NDI (bleu) et un copolymère polyamide donneur pyrène (rouge) ⁵⁴

Grâce à ce réseau supramoléculaire il est possible d'obtenir des polymères auto-cicatrisants, comme le montre l'exemple présenté dans ce travail où un film de polymère est réparé suite à une chauffe à 80 °C de la zone endommagée. Lors de ce chauffage, les interactions π - π sont dissociées, entraînant la destruction du réseau supramoléculaire et permettant ensuite la cicatrisation de la fracture. Une récupération complète du module en traction a été observée, et le cycle de réparation a pu être répété plusieurs fois⁵⁴.

II.2.2. Les interactions par liaisons Hydrogène

Les liaisons Hydrogène jouent un rôle essentiel dans divers processus biologiques tels que l'appariement des bases nucléiques dans l'ADN, les interactions ligand-récepteur, la catalyse enzymatique et le repliement des protéines. Ces interactions particulières, de nature électrostatique, s'établissent entre un proton lié à un atome très électronégatif (comme l'oxygène ou l'azote) et un atome possédant un doublet électronique non liant. De plus, en raison de leur caractère réversible et modulable, les liaisons Hydrogène sont devenues les interactions non covalentes les plus fréquemment exploitées dans la synthèse de polymères supramoléculaires et de réseaux polymères réticulés^{55,56}. Cette polyvalence permet de concevoir une grande diversité de structures en ajustant précisément les propriétés de l'assemblage selon la nature chimique des sites et le nombre de liaisons Hydrogène impliquées.

Bhaumik et *al.*⁵⁷ ont rapporté la conception de copolymères séquencés supramoléculaires PS-*b*-PI (**Figure I. 23**) grâce à des interactions non covalentes réversibles entre un polystyrène fonctionnalisé par une diaminotriazine (PS-DAT) et un polyisoprène terminé par une thymine (PI-Thy). L'interaction complémentaire DAT/Thy favorise une séparation de microphases entre les 2 blocs incompatibles, démontrant que les liaisons Hydrogène peuvent aboutir efficacement à une auto-organisation des copolymères.

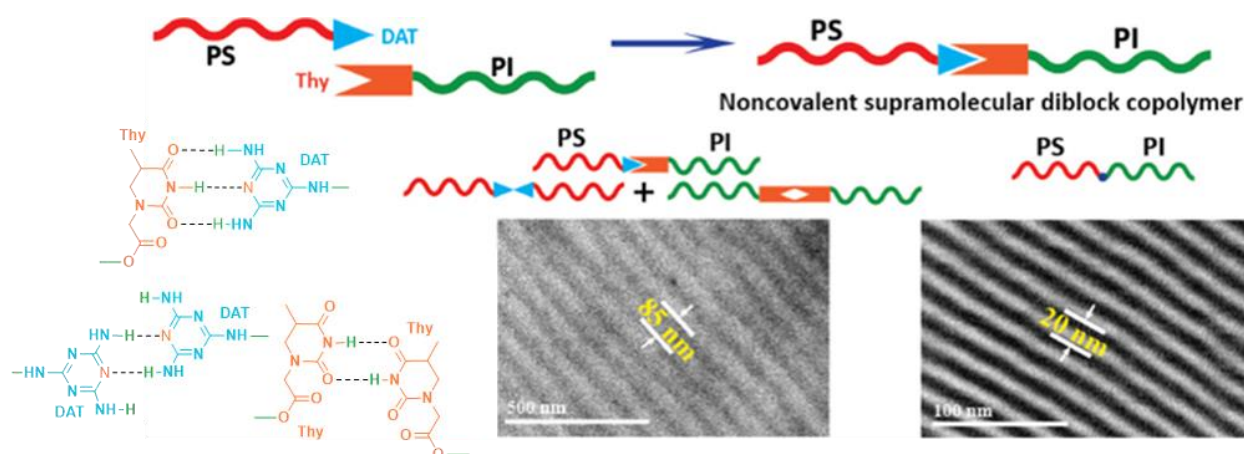


Figure 1. 23: Représentation schématique de la formation d'un copolymère séquencé supramoléculaire PS-b-PI par liaisons Hydrogène réversibles entre un polystyrène fonctionnalisé par une diaminotriazine (PS-DAT) et un polyisoprène fonctionnalisé par une thymine (PI-Thy) ⁵⁷

Pour comparaison, les auteurs ont également synthétisé des analogues liés de manière covalente, permettant d'évaluer les différences structurales et morphologiques entre les deux approches. Les analyses structurales et morphologiques ont révélé que les copolymères supramoléculaires présentaient une organisation microphasée distincte de celle de leurs homologues covalents, avec notamment des variations d'espacement interdomaines et de morphologie. Ce travail illustre ainsi le rôle central que peuvent jouer des liaisons Hydrogène réversibles dans la formation de réseaux polymères dynamiques et leur potentiel pour ajuster finement les propriétés structurales et fonctionnelles des copolymères.

II.2.3. Les complexes métal-ligand MLC

Les complexes métal-supramoléculaires sont largement utilisés pour concevoir des polymères supramoléculaires linéaires, des réseaux et des gels, recyclables et réparables, en raison de leur grande versatilité et de la diversité des ligands disponibles. Ce système offre une vaste gamme d'énergies de liaison, allant de quelques kJ/mol à plusieurs centaines de kJ/mol, se rapprochant ainsi de l'énergie des liaisons covalentes. En outre, la possibilité de moduler la dynamique et la force des liaisons est une caractéristique importante. En utilisant un seul type de ligand, l'incorporation de différents métaux permet de modifier considérablement les propriétés des MLC. De plus, un même métal peut se lier à deux ligands différents pour former des complexes hétéroleptiques, augmentant encore la polyvalence du système. Une variété de ligands a été développée, quelques exemples des ligands les plus fréquents dans le domaine des polymères sont présentés dans le **Schéma I. 4**.

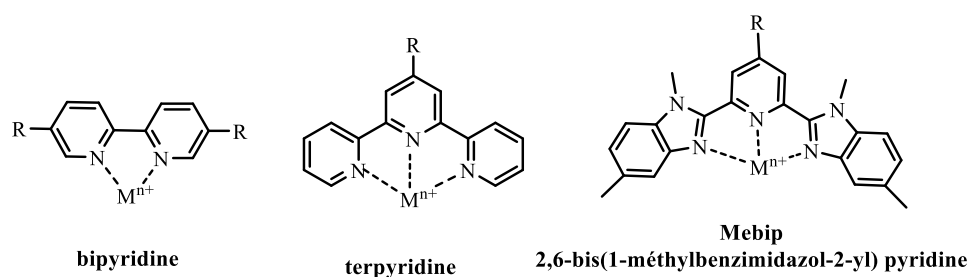


Schéma I. 4 : Quelques exemples des ligands développés : bipyridine (bpy), terpyridine (tpy), Mebip : 2,6-bis(1-méthylbenzimidazol-2-yl) pyridine

Parmi les ligands utilisés, les bipyridines (bpy) et terpyridines (tpy) sont particulièrement étudiés en raison de leur capacité à former des complexes chélatants avec des ions métalliques de transition. Schubert et ses collaborateurs⁵⁸ ont ainsi développé une approche pour élaborer des copolymères à blocs supramoléculaires PEO-[Ru(tpy)₂]-PS à partir des homopolymères PEO-tpy et PS-tpy.

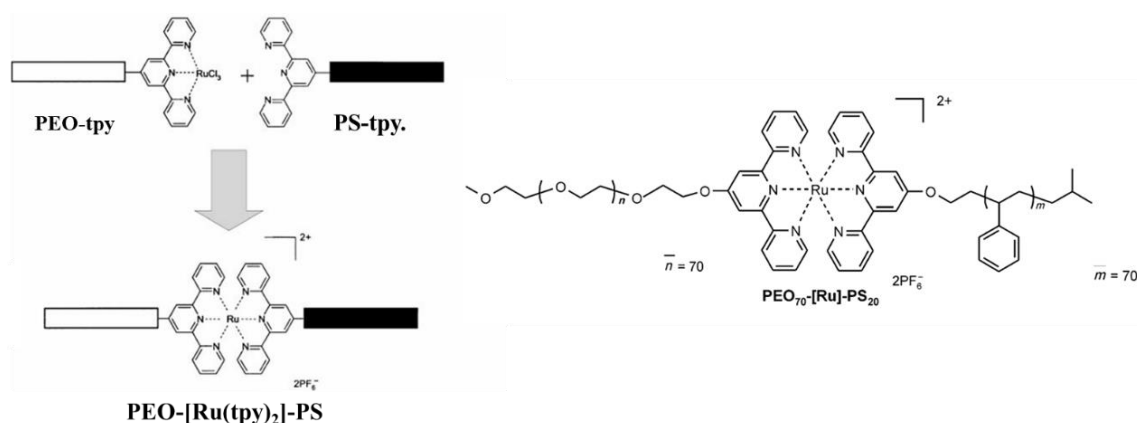


Schéma I. 5 : Exemples des copolymères supramoléculaires diblocs PEO-[Ru]-PS⁵⁸

Au-delà des systèmes à base de terpyridine, d'autres complexes métal-ligand ont été exploités pour synthétiser des polymères supramoléculaires. L'équipe de Burnworth⁵⁹ a ainsi synthétisé des copolymères téléchéliques poly(éthylène-co-butylène) (PEB) porteurs de motifs Mebip en extrémité de chaîne. L'ajout d'un sel de Zinc (Zn(NTf₂)₂) conduit à la formation d'un polymère supramoléculaire (**Schéma I. 6**) avec des propriétés d'autoréparation.

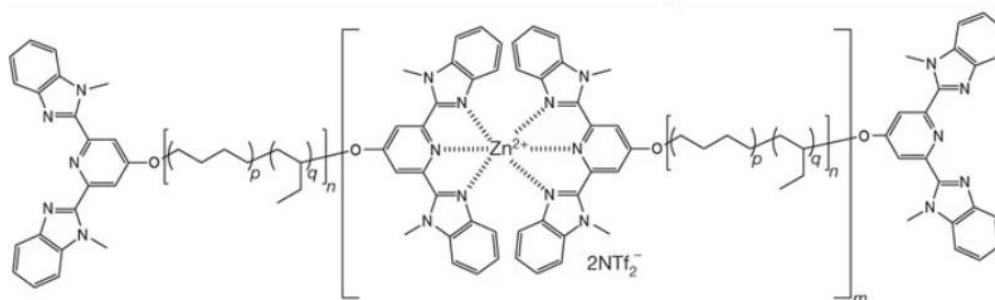


Schéma I. 6 : Polymère métallo-supramoléculaire à base de poly(éthylène-co-butylène) porteur du ligand 2,6-bis(1'-méthylbenzimidazolyl)pyridine (Mebip) en présence de Zn(NTf₂)₂⁵⁹

Comparés aux copolymères diblocs ou triblocs classiques, les copolymères métallo-supramoléculaires présentent plusieurs avantages significatifs. Ils offrent notamment une grande flexibilité dans le choix et la combinaison des blocs polymères, indépendamment de leurs structures chimiques, permettant ainsi de préparer des matériaux qui seraient difficilement accessibles par les techniques de polymérisation conventionnelles. De plus, ces copolymères se distinguent par une stabilité dynamique conférée à la robustesse des complexes métal-ligand tout en conservant la possibilité de dissociation réversible qui constitue un autre avantage majeur, permettant le développement de « matériaux intelligents » dont les propriétés peuvent être modulées et ajustées.

Au-delà de la dynamique et la versatilité offerte par la chimie supramoléculaire, il est possible d'en renforcer les propriétés des copolymères métallo-supramoléculaires grâce à l'introduction de liaisons covalentes réversibles. En combinant les avantages de l'assemblage des MLC avec la robustesse mécanique apportée par des liaisons covalentes réversibles, il devient possible de concevoir des matériaux à la fois performants, à propriétés adaptables et recyclables.

III. Réticulation covalente réversible

La réticulation covalente réversible est une stratégie clé pour concevoir des matériaux polymères innovants. Ces liaisons permettent aux polymères de présenter des propriétés uniques, telles que la réparation, la recyclabilité et l'adaptabilité à des conditions environnementales changeantes. Contrairement aux réticulations covalentes classiques, les liaisons covalentes réversibles peuvent se former et se rompre sous l'effet de stimuli externes (chaleur, lumière, pH, etc.), offrant une grande modularité aux matériaux. Ces liaisons permettent aux polymères réticulés de maintenir leur intégrité structurelle tout en ayant la capacité de se réparer ou de se reconfigurer. Parmi les systèmes basés sur la réticulation covalente réversible les plus répandus, on trouve la réaction de Diels-Alder entre un furane et un maléimide, la chimie des disulfures, de la coumarine, des esters boroniques, des anthracènes ainsi que des imines (**Figure I. 24**).

Dans cette partie, parmi les différents systèmes de réticulation covalente réversible, nous détaillerons plus particulièrement la réaction de Diels-Alder ainsi que la réticulation réversible photo-induite, car ce sont ces deux réactions qui interviennent spécifiquement dans notre projet.

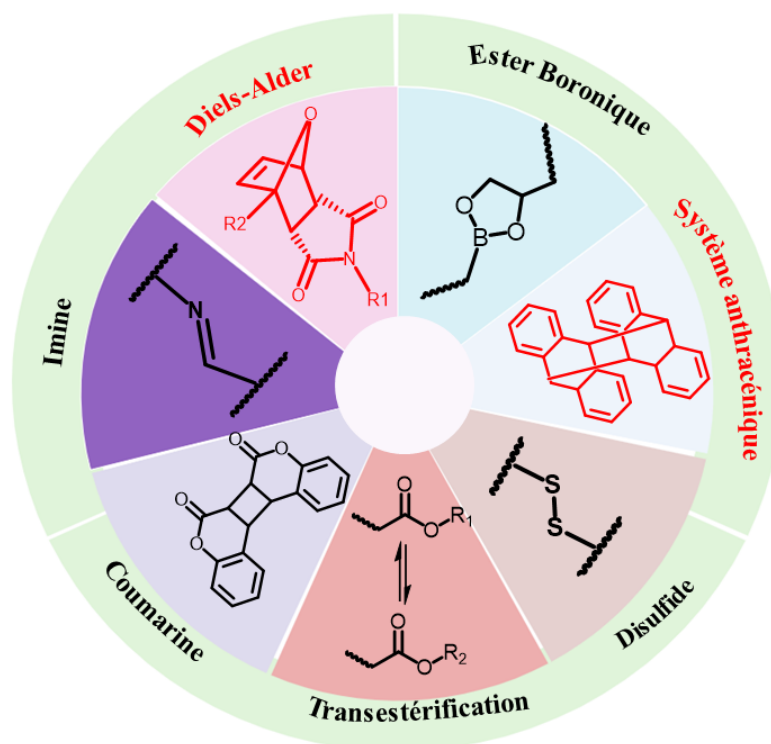


Figure I. 24 : Exemples des interactions covalentes dynamiques réversibles

III.1. Réticulation réversible par réaction de Diels-Alder

La réaction de Diels-Alder (DA), découverte en 1928 par Otto Diels et son étudiant Kurt Alder^{60, 61}, est une cycloaddition thermoréversible [4+2] entre un diène conjugué riche en électrons et un diénophile pauvre en électrons qui conduit à la formation d'un dérivé du cyclohexène appelé adduit de Diels-Alder. Cette cycloaddition se produit généralement à basse température tandis que la cycloréversion (rétro-DA) se produit en augmentant la température permettant la dissociation de l'adduit pour régénérer le diène et le diénophile de départ (**Schéma I. 7**). Cette propriété thermoréversible rend la réaction de Diels-Alder particulièrement précieuse dans le domaine des polymères, où elle est utilisée pour créer des matériaux cicatrisants. L'un des exemples les plus courants de la DA est la réaction entre un furane et un maléimide, qui permet la formation d'adduits, capables de se reconfigurer sous l'effet de la température⁶².

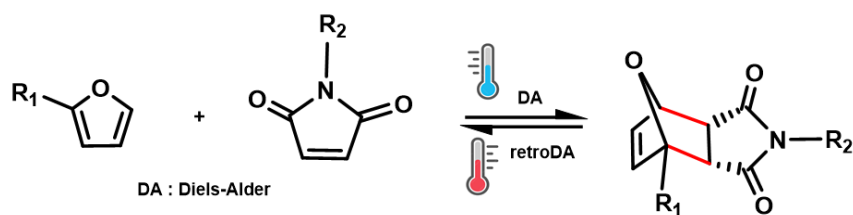


Schéma I. 7 : Réaction réversible de Diels-Alder entre un furane et un maléimide

Trovatti *et al.*⁶³ ont reporté la synthèse d'un élastomère recyclable par cycloaddition de Diels-Alder à partir d'un poly(butadiène) partiellement fonctionnalisé en chaîne latérale par des groupements furanes via une réaction thiol-ène (PBD-Fu) et de bis-maléimides aromatiques. (**Schéma I. 8**)⁶³. Les réactions de DA/réto-DA ont été validées par des tests de solubilité en chauffant la solution de PBD-Fu à 60°C, la viscosité a augmenté progressivement jusqu'à l'obtention d'un gel, traduisant la réticulation du système. Après chauffage à 110 °C, la viscosité diminue pour retrouver celle de la solution initiale, indiquant la rétro-réticulation (réto-DA). Ce cycle a pu être répété quatre fois, démontrant le caractère réversible et recyclable du matériau. Par ailleurs, les analyses DMA ont mis en évidence une augmentation du plateau caoutchoutique, caractéristique d'un réseau réticulé. Lorsqu'il est chauffé à 120 °C, l'échantillon se transforme en liquide visqueux, confirmant la déréticulation induite par la réaction de réto-Diels-Alder.

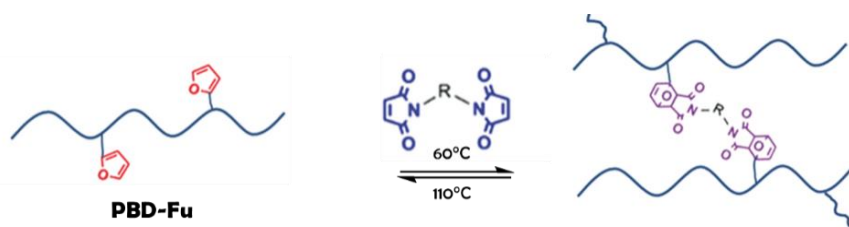


Schéma I. 8 : Réaction de DA/réto-DA de PBD-Fu et les bismaléimides⁶³

Laquière *et al.*⁶⁴ ont synthétisé un copolymère P(EMA-co-FMA) à base de méthacrylate de furfuryle (FMA) et de méthacrylate d'éthyle (EMA), préparé par polymérisation radicalaire contrôlée. La réaction de Diels-Alder (DA) a ensuite été réalisée entre les groupements furanes du copolymère et un bismaléimide aromatique (1,1'-(méthylène-di-1,4-phénylène)bismaléimide), à 55 °C pendant 48 heures. Au cours de la réaction, le mélange passe d'un état liquide à un solide cohésif, traduisant la formation d'un réseau réticulé. Les matériaux obtenus se sont révélés insolubles dans les solvants organiques usuels tels que THF, DMF ou DCM, confirmant ainsi la réticulation. L'analyse par DSC du copolymère réticulé a montré une augmentation de la température de transition vitreuse (Tg) après réticulation, phénomène attendu en raison de la formation d'un réseau réticulé.

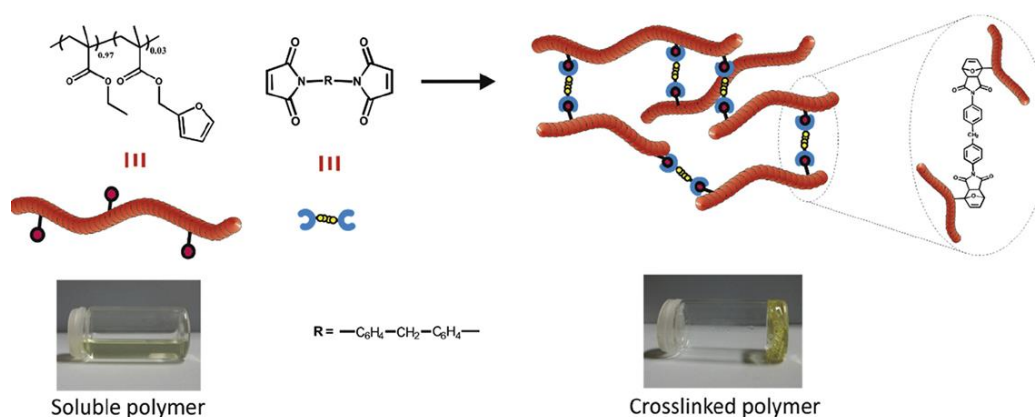


Figure I. 25 : Le copolymère P(EMA-co-FMA) avant et après réticulation après 48h à 55°C⁶⁴

Jones et *al.*⁶⁵ ont synthétisé le poly(téréphtalate d'éthylène-co-2,6-anthracènedicarboxylate) (PET-A) et ont étudié sa réactivité vis-à-vis du 1,1'-hexanebismaléimide dans le cadre de la réaction de Diels-Alder.

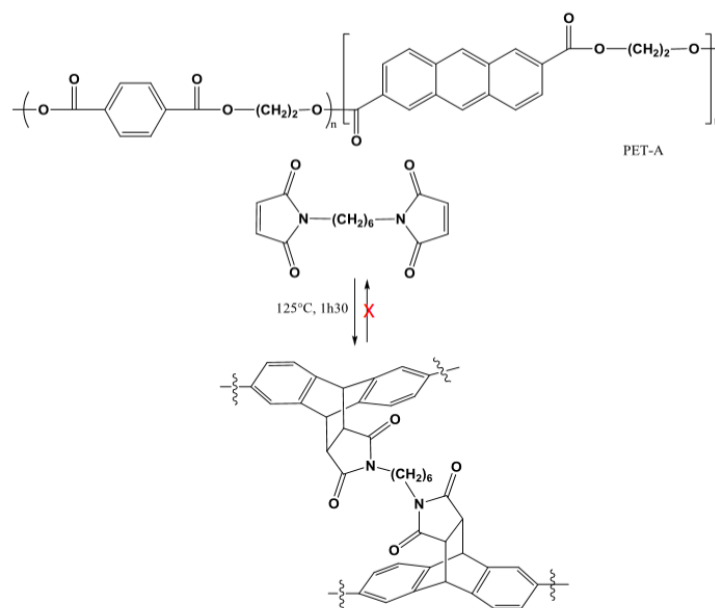


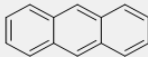
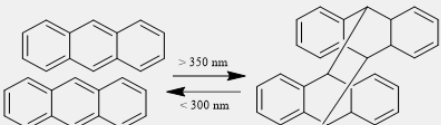
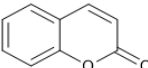
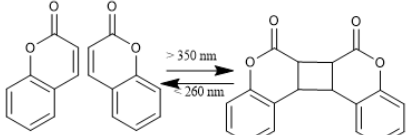
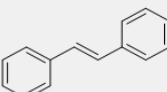
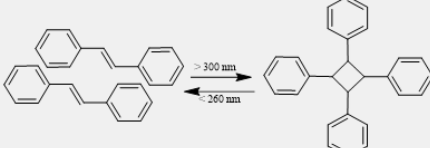
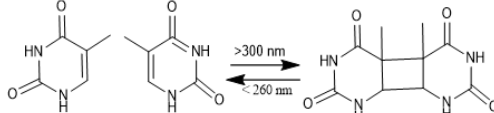
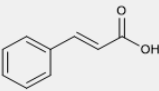
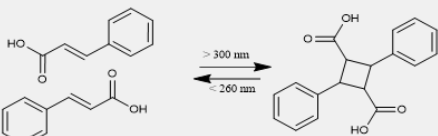
Schéma I. 9 : Réactions de Diels-Alder entre le PET-A contenant des groupements anthracènes et le bismaléimide⁶⁵

Il a été observé que la réaction de Diels-Alder du polymère réticulé à 125°C pendant 1h30, n'était pas réversible après un traitement prolongé de 15 heures à 250 °C (**Schéma I. 9**). Par ailleurs, les polymères PET-A peut subir une décomposition thermique lors d'une exposition prolongée à haute température, un paramètre qui doit être pris en compte lors des études de réversibilité de la réaction de Diels-Alder.

III.2. Réticulation réversible photo-induite

Au cours des dix dernières années, des avancées prometteuses ont été réalisées dans le développement de matériaux photo-réticulables employant la photo-dimérisation en raison de sa simplicité d'utilisation et de sa réversibilité. Ces systèmes polymères sont utilisés pour élaborer des matériaux réparants/cicatrisants. Il existe plusieurs structures organiques, telles que l'anthracène, la coumarine, l'ester cinnamique ou le stilbène, et d'autres. Les principales molécules capables de participer à une photo-dimérisation réversible dans le domaine des polymères sont regroupées dans le **Tableau I. 4**.

Tableau I. 4 : Exemples de molécules photo-sensibles induisant la photo-réticulation des polymères

Groupements photo-réticulant		Réaction de dimérisation
Anthracène		
Coumarine		
Stilbène		
Thymine		
Acide cinnamique		

Parmi ces molécules, l'anthracène photo-dimérise *via* une réaction de photo-cycloaddition $[4\pi+4\pi]$, en solution ou à l'état solide, sous irradiation à 350 nm et la réversibilité peut être obtenue soit par irradiation (à environ 270 nm), soit par chauffage à des températures élevées.

Zdvizhkov et *al.*⁶⁶ ont étudié la possibilité de recycler un caoutchouc EPM (éthylène-propylène) commercial greffé avec des groupes pendants anthracène (EPM-*g*-AN). Pour induire la réticulation, le polymère est irradié à 365 nm (**Figure I. 26**) et le matériau obtenu est ensuite caractérisé par des essais de traction. Le polymère ainsi réticulé présente des contraintes plus élevées et des déformations à rupture significativement plus faibles par rapport à son homologue non réticulé. En effet, la résistance à la traction passe d'environ 0,6 MPa (non réticulé) à près de 1,5 MPa (réticulé). Le module de Young augmente également, passant d'environ 0,1 MPa à 0,35 MPa. Ainsi, la réticulation confère au matériau une meilleure rigidité et une résistance mécanique accrue.

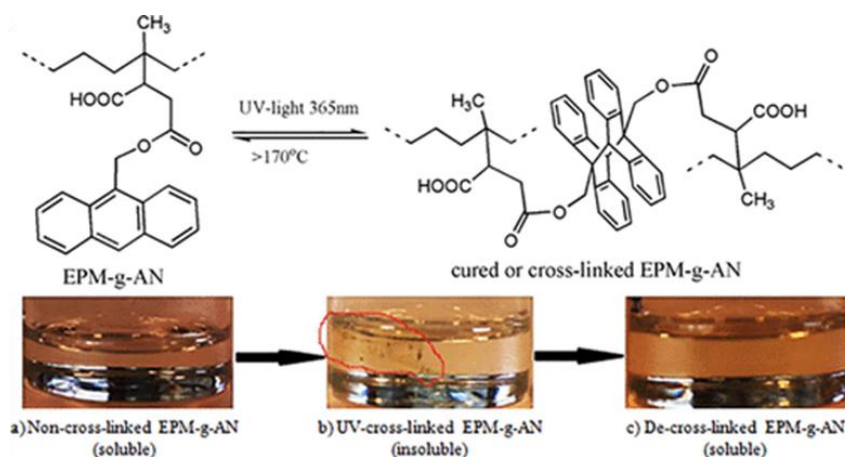


Figure I. 26 : Réticulation réversible du caoutchouc EPM-g-AN fonctionnalisé par l'anthracène ⁶⁶

Récemment, Fang et son équipe⁶⁷ ont mis au point des polyuréthanes possédant des propriétés d'auto-cicatrisation, en exploitant la réversibilité de la photo-dimérisation des groupes anthracène. Pour élaborer ces matériaux, les auteurs ont d'abord synthétisé des prépolymères polyuréthanes par réaction entre du poly(tétraméthylène glycol), du 4,4'-diisocyanate de diphenylméthane et de butane-1,4-diol (BDO) comme agent d'allongement de chaîne suivi de l'ajout d'anthracène diol (AN-diol), permettant d'introduire des groupements anthracènes pendants dans la matrice. Ces matériaux ont ensuite été photo-réticulés sous irradiation UV ($\lambda > 300$ nm), induisant la formation de liaisons covalentes entre les unités anthracène (Figure I. 27).

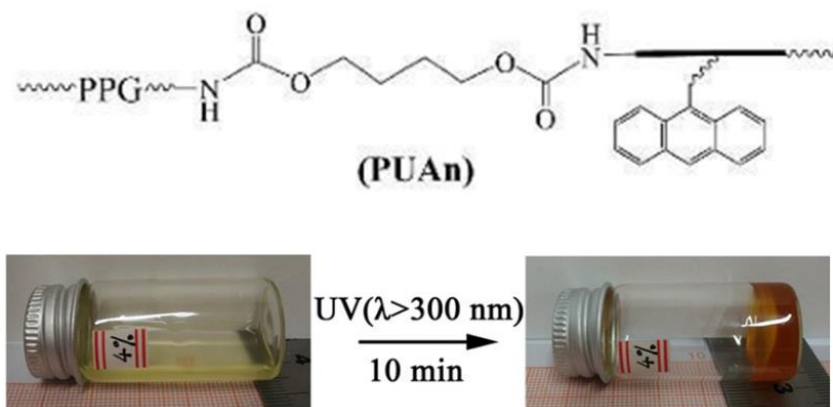


Figure I. 27 : Polyuréthane avec des groupements anthracènes pendants (PUAn) et la transformation sol-gel de la solution de PUAn8 après irradiation à $\lambda > 300$ nm ⁶⁷

Les fissures artificiellement créées dans ces polyuréthanes-anthracène (PUAn) ont pu être réparées efficacement en chauffant les échantillons à 130 °C pendant environ 40 minutes, ce qui entraîne la dé-dimérisation des anthracènes et permet la réparation des interfaces.

La coumarine est également un chromophore largement étudié pour la réticulation photo-induite des polymères. Liu et al.⁶⁸ ont ainsi développé des hydrogels amphiphiles à base de bis-urées hydrophobes fonctionnalisées par des groupements coumarines et de segments oligo(éthylène glycol) (OEG) qui s'auto-assemblent en fibres supramoléculaires dans l'eau par liaisons Hydrogène. La présence

groupements coumarines permet de réaliser des cycloadditions [2+2] photo-induites (**Figure I. 28**) sous irradiation à 365 nm, provoquant la réticulation des fibres, transformant une solution visqueuse en hydrogel. Les mesures rhéologiques ont montré une augmentation du module de stockage (G') d'environ 16 Pa à 66 Pa après irradiation, confirmant la rigidification du matériau et la formation d'un réseau. Une réversibilité partielle a été observée lors d'une irradiation à 254 nm, qui a induit la dé-dimérisation des coumarines et entraîné une diminution de G' à environ 38 Pa, affaiblissant le gel sans retour complet à l'état initial.

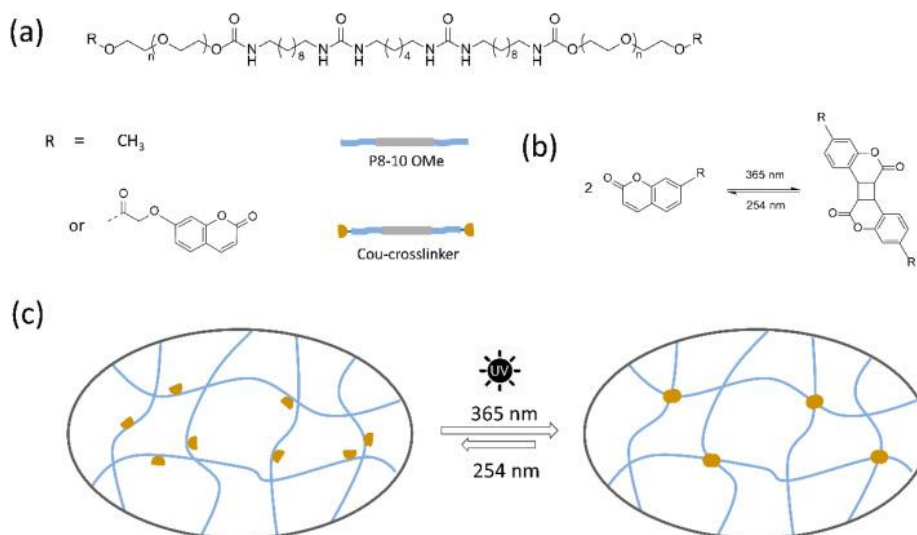


Figure I. 28 : (a) Structures chimiques de l'OEG bis-urée et de la coumarine fonctionnalisée par l'OEG, (b) Dimérisation et dé-dimérisation des groupes coumarines sous irradiation UV, (c) illustration schématique de réseaux de fibres supramoléculaires photo-réticulées ⁶⁸

Un certain nombre d'études ont rapporté des réseaux polymères réversibles photo-induits basés sur la dimérisation des groupements cinnamates. Oya et *al.*⁶⁹ ont ainsi développé un réseau polymère photo-réticulable à partir du PBAdiol (poly(butylène adipate)diol). Les extrémités hydroxyles de ce précurseur ont été fonctionnalisées par des groupes cinnamoyl via le chlorure de cinnamoyl, conduisant au prépolymère PBAC₂ (**Figure I. 29**). En parallèle, un agent de réticulation tétrafonctionnel, le linker C₄, a été obtenu par réaction entre le pentaérythritol et le chlorure de cinnamoyl. Le réseau final a été formé en mélangeant PBAC₂ et C₄, suivi d'une photo-dimérisation des groupements cinnamoyls sous irradiation UV (365 nm) à environ 60 °C (**Figure I. 29**).

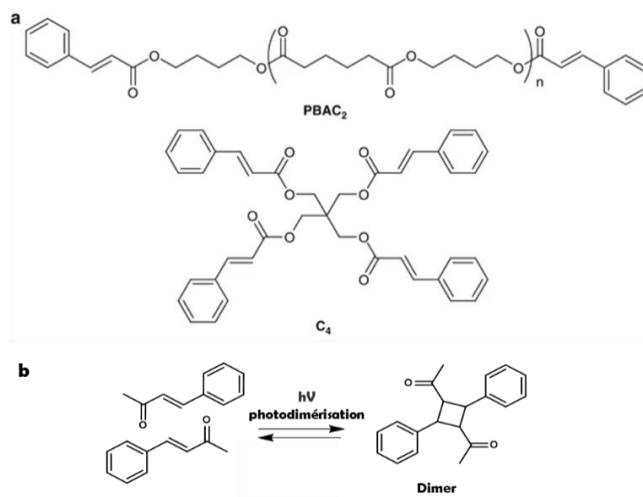


Figure I. 29 : (a) Structures chimiques du PBAC₂ et du C₄ (b) photo-dimérisation du cinnamate ⁶⁹

Le caractère auto-réparable de ce réseau a également été mis en évidence par spectroscopie UV/Vis. Lorsque le polymère réticulé a été endommagé, les dimères de cinnamate le long des surfaces des fissures se sont dissociés en monomères de cinnamate sous irradiation UV à 254 nm. Ensuite, la photo-irradiation à 365 nm de l'échantillon endommagé a conduit à nouveau à la dimérisation des fonctions cinnamates et ainsi à la réparation du polymère le long des surfaces des fissures.

III.3. Autres systèmes covalents dynamiques

La chimie des disulfures a également été exploitée dans le but d'obtenir des caoutchoucs réticulés réversiblement. Imbernon et *al.*⁷⁰ ont ainsi élaboré un réseau covalent dynamique en réticulant du caoutchouc époxydé naturel (ENR, Epoxidized Natural Rubber) avec un acide dicarboxylique contenant une fonction disulfure (DTDB). Le réseau obtenu présente de bonnes propriétés élastomères jusqu'à environ 100 °C et peut se réorganiser par un échange dynamique des liaisons S-S à des températures plus élevées (supérieures à 150 °C). Ce matériau se distingue par sa recyclabilité, après broyage en poudre fine et remoulage, il récupère la majeure partie de ses propriétés mécaniques initiales (Figure I. 30)⁷⁰.

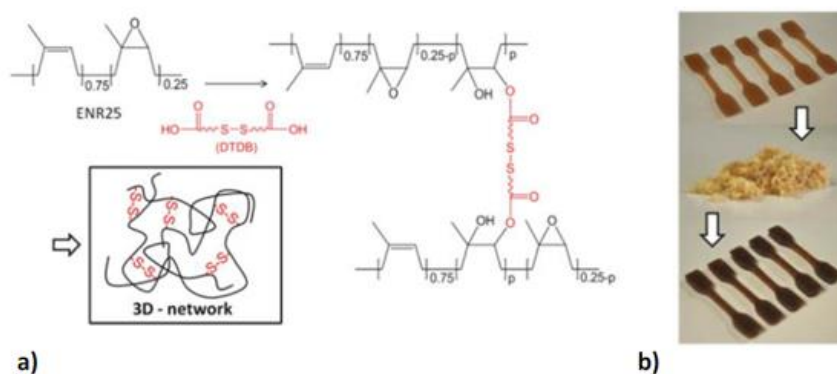


Figure I. 30 : a) Représentation schématique de la formation du réseau réticulé réversible par des ponts disulfures b) Remodelage du polymère par compression ⁷⁰

Leibler et *al.*⁷¹ ont développé un matériau à base de PB époxydé par des acides dicarboxyliques sous forme de réseau qui se réorganise par des réactions de transestérification, contribuant à la coupure d'une chaîne et à la formation d'une nouvelle, tout en conservant un nombre de points de réticulation pour éviter la chute de la viscosité lors de la déréticulation (**Figure I. 31**). Ce matériau possède les propriétés d'un vitrimère et lorsqu'il est chauffé, il ne s'écoule pas à cause des nœuds de réticulation et il peut être remoulé en chauffant, comme un thermoplastique, tout en gardant les mêmes propriétés mécaniques après recyclage.

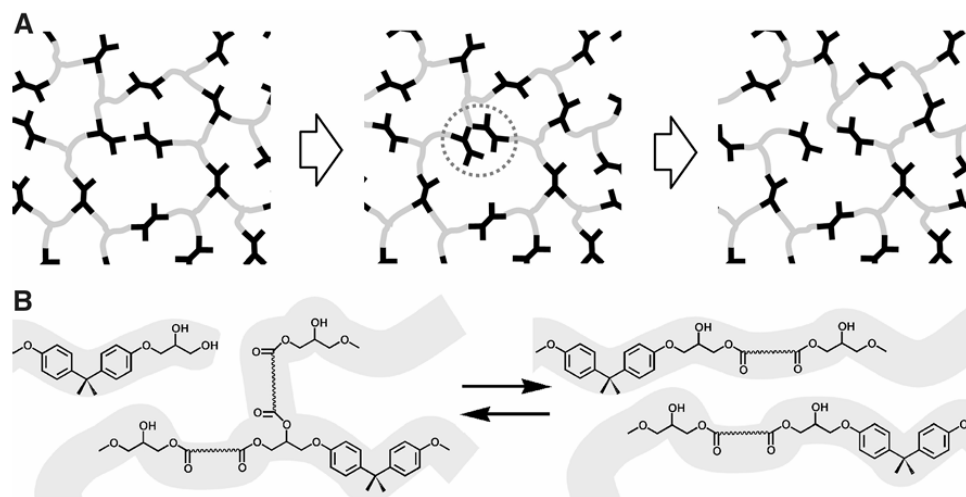


Figure I. 31 : Processus d'échange par réactions de transestérification dans les réseaux d'hydroxy-esters⁷¹

Du Prez et *al.*⁷² ont introduit la chimie « click » à base de triazolinédiones (TAD), en exploitant leur réaction ultra-rapide avec les indoles à température ambiante pour concevoir des matériaux dynamiques et réparables. L'intérêt majeur de ce système réside dans la vitesse exceptionnelle du couplage (réaction complète en moins de 1 minute à 25 °C) ainsi que dans la réversibilité thermique de l'adduit TAD-indole, observable à des températures supérieures à 80-120 °C. Dans leur étude, les auteurs ont préparé des réseaux réversibles de polyuréthanes (PU) à partir d'un diol fonctionnalisé indole et de diisocyanate d'hexaméthylène (HDMI), en présence de polypropylène glycol comme segment souple. Les PU ainsi obtenus ont ensuite été réticulés par un TAD bifonctionnel à température ambiante, générant instantanément (en quelques secondes) des liaisons covalentes dynamiques au sein du réseau. Sous chauffage, une partie des liaisons TAD-indole se dissocie, permettant au réseau de retrouver une mobilité moléculaire. Cette propriété a été exploitée pour le « self-healing » : après endommagement, les fissures et les défauts ont pu être réparés efficacement par une nouvelle formation des liaisons TAD-indole, avec une récupération mécanique jusqu'à 95-100 % de la résistance à la traction et du module de Young après un cycle de réparation (**Figure I. 32**).

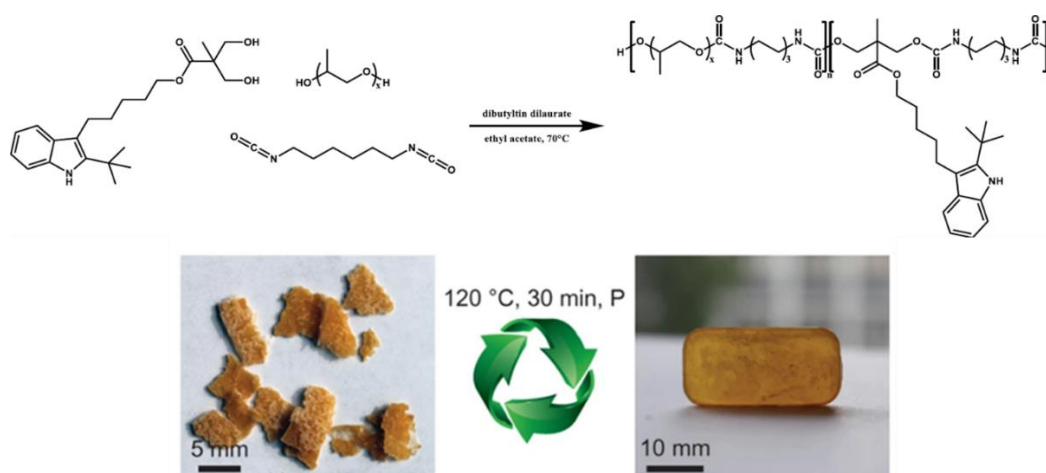


Figure I. 32 : Recyclage du PU basé sur la réversibilité de la chimie click entre le couple indole-TAD ⁷²

En conclusion, les réactions réversibles covalentes, telles que la cycloaddition de Diels-Alder entre le furane et le maléimide ainsi que la réticulation photo-induite des groupements anthracènes, représentent des approches innovantes pour concevoir des thermoplastiques élastomères aux propriétés thermomécaniques modulables. Dans cette perspective, et afin de démontrer la faisabilité de notre stratégie de matériaux adaptatifs, nous avons élaboré spécifiquement deux blocs polymères : un bloc rigide à base de PMMA fonctionnalisé par des groupements furanes et maléimides, et un bloc souple à base de PCL portant des groupements anthracènes. L'incompatibilité de ces deux blocs permettra d'exploiter pleinement la réticulation réversible indépendante de chaque bloc ouvrant ainsi la voie vers une nouvelle génération de TPE aux propriétés ajustables et réversibles.

IV. Synthèse des copolymères fonctionnalisés en chaine latérale

IV.1. Le polyméthacrylate de méthyle

IV.1.1. Généralités

Dans les TPE, le choix du bloc rigide revêt une importance cruciale, car il influence directement les propriétés mécaniques et la stabilité thermique du matériau final. Les polymères utilisés comme blocs rigides doivent présenter une température de transition vitreuse élevée, une bonne rigidité et une capacité à être facilement fonctionnalisés pour permettre une réticulation spécifique. Le poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) s'impose comme un excellent candidat répondant à ces exigences. En effet, le PMMA combine une température de transition vitreuse relativement élevée, et une rigidité remarquable, ce qui élargit significativement les champs d'applications potentiels. De plus, la facilité avec laquelle le PMMA peut être modifié chimiquement, notamment par fonctionnalisation latérale, rend ce polymère particulièrement adapté à notre stratégie de réticulation réversible covalente. C'est pourquoi le PMMA a été choisi dans ce travail comme bloc rigide modèle pour développer des TPE adaptatifs et modulables.

Le PMMA, un polymère amorphe, non toxique, est l'un des polymères thermoplastiques les plus utilisés dans l'industrie chimique et dans le domaine biomédical. C'est un polymère vinylique, synthétisé à partir du méthacrylate de méthyle (MMA) (**Figure I. 33**).

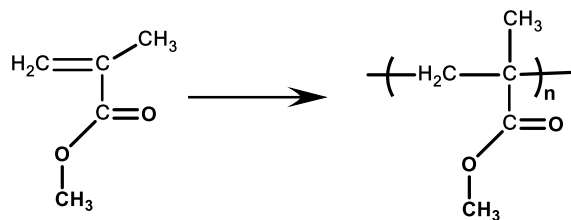


Figure I. 33 : Synthèse du polyméthacrylate de méthyle à partir du MMA

En 1877, les chimistes allemands Fittig et Paul ont découvert le processus de polymérisation du méthacrylate de méthyle⁷³. Le PMMA, commercialisé sous le nom de Plexiglass® a commencé à être produit industriellement en 1933 par Otto Röhm, en Allemagne⁷⁴. Ainsi, dans les années 1950, le PMMA a remplacé le verre dans les phares de voiture. Aujourd'hui le groupe français Arkema est le leader mondial de fabrication du PMMA, qu'il commercialise sous le nom d'Altuglas®. À des températures d'utilisation normales, le PMMA est dans un état vitreux, avec un module d'Young de l'ordre de 2,4-3,3 GPa, et une elongation à la rupture d'environ 2,5-4 %. Le PMMA est particulièrement apprécié pour sa haute transparence, avec une transmission de lumière supérieure à celle du verre (> 92 %), tout en étant léger. Il offre également une bonne résistance à la dégradation due au vieillissement, aux rayons ultraviolets (300 nm), aux conditions météorologiques et à la corrosion. De plus, il possède une surface très dure, lisse et brillante. Sa recyclabilité est également un atout⁷⁵.

IV.1.2. Fonctionnalisation du PMMA en chaîne latérale

Grâce à sa rigidité, sa transparence et sa stabilité chimique, le PMMA trouve de nombreuses applications dans des domaines variés. La fonctionnalisation du PMMA offre de nombreuses opportunités telles que la modulation de ses propriétés de surface (hydrophilie, adhésion, mouillabilité), l'amélioration de sa biocompatibilité pour des applications biomédicales (implants, hydrogels, membranes), ou encore l'introduction de groupes optiquement ou chimiquement actifs (chromophores, fluorophores, charges ioniques) afin de développer des matériaux fonctionnels avancés, par exemple dans l'optique, les revêtements intelligents ou les membranes de séparation.

Le PMMA possède dans sa structure des groupements esters méthyliques (-COOCH₃) en chaîne latérale. Cette fonction chimique, bien que relativement stable, constitue un site réactif exploitable pour des post-modifications. Au cours des dernières décennies, de nombreux travaux se sont appuyés sur cette caractéristique pour développer des méthodes efficaces de transestérification, permettant d'introduire une large gamme de substituants et d'accéder à des matériaux hautement fonctionnalisables.

Une première voie de transestérification, largement décrite dans la littérature, repose sur l'utilisation d'alcoxydes de lithium (R-OLi). Fleischmann et *al.*⁷⁶ ont proposé une méthode particulièrement efficace de fonctionnalisation du PMMA par ce procédé qui consiste à remplacer sélectivement les groupes méthyles des fonctions esters par une grande variété de substituants, tout en conservant l'architecture macromoléculaire initiale (**Schéma I. 10**).

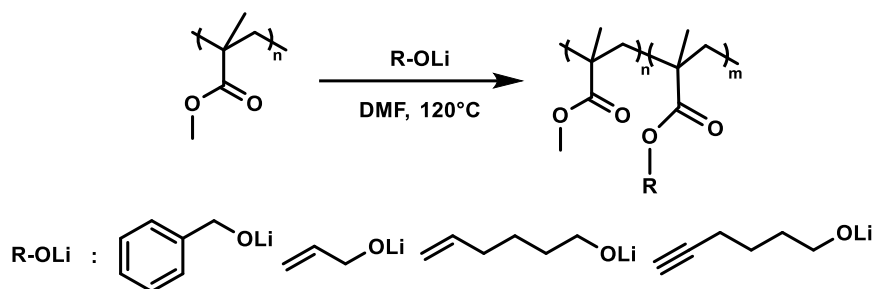


Schéma I. 10 : Réactions de transestérification du PMMA en présence d'alcoxydes de lithium R-OLi⁷⁶

Grâce à la transestérification, il est ainsi possible d'introduire sur le PMMA des groupes réactifs tels que des alcènes, alcynes, époxydes, hydroxyles, ou encore des motifs aromatiques. Ces nouvelles fonctionnalités ouvrent la voie à des réactions "click" comme thiol-ène, thiol-yne, ou Diels-Alder et à des procédés de réticulation contrôlée.

Une autre stratégie largement exploitée pour fonctionnaliser le PMMA consiste à introduire directement des groupements fonctionnels réactifs lors de la polymérisation. Cette méthode repose sur la copolymérisation du monomère MMA avec des monomères méthacryliques fonctionnalisés porteurs de fonctions spécifiques telles que des groupes époxy, hydroxyle, allyle, furane, maléimide et autres. Un atout majeur de cette stratégie est qu'elle permet de contrôler avec précision la fraction molaire de chaque comonomère introduit dans la matrice polymère.

Hanlon et *al.*⁸¹ ont d'abord préparé des terpolymères de MMA, de méthacrylate de furfuryle (FMA) et de méthacrylate portant un groupe maléimide protégé (MIMA) en utilisant la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) en présence de cuivre et le procédé RAFT (**Schéma I. 11**). Après déprotection du groupement maléimide par simple chauffage modéré (80-100°C), la cycloaddition [4+2] entre le furane et le maléimide en condition très diluée conduit à l'élaboration de nanoparticules monomoléculaires (Single Chain Nanoparticles, SCNPs).

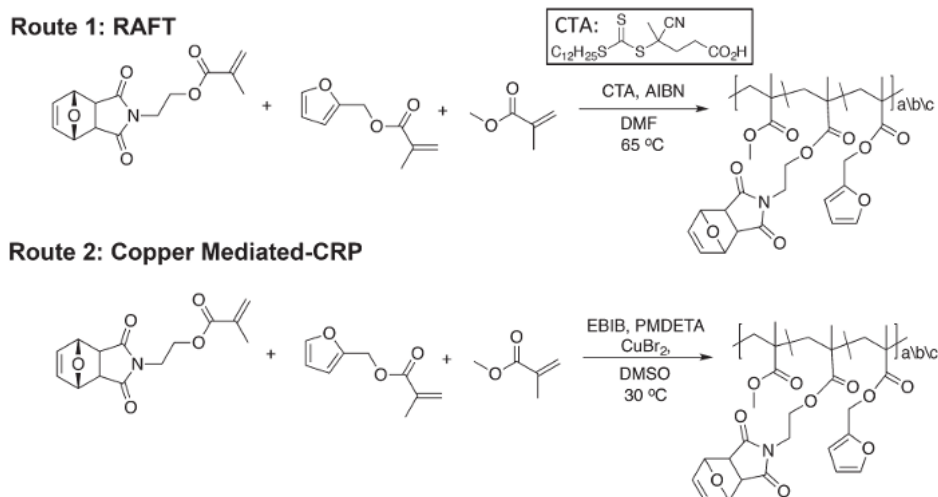


Schéma I. 11 : Copolymérisations radicalaires contrôlées du MMA, FMA et MIM ⁸¹

Li *et al.*⁸² ont synthétisé un monomère méthacrylate fonctionnalisé par un groupe trifluorovinyle, le méthacrylate de 4-((1,2,2-trifluorovinyl)oxy)phényle (TFVOPMA) (**Figure I. 34**). Ce monomère a ensuite été copolymérisé avec le méthacrylate de méthyle (MMA) pour former le copolymère P(TFVOPMA-co-MMA), contenant des unités trifluorovinyles réactives. Un traitement thermique à 180 °C a permis d'induire la réticulation du copolymère par cycloaddition des groupes trifluorovinyle. Le matériau obtenu présente une température de transition vitreuse (T_g) élevée, une excellente stabilité thermique, ainsi qu'une faible absorption d'eau, le rendant particulièrement adapté pour des applications nécessitant une résistance accrue à la chaleur et à l'humidité.

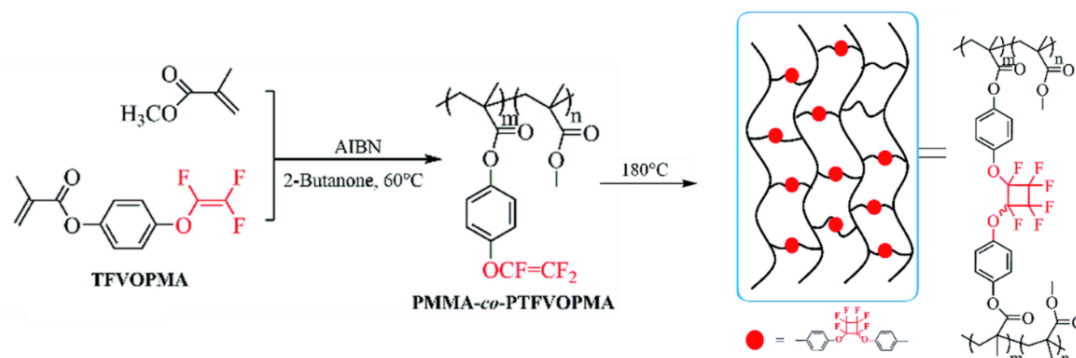


Figure I. 34 : Copolymérisation de MMA et TFVOPMA par polymérisation radicalaire en présence de l'AIBN et suivi d'un traitement à 180°C pour assurer la réticulation ⁸²

La fonctionnalisation par copolymérisation d'un méthacrylate fonctionnalisé offre l'avantage d'intégrer directement les groupements réactifs dans la chaîne polymère lors de la synthèse, ce qui permet de contrôler avec précision leur densité et leur répartition. L'utilisation de méthodes de polymérisation contrôlée (RAFT, ATRP, etc.) assure ainsi une bonne reproductibilité et ouvre la voie à des architectures complexes et modulables, allant des copolymères à blocs aux terpolymères fonctionnalisés. À l'inverse, la fonctionnalisation par transestérification repose sur une post-modification du PMMA, où les groupements esters servent de sites d'échange pour introduire de

nouvelles fonctions. Bien que cette approche soit plus simple à mettre en œuvre sur des matériaux déjà disponibles et offre une certaine polyvalence selon les alcools utilisés, le degré de sélectivité et l'homogénéité de la distribution des fonctions peuvent varier en fonction des conditions opératoires. De plus, la réaction nécessite généralement des températures élevées et la présence de catalyseurs.

IV.2. La poly(ϵ -caprolactone)

IV.2.1. Généralités

La poly(ϵ -caprolactone) (PCL) est un polyester constitué de motifs d'acide 6-hydroxycaproïque. Elle a été synthétisée pour la première fois dans les années 1930 par Carothers et ses collaborateurs⁸³. Par la suite, la PCL a rapidement trouvé sa place sur le marché, car elle était l'un des rares polymères à être dégradable par les micro-organismes. Elle a été largement étudiée en raison de sa miscibilité avec une large gamme d'autres polymères (PMMA, PLA, PEG, PVME). Les propriétés physiques, thermiques et mécaniques de la PCL dépendent principalement de sa masse molaire et de son degré de cristallinité mais de manière générale la PCL est un polymère semi-cristallin hydrophobe avec une température de transition vitreuse (T_g) de -60°C et un point de fusion avoisinant les 60°C . Elle présente une bonne résistance à l'eau, et à l'huile. La PCL est un polymère aux applications variées, notamment dans les domaines de la libération contrôlée de médicaments, l'ingénierie tissulaire, l'emballage ou encore les sacs compostables. Sa biocompatibilité remarquable, associée à une flexibilité et à une thermoplasticité élevées, fait de la PCL et de ses copolymères des candidats privilégiés pour des diverses applications.

Pour la synthèse de la PCL, deux principales méthodes de polymérisation peuvent être utilisées : a) la polycondensation de l'acide 6-hydroxyhexanoïque et b) la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l' ϵ -caprolactone (Schéma I. 12).

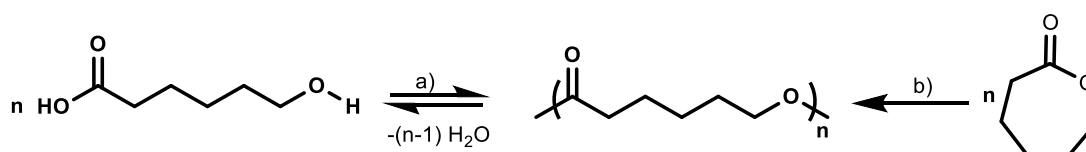


Schéma I. 12 : Synthèse de la PCL a) par polycondensation b) par ROP

La polycondensation de l'acide 6-hydroxyhexanoïque se déroule sous vide, afin d'éliminer l'eau formée durant la réaction, ce qui permet de déplacer l'équilibre vers la formation du polymère PCL⁸⁴. Cependant, cette méthode de polycondensation tend à produire un polymère de poids moléculaire relativement faible, tandis que la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) permet d'obtenir de la PCL avec un poids moléculaire plus élevé⁸⁵. La synthèse de la PCL par ouverture de cycle nécessite l'emploi de catalyseurs. A ce titre, de nombreux systèmes catalytiques ont été explorés, notamment des systèmes à base de métaux, enzymatiques ou organiques. Les catalyseurs métalliques, comme le 2-éthylhexanoate d'étain ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$) ou l'isopropoxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{OiPr})_3$)^{86,87} sont les plus utilisés

industriellement et dans la recherche. Ils sont efficaces, stables et peu coûteux, mais nécessitent des températures élevées, ce qui peut entraîner des réactions secondaires comme la réaction de transestérification ainsi qu'une forte dispersité. Plus particulièrement, le $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ est largement utilisé dans les applications industrielles pour la polymérisation des caprolactones et des cyclocarbonates,⁸⁸ en raison de son faible coût, de sa faible toxicité, de son efficacité élevée et de son approbation par la FDA⁸⁹. Les organocatalyseurs représentent une alternative sans métal⁹⁰, idéale pour les applications biomédicales⁹¹. Parmi eux, on retrouve des bases fortes comme la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU), le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD), la 4-diméthylaminopyridine (DMAP), des carbènes *N*-hétérocycliques ou encore des acides faibles comme le phosphate de diphényle (DPP), qui permet une polymérisation à de faibles températures⁹².

La ROP de l' ϵ -caprolactone permet de synthétiser des PCL avec des masses molaires élevées et une dispersité des polymères plus faibles que par polycondensation. Contrairement à la polycondensation, la ROP se distingue par des conditions beaucoup plus douces, avec une température plus basse et des cinétiques plus rapides. Au cours de la ROP, il faut tenir compte des réactions secondaires de transestérification intramoléculaire et intermoléculaire, particulièrement significatives aux stades avancés de la polymérisation et à des températures élevées. Ces réactions entraînent généralement une perte de contrôle de la réaction, augmentant en particulier la dispersité. Les trois principaux mécanismes de réaction sont : cationique, anionique et coordination-insertion. Cependant, les polymères de hautes masses molaires n'ont été obtenus que par l'utilisation de la polymérisation par ouverture de cycle anionique ou par coordination-insertion⁹².

La polymérisation par ouverture de cycle cationique repose sur l'attaque de l'oxygène du groupement carbonyle du monomère sur un cation ce qui conduit à la formation d'une espèce chargée positivement, laquelle est ensuite attaquée par un autre monomère, induisant ainsi l'ouverture du cycle *via* un mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire ($\text{S}_\text{N}2$)⁹³ (**Schéma I. 13**). L'équipe de Kricheldorf dans les années 1980 a montré que la polymérisation par ouverture de cycle cationique des lactones pouvait être activée par des acides de Lewis ou des agents alkylants comme le triflate de méthyle⁹⁴.

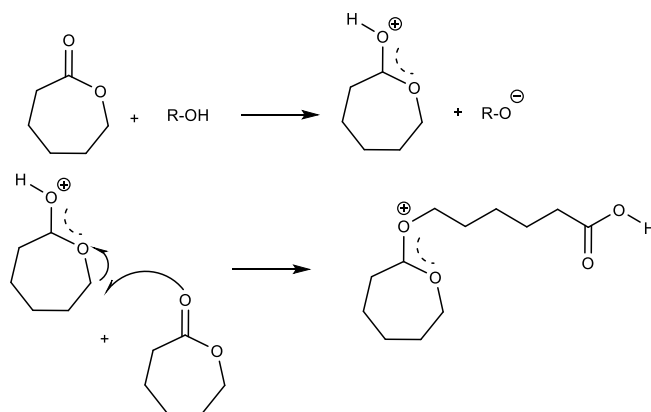


Schéma I. 13 : Mécanisme de la polymérisation cationique de l' ϵ -CL

La polymérisation par ouverture de cycle anionique se caractérise par la formation d'une espèce anionique alcoolate qui attaque le carbone du groupement carbonyle du monomère. Cela entraîne l'ouverture du monomère cyclique par rupture de la liaison carbone-oxygène du carbonyle, générant un alcoolate comme espèce active pour l'étape de propagation (**Schéma I. 14**). Cependant, cette méthode présente un inconvénient majeur, la formation de réactions secondaires de transestérification, qui conduit à des masses molaires réduites et à des dispersités élevées⁹⁵.

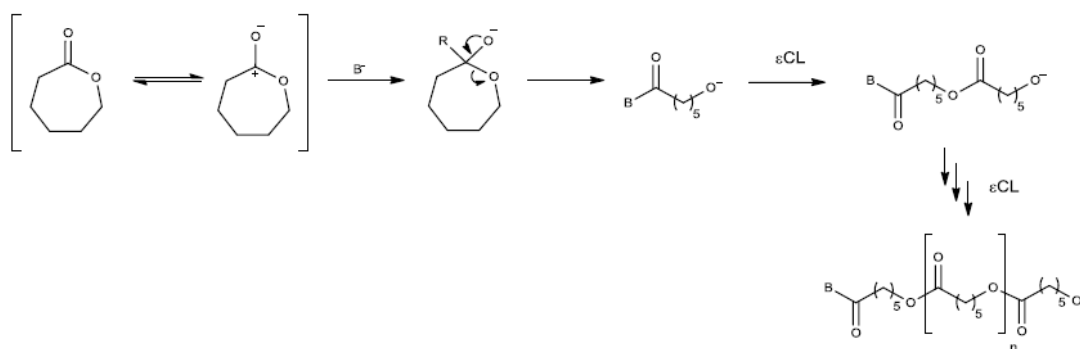


Schéma I. 14 : Mécanisme de la polymérisation anionique de l'ε-CL

La polymérisation par ouverture de cycle la plus couramment employée pour la synthèse de la PCL repose sur un mécanisme de coordination-insertion. Ce processus se déroule en plusieurs étapes, débutant par la coordination de l'ε-caprolactone au catalyseur métallique, suivie de sa réaction avec celui-ci. Cette interaction conduit à la formation d'une espèce en croissance, où l'atome de métal est lié par une liaison alcoxydique à l'extrémité oxygénée de la chaîne polymère (**Schéma I. 15**).

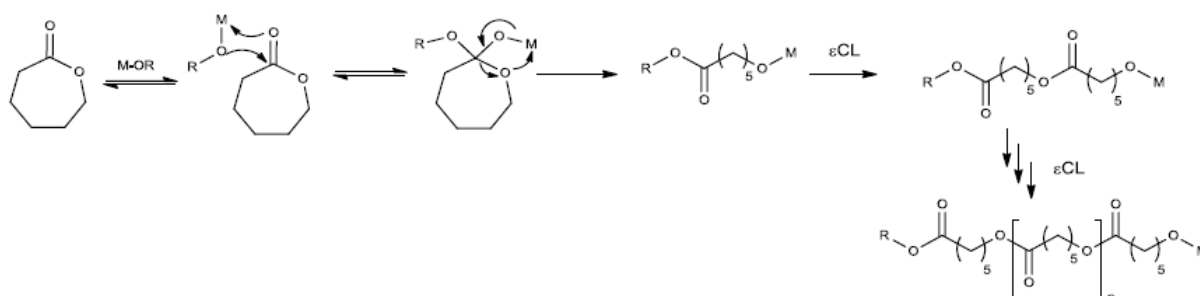


Schéma I. 15 : Mécanisme de la polymérisation de l'ε-CL par coordination-insertion

Divers catalyseurs métalliques ont été étudiés pour cette réaction, principalement des alcoolates d'aluminium et d'étain. Ces complexes permettent d'obtenir des PCL avec des masses molaires très élevées (jusqu'à 800 000 g/mol) et une faible dispersité proche de 1,1. En particulier, le 2-éthylhexanoate d'étain (II)⁹⁶ et l'isopropoxyde d'aluminium (III)⁹⁷, sont des catalyseurs largement utilisés. L'avantage majeur de ce type de synthèse réside dans la possibilité de fonctionnaliser l'extrémité de la PCL grâce à l'amorceur utilisé (alcool ou alcoxyde).

IV.2.1. Fonctionnalisation de la PCL en chaîne latérale

La PCL est largement utilisée dans le domaine médical et dans de nombreuses autres applications grâce à ses bonnes propriétés mécaniques et à sa biocompatibilité. Toutefois, ce polyester linéaire peut présenter certaines limites telles que la forte tendance à cristalliser, l'hydrophobie marquée et la faible polarité. Ces caractéristiques restreignent son utilisation dans certains domaines et donc la fonctionnalisation de la PCL peut constituer une stratégie efficace pour moduler ses propriétés physico-chimiques et notamment pour ajuster la température de transition vitreuse (T_g), ce qui influence directement la cristallinité, l'hydrophobie et les performances mécaniques du matériau⁹⁸. Deux grandes approches sont généralement employées pour fonctionnaliser la PCL⁹⁹. La première stratégie consiste à fonctionnaliser le monomère ϵ -CL et les monomères peuvent être engagés dans des copolymérisations.

Parmi ces dérivés de l' ϵ -CL, la fonctionnalisation par des halogènes occupe une place importante (**Schéma I. 16**)^{100,101,102,103}. Par exemple, la 6-chloro- ϵ -caprolactone, obtenue à partir de la 6-chlorocyclohexanone par oxydation de Baeyer-Villiger, peut être polymérisée ou copolymérisée avec l' ϵ -CL afin d'obtenir un copolymère portant des atomes de chlore latéraux, susceptibles de participer à des réactions de post-polymérisation du copolymère¹⁰⁴.

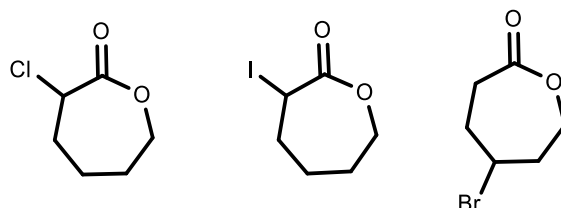


Schéma I. 16 : Structures chimiques de quelques exemples de monomères ϵ -CL halogénés

Wang et *al.*¹⁰⁰ ont notamment réalisé la copolymérisation de l' ϵ -CL avec l' α -bromo- ϵ -caprolactone, obtenant ainsi le copolymère P(CL-co- α -BrCL). Ce copolymère sert ensuite de macroamorceur pour l'ATRP contrôlée du styrène, permettant la synthèse d'un copolymère greffé PCL-*g*-polystyrène (PCL-*g*-PS)] (**Schéma I. 17**).

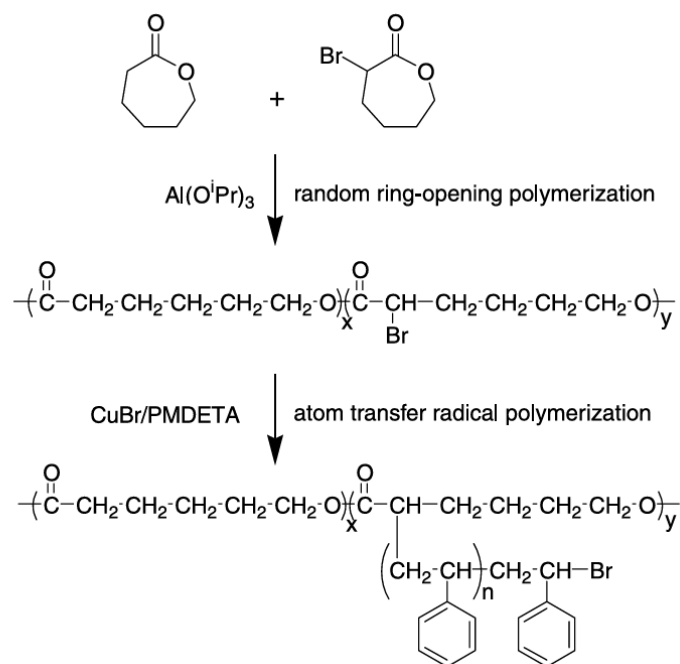


Schéma I. 17 : Synthèse de copolymère P(CL-co- α -BrCL) par ROP et du copolymère PCL-g-PS par ATRP ¹⁰⁰

Par ailleurs, les ϵ -CL porteurs des doubles liaisons constituent une classe intéressante pour la synthèse de PCL fonctionnalisées puisque cette double liaison C=C présente dans ces composés peut être ensuite modifiée par bromation, époxydation ou hydrosilylation (**Schéma I. 18**). Les dérivés de l' ϵ -CL porteurs de fonction acrylate sont particulièrement intéressants^{105,106}, car ils sont susceptibles de participer à une polymérisation par ouverture de cycle suivie d'une polymérisation radicalaire ou de réactions de conjugaison avec des molécules thiolées ou aminées via une réaction d'addition de Michael.

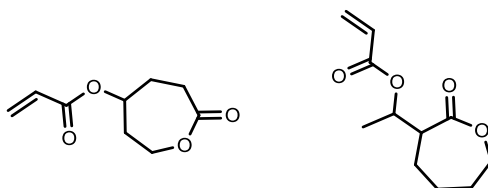


Schéma I. 18 : Structures chimiques de quelques exemples de monomères ϵ -CL porteurs d'insaturation

Wu et al.¹⁰⁷ ont mis au point une stratégie innovante pour fonctionnaliser la PCL. La première étape a consisté à préparer un monomère dérivé de l' ϵ -caprolactone, l' ϵ -(α -phénylsélénocaprolactone (CLSePh), dans lequel un groupe phénylsélenol est introduit en position α du carbonyle. Ce monomère a ensuite été copolymérisé avec l' ϵ -CL par ouverture de cycle (ROP). Afin d'obtenir un copolymère à base de PCL porteur de fonctions phénylsélenols. Ces groupements phénylsélenols peuvent ensuite subir une oxydation conduisant à la formation d'insaturations au sein de la chaîne polymère (**Figure I. 35**).

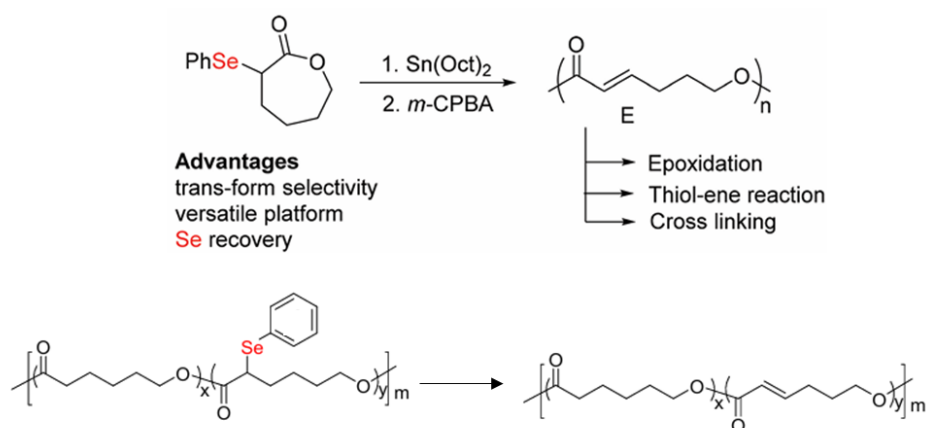


Figure I. 35 : Synthèse de la PCL insaturée et du copolymère $P(\text{CLSePh-co-}\epsilon\text{-CL})$ ¹⁰⁷

Divers groupes latéraux ont ensuite été introduits dans la chaîne polymère par une réaction thiol-ène. Les auteurs ont ainsi démontré qu'en exploitant ces doubles liaisons, il était possible de former des films réticulés par des réactions de couplage adaptées. Après oxydation, la PCL insaturée ainsi obtenue a été chauffée à 150 °C pendant 4 heures afin de former un film polymère en masse (**Figure I. 36**). La formation du réseau réticulé a été confirmée par des analyses rhéologiques. Avant chauffage, le module de perte (G'') était supérieur au module de stockage (G'), indiquant un comportement visqueux prédominant. Après chauffage, l'inversion des modules ($G' > G''$) traduit la formation d'un réseau élastique tridimensionnel caractéristique d'un comportement solide.

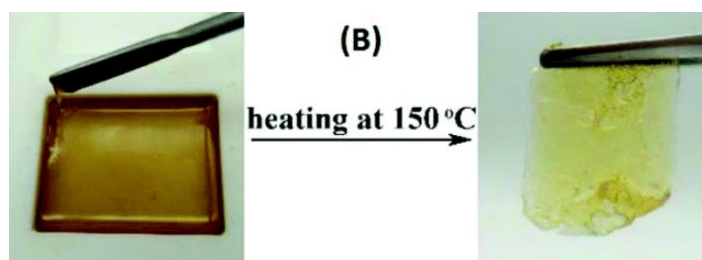


Figure I. 36 : Formation d'un film réticulé à partir de la PCL contenant des doubles liaisons $\text{C}=\text{C}$ après chauffage à 150 °C pendant 4 heures¹⁰⁷

Une autre approche de fonctionnalisation de la PCL est la copolymérisation de l' ϵ -caprolactone avec d'autres monomères porteurs de fonctions réactives. Cette méthode repose sur la polymérisation par ouverture de cycle (ROP), qui permet d'associer l' ϵ -CL avec divers comonomères cycliques tels que les carbonates, des lactones substituées ou encore des monomères méthacrylatés. L'avantage de cette approche est qu'elle offre un accès relativement simple à des copolymères PCL fonctionnalisés dont la composition et les propriétés peuvent être modulées en jouant sur la nature et la proportion du comonomère introduit. Ainsi, il devient possible d'intégrer directement des groupes fonctionnels latéraux, qui serviront de sites réactifs pour des réactions de modification chimique ultérieure (réticulation, couplage chimique, etc.).

Mu et *al.*¹⁰⁸ ont copolymérisé l' ϵ -CL avec des comonomères bifonctionnels capables de générer des points de réticulation dans le réseau polymère comme par exemple une bis-caprolactone bis-CL, ou un bis(carbonate de triméthylène) (**Figure I. 37**).

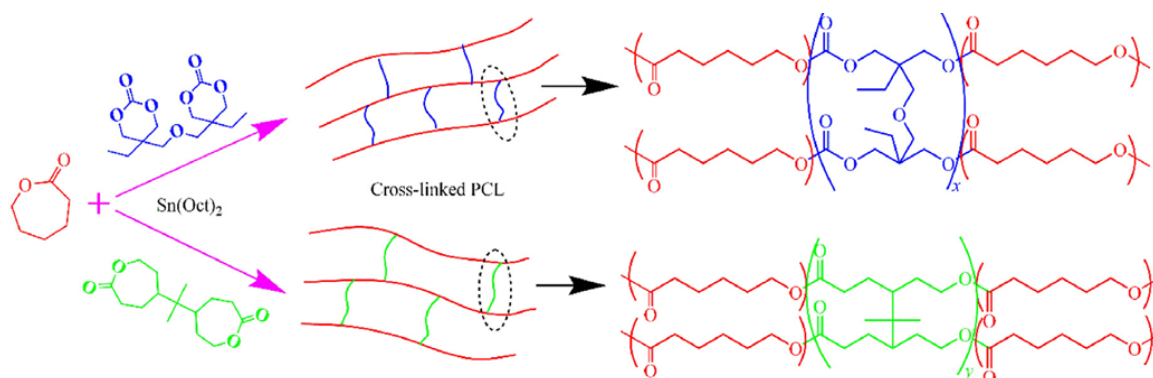


Figure I. 37 : Stratégie de copolymérisation de l' ϵ -CL avec la bis-CL et le bis-carbonate de triméthylène et conduisant à la formation de structures réticulées à base de PCL ¹⁰⁸

La PCL réticulée ainsi obtenue a été implantée par voie sous-cutanée dans le dos de rats afin d'évaluer sa biocompatibilité et sa dégradabilité *in vivo*. Les résultats ont montré que ce matériau présentait un grand potentiel en tant que polymère biodégradable pour la conception et la fabrication d'implants médicaux.

V. Conclusion

Depuis leur création, une évolution constante des matériaux polymères vers des architectures de plus en plus complexes et fonctionnelles est observée afin d'améliorer et contrôler leurs propriétés et répondre à un besoin. En particulier, les élastomères thermoplastiques répondent à une demande croissante en matériaux offrant à la fois des bonnes performances mécaniques, une bonne recyclabilité et une adaptabilité. Leurs propriétés particulières résultent de leur structure multiphasée, issue de la séparation de phase entre un bloc souple et un ou plusieurs blocs rigides. L'analyse de la littérature montre que la maîtrise de l'architecture moléculaire des TPE, souvent sous forme de copolymères à blocs, constitue un levier essentiel pour ajuster leurs propriétés mécaniques, thermiques et dynamiques. En effet, les performances d'un TPE dépendent directement du rapport entre les phases rigide et souple ainsi que de la nature chimique des blocs constitutifs. L'analyse des différentes stratégies de conception de copolymères à blocs, à partir des méthodologies/stratégies synthétiques classiques, souligne l'importance du contrôle architectural pour obtenir des TPE aux propriétés contrôlées. Parallèlement, la littérature met en évidence le rôle crucial que peut jouer la chimie supramoléculaire, en particulier *via* les complexes métal-ligand, comme méthode innovante pour assembler, de manière réversible, des blocs polymères de nature différente, ouvrant ainsi l'accès à des copolymères multiblocs ou triblocs originaux aux propriétés particulières.

La réticulation covalente réversible apparaît également comme une méthode de choix pour ajuster et moduler les propriétés thermomécaniques des polymères. Les systèmes basés sur les réactions de Diels-Alder, et les photocycloadditions réversibles offrent la possibilité d'introduire des fonctions capables de répondre à un stimulus externe (chaleur, lumière) permettant la modulation locale ou globale des propriétés du matériau. Par ailleurs, l'étude bibliographique a montré que la fonctionnalisation en chaîne latérale du PMMA et de la PCL, *via* des monomères porteurs de fonctions réactives, en vue de la réticulation, constitue une voie particulièrement adaptée pour introduire de manière contrôlée les motifs permettant ces réticulations indépendantes.

Cette synthèse bibliographique permet ainsi de situer le contexte scientifique du projet, d'en justifier les choix méthodologiques et de mettre en évidence l'originalité et la pertinence de l'approche retenue. Les chapitres suivants décrivent la mise en œuvre expérimentale de ces concepts et l'étude des matériaux obtenus.

CHAPITRE II : Partie expérimentale

I. Réactifs, Appareillages et techniques d'analyse

I.1. Réactifs

Les réactifs utilisés pour les synthèses organiques et les polymérisations ont été fournis par Sigma-Aldrich, TCI, et Thermo Fisher et ont été utilisés sans aucune purification excepté ceux cités ci-dessous.

La triéthylamine (TEA) a été distillée sur de l'hydroxyde de potassium (KOH) avant utilisation. L' ϵ -caprolactone (ϵ -CL) a été distillé sous vide ($P = 0,1$ mbar, $T = 130$ °C) sur de l'hydruire de calcium (CaH_2). Le butane-1,4-diol (BDO) a été distillé sous vide ($P = 0,5$ mbar, $T = 140$ °C) sur du sulfate de magnésium (MgSO_4). Le chlorure de méthacryloyle a été distillé à pression atmosphérique ($T = 140$ °C) en présence de 2,6-di-*tert*-butyl-4-méthylphénol.

Les solvants dichlorométhane (DCM), tétrahydrofurane (THF), diméthylformamide (DMF) et chloroforme (CHCl_3) ont été obtenus à partir du système de purification de solvants du laboratoire, sous atmosphère d'argon en les passant à travers des tamis moléculaires. Le toluène et l'acétonitrile ont été distillés sur CaH_2 , tandis que l'acétone a été distillée en présence de MgSO_4 . L'acétate d'éthyle, le diméthylsulfoxyde (DMSO), l'hexane, l'éther de pétrole, l'éther diéthylique et l'éthanol ont été utilisés tels quels.

Les solvants deutérés, tels que le chloroforme, le DMSO et l'acétone, ont été fournis par la société Eurisotop.

I.2. Description des techniques d'analyse

I.2.1. Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

Les spectres RMN (^1H , ^{13}C , COSY ^1H - ^1H et HSQC ^1H - ^{13}C) ont été obtenus avec un spectromètre Bruker AVANCE III HD à 298K en utilisant comme référence interne le tétraméthylsilane (TMS). Les déplacements chimiques (δ) sont indiqués en partie par million (ppm). Les expériences de spectroscopie RMN ^1H bidimensionnelle de DOSY ont été réalisées à 25 °C sur un spectromètre Bruker AVANCE NEO à 400 MHz à l'aide d'une sonde TBI. Les spectres DOSY « Diffused Ordered SpectroscopY » ont été acquis avec le programme d'impulsion `ledbpgp2s` du logiciel Bruker Topspin.

La spectroscopie RMN ^1H DOSY (« Diffused Ordered SpectroscopY ») est une technique pouvant être réalisée sous forme d'expérience à une ou deux dimensions. En RMN DOSY bidimensionnelle (2D), l'axe horizontal représente le déplacement chimique, et l'axe vertical correspond au coefficient de diffusion des molécules étudiées. Le coefficient de diffusion, noté D (en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), décrit le mouvement Brownien des molécules en solution, qui provient directement de l'agitation thermique des molécules. Chaque espèce chimique possède un coefficient de diffusion caractéristique, influencé par son

environnement. Ainsi, la RMN DOSY permet de déterminer facilement si une solution étudiée contient une ou plusieurs espèces chimiques distinctes.

I.2.2. La Chromatographie d'Exclusion Stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) est une technique de chromatographie liquide utilisée pour séparer les macromolécules en fonction de leur volume d'élution, afin de déterminer leurs masses molaires ainsi que leur dispersité. Le principe repose sur l'élution d'une solution filtrée contenant le polymère dissous dans un solvant, appelé « phase mobile » (dans notre cas, THF ou DMF), à travers des colonnes remplies d'un gel poreux, dit « phase stationnaire ». Les macromolécules sont séparées selon leur taille, les plus grosses, qui pénètrent difficilement dans les pores du gel, sont éluées plus rapidement et détectées en premier ; les plus petites traversent les pores et sont retenues plus longtemps (**Figure II. 1**).

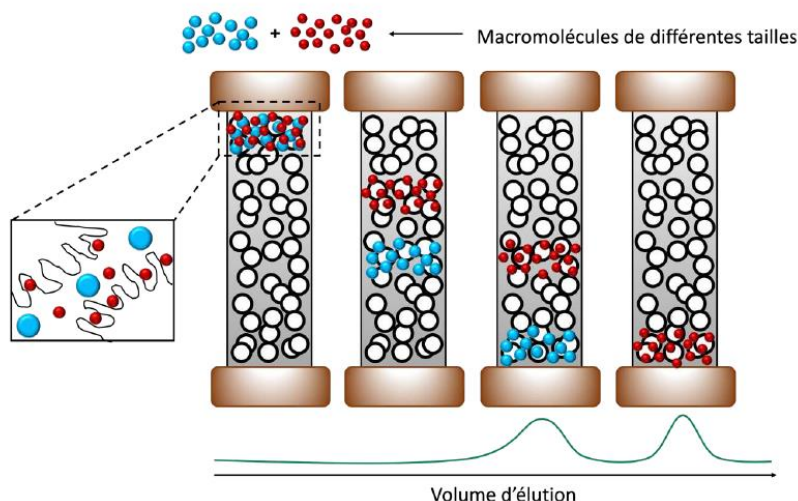


Figure II. 1 : Principe de la chromatographie d'exclusion stérique SEC ¹⁰⁹

Les solutions polymères ont été préparées à une concentration de 5 mg.mL^{-1} , puis filtrées à l'aide de membranes en PTFE (porosité $0,45 \mu\text{m}$) avant injection. Pour la SEC THF, la phase mobile a un débit de 1 mL.min^{-1} (+ $0,1\%$ vol de toluène), est réalisée à 35°C , à l'aide d'un système chromatographique équipé de trois colonnes montées en série (Waters Styragel HR 1, HR 3, HR 4), couplées à un détecteur à indice de réfraction (RI, Waters 717plus), un détecteur UV, un détecteur multi-angle light scattering (MALS) et un viscosimètre. La SEC DMF (+ 1% massique de LiBr) est réalisée à 50°C , avec des colonnes (PlGel 100A, 500A et 10E4A), et un détecteur RI différentiel Wyatt Optilab-T-rEX® avec un débit de la phase stationnaire de $0,7 \text{ mL.min}^{-1}$.

L'étalonnage a été réalisé à l'aide de standards de polystyrène (M_w : $820 - 609\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) pour la SEC en THF ; de poly(méthacrylate de méthyle) (M_w : $2\,180 - 106\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) pour la SEC en DMF. Les masses molaires moyennes en nombre (M_n), en poids (M_w), ainsi que les dispersités ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) ont été calculées à partir des courbes d'étalonnage obtenues.

I.2.3. La spectroscopie UV-Visible (UV-Vis)

Les études ont été menées à l'aide d'un spectrophotomètre Agilent vis Cary 3500 équipé d'un régulateur de température par effet Peltier à cellules multiples et en utilisant une cuve en quartz de 10 mm à 25°C, sur la plage spectrale de 200 à 700 nm avec une vitesse de balayage de 3000 nm/min.

I.2.4. La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

Les spectres infrarouges ont été effectués à l'aide d'un appareil Spectrum Two (Perkin Elmer), dans la gamme de 4000 et 400 cm^{-1} , à température ambiante, une résolution de 4 cm^{-1} et en moyennant 8 scans.

I.2.5. Microscopie à Force Atomique

La microscopie à force atomique (AFM) est une technique d'imagerie qui permet d'observer la morphologie de surface d'un matériau avec une résolution nanométrique. Elle repose sur l'interaction entre la surface à analyser et une pointe nanométrique fixée à l'extrémité d'un micro-levier. Celui-ci balaie la surface et enregistre les variations de force afin de reconstruire la topographie de l'échantillon.

Parmi les différents modes de fonctionnement de l'AFM, le mode tapping (ou mode intermittent) est largement utilisé pour l'étude des matériaux polymères. Dans ce mode, la pointe oscille à proximité de sa fréquence de résonance et entre en contact avec la surface uniquement de façon intermittente, ce qui limite les dommages à l'échantillon tout en offrant une bonne résolution. En complément de l'image topographique, l'AFM en mode tapping fournit également une image de phase. Cette dernière renseigne sur le déphasage entre l'oscillation de la pointe et le signal d'excitation, lié aux propriétés mécaniques locales de la surface. L'analyse de cette image donne ainsi une indication qualitative sur la rigidité locale.

Dans cette étude, les analyses AFM ont été effectuées sous air et à température ambiante à l'aide d'un microscope AFM Veeco Dimension utilisé en mode tapping. Les images ont été acquises avec des cantilevers en silicium (constante de raideur $\sim 40 \text{ N/m}$, fréquence de résonance $\sim 300 \text{ kHz}$), sur des zones allant de $25 \times 25 \mu\text{m}^2$ à $1 \times 1 \mu\text{m}^2$ avec une résolution de 512×512 pixels et une fréquence de balayage de 1 Hz.

I.2.6. Microscopie Electronique à Balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) repose sur l'interaction d'un faisceau d'électrons focalisé avec la surface d'un échantillon, produisant divers signaux (électrons secondaires, rétrodiffusés, rayons X caractéristiques) qui permettent d'obtenir des images à haute résolution. Elle est particulièrement adaptée à l'étude de la morphologie de surface et du contraste de composition.

Dans cette étude, les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage de table Phenom. Les analyses ont été effectuées sous vide partiel sans métallisation préalable des échantillons, ce qui permet de préserver leur état de surface. Les images ont été acquises en mode électrons rétrodiffusés (BSE), fournissant un contraste sensible à la composition chimique locale, en complément de l'information topographique.

I.2.7. Diffraction-diffusion des rayons X (WAXS-SAXS)

La diffraction des rayons X aux grands angles (WAXS) est une méthode de caractérisation structurale des matériaux à l'échelle atomique. Lorsqu'un faisceau de rayons X interagit avec la matière, les photons diffusés par les atomes interfèrent entre eux et donnent lieu à un signal diffus ou à des interférences constructives ou destructives. En particulier, une interférence constructive apparaît lorsque la condition de Bragg est satisfaite :

$$2d \cdot \sin\theta = n \cdot \lambda$$

Avec n l'ordre de la réflexion, d la distance inter-réticulaire du plan (hkl) considéré, 2θ l'angle de diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement incident.

Dans cette étude, les expériences WAXS ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Xeuss2.0 (XENOCs). L'appareil est équipé d'une microsource émettant un rayonnement $\text{CuK}\alpha = 1.54\text{\AA}$ collimaté et monochromatisé par une optique FOX3D. Les clichés WAXS sont enregistrés à l'aide d'un détecteur hybride à pixels Pilatus200k (Dectris). La distance échantillon-détecteur est calibrée à l'aide d'un étalon de référence (poudre d'AgBe) et est de l'ordre de 12cm. Les profils d'intensité $I = f(2\theta)$ sont obtenus par intégration radiale des images WAXS 2D à l'aide du logiciel Foxtrot®. Les corrections usuelles (courant noir, soustraction du bruit de fond) sont appliquées avant traitement. Les analyses WAXS ont été utilisées pour déterminer la nature du polymère (*i.e.* amorphe ou semi-cristalline) ainsi que le taux de cristallinité.

En complément de la diffraction des rayons X, la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) est une technique de caractérisation structurale à l'échelle nanométrique. Elle permet d'obtenir des informations sur les dimensions, la forme et l'organisation des nanostructures présentes dans le matériau, telles que les domaines cristallins, les agrégats ou les pores. Elle est particulièrement adaptée et largement utilisée pour la caractérisation des copolymères à blocs, ces derniers présentant généralement une nanostructuration. Dans cette étude, les essais ont été réalisés sur le même équipement que pour les analyses WAXS, seule la distance échantillon-détecteur variant, pour être fixée à ≈ 150 cm.

I.2.8. Rhéomètre

Afin d'étudier le comportement rhéologique des matériaux de l'étude, des mesures de rhéologie oscillatoire ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre HR20 (TA Instruments). Afin d'obtenir les propriétés viscoélastiques du matériau, l'échantillon étudié est soumis à une déformation en cisaillement γ sinusoïdale de faible amplitude de type :

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

Avec γ_0 l'amplitude de la déformation et $\omega = (2\pi f)$ la pulsation

La contrainte de cisaillement τ mesurée est déphasée d'un angle δ par rapport à la sollicitation initiale :

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

Avec τ_0 l'amplitude de la contrainte et $\omega = (2\pi f)$ la pulsation

Cette mesure donne alors accès au module complexe G^* défini par :

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

Avec :

- $G' = G^* \cos(\delta)$: le module de conservation ou module élastique. Cette valeur représente la réponse instantanée du matériau c'est-à-dire la partie de l'énergie accumulée sous forme élastique par celui-ci.
- $G'' = G^* \sin(\delta)$: le module de perte qui correspond à l'énergie dissipée dans le matériau par frottement visqueux.
- $\tan(\delta) = G''/G'$: le coefficient de frottement visqueux.

Pour les mesures des propriétés viscoélastiques *in situ* sous irradiation UV, un accessoire (**Figure II. 2**) permettant l'illumination de l'échantillon sous UV a été utilisé. Le dispositif consiste en deux plans parallèles de 25mm de diamètre, le plan inférieur étant en quartz afin de permettre la traversée des rayons UV. L'irradiation UV est assurée par une lampe UV LC8 et le flux mesuré sur l'échantillon est de 86mW/cm². Les analyses ont été réalisées à température ambiante à une déformation $\gamma = 1\%$ et une fréquence de 1Hz.

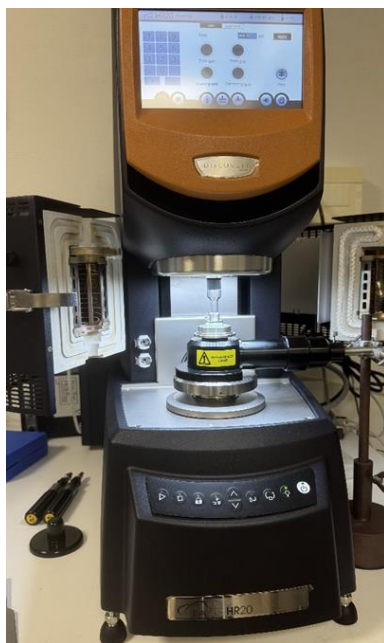


Figure II. 2 : Rhéomètre couplé à une lampe UV LC8

I.2.8. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées à l'aide d'un appareil TGA550 (TA Instruments), préalablement calibré. Des échantillons pesants entre 2 et 10 mg ont été directement déposés dans des creusets en platine et chauffés à 10°C/min de 25°C à 650°C. Tout au long de l'analyse, l'échantillon a été balayé par un flux constant d'azote sec à un débit de 50 mL·min⁻¹.

I.2.9. La Calorimétrie différentielles à balayage (DSC)

Les analyses DSC ont été réalisées à l'aide d'un appareil DSC Q20 (TA Instruments) calibré au préalable à l'aide d'un étalon d'Indium selon les procédures standard, principalement dans le but de déterminer la température de transition vitreuse (T_g) des polymères solides ainsi que pour caractériser les phénomènes de fusion et de cristallisation. Pour chaque analyse, environ 8 mg d'échantillon ont été placés dans une capsule hermétique en aluminium, accompagnée d'une capsule de référence similaire dans le même four. En régime stationnaire, les thermocouples mesurent la différence de températures entre l'échantillon et la référence. Grâce à un système de rétroaction, l'appareil ajuste la puissance thermique de manière à maintenir les deux capsules à la même température (**Figure II. 2**). Le thermogramme obtenu traduit ainsi la différence de puissance thermique appliquée à l'échantillon par rapport à la référence, en fonction de la température ou du temps.

Les analyses ont été conduites dans une plage de températures allant de -80 °C à 300 °C, à une vitesse de chauffage et/ou de refroidissement de 10 °C/min sous atmosphère inerte. La température de transition vitreuse (T_g), définie comme la température à mi-hauteur du saut de capacité calorifique est déterminée

CHAPITRE II : Partie expérimentale

à partir du second cycle de chauffage afin d'éliminer les effets irréversibles liés à l'histoire thermique initiale du polymère. Les températures de fusion et de cristallisation sont définies comme étant les températures au maximum du pic endothermique et exothermique respectivement. Par ailleurs, les analyses DSC ont également permis de mettre en évidence d'autres phénomènes tels que la réticulation de nos matériaux.

II. Synthèses et caractérisations des monomères fonctionnalisés

II.1. Synthèse du cyclocarbonate d'anthracène (Ant-CC) voie 1

II.1.1. Etape 1 : Synthèse de l'acide 5-méthyl-2-oxo-1,3-dioxane-5-carboxylique (MTC-OH)

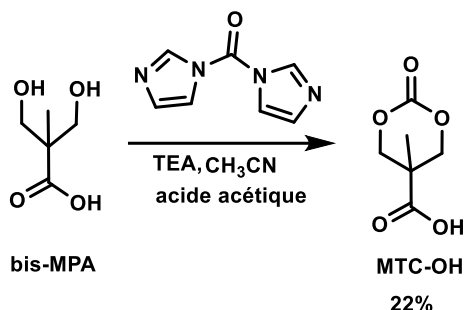


Figure II. 3 : Synthèse du MTC-OH

Dans un ballon sont introduits successivement 5 g d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyle)propionique (0,0373 mol, 1 équiv.), 5,2 mL de triéthylamine (TEA), (0,0373 mol, 1 équiv.) et 50 mL d'acétonitrile (CH_3CN) distillé. Après 5 min d'agitation à température ambiante, 6,05 g de 1,1'-carbonyldiimidazole (CDI), (1 équiv., 0,0373 mol) sont ajoutés puis un autre équivalent de CDI est ajouté 10 minutes après. La réaction est agitée 5 min puis 8,5 mL d'acide acétique (0,148 mol, 4 équiv.) sont ajoutés et la réaction est portée à 75°C pendant 1,5h.

Après refroidissement, la réaction est filtrée sur colonne d'Amberlyst®15 (environ 130 g) préalablement rincée avec de l'acétonitrile puis sur charbon actif et le solvant est évaporé. Afin d'éliminer l'acide acétique résiduel, le mélange obtenu est dissous dans un minimum d'acétate d'éthyle suivi de 100 mL de toluène puis les solvants sont éliminés à l'évaporateur rotatif. Cette étape est répétée trois fois jusqu'à élimination complète de l'acide acétique. Ensuite, le solide est dissous dans l'acétate d'éthyle puis lavé avec HCl 1M (2×250 mL). La phase organique est séchée sur MgSO_4 . Finalement, une poudre blanche est obtenue après précipitation dans l'hexane puis séchage sous vide (Rdt = 22%).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 298K) δ (ppm) : 1,17 (s, 3H, H_c), 4,29-4,32 (d, 2H, H_b), 4,51-4,55 (d, 2H, H_a), 13,37 (s, 1H, H_d)

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6 , 298K) δ (ppm) : 173,9 (C_1), 148,1 (C_2), 73,4 (C_3), 16,9 (C_4)

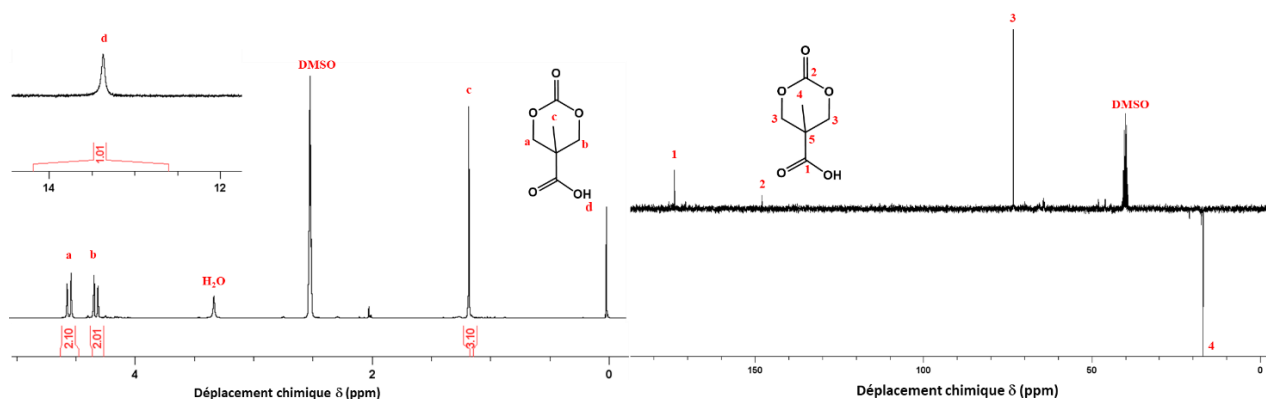


Figure II. 4 : Spectres RMN ^1H (gauche) et ^{13}C (droite) du MTC-OH (DMSO-d_6)

II.1.2. Etape 2 : Synthèse du cyclocarbonate d'anthracène (Ant-CC)

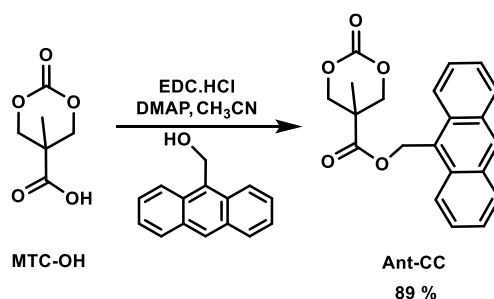


Figure II. 5 : Synthèse du cyclocarbonate d'ant-CC

Dans un ballon sont introduits 0,866 g de 9-anthracèneméthanol (4,16 mmol, 1 équiv.), 1g de MTC-OH (6,25 mmol, 1,5 équiv.), 76 mg de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) (0,624 mmol, 0,15 équiv.) dans 15 mL d'acétonitrile distillé. Ensuite, 1,18 g d'EDC.HCl (6,25 mmol, 1,5 équiv.) est ajouté et la réaction est agitée à température ambiante toute la nuit. Après évaporation du solvant, le mélange est dissous dans le chloroforme (150 mL) et lavé avec du HCl 1M (3×250 mL) puis avec une solution aqueuse saturée en NaCl (3×250 mL). La poudre obtenue est dissoute dans l'EtOAc à chaud puis un solide cristallin jaune est obtenu après précipitation dans l'hexane puis filtration et séchage sous vide (Rdt = 89%).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 298K) δ (ppm) : 8,57 (s, 1H, H_a), 8,26 (d, 2H, H_b), 8,05 (d, 2H, H_c), 7,05-7,66 (m, 4H, H_d), 6,27 (s, 1H, H_e), 4,64 (d, 2H, H_f), 4,13 (d, 2H, H_g), 1,23 (s, 3H, H_h)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , 298K) δ (ppm) : 171,3 (C_1), 131,5 (C_2), 131,3 (C_3), 131,05 (C_4), 129,7 (C_5), 127,05 (C_6), 125,2 ($\text{C}_{7,8}$), 124,9 (C_9), 123,4 (C_{10}), 72,9 (C_{11}), 60,6 (C_{12}), 40,5 (C_{13}), 33,9 (C_{14}), 17,7 (C_{15})

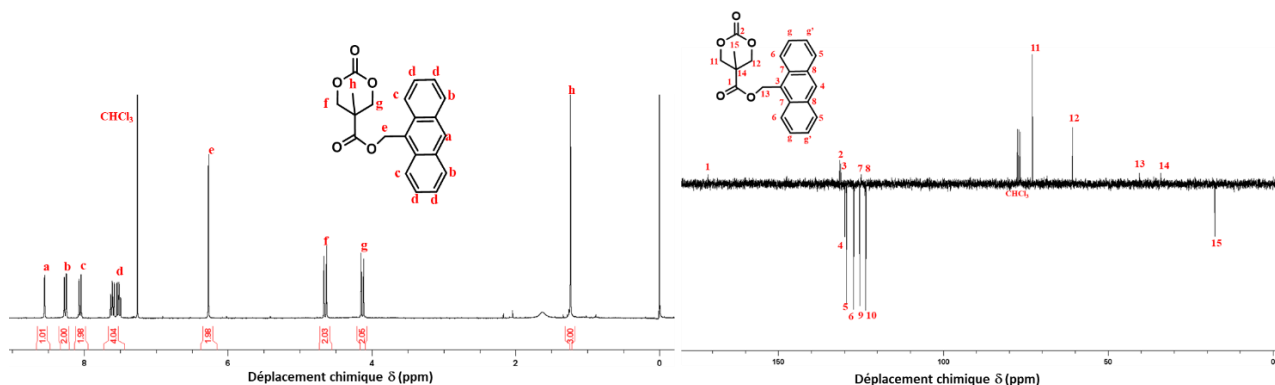


Figure II. 6 : Spectres RMN ^1H (gauche) et ^{13}C (droite) de l'ant-CC (CDCl_3)

II.2. Synthèse du cyclocarbonate d'anthracène (Ant-CC) voie 2

II.2.1. Etape 1 : Synthèse de l'acide 2,2,5-triméthyl-1,3-dioxane-5-carboxylique (composé 1)

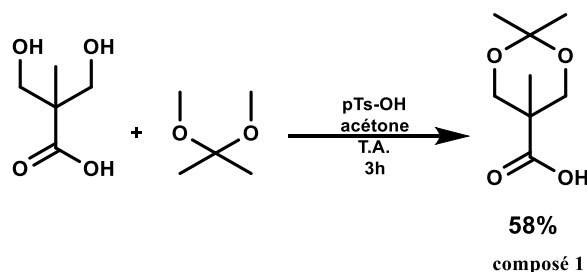


Figure II. 7 : Synthèse du composé 1

Dans un ballon, sont introduits successivement 10 g d'acide 2,2-bis(hydroxyméthyle)propanoïque (bis-MPA) (74,55 mmol, 1 équiv.), 11,64 g de 2,2-diméthoxypropane (DMP) (111,83 mmol, 1,5 équiv.), et 0,709 g de l'acide para-toluènesulfonique (pTs-OH) (3,72 mmol, 0,05 équiv.), le tout est dissous dans 60 mL d'acétone distillée. Le mélange est maintenu à température ambiante pendant 3h sous agitation. Ensuite, 2 mL d'une solution de NH_4OH /éthanol (1/1) sont ajoutés afin de neutraliser le catalyseur. Le mélange réactionnel est concentré par évaporation rotative. Le résidu obtenu a été dissous dans du DCM, puis lavé deux fois avec de l'eau. Le produit final est obtenu sous forme de poudre avec un rendement de 58%.

II.2.2. Etape 2 : Synthèse de l'ester méthyle-9-anthracénylique de l'acide 2,2,5-triméthyl-1,3-dioxane-5-carboxylique (composé 2)

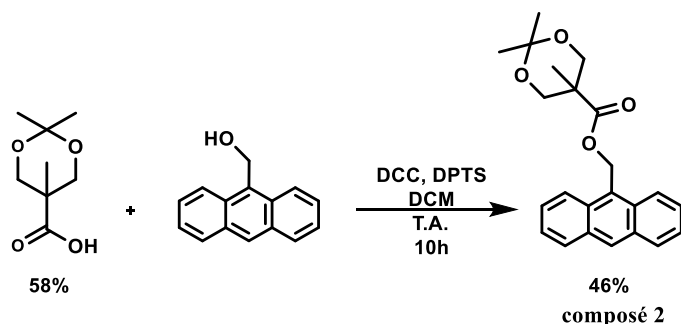


Figure II. 8 : Synthèse du composé 2

Dans un ballon sont introduits 5 g de 9-anthracèneméthanol (24 mmol, 1 équiv.), 7,43 g de dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (36 mmol, 1,5 équiv.) et 1,215 g de 4-(*N,N'*-diméthylamino)pyridinium toluène-4- sulfonate (DPTS) (4,11 mmol, 0,17 équiv.) et 5,015 g (28,79 mmol, 1,2 équiv.) d'acide 2,2,5-triméthyl-1,3-dioxane-5-carboxylique dans 250 mL de DCM, la réaction est ensuite maintenue à température ambiante pendant 24h. Ensuite la solution est lavée avec du NaHCO₃ (2x 250 ml) La phase organique est séchée sur MgSO₄ puis le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif. Le produit est purifié par chromatographe flash dans un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle 9/1 et obtenu sous forme solide avec un rendement de 46%.

II.2.3. Etape 3 : Synthèse de 3-hydroxy-2-(hydroxyméthyl)-2-méthylpropanoate de méthyle-9 anthracényle (composé 3)

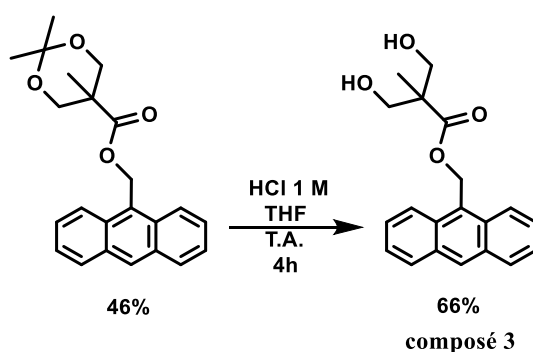


Figure II. 9 : Synthèse du composé 3

Dans un ballon 5,9041 g du composé 2 sont dissous dans un mélange de 23 mL de THF et de 23mL de HCl 1 M. Le mélange réactionnel est agité pendant 5h. Le produit précipité est filtré, lavé avec du THF, puis évaporé à l'évaporateur rotatif. Le produit brut est dissous dans du dichlorométhane (200 mL) et lavé avec de l'eau (200mL). Les phases organiques combinées sont séchées sur du MgSO₄, filtrées puis évaporées. Le produit est isolé sous forme d'un solide blanc-jaunâtre avec un rendement de 66%.

II.2.4. Etape 4 : Synthèse du cyclocarbonate d'anthracène (ant-CC)

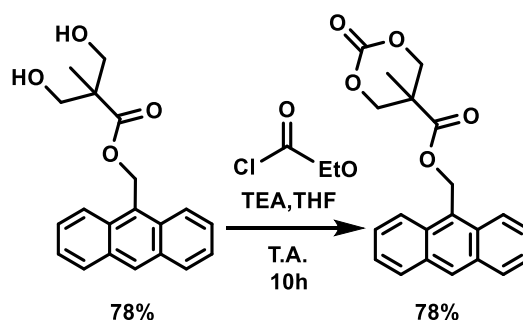


Figure II. 10 : Synthèse du l'ant-CC

Dans un ballon de 250 mL sont introduits 3,4678 g de composé 3 (10,69 mmol, 1 équiv.), et 70 mL de THF. La solution est refroidie à 0 °C, puis 2 mL (21,2 mmol, 2 équiv.) d'une solution de chloroformiate d'éthyle dans 17 mL de THF, et 4,3 mL (31,9 mmol, 3 équiv.) de TEA dans 17 mL de THF, sont ajoutées successivement goutte à goutte à l'aide d'une ampoule à addition. La suspension

blanche obtenue est agitée pendant 2h à 0 °C, puis une nuit à température ambiante. Le sel d'ammonium formé est filtré, et le solvant éliminé, conduisant à un résidu jaune. L'ant-CC est purifié par recristallisation dans le THF pour obtenir une poudre blanche (Rdt = 78 %).

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 298K) δ (ppm) : 8,57 (s, 1H, H_a), 8,26 (d, 2H, H_b), 8,05 (d, 2H, H_c), 7,05-7,66 (m, 4H, H_d), 6,27 (s, 1H, H_e), 4,64 (d, 2H, H_f), 4,13 (d, 2H, H_g), 1,23 (s, 3H, H_h)

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , 298K) δ (ppm) : 171,3 (C_1), 131,5 (C_2), 131,3 (C_3), 131,05 (C_4), 129,7 (C_5), 127,05 (C_6), 125,2 ($\text{C}_{7,8}$), 124,9 (C_9), 123,4 (C_{10}), 72,9 (C_{11}), 60,6 (C_{12}), 40,5 (C_{13}), 33,9 (C_{14}), 17,7 (C_{15})

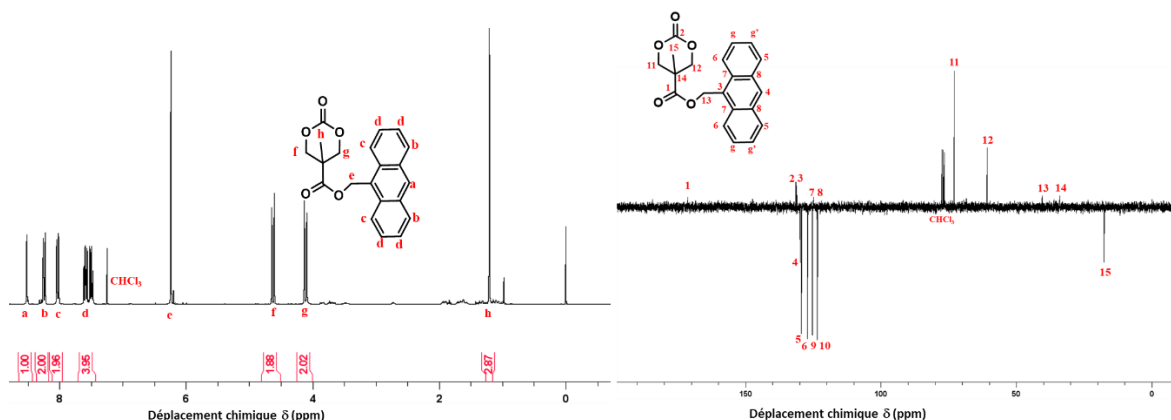


Figure II. 11 : Spectres RMN ^1H (gauche) et ^{13}C (droite) de l'ant-CC (CDCl_3)

II.3. Synthèse du méthacrylate fonctionnalisé par un maléimide protégé (MIMA)

II.3.1. Etape 1 : Synthèse du 3-acétyl-N-(2-hydroxyéthyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ène-carboxamide

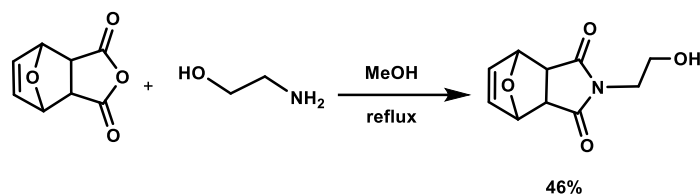


Figure II. 12 : Synthèse du 3-acétyl-N-(2-hydroxyéthyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ène-carboxamide

Dans un ballon de 100 mL sont introduits 50 g d'anhydride exo-3,6-époxy-1,2,3,6-anhydride tétrahydrophthalique (0,3009 mol, 1 équiv.), 100 mL de méthanol et 18,38 g (18,16 mL) d'éthanolamine (0,3009 mol, 1 équiv.). Le mélange est porté à reflux sous agitation, et la solution devient orange foncé. Après 24h, le mélange réactionnel est refroidi à température ambiante, et le produit commence à cristalliser après 2h. Le mélange est ensuite placé au congélateur pendant la nuit, puis le précipité est filtré. Le filtrat est récupéré et le solvant est éliminé par évaporation rotative. Une nouvelle recristallisation est réalisée dans le méthanol et une seconde masse de cristaux est ainsi obtenue. Rdt = 46%.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 298K) δ (ppm) : 6,52 (d, 2H, H_a), 5,28 (dd, 2H, H_b), 3,74-3,79 (m, 2H, H_c), 3,68-3,73 (t, 2H, H_d), 2,89 (d, 2H, H_e), 2,22 (s, 1H, H_f).

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6 , 298K) δ (ppm) : 177,2 (C_1), 137,4 (C_2), 80,8 (C_3), 57,7 (C_4), 47,7 (C_5), 41,1 (C_6).

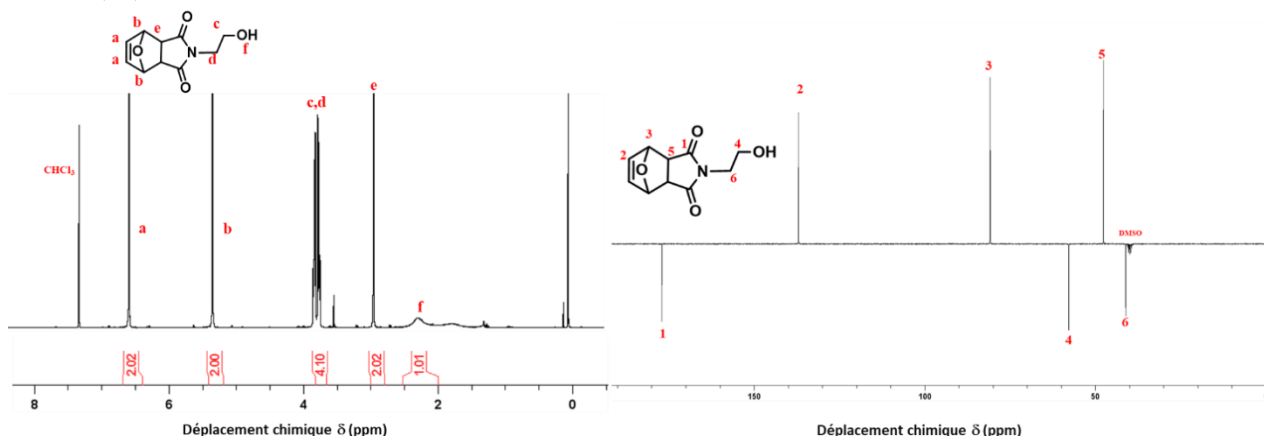


Figure II. 13 : Spectres RMN ^1H (gauche) (CDCl_3) et ^{13}C (droite) du 3-acétyl-N-(2-hydroxyéthyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ène-carboxamide (DMSO-d_6)

II.3.2. Etape 2 : Synthèse du monomère MIMA

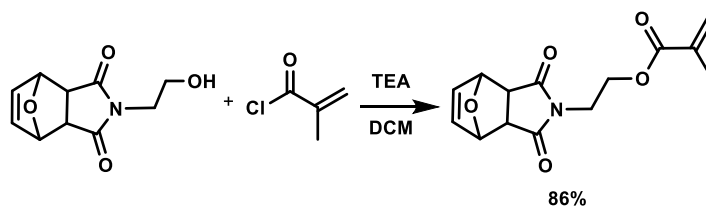


Figure II. 14 : Synthèse du monomère MIMA

À une solution de 3-acétyl-N-(2-hydroxyéthyl)-7-oxabicyclo[2.2.1]hept-5-ène-2-carboxamide 5,0 g, (23,9 mmol, 1 équiv.) dans 25 mL de dichlorométhane sont ajoutés 2,715 g (3,74 mL) de TEA (26,8 mmol, 1,12 équiv.), puis le mélange est refroidi à l'aide d'un bain de glace. Ensuite, une solution contenant 2,376 g (2,34 mL) de chlorure de méthacryloyle distillé (23,9 mmol, 1 équiv.) et 5 mL de dichlorométhane est ajoutée goutte à goutte sous agitation. Le mélange réactionnel est agité à température ambiante pendant 24h. Ensuite, le mélange est successivement lavé à l'eau distillée (2×100 mL), puis avec une solution aqueuse saturée de bicarbonate de sodium (1×100 mL). La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis le solvant est éliminé pour obtenir un solide blanc. Rdt = 86%.

RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 , 298K) δ (ppm) : 6,54(dd, 2H, H_a), 5,97 (d, 1H, H_b), 5,65 (d, 1H, H_c), 5,10 (dd, 2H, H_d), 4,15 (t, 2H, H_e), 3,67 (t, 2H, H_f), 2,94 (d, 2H, H_h), 1,82 (m, 3H, H_g).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , 298K) δ (ppm) : 175,9 (C_1), 166,9 (C_2), 136,5 (C_3), 135,8 (C_4), 126,1 (C_5), 80,9 (C_6), 60,9 (C_7), 47,4 (C_8), 37,8 (C_9), 18,2 (C_{10}).

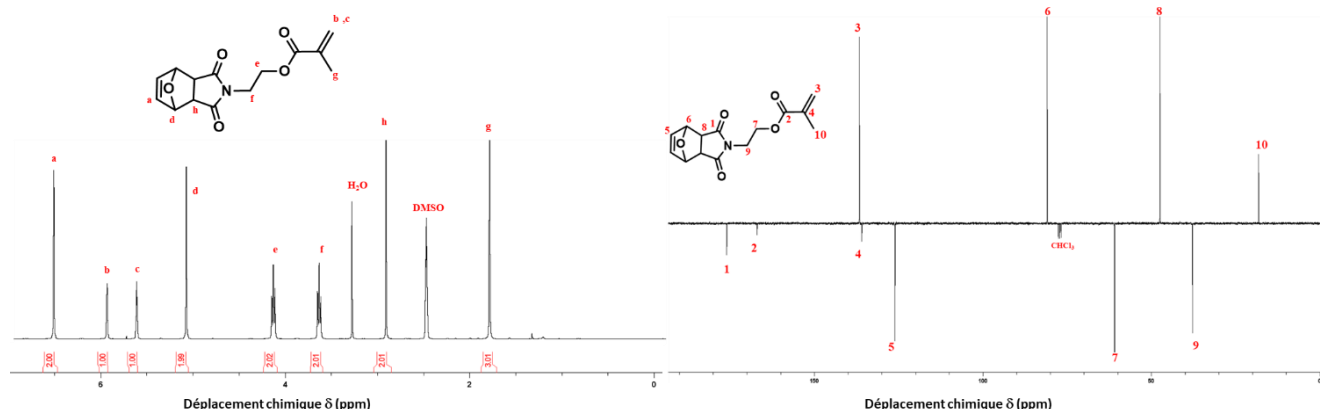


Figure II. 15 : Spectres RMN ^1H (gauche) ($\text{DMSO}-d_6$) et ^{13}C (droite) du MIMA (CDCl_3)

II.4. Synthèse de la 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone (VDM)

II.4.1 Etape 1 : Synthèse de la N-acryloyl-2-méthylalanine

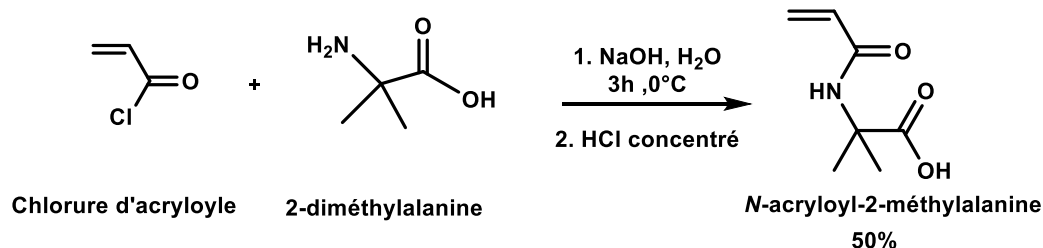


Figure II. 16 : Figure PE. 1 : Synthèse de la N-acryloyl-2-méthylalanine

Dans un ballon bicol de 250 mL, 23,172 g (0,229 mol, 1 équiv.) d'acide 2-aminoisobutyrique sont dissous dans 100 mL d'eau distillée puis 21,04 g de NaOH (0,526 mol, 2,3 équiv.) sont ensuite ajoutés. Tout en maintenant la température à 0 °C, 21,72g de chlorure d'acryloyle (0,24 mol, 1,05 équiv.) sont ajoutés goutte à goutte pendant 1h sous agitation. Le mélange réactionnel est ensuite agité à température ambiante pendant une nuit. La solution est acidifiée (pH = 1) à 0 °C par addition de 25 mL d'acide chlorhydrique concentré (37 %) et le précipité blanc formé est filtré, lavé successivement à l'eau distillée, au tétrahydrofurane (THF) puis séché sous vide. Rdt = 50 %.

RMN ^1H (300 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298K) δ (ppm) : 12,11 (s, 1H, H_f), 8,24 (s, 1H, H_a), 6,21-6,29 (m, 1H, H_c), 6,01-6,07 (m, 1H, H_b), 5,54-5,59 (m, 1H, H_a), 1,36 (s, 6H, H_e)

RMN ^{13}C (75 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 298K) δ (ppm) : 175,5 (NH-C=O), 164,0 (COOH), 131,8 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 125,3 ($\text{CH}_2=\text{CH}$), 55,0 ($-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$), 25,1 ($\text{C}(\text{CH}_3)_2$).

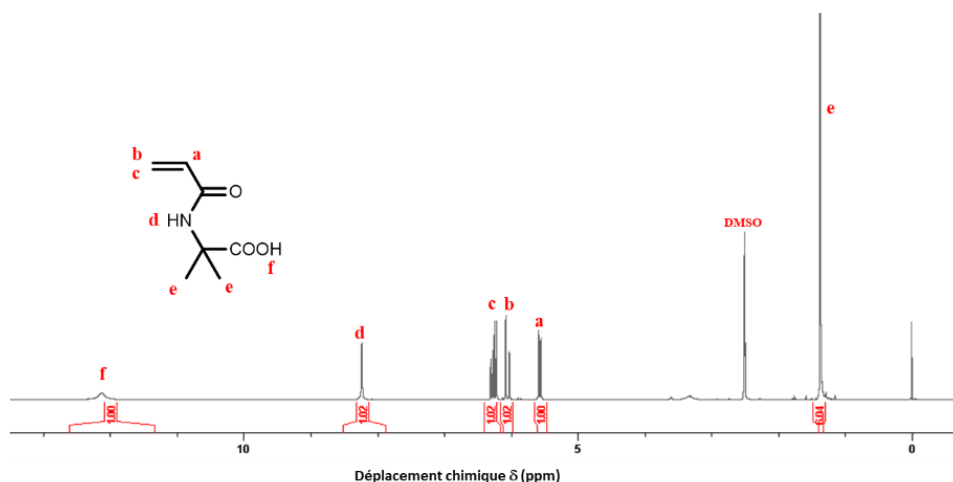


Figure II. 17 : Spectre RMN ^1H du *N*-acryloyl-2-méthylalanine ($\text{DMSO}-d_6$)

II.4.2. Etape 2 : Synthèse de la 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone (VDM)

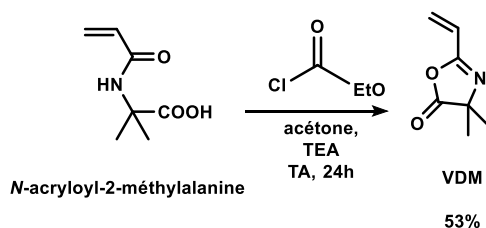


Figure PE. 2 : Synthèse de la VDM

Dans un ballon sont introduits 30,29 g de *N*-acryloyl-2-méthylalanine (0,1927 mol, 1,0 équiv.), 39 mL de TEA (0,289 mol, 1,5 équiv.) et 200 mL d'acétone. Le mélange est refroidi à 0 °C et le chloroformate d'éthyle 20,2 mL (0,211 mol, 1,1 équiv.) est ajouté goutte à goutte pendant 1h sous agitation. Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation pendant une nuit à température ambiante. Le milieu est filtré pour éliminer les sels. Le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif, en présence d'hydroquinone et le résidu jaune est distillé sous vide ($P = 0,2 \text{ mbar}$, $T_{\text{éb}} = 42 \text{ °C}$, en présence de l'hydroquinone) pour obtenir le produit final sous forme d'un liquide incolore. Rdt = 51%.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 298K) δ (ppm) : 6,19-6,35 (m, 2H, H_a), 5,92-5,96 (m, 1H, H_b), 1,47 (s, 6H, H_c).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , 298K) δ (ppm) : 180,6 (C_1), 159,1 (C_2), 128,9 (C_3), 123,9 (C_4), 65,53 (C_5), 24,49 (C_6).

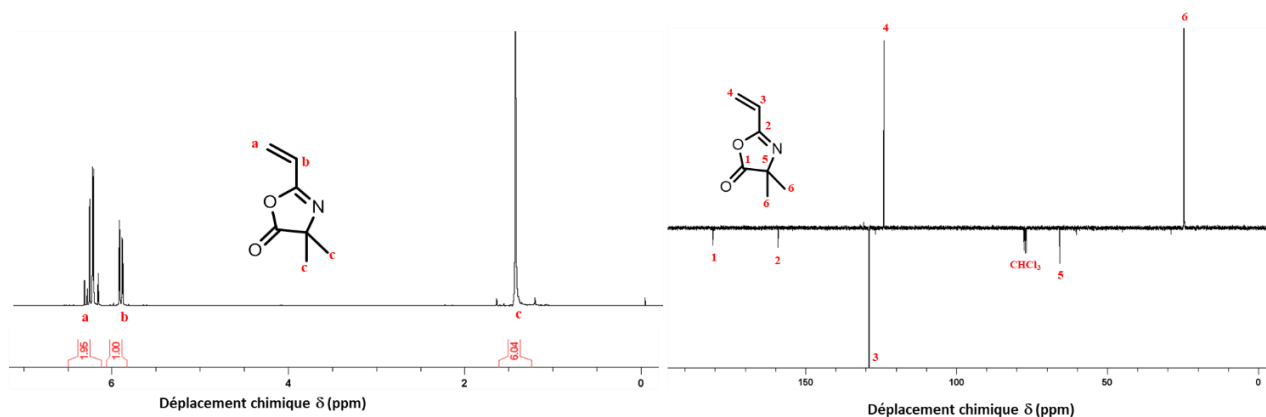


Figure II. 18 : Spectres RMN ^1H (gauche) et ^{13}C (droite) de la VDM (CDCl_3)

II.5. Synthèse du MalpNH₂

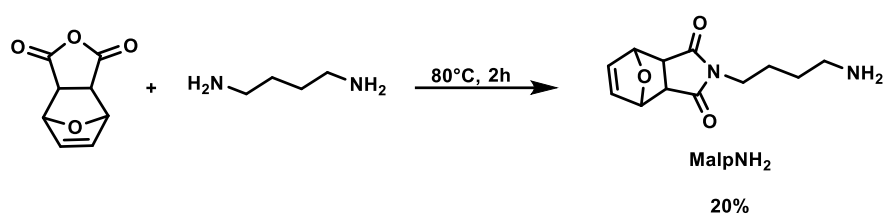


Figure II. 19 : Synthèse du MalpNH₂

9,583 g d'anhydride exo-3,6-époxy-1,2,3,6-anhydride tétrahydrophtalique (0,0578 mol, 1 équiv.) et 30,46 g de butane-1,4-diamine (0,345 mol, 6 équiv.) sont introduits dans un ballon et chauffés à 80°C pendant 2h. Après refroidissement, le mélange réactionnel est dissous dans 100 mL de DCM puis lavé successivement à l'eau (3×100 mL) et une solution aqueuse saturée de NaCl (3×100 mL). La phase organique est séchée sur MgSO_4 , puis concentrée pour donner le produit final (liquide orange visqueux). Rdt = 20%.

RMN ^1H (300 MHz, CDCl_3 , 298K) δ (ppm) : 6,51 (dd, 2H, H_a), 5,26 (dd, 2H, H_b), 3,45 (t, 2H, H_c), 2,83 (d, 2H, H_d), 2,70 (t, 2H, H_e), 1,61 (m, 2H, H_f), 1,42 (m, 2H, H_g), 1,30 (s, 2H, H_h).

RMN ^{13}C (75 MHz, CDCl_3 , 298K) δ (ppm) : 176,2 (C_1), 136,5 (C_2), 77,49 (C_3), 47,3 (C_4), 41,4 (C_5), 38,7 (C_6), 30,68 (C_7), 24,96 (C_8).

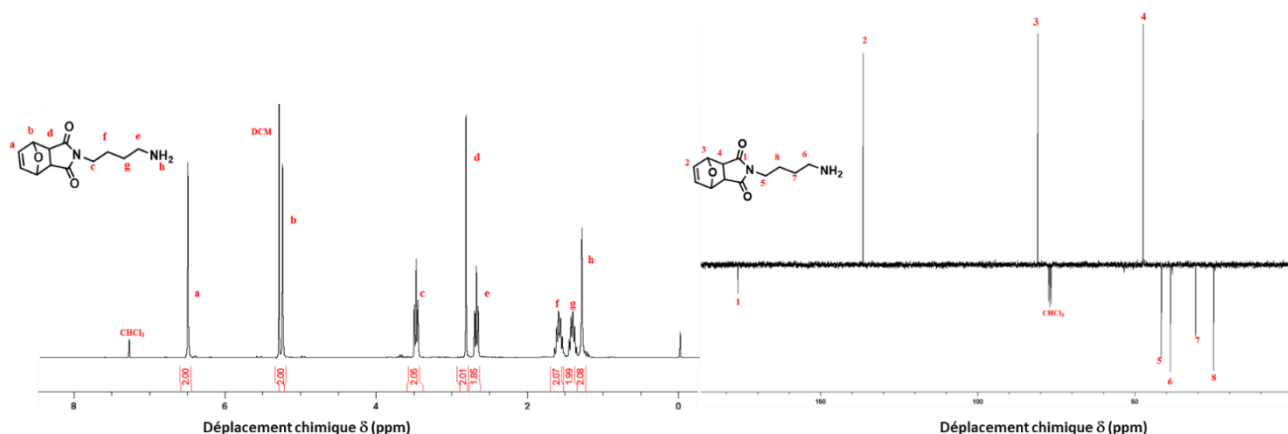


Figure II. 20 : Spectres RMN ^1H (gauche) et ^{13}C (droite) du MalpNH_2 (CDCl_3)

III. Synthèse du ligand Mebip et des ligands fonctionnalisés

III.1. Synthèse du Mebip-OH

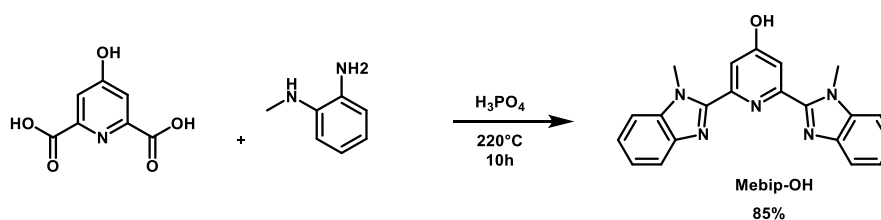


Figure II. 21 : Synthèse du Mebip-OH

3,375 g d'acide chélidamique (0,01843 mol, 1 équiv.) et 4,503 g de *N*-méthyl-1,2-phénylènediamine (0,03686 mol, 2 équiv.) sont introduits dans un ballon contenant 12,5 mL d'acide phosphorique (85 %) et le mélange est agité à 220 °C pendant 10h. Après l'arrêt du chauffage, le mélange bleu foncé est versé dans 500 mL d'eau sous agitation. Le précipité formé est filtré. Le filtrat est neutralisé (pH = 7) avec une solution de NaOH 1,0 M sous agitation entraînant la formation d'un précipité qui est filtré. Les précipités combinés ont été remis en suspension dans 1 L d'une solution aqueuse de K_2CO_3 à 10 % jusqu'à ce que le solide devienne rose foncé, puis à nouveau filtré. Le solide est ensuite dissous dans un ballon contenant 1 L de méthanol chaud. Après refroidissement pendant une nuit de la solution de méthanol, une solution aqueuse d'HCl 1,0 M est ajoutée sous agitation jusqu'à ce que la couleur vire du rose foncé au bleu foncé et le milieu est neutralisé (pH = 7). Le précipité obtenu après filtration est récupéré sous forme d'une poudre violette grise (Rdt = 85 %).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 , 298K) δ (ppm) : 11,35 (s, 1H, H_g), 7,79 (s, 2H, H_a), 7,77 (d, 2H, H_b), 7,74 (d, 2H, H_c), 7,35 (m, 2H, H_e), 7,29 (m, 2H, H_f), 4,25 (s, 6H, H_d).

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6 , 298K) δ (ppm) : 170,4 (C_1), 156,0 (C_2), 155,1 (C_3), 147,1 (C_4), 142,2 (C_5), 128,4 (C_6), 127,6 (C_7), 124,6 (C_8), 117,7 (C_9), 116,0 (C_{10}), 37,7 (C_{11}).

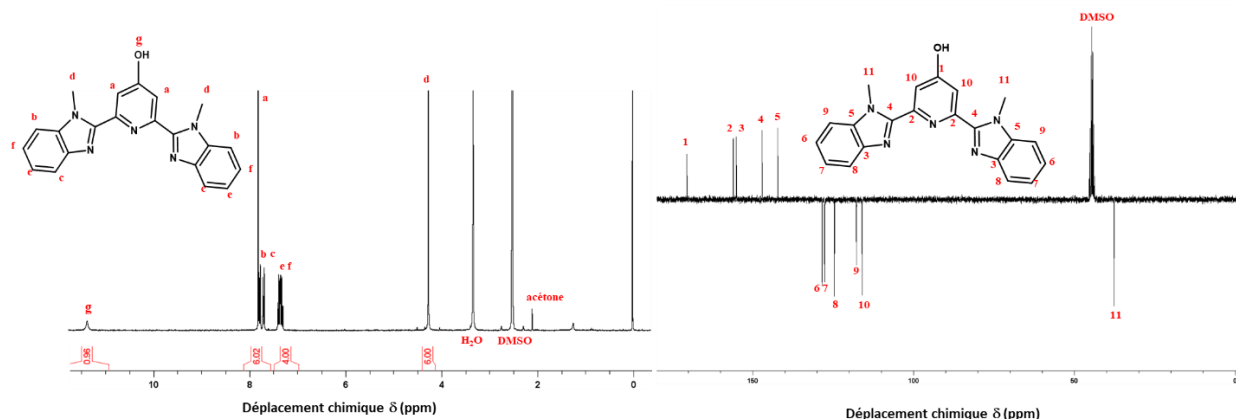


Figure II. 22 : Spectres RMN ^1H (gauche) et ^{13}C (droite) du Mebip-OH (DMSO-d_6)

III.2. Synthèse du Mebip-NCO

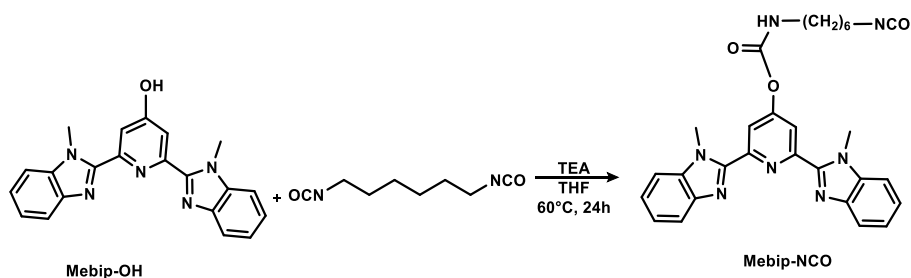


Figure II. 23 : Synthèse du Mebip-NCO

Dans un ballon, 1 g de Mebip-OH (2,816 mmol, 1 équiv.) est dissous dans 50 mL de THF anhydre puis 7,109 g d'hexaméthylène diisocyanate (42,5 mmol, 15 équiv.) et 0,434 mL de TEA (3,097 mmol, 1,1 équiv.) et la réaction est portée à 60°C pendant 24h. Le précipité ainsi formé est filtré, le filtrat est versé dans un bécher contenant de l'hexane. La poudre violette obtenue est filtrée et séchée (Rdt = 48%).

RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 , 298K) δ (ppm) : 8,24 (t, 1H, H_k), 8,15 (s, 2H, H_a), 7,77 (d, 2H, H_b), 7,70 (d, 2H, H_c), 7,37 (dd, 2H, H_d), 7,32 (dd, 2H, H_e), 4,26 (s, 6H, H_j), 3,37 (t, 2H, H_f), 3,16 (m, 2H, H_g), 1,49-1,65 (m, 4H, H_h), 1,28-1,43 (m, 4H, H_i).

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6 , 298K) δ (ppm) : 159,7 (C_1), 153,0 (C_2), 151,6 (C_3), 149,6 (C_4), 142,4 (C_5), 137,6 (C_6), 128,7 (C_7), 123,9 (C_8), 123,0 (C_9), 120,0 (C_{10}), 117,4 (C_{11}), 111,43 (C_{12}), 42,97 (C_{13}), 33,0 (C_{14}), 30,9 (C_{15}), 29,3 (C_{16}), 26,2 (C_{17}).

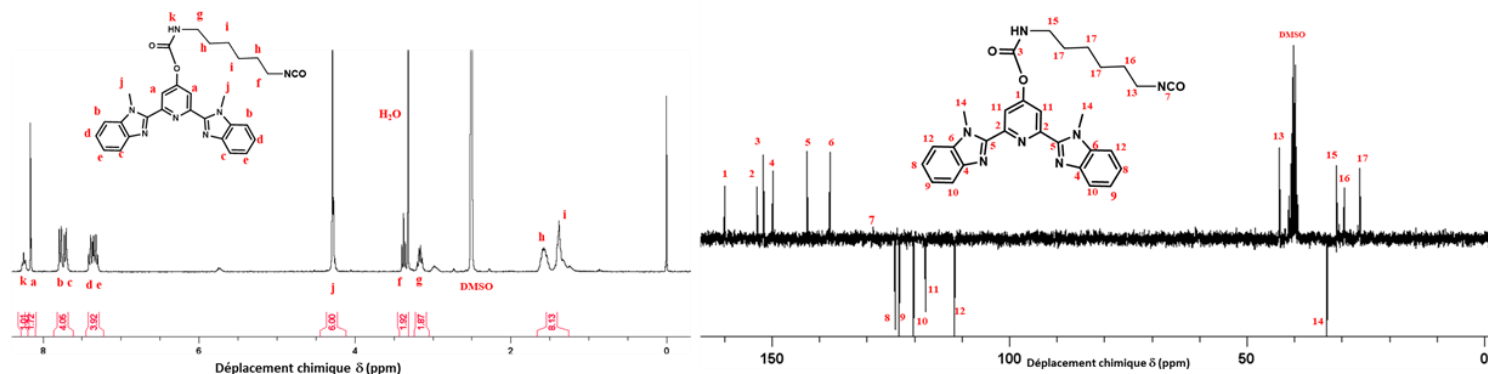


Figure II. 24 : Spectres RMN ^1H (gauche) et ^{13}C (droite) du Mebip-NCO (DMSO-d_6)

III.3. Synthèse du Mebip- $(\text{CH}_2)_3\text{-OH}$

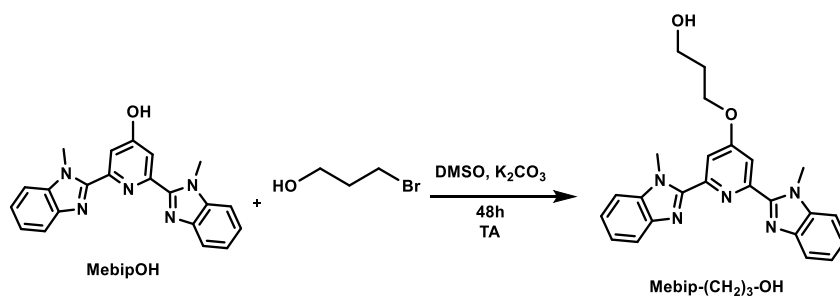


Figure II. 25 : Synthèse du Mebip- $(\text{CH}_2)_3\text{-OH}$

Dans un ballon, 1,0 g de Mebip-OH (2,816 mmol, 1,0 équiv.) est dissous dans 100 mL de DMSO puis sont ajoutés successivement 0,777 g de 3-bromo-1-propanol (5,63 mmol, 2,0 équiv.) et 1,554 g de K_2CO_3 (11,26 mmol, 4,0 équiv.). La réaction est effectuée sous agitation à température ambiante pendant 48h. Après réaction, la solution est versée dans un b cher contenant de l’eau distillée. Le solide obtenu est lavé à l’eau puis séché sous vide. Le produit brut est purifié par chromatographie sur colonne ( luant : DCM/méthanol, 97/3). Rdt = 40 %.

RMN ^1H (300 MHz, DMSO-d_6 , 298K) δ (ppm) : 7,91 (s, 2H, H_a), 7,77 (d, 2H, H_b), 7,68 (d, 2H, H_c), 7,35 (m, 2H, H_d), 7,31 (m, 2H, H_e), 4,65 (t, 1H, H_f), 4,37 (t, 2H, H_g), 4,26 (s, 6H, H_h), 3,64 (q, 2H, H_i), 1,49-1,98 (q, 2H, H_j).

RMN ^{13}C (75 MHz, DMSO-d_6 , 298K) δ (ppm) : 166,3 (C_1), 151,5 (C_2), 150,1 (C_3), 142,4 (C_4), 137,5 (C_5), 123,7 (C_6), 122,9 (C_7), 119,9 (C_8), 111,5 (C_9), 66,1 (C_{10}), 57,5 (C_{11}), 33,0 (C_{12}), 32,2 (C_{13}).

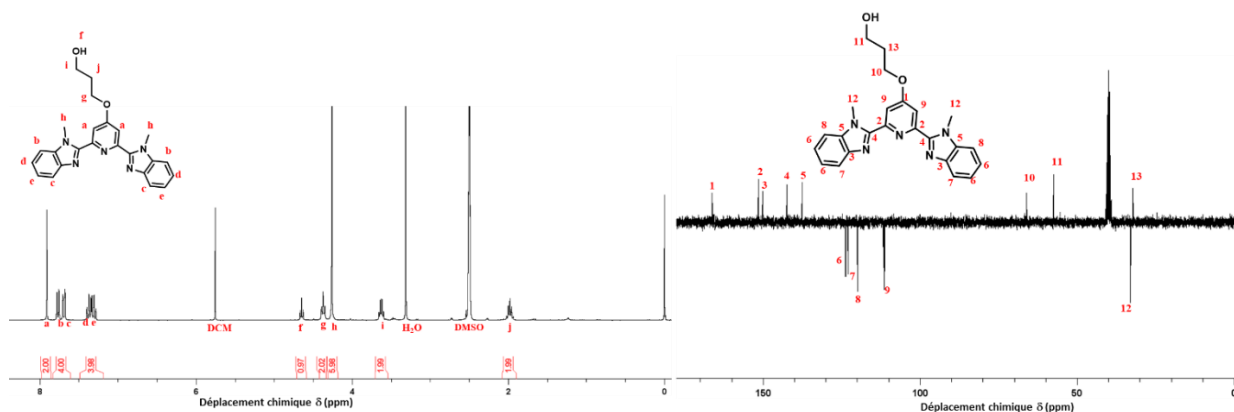


Figure II. 26 : Spectres RMN ¹H (gauche) et ¹³C(droite) du Mebip-(CH₂)₃-OH (DMSO-d₆)

IV. Synthèse et caractérisation des polymères et des copolymères

IV.1. Homopolymérisation de l'ε-Caprolactone (ε-CL) (procédure générale)

Dans un tube de Schlenk équipé d'un barreau aimanté sont introduits l'ε-caprolactone distillé, le toluène distillé ainsi que l'amorceur, *i.e.* le butane-1,4-diol (BDO) ou le tétraéthylène glycol (TEG). Après un bullage d'argon pendant 45 min, le catalyseur phosphate de diphenyle (DPP) ou l'octanoate d'étain Sn(Oct)₂ est ajouté. Le mélange réactionnel est placé sous atmosphère inerte (argon) et agité dans un bain d'huile à température contrôlée pendant la durée nécessaire de polymérisation. Une fois la réaction terminée, la poly(ε-caprolactone), est récupérée par précipitation dans le méthanol froid. Le produit est ensuite filtré, puis séché sous vide.

Tableau II. 1 : Paramètres de polymérisation employés pour la synthèse des différents polymères PCL

[M]/[A]/[C] ^a	T°C	temps	amorceur	catalyseur	Monomère/Solvant ^b
100/1/0,5	80	3h	BDO	DPP	50/50
100/1/0,5	80	1h45min	BDO	DPP	50/50
100/1/1	50	1h50	BDO	DPP	50/50
100/1/0,5	80	1h35min	BDO	DPP	50/50
100/1/-	110	8h15	BDO	Sn(oct) ₂	50/50
100/1/0,5	80	1h	BDO	DPP	En masse
100/1/0,2	80	1h20min	BDO	DPP	50/50
20/1/0,2	30	1h40min	BDO	DPP	En masse
20/1/0,2	30	2h45min	BDO	DPP	34/66
100/1/0,5	30	5h50min	BDO	DPP	En masse
100/1/1	30	3h30min	BDO	DPP	50/50
100/1/2	50	1h	BDO	DPP	50/50
100/1/1	30	5h	TEG	DPP	34/66
200/1/2	50	3h40min	TEG	DPP	50/50
100/1/1	80	1h	TEG	DPP	50/50

^a [M]/[A]/[C] : rapport molaire respectivement du monomère, de l'amorceur, et du catalyseur, ^b rapport massique.

Calcul de la conversion du monomère ε-CL :

La cinétique de la polymérisation a été suivie en réalisant des prélèvements analysés par spectroscopie RMN ¹H dans le CDCl₃. Les analyses RMN ¹H des prélèvements bruts (**Figure II. 27**), nous permettent de calculer la conversion du monomère en comparant les signaux des protons méthyléniques **H_a** de l'ε-CL à 4,26 ppm et **H_a'** de la PCL à 4,14 ppm selon l'**Equation II. 1** :

$$\tau (\varepsilon\text{-CL}, t) = 100 \times \frac{I(H_{a'})}{I(H_a) + I(H_{a'})}$$

Equation II. 1 : Calcul de la conversion de l'εCL par RMN ¹H

Où I(H_a) et I(H_{a'}) représentent les intégrations des signaux du proton H_a (monomère) et H_{a'} (polymère)

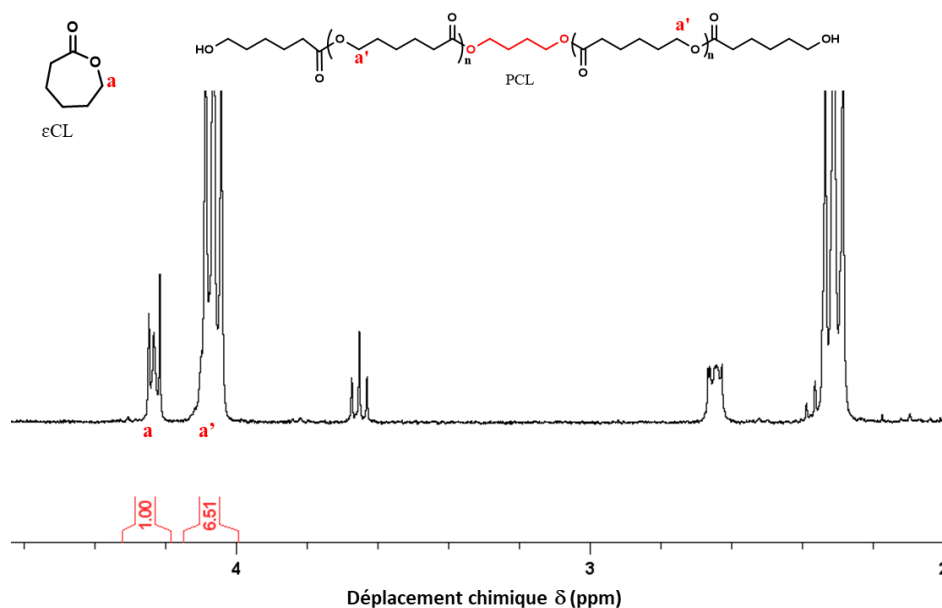


Figure II. 27 : Spectre RMN ^1H partiel d'un prélèvement au cours de la polymérisation de $\epsilon\text{-CL}$ (CDCl_3)

Calcul de la masse molaire moyenne en nombre par RMN ^1H de la PCL :

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est calculée par RMN ^1H à partir du polymère précipité en déterminant tout d'abord le degré de polymérisation (DP_n) grâce à l'**Equation II. 2** en intégrant les signaux caractéristiques des protons $\text{H}_{a'}$ à 4,05 ppm et H_i à 3,64 ppm (**Figure II. 28**).

$$DP_{n\text{PCL(RMN)}} = \frac{I(\text{H}_{a'}) / 2}{I(\text{H}_i) / 4} + 2$$

Equation II. 2 : Calcul du degré de polymérisation de la PCL par RMN ^1H amorcé par le BDO

- Où $I(\text{H}_{a'})$ et $I(\text{H}_i)$ représentent respectivement les intégrales des signaux de la chaîne principale ($-\text{CH}_2\text{-O}-$) et des groupes terminaux hydroxyles ($-\text{CH}_2\text{-OH}$)₂,
- le "+2" tient compte de la contribution de deux unités terminales.

Ensuite, la masse molaire $M_{n(\text{RMN})}$ peut être calculée grâce à l'**Equation II. 3** :

$$M_{n(\text{RMN})} = DP_{n(\text{PCL})} \times M_{\epsilon\text{-CL}} + M_{\text{amorceur}}$$

Equation II. 3 : Calcul de la masse molaire $M_{n(\text{RMN})}$ du PCL par RMN ^1H

- Où $M_{\epsilon\text{-CL}}$: désigne la masse molaire (g/mol) de l'unité répétitive (ϵ -caprolactone) et M_{amorceur} désigne la masse molaire du diol utilisé comme amorceur,
- DP_n : Degré de polymérisation moyen.

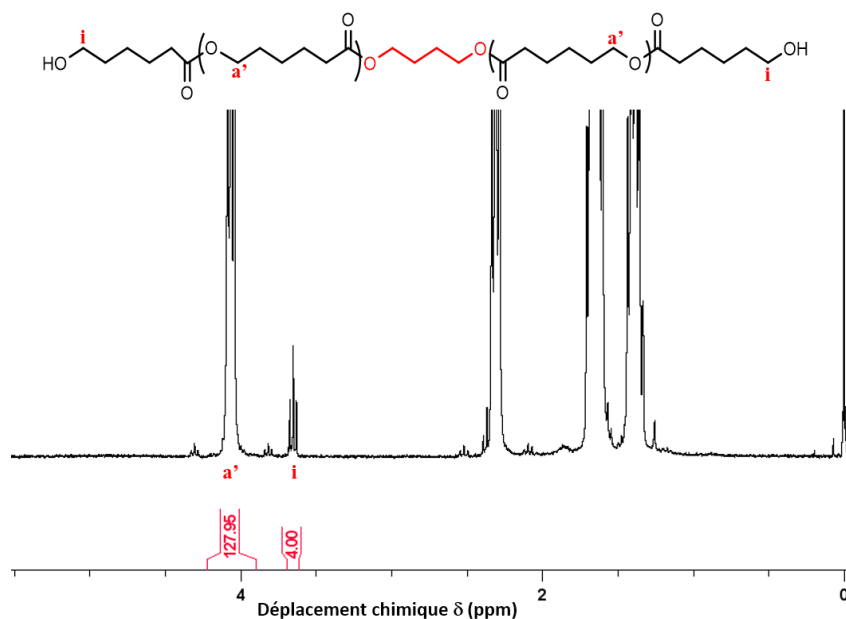


Figure II. 28 : Spectre RMN ^1H partiel du polymère PCL amorcé par le BDO (CDCl_3)

Pour les polymérisations amorcées par le TEG, la méthode de calcul du degré de polymérisation (DPn) est similaire, à la différence qu'il faut prendre en compte la présence de 12 protons H_k du TEG vers 3,6 ppm. Il est donc nécessaire de soustraire, au préalable, leur intégrale du signal total vers 3,6 ppm avant de procéder au calcul du DPn (Figure II. 29).

$$\text{DPn}_{\text{PCL}} = \frac{I(\text{H}_{a'})/2}{I(\text{H}_i)/4} + 2$$

Equation II. 4 : Calcul du degré de polymérisation de la PCL par RMN ^1H amorcé par le TEG

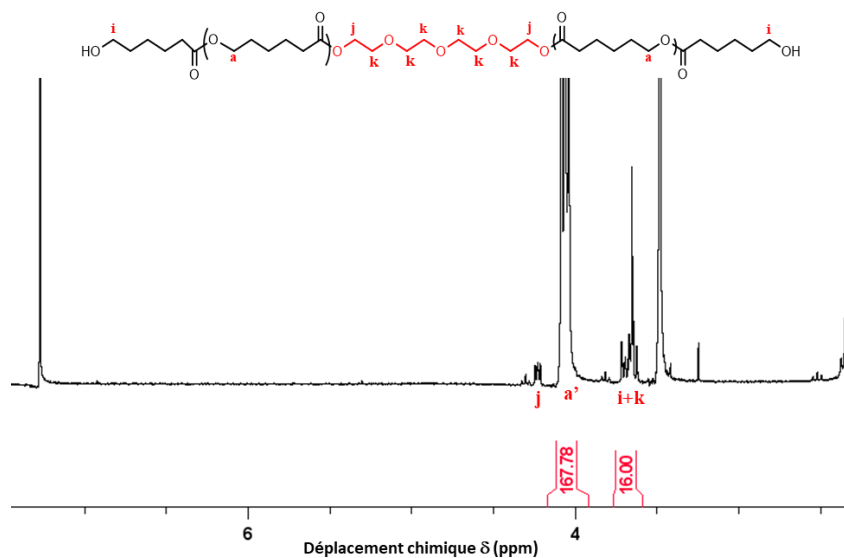


Figure II. 29 : Spectre RMN ^1H partiel du polymère PCL amorcé par le TEG (CDCl_3)

IV.2. Copolymérisation de ϵ -CL et de l'ant-CC (procédure générale)

Dans un tube de Schlenk équipé d'un barreau aimanté sont introduits l' ϵ -caprolactone distillé, le cyclocarbonate d'anthracène (ant-CC), le toluène distillé ainsi que l'amorceur le butane-1,4-diol (BDO) ou tétraéthylène glycol (TEG). Après un bullage d'argon pendant 45 min, le catalyseur DPP ou le $\text{Sn}(\text{oct})_2$ est ajouté. Le mélange réactionnel est placé sous atmosphère inerte (argon) et agité dans un bain d'huile à température contrôlée pendant la durée nécessaire à la polymérisation. Une fois la réaction terminée, le copolymère P(CL-co-ant-CC) est récupéré par précipitation dans le méthanol froid ou par dialyse dans l'acétone. Le produit est ensuite séché sous vide.

Tableau II. 2 : Paramètres de polymérisation employés pour la synthèse des copolymères P(CL-co-ant-CC)

$[\epsilon\text{-CL}]/[\text{ant-CC}]/[\text{A}]/[\text{C}]^a$	T°(C)	temps	amorceur	catalyseur	Monomère/Solvant ^b	Solvant	Purification
95/5/1/0,5	80	1h	BDO	DPP	50/50	Toluène	Précipitation
80/20/1/1	80	1h40	BDO	DPP	25/75	Toluène	Dialyse
80/20/1/1	25	96h	BDO	DPP	25/75	DCM	Dialyse
80/20/1/1	30	80h	TEG	DPP	25/75	DCM	Dialyse
40/10/1/1	110	26h	TEG	$\text{Sn}(\text{oct})_2$	25/75	Toluène	Dialyse
240/60/1/1	110	96h	TEG	$\text{Sn}(\text{oct})_2$	25/75	Toluène	Dialyse

^a $[\epsilon\text{-CL}]/[\text{ant-CC}]/[\text{A}]/[\text{C}]$: rapport molaire respectivement du monomère, de l'amorceur, et du catalyseur, ^b rapport massique.

Calcul de la conversion des monomères ϵ -CL et de l'ant-CC :

La conversion de l' ϵ -CL est calculée de la même manière que pour la PCL seule (**Equation II. 1**). Pour l'ant-CC, la conversion est déterminée grâce à l'**Equation II. 5**, en intégrant les signaux des protons H_b de l'ant-CC à 6,22 ppm et H_b de P(ant-CC) à 6,15ppm (**Figure II. 30**).

$$\tau_{(\text{ant-CC}, t)} = 100 \times \frac{I(\text{H}_{b'})}{I(\text{H}_b) + I(\text{H}_{b'})}$$

Equation II. 5 : Calcul de la conversion de l'ant-CC par RMN ^1H

Où $I(\text{H}_b)$ et $I(\text{H}_{b'})$ représentent les intégrations des signaux du proton H_b (monomère) et $\text{H}_{b'}$ (polymère)

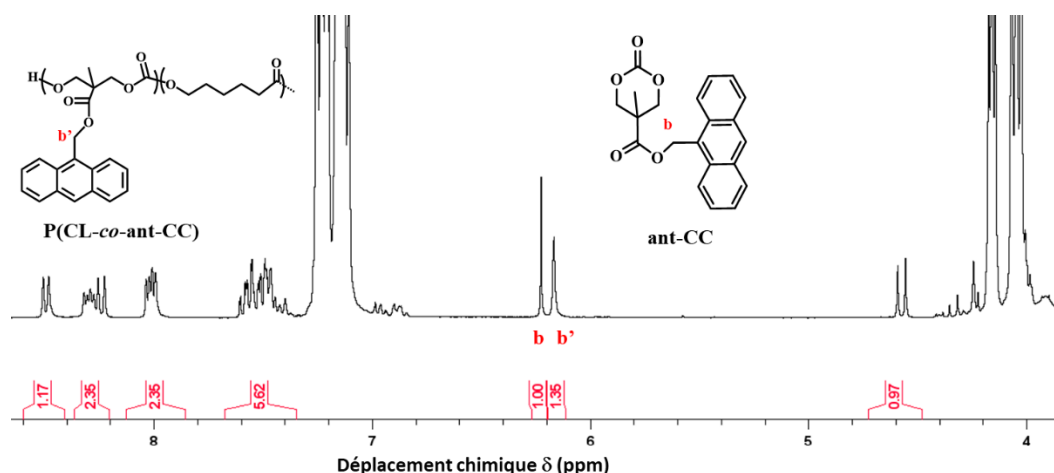


Figure II. 30 : Spectre RMN ^1H partiel d'un prélèvement au cours de la copolymérisation de l' ϵ -CL et l' ant-CC (CDCl_3)

Calcul de la masse molaire moyenne en nombre par RMN ^1H des copolymères P(CL-co-ant-CC) :

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est calculée par RMN ^1H (Figure II. 31) à partir du polymère purifié en déterminant tout d'abord le degré de polymérisation DPn_{PCL} grâce à l'Equation II. 2, pour la PCL et le degré de polymérisation de $\text{DPn}_{\text{Pant-CC}}$ grâce à l'Equation II. 6 pour le P(ant-CC) et en intégrant les signaux caractéristiques des protons H_a à 6.18 ppm et H_i à 3,64 ppm.

$$\text{DPn}_{\text{PCL}} = \frac{I(\text{H}_a)/2}{I(\text{H}_i)/4} + 1 \quad \text{DPn}_{\text{Pant-CC}} = \frac{I(\text{H}_{b'})/2}{I(\text{H}_i)/4} + 1$$

Equation II. 6 : Calcul du degré de polymérisation de la PCL et du P(ant-CC) par RMN ^1H

- Où $I(\text{H}_a)$, $I(\text{H}_{b'})$ et $I(\text{H}_i)$ représentent respectivement les intégrales des signaux de la chaîne principale PCL et P(ant-CC) et des groupes terminaux hydroxyles $(-\text{CH}_2\text{-OH})_2$,
- Le "+1" tient compte de la contribution d'une unité terminale en moyenne pour chaque copolymère

Ensuite, la masse molaire $M_{n(\text{RMN})}$ peut être calculée grâce à l'Equation II. 7.

$$M_{n(\text{RMN})} = \text{DPn}_{\text{PCL}} \times M_{\text{E-CL}} + \text{DPn}_{\text{Pant-CC}} \times M_{\text{ant-CC}} + M_{\text{amorceur}}$$

Equation II. 7 : Calcul de la masse molaire $M_{n(\text{RMN})}$ du P(CL-co-ant-CC) par RMN ^1H

- Où $M_{\text{E-CL}}$ désigne la masse molaire (g/mol) de l'unité répétitive (ϵ -caprolactone) et $M_{\text{ant-CC}}$ désigne la masse molaire (g/mol) de l'unité répétitive (ant-CC) et M_{amorceur} désigne la masse molaire du diol utilisé comme amorceur,

- DPn : Degré de polymérisation moyen.

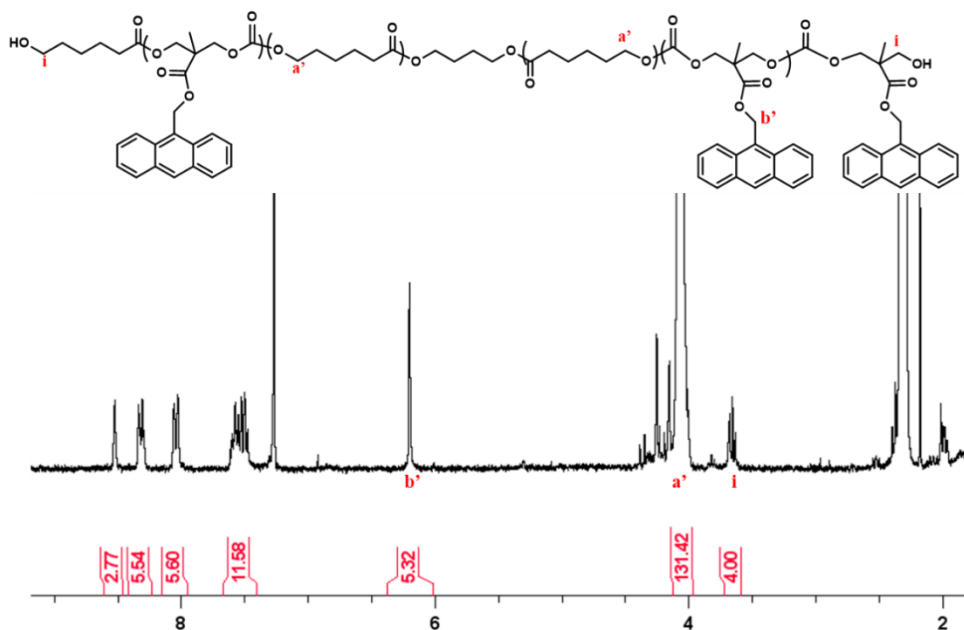


Figure II. 31 : Spectre RMN ^1H partiel du $\text{P}(\text{CL-co-ant-CC})$ (CDCl_3)

IV.3. Polymérisation de l' ϵ -CL par ajouts successifs de monomère

Dans un tube Schlenk sont successivement introduits l' ϵ -CL (1 équiv.), le solvant (DCM ou toluène), l'amorceur (BDO ou TEG), la solution est bullée à l'argon pendant 45 minutes puis le catalyseur DPP ou $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ est ajouté. Le milieu réactionnel est ensuite agité à la température souhaitée. Lorsque tout le monomère a réagi (suivi RMN ^1H), un ajout supplémentaire d' ϵ -CL (1 équiv.) est effectué, et cette dernière opération est répétée plusieurs fois jusqu'à atteindre le degré de polymérisation (DPn) souhaité.

IV.4. Copolymérisation de l' ϵ -CL et de l'ant-CC par ajouts successifs des monomères

L' ϵ -caprolactone (x équiv.) et l'ant-CC (y équiv.) sont dissous dans le toluène ou DCM. L'amorceur BDO ou TEG et le catalyseur DPP ou $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ sont ensuite ajoutés successivement. La solution a été dégazée pendant 45 minutes avant l'ajout du catalyseur. Le milieu réactionnel est agité à la température choisie. Des équivalents supplémentaires des monomères (x/y équiv.) dissous dans le toluène/DCM sont ensuite ajoutés, cette opération étant répétée plusieurs fois jusqu'à atteindre le degré de polymérisation (DPn) souhaité.

IV.5. Copolymérisation par RAFT du méthacrylate de méthyle (procédure générale)

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne (RAFT) a été mise en œuvre selon un protocole commun. L'agent de transfert l'acide 4-cyano-4-(phénylcarbonothioylthio)pentanoïque (CPADB) ou l'ester *N*-succinimidyle de l'acide 4-cyano-4-(phénylcarbonothioylthio)pentanoïque, l'amorceur (AIBN), le(s) monomère(s) et le solvant (toluène) ont été introduits dans un tube Schlenk

équipé d'un barreau aimanté. Le mélange a ensuite été dégazé pendant 45 minutes par bullage sous argon. Le système a ensuite été placé sous agitation dans un bain à la température de polymérisation souhaitée. Une fois la réaction terminée, le polymère a été précipité dans l'hexane, puis récupéré par filtration et séché sous vide.

Ce protocole a été appliqué pour la synthèse du polyméthacrylate de méthyle (PMMA) ainsi que pour plusieurs copolymères :

- Le P(MMA-co-FMA) à base de MMA et de méthacrylate de furfuryle (FMA).
- Le P(MMA-co-MalpMA) à base de MMA et du méthacrylate fonctionnalisé par un maléimide protégé (MalpMA).
- Le P(MMA-co-FMA-co-MalpMA) combinant les 3 monomères précédents.
- le P(MMA-co-VDM) : la 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone (VDM) avec le MMA.

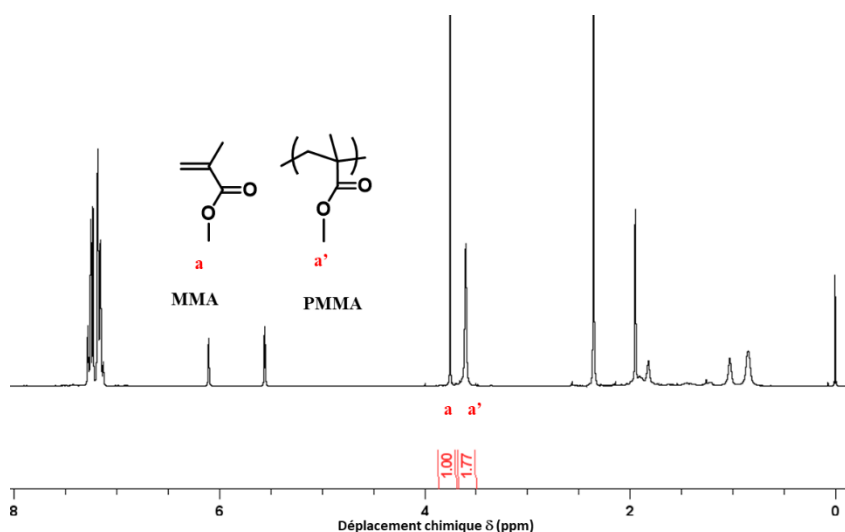
Calcul de la conversion de monomère MMA :

La cinétique de polymérisation a été suivie en réalisant des prélèvements analysés par spectroscopie RMN ^1H dans le CDCl_3 . Les analyses RMN ^1H des prélèvements (**Figure II. 32**), permettent de calculer la conversion de la réaction en comparant les signaux des protons H_a à 3,73 ppm du MMA et $\text{H}_{a'}$ du PMMA à 3,57 ppm selon l'**Equation II. 8** :

$$\tau_{(\text{MMA}, t)} = 100 \times \frac{I(\text{H}_{a'})}{I(\text{H}_a) + I(\text{H}_{a'})}$$

Equation II. 8 : Calcul de la conversion du MMA par RMN ^1H

Où $I(\text{H}_a)$ et $I(\text{H}_{a'})$ représentent les intégrations des signaux du proton H_a (monomère) et $\text{H}_{a'}$ (polymère)



Calcul des masses molaires moyennes en nombre $M_{n(RMN)}$ du P(MMA) :

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est calculée par RMN du 1H (**Figure II. 33**) à partir du polymère précipité, en déterminant tout d'abord le degré de polymérisation (DP_n) pour le PMMA par intégration des signaux caractéristiques des protons H_a à 3,73 ppm, et H_t à 7,88 ppm, selon l'**Equation II. 9** :

$$DP_{nPMMA} = \frac{I(H_{at})/3}{I(H_t)/2}$$

Equation II. 9 : Calcul du degré de polymérisation du MMA par RMN 1H

Ensuite, la masse molaire $M_{n(RMN)}$ peut être calculée grâce à l'**Equation II. 10** :

$$M_{n(RMN)} = DP_{nPMMA} \times M_{MMA} + M_{CTA}$$

Equation II. 10 : Calcul de la masse molaire $M_{n(RMN)}$ du PMMA par RMN 1H

- Où M_{MMA} et M_{CTA} désignent la masse molaire (g/mol) du MMA et de l'agent de transfert CTA respectivement
- DP_n : Degré de polymérisation moyen.

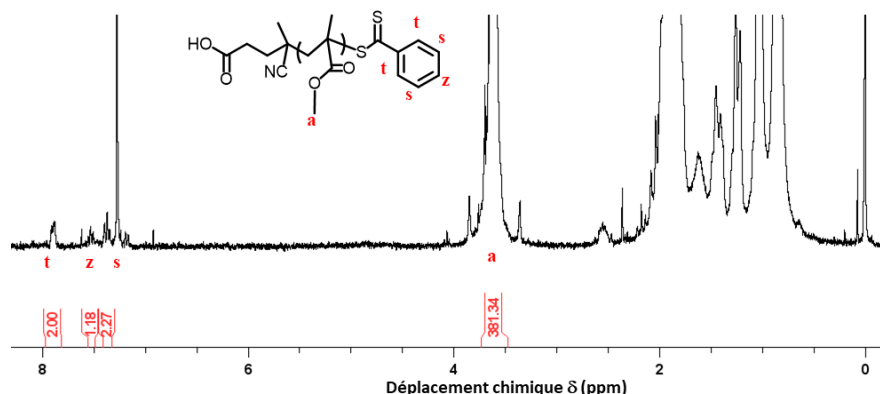


Figure II. 33 : Spectre RMN 1H du PMMA ($CDCl_3$)

Calcul des masses molaires moyennes en nombre $M_{n(RMN)}$ des copolymères P(MMA-co-FMA-co-MalpMA) :

La masse molaire moyenne en nombre (M_n) est calculée par RMN 1H (**Figure II. 34**) à partir du polymère purifié en déterminant tout d'abord le degré de polymérisation DP_{nMMA} grâce à l'**Equation II. 9** pour le P(MMA).

Le degré de polymérisation DP_{nFMA} pour le P(FMA) est quant à lui calculé grâce à l'**Equation II. 11** en intégrant les signaux caractéristiques des protons H_g à 7,42 ppm et H_t à 7,88 ppm.

$$DPn_{PFMA} = \frac{(H_g)/1}{I(H_t)/2}$$

Equation II. 11 : Degré de polymérisation du FMA déterminé par RMN 1H

Finalement, pour le P(MalpMA), le degré de polymérisation de DPn_{MalpMA} est obtenu grâce à l'**Equation II. 12** en intégrant les signaux caractéristiques des protons H_c (6,55 ppm) et H_t (7,88 ppm)

$$DPn_{PMalpMA} = \frac{I(H_c)/2}{I(H_t)/2}$$

Equation II. 12 : Degré de polymérisation du MalpMA déterminé par RMN 1H

Sur la base de ces résultats, la masse molaire $Mn_{(RMN)}$ peut être calculée grâce à l'**Equation II. 13** :

$$Mn_{(RMN)} = DPn_{PMMA} \times M_{MMA} + DPn_{PFMA} \times M_{FMA} + DPn_{PMalpMA} \times M_{MalpMA} + M_{CTA}$$

Equation II. 13 : Masse molaire du P(MMA-co-FMA-co-MalpMA) calculé par RMN 1H

- Où M_{MMA} , M_{FMA} , M_{MalpMA} et M_{CTA} désignent la masse molaire (g/mol) du MMA, du FMA, du MalpMA et de l'agent de transfert,
- DPn : Degré de polymérisation moyen.

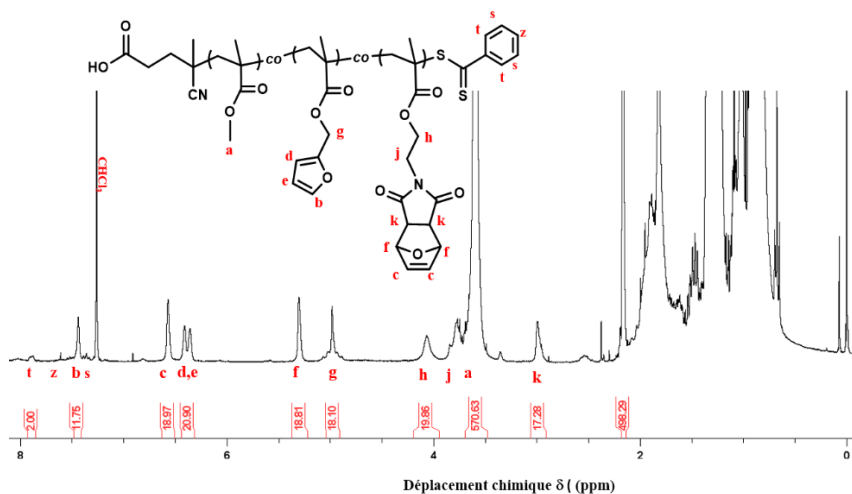


Figure II. 34 : Spectre RMN 1H partiel du copolymère P(MMA-co-FMA-co-MalpMA) ($CDCl_3$)

Calcul de la masse molaire en nombre $Mn_{(RMN)}$ du P(MMA-co-VDM) :

La masse molaire moyenne en nombre (Mn) est calculée par RMN du 1H à partir du polymère précipité, en déterminant tout d'abord le degré de polymérisation (DPn) grâce à l'**Equation II. 14** en intégrant les signaux caractéristiques des protons $H_{a'}$ à 2,59 ppm et H_t à 7,88 ppm :

$$DPn_{PVDM} = \frac{I(H_{a'})/1}{I(H_t)/2}$$

Equation II. 14 : Calcul du degré de polymérisation du P(VDM) par RMN 1H

Ensuite, la masse molaire $Mn_{(RMN)}$ peut être calculée grâce à l'Equation II. 15 :

$$Mn_{(RMN)} = DPn_{PMMA} \times M_{MMA} + DPn_{PVDM} \times M_{VDM} + M_{CTA}$$

Equation II. 15: Masse molaire du P(MMA-co-VDM) par RMN 1H

- Où M_{MMA} , M_{VDM} et M_{CTA} désignent la masse molaire (g/mol) du MMA, de la VDM et de l'agent de transfert,
- DPn : Degré de polymérisation moyen.

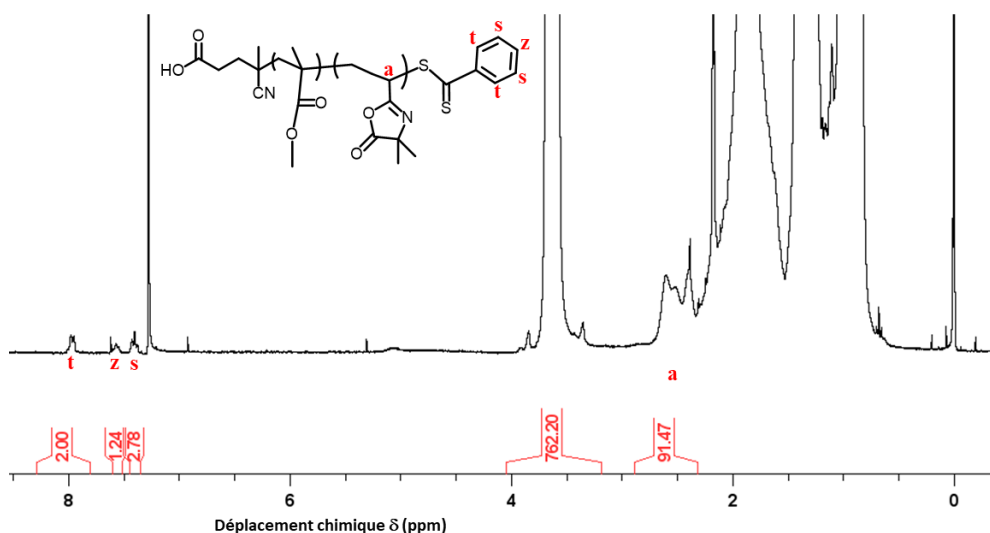


Figure II. 35 : Spectre RMN 1H du polymère P(MMA-co-VDM) ($CDCl_3$)

IV.6. Post-modification du P(MMA-co-VDM) par le FurNH₂ et le MalpNH₂

Dans un vial équipé d'un barreau aimanté sont introduits, le P(MMA-co-VDM) (1 équiv.), le MMTS (10 équiv. par rapport aux groupes terminaux du polymère) et du $CHCl_3$. Dans un autre vial, le MalpNH₂ (0,5 équiv. par rapport aux unités VDM) est dissous dans du $CHCl_3$. Les deux solutions sont ensuite combinées, et le mélange est laissé sous agitation à 45 °C pendant 3h. Le FurNH₂ est ensuite ajouté en large excès et la solution maintenue à 45 °C pendant 24h. Après vérification de l'ouverture complète des cycles azlactones par les amines par spectroscopie IRTF, le polymère fonctionnalisé est précipité deux fois dans l'hexane puis séché. Le pourcentage molaire d'unités furanes et maléimides fonctionnalisés sur le polymère sont déterminés par RMN 1H en appliquant l'Equation II. 16.

$$\% \text{ mol Fur}(RMN) = \frac{I(H_f)/1}{I(H_a)/3 + I(H_f)/1 + I(H_b)/2} \times 100$$

$$\% \text{ mol Malp}(RMN) = \frac{I(H_b)/1}{I(H_a)/3 + I(H_f)/1 + I(H_b)/2} \times 100$$

Equation II. 16 : Pourcentage molaire de furane et de maléimide calculé par RMN 1H

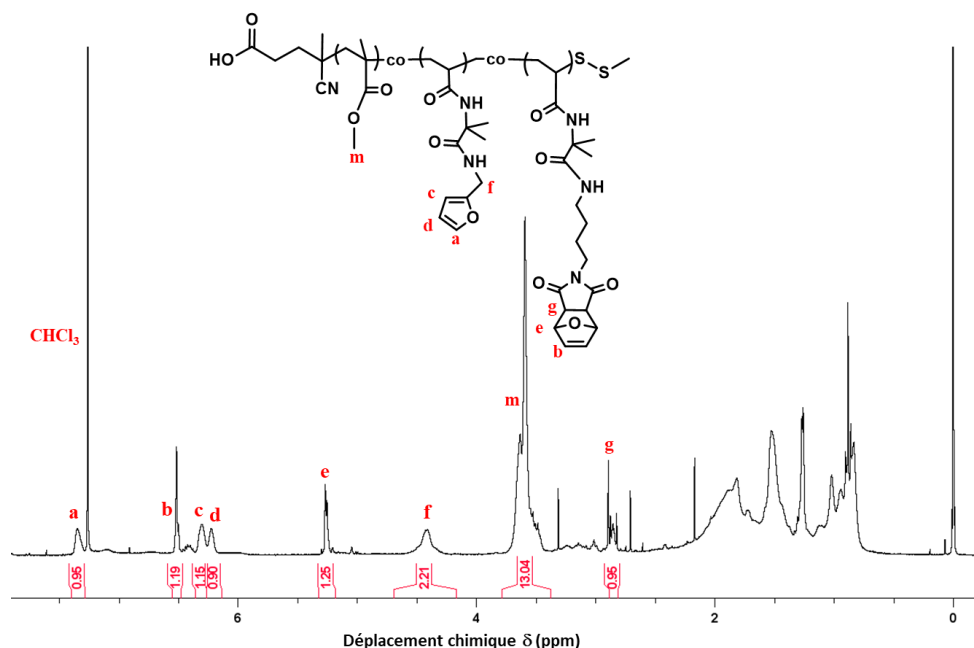


Figure II. 36 : Spectre RMN ^1H du copolymère $P(\text{MMA-co-FurA-co-MalpA})$ (CDCl_3)

V. Ancrage du ligand sur les extrémités de PMMA et de la PCL

V.1. Réaction d'ancrage du ligand Mebip sur les extrémités de la PCL

V.1.1. Fonctionnalisation du polymère PCL par la réaction de Mitsunobu

Dans un ballon équipé d'un barreau aimanté sont successivement introduits 0,5 g de HO-PCL-OH ($M_{n(\text{RMN})} = 8500$ g/mol, 0,1176 mmol OH), 20 mL de THF anhydre et 62,6 mg de Mebip-OH (0,3593 mmol, 6 équiv.) puis la solution est maintenue à -40°C . Ensuite la triphénylphosphine (0,092 g, 0,3592 mmol, 6 équiv.) et le diéthyl azodicarboxylate DEAD (0,0614 g, 0,3592 mmol, 6 équiv.) (solution à 40 % en masse dans le toluène) sont ajoutés dans le THF (2 mL). La solution est maintenue à -40°C pendant 4h et ensuite à TA pendant 48h. Le polymère est précipité dans l'éther diéthylique 2 fois et lavé avec de l'éthanol froid 2 fois et ensuite séché et analysé par spectroscopie RMN ^1H .

V.1.2. Fonctionnalisation du polymère HO-PCL-OH par le Mebip-NCO

Dans un ballon équipé d'un barreau aimanté sont successivement introduits 0,3 g de HO-PCL-OH ($M_{n(\text{RMN})} = 7500$ g/mol, 0,08 mmol OH), 20 mL de DMF anhydre, et 0,209 g du Mebip-NCO (0,4 mmol, 10 équiv.), et 0,056 mL (0,0404 g) la TEA (0,4 mmol, 10 équiv.). La solution est maintenue à 45°C pendant 4 jours. Le polymère est précipité dans le méthanol froid 2 fois et lavé avec du méthanol froid 3 fois et ensuite séché et analysé par spectroscopie RMN ^1H .

V.1.3. Fonctionnalisation du polymère MsO-PCL-OMs par le Mebip-OH

V.1.3.1. Modification de HO-PCL-OH en MsO-PCL-OMs

Dans un ballon équipé d'un barreau aimanté sont successivement introduits 2 g de HO-PCL-OH ($M_{n(RMN)} = 7100$ g/mol, 0,568 mmol OH), 0,286 g (0,39 mL) de triéthylamine, (2,84 mmol, 10 équiv.) et 20 mL de dichlorométhane anhydre. La solution est maintenue à 0 °C, puis 0,325 g de chlorure de méthanesulfonyle (2,84 mmol, 10 équiv.) est ajouté goutte à goutte. La réaction est ensuite maintenue à température ambiante pendant 24h. Le polymère est précipité deux fois dans du méthanol froid, lavé deux fois avec du méthanol froid, puis séché et analysé par spectroscopie RMN 1H .

V.1.3.2. Modification de HO-P(CL-co-ant-CC)-OH en MsO- P(CL-co-ant-CC)-OMs

Dans un ballon équipé d'un barreau aimanté sont successivement introduits 0,7 g de HO-P(CL-co-ant-CC)-OH ($M_{n(RMN)} = 20\ 000$ g/mol, 0,07 mmol OH), 0,035 g (0,047 mL) de triéthylamine (TEA, 0,35 mmol, 10 équiv.) et 40 mL de DCM anhydre. La solution est maintenue à 0 °C, puis 0,04 g de chlorure de méthanesulfonyle (0,35 mmol, 10 équiv.) est ajouté goutte à goutte. La réaction est ensuite maintenue à température ambiante pendant 24h. Le polymère est centrifugé dans le méthanol à 5 °C pendant 20 minutes à 10 000 tr/min (2 fois), puis séché et analysé par spectroscopie RMN 1H .

V.1.3.3. Ancrage du Mebip-OH sur les extrémités en MsO-PCL-OMs

Dans un ballon équipé d'un barreau aimanté sont successivement introduits 0,73 g de MsO-PCL-OMs ($M_{n(RMN)} = 7300$ g/mol, 0,2 mmol OH), 0,152 g de K_2CO_3 , (1,1 mmol, 11 équiv.) et 0,35 g de Mebip-OH (1 mmol, 10 équiv.) dans 20 mL de DMF anhydre. La réaction est réalisée à 85 °C pendant 5 jours. Le polymère est précipité deux fois dans du méthanol froid, puis séché et analysé par spectroscopie RMN 1H et RMN DOSY.

V.1.3.4. Ancrage du Mebip-OH sur les extrémités en MsO- P(CL-co-ant-CC)-OMs

Dans un ballon équipé d'un barreau aimanté sont successivement introduits 0,8 g de MsO-P(CL-co-ant-CC)-OMs ($M_{n(RMN)} = 20\ 200$ g/mol, 0,08 mmol OH), 0,06 g de K_2CO_3 , (0,435 mmol, 11 équiv.) et 0,1386 g de Mebip-OH (0,396 mmol, 10 équiv.) dans du DMF anhydre. La réaction est réalisée à 85 °C pendant 5 jours. Le polymère est ensuite centrifugé deux fois dans du méthanol à 5 °C pendant 20 minutes à 10 000 tr/min, puis séché et analysé par spectroscopie RMN 1H et RMN DOSY.

V.2. Réaction d'ancrage du ligand Mebip sur l'extrémité du copolymère P(MMA-co-VDM)

Dans un ballon sont successivement introduits 3 g de P(MMA-co-VDM)-NHS ($M_{n(RMN)} = 20\ 000$ g/mol) (0,15 mmol, 1 équiv.), 0,185 g de Mebip $-(CH_2)_3-OH$ (0,45 mmol, 3 équiv.), 2,4 mg de DMAP (0,0195 mmol, 0,13 équiv.) et 0,0927 g de DCC (0,45 mmol, 3 équiv.) dans le DCM anhydre. La réaction est

effectuée à 45°C pendant 3 jours. Le copolymère est purifié par dialyse dans l'acétone pendant 4 jours et analysé par spectroscopie RMN ^1H et par RMN DOSY.

VI. Réticulation et déréliction des polymères fonctionnalisés

VI.1. Réticulation/déréticulation du copolymère P(MMA-co-FurA-co-MalpA)

Les réactions de réticulation par Diels-Alder du polymère PMMA fonctionnalisé par des groupements furanes et maléimides protégés sont réalisées en solution. Le copolymère est solubilisé dans le DMF anhydre à une concentration de 0,1 g/mL puis le mélange est porté à 120 °C pendant 1h, suivi d'un maintien à 55 °C pendant 48h. Après réaction, les films formés sont soigneusement rincés à l'acétone afin d'éliminer les résidus de DMF ainsi que le polymère non réticulé, puis séchés sous vide. La déréliction, par rétro-Diels-Alder, est ensuite effectuée dans le DMF à 135 °C pendant 24h.

VI.2. Réticulation/déréticulation du copolymère P(CL-co-ant-CC)

Le copolymère P(CL-co-ant-CC) est dissous dans le THF anhydre à une concentration de 0,2 g/mL. La solution est irradiée sous une lampe UV ($\lambda = 365 \text{ nm}$) à l'aide d'un photoréacteur LZC-4V (Luzchem, 2,816 mW/cm²). Le même protocole est répété en utilisant une lampe UV LC8 (HAMAMATSU, 520 mw/cm²). Le film de copolymère réticulé obtenu est lavé plusieurs fois avec de l'acétone, puis séché. La déréliction est réalisée soit par chauffage du film réticulé en solution dans le DMF à 135 °C pendant 24h, soit par irradiation UV à 254 nm en utilisant le réacteur LZC-4V pendant 48h.



Figure II. 37 : Photographies du réacteur UV (LZC-4V) (à gauche) et de la lampe UV LC8 (à droite)

CHAPITRE III : Élaboration du bloc rigide :
synthèses et stratégies de réticulation

I. Introduction

Comme mentionné dans la partie bibliographique, les élastomères thermoplastiques (TPE) de type triblocs combinent des segments souples (phase molle) et des segments rigides (phase dure), conférant au matériau à la fois une élasticité et une résistance mécanique. Le bloc dur joue un rôle fondamental dans la résistance mécanique et la stabilité thermique globale du matériau final. Son choix, ainsi que sa structure chimique, influencent de manière significative les propriétés thermomécaniques du TPE. Dans ce contexte, le polyméthacrylate de méthyle (PMMA) a été choisi comme segment rigide en raison de ses excellentes propriétés mécaniques, de sa rigidité à température ambiante et de sa facilité de fonctionnalisation⁷⁵. De plus, le PMMA apparaît comme une alternative prometteuse aux copolymères à blocs styréniques (SBC) courants pour certaines applications¹¹⁰; notamment dans des applications exigeant de bonnes performances optiques et une durabilité accrue. Dans le cadre de ce travail, une approche de réticulation covalente a été envisagée afin i) de renforcer la cohésion du réseau macromoléculaire et ii) d'ajuster ses propriétés thermomécaniques. Celle-ci repose sur l'introduction de groupements fonctionnels furanes et maléimides permettant la formation de liaisons covalentes dynamiques *via* une réaction de Diels-Alder (**Figure III. 1**). L'incorporation de ces groupements fonctionnels au PMMA a été réalisée lors des copolymérisations radicalaires contrôlées de type RAFT.

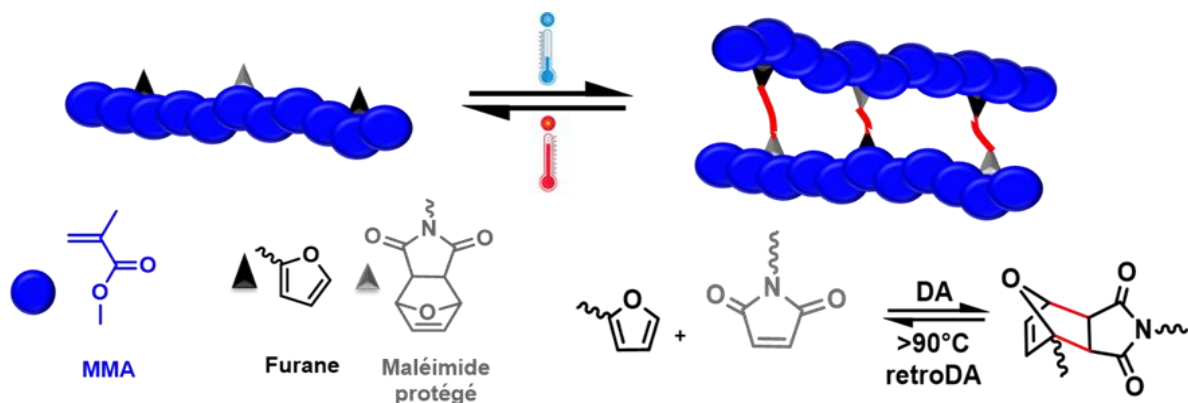


Figure III. 1 : Stratégie de la réticulation réversible du bloc dur à base de PMMA fonctionnalisé par des groupements furanes et maléimides

Ainsi ce chapitre sera consacré à :

1. La synthèse du bloc dur à base de PMMA fonctionnalisé en chaîne latérale, en détaillant la synthèse des monomères fonctionnalisés, le choix des amorceurs, les conditions opératoires de polymérisation, ainsi que les méthodes de fonctionnalisation envisagées en vue de la réticulation.
2. La description et l'analyse des approches de réticulation et de déréticulation mises en œuvre afin d'ajuster les propriétés mécaniques, thermiques et morphologiques du segment rigide, tout en conservant un potentiel de recyclabilité, *via* la réversibilité de la réaction de Diels-Alder.

II. Synthèse du bloc dur P(MMA-co-FMA-co-MalpMA) par copolymérisation RAFT (voie 1)

Parmi les différentes techniques de polymérisation radicalaire, le procédé RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) a été retenu dans ce travail pour la synthèse du bloc dur à base de PMMA, en raison de sa capacité à offrir un bon contrôle de la structure macromoléculaire, et de sa compatibilité avec les monomères méthacryliques. Dans ce contexte, la première approche développée consiste à mettre en œuvre une copolymérisation statistique RAFT de trois monomères : le méthacrylate de méthyle (MMA), le méthacrylate de furfuryle (FMA) et un méthacrylate fonctionnalisé par un groupe maléimide protégé (MalpMA), comme présenté dans la **Figure III. 2**. Le MMA, constituant principal du bloc rigide, permet la formation de segments à base de PMMA assurant la stabilité thermique et la rigidité du copolymère. Le FMA (monomère commercial) et le MalpMA (monomère synthétisé) apportent respectivement des groupements furanes et maléimides, nécessaires pour les réactions de réticulation de type Diels-Alder.

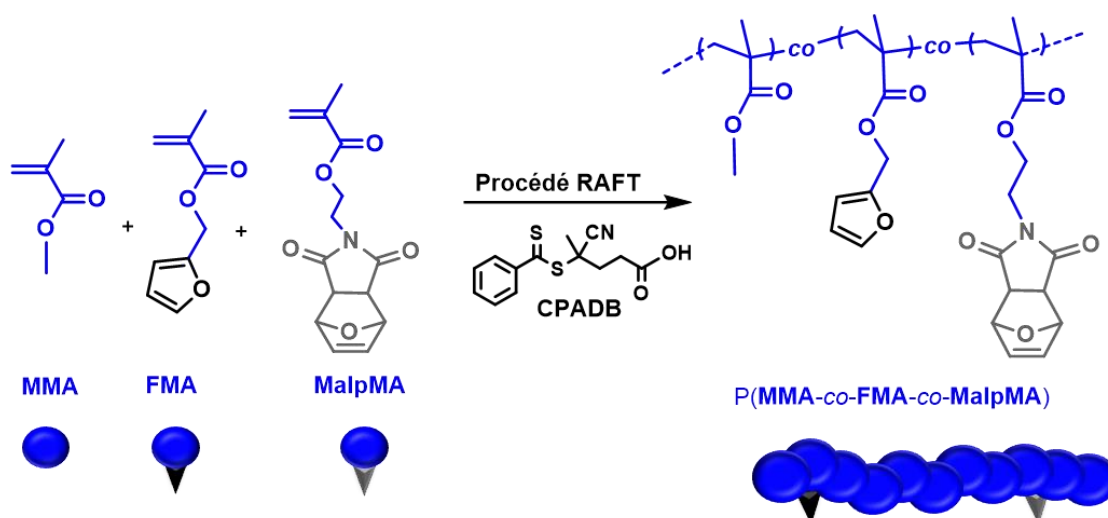


Figure III. 2 : Copolymérisation RAFT du MMA, FMA et du MalpMA

II.1. Synthèse du monomère MalpMA

Dans un premier temps, le monomère MalpMA (méthacrylate fonctionnalisé par un groupement maléimide protégé) a été synthétisé, en vue d'introduire des groupements maléimides réactifs le long de la chaîne polymère. Cependant, en raison de la forte réactivité des maléimides, il est nécessaire de protéger cette fonction pendant la copolymérisation afin d'éviter des réactions secondaires¹¹¹. En effet, la double liaison du cycle maléimide peut participer à la polymérisation radicalaire en tant que monomère ce qui mènerait à des polymères avec une architecture non désirée incluant des maléimides au sein du squelette polymère mais également à des réactions avec les cycles furanes du FMA pendant la copolymérisation. Le monomère MalpMA a ainsi été obtenu en deux étapes de synthèse⁸¹ (**Schéma III. 1**).

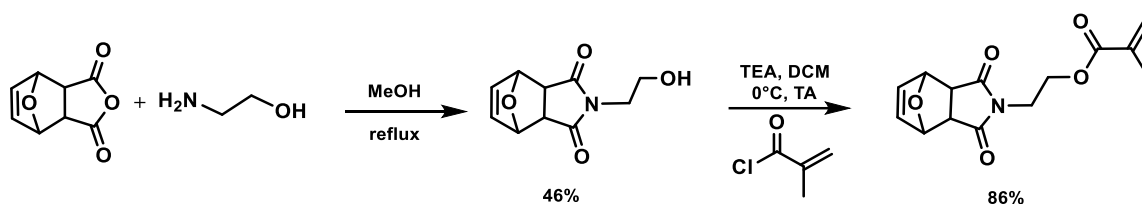
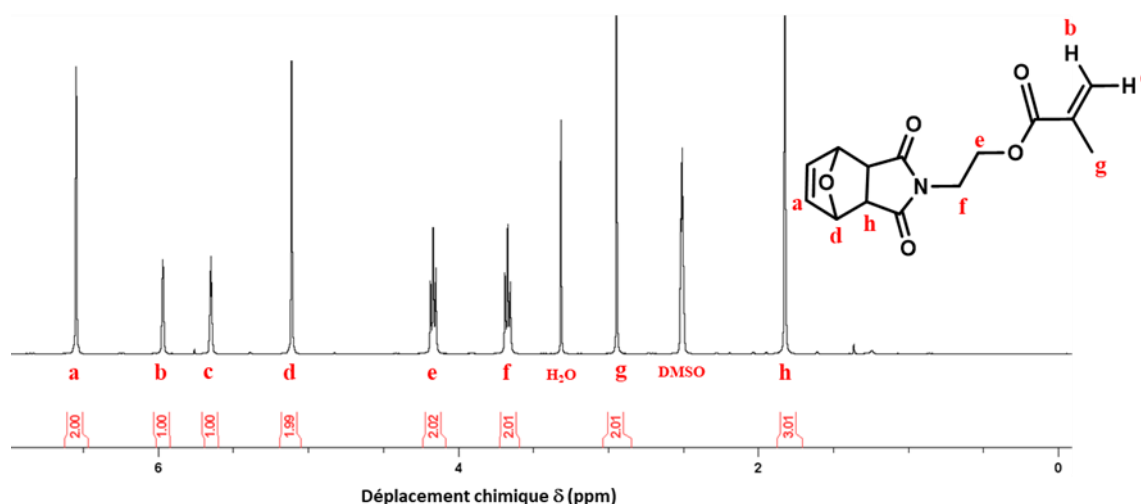


Schéma III. 1 : Synthèse du MalpMA en 2 étapes

La première étape correspond à une réaction d'addition nucléophile de l'amine primaire de l'éthanolamine suivie d'une cyclisation. Cette réaction permet la formation d'un amide cyclique comportant un groupement hydroxyle libre en bout de chaîne avec un rendement de 46% après recristallisation dans le méthanol. Dans un second temps, l'alcool primaire réagit avec le chlorure de méthacryloyle distillé, en présence de triéthylamine, conduisant à la formation du méthacrylate fonctionnalisé par une unité maléimide protégé avec un rendement de 86% après purification. Le monomère MalpMA est ainsi obtenu avec un rendement global de 40 %.

Figure III. 3 : Spectre RMN ^1H (DMSO- d_6) du MalpMA

La structure du MalpMA a été confirmée par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C (cf. partie expérimentale). Le spectre RMN ^1H (Figure III. 3) montre clairement la présence des signaux caractéristiques des protons de la fonction maléimide protégé, notamment H_b ($\delta = 1,83$ ppm), H_a ($\delta = 6,52$ ppm) et H_d ($\delta = 5,11$ ppm). Par ailleurs, les signaux H_b ($\delta = 5,96$ ppm) et H_c ($\delta = 5,65$ ppm) sont attribués aux protons vinyliques de la fonction méthacrylate.

II.2. Copolymérisation RAFT du MMA, FMA et MalpMA

Le protocole de polymérisation utilisé a été adapté de procédures décrites dans la littérature⁸¹. Ainsi, la terpolymérisation du MMA, du FMA et du MalpMA a été réalisée à 65 °C en solution dans le toluène en présence de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur. L'acide 4-cyano-4-(phénylcarbonothioylthio)pentanoïque (CPADB) a été utilisé comme agent de transfert de chaîne (CTA) dans le cadre de la polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT. Les rapports molaires initiaux

des différents réactifs sont fixés à MMA/FMA/MalpMA/CPADB/AIBN = 90/5/5/1/0,2. A l'issue de la copolymérisation, le copolymère statistique P(MMA₁₉₀-co-FMA₁₂-co-MalpMA₁₀) a été purifié par précipitation dans l'hexane puis séché avant d'être analysé par spectroscopie RMN ¹H et chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Le spectre RMN ¹H (**Figure III. 4**) met en évidence la présence des signaux caractéristiques des protons provenant des unités monomères incorporés au sein du copolymère, notamment à δ = 7,43 ppm (H_b) ainsi qu'à δ = 6,34-6,41 ppm (H_d, H_e) correspondant aux protons du cycle furane, à δ = 5,35 ppm et à 6,57 ppm (H_f et H_c) attribuées aux protons du maléimide protégé, et à δ = 3,59 ppm (H_a) correspondant à l'unité MMA. Ce résultat confirme l'incorporation des comonomères FMA et MalpMA dans le copolymère.

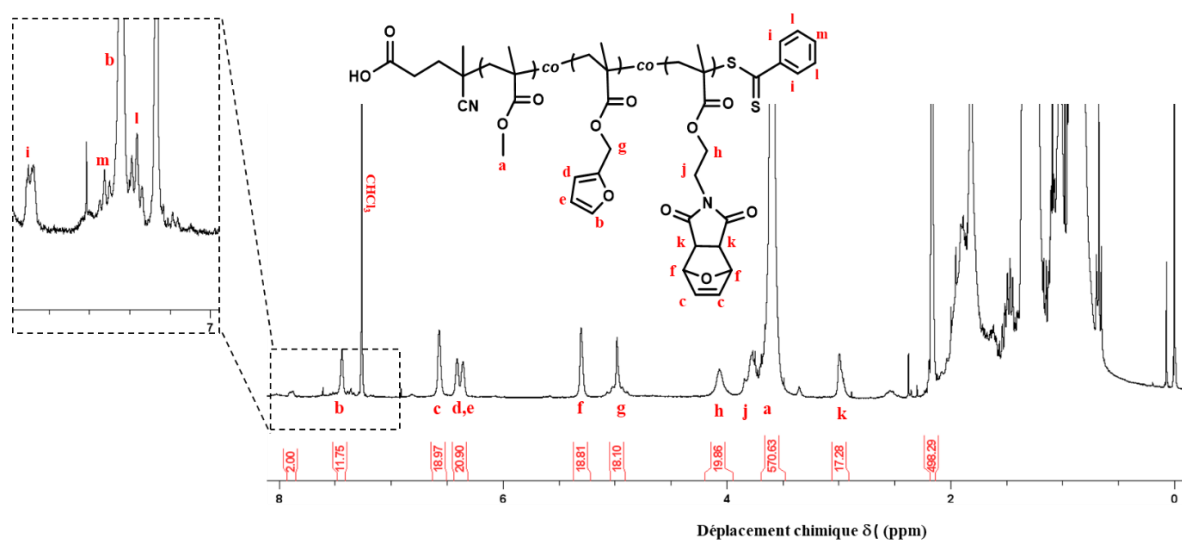


Figure III. 4 : Spectre RMN ¹H (CDCl₃) du P(MMA₁₉₀-co-FMA₁₂-co-MalpMA₁₀)

L'analyse des intégrales des signaux caractéristiques de ces groupements permet d'estimer les degrés de polymérisation des chacun des monomères incorporés dans le copolymère (**Equation III. 1**).

$$DPn_{P_{MMA}} = \frac{I(H_a) / 3}{I(H_i) / 2} = 190,2 \quad DPn_{P_{FMA}} = \frac{I(H_b) / 1}{I(H_i) / 2} = 11,7 \quad DPn_{P_{MalpMA}} = \frac{I(H_c) / 2}{I(H_i) / 2} = 9,5$$

Equation III. 1 : Calcul des degrés de polymérisation des comonomères incorporés dans le terpolymère

Ainsi, le copolymère P(MMA₁₉₀-co-FMA₁₂-co-MalpMA₁₀) a été obtenu et présente une masse molaire M_{n(RMN)} d'environ 23 800 g.mol⁻¹.

L'analyse SEC du polymère purifié révèle une distribution de masses molaires très large et multimodale, avec une dispersité élevée (Đ = 2,2) (**Figure III. 5**). Ce résultat suggère une perte de contrôle au cours de la polymérisation radicalaire contrôlée, probablement due à des réactions parasites causées par les monomères utilisés puisque la polymérisation RAFT du MMA seul, dans les mêmes

conditions expérimentales, permet d'obtenir des polymères relativement bien définis avec une dispersité inférieure à 1,3.

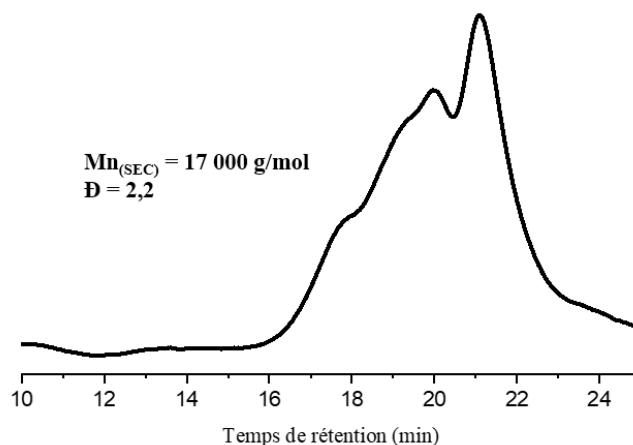


Figure III. 5 : Chromatogramme d'exclusion stérique (THF) du $P(MMA_{190}\text{-co-FMA}_{12}\text{-co-MalpMA}_{10})$

Afin de vérifier si les comonomères FMA et MalpMA sont à l'origine ou non de cette perte de contrôle, des essais de copolymérisation RAFT du MMA et du FMA ont été réalisés, dans les mêmes conditions expérimentales que celles de la terpolymérisation à 65°C dans le toluène. Les rapports molaires initiaux sont fixés à MMA/FMA/CPADB/AIBN = 90/10/1/0,2. Le chromatogramme SEC du copolymère $P(MMA\text{-co-FMA})$ obtenu est représenté sur la **Figure III. 6** et met en avant une distribution monomodale avec une faible dispersité ($\bar{D} = 1,2$) même si des épaulements sont visibles.

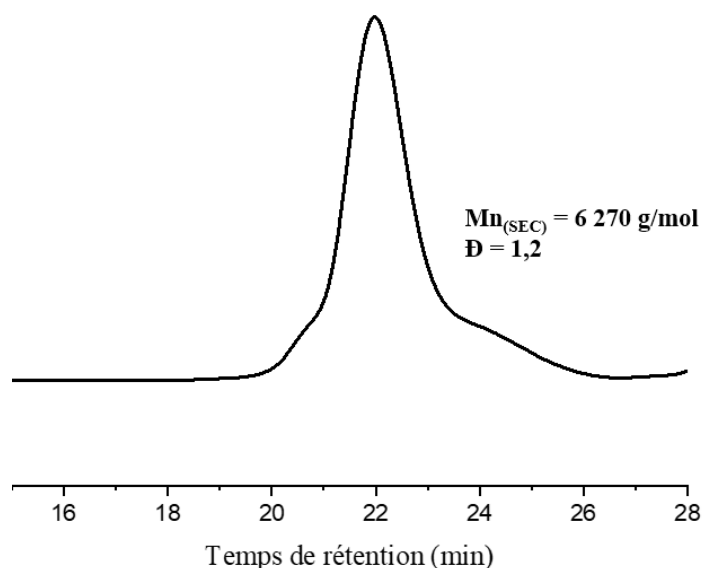


Figure III. 6 : Chromatogramme SEC (THF) du copolymère $P(MMA\text{-co-FMA})$

Les mêmes conditions de polymérisation ont été appliquées à la copolymérisation RAFT du MMA et du MalpMA (rapport molaire : 90/10). Lors de la copolymérisation, il est à noter que le milieu réactionnel, de couleur rose en raison de la présence du dithioester (CTA), est devenu orange foncé, et

qu'une fraction insoluble est apparue après quelques heures de réaction. Ces observations tendent à confirmer que la présence du monomère MalpMA est à l'origine de la perte de contrôle au cours de la terpolymérisation précédente, dans les conditions opératoires décrites dans la littérature⁸¹. Cette perte de contrôle observée lors de la polymérisation provient d'une déprotection prématurée et indésirable du motif maléimide aux températures étudiées. Celle-ci peut déclencher des réactions de type Diels-Alder intermoléculaires, générant des chaînes de longueurs différentes. Par ailleurs, la double liaison du cycle maléimide est susceptible de participer à la polymérisation RAFT comme co-monomère^{112,113}, conduisant à des architectures non souhaitées où des unités maléimides se trouvent intégrées dans la chaîne du polymère.

D'autres approches de synthèse de copolymères peuvent être envisagées, telles que l'utilisation d'un amorceur efficace à basse température tel que le 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile) ou V70¹¹⁴ ou le recours à un photo-amorçage^{115,116}. Cependant, nous avons privilégié une approche alternative reposant sur la post-fonctionnalisation de copolymères statistiques, permettant d'introduire, dans un second temps, de manière contrôlée les unités furanes et maléimides à des températures modérées limitant ainsi les réactions secondaires. Bien que notre objectif soit spécifiquement l'introduction de groupements furanes et de maléimides, cette approche apporte de la versatilité au niveau des copolymères accessibles dans le sens où elle peut permettre l'utilisation d'autres groupements fonctionnels afin d'incorporer, par exemple, un « allongeur de chaîne » dans le but de modifier la mobilité du groupement réactif.

III. Synthèse du bloc dur par post-fonctionnalisation du copolymère P(MMA-co-VDM) (voie 2)

Ainsi, afin de synthétiser le bloc dur fonctionnalisé avec des groupements furanes et maléimides, tout en évitant la déprotection du maléimide protégé, une stratégie de post-fonctionnalisation a été privilégiée. Pour cela, nous avons choisi de copolymériser, par le procédé RAFT, le MMA avec la 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone (VDM)¹¹⁷, qui est un monomère porteur d'un cycle azlactone qui est aisément modifiable par différents composés nucléophiles¹¹⁸, en particulier par les amines primaires sans ajout de catalyseur, sans formation de produit secondaire, et ce, à basse température. Cette approche a notamment été exploitée par les groupes de Fontaine et ses collaborateurs^{117,119} pour la préparation de polymères fonctionnels à partir de la VDM.

Dans notre stratégie (**Figure III. 7**), la VDM a été utilisée comme comonomère, pour permettre ensuite à la plateforme de copolymères P(MMA-co-VDM) de réagir avec des amines primaires porteuses de groupements furanes et maléimides.

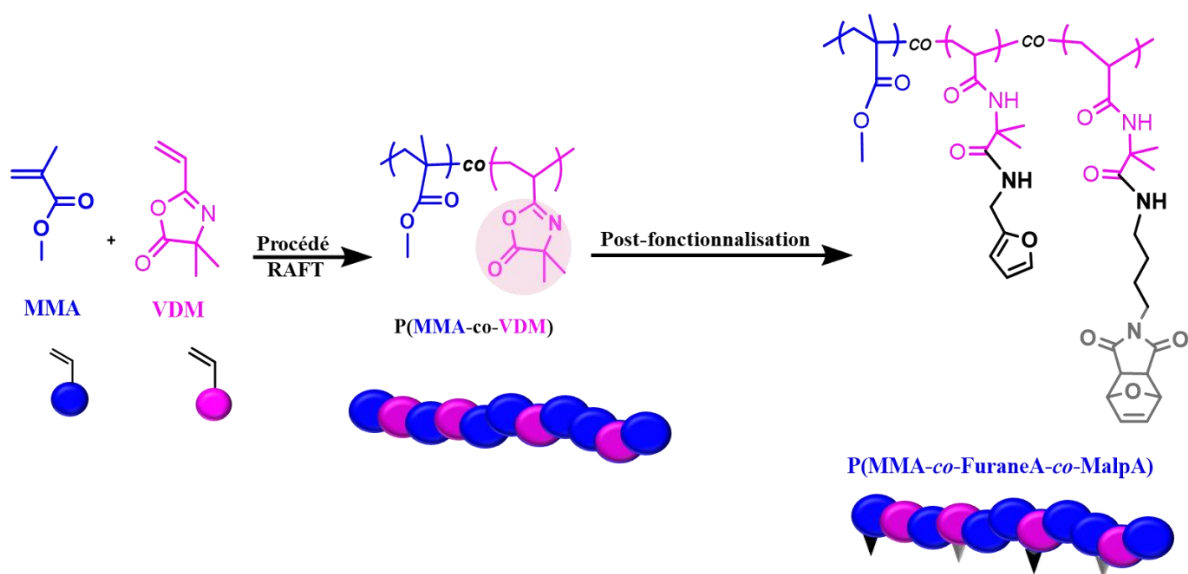


Figure III. 7 : Stratégie de post-fonctionnalisation du polymère P(MMA-co-VDM) par le FurNH₂ et le MalpNH₂

III.1. Synthèse par le procédé RAFT du copolymère statistique P(MMA-co-VDM)

III.1.1. Synthèse de la 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone (VDM)

Le monomère VDM a été synthétisé en suivant le protocole proposé par L. Fontaine et ses collaborateurs¹¹⁹, en deux étapes (Schéma III. 2). La première étape consiste à former le *N*-acryloyl-2,2-diméthylalanine par une réaction de Schotten-Baumann entre le chlorure d'acryloyle et la 2,2-diméthylalanine en présence de NaOH dans l'eau.

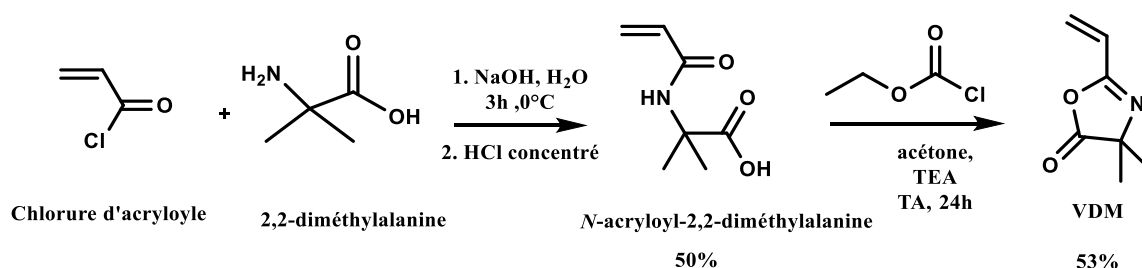


Schéma III. 2 : Synthèse de la 2-vinyl-4,4-diméthylazlactone en 2 étapes

La *N*-acryloyl-2,2-diméthylalanine a été obtenue par précipitation après ajout du HCl avec un rendement de 50 %. Le spectre RMN ¹H (Figure III. 8, spectre de gauche) met en évidence tous les signaux caractéristiques du produit désiré à $\delta = 12,11$ ppm (H_f, proton du groupe -COOH), à $\delta = 8,24$ ppm (H_d, proton amide -NH), à $\delta = 6,25$ ppm (H_c), à $\delta = 6,05$ ppm (H_b), à $\delta = 5,55$ ppm (H_a) correspondant aux protons vinyliques de la double liaison acrylique, ainsi qu'à $\delta = 1,36$ ppm (H_e) attribués aux groupes méthyles -CH₃.

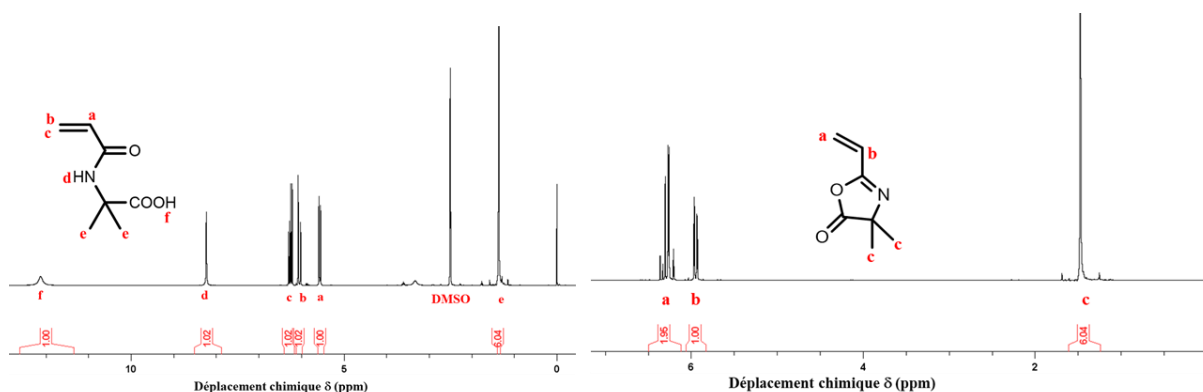


Figure III. 8 : Spectres RMN ^1H du *N*-acryloyl-2-méthylalanine ($\text{DMSO}-d_6$) (gauche) et de la VDM (CDCl_3) (droite)

La deuxième étape consiste en une cyclisation intramoléculaire du *N*-acryloyl-2,2-diméthylalanine en présence de chloroformiate d'éthyle et de triéthylamine, conduisant à la formation de la VDM. Le monomère a été obtenu après distillation sous vide (en présence de l'hydroquinone) avec un rendement de 53 %. Sa structure a été confirmée par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C (cf. partie expérimentale II.3). Le spectre RMN ^1H (**Figure III. 8**, spectre de droite) met en évidence les protons vinyliques H_a et H_b , observés respectivement à $\delta = 6,27$ ppm et $\delta = 5,94$ ppm et H_c à 1,47 ppm.

III.1.2. Copolymérisation du MMA et de la VDM via le procédé RAFT

La VDM a ensuite été copolymérisée avec le MMA selon le protocole décrit par Lokitz et *al.*¹²⁰. La polymérisation a été réalisée à 80 °C en présence du CPADB et d'AIBN (**Schéma III. 3**).

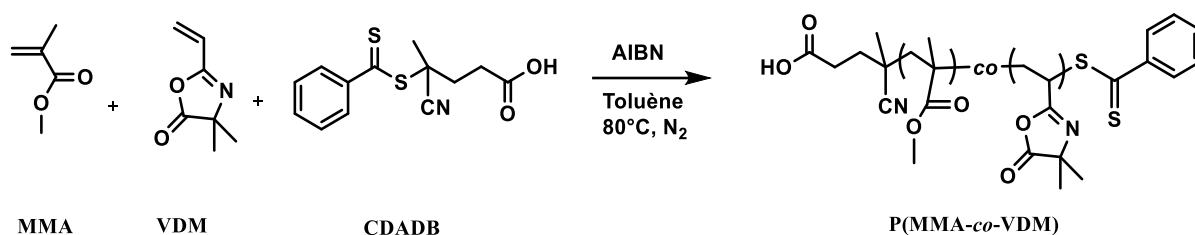


Schéma III. 3 : Copolymérisation du MMA et de la VDM par le procédé RAFT

Les polymères ont été purifiés par précipitation dans l'hexane, puis analysés par spectroscopie RMN ^1H et par SEC. Les différents copolymères obtenus sont résumés dans le **Tableau III. 1**.

Tableau III. 1 : Paramètres de polymérisation à 80°C et caractérisations des copolymères P(MMA-co-VDM)

[MMA] ₀ /[VDM] ₀	Temps (h)	Monomères / Toluène (%massique)	τ^a (%) MMA/VDM	DPn ^a PMMA/PVDM	%molaire VDM ^{a,b}	Mn _(RMN) ^a (g/mol)	Mn _(SEC) ^c (g/mol)	$\bar{D}^c$
80/20	6,5	33/67	64/99	79/21	21	11 200	6 300	1,40
80/20	5,5	50/50	87/97	116/44	27,5	18 000	9 600	1,20
90/10	5	50/50	81/98	101/10	9	12 500	7 900	1,30
160/40	6	33/67	70/85	195/58	22,9	28 000	13 100	1,17

Conditions : [CPADB]/[AIBN] = 1/0,2, T = 80°C.

^a : déterminés par RMN ¹H, ^b : pourcentage molaire de VDM = DPn (PVDM) / (DPn (PVDM) + DPn (PMMA)), ^c : déterminées par SEC (THF), étalonnage Polystyrènes.

Le **Tableau III. 1** rassemble les différentes conditions opératoires utilisées (rapports molaires des monomères, concentration en solvant) pour la copolymérisation du MMA et de la VDM à 80°C, ainsi que les principales caractéristiques des copolymères obtenus. Une série de copolymères P(MMA-co-VDM) a été obtenue avec des masses molaires et des degrés de polymérisation différents ainsi que des dispersités inférieures à 1,4.

La copolymérisation RAFT du MMA et de la VDM avec un rapport molaire de 80/20 a été étudiée en changeant la concentration en monomères dans le milieu réactionnel, *i.e.* soit un rapport massique monomères/solvant de 33/67 soit 50/50. Dans le premier cas, une conversion totale en VDM est obtenue tandis que la conversion du MMA plafonne à 64%, la masse molaire Mn_(RMN) est de 11 200 g/mol et la dispersité de 1,40. Lorsque la même copolymérisation est effectuée avec un rapport monomère/solvant égal à 50/50, la conversion de la VDM demeure élevée ($\tau = 97\%$) tandis que la conversion du MMA atteint 87%. Dans ce cas, la masse molaire Mn_(RMN) atteint 18 000 g/mol et la dispersité est de 1,20.

Afin de modifier le rapport molaire MMA/VDM, et par conséquent la composition du copolymère, le rapport molaire MMA/VDM/CPADB/AIBN a été ajusté à 90/10/1/0,2. Après 5 h de réaction, des conversions de 98 % pour la VDM et de 81 % pour le MMA ont été atteintes. Le copolymère obtenu présente une masse molaire Mn_(RMN) de 12 500 g/mol et une dispersité de 1,30.

Enfin, dans l'optique de synthétiser des copolymères P(MMA-co-VDM) avec des masses molaires plus élevées, le rapport molaire MMA/VDM/CPADB/AIBN a été augmenté à 160/40/1/0,2. Après 6h de réaction, un copolymère de masse molaire Mn_(RMN) de 28 000 g/mol avec une faible dispersité de 1,17 a été obtenu.

Le spectre RMN ¹H du copolymère P(MMA₁₁₆-co-VDM₄₄) est présenté dans la **Figure III. 9**. Celui-ci permet de confirmer la structure chimique du copolymère et de déterminer les degrés de polymérisation (DPn) du PMMA et du PVDM ainsi que la masse molaire Mn_(RMN) correspondante.

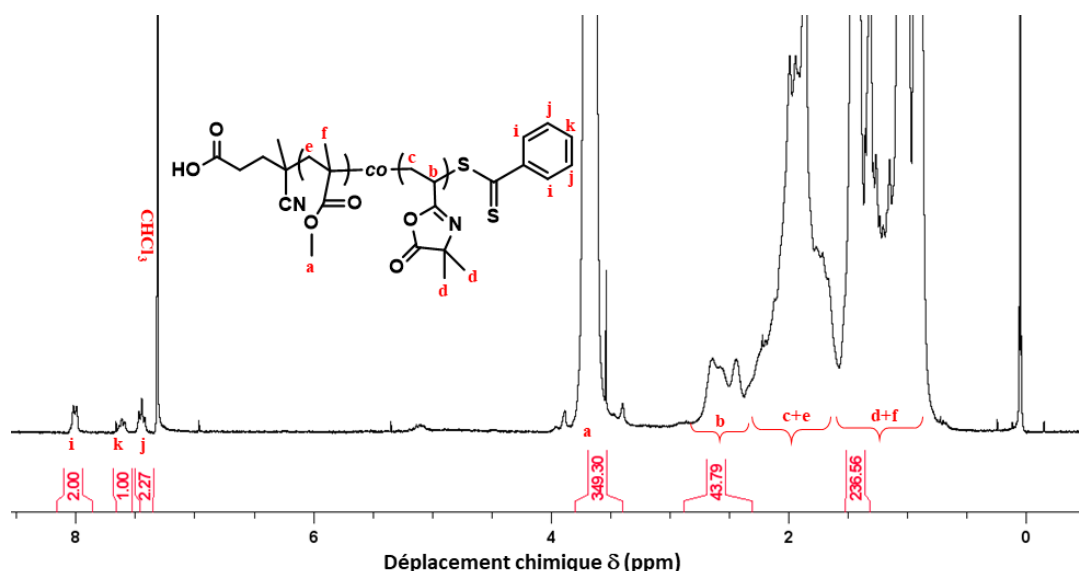


Figure III. 9 : Spectre RMN ^1H du $\text{P}(\text{MMA}_{116}\text{-co-VDM}_{44})$ et la détermination du DPn et du Mn

Le spectre RMN ^1H du copolymère $\text{P}(\text{MMA}_{116}\text{-co-VDM}_{44})$ (Figure III. 9) met en évidence la présence des protons aromatiques des fragments de l'agent RAFT, H_i ($\delta = 7,97$ ppm), H_j ($\delta = 7,4$ ppm) et H_k ($\delta = 7,57$ ppm), ainsi que les signaux caractéristiques de la chaîne principale correspondant aux unités VDM H_c ($\delta = 2,22\text{-}1,53$ ppm), H_b ($\delta = 2,57$ ppm) et H_d ($\delta = 1,37$ ppm) et ceux du PMMA H_a ($\delta = 3,61$ ppm), H_e ($\delta = 1,8$ ppm) et H_f ($\delta = 0,8$ ppm). L'analyse des intégrales des signaux caractéristiques permet d'estimer les degrés de polymérisation des chacun des monomères incorporés dans le copolymère (Equation III. 2).

$$\text{DPn}_{\text{PMMA}} = \frac{I(\text{H}_a) / 3}{I(\text{H}_i) / 2} = 116,4 \quad \text{DPn}_{\text{PVDM}} = \frac{I(\text{H}_b) / 1}{I(\text{H}_i) / 2} = 43,79$$

Equation III. 2 : Calcul des degrés de polymérisation des copolymères incorporés dans le copolymère $\text{P}(\text{MMA}_{116}\text{-co-VDM}_{44})$

L'analyse SEC (Figure III. 10) du copolymère $\text{P}(\text{MMA}_{116}\text{-co-VDM}_{44})$ montre la présence d'une seule population correspondant au copolymères, avec un indice de dispersité de 1,2 et une masse molaire moyenne en nombre Mn_{SEC} de 9 600 g/mol.

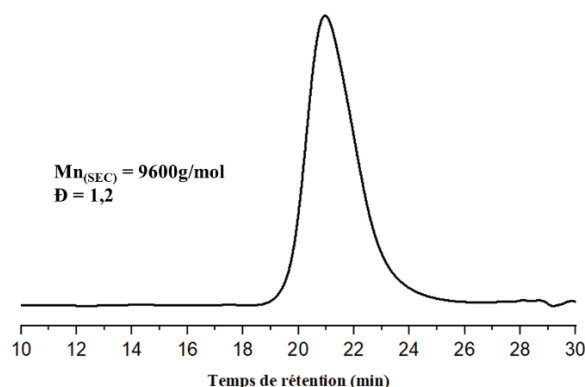


Figure III. 10 : Chromatogramme d'exclusion stérique (THF) du $\text{P}(\text{MMA}_{116}\text{-co-VDM}_{44})$

D'après les résultats rassemblés dans le **Tableau III. 1**, il est à noter que les pourcentages molaires de VDM incorporée dans les copolymères sont relativement proches du pourcentage théorique (20% et 10% molaire). Cependant, les valeurs de DP_n calculées par spectroscopie RMN ¹H sur les copolymères synthétisés sont supérieures aux valeurs théoriques. Par exemple, alors que le rapport [MMA]/[VDM]/[CPADB] a été fixé à 160/40/1, il en ressort après la synthèse que le copolymère possède un rapport molaire de 195/58/1. Cette divergence peut être attribuée aux limites inhérentes à la méthode d'intégration en RMN, en particulier lorsque les masses molaires sont élevées. En effet, le calcul du DP_n repose sur l'intégration des signaux des protons aromatiques en extrémité de chaîne (protons de l'agent de transfert) par rapport à ceux de la chaîne principale. Or, les signaux d'extrémités deviennent relativement faibles et difficiles à quantifier avec précision lorsque la masse molaire augmente, ce qui peut conduire à une surestimation du degré de polymérisation expérimental. Il est également possible qu'une partie de l'agent de transfert CPADB n'ait pas participé au processus de polymérisation, entraînant par conséquent une augmentation du nombre d'unités monomères par chaîne polymère.

En conclusion de cette partie, le procédé RAFT s'avère tout à fait approprié pour synthétiser des copolymères P(MMA-co-VDM) avec des masses molaires moyennes en nombre allant de 11 000 g/mol à 28 000 g/mol et des pourcentages molaires en VDM de 9 à 28%.

III.2. Post-fonctionnalisation de la plateforme P(MMA-co-VDM)

Comme évoqué précédemment, l'intérêt de la plateforme de copolymères P(MMA-co-VDM) réside dans la facilité de post-fonctionnalisation des groupements azlactones présents en chaîne latérale par les amines primaires notamment grâce à une réaction d'addition efficace même à température ambiante, sans catalyseur et sans formation de sous-produit.

Dans le cadre de ce travail, plusieurs copolymères P(MMA-co-FurA-co-MalpA) ont été élaborés à partir des P(MMA-co-VDM) précédemment décrits (**Schéma III. 4**), par ajout de proportions prédéterminées de furfurylamine (FurNH₂), disponible dans le commerce, et d'un maléimide protégé fonctionnalisé par une amine primaire (MalpNH₂), préalablement synthétisé (cf partie expérimentale).

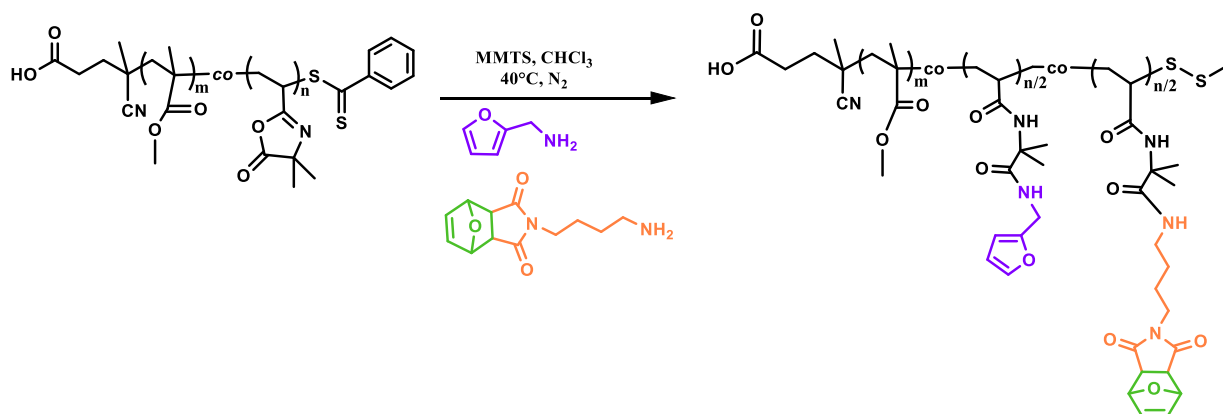


Schéma III. 4 : Post-fonctionnalisation de la plateforme P(MMA-co-VDM) par le FurNH₂ et le MalpNH₂

Ainsi, la première tentative a consisté à ajouter simultanément au copolymère P(MMA₇₉-co-VDM₂₁) les deux amines d'intérêt : la furfurylamine (FurNH₂, 0,5 équiv. par rapport aux unités VDM) et le MalpNH₂ (0,5 équiv. par rapport aux unités VDM), en présence de MMTS (méthanethiosulfonate de méthyle) (10 équiv. par rapport à l'agent de transfert CTA) dans le chloroforme anhydre sous atmosphère inerte. Le réactif MMTS permet d'empêcher le couplage indésirable entre deux chaînes polymères. En effet, l'amine primaire (FurNH₂ ou MalpNH₂) va réagir également avec le dithioester de l'extrémité de chaîne du copolymère, libérant une fonction thiol. Ainsi, le MMTS va réagir avec cette fonction thiol pour former un disulfure méthylé stable, empêchant le couplage indésirable évoqué précédemment¹²¹.

La réaction de fonctionnalisation du copolymère a été conduite pendant 24 heures à 40°C. Après purification par précipitation dans l'hexane, le copolymère a tout d'abord été caractérisé par spectroscopie infrarouge (IR). L'analyse du spectre FTIR du copolymère P(MMA₇₉-co-VDM₂₁), avant fonctionnalisation (**Figure III. 11**, spectre rouge) révèle notamment la présence des bandes de vibration d'élongation caractéristiques du cycle azlactone et notamment des liaisons C=O et C=N respectivement à 1820 cm⁻¹ et 1670 cm⁻¹. En revanche, après fonctionnalisation par les amines, le spectre IR (**Figure III. 11**, spectre noir) du copolymère fonctionnalisé indique clairement la disparition complète de la bande de vibration C=O du cycle azlactone à 1820 cm⁻¹. Parallèlement, l'apparition d'une large bande de vibration de la liaison N-H vers 3300 cm⁻¹ confirme l'ouverture des cycles azlactones *via* la formation des fonctions amides.

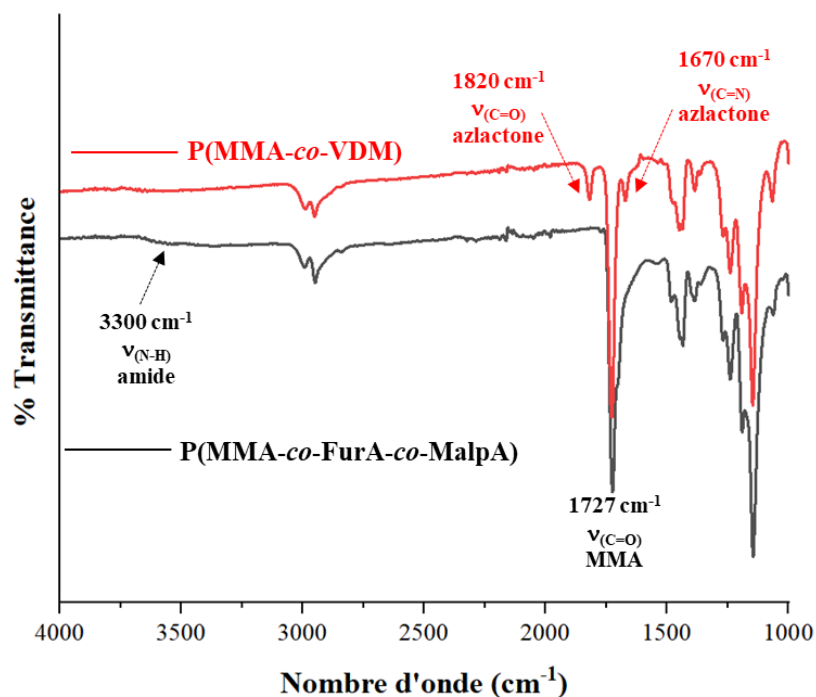


Figure III. 11 : Spectre FTIR du P(MMA₇₉-co-VDM₂₁) avant (en rouge) et après (en noir) fonctionnalisation par la méthode d'ajout simultané

Par ailleurs, l'analyse RMN ¹H du copolymère résultant (Figure III. 12) révèle la présence des signaux caractéristiques du groupement maléimide : H_a (δ = 6,52 ppm), H_b (δ = 5,28 ppm) et H_c (δ = 2,89 ppm) ainsi que du groupement furane : H_d (δ = 7,33 ppm), H_f (δ = 6,30 ppm), H_e (δ = 6,21 ppm). Cependant, les proportions relatives, déterminées par spectroscopie RMN ¹H grâce à H_b et H_g, entre les motifs maléimides (66,2 %) et furanes (33,8%) sont très différentes, malgré l'ajout de 0,5 équivalent de chacun des réactifs.

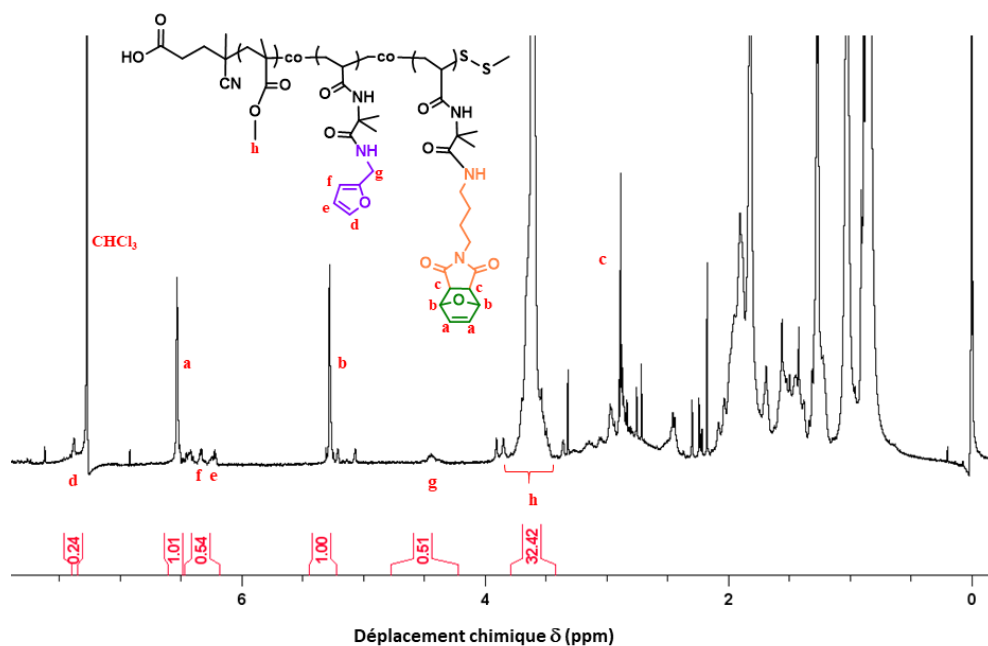


Figure III. 12 : Spectre RMN ¹H (CDCl₃) du copolymère P(MMA₇₉-co-VDM₂₁) après fonctionnalisation par la méthode d'ajout simultané de MalpNH₂ et FurNH₂

La même expérience a été menée sur un autre copolymère, le P(MMA₉₀-co-VDM₂₁). Les intégrations du spectre RMN ¹H des protons H_g et H_b, (**Figure III. 13**) révèlent un taux de furane de 26,4% contre 73,6 % de MalpNH₂ au lieu des 50% visés.

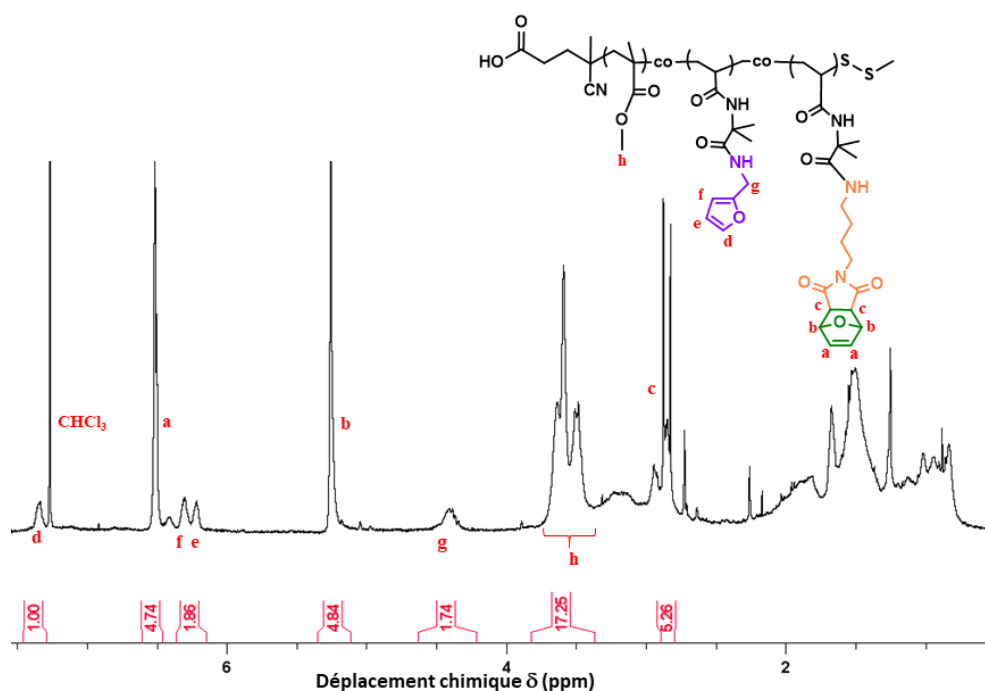


Figure III. 13 : Spectre RMN ¹H (CDCl₃) du copolymère P(MMA₉₀-co-VDM₂₁) après fonctionnalisation par la méthode d'ajout simultané de MalpNH₂ et FurNH₂

Face à ces résultats inattendus, les deux amines primaires ont été ajoutées de manière séquentielle. Différents copolymères P(MMA-co-VDM) ont été post-fonctionnalisés avec les deux amines, afin de faire varier les masses molaires des polymères fonctionnalisés et les pourcentages molaires des groupements fonctionnels, les amines ont été greffées sur les copolymères P(MMA₁₁₆-co-VDM₄₄) et P(MMA₁₉₅-co-VDM₅₈). Dans un premier temps, 0,5 équiv. de FurNH₂ par rapport aux unités VDM ont été introduit en présence de MMTS (10 équiv. par rapport à l'agent de transfert CTA) pendant 3 heures. Ensuite, 1 équiv. de MalpNH₂ (par rapport aux unités VDM) a été ajouté et la réaction est poursuivie pendant 24h. Ce dernier a été introduit en excès afin de s'assurer que toutes les unités azlactones soient ouvertes par les amines en fin de réaction de post-fonctionnalisation du copolymère.

Les copolymères issus de la fonctionnalisation par ajouts séquencés ont été caractérisés par SEC, spectroscopies RMN ¹H et FTIR. Les caractéristiques de certains copolymères obtenus, telles que leur composition molaire, leur masse molaire moyenne (M_n) et leur dispersité (Đ) sont rassemblées dans le **Tableau III. 2**.

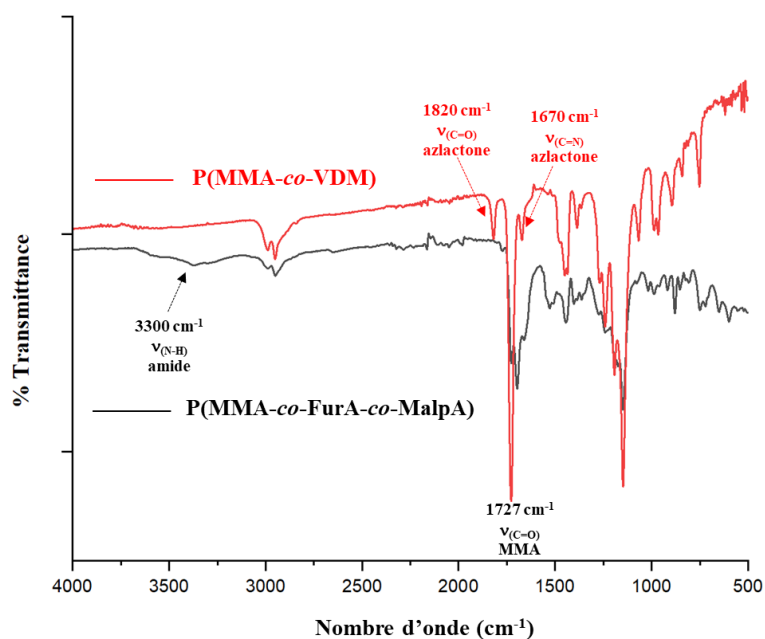
Tableau III. 2 : Caractéristiques des copolymères P(MMA-co-VDM) fonctionnalisés par FurNH₂ et MalpNH₂

Copolymère initial P(MMA-co-VDM)	DP _n ^a PMMA/PFurA/ PMalpA	% fonctionnalisation ^b (FurA/MalpA)	M _n (RMN) ^a (g/mol)	M _n (SEC) ^c (g/mol)	Đ ^c
P(MMA ₁₁₆ -co-VDM ₄₄)	116/29/17	63,8/36,2	25 100	5300	1,9
P(MMA ₁₁₆ -co-VDM ₄₄)	116/23/14	62,1/37,8	22 600	7900	1,4
P(MMA ₁₉₅ -co-VDM ₇₁)	195/37/26	58,7/41,2	38 400	9700	1,6
P(MMA ₁₉₅ -co-VDM ₅₈)	195/34/24	58,6/41,3	36 900	7900	1,8

^a : déterminés par RMN ¹H. ^b: taux de fonctionnalisation des cycles azlactones déterminés par : %FurA = DP_n(PFurA)/((DP_n(PFurA)+DP_n(PMalpA)), ^c : déterminés par SEC, étalonnage Polystyrènes.

L'ouverture des cycles azlactones par les amines primaires a été suivie par spectroscopie FTIR. À titre d'exemple, le spectre FTIR du copolymère P(MMA₁₁₆-co-VDM₄₄) avant fonctionnalisation (**Figure III. 14**, spectre rouge) présente clairement les bandes d'élongation caractéristiques du cycle azlactone : la vibration C=O à 1820 cm⁻¹ et la vibration C=N à 1670 cm⁻¹.

Après réaction avec les amines, le spectre IR du copolymère P(MMA₁₁₆-co-FurA₂₉-co-MalpA₁₇) (**Figure III. 14**, spectre noir) montre la disparition complète de la bande C=O à 1820 cm⁻¹, signe de l'ouverture des cycles. Parallèlement, l'apparition d'une large bande d'élongation N-H autour de 3300 cm⁻¹ confirme la formation des fonctions amides résultant de la réaction de fonctionnalisation.

**Figure III. 14 : Spectres FTIR du P(MMA₁₁₆-co-VDM₄₄) et du P(MMA₁₁₆-co-FurA₂₉-co-MalpA₁₇)**

Le spectre RMN ^1H du copolymère fonctionnalisé $\text{P}(\text{MMA}_{116}\text{-co-FurA}_{29}\text{-co-MalpA}_{17})$ met en évidence la présence des signaux caractéristiques des protons appartenant aux unités furanes H_a ($\delta = 7,36$ ppm), H_d ($\delta = 6,31$ ppm), H_c ($\delta = 6,23$ ppm), H_f ($\delta = 4,43$ ppm) et maléimide protégé H_e ($\delta = 5,26$ ppm), H_b ($\delta = 6,55$ ppm), confirmant leur incorporation dans le copolymère. L'analyse des intégrales a permis d'estimer un nombre d'unités de $\text{MMA/FurA/MalpA} = 116/29/17$ correspondant à une masse molaire $\text{Mn}_{(\text{RMN})} \approx 25\,100$ g/mol avec des pourcentages molaires $\text{FurA/MalpA} = 63,8/36,2$ (grâce à H_f et H_e), pour le polymère représenté en **Figure III. 15**.

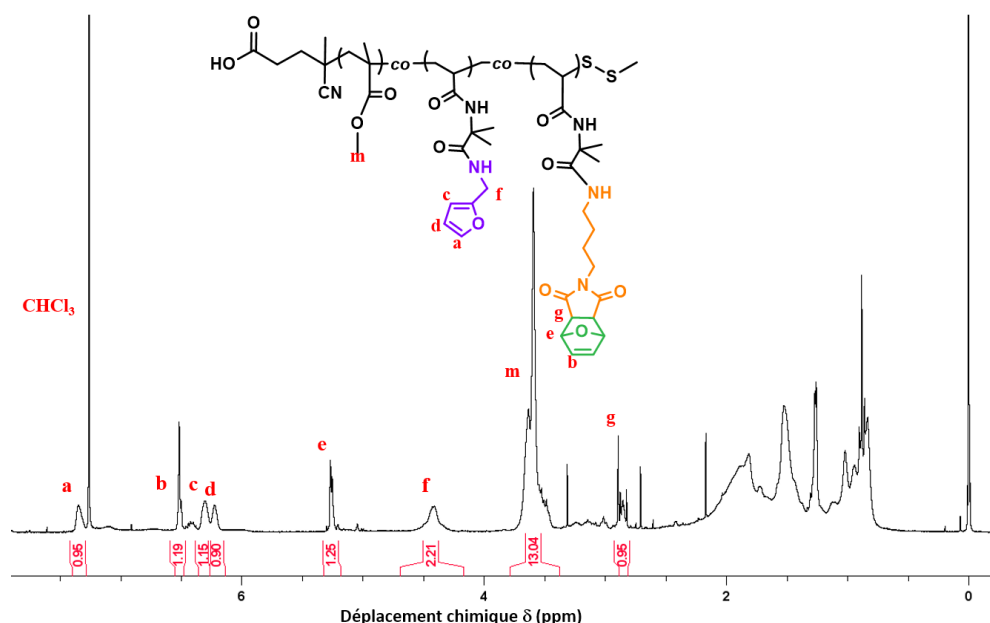


Figure III. 15 : Spectre RMN ^1H du copolymère $\text{P}(\text{MMA}_{116}\text{-co-FurA}_{29}\text{-co-MalpA}_{17})$ dans le CDCl_3

Pour conclure sur cette partie, les analyses par spectroscopies RMN ^1H et FTIR ont confirmé l'efficacité de l'ancrage avec ajouts successifs des unités furanes et maléimides sur la charpente macromoléculaire, *via* l'ouverture des cycles azlactones. Ces analyses ont également permis d'estimer les pourcentages molaires approximatifs de chaque motif introduit sur les copolymères. L'ensemble de ces résultats confirme la réussite de la stratégie de post-fonctionnalisation sans le risque de déprotéger la fonction maléimide. Les copolymères ainsi obtenus, comportant à la fois des groupements furanes et maléimides, sont désormais prêts pour l'étape de réticulation *via* la réaction de Diels-Alder.

IV. Réticulation réversible des copolymères à base de PMMA par réaction de Diels-Alder

L'objectif de cette partie est de décrire et caractériser la formation de réseaux thermoréversibles à partir des copolymères fonctionnalisés $\text{P}(\text{MMA-co-FurA-co-MalpA})$ et d'étudier leur réversibilité à travers des tests de solubilité et des analyses thermiques (DSC, ATG). La **Figure III. 16** illustre le principe du système thermoréversible mis en jeu dans ce travail.

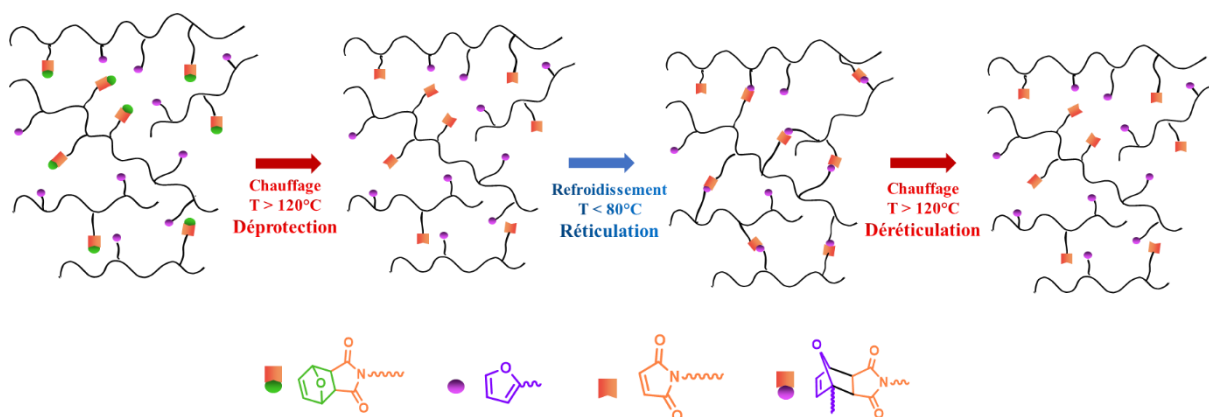


Figure III. 16 : Stratégie de réticulation et de déréticulation du système furane/maléimide

De fait, dans un premier temps, la déprotection des groupements maléimides protégés par le furane se fait par un chauffage au-delà de 120 °C, rendant ainsi les fonctions maléimides disponibles pour ensuite réagir avec les unités furanes au cours d'une réaction de Diels-Alder, conduisant à la formation de cycloadduits et donc à la réticulation du matériau lors du refroidissement à une température inférieure à 80 °C. Enfin, un nouveau chauffage à haute température ($T > 120$ °C) entraîne la réaction inverse, dite rétro-Diels-Alder, conduisant à la déréticulation du réseau¹²². Ce mécanisme réversible constitue la base des propriétés dynamiques et adaptatives des matériaux souhaités.

IV.1. Etude de la cinétique de déprotection du maléimide

Une étude cinétique de la déprotection du groupement maléimide, porté par le copolymère P(MMA₁₁₆-co-FurA₂₃-co-MalpA₁₄), a été réalisée en solution dans le DMF à différentes températures dans le but de déterminer les conditions optimales nécessaire à la déprotection complète (**Schéma III. 5**). Cette étude a été menée en suivant par spectroscopie RMN ¹H l'évolution des signaux correspondant aux protons caractéristiques de cette déprotection (H_a, H_b, H_{a'}).

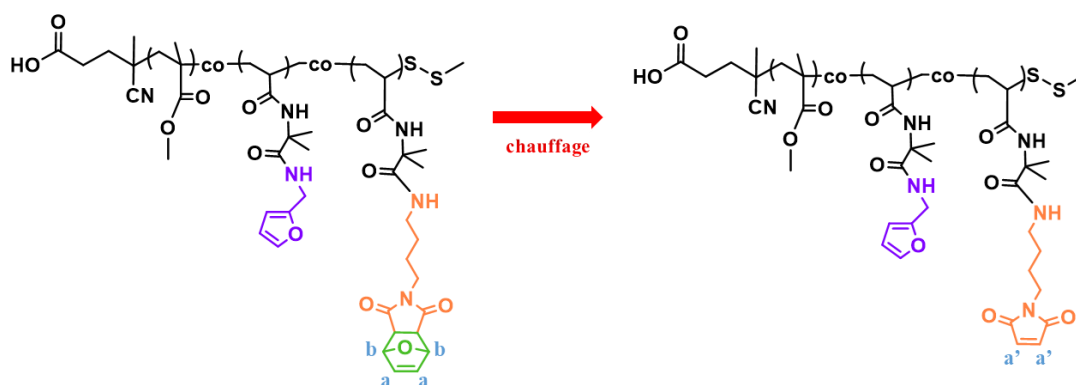


Schéma III. 5 : Etape de déprotection des groupements maléimides par chauffage

Ainsi, la déprotection du groupement maléimide du P(MMA₁₁₆-co-FurA₂₃-co-MalpA₁₄) a tout d'abord été étudiée à 80°C pendant 300 min. D'après la superposition des spectres RMN ¹H (**Figure III. 17**), une légère diminution des signaux H_a à 6,51 ppm et H_b à 5,26 ppm, caractéristiques de la forme protégée,

est observée, accompagnée de l'apparition d'un signal $H_{a'}$ à 6,39 ppm correspondant aux protons éthyléniques du maléimide (forme déprotégée). Toutefois, après 300 minutes, seulement 11 % de déprotection est atteint, ce qui témoigne d'une efficacité limitée à cette température.

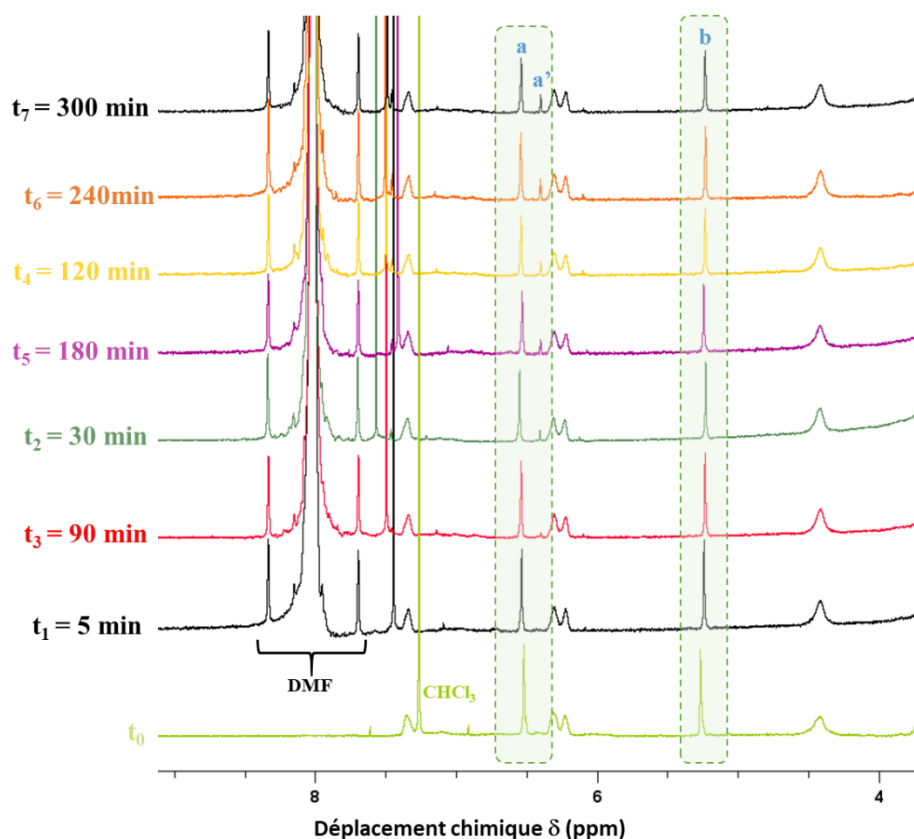


Figure III. 17 : Superposition des spectres RMN 1H ($CDCl_3$) partiels du copolymère $P(MMA_{116}\text{-co-FurA}_{23}\text{-co-MalpA}_{14})$ soumis à une température de 80 °C pendant 300 minutes

Lorsque la réaction de déprotection est réalisée à 100 °C, la superposition des spectres RMN 1H montre une nette diminution des signaux H_a (6,51 ppm) et H_b (5,26 ppm), ainsi que l'apparition du signal à 6,39 ppm ($H_{a'}$), caractéristique du groupement maléimide déprotégé (**Figure III. 18**). Après 240 minutes de chauffage, le taux de déprotection atteint 82% dans ces conditions.

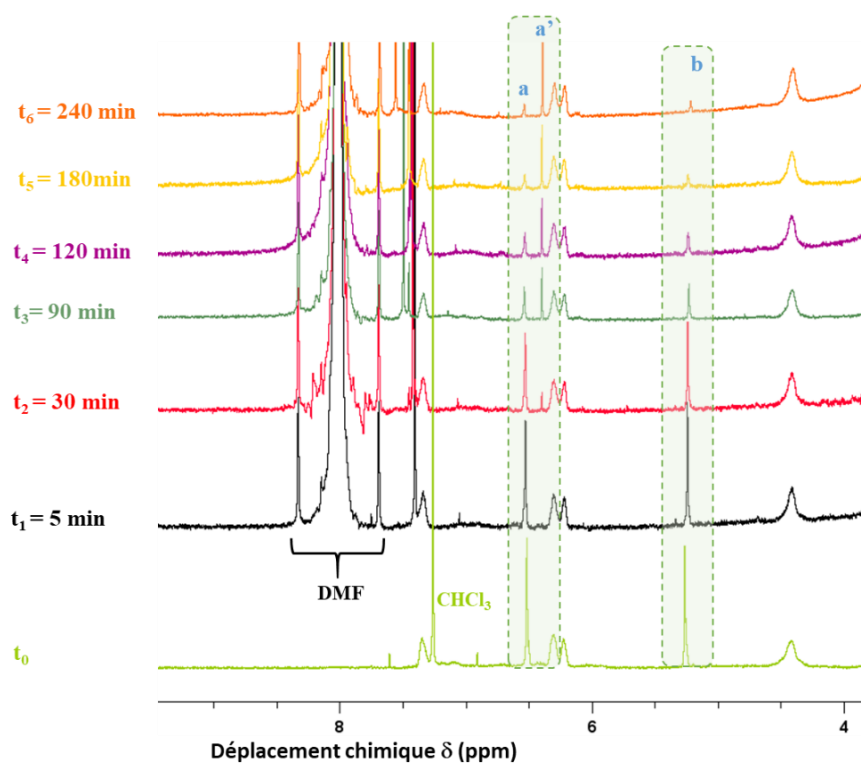


Figure III. 18 : Superposition des spectres RMN ^1H (CDCl_3) partiels du copolymère $\text{P}(\text{MMA}_{116}\text{-co-FurA}_{23}\text{-co-MalpA}_{14})$ soumis à une température de $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 240 minutes

En revanche, lorsque la réaction de déprotection est réalisée à $135\text{ }^\circ\text{C}$ (**Figure III. 19**), la disparition complète des signaux correspondant à H_a ($\delta = 6,51\text{ ppm}$) et H_b ($\delta = 5,26\text{ ppm}$) est observée en seulement 5 minutes.

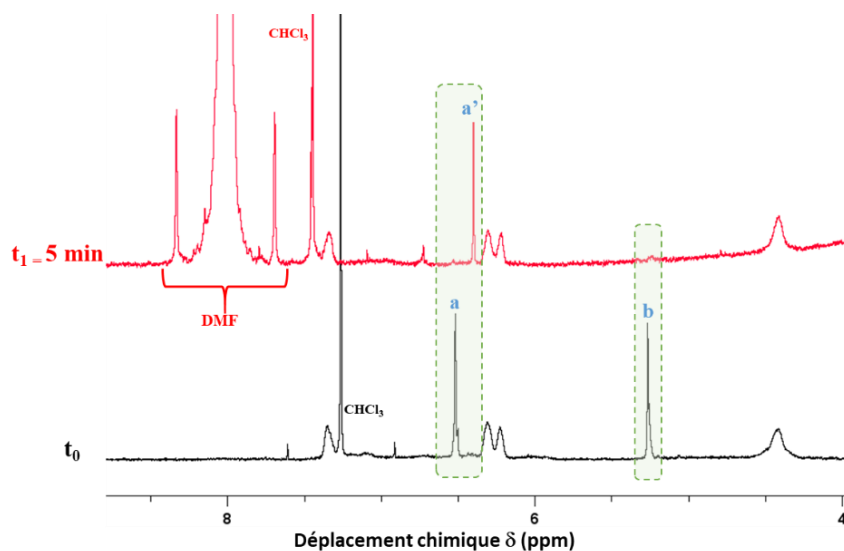


Figure III. 19 : Superposition des spectres RMN ^1H (CDCl_3) partiels du copolymère $\text{P}(\text{MMA}_{116}\text{-co-FurA}_{23}\text{-co-MalpA}_{14})$ soumis à une température de $135\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 5 minutes

Ainsi, d'après l'étude cinétique réalisée par spectroscopie RMN ^1H , la déprotection du maléimide s'est révélée incomplète dans la gamme de temps étudiée à $80\text{ }^\circ\text{C}$ (après 300 min, 11% de conversion), à $100\text{ }^\circ\text{C}$ (après 240 min, 82% de conversion) tandis qu'à $135\text{ }^\circ\text{C}$, la déprotection est complète en seulement

5 minutes. Cette condition expérimentale a donc été retenue pour la suite de l'étude. De plus, cette température étant supérieure à la température de rétro-DA, elle permet de prévenir les réactions de réticulations entre les groupements furanes et maléimides déprotégés qui pourraient avoir lieu à des températures plus basses.

L'efficacité de la déprotection, précédemment étudiée en solution, a également été confirmée sur le polymère à l'état solide, par analyse thermogravimétrique (ATG). En effet, une perte de masse de l'ordre de 8% massique a été observée pour le copolymère P(MMA₁₁₆-co-FurA₂₉-co-MaIpA₁₇) dans l'intervalle de températures 100 °C-145 °C (**Figure III. 20**). Cette perte peut être attribuée à l'élimination du groupe protecteur furane. Par ailleurs, grâce au spectre RMN ¹H du copolymère P(MMA₁₁₆-co-FurA₂₉-co-MaIpA₁₇), un pourcentage massique de 6,3 % a pu être calculé correspondant au pourcentage des groupements protecteurs furanes. Cette valeur de 6,3 % est en accord avec la perte de masse mesurée par ATG et la différence observée entre les valeurs obtenues par RMN et par ATG peut s'expliquer par les incertitudes associées à l'analyse RMN, notamment lors de l'intégration des signaux.

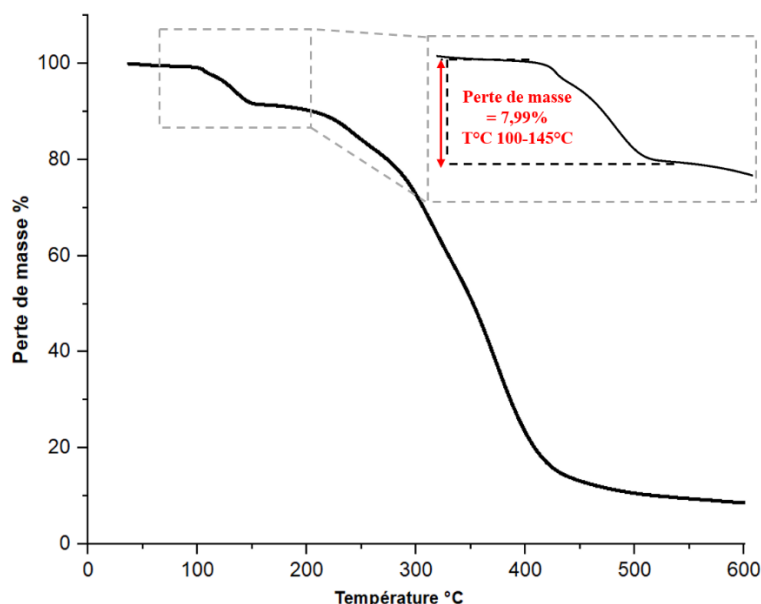


Figure III. 20 : Thermogramme ATG du P(MMA₁₁₆-co-FurA₂₉-co-MaIpA₁₇) (sous atmosphère N₂, vitesse de chauffe 10°C/min)

IV.2. Réticulation du copolymère P(MMA-co-FurA-co-MaIpA) et mise en évidence de la réversibilité

Afin de valider notre stratégie de réticulation, le copolymère P(MMA₁₁₆-co-FurA₂₉-co-MaIpA₁₇) Mn(RMN)=25 100 g/mol a été solubilisé dans du DMF à une concentration de 100 mg/mL, puis soumis à un chauffage à 135°C pendant 5 minutes afin d'assurer, dans un premier temps, la déprotection du groupement maléimide (étape 1, **Figure III. 21**). Ensuite, la solution est placée à 55 °C pendant 48 heures sous N₂ afin de favoriser la réaction de réticulation par Diels-Alder entre les groupements furanes et maléimides présents au sein de l'architecture macromoléculaire (étape 2, **Figure III. 21**). A l'issue

de cette étape, un film orange foncé s'est formé dans le pilulier, démontrant que la réaction de Diels-Alder s'est produite, entraînant la réticulation du copolymère. Le film polymère a ainsi été soigneusement lavé avec du DMF puis de l'acétone pour éliminer les chaînes non réticulées. Un taux de gel de 20 % est obtenu. Afin de définitivement confirmer la formation d'un réseau macromoléculaire tridimensionnel, l'insolubilité du film a également été testée dans de nombreux solvants organiques tels que le dichlorométhane, le chloroforme, le toluène.

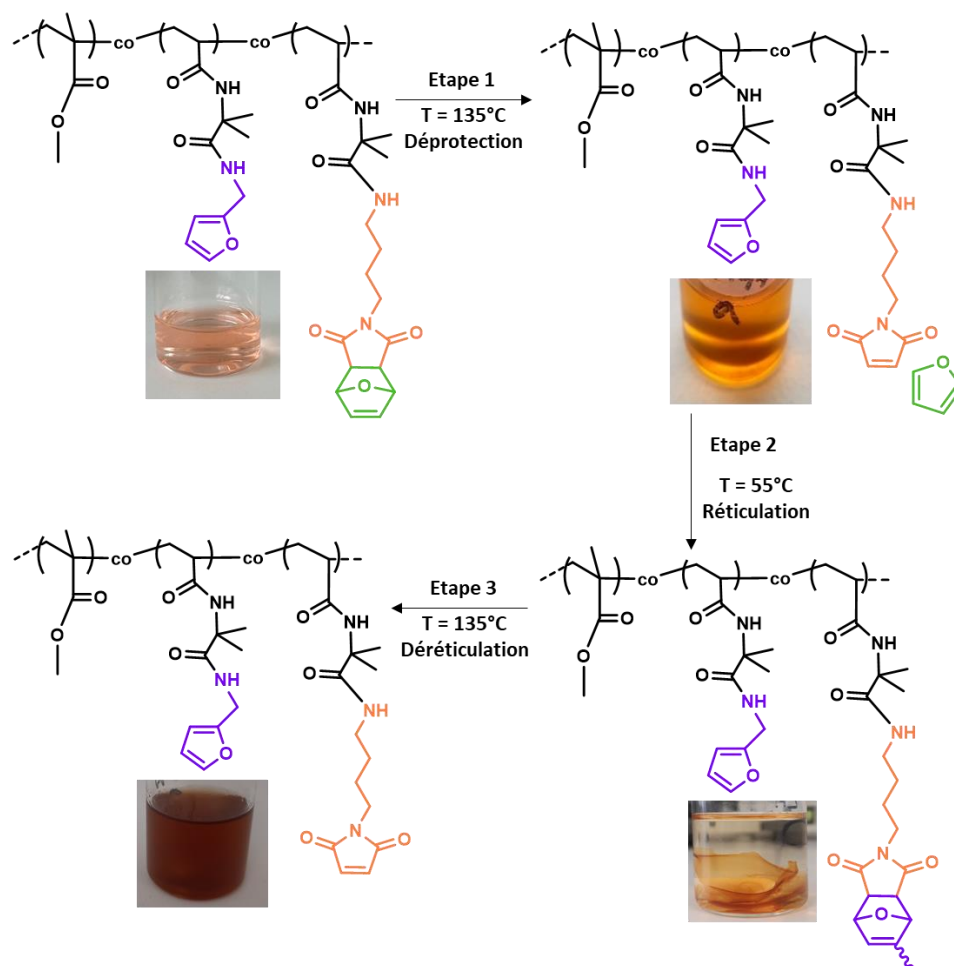


Figure III. 21 : Réaction de déprotection (étape 1), de réticulation (étape 2), et de déréticulation (étape 3) du copolymère $P(MMA_{116}\text{-co-FurA}_{29}\text{-co-MaIpA}_{17})$

Pour mettre en avant la réversibilité de la réaction de Diels-Alder (*i.e.* réaction de rétro-Diels-Alder), le film réticulé est mis en solution dans du DMF et chauffé à 135°C pendant 48 h (étape 3, **Figure III. 21**). Le film, initialement insoluble, disparaît progressivement dès les premières heures de réaction et totalement en fin de réaction, démontrant ainsi que la réaction rétro Diels-Alder a bien eu lieu.

Après un cycle complet de réticulation/déréticulation, un changement de couleur notable est observé en solution après la déréticulation du film réticulé, la solution devenant orange foncé. Cela peut s'expliquer par le fait que le maléimide n'est plus protégé après l'étape de réticulation et peut alors subir des réactions secondaires ce qui contribuerait à l'assombrissement de la solution observé (brun). En présence d'eau et à température élevée, le maléimide s'hydrolyse pour former un acide maléamique¹²³, un

composé dépourvu d'activité Diels-Alder, réduisant ainsi la proportion de sites actifs capables de reformer des adduits DA avec les fonctions furanes.

Les propriétés thermiques du polymère P(MMA₁₁₆-co-FurA₂₉-co-MalpA₁₇) ont été analysées par DSC (Differential Scanning Calorimetry) avant et après réticulation, ainsi qu'après déréticulation (**Figure III. 22**). Avant réticulation, ce copolymère amorphe présente une température de transition vitreuse (T_g) d'environ 80 °C (courbe noire, **Figure III. 22**). Cette valeur est inférieure à celle classiquement mesurée pour le PMMA aux alentours de 110-120°C. Cette différence s'explique par la présence des groupements latéraux du P(MMA₁₁₆-co-FurA₂₉-co-MalpA₁₇) qui créent du volume libre au sein du matériau, diminuant de fait la valeur de T_g.

Après réticulation, la T_g augmente à 115 °C (courbe rouge, **Figure III. 22**). Cette augmentation de T_g s'explique par la formation de liaisons covalentes supplémentaires entre les chaînes polymères lors de la réticulation, ce qui réduit la mobilité segmentaire du réseau macromoléculaire. Ainsi, une plus grande énergie thermique (donc une température plus élevée) est nécessaire pour atteindre l'état vitreux.

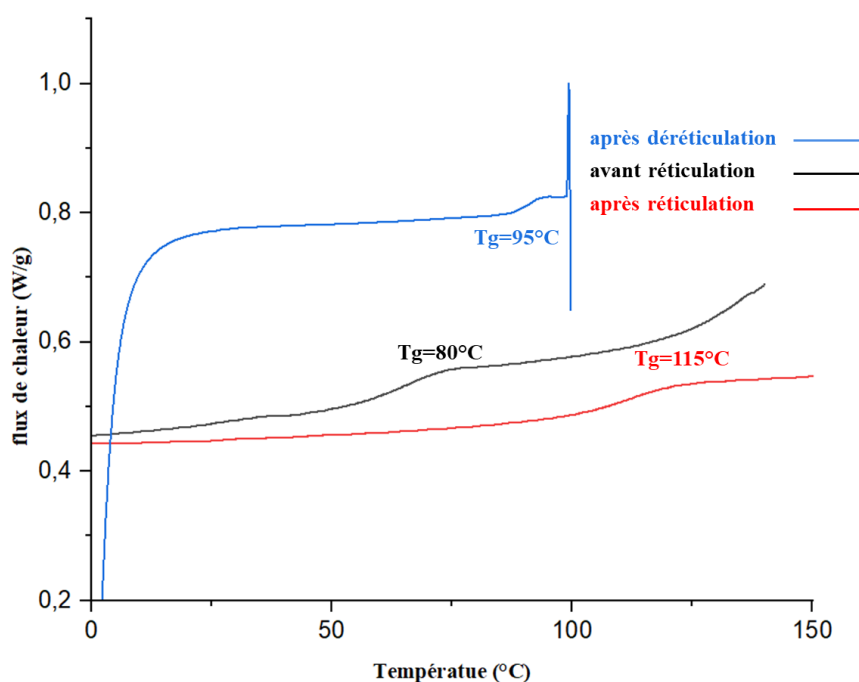


Figure III. 22 : Thermogramme DSC (sous atmosphère N₂, vitesse de chauffe 10°C/min) du P(MMA₁₁₆-co-FurA₂₉-co-MalpA₁₇) avant et après réticulation

Après déréticulation, la T_g redescend à 95°C (courbe bleue, **Figure III. 22**), ce qui s'explique par la rupture des liaisons covalentes réversibles formées lors de la réticulation. Cette rupture augmente la mobilité segmentaire des chaînes polymères. De plus, la T_g ne retrouve pas exactement sa valeur initiale, ce qui peut être attribué à une réticulation résiduelle ou aux réactions parasites, le maléimide n'étant plus protégé.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, des copolymères statistiques à base de méthacrylate de méthyle (MMA), d'unités furanes (FurA) et de maléimides protégés (MalpA) ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT. L'incorporation des unités fonctionnelles a été rendue possible par l'élaboration d'une plateforme de copolymères P(MMA-co-VDM) post-fonctionnalisables par des amines primaires notamment. L'ajout séquentiel des amines d'intérêt, porteuses des groupements furanes et maléimides protégés a permis d'obtenir des terpolymères P(MMA-co-FurA-co-MalpA). Les différentes structures ont été caractérisées par spectroscopie RMN ^1H , tandis que les réactions quantitatives d'ouvertures des cycles azlactones ont également été validées par spectroscopie FTIR.

La stratégie de réticulation mise en œuvre repose sur une approche thermoréversible basée sur la réaction de Diels-Alder entre les motifs furanes et maléimides. Une étape clé a été la déprotection thermique du groupement maléimide à 135 °C du copolymère P(MMA-co-FurA-co-MalpA) dont l'efficacité a été démontrée par RMN et ATG (perte de masse cohérente avec la libération du furane protecteur).

La réticulation du polymère a ensuite été déclenchée en solution à 55 °C, permettant la formation d'un réseau tridimensionnel covalent, validée par des tests de solubilité, confirmant l'insolubilité du film réticulé à température ambiante, tandis que sa déréticulation (rétro-DA) a été réalisée par simple chauffage à 135 °C. Par ailleurs, l'analyse thermique (DSC) a mis en évidence une augmentation significative de la température de transition vitreuse (T_g) de 80 °C (avant réticulation) à 115 °C (après réticulation), confirmant la rigidification du matériau due à la formation de liaisons inter-chaînes et un retour à 95°C après déréticulation.

Ces résultats montrent que les copolymères P(MMA-co-FurA-co-MalpA) porteurs de fonctions furanes et maléimides constituent des matériaux prometteurs pour le développement de réseaux polymères adaptatifs, présentant une capacité de recyclage par stimulus thermique.

CHAPITRE IV : Élaboration du bloc souple :
synthèses et stratégies de réticulation

I. Introduction

Dans le cadre de cette étude, le choix du bloc souple est déterminant pour conférer au TPE sa flexibilité et son comportement élastique. Celui-ci a été élaboré à partir de la poly(ϵ -caprolactone) (PCL), un polymère bien connu pour sa souplesse, sa biocompatibilité et sa biodégradabilité¹²⁴. Ses propriétés en font un matériau de choix pour la conception de copolymères triblocs à architecture modulable pour des applications environnementales et biomédicales⁹⁹. La PCL est un polyester aliphatique, linéaire et semi-cristallin, généralement obtenue par polymérisation par ouverture de cycle (ring opening polymerization, ROP) de l' ϵ -caprolactone. Ce polymère présente une faible température de transition vitreuse ($T_g = -60\text{ }^{\circ}\text{C}$) ainsi qu'une température de fusion modérée ($T_f = 60\text{ }^{\circ}\text{C}$), ce qui lui confère une grande élasticité à température ambiante. La PCL figure parmi les polymères les plus couramment utilisés dans la littérature pour l'élaboration de copolymères diblocs (A-B) et triblocs (A-B-A et A-BC)¹²⁵, permettant la combinaison de blocs souples et rigides. Dans le but de pouvoir contrôler et adapter les propriétés du bloc souple, la PCL a été fonctionnalisée par des groupements fonctionnels anthracènes en chaîne latérale. Ces derniers peuvent dimériser de façon réversible sous irradiation UV par photocycloaddition $[4\pi-4\pi]$, entraînant une réticulation réversible du polymère. Ainsi, une stratégie de copolymérisation de l' ϵ -caprolactone (ϵ -CL) avec un cyclocarbonate fonctionnalisé par l'anthracène (ant-CC) a été développée, afin d'intégrer des unités anthracène réticulables de manière covalente et réversible sur la chaîne polymère (**Figure IV. 1**). Ce chapitre détaillera les différentes étapes de synthèse du bloc souple à base de la PCL, en abordant :

- L'homopolymérisation de l' ϵ -CL par ROP, selon deux approches : la méthode classique « one pot » et celle par ajouts séquencés.
- La fonctionnalisation de la PCL par des groupements anthracènes par copolymérisation de l' ϵ -CL avec l'ant-CC afin d'introduire des unités photo-réliculables latérales au sein du polymère. Deux voies de synthèse du monomère ant-CC seront décrites en détails dans ce chapitre.
- L'étude de la réticulation sous UV et la dérélictation thermique/UV du bloc souple obtenu.

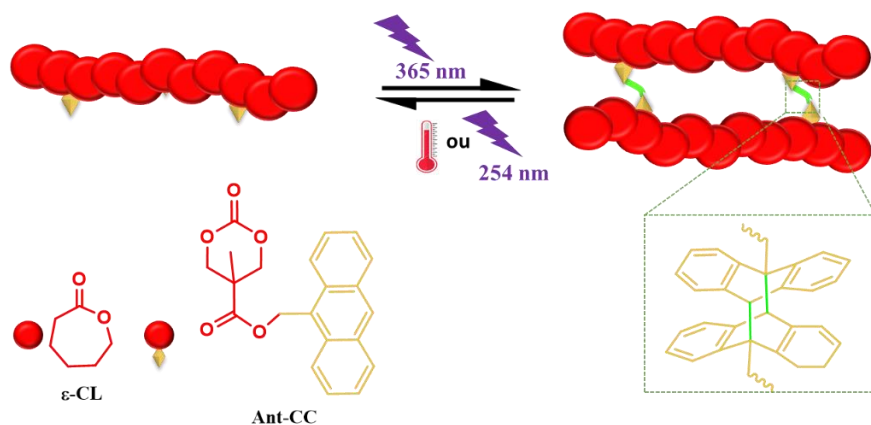


Figure IV. 1 : Représentation schématique de la structure du bloc souple à base de la PCL fonctionnalisée par des groupements anthracènes

II. Synthèse du bloc souple par copolymérisation ROP

Comme mentionné dans la partie bibliographique, la synthèse de la PCL est principalement réalisée par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de l' ϵ -CL¹²⁶, car elle permet d'obtenir des polymères avec des masses molaires élevées. Une grande variété de catalyseurs et d'amorceurs ont été développés pour cette polymérisation incluant, les organocatalyseurs, les catalyseurs organométalliques, ainsi que des catalyseurs enzymatiques¹²⁸. Dans le cadre de ce travail, deux types de catalyseurs ont été étudiés : un organocatalyseur à base d'acide phosphorique et un catalyseur organométallique à base d'étain. Une étude préliminaire sur l'homopolymérisation de l' ϵ -CL a été conduite pour trouver les meilleures conditions de polymérisation.

II.1. Homopolymérisation de l' ϵ -caprolactone catalysée par le DPP

Parmi les nombreux catalyseurs organiques rapportés, le phosphate de diphenyle (DPP) a été sélectionné dans ce travail comme catalyseur pour la ROP de l' ϵ -CL, en présence d'un diol comme amorceur. En effet, ce système catalytique permet de catalyser la polymérisation par un mécanisme cationique activé par le DPP, dans des conditions douces, tout en assurant un bon contrôle de la masse molaire et de la dispersité des polymères élaborés. Le DPP est un dérivé d'acide phosphorique commercial avec un pKa proche de 1. Le mécanisme de la polymérisation de l' ϵ -CL en présence du DPP et d'un alcool (amorceur) est proposé sur le **Schéma IV. 1**.

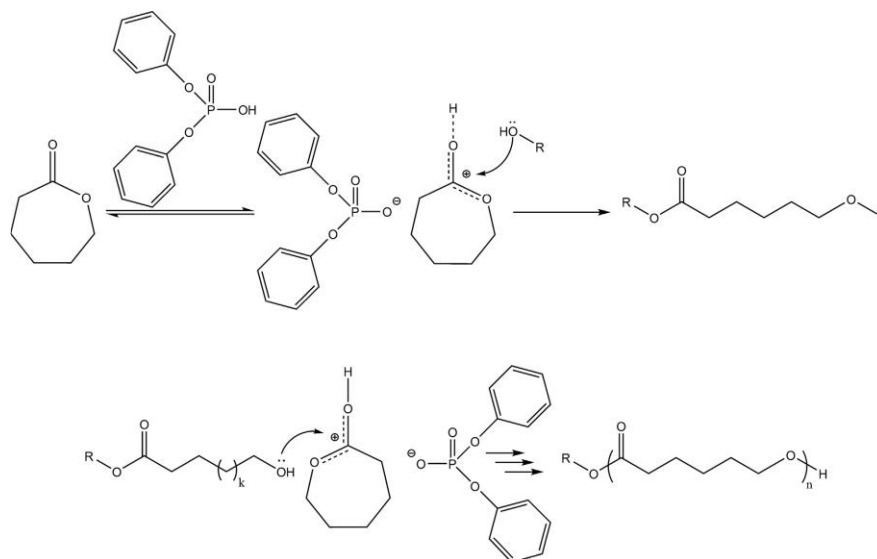


Schéma IV. 1 : Mécanisme de la ROP de l' ϵ -CL catalysée par le DPP en présence de l'amorceur R-OH⁹¹

Ce mécanisme repose sur une activation cationique du monomère ϵ -CL par un acide de Brønsted (DPP). Dans un premier temps, le groupement carbonyle de l' ϵ -CL est activé par protonation par le DPP, ce qui augmente l'électrophilie du carbone. L'amorceur (R-OH) attaque ensuite le carbone activé du carbonyle, conduisant à l'ouverture du cycle. Au cours de la propagation, chaque nouvelle unité de monomère est activée par le DPP, l'extrémité hydroxyle terminale de la chaîne en croissance assure l'attaque nucléophile sur le monomère activé, permettant ainsi la propagation des chaînes polymères.

Afin d'optimiser les conditions de polymérisation en vue d'obtenir des polymères bien définis présentant des masses molaires élevées et une faible dispersité, nous avons tout d'abord étudié l'homopolymérisation par ROP de l' ϵ -CL. L'influence de plusieurs paramètres expérimentaux a été étudiée, notamment la température ainsi que les rapports molaires entre monomère, amorceur et catalyseur. L'objectif ici est d'identifier des conditions expérimentales fiables permettant un contrôle optimal de la polymérisation qui pourront être transposées à la copolymérisation de l' ϵ -CL et l'ant-CC, afin d'obtenir le bloc souple. Ainsi, des réactions ont été réalisées en solution avec un rapport massique solvant/monomère = 1/1 et d'autres en masse, en faisant varier à la fois la température et le rapport molaire monomère/amorceur/catalyseur.

Une première polymérisation a été réalisée à 80 °C dans du toluène préalablement distillé, en utilisant un rapport molaire ϵ -CL/amorceur/catalyseur égal à 100/1/0,5. Le butane-1,4-diol (BDO), également distillé avant utilisation, a été choisi comme amorceur dans le but spécifique d'obtenir une PCL hydroxy-téléchélique, nécessaire pour la post-fonctionnalisation et la synthèse ultérieure de copolymère triblocs A-B-A.

Le suivi cinétique de la réaction a été effectué par prélèvements analysés par spectroscopie RMN ^1H dans du CDCl_3 , permettant le calcul de la conversion du monomère en fonction du temps (**Equation IV. 1**). La conversion a été calculée en comparant les signaux H_a de l' ϵ -CL à 4,26 ppm et H_a' de la PCL à 4,14 ppm. Un exemple de détermination de la conversion à $t = 20$ min est présenté dans la **Figure IV. 2**.

$$\tau = \frac{0,62}{1+0,62} \times 100 = 38,3\%$$

Equation IV. 1 : Calcul du taux de conversion de l' ϵ -CL

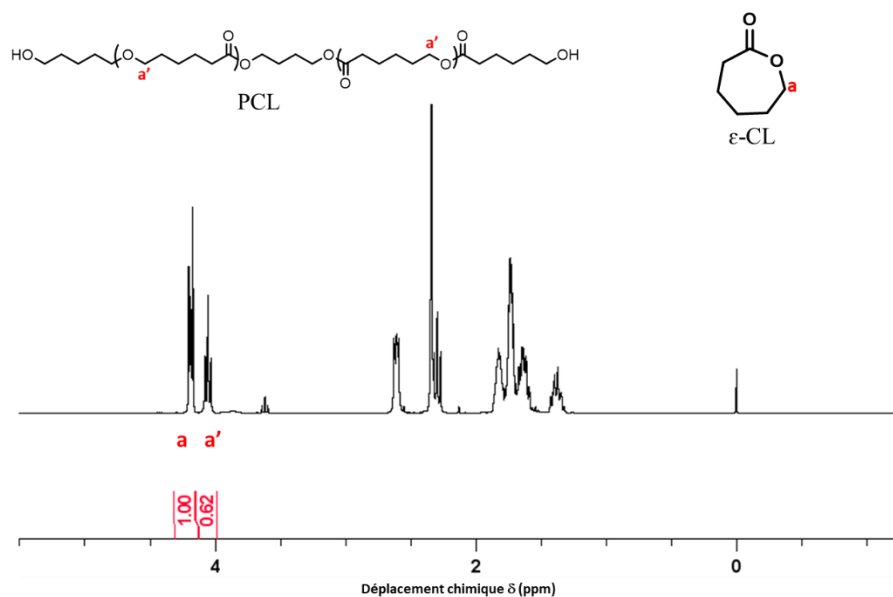


Figure IV. 2 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3) de la PCL à $t = 20$ min

Comme le montre la **Figure IV. 3**, on observe une évolution linéaire de $\ln(1/(1-\tau))$ en fonction du temps de réaction, ce qui indique que la concentration en centres actifs reste constante tout au long de la polymérisation, jusqu'à une conversion d'environ 98 %.

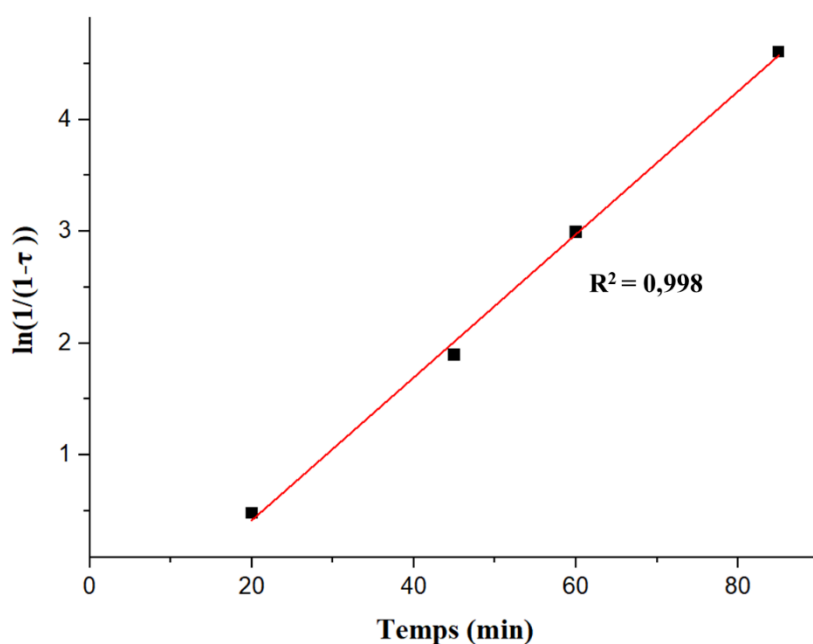


Figure IV. 3 : Evolution du $\ln(1/(1-\tau))$ en fonction du temps lors de la ROP de l' ϵ -CL en présence de DPP à 80°C (ϵ -CL/BDO/DPP = 100/1/0,5).

Après purification du polymère par précipitation dans le méthanol froid, ce dernier est analysé par spectroscopie RMN ^1H et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) pour déterminer la masse molaire moyenne et la dispersité du polymère obtenu. La masse molaire moyenne en nombre $M_{n(\text{RMN})}$ a été calculée à partir des spectres RMN ^1H . Malgré une conversion complète, la masse molaire expérimentale ($M_{n(\text{RMN})} = 7\,400$ g/mol), calculée par spectroscopie RMN ^1H est significativement

inférieure à la masse molaire théorique ($Mn_{(théo)} = 11\,500$ g/mol, calculée pour une conversion de 100%). Cette différence entre masses molaires théorique et expérimentale pourrait indiquer la présence de réactions secondaires lors de la polymérisation, ce qui a été confirmé par les analyses SEC (**Figure IV. 4**) qui révèlent des chromatogrammes présentant des épaulements marqués voire une bimodalité des masses molaires.

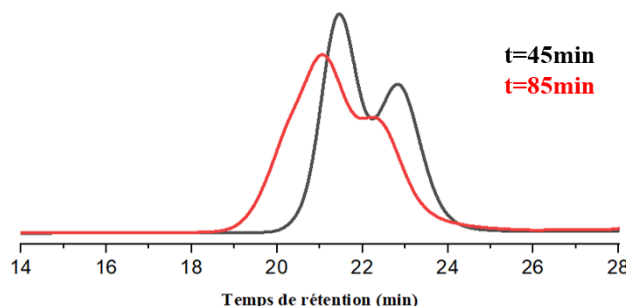


Figure IV. 4 : Chromatogrammes d'exclusion stérique (THF) de la PCL (à $t = 45$ min et $t = 85$ min)

Afin de mieux comprendre l'origine de cette deuxième population, plusieurs autres polymérisations catalysées par le DPP ont été réalisées, explorant des conditions expérimentales variées telles que la température, les rapports molaires BDO/DPP, ainsi que l'absence de solvant (réactions en masse) (**Tableau IV. 1**).

Tableau IV. 1 : Homopolymérisation de l' ϵ -CL en présence du BDO et du DPP dans différentes conditions (ϵ -CL/BDO = 100/1)

Entrée	Rapport molaire ϵ -CL/BDO/DPP	T (°C)	DPn_{RMN}^a	Conv ^a %	$Mn_{(RMN)}^a$ (g/mol)	$Mn_{(SEC)}^b$ (g/mol)	$\bar{D}^b$	Conditions	Profil SEC
1	100/1/0,5	80	63	>99	7 400	5 208	1,30	En solution	Bimodale
2	100/1/0,5	80	57	>99	6 300	5 800	1,23	En masse	Bimodale
3	100/1/0,2	80	51	45	5 600	6 900	1,17	En solution	Bimodale
4	100/1/0,2	80	35	94	3 800	4 900	1,29	En masse	Bimodale
5	100/1/1	50	46	>99	5 200	6 500	1,21	En solution	Bimodale
6	100/1/2	50	65	98	7 500	8600	1,42	En solution	Épaulement

^a : déterminée par RMN 1H . ^b : déterminées par SEC (THF), étalonnage Polystyrènes

La comparaison des expériences met en évidence que la température n'a pas d'impact notable, qu'elle soit fixée à 80 °C ou réduite à 50 °C, les résultats obtenus montrent toujours une divergence entre Mn théorique ($Mn_{(théo)} = 11\,500$ g/mol) et Mn expérimentale ($Mn_{(RMN)}$). Par exemple pour l'entrée 5, la $Mn_{(RMN)}$ est égale à 5 200 g/mol, soit environ deux fois inférieure à $Mn_{(théo)}$. De même, le passage d'une polymérisation réalisée en solution à une réaction en masse (sans solvant) n'a pas permis de supprimer l'apparition de distributions bimodales, confirmant que ce paramètre n'est pas non plus à l'origine de cette double population. De plus, on remarque que pour l'entrée 2 (en masse), la $Mn_{(RMN)} = 6\,300$ g/mol

est inférieure à celle obtenue pour l'entrée 1 (en solution) $Mn_{(RMN)} = 7\,400$ g/mol. Enfin, la variation du rapport molaire ϵ -CL/BDO/DPP conduit à des résultats similaires, que ce soit en augmentant le rapport [BDO]/[DPP] de 1/0,5 (entrées 1 et 2) à 1/0,2 (entrées 3 et 4) ou en le diminuant à 1/1 (entrée 5), voire à 1/2 (entrée 6). En effet, les masses molaires $Mn_{(RMN)}$ restent systématiquement plus basses que celles calculées théoriquement pour une conversion complète. Ainsi, quelles que soient les conditions expérimentales, des tracés SEC avec plusieurs populations de polymères ont été systématiquement observés.

Dans le cadre de la recherche visant à comprendre l'origine de la double population observée et la déviation entre $Mn_{(théo)}$ et $Mn_{(RMN)}$, il a été envisagé de modifier l'amorceur. En effet, le BDO est un diol dont les deux fonctions hydroxyles, très proches l'une de l'autre, pourraient présenter une réactivité différente lors de l'amorçage dans nos conditions expérimentales. Ainsi, le BDO a été remplacé par le tétraéthylène glycol (TEG), un diol dont les deux groupes hydroxyles sont séparés par une chaîne plus longue. Plusieurs polymérisations ont alors été réalisées en solution dans le DCM et en changeant la température de la polymérisation. Les résultats obtenus avec ce nouvel amorceur sont résumés dans le **Tableau IV. 2**.

Tableau IV. 2 : Homopolymérisation de l' ϵ -CL (one-pot) en présence du TEG et du DPP

Entrée	Rapport molaire ϵ -CL/TEG/DPP	T°C	$Mn_{théo}^a$ (g/mol)	DPn_{RMN}^b	Conv % ^b	$Mn_{(RMN)}^b$ (g/mol)	$Mn_{(SEC)}^c$ (g/mol)	$\bar{D}^c$	Profil SEC
1	100/1/1	30	11 200	86	94	10 000	12 000	1,4 9	Épaulement
2	100/1/1	25	11 200	97	98	11 000	14 000	1,1 4	Fort épaulement
3	200/1/1	30	22 200	147	91	17 000	19 500	1,2 8	Bimodale

*a : calculée à partir du rapport monomère/amorceur pour une conversion de 100% : $Mn_{théo} = (DPn_{théo} * Mn_{\epsilon-CL}) + Mn_{TEG}$, b : déterminée par RMN 1H. c : déterminées par SEC (THF), étalonnage Polystyrènes*

Les résultats indiquent qu'avec le TEG les masses molaires déterminées par spectroscopie RMN 1H sont proches des valeurs théoriques calculées pour une conversion de 100 %. Par exemple, pour l'entrée 2, la masse molaire obtenue $Mn_{(RMN)} = 11\,000$ g/mol est quasiment identique à la masse molaire attendue $Mn_{(théo)} = 11\,200$ g/mol. Toutefois, comme l'indiquent les chromatogrammes SEC (**Figure IV. 5**), des doubles populations de polymères et/ou des épaulements subsistent.

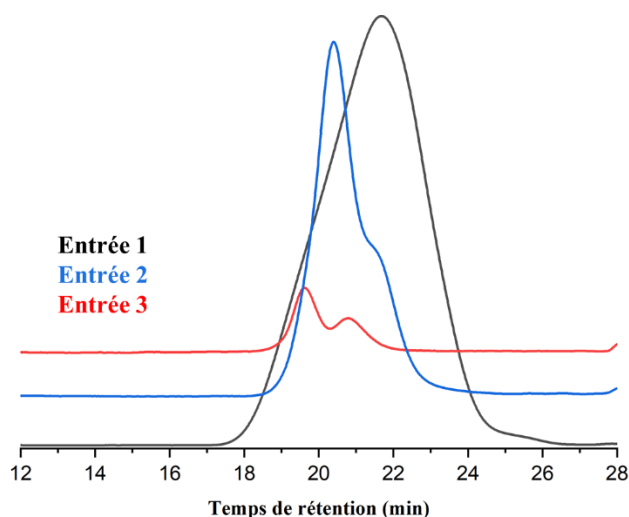


Figure IV. 5 : Chromatogrammes d'exclusion stérique (THF) de la PCL en présence de TEG et de DPP

Bien que l'utilisation du TEG ait permis d'obtenir des masses molaires proches des valeurs théoriques, la présence persistante de doubles populations et d'épaulements sur les chromatogrammes SEC indique un non contrôle de la ROP de l' ϵ -CL.

Afin d'examiner plus en détail l'origine de ces distributions bimodales, particulièrement marquées pour des degrés de polymérisation élevés ($DP_n > 80$), une polymérisation visant un DP_n plus faible ($DP_n = 20$) a été réalisée avec un rapport molaire ϵ -CL/BDO/DPP de 20/1/0,2, en solution dans le DCM à 30°C en s'appuyant sur la littérature¹²⁹. Après purification du polymère, le degré de polymérisation a été déterminé par spectroscopie RMN 1H du polymère précipité, en fixant l'intégration du signal caractéristique des protons H_i à 3,6 ppm, correspondant aux groupements terminaux ($-CH_2-OH$) présents aux deux extrémités des chaînes, à une valeur égale à 4 (**Figure IV. 6**). Le DP_n expérimental de l' ϵ -CL et la masse molaire moyenne du polymère $Mn_{(RMN)}$ ont ainsi été calculés (**Equation IV. 2**).

Un DP_n expérimental de 21 a ainsi été obtenu, correspondant à une masse molaire de 2500 g/mol, en bon accord avec le DP_n théorique de 20 et la masse molaire attendue de 2400 g/mol.

$$DPn_{\epsilon-CL} = \frac{H_{ai} / 2}{H_i / 4} + 2 = 21,2$$

$$D'où Mn_{(RMN)} = Mn_{\epsilon-CL} \times DPn_{PCL} + Mn_{BDO} = 2500 \text{ g/mol}$$

Equation IV. 2 : Calcul de degré de polymérisation et de la masse molaire $Mn_{(RMN)}$ de la PCL

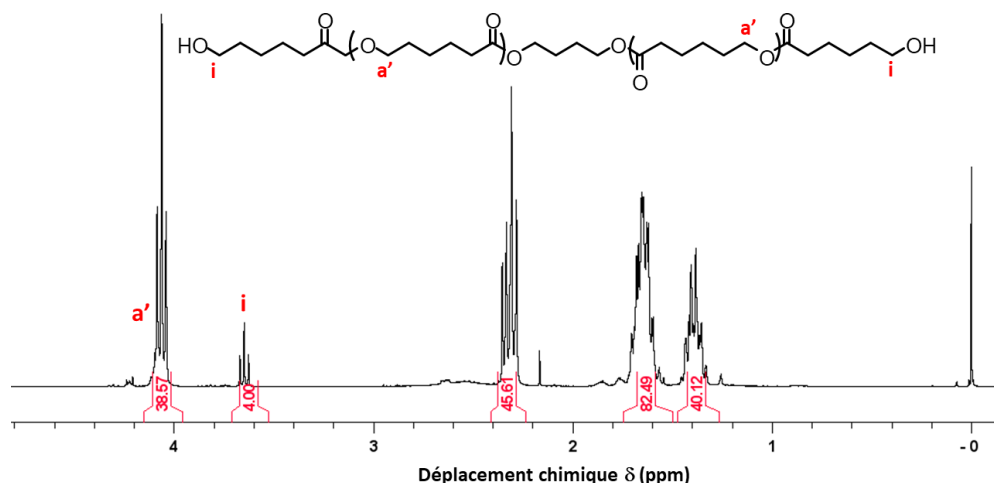


Figure IV. 6 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3) de la PCL_{21} en présence de DPP à 30°C

L'analyse SEC de la PCL précipitée (**Figure IV. 7**) révèle une distribution des masses molaires monomodale, étroite avec une faible dispersité ($\bar{D} = 1,12$). Ce résultat indique clairement que, pour ce degré de polymérisation relativement faible, la polymérisation par ouverture de cycle conduit à un polymère présentant une seule population de macromolécules.

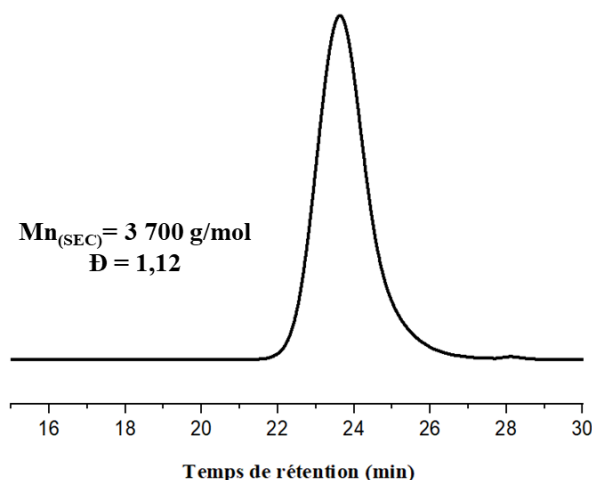


Figure IV. 7 : Chromatogrammes d'exclusion stérique (THF) de la PCL pour un $\text{DPn}_{\text{théo}} = 20$

La réaction réalisée en masse (**Tableau IV. 3**) montre que dans les deux cas, la ROP conduit à des polymères de masses molaires proches des valeurs théoriques, avec des dispersités faibles ($\bar{D} < 1,3$).

Tableau IV. 3 : Homopolymérisation de l' ϵ -CL en présence du BDO et du DPP ($\text{DP} = 20$) à 30°C

$\text{Mn}_{\text{théorique}}^a$ (g/mol)	$\text{DPn}_{\text{RMN}}^b$	Mn_{RMN}^b (g/mol)	Mn_{SEC}^c (g/mol)	$\bar{D}^c$	Conditions
2 370	21	2 500	3 700	1,16	En solution
2 370	17	1 900	3 500	1,21	En masse

^a : calculée à partir du rapport monomère/amorceur pour une conversion de 100% : $\text{Mn}_{\text{théo}} = (\text{DPn}_{\text{théo}} * \text{Mn}_{\epsilon\text{-malCL}}) + \text{Mn}_{\text{TEG}}$

^b : déterminée par RMN ^1H . ^c : déterminées par SEC (THF), étalonnage Polystyrène

Ces résultats permettent de conclure qu'à un degré de polymérisation (DP_n) de 20, la polymérisation semble mieux contrôlée. Ainsi, le phénomène de déviation des masses molaires observé précédemment semble se produire lorsque des DP_n élevés sont visés.

Cette perte de contrôle de la polymérisation, observée pour des rapports ϵ -CL/BDO supérieurs à 100 dans notre cas et caractérisée par l'apparition d'un épaulement ou d'une double population sur les tracés SEC ainsi que par une différence marquée entre $M_{n(\text{théo})}$ et $M_{n(\text{RMN})}$, peut résulter d'un mécanisme ACE (Activated Chain End) (**Schéma IV. 2**). Ce mécanisme résulte de l'attaque nucléophile d'un monomère non activé sur un monomère préalablement activé par le DPP. Cette voie ACE entre donc en compétition avec le mécanisme classique dit AM (Activated Monomer) et génère des centres actifs supplémentaires indépendants de l'amorceur BDO, ce qui accroît le nombre de chaînes polymères en croissance et abaisse la masse molaire moyenne en nombre M_n tout en favorisant des distributions multimodales. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois par Penczek et Kubisa^{130,131}, dans le cadre de la ROP de lactones, et il est plus particulièrement observé lorsque le rapport [Monomère]/[Amorceur] est élevé, comme c'est le cas pour les DP_n visés > 80.

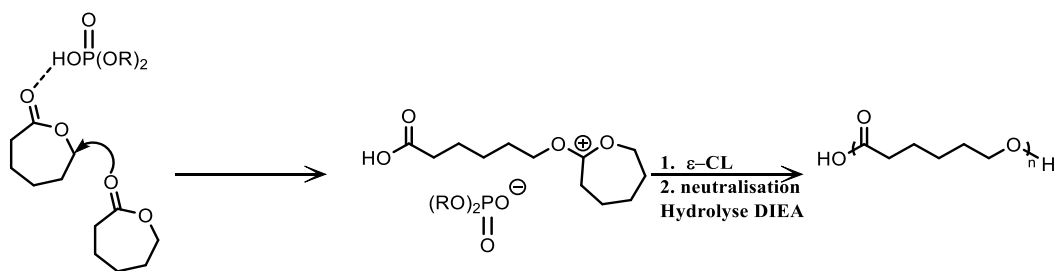


Schéma IV. 2 : Polymérisation de l' ϵ -CL par mécanisme ACE, catalysée par le DPP

Pour les polymérisations catalysées par un acide de Brønsted, en présence d'un alcool comme amorceur, la voie ACE peut se manifester lors de la ROP, si la nucléophilie de l'oxygène du monomère est assez suffisante pour concurrencer l'amorceur. Ce mécanisme perturbe fortement le contrôle de la polymérisation, il génère des centres actifs indépendants de l'amorceur, augmente le nombre de chaînes formées et conduit à des masses molaires moyennes M_n inférieures à celles théoriquement visées, ainsi qu'à des distributions de polymères larges voire multimodales.

Ce phénomène de perte de contrôle de la polymérisation a déjà été observé par l'équipe de Blanca Martin-Vaca de l'Université de Toulouse dans les travaux de Kayser (2009)¹³², Delcroix (2011)¹³³, et Couffin (2013)¹²⁹, consacrés à la ROP des lactones catalysées par des acides de Brønsted. Il en ressort que, pour des rapports monomère/amorceur élevés (supérieurs à 80), les valeurs de masses molaires déterminées par RMN s'écartent significativement des masses théoriques, tandis que les distributions SEC présentent des épaulements ou des populations multiples. Ces observations sont attribuées à la mise en compétition du mécanisme classique d'activation du monomère (AM) avec le mécanisme ACE. Dans

nos conditions expérimentales, ce comportement n'est pas observé à faible degré de polymérisation ($DP_n = 20$), où la forte concentration d'amorceur assure un amorçage homogène et limite l'auto-amorçage (amorçage sans BDO entre deux caprolactones) ; dans ce cas, le mécanisme AM domine. En revanche, pour un DP_n visé de 100, la faible proportion d'amorceur laisse de nombreux monomères activés par le DPP libre, qui peuvent alors attaquer des monomères non activés, favorisant ainsi l'émergence du mécanisme ACE. Dans l'ensemble, ces données montrent que l'activation de ce mécanisme ACE, indésirable, peut être significativement réduite en diminuant la concentration instantanée en monomère, permettant ainsi une polymérisation bien contrôlée.

Afin de distinguer un mécanisme ACE d'un co-amorçage par l'eau ou par des espèces qui peuvent être présentes dans notre système malgré toutes les précautions prises (distillation des réactifs, atmosphère inerte), nous avons eu recours à la spectrométrie de masse MS-TOF couplée à la SEC, une méthode analytique particulièrement adaptée pour identifier avec précision la nature des extrémités de chaînes et distinguer les différentes populations de polymères.

Pour cela, la PCL₉₇ (entrée 2, **Tableau IV. 2**) (amorcée par le TEG et catalysé par le DPP) a été analysée par spectrométrie MS-TOF couplée à la SEC. La séparation préalable par SEC joue ici un rôle essentiel en permettant d'isoler distinctement les différentes populations mises en évidence sur le chromatogramme SEC initial, et d'associer ensuite chaque fraction à une structure spécifique grâce au couplage MS.

Le chromatogramme en courant ionique total (TIC) couplé à la spectrométrie (MS-TOF) met en évidence la présence de trois populations distinctes (notées a,b,et c sur la **Figure IV. 8**). Le signal principal a, centré autour de 16 minutes, correspond à la population majoritaire. Deux signaux supplémentaires, moins intenses, apparaissent respectivement entre 17 et 18 minutes, suggérant la présence de populations de masses molaires plus faibles. La séparation observée obtenue *via* la chaîne de chromatographie souligne l'importance du couplage avec la spectrométrie de masse ce qui permet en effet de caractériser finement chaque population ionisée.

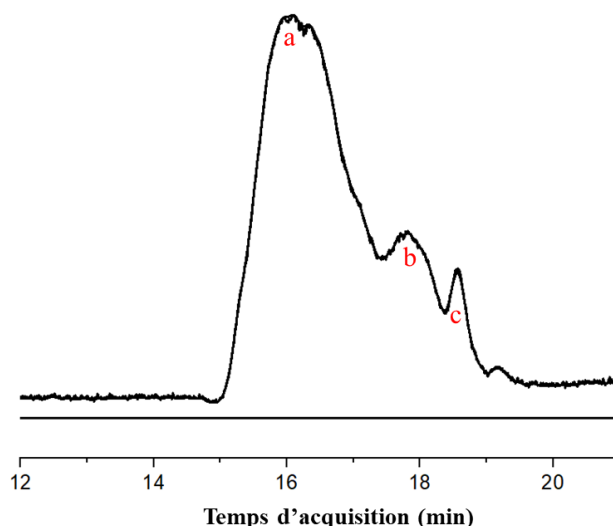


Figure IV. 8 : Chromatogramme TIC (couplé MS-TOF) (THF) de la PCL₉₇ amorcée par le TEG et catalysée par le DPP

Le spectre de masse de ces trois populations a été analysé de manière séparée. Afin de rendre les spectres plus lisibles, un logiciel d'analyse des données a été développé en interne afin d'extraire uniquement les populations de polymères que nous souhaitons analyser. Ce logiciel est particulièrement utile dans notre cas, car sur le spectre brut (**Figure IV. 9**), on observe le même polymère avec des charges (z) différentes ce qui complique le traitement et l'interprétation des résultats. Le logiciel permet d'extraire ces données et d'attribuer à chaque population une masse précise selon les charges z .

La **Figure IV. 9** présente le spectre MS-TOF brut (en violet) de la structure principale de PCL₉₇ (population a) avec tous les pics de m/z obtenus ainsi que le spectre traité avec des m/z séparés selon les différentes valeurs de z obtenues. La première population (a) présente un spectre riche en pics espacés de 114 Da, correspondant à l'unité répétitive de l' ϵ -caprolactone et les valeurs des masses molaires obtenues correspondent précisément à des PCL linéaires amorcées par le TEG (structure attendue).

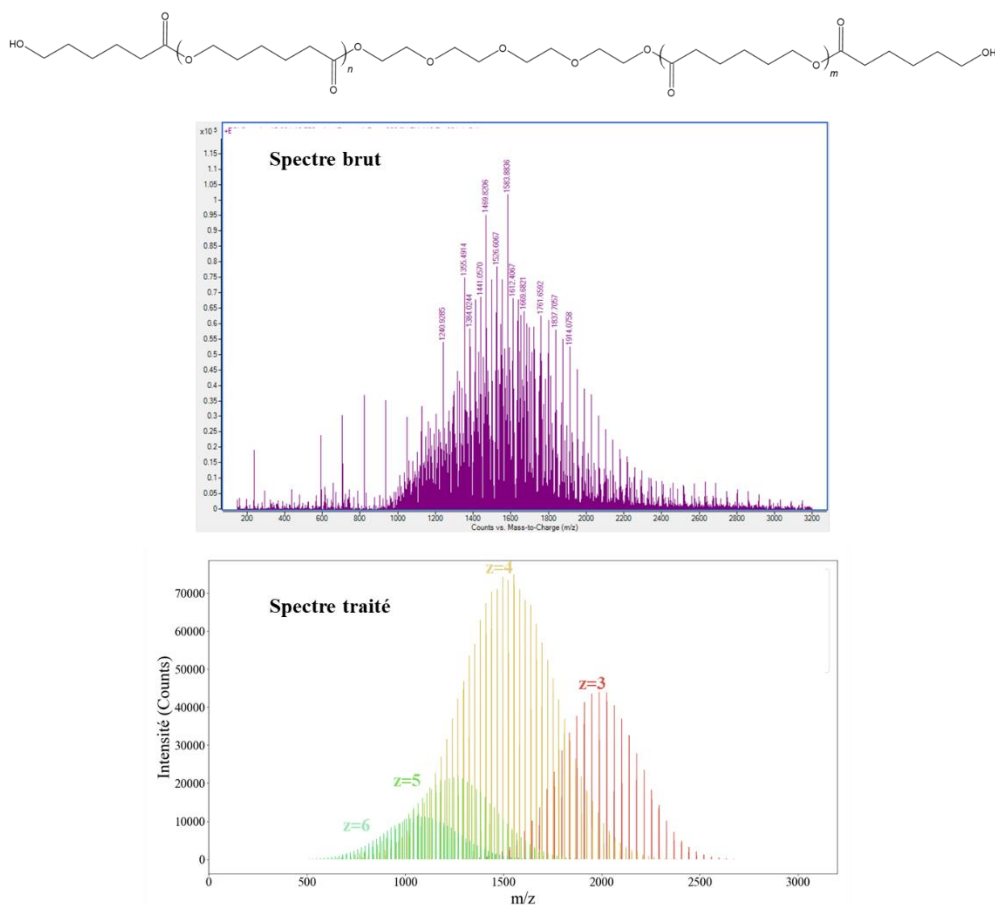


Figure IV. 9 : Spectres MS-TOF (brut et traité) de la population principale (a) de la PCL₉₇

Il convient toutefois de préciser que le logiciel ne génère pas de structures moléculaires prédictives. Les structures proposées sont déterminées manuellement par l'utilisateur, à partir des espèces chimiques attendues dans le système. Une fois ces structures renseignées, le logiciel est capable d'identifier et d'associer automatiquement les signaux expérimentaux aux formules correspondantes, ce qui facilite grandement l'analyse et la validation des hypothèses sur les structures des polymères.

La deuxième population (b) présente également des pics espacés de 114 Da, mais les masses observées correspondent à des chaînes plus courtes, possédant des extrémités de chaînes différentes (**Figure IV. 10 b**). Les calculs réalisés à l'aide du logiciel indiquent que ces espèces correspondent à des chaînes polymères formées selon un mécanisme ACE (Active Chain End), portant des extrémités acides carboxylique et alcool (HOOC-PCL-OH) au lieu des deux extrémités hydroxyles attendues.

Enfin, la troisième population (c) correspond à des polymères cycliques issus de réactions de transestérification intramoléculaire pendant la polymérisation¹³⁴ (**Figure IV. 10 c**).

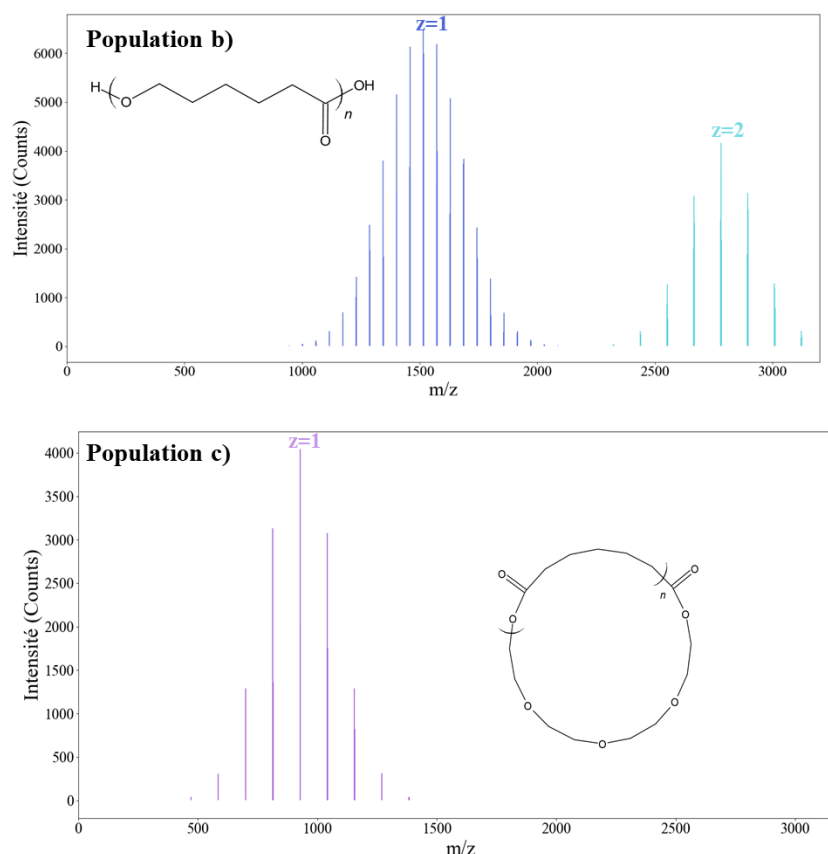


Figure IV. 10 : Spectres de masse extraits pour les populations b et c

Ainsi, il apparaît que pendant la polymérisation de la PCL₉₇, une cyclisation par transestérification a pu avoir lieu, conduisant à la formation de la structure (c), caractérisée par une masse molaire moyenne de 985 g/mol. La structure (b) correspond à celle issue du mécanisme ACE (Active Chain End), donnant naissance à une seconde population centrée autour de 2700 g/mol. Enfin, la population majoritaire (a) correspond au polymère attendu, présentant une masse molaire moyenne de 6000 g/mol.

Ainsi, malgré l'optimisation des conditions réactionnelles et le changement d'amorceur, la présence de doubles populations et la déviation des masses molaires n'ont pas pu être totalement supprimées, pour des degrés de polymérisation élevés, où le mécanisme ACE reste activé. Par ailleurs, les résultats précédents ont montré qu'à faible degré de polymérisation (DP_n = 20), les réactions parasites ne semblaient pas avoir lieu et des masses molaires en accord avec les valeurs théoriques sont obtenues. Ces observations nous ont conduit à envisager la polymérisation sous forme d'ajouts séquencés de monomère, afin de garder une concentration en monomère relativement faible, pour atteindre au final un DP_n global élevé, tout en conservant le contrôle de la masse molaire et une faible dispersité.

En pratique, le premier ajout de monomère est effectué en solution dans du dichlorométhane, à une température de 30 °C, avec un rapport molaire initial ε-CL/TEG/DPP égal à 20/1/0,2. Une fois la conversion du monomère confirmée à >99 % par spectroscopie RMN ¹H, trois ajouts successifs de

monomère en solution dans le DCM ont été effectués, afin de maintenir des conditions optimales de polymérisation, et d'atteindre un degré de polymérisation total de 80.

Une fois la consommation totale du dernier ajout vérifiée, le polymère est purifié par précipitation puis caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et analyse SEC pour déterminer sa masse molaire moyenne et sa dispersité. Le degré de polymérisation a été déterminé par spectroscopie RMN ^1H (**Figure IV. 11**) sur le polymère précipité, en calibrant l'intégration du signal caractéristique à 3,6 ppm à 16 protons, correspondant aux 12 protons H_k du TEG additionnés aux 4 protons H_i des groupes terminaux ($-\text{CH}_2-\text{OH}$) situés aux deux extrémités des chaînes (**Equation IV. 3**).

$$DPn_{PCL} = \frac{I(\text{H}_{a'}) / 2}{I(\text{H}_i) / 4} + 2 = 74,3$$

$$D'où Mn_{(RMN)} = Mn_{\epsilon-CL} \times DPn_{PCL} + Mn_{TEG} = 114,14 \times 74,3 + 194 \approx 8\,700 \text{ g/mol}$$

Equation IV. 3 : Calcul de degré de polymérisation et de la masse molaire $Mn_{(RMN)}$ de la PCL

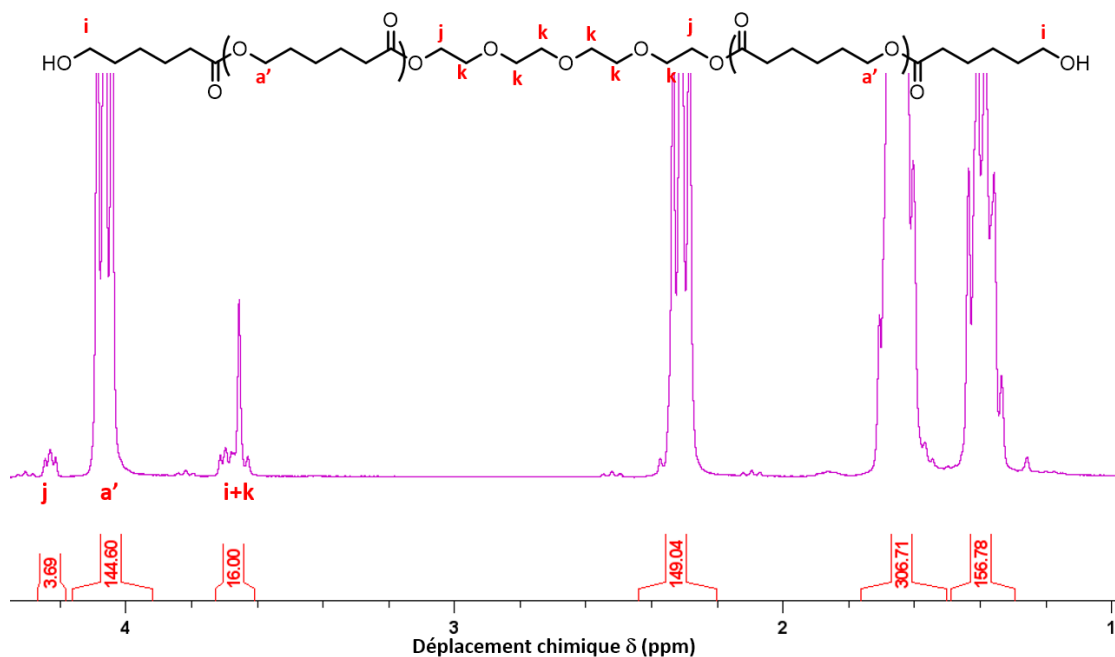


Figure IV. 11 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3) de la PCL_{74} précipitée obtenue par la méthode des ajouts séquentiels en présence de DPP et TEG

La masse molaire calculée par spectroscopie RMN ^1H ($Mn_{(RMN)} = 8\,700 \text{ g/mol}$) est proche de la masse molaire théorique visée ($Mn_{\text{théo}} = 9\,300 \text{ g/mol}$) avec une dispersité faible de 1,2. Afin d'évaluer l'efficacité de la méthode, l'évolution de la masse molaire en fonction du temps de réaction a été suivie par SEC (**Figure IV. 12**) grâce à des prélèvements à chaque étape.

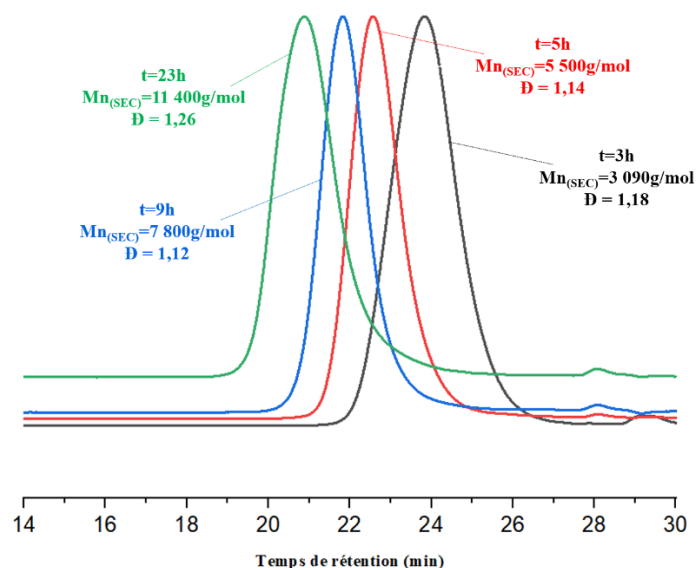


Figure IV. 12 : Chromatogrammes d'exclusion stérique (THF) de la PCL après chaque ajout de monomère

Les chromatogrammes SEC obtenus après chaque ajout séquentiel montrent un décalage progressif vers des temps de rétention plus faibles, donc vers des masses molaires plus élevées (de 3 090 g/mol à 11 400 g/mol). De plus les distributions restent étroites lors des quatre ajouts ($\bar{D} < 1,27$), sans bimodalité ni épaulements, indiquant une croissance homogène des chaînes.

Ainsi les résultats précédents montrent que la stratégie d'ajouts séquentiels permet une croissance progressive et contrôlée du polymère et permet d'atteindre des DPn élevés. Les masses molaires augmentent en accord avec les ajouts successifs, et les dispersités restent faibles, signe que la polymérisation reste bien maîtrisée. Ces résultats permettent de conclure qu'à un degré de polymérisation de 80, avec la méthode des ajouts séquentiels, la polymérisation est contrôlée, et toutes les chaînes macromoléculaires semblent être amorcées uniquement par le TEG sans observer de co-amorçage. L'amélioration du contrôle de la polymérisation par la technique des ajouts séquentiels valide l'hypothèse selon laquelle la deuxième population observée précédemment résulterait d'un mécanisme de type ACE. Le catalyseur DPP présente une activité catalytique intéressante pour la ROP afin de synthétiser des polymères de masse molaire moyenne supérieure à 10 000 g/mol, avec des dispersités relativement faibles ($\bar{D} = 1,2$).

II.2. Copolymérisation de l' ϵ -CL et de l'ant-CC

Une fois les conditions optimales d'homopolymérisation de l' ϵ -caprolactone déterminées, la copolymérisation avec l'ant-CC a été étudiée afin d'introduire des groupements fonctionnels anthracènes, qui seront *in fine* les groupements réticulables au sein du bloc souple de notre TPE. Le DPP a été retenu comme catalyseur pour la copolymérisation de l' ϵ -CL et l'Ant-CC, bien qu'il soit rarement utilisé pour la polymérisation des cyclocarbonates. Toutefois, il a montré une efficacité notable dans la ROP du triméthylène carbonate (TMC) ainsi que dans celle de certains dérivés fonctionnels, tels que le 5-benzyloxy-1,3-dioxan-2-one⁹¹.

Dans ce contexte, le monomère cyclocarbonate d'anthracène (ant-CC) a été synthétisé selon deux voies différentes afin de déterminer laquelle des deux est la plus efficiente.

II.2.1. Synthèse de cyclocarbonate d'anthracène (ant-CC) voie 1

La synthèse de l'ant-CC est réalisée selon une voie en deux étapes (**Schéma IV. 3**). Dans un premier temps, l'acide 5-méthyl-2-oxo-1,3-dioxane-5-carboxylique (MTC-OH) est obtenu à partir de l'acide 2,2-bis(hydroxyméthyl)propionique (bis-MPA) en présence du 1,1'-carbonyldiimidazole (CDI) et de triéthylamine¹³⁵.

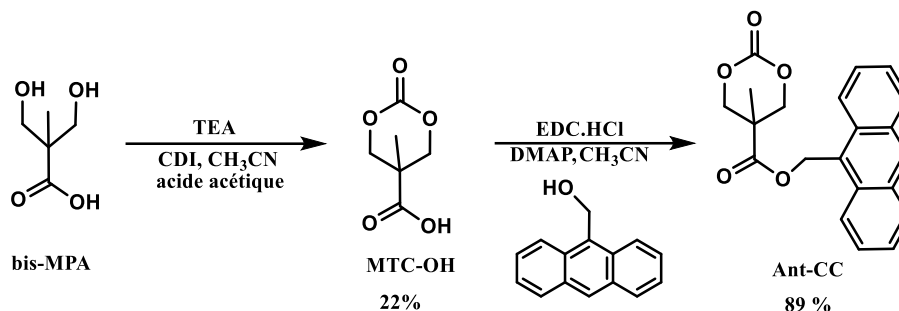


Schéma IV. 3 : Synthèse de l'ant-CC en 2 étapes (voie 1)

Le protocole de purification implique plusieurs étapes successives : filtration sur Amberlyst, lavage au charbon actif et extractions. Le MTC-OH est isolé avec un rendement relativement faible de 22 %, probablement en raison des pertes cumulées lors des étapes de purification. La deuxième étape correspond à une réaction d'estérification, entre le 9-anthracénométhanol et le MTC-OH en présence de EDC.HCl comme agent de couplage et la 4-diméthylaminopyridine (DMAP) comme base¹³⁶. Cette étape conduit à l'obtention de l'ant-CC avec un rendement élevé de 89 % après recristallisation dans l'hexane. Ainsi le rendement global de cette voie est de 19,6 %.

La structure de l'ant-CC a été confirmée par les spectres de RMN ¹H et ¹³C (cf. partie expérimentale). Le spectre RMN ¹H (**Figure IV. 13**) montre l'ensemble des signaux caractéristiques du motif anthracène H_{a,b,c,d}, avec des signaux aromatiques entre 7,4 et 8,5 ppm. Le signal du méthylène benzylique H_e est observé à 6,28 ppm, confirmant la formation de la liaison ester entre le MTC-OH et le 9-anthracénométhanol. Par ailleurs, les signaux situés entre 4,1 et 4,6 ppm et à 1,2 ppm sont attribués aux protons du groupe cyclocarbonate H_f, H_g, et H_h corroborant la présence de cette fonction au sein de la molécule.

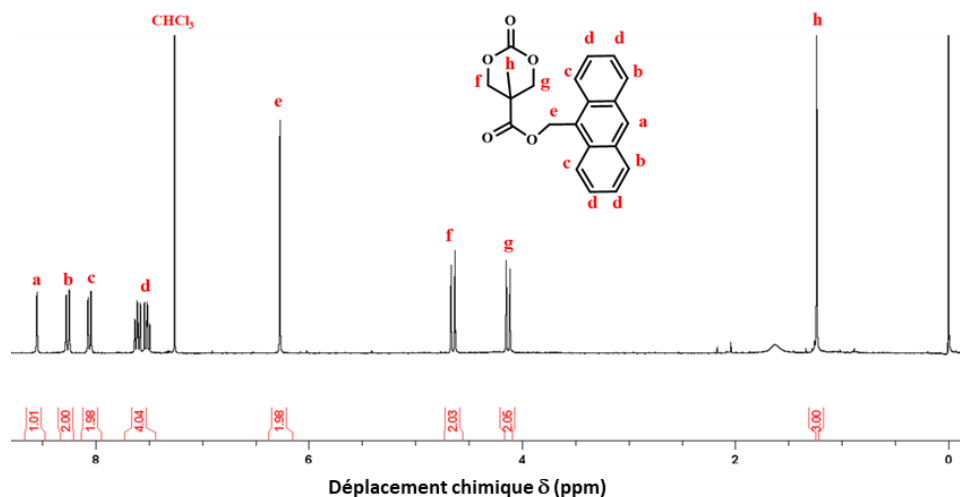


Figure IV. 13 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3) de l'ant-CC (voie 1)

II.2.2. Synthèse de l'anthracène cyclocarbonate (ant-CC) voie 2

Étant donné le rendement global faible obtenu par la première voie, nous étudions une seconde voie de synthèse décrite dans la littérature¹³⁷. La synthèse de l'ant-CC selon la voie 2 a été réalisée en quatre étapes principales présentées sur le **Schéma IV. 4**.

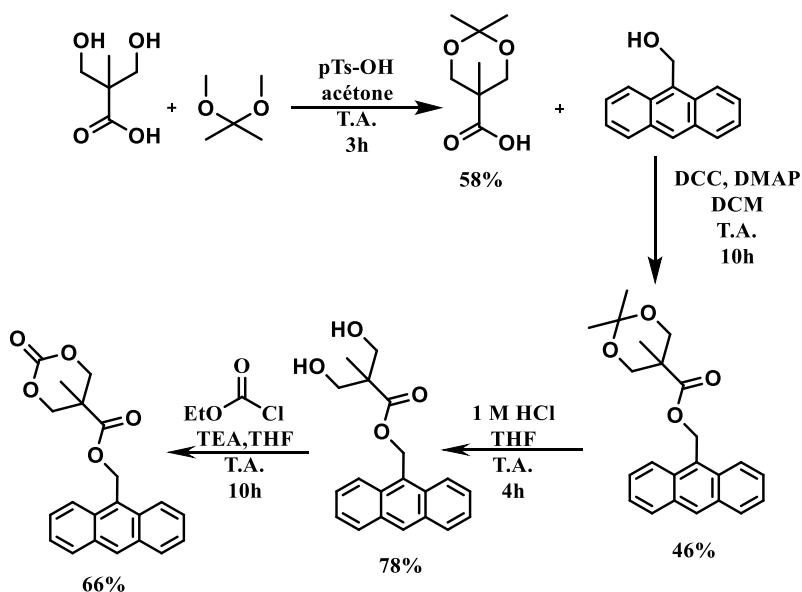


Schéma IV. 4 : Synthèse de l'ant-CC en 4 étapes (voie 2)

Dans un premier temps, une réaction de protection des groupements hydroxyles du bis-MPA a été effectuée par formation d'un acétal cyclique en présence d'un catalyseur, l'acide *p*-toluènesulfonique (*p*Ts-OH) dans l'acétone à température ambiante durant 3 heures, donnant le produit protégé avec un rendement de 58 %. Ensuite, une réaction d'estérification avec le 9-anthracèneméthanol a été menée en utilisant le dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et la DMAP dans le DCM pendant 10 heures à température ambiante, permettant d'obtenir l'ester correspondant avec un rendement de 46 %. L'étape suivante implique une déprotection de l'acétal cyclique par hydrolyse acide (HCl 1 M dans du THF) pendant 4

heures à température ambiante, avec un rendement de 78 %. Finalement, une dernière étape en présence de chloroformate d'éthyle et de TEA dans du THF à température ambiante pendant 10 heures aboutit à l'ant-CC avec un rendement de 66 %. Les structures des produits obtenus après chaque étape ont été confirmées par spectroscopie RMN ^1H (cf. partie expérimentale), révélant l'ensemble des signaux caractéristiques attendus. La **Figure IV. 14** présente le spectre de RMN ^1H du produit final ant-CC, confirmant la structure du composé synthétisé par la présence de toutes les résonances caractéristiques attendues.

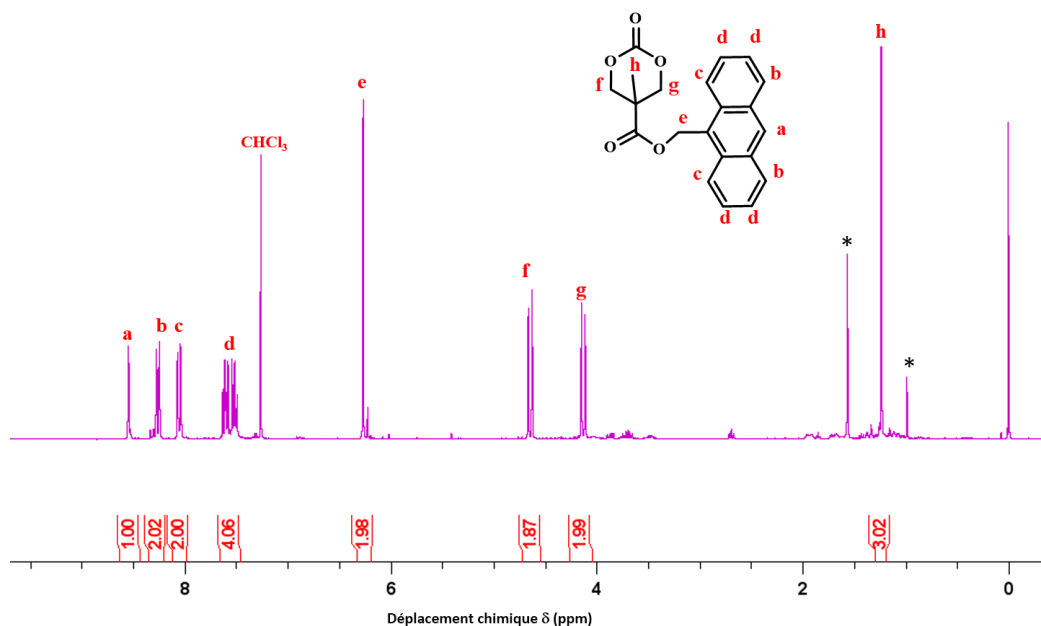


Figure IV. 14 : Spectre RMN ^1H (CDCl₃) de l'ant-CC (voie 2)

Ainsi, bien que la voie 2 présente une efficacité acceptable pour chaque étape individuelle, son rendement global est légèrement moins performant (13,7%) comparativement à la voie 1 (19,6%). De plus, le produit obtenu par la voie 2 révèle la présence de quelques impuretés malgré les purifications. En conséquence, parce qu'elle comporte moins d'étapes, utilise moins de produits tout en offrant un rendement global légèrement supérieur, la voie 1 a été retenue pour la synthèse de l'ant-CC.

II.2.3. Copolymérisation de l'ant-CC et l' ϵ -CL catalysée par le DPP

Une fois l'ant-CC synthétisé, nous avons étudié sa copolymérisation avec l' ϵ -CL en utilisant la méthode d'ajouts séquencés précédemment décrite. Un premier chargement a été réalisé dans du DCM à 30 °C avec un rapport molaire initial ϵ -CL/ant-CC/TEG/DPP = 16/4/1/0,2 puis quatre ajouts supplémentaires du mélange ϵ -CL/ant-CC (16/4) ont été effectués en solution, une fois la conversion maximale des monomères atteinte (vérifiée par spectroscopie RMN ^1H), pour un temps total de polymérisation de 118 h. Le polymère a ensuite été dialysé dans l'acétone pendant 5 jours avec un changement journalier d'acétone. Les degrés de polymérisation totaux visés du copolymère sont de 80/20 en ϵ -CL/ant-CC. Les conversions de l' ϵ -CL et de l'ant-CC avant chaque ajout de monomères ont

été calculés par spectroscopie RMN ^1H comme décrit dans la partie expérimentale et présenté dans le **Tableau IV. 4**.

Tableau IV. 4 : Taux de conversion du copolymère P(CL-co-ant-CC) en présence de DPP à chaque étape de la copolymérisation

ajouts	Temps (h)	Conversion $\epsilon\text{-CL/ant-CC}$ (%)
1	0	0/0
2	30	68/90
3	70	70/88
4	94	54/65
5	118	47/62

Après purification, le copolymère P(CL-co-ant-CC) a été caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et SEC afin de déterminer sa composition sa masse molaire et sa dispersité. La masse molaire calculée par RMN ^1H ($M_{n(\text{RMN})}=6\ 400\text{g/mol}$) est nettement inférieure à la masse théorique attendue ($M_{n\text{théo}}=16\ 300\text{g/mol}$) et le degré de polymérisation (DPn) obtenu (35/6) est environ deux fois inférieur au DPn visé (80/20), malgré l'utilisation de la méthode des ajouts séquencés sur une durée totale de 118 h. Les DPn des unités $\epsilon\text{-CL}$ et ant-CC ont été déterminés à partir du spectre RMN ^1H du polymère purifié (**Figure IV. 15**), comme décrit dans l'**Equation IV. 4** ainsi que la masse molaire moyenne du polymère $M_{n(\text{RMN})}$.

$$DPn_{\text{PCL}} = \frac{I(H_{a'}) / 2}{I(H_i) / 4} + 1 = 34,89 \quad DPn_{\text{Pant-CC}} = \frac{I(H_{b'}) / 2}{I(H_i) / 4} + 1 = 6,27$$

$$D'où M_{n(\text{RMN})} = M_{n\epsilon\text{-CL}} \times DPn_{\text{PCL}} + M_{n\text{ant-cc}} \times DPn_{\text{Pant-cc}} + M_{n\text{TEG}} = 114,14 \times 34,89 + 350 \times 6,27 + 194 \approx 6\ 400\text{ g/mol}$$

Equation IV. 4 : Calcul des degrés de polymérisation de la PCL et de Pant-CC, et de la masse molaire $M_{n(\text{RMN})}$ du copolymère P(CL-co-ant-CC)

L'attribution complète des signaux du spectre de RMN ^1H a été réalisée et est présentée de manière détaillée dans la partie expérimentale. Dans la **Figure IV. 15**, seule une attribution partielle est indiquée. Elle se limite aux signaux exploités pour la détermination des degrés de polymérisation et le calcul de la masse molaire moyenne.

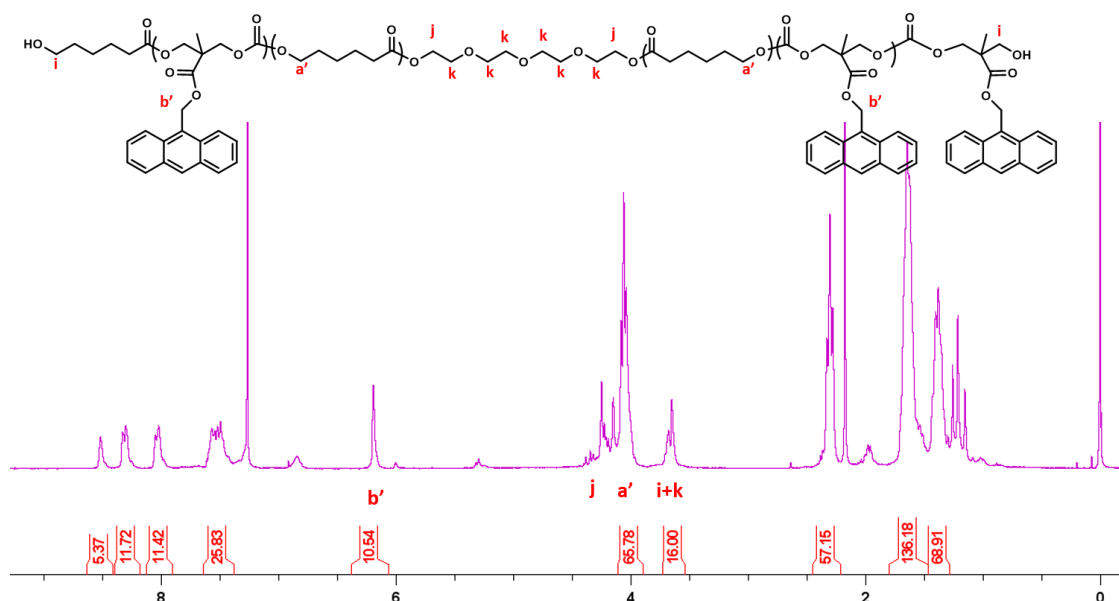


Figure IV. 15 : Spectre RMN 1H ($CDCl_3$) du $P(CL_{35}\text{-co-ant-CC}_6)$ purifié obtenu par la méthode des ajouts séqués en présence de DPP

Malgré l'emploi de la méthode des ajouts séqués, les résultats obtenus révèlent une masse molaire inférieure à la valeur théorique, ainsi qu'un DPn de la PCL et de Pant-CC (35/6) nettement inférieur au DPn visé (80/20) et ce, malgré plusieurs tentatives.

Bien que le DPP ait montré une certaine efficacité dans la polymérisation de quelques carbonates fonctionnalisés, nos résultats indiquent qu'il ne semble pas adapté à la copolymérisation de l' ϵ -caprolactone avec l'Ant-CC, en particulier à température modérée (30 °C).

Afin de surmonter cette difficulté et dans le but d'obtenir des copolymères de plus haute masse molaire, le catalyseur initialement envisagé (DPP) a été remplacé par un catalyseur organométallique conventionnel

II.2.4. Copolymérisation de l'ant-CC et l' ϵ -CL catalysée par l' $Sn(Oct)_2$

La copolymérisation de l' ϵ -CL et de l'ant-CC a été réalisée dans le toluène à 110 °C, avec un premier ajout de monomères selon un rapport molaire de 40/10/1/1 pour ϵ -CL/ant-CC/TEG/ $Sn(Oct)_2$, suivi de deux autres ajouts successifs de 40/10 (ϵ -CL/ant-CC) dans le toluène. La conversion des deux monomères a été déterminée avant chaque ajout par spectroscopie RMN 1H à partir de prélèvements réalisés en cours de réaction. Les résultats correspondants sont présentés dans le **Tableau IV. 5**.

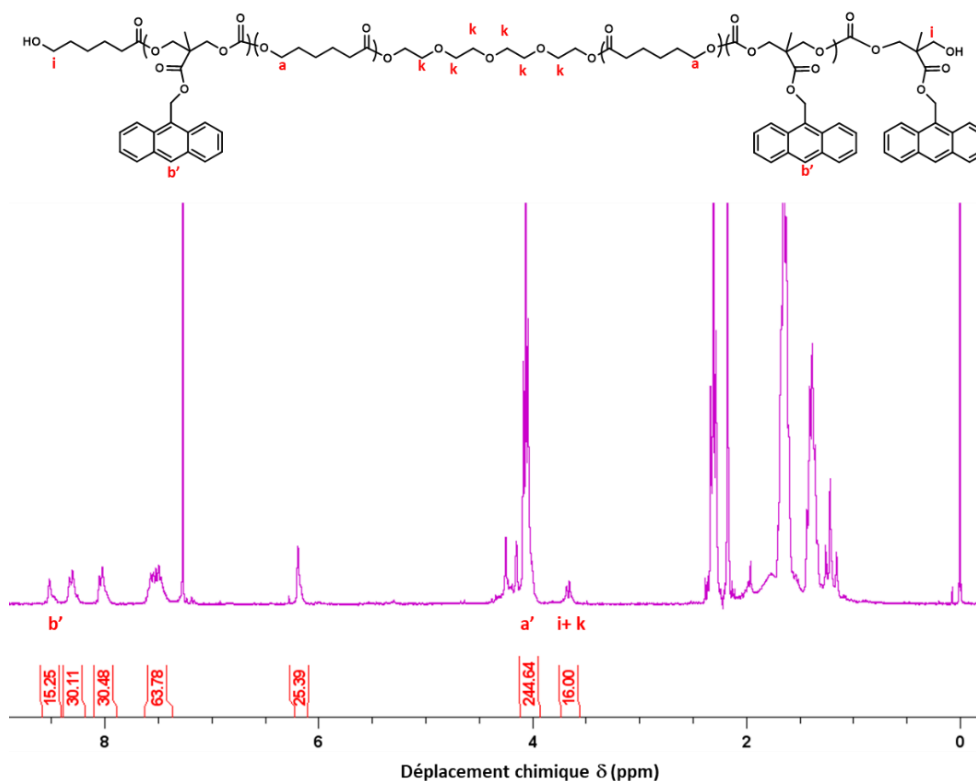
Tableau IV. 5 : Taux de conversion de polymères P(CL-co-ant-CC) en présence de Sn(Oct)₂ à 110°C avant chaque ajout

ajouts	Temps (h)	Conversion ϵ -CL/ant-CC %
1	0	0/0
2	28	>99/80
3	52	91/76

A l'issue de la polymérisation, le copolymère a été purifié par dialyse dans l'acétone puis séché avant d'être analysé par spectroscopie RMN ¹H et par analyse SEC. La **Figure IV. 16** présente le spectre de RMN ¹H du copolymère après purification, accompagné de la structure proposée mettant en évidence les segments PCL et P(ant-CC) ainsi que les extrémités de chaîne, soit P(ant-CC) soit PCL. Les degrés de polymérisation ont été déterminés par intégration des signaux correspondants ainsi que la masse molaire moyenne calculée Mn_(RMN) (**Equation IV. 5**).

$$DPn_{PCL} = \frac{I(H_{a'})}{I(H_i)/4} + 1 = 123,3 \quad DPn_{Pant-CC} = \frac{I(H_{b'})}{I(H_i)/4} + 1 = 16,2$$

$$Mn_{(RMN)} = Mn_{\epsilon-CL} \times DPn_{PCL} + Mn_{ant-cc} \times DPn_{Pant-cc} + Mn_{TEG} = 114,14 \times 123,3 + 350 \times 16,2 + 194 \approx 19\,960 \text{ g/mol}$$

Equation IV. 5 : Calcul des degrés de polymérisation de la PCL et de Pant-CC, et de la masse molaire Mn_(RMN) du copolymère P(CL-co-ant-CC)**Figure IV. 16 : Spectre RMN ¹H (CDCl₃) du copolymère P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆) purifié obtenu par la méthode des ajouts séquencés en présence de Sn(Oct)₂**

La masse molaire calculée par RMN ^1H ($M_{n(\text{RMN})} \approx 19\,960 \text{ g/mol}$) est proche de la masse théorique attendue ($M_{n(\text{théo})} = 24\,400 \text{ g/mol}$). En présence de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ et par la méthode des ajouts séquencés, il a ainsi été possible d'obtenir un copolymère de masse molaire élevée, même si la dispersité $\bar{D}$ est de 1,9 (**Figure IV. 17**).

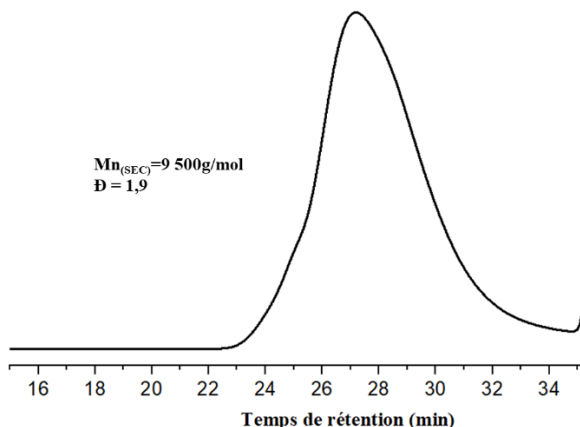


Figure IV. 17 : Chromatogramme d'exclusion stérique (THF) du copolymère $P(\text{CL}_{123}\text{-co-ant-CC}_{16})$ obtenu par la méthode des ajouts séquencés en présence de $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

Cette dispersité élevée, couramment observée avec le $\text{Sn}(\text{Oct})_2$, peut s'expliquer par la combinaison de plusieurs facteurs compte tenu du temps de polymérisation assez long. À haute température, les réactions de transestérification intra- et inter-moléculaires deviennent significatives. Ce processus perturbe la croissance linéaire du copolymère attendue et induit une modification aléatoire des longueurs de chaînes, augmentant alors la dispersité du copolymère¹⁴¹.

Cette étude visait à synthétiser un copolymère fonctionnalisé par des groupements anthracènes, en vue d'une étape ultérieure de réticulation photo-induite. Bien que la dispersité finale du copolymère soit relativement élevée, le taux de fonctionnalisation en anthracène est satisfaisant, pour assurer la formation d'un réseau réticulé d'autant qu'une faible dispersité n'est pas nécessairement recherché dans notre cas.

III. Impact de l'effet du taux d'ant-CC sur la cristallinité du bloc souple

Afin d'orienter les propriétés finales du matériau vers un comportement souple et déformable, il est essentiel de diminuer la cristallinité du bloc souple. Dans ce contexte, nous avons étudié l'effet du taux de fonctionnalisation en groupements anthracènes sur la capacité du bloc souple à cristalliser en synthétisant différents copolymères $P(\text{CL-co-ant-CC})$ présentant des taux de fonctionnalisation en groupements anthracènes compris entre 4 et 13% molaire. La **Figure IV. 18** montre les diffractogrammes WAXS obtenus pour l'homopolymère PCL ainsi que pour les différents copolymères $P(\text{CL-co-ant-CC})$, synthétisées par la méthode « one-pot » en présence de BDO comme amorceur et du DPP comme catalyseur.

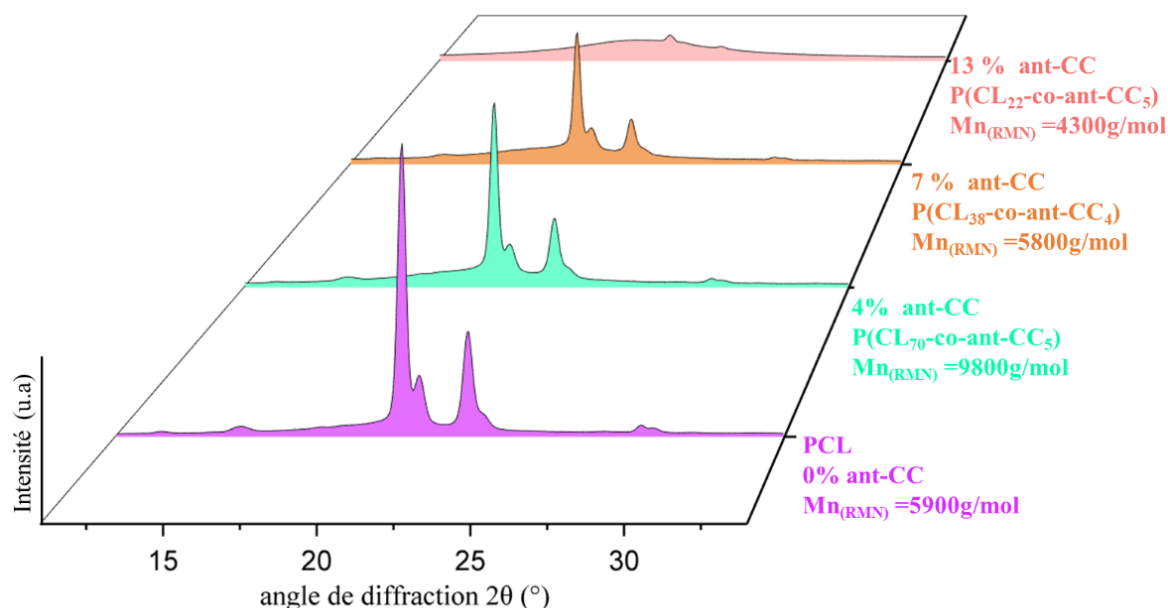


Figure IV. 18 : Diffractogrammes WAXS de l'homopolymère PCL et des copolymères $P(CL\text{-co-ant-CC})$ présentant un taux de fonctionnalisation en groupements anthracènes compris entre 0 et 13 % molaire.

La PCL non fonctionnalisée montre deux pics d'intensité marquées à $2\theta = 21,5^\circ$ et $23,8^\circ$, caractéristiques de la phase cristalline de la PCL. L'augmentation du taux de fonctionnalisation en anthracène conduit à une diminution progressive de l'intensité de ces pics, traduisant une diminution du degré de cristallinité du copolymère. Cette diminution est particulièrement remarquable pour l'échantillon contenant 13 % molaire d'anthracène. Ces résultats confirment que l'introduction d'unités anthracène (rigides et volumineuses) limite la cristallisation de la PCL, favorisant ainsi l'obtention d'un bloc amorphe plus adapté aux propriétés visées car contenant plus de phase souple et déformable. L'introduction d'unités anthracène agit comme l'incorporation de défauts qui perturbent la régularité de la chaîne PCL, limitant l'empilement ordonné des chaînes et réduisant ainsi le degré de cristallinité. Les taux de cristallinité des différents polymères ont été déterminés par déconvolution des profils d'intensité puis calculés comme indiqué dans la partie expérimentale. La PCL non fonctionnalisée est semi-cristalline, avec un taux de cristallinité de 65,4 %. L'introduction de 4 % molaire d'ant-CC réduit ce taux à 44 %, puis à 40 % pour la PCL contenant 7 % molaire d'ant-CC. Enfin, à 13 % molaire d'ant-CC, la cristallinité devient négligeable, avec seulement 3,5 %, ce qui confère au polymère un caractère amorphe.

L'influence de la teneur en ant-CC sur les propriétés thermiques du copolymère a également été étudiée. Les thermogrammes DSC ont été obtenus pour l'homopolymère PCL ainsi que pour les copolymères $P(CL\text{-co-ant-CC})$ présentant diverses proportions d'ant-CC (4 %, 7 % et 13 % molaire d'ant-CC) et sont présentés dans la **Figure IV. 19**.

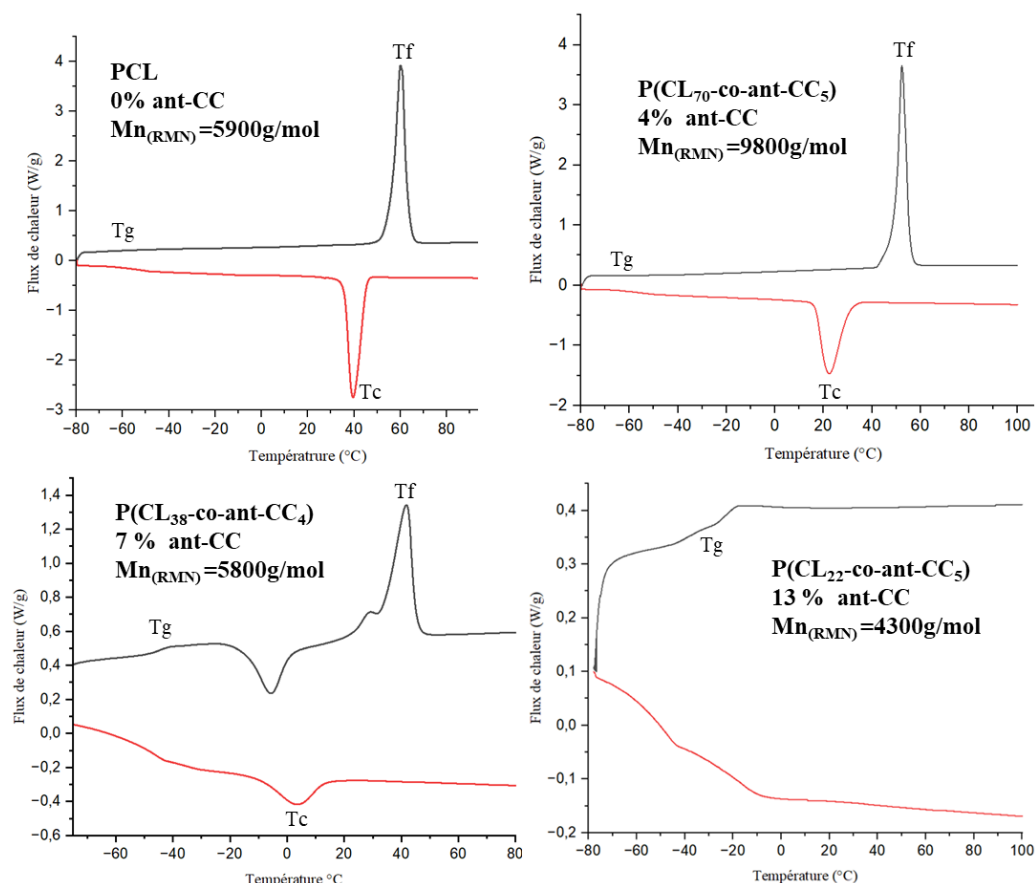


Figure IV. 19 : Thermogrammes DSC de la PCL et des copolymères P(CL-co-ant-CC) présentant différents taux de fonctionnalisation en groupements anthracènes

Pour l'homopolymère PCL non fonctionnalisé, on observe un comportement caractéristique d'un polymère semi-cristallin, avec une température de fusion (T_f) bien marquée vers 54 °C et une température de cristallisation (T_c) distincte vers 31 °C lors du refroidissement. Lorsque le taux de fonctionnalisation atteint 7 % molaire, l'intensité du pic de fusion ainsi que sa position diminuent ($T_f \approx 42$ °C) et, de même, le pic de cristallisation est décalé vers les plus basses températures ($T_c \approx 2$ °C). Ce comportement traduit une diminution de la quantité de cristaux formés ainsi qu'une cristallisation moins favorable et donc plus lente, conséquence directe de la perturbation de l'organisation cristalline par l'introduction des unités ant-CC, qui rompent la régularité de la chaîne. Pour le copolymère le plus fortement fonctionnalisé (13 % molaire), le pic de fusion disparaît et aucune cristallisation nette n'est détectée, indiquant une structure essentiellement amorphe. Par ailleurs, la température de transition vitreuse (T_g) est plus marquée et augmente progressivement, passant de -67 °C pour la PCL non fonctionnalisée à -26 °C pour la PCL contenant 13 % molaire d'ant-CC, traduisant une rigidification croissante de la phase amorphe et une réduction de la mobilité segmentaire.

Les valeurs des températures caractéristiques (T_g , T_f et T_c), de la PCL et des différents copolymères P(CL-co-ant-CC) ont été déterminés à partir des courbes DSC. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau IV. 6**.

Tableau IV. 6 : Températures caractéristiques (T_g , T_f , T_c) déterminées par analyse DSC lors de la seconde chauffe pour la PCL et les copolymères P(CL-co-ant-CC) présentant différents pourcentages de fonctionnalisation en groupements anthracènes.

% molaire Ant-cc	T_g (°C)	T_f (°C)	T_c (°C)
0	-67	54	31
4%	-64	51	13
7%	-45	42	2
13%	-26	37	-

Les valeurs d'enthalpie de fusion ont été mesurées directement à l'aide du logiciel Trios, qui détermine l'aire sous le pic endothermique correspondant à la fusion. Le taux de cristallinité (X_c) a été ensuite calculé par le rapport entre l'enthalpie de fusion mesurée et l'enthalpie théorique d'un polymère 100 % cristallin, selon la méthode décrite dans la partie expérimentale, et les valeurs obtenues ont été comparées à celles déterminées par WAXS (Tableau IV. 7).

Tableau IV. 7 : Comparaison des taux de cristallinité obtenus par WAXS et DSC en fonction de la teneur en ant-CC

% molaire ant-cc	Cristallinité (%) WAXS	Cristallinité (%) DSC
0	65,4	68
4%	44	50
7%	40	34
13%	3,5	0,5

On constate que les deux méthodes donnent des résultats proches et suivent la même tendance, à savoir une diminution progressive de la cristallinité avec l'augmentation de la teneur en ant-CC. Cette cohérence confirme que l'introduction des unités anthracène perturbe fortement l'organisation cristalline de la PCL, jusqu'à obtenir un matériau pratiquement amorphe à forte fonctionnalisation. Ces résultats confirment les observations issues des analyses WAXS : l'introduction de groupements anthracènes, diminue considérablement la cristallisation du bloc souple, favorisant ainsi l'obtention d'un matériau amorphe, plus adapté à la structure finale d'un matériau TPE.

IV. Réticulation du bloc souple par réaction photo-induite

L'obtention de polymères capables de répondre à un stimulus externe tout en retrouvant leurs propriétés initiales après action d'un second stimulus représente un enjeu majeur pour la conception de matériaux intelligents. La réticulation des polymères constitue une approche efficace pour ajuster et optimiser leurs propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. Dans le cadre de ce travail, le bloc

rigide a été réticulé par une réaction thermique de type Diels-Alder, conférant au matériau une architecture covalente stable. Afin de contrôler de manière indépendante la réticulation de chaque bloc et d'éviter toute co-occurrence ou perturbation entre les mécanismes de réticulation réversible mis en jeu, le bloc souple a été réticulé par une voie photo-chimique. Pour rappel, l'objectif fixé pour ce bloc souple à base de PCL, consiste à introduire des liaisons covalentes réversibles capables de moduler la déformabilité de ce bloc tout en assurant la formation d'un réseau réticulé stable.

IV.1. Stratégie de la réticulation photo-induite du bloc souple

Selon notre approche, la PCL a été fonctionnalisée par greffage de groupements fonctionnels anthracènes sur la chaîne latérale du polymère. La réticulation par photo-dimérisation a tout d'abord été réalisée en solution, afin de garantir une bonne homogénéité du réseau formé. Cette partie s'attachera à démontrer le processus de formation du réseau photo-réversible à base de PCL fonctionnalisée par des anthracènes (**Figure IV. 20**), en précisant les conditions optimales de la réaction de dimérisation et évaluer la réversibilité de cette réticulation par des tests de solubilité et par des analyses thermiques (DSC).

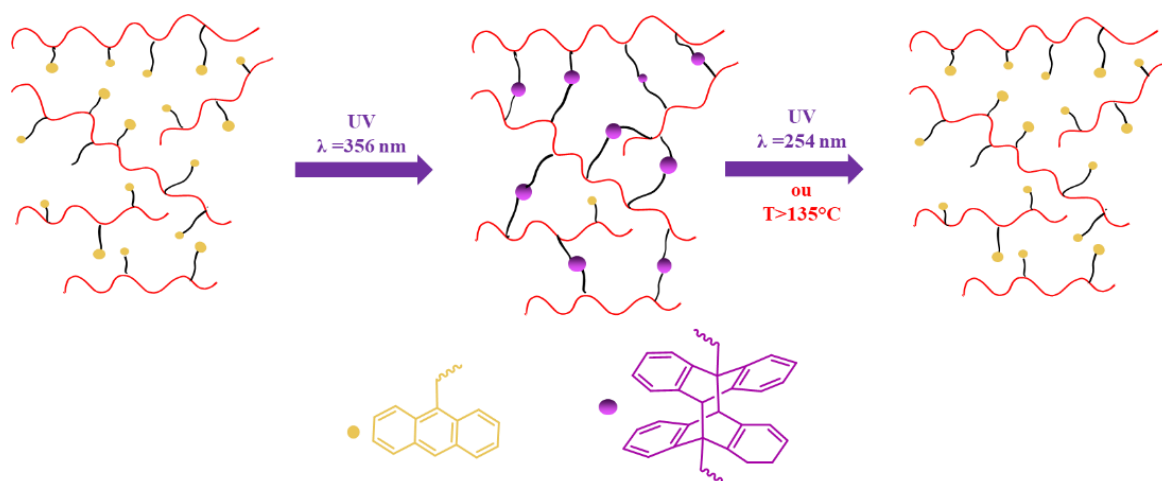


Figure IV. 20 : Illustration de la stratégie de réticulation réversible du copolymère P(CL-co-ant-CC) par dimérisation de l'anthracène

Dans le but de prouver l'efficacité de la réticulation, un essai a été réalisé sur le copolymère P(CL₂₂-co-ant-CC₅) de masse molaire $M_{n(RMN)} = 4\,300$ g/mol présentant un teneur de 13 % molaire en groupements anthracènes. L'expérience a été réalisée dans une chambre UV, LZC-4V (Luzchem), équipée de 12 lampes LZC-UVA-367 de marque Ushio (**Figure IV. 21**), émettant un rayonnement centré à 367 nm, avec une intensité moyenne d'environ 2,816 mW/cm².



Figure IV. 21 : Photo-réacteur UV L2C-4V (Luzchem)

Le copolymère a été préalablement dissous dans du tétrahydrofurane anhydre à une concentration de 0,2g/mL, puis la solution a été placée dans des tubes en quartz afin d'assurer une transmission optimale du rayonnement UV. L'irradiation a été maintenue pendant 12h en vérifiant visuellement l'état de solubilité du polymère à intervalle régulier. En fin de réaction, il s'avère que l'échantillon est resté totalement soluble dans le THF, et aucune trace visible de réticulation n'a été détectée. Ces résultats indiquent clairement l'absence de formation de réseau covalent dans ces conditions, suggérant que l'intensité lumineuse ou les paramètres expérimentaux employés ne sont pas suffisants pour déclencher efficacement la photo-dimérisation des groupements anthracènes. Cette observation a conduit à envisager l'optimisation des conditions d'irradiation, notamment en augmentant la puissance du rayonnement UV.

Ainsi, une lampe UV LC8 (**Figure IV. 22**) (marque Hamamatsu) beaucoup plus intense, délivrant une puissance de 520 mW/cm², a été utilisée pour les tests suivants.



Figure IV. 22 : Lampe UV LC8

Une solution du copolymère P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆) (0,2 g/mL dans le THF) a été irradiée à 367 nm et, après seulement quelques minutes, il a été visuellement observé qu'un film insoluble s'est formé dans la solution. L'irradiation a été poursuivie pendant 4 heures afin d'obtenir une réticulation maximale des chaînes polymères. Le film obtenu a ensuite été soigneusement lavé plusieurs fois à l'acétone, afin

d'éliminer toute fraction non réticulée et après séchage, un taux de gel de 26 % de copolymère réticulé a été déterminé. Afin de valider la formation d'un réseau tridimensionnel covalent, ce film réticulé a été placé dans du DMF pour évaluer sa solubilité. À température ambiante, il est resté totalement insoluble après une nuit d'agitation, confirmant la formation du réseau réticulé. La réversibilité de la photo-dimérisation a ensuite été testée soit en chauffant le DMF contenant le film à 135 °C pendant 48h soit sous irradiation UV à 254 nm pendant 50h en utilisant le photo-réacteur UV LZC-4V. Dans les deux cas, une resolubilisation du film a été observée confirmant ainsi le caractère thermo- et photo-réversible de la déréticulation (**Figure IV. 23**).

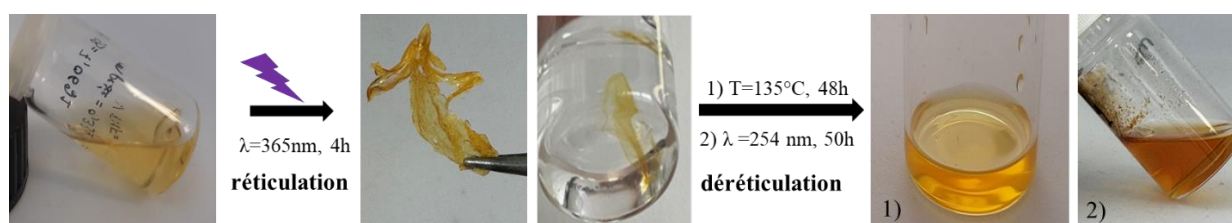


Figure IV. 23 : Le copolymère $P(CL_{123}\text{-co-ant-CC}_{16})$ en solution avant réticulation, le film après réticulation et après déréticulation 1) thermiquement et 2) sous UV

Ces premiers résultats démontrent que l'irradiation sous UV du copolymère induit la réticulation des chaînes par photo-dimérisation des groupements anthracènes. Cependant, la fraction insoluble, représentant 26 % de la masse initiale de copolymère, demeure relativement faible et des études complémentaires sont nécessaires afin d'augmenter la fraction gel en variant notamment le temps d'irradiation UV, la concentration, le solvant. La déréticulation à 135 °C semble visuellement complète, l'ensemble du film réticulé est devenu soluble. Cependant, lors de la déréticulation sous irradiation UV à 254 nm, des particules insolubles sur les parois du vial ont été observées, ainsi qu'un changement de couleur, passant du jaune à un orange foncé.

La **Figure IV. 24** compare les spectres RMN ^1H du copolymère $P(CL_{123}\text{-co-ant-CC}_{16})$ avant réticulation (rouge) et après déréticulation sous irradiation UV à $\lambda = 254$ nm (noir). Avant réticulation, le spectre met en évidence les signaux caractéristiques du segment $P(\text{ant-CC})$ dans la zone aromatique (7-8,5 ppm), ainsi qu'un signal attribué au groupe $-\text{CH}_2\text{-COO}-$ vers 6,2 ppm, tandis que les protons de la chaîne PCL apparaissent entre 4,0 et 1,2 ppm. Après déréticulation, les signaux des protons aromatiques caractéristiques du $P(\text{ant-CC})$ présentent des modifications notables, les pics deviennent moins larges, ce qui est caractéristique d'espèces monomériques à base d'anthracène ou de dérivés de celui-ci avec une disparition du pic à 6,2 ppm, alors que les signaux caractéristiques de la chaîne PCL persistent, ce qui indique que le squelette du copolymère semble conservé, contrairement aux motifs anthracène qui participent au processus de réticulation/déréticulation, qui ont pu être altérés lors de la réaction.

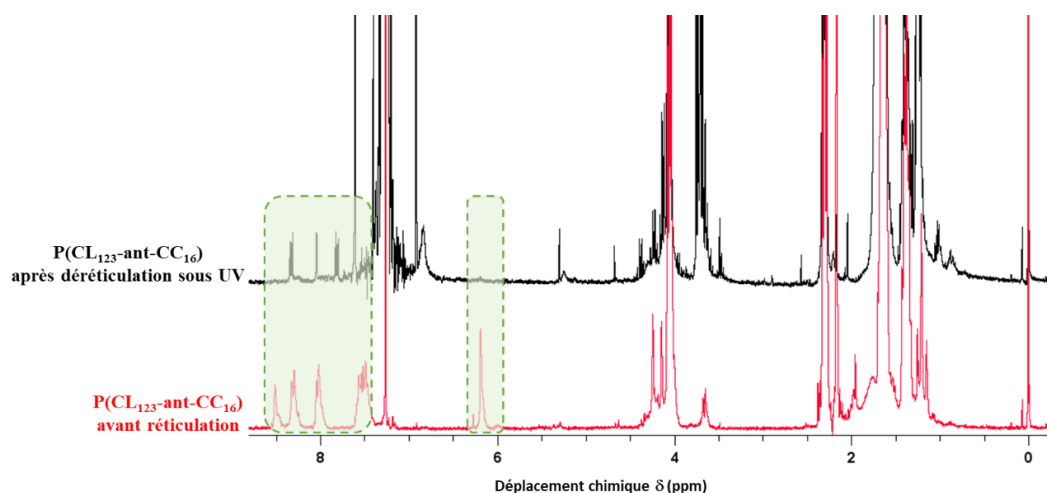


Figure IV. 24 : Spectres RMN ^1H de $\text{P}(\text{CL}_{123}\text{-co-ant-CC}_{16})$ avant réticulation et après déréticulation sous irradiation UV

Ce phénomène pourrait être attribué à une photo-oxydation induite par la présence d'oxygène durant l'irradiation : l'anthracène excité réagit avec l'oxygène pour générer un oxygène singulet, lequel s'additionne en position 9,10 et conduit à la formation d'endoperoxydes évoluant vers des anthraquinones¹⁴² (Figure IV. 25). Ces produits oxygénés détruisent l'insaturation 9,10 indispensable à la photo-dimérisation, expliquant ainsi la disparition des signaux en RMN.

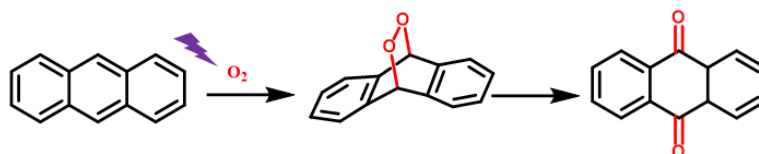


Figure IV. 25 : Oxydation de l'anthracène par l'oxygène singulet

La déréticulation a également été étudiée par voie thermique à 135 °C pendant 48 h, sur un autre copolymère présentant une masse molaire différente, à savoir $\text{P}(\text{CL}_{22}\text{-co-ant-CC}_5)$. La Figure IV. 26 présente les spectres RMN ^1H de ce polymère avant réticulation et après déréticulation thermique.

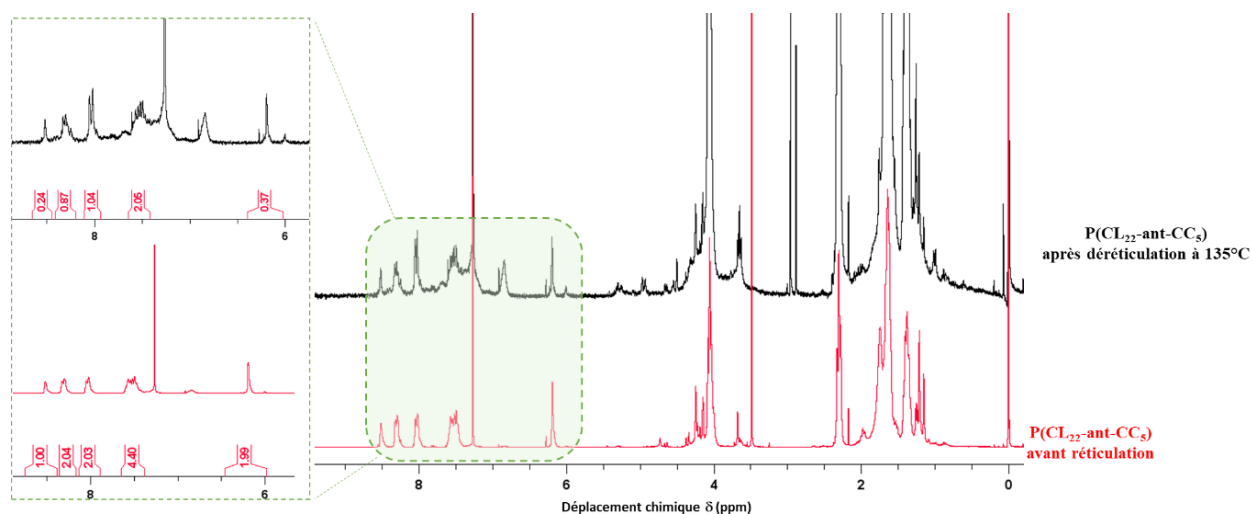


Figure IV. 26 : Spectres RMN ^1H du copolymère $\text{P}(\text{CL}_{22}\text{-co-ant-CC}_5)$ avant réticulation et après déréticulation à 135°C

On observe que les signaux caractéristiques de la chaîne P(CL) sont entièrement conservés après déréliction, traduisant une bonne stabilité du squelette aliphatique. En ce qui concerne la partie P(ant-CC), les protons aromatiques ($\delta = 7,0-8,5$ ppm), ainsi que le signal attribué au groupe $-\text{CH}_2\text{-COO}-$ situé vers 6,2 ppm, sont toujours présents après déréliction thermique à 135°C. Cependant, une variation notable de l'intégration de ces signaux par rapport au polymère initial est observée, ce qui pourrait suggérer une dégradation partielle des unités anthracène sous l'effet de la chaleur et en présence de l'oxygène. Néanmoins, ces modifications restent limitées, indiquant que la déréliction thermique semble moins agressive que la déréliction photochimique (par irradiation UV), généralement plus susceptible d'induire des processus de photodégradation irréversibles.

IV.2. Etude de la réversibilité de la réticulation de bloc souple par DSC

Afin d'évaluer l'effet de la réticulation et la déréliction sur les propriétés thermiques du P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆), nous avons utilisé la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), technique particulièrement sensible à la mobilité segmentaire des polymères. Trois états ont été examinés de manière comparable : le copolymère initial après synthèse, après réticulation, et après déréliction (**Figure IV. 27**). Le suivi de la transition vitreuse (T_g) constitue ici un marqueur direct de la réticulation et sa réversibilité.

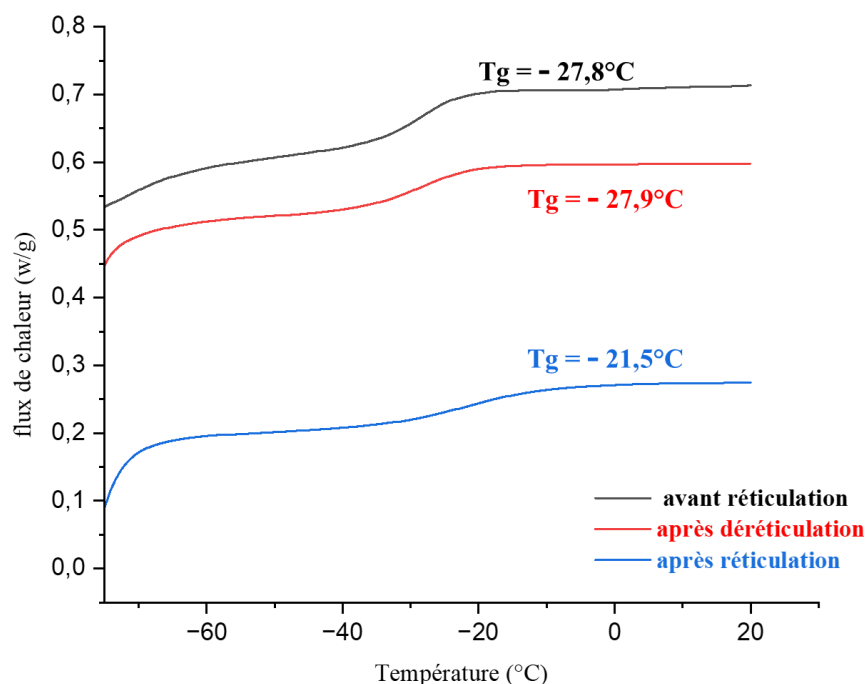


Figure IV. 27 : Thermogramme DSC du copolymère P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆) avant et après réticulation et après déréliction

Avant réticulation, la transition vitreuse du P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆) est détectée vers -27,8 °C. Après formation du réseau, la T_g augmente vers -21,5 °C, traduisant la diminution de la mobilité segmentaire, conséquence directe de la formation de liaisons covalentes entre les chaînes (*i.e.* de la dimérisation des motifs anthracène). À l'issue de la déréliction, la T_g revient à sa valeur initiale (-27,9 °C), ce qui

indique que le polymère retrouve sa liberté de mouvement initiale. Cette augmentation modérée de T_g après réticulation est attendue pour un système conçu pour réticuler temporairement sans se figer complètement : il n'est ni nécessaire ni souhaitable que la T_g s'élève beaucoup plus, afin de rester en dessous de la température ambiante et de préserver la souplesse du bloc souple.

IV.3. Etude de la réversibilité de la réticulation de bloc souple par analyse rhéologique

Afin de mettre en évidence l'efficacité de la photo-réticulation en masse du bloc souple et afin d'évaluer cette cinétique de réticulation, une expérience de rhéologie oscillatoire a été réalisée sur la $P(\text{CL}_{95}\text{-co-ant-CC}_{15})$ ($M_{n(\text{RMN})}=16\,200\text{ g/mol}$) en couplant le rhéomètre à une source UV (à une longueur d'onde $\lambda=365\text{nm}$). Ce montage permet d'irradier *in situ* l'échantillon et d'enregistrer directement la variation du module de stockage G' en fonction du temps au cours de l'irradiation et ainsi accéder à la cinétique de la réticulation du matériau.

L'évolution du module de stockage relatif $G'_{\text{relat}} = G'/G'_0$ en fonction du temps mesurée à température ambiante sans irradiation UV (**Figure IV. 28**) présente, dans un premier temps, un plateau correspondant au comportement viscoélastique du copolymère non réticulé avant irradiation. Dès l'allumage de la lampe UV (à $t = 75\text{min}$), on observe une augmentation nette et continue du module de stockage relatif, signe de la formation progressive d'un réseau tridimensionnel par réactions de dimérisation des unités anthracène. Cette croissance de G'_{relat} traduit l'augmentation de la densité de réticulation et montre une rigidification du matériau dans le temps, confirmant la photo-réticulation en masse du $P(\text{CL-co-ant-CC})$.

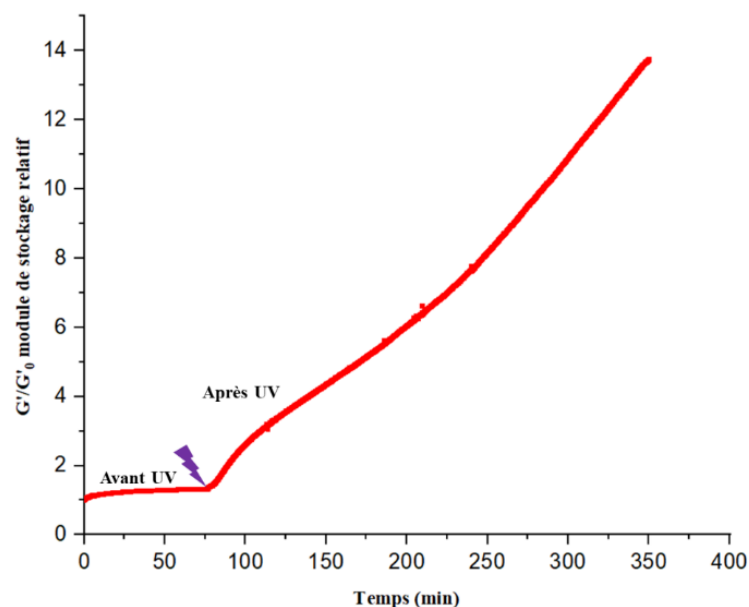


Figure IV. 28 : Module de stockage relatif G'/G'_0 du $P(\text{CL}_{95}\text{-co-ant-CC}_{15})$ en fonction du temps sans et avec irradiation UV (flux = 82 mW/cm^2)

De plus, le fait qu'aucun plateau ne soit observé même après 5h d'irradiation montre que la cinétique de réticulation est lente. Cette cinétique lente peut se révéler être un avantage en vue de contrôler finement le degré de réticulation, et donc les propriétés, du bloc souple.

Dans un second temps, afin d'affiner l'analyse de la photo-réticulation du $P(CL_{95}\text{-co-ant-CC}_{15})$ et définitivement montrer que l'augmentation de module observée est bien liée à la réticulation du matériau, une expérience de rhéologie oscillatoire avec des séquences successives d'allumage (on) et d'extinction (off) de la lampe UV a été réalisée. Comme précédemment, sans irradiation, la courbe $G'_{\text{relat}}(t)$ (**Figure IV. 29**) présente un plateau initial, puis, à chaque phase d'illumination, une augmentation nette de G'_{relat} , suivie d'une phase de stabilisation lorsque la lampe est éteinte. Ce profil en paliers successifs met en évidence la possibilité d'ajuster progressivement la densité de réticulation par le temps cumulé d'irradiation et confirme la robustesse du réseau formé au sein du copolymère $P(CL\text{-co-ant-CC})$.

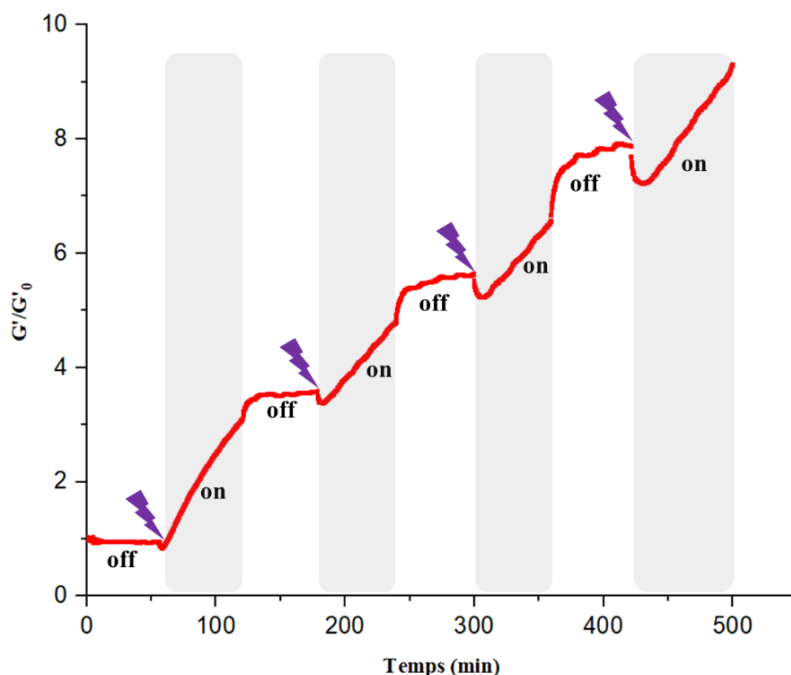


Figure IV. 29 : Module de stockage relatif G'/G'_0 du copolymère $P(CL_{95}\text{-co-ant-CC}_{15})$ en fonction du temps lors de la photo-réticulation sous UV avec séquences successives d'allumage (on) et d'extinction (off) de l'irradiation UV (flux = 82 mW/cm²)

A noter que la légère diminution du module relatif observée lors de l'allumage de la lampe UV peut être attribuée à une chauffe du matériau sous l'effet de l'irradiation. Inversement, l'augmentation du module après extinction de la lampe peut être attribuée au refroidissement progressif du système.

Cette expérience avec séquences d'irradiation met en évidence le caractère photo-induit de la réticulation, G'_{relat} restant quasi constant lorsque la lampe UV est éteinte. De fait, l'augmentation du module est donc liée à la réaction de dimérisation des groupements anthracènes et non à un effet thermique ou autres. Ce résultat montre également la stabilité du réseau formé en l'absence d'UV,

puisque G'_{relat} ne diminue pas entre deux irradiations ce qui indique l'absence de dérélictulation et confirme la robustesse du réseau généré.

La possibilité de contrôler progressivement la densité de réticulation, et donc la rigidité du matériau, par le temps cumulé d'irradiation constitue un atout majeur pour aboutir à des propriétés mécaniques contrôlées de manière précise du bloc souple P(CL-co-ant-CC). Finalement les résultats précédents valident le fait que les futurs TPE pourront être réticulés en masse.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, des copolymères statistiques à base de la PCL fonctionnalisée par des unités anthracène ont été synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) en présence de TEG comme amorceur, avec le DPP comme catalyseur, et à titre comparatif, le $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Les essais de copolymérisation réalisés en «one-pot» ont montrés qu'au-delà d'un degré de polymérisation supérieur à 80, la réaction perdait en contrôle en raison de l'activation de mécanismes concurrents de type ACE. Afin de rétablir une cinétique bien maîtrisée, une stratégie d'ajouts séquencés a été mise en place, permettant d'atteindre des degrés de polymérisation supérieurs à 80 avec une dispersité relativement faible. La copolymérisation ε -CL/ant-CC, ciblant une composition 80/20 (en degrés de polymérisation), a conduit à une incorporation effective en ant-CC plus faible que prévu en présence de DPP, tandis que l'utilisation du $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ a permis d'obtenir des masses molaires plus élevées, mais accompagnées d'une dispersité accrue mais acceptable pour l'élaboration de TPE.

En termes d'impact sur la structure et les propriétés thermiques, l'introduction d'ant-CC abaisse fortement la cristallinité de la PCL, le matériau évoluant d'un état semi-cristallin vers un état amorphe dès 13% molaire d'ant-CC, ce qui constitue une méthode efficace pour rendre la matrice polymère plus déformable. La photo-réticulation par dimérisation de l'anthracène conduit à un film insoluble, et les analyses DSC mettent en évidence une élévation réversible de T_g (+7°C) après réticulation suivie d'un retour à la valeur initiale après dérélictulation, indiquant une modulation réversible de la mobilité segmentaire. Cette interprétation est confortée par les expériences de rhéologie oscillatoire sous séquences successives d'allumage/extinction de la lampe UV, qui montrent une augmentation par paliers du module de stockage G' corrélée au temps cumulé d'irradiation, sans diminution notable entre deux irradiations. Ces résultats démontrent le caractère clairement photo-induit de la réticulation, la stabilité du réseau en l'absence d'UV et la possibilité d'ajuster progressivement la densité de réticulation, et donc la rigidité du matériau, par la durée d'exposition.

En revanche, la re-réticulation après dérélictulation sous UV n'a pas été possible, hypothèse que nous attribuons à une dégradation des motifs anthracène, probablement liée à une photo-oxydation des motifs anthracène en présence d'oxygène. Les résultats de la réticulation thermique en solution et en masse (*in situ* dans le rhéomètre), ont montré que la température affecte moins les motifs anthracène que

l'irradiation UV, même si des optimisations des conditions de déréticulation restent nécessaires afin d'envisager une nouvelle étape de re-réticulation.

Les copolymères P(CL-co-ant-CC) élaborés ici constituent des blocs souples photo-adaptatifs prometteurs, leur cristallinité modulable et leur réticulation/déréticulation réversibles en font d'excellents candidats pour des blocs souples dans les triblocs TPE associant le bloc dur présenté au chapitre précédent, avec une adaptabilité facilitée par stimulus lumineux et/ou thermique.

CHAPITRE V : Synthèse et ancrage des ligands sur **les extrémités de blocs rigides et souples**

I. Introduction

Notre stratégie consiste à synthétiser séparément un bloc souple (B) téléchélique et un bloc dur (A), chacun fonctionnalisé en extrémité de chaîne par un ligand (le bloc B aux deux extrémités, le bloc A à une seule), puis à réaliser l'assemblage final par coordination avec un cation métallique afin de générer des triblocs A-B-A (**Figure V. 1**). Dans ce travail, le Mebip (2,6-bis(1'-méthylbenzimidazol-2'-yl)pyridine) a été utilisé comme ligand tridentate. Les complexes Métal-Mebip offrent des jonctions supramoléculaires robustes tout en conservant une dynamique d'échange.

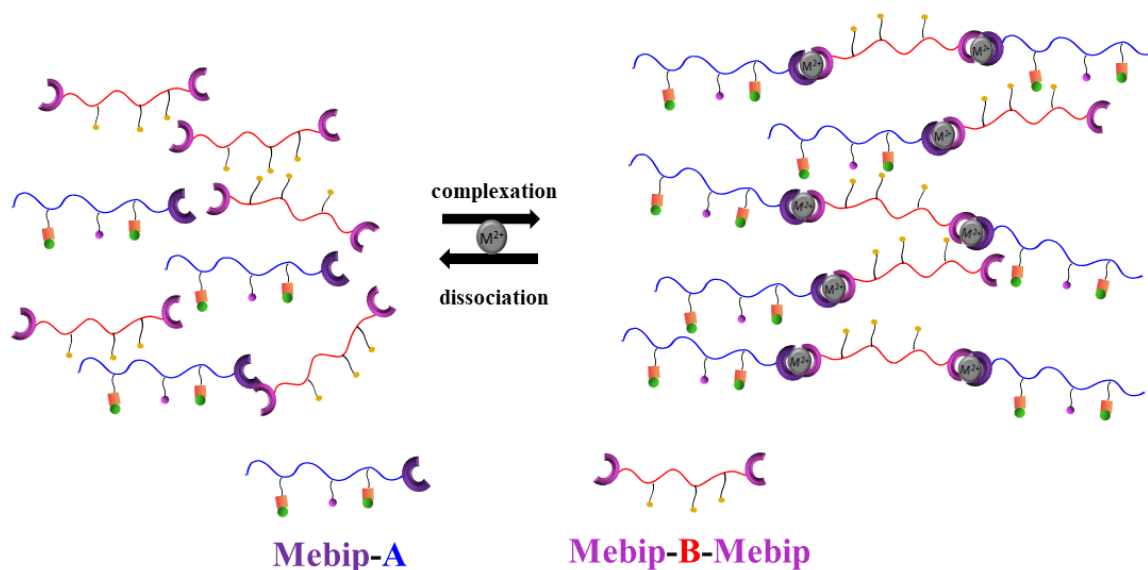


Figure V. 1 : Représentation schématique de l'assemblage supramoléculaire du bloc dur A et du bloc souple B grâce au ligand 2,6-bis(1'-méthylbenzimidazolyl)pyridine (Mebip) ancré aux extrémités des copolymères

Comme précédemment mentionné, cette approche offre une large modularité architecturale, en ajustant indépendamment la longueur (masse molaire) et la chimie (structure) des blocs A et B, tout en contrôlant la stœchiométrie métal/ligand, ce qui permet d'accéder à des architectures variées. De plus les liaisons métal-ligand étant dissociables sous l'effet de la température, elles impactent la processabilité du matériau en abaissant sa viscosité, ce qui facilite la mise en œuvre, comparativement aux triblocs conventionnels où les blocs sont liés par des liaisons covalentes. Du fait de leur nature dynamique, elles présentent des propriétés de recyclabilité par réorganisation des points de coordination. Les objectifs du travail dans ce chapitre sont alors :

1. La synthèse du ligand Mebip-OH, et de ses dérivés, Mebip-(CH₂)₃-OH, Mebip-NCO, destinés aux réactions de greffage sur les copolymères.
2. L'ancrage du ligand sur les extrémités des blocs et plus particulièrement :
 - a. Pour le bloc souple, la fonctionnalisation téléchélique du copolymère P(CL-co-ant-CC) pour servir de segment central au TPE.

- b. Pour le bloc dur, la monofonctionnalisation du copolymère P(MMA-co-FurA-co-MalpA).
3. La caractérisation des copolymères fonctionnalisés par le ligand Mebip : RMN ^1H , conversions de greffage, et RMN DOSY pour la mise en évidence du changement du coefficient de diffusion après greffage.
4. Titration par spectroscopie UV des copolymères fonctionnalisés et élaboration des TPE

II. Synthèse du ligand Mebip-OH et de ses dérivés

II.1. Synthèse du ligand Mebip-OH

Le ligand 2,6-bis(1'-méthylbenzimidazol-2'-yl)pyridine (Mebip-OH) est un ligand tridentate qui est non seulement capable de former des complexes 2:1 (**Figure V. 2**) avec des ions métalliques, mais également de former des complexes 3:1 avec les ions lanthanides. Le ligand Mebip-OH possède également l'avantage d'être synthétisable en une seule étape à partir de produits commerciaux¹⁴³ à l'échelle de la dizaine de grammes. De plus, des procédures de synthèse vers une gamme de dérivés de ce ligand sont possible, permettant une fonctionnalisation variée.

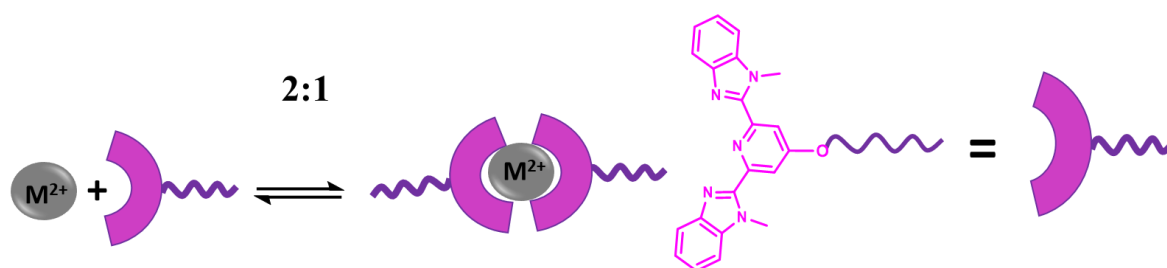


Figure V. 2 : Représentation schématique de la stratégie d'assemblage par coordination 2:1

Le ligand Mebip-OH est préparé selon une procédure modifiée décrite dans la littérature¹⁴⁴ (**Schéma V. 1**) en chauffant à 220°C pendant 10h un mélange stœchiométrique d'acide chélidamique (acide 4-hydroxypyridine-2,6-dicarboxylique) et de *N*-méthyl-1,2-phénylènediamine dans l'acide phosphorique.

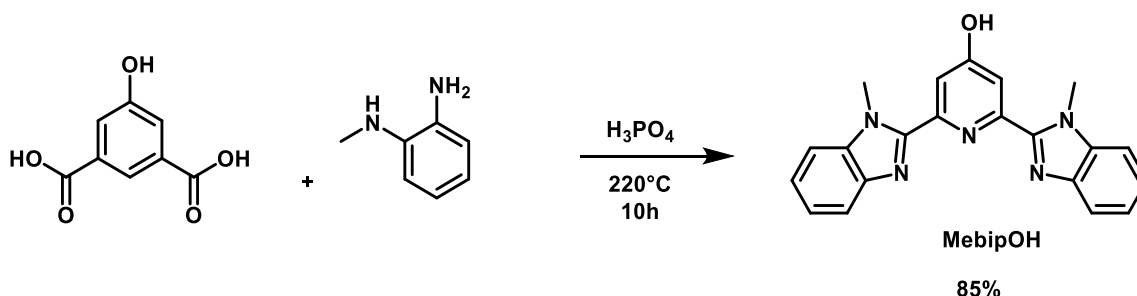


Schéma V. 1 : Synthèse du ligand Mebip-OH à partir de l'acide chélidamique et de la *N*-méthyl-1,2-phénylènediamine en une seule étape

Après plusieurs étapes de purification, le ligand Mebip-OH est obtenu sous forme de poudre violette-grise avec un rendement de 85% et caractérisé par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C .

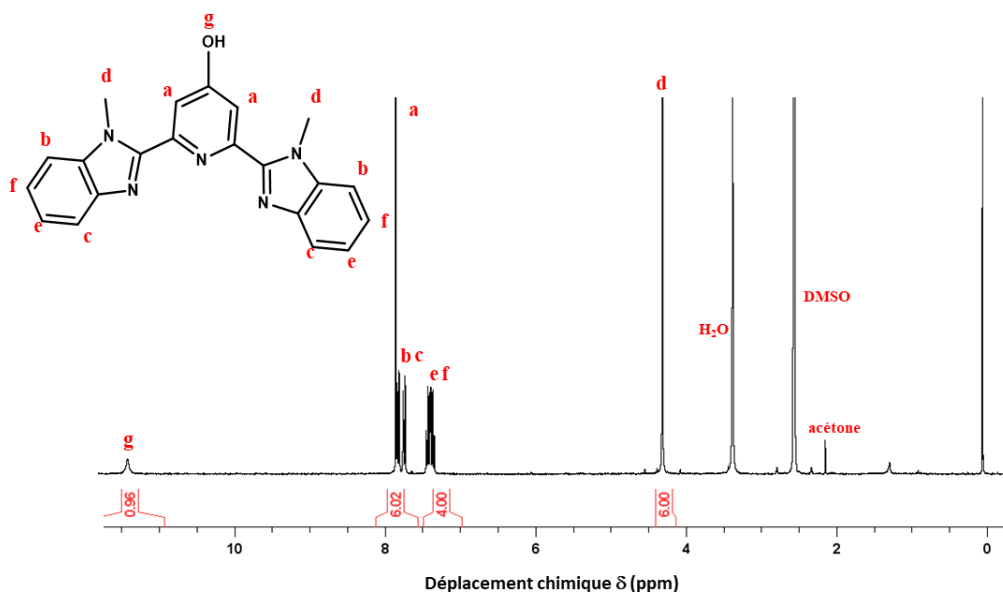


Figure V. 3 : Spectre RMN ^1H du ligand Mebip-OH (DMSO- d_6)

Sur le spectre RMN ^1H (Figure V. 3), les signaux correspondant aux protons aromatiques H_a , H_b , H_c , H_e et H_f , apparaissent entre 7,2 et 7,8 ppm, tandis que le signal du proton H_d du groupe CH_3 est observé à 4,25 ppm et le proton H_g du fonction hydroxyle vers 11,46 ppm. Le spectre RMN ^{13}C (voir partie expérimentale) confirme également la structure du Mebip-OH.

II.2. Synthèse du dérivé Mebip-NCO

La synthèse du dérivé isocyanate du ligand Mebip (Mebip-NCO) a été réalisée par réaction du Mebip-OH avec un excès d'hexaméthylène diisocyanate (HMDI) dans le THF en présence de TEA à 60°C (Schéma V. 2).

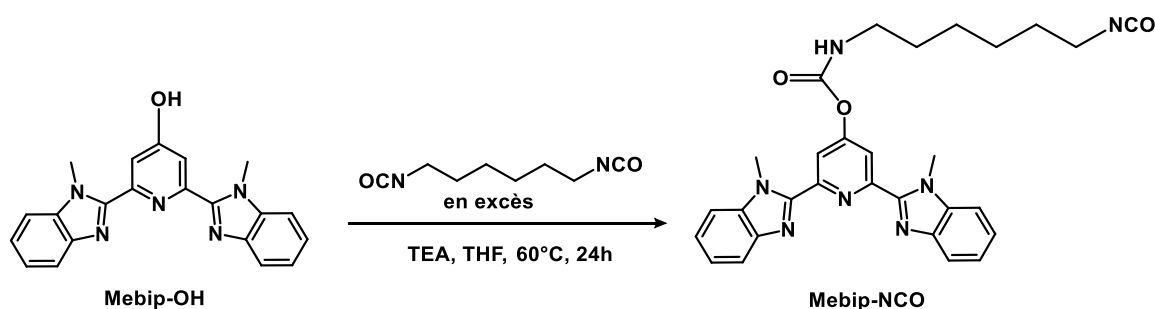


Schéma V. 2 : Synthèse du Mebip-NCO en présence du HMDI et de TEA

Sur le spectre RMN ^1H du Mebip-NCO (Figure V. 4), outre les signaux caractéristiques des protons aromatiques du fragment Mebip (H_a à H_e), de nouveaux signaux apparaissent, en comparaison avec le spectre RMN ^1H du Mebip-OH, notamment à 3,1 ppm (H_g), 3,3 ppm (H_f) et entre 1,3 et 1,5 ppm (H_h , H_i), caractéristiques des groupements $-\text{CH}_2-$ du HMDI. La présence du signal caractéristique du $-\text{NH}$ de

la fonction carbamate autour de 8,2 ppm (H_k) confirme bien la structure obtenue. L'analyse par RMN ^{13}C (voir partie expérimentale) confirme également la structure du Mebip-NCO.

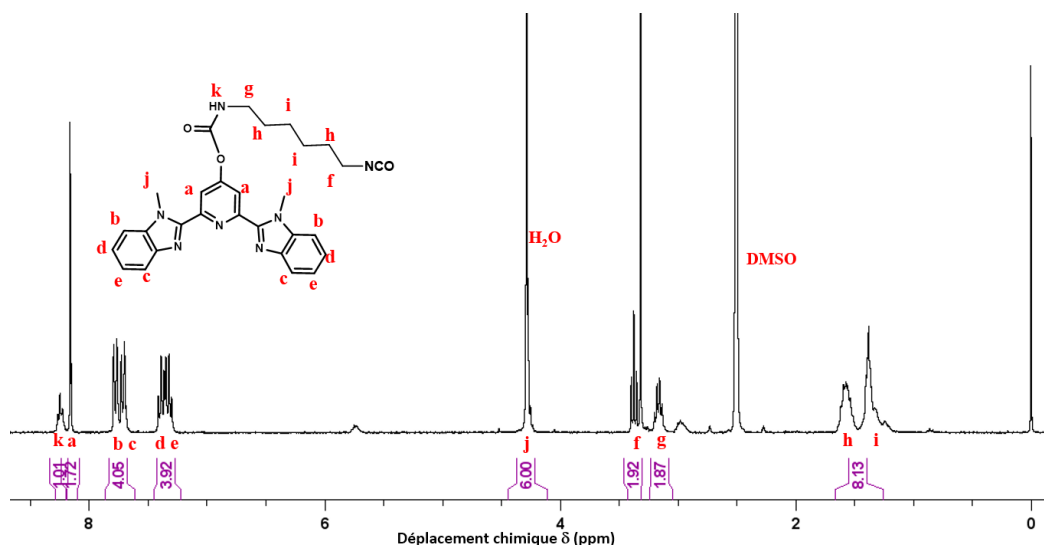


Figure V. 4 : Spectre RMN ^1H (DMSO- d_6) du Mebip-NCO

Enfin, sur le spectre FTIR (Figure V. 5), la comparaison entre Mebip-OH et Mebip-NCO met clairement en évidence les modifications structurales liées à la réaction. On observe la disparition de la large bande de vibration de la fonction -OH du Mebip-OH (vers 3400 cm^{-1}), remplacée dans le Mebip-NCO par une large bande entre $3200\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$ attribuée à la vibration d'élongation N-H du groupement uréthane formé. De plus, une nouvelle bande caractéristique apparaît autour de 2250 cm^{-1} , correspondant à la vibration d'élongation de la fonction isocyanate $\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Une bande intense à environ 1700 cm^{-1} confirme la présence du $\text{C}=\text{O}$ du carbamate. Enfin, l'apparition d'une bande vers 2900 cm^{-1} correspond aux vibrations C-H des groupements méthylènes ($-\text{CH}_2-$) de la chaîne aliphatique ajoutée lors de la modification, absents dans le Mebip-OH.

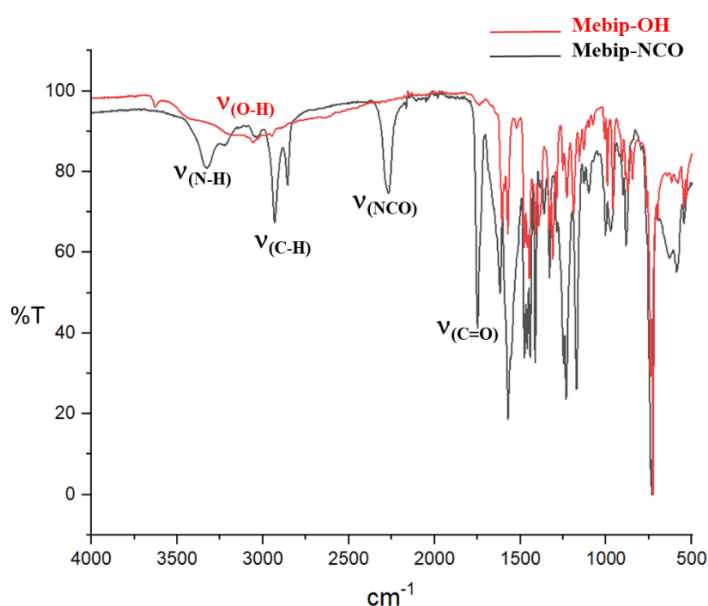


Figure V. 5 : Superposition des spectres FTIR du Mebip-NCO (en noir) et du Mebip-OH (en rouge)

Ainsi, l'ensemble des analyses RMN et FTIR permet de conclure que le produit obtenu est bien le Mebip-NCO.

II.3. Synthèse du Mebip-(CH₂)₃-OH

Afin de fonctionnaliser l'extrémité du bloc dur à base de MMA, un dérivé du ligand Mebip, le Mebip-(CH₂)₃-OH, a été synthétisé en faisant réagir le 3-bromopropan-1-ol avec le Mebip-OH en présence de K₂CO₃, utilisé comme base (Schéma V. 3).

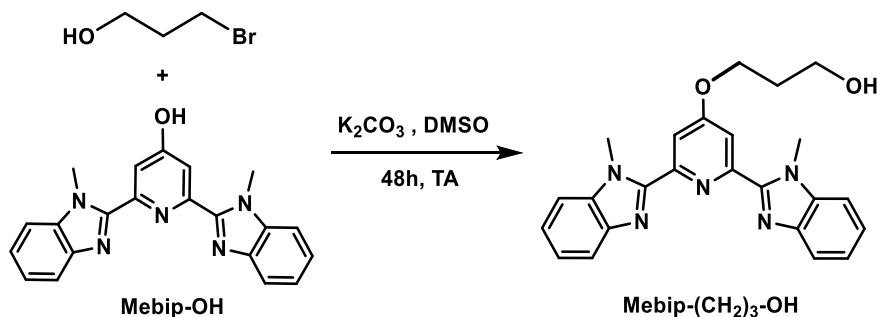


Schéma V. 3 : Synthèse du Mebip-(CH₂)₃-OH

Après purification par chromatographie sur colonne, le Mebip-(CH₂)₃-OH a été isolé sous forme de poudre violette (rendement = 40 %) et caractérisé par spectroscopie RMN ¹H et ¹³C.

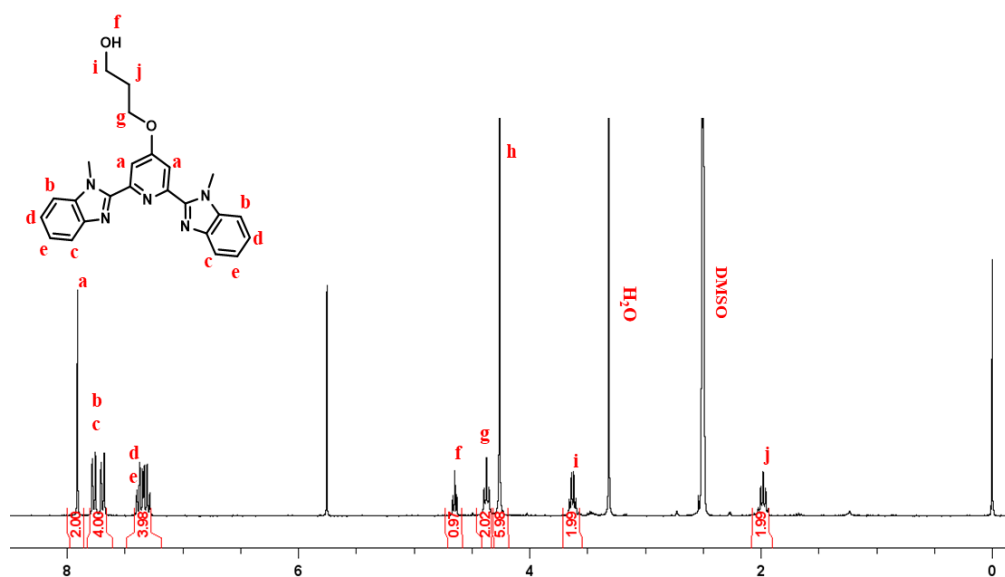


Figure V. 6 : Spectre RMN ¹H du Mebip-(CH₂)₃-OH dans le DMSO-*d*₆

Le spectre RMN ¹H (Figure V. 6) met en évidence la présence des protons aromatiques du ligand (H_a à H_e) dans la région comprise entre 7-8 ppm ainsi que les protons H_g (δ = 4,38 ppm), H_i (δ = 3,62 ppm) et H_j (δ = 1,97 ppm), caractéristiques du fragment aliphatique rajouté au ligand Mebip-OH. Ainsi, les spectres RMN ¹H et ¹³C (partie expérimentale) confirment la formation du nouveau ligand Mebip-(CH₂)₃-OH.

III. Synthèse des copolymères fonctionnalisés par le Mebip

III.1. Fonctionnalisation du copolymère P(CL-co-ant-CC) hydroxytéléchélique par la réaction de Mitsunobu

Afin de fonctionnaliser les deux extrémités alcools primaires du polymère HO-PCL₄₀-OH ($M_{n(RMN)} = 4700$ g/mol) par le ligand Mebip-OH, la réaction de Mitsunobu (réaction de substitution nucléophile) a été envisagée en présence de la triphénylphosphine (PPh₃) et du diéthylazodicarboxylate (DEAD) (**Schéma V. 4**). Cette stratégie, décrite dans la littérature¹⁴⁵ pour l'introduction de groupements phénoliques ou hétéroaromatiques sur des alcools aliphatiques, a été choisie en raison de son efficacité rapportée pour la fonctionnalisation des extrémités de polymères. La réaction a été réalisée dans du THF anhydre sous atmosphère inerte (argon) à -40°C lors de l'ajout des réactifs puis à température ambiante pendant quatre jours.

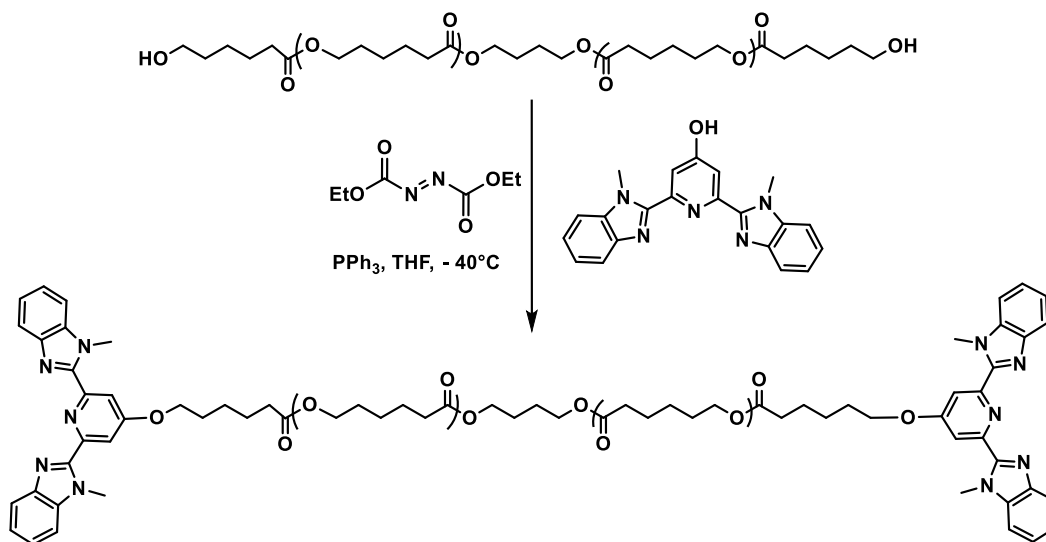


Schéma V. 4 : Fonctionnalisation du PCL₄₀ hydroxytéléchélique par la réaction de Mitsunobu avec le Mebip-OH

Après purification par précipitation dans l'éther diéthylique froid et lavage à l'éthanol froid, le produit a été analysé par spectroscopie RMN ¹H et comparé avec le polymère seul (**Figure V. 7**).

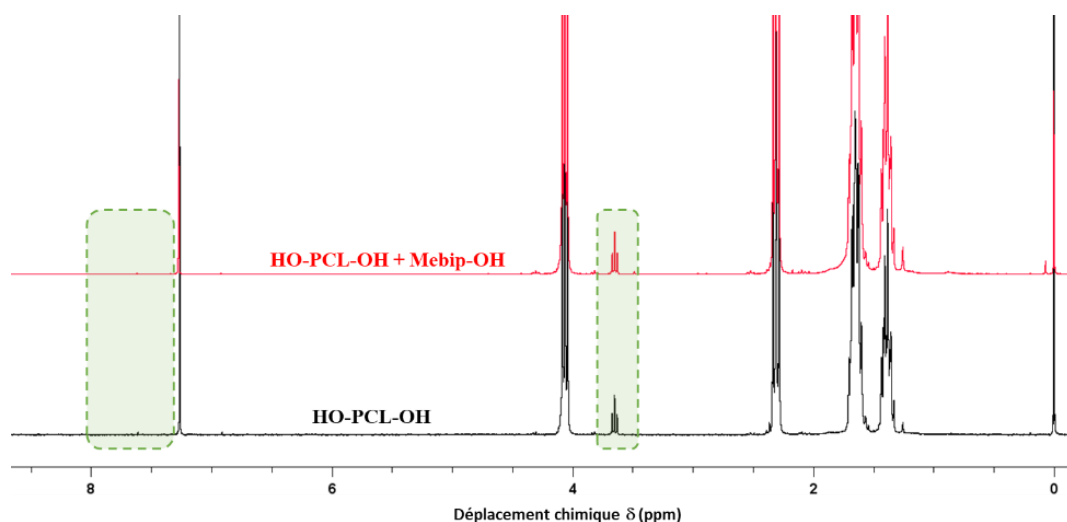


Figure V. 7 : Superposition des spectres RMN ^1H (CDCl_3) du polymère HO-PCL₄₀-OH avant (spectre noir) et après (spectre rouge) la réaction de Mitsunobu avec le ligand Mebip- OH

La superposition des spectres RMN ^1H du polymère avant et après la réaction de Mitsunobu ne met en évidence aucun nouveau signal dans la région aromatique comprise entre $\delta = 7,2$ et $8,0$ ppm, où devraient apparaître les signaux caractéristiques du ligand Mebip. De même, le pic situé à $\delta = 3,6$ ppm, correspondant aux protons des extrémités $-\text{CH}_2\text{-OH}$ du PCL, ne montre ni déplacement chimique, ni diminution de l'aire intégrée. Ces résultats indiquent l'absence de greffage du ligand Mebip sur les extrémités hydroxyles du PCL dans les conditions réactionnelles employées. Malgré plusieurs essais avec différentes PCL_n synthétisées, la fonctionnalisation du polymère, en utilisant la réaction de Mitsunobu, n'a pas abouti au résultat attendu. Parmi les hypothèses avancées, il est possible, dans notre cas, que l'atome d'oxygène (après la déprotonation de la fonction $-\text{OH}$ du motif 4-hydroxypyridine) ne soit pas assez nucléophile en raison de la délocalisation du doublet non liant dans le cycle pyridine. Il se peut également que la déprotonation du pyridinol ne se fasse pas dans les conditions expérimentales utilisées. La réaction de Mitsunobu fonctionne de manière optimale avec des nucléophiles ayant un pK_a relativement faible (typiquement <13)^{146,147}. Le fragment 4-hydroxypyridine du ligand Mebip-OH pourrait présenter un pK_a trop élevé (>13) pour être efficacement activé par le couple DEAD/ PPh_3 utilisé. Ainsi, bien que la littérature suggère la faisabilité de cette réaction, notre système semble présenter des particularités qui limitent son efficacité, ce qui nous a conduit à explorer d'autres approches de fonctionnalisation.

III.2. Etude de la réactivité de la PCL hydroxytéléchélique avec les isocyanates

Dans la continuité des essais d'ancrage du ligand sur le bloc souple téléchélique, nous avons exploré une seconde voie basée sur la réactivité des extrémités hydroxyles du HO-PCL-OH avec des groupements isocyanates. En effet, la réaction entre les alcools et les isocyanates est largement décrite dans la littérature comme une méthode efficace et polyvalente pour la formation de liaisons uréthane, et constitue la base de la synthèse des polyuréthanes¹⁴⁸. Afin de tester cette réaction de fonctionnalisation

des extrémités de chaîne, la PCL₆₅ hydroxytéléchélique, de masse molaire $Mn_{(RMN)} = 7500$ g/mol, a été mise à réagir, dans un premier temps, avec un excès d'isocyanate de benzyle à 45 °C dans le toluène anhydre, en présence de TEA sous agitation pendant une nuit (**Schéma V. 5**). A la fin de la réaction, le polymère a été purifié par précipitation dans le méthanol froid puis séché.

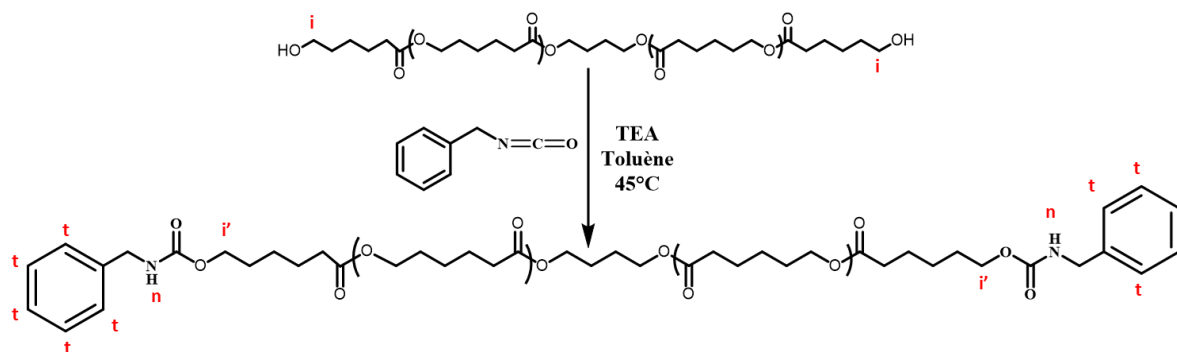


Schéma V. 5 : Fonctionnalisation de la HO-PCL₆₅-OH par l'isocyanate de benzyle

La superposition des spectres RMN ¹H entre le polymère de départ HO-PCL₆₅-OH (en rouge) et le polymère modifié par l'isocyanate de benzyle (en noir) est représentée sur la

Figure V. 8. Ainsi, les signaux correspondant aux protons méthyléniques terminaux -CH₂-OH du polymère de départ (H_i à 3,65 ppm, spectre rouge) disparaissent totalement après la réaction au profit de l'apparition de signaux à 4,33 ppm (proton H_{i'}, spectre noir) confirmant la formation du produit.

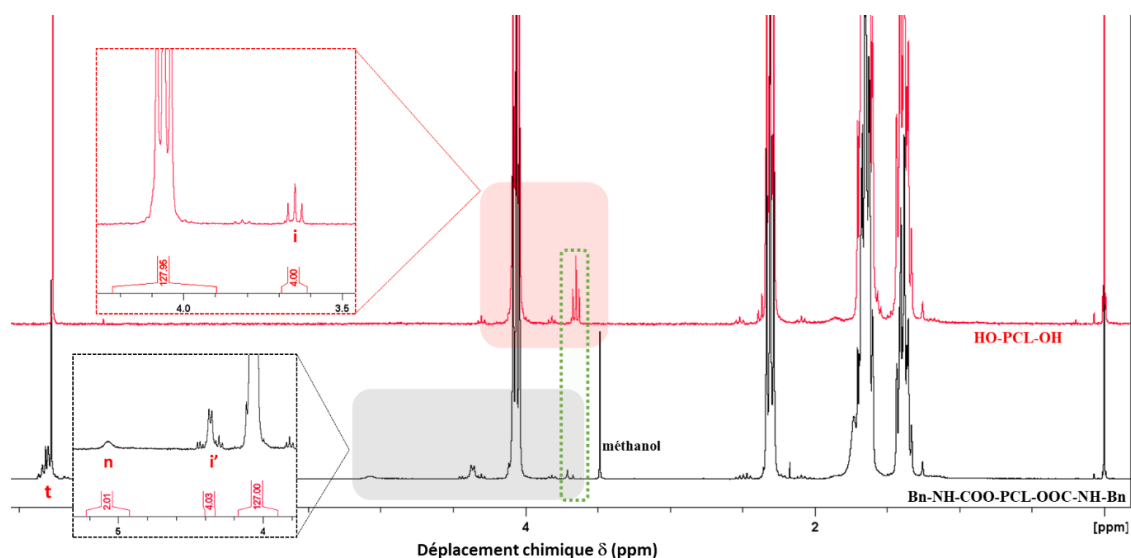


Figure V. 8 : Superposition des spectres RMN ¹H (CDCl₃) du HO-PCL₆₅-OH avant (spectre noir) et après (spectre rouge) la réaction de modification par l'isocyanate de benzyle

Après avoir validé la réactivité des alcools terminaux avec les isocyanates par un test modèle utilisant l'isocyanate de benzyle, nous avons transposé cette stratégie avec le Mebip-NCO précédemment synthétisé.

Ainsi la HO-PCL₆₅-OH ($M_{n(RMN)} = 7500$ g/mol, 1 équiv.) est mis à réagir avec le ligand Mebip-NCO (10 équiv.) à 45 °C dans le DMF anhydre, en présence de TEA pendant 3 jours. Des prélèvements réguliers ont été effectués au cours de la réaction afin de suivre l'avancement de la réaction par spectroscopie RMN ¹H, grâce au signal des protons -CH₂-OH terminaux de la PCL à 3,65 ppm et notamment en déterminant le rapport de l'intégrale de ces protons -CH₂-OH terminaux sur l'intégrale des protons de la PCL à 4,06 ppm (-CH₂-O-C(=O)- de l'unité répétitive).

À l'issue de la réaction, le polymère a été récupéré par précipitation dans le méthanol froid, puis lavé plusieurs fois afin d'éliminer l'excès de ligand introduit lors de la synthèse. La superposition des spectres RMN ¹H (**Figure V. 9**) du polymère avant (en rouge) et après réaction (en noir) montre qu'aucun signal aromatique du ligand Mebip (7,2-8,0 ppm) n'est détecté, et aucun nouveau signal caractéristique des extrémités modifiées du polymère n'apparaît, et surtout, le signal des protons terminaux à 3,6 ppm demeure. Ces observations confirment le suivi cinétique effectué par spectroscopie RMN ¹H lors de la réaction et démontrent l'absence de réaction entre le Mebip-NCO et les extrémités hydroxyles du PCL dans les conditions expérimentales employées.

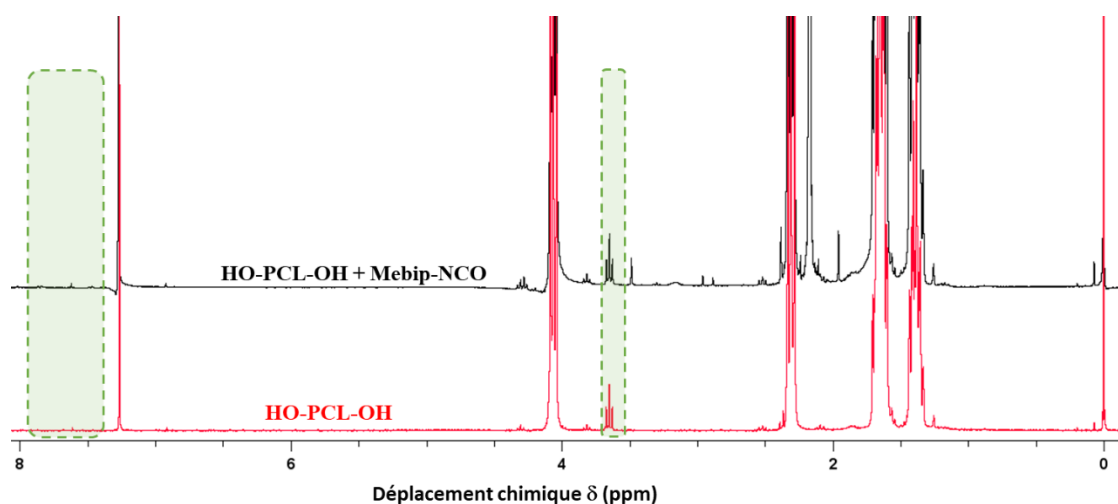


Figure V. 9 : Superposition des spectres RMN ¹H (CDCl₃) du PCL₆₅ avant (en rouge) et après (en noir) la réaction avec le Mebip-NCO

Face à cet échec, d'autres catalyseurs ont été testés tels que le dilaurate de dibutylétain (DBTL), 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (DABCO), en augmentant la température à 70 °C, et aussi en changeant de solvant (toluène, THF). Cependant, dans tous les cas, les résultats obtenus ont été identiques, sans aucun greffage de ligand. Ainsi, il s'avère que la réaction test entre le HO-PCL-OH et l'isocyanate de benzyle fonctionne correctement et, dès lors que le Mebip-NCO est utilisé, la réaction de fonctionnalisation du polymère échoue, ce qui tente à prouver que le ligand Mebip en est à l'origine.

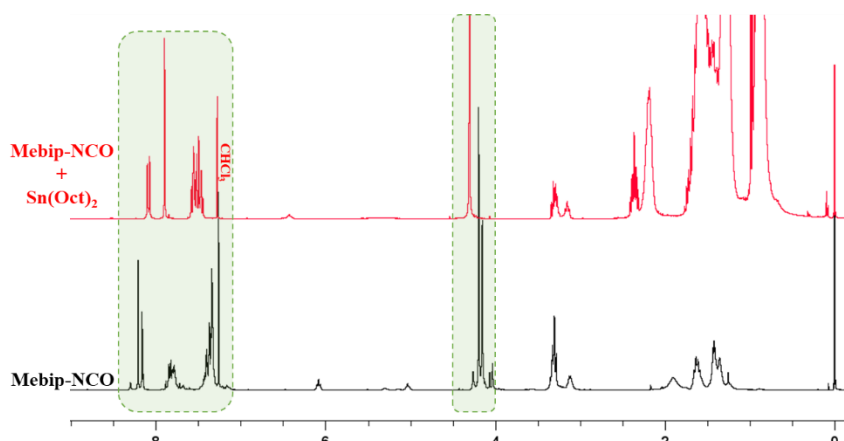


Figure V. 10 : Superposition des spectres RMN (CHCl_3) de Mebip-NCO sans et avec $\text{Sn}(\text{Oct})_2$

Après vérification par spectroscopie RMN ^1H d'un mélange du ligand avec les catalyseurs à base d'étain, il s'avère que plusieurs signaux caractéristiques du Mebip-NCO sont décalés par rapport au spectre du ligand seul (**Figure V. 10**). Ce résultat semble indiquer que le Mebip-NCO pourrait interagir avec le sel d'étain, voire avec les fonctions carboxylates des deux molécules d'octanoate coordonnées à l'étain, empêchant ce dernier de jouer son rôle de catalyseur.

III.3. Fonctionnalisation du copolymère P(CL-co-Ant-CC) hydroxytélechélique par la réaction de méthylation des fonctions hydroxyles

Afin d'ancrer le ligand Mebip sur la PCL hydroxytélechélique, une autre voie a été développée. Celle-ci consiste à activer chimiquement les fonctions alcools primaires des extrémités de la PCL par méthylation afin de favoriser, dans un second temps, une substitution nucléophile en présence du ligand Mebip-OH (**Schéma V. 6**).

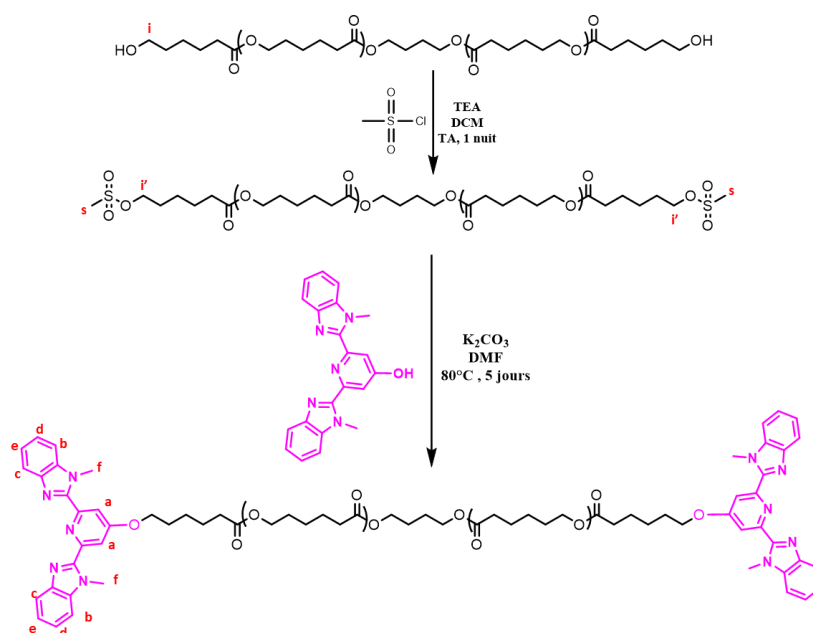


Schéma V. 6 : Synthèse du Mebip-PCL-Mebip par méthylation du polymère HO-PCL-OH puis par réaction avec le Mebip-OH

Pour ce faire, la première étape a consisté à faire réagir le polymère HO-PCL₆₃-OH ($M_{n(RMN)} = 7200$ g/mol) avec le chlorure de méthanesulfonyle (MsCl) en présence de TEA dans le DCM à température ambiante. À l'issue de la réaction, le polymère a été précipité puis séché sous vide avant d'être caractérisé par spectroscopie RMN ¹H (**Figure V. 11**).

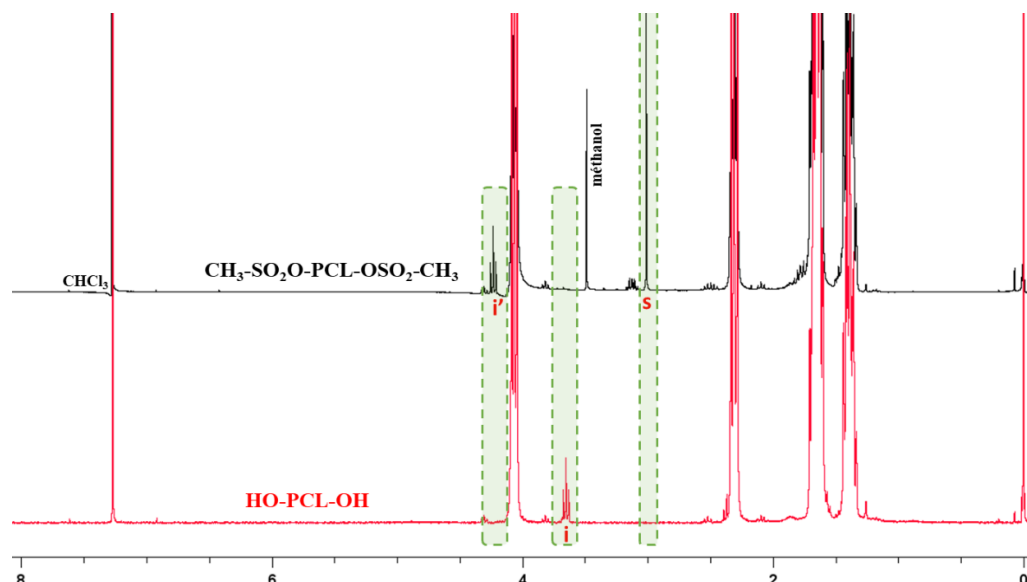


Figure V. 11 : Spectres RMN ¹H (CDCl₃) du polymère HO-PCL₆₃-OH (spectre rouge) et MsO-PCL₆₃-OMs (spectre noir)

L'analyse du spectre RMN ¹H du polymère métylé met en évidence la disparition du triplet à $\delta = 3,6$ ppm (-CH₂-OH, H_i) et l'apparition d'un triplet à 4,25 ppm (H_{i'}) attribué aux groupements méthylènes en α des groupements métylates (-CH₂-O-SO₂-CH₃) ainsi qu'un singulet à $\delta = 3,0$ ppm, caractéristique du fragment -S-CH₃. Ce résultat confirme que la métylation du HO-PCL-OH s'est déroulée avec succès.

L'étape suivante (**Schéma V. 6**) a consisté à faire réagir le ligand Mebip-OH en excès (10 équiv.) avec le polymère MsO-PCL-OMs (1 équiv.) en présence de K₂CO₃ dans du DMF à 80 °C pendant 5 jours. À l'issue de la réaction, le mélange réactionnel a été filtré afin d'éliminer le K₂CO₃, puis le polymère a été précipité dans le méthanol.

Le polymère obtenu a ensuite été caractérisé par spectroscopie RMN ¹H. L'analyse comparative des spectres RMN ¹H (**Figure V. 12**) du polymère avant et après réaction avec le Mebip-OH met clairement en évidence la disparition complète du signal à $\delta = 3,0$ ppm (-CH₃ du groupement métyle) au profit de nouveaux signaux notamment dans la région aromatique entre 7,5 et 8 ppm (H_a à H_e), témoignant l'ancrage du Mebip aux extrémités de la chaîne polymère.

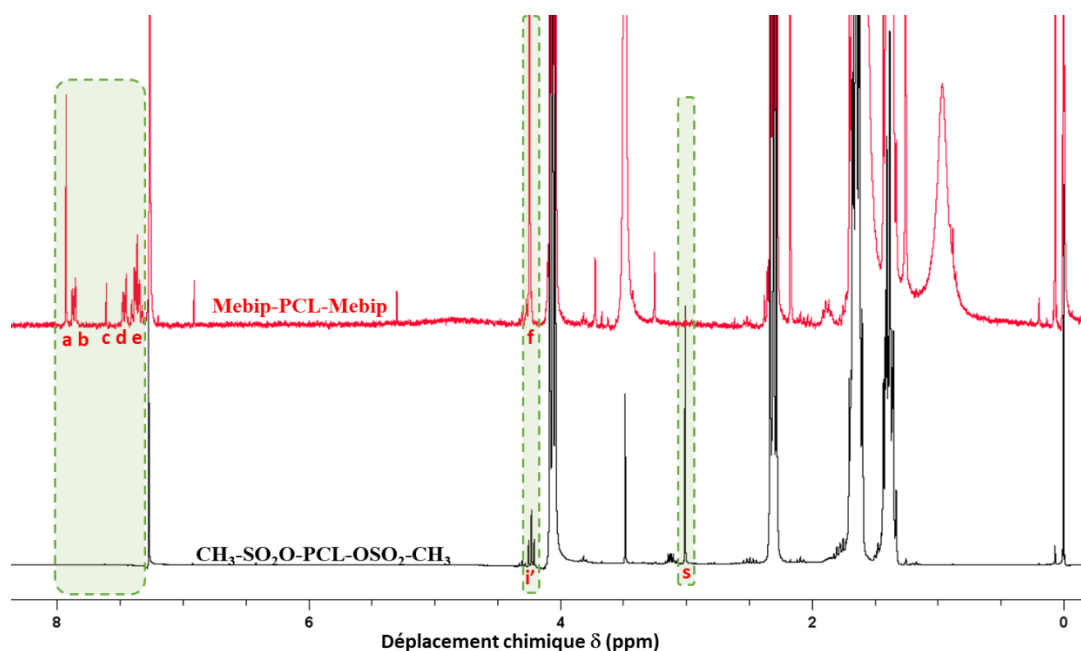


Figure V. 12 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3) du PCL_{63} dimésylé (spectre noir) et du Mebip-PCL-Mebip (spectre rouge)

L'intégration relative des nouveaux signaux aromatiques par rapport à ceux du polymère PCL confirme que la modification a bien eu lieu aux extrémités du polymère. De plus, la disparition complète du triplet à $\delta = 4,25$ ppm, attribué aux groupements méthylènes en α des groupements mésylates ($-\text{CH}_2\text{-O-SO}_2\text{-CH}_3$), confirme la consommation totale des fonctions activées. Ces résultats démontrent la conversion complète du polymère mésylé en Mebip-PCL-Mebip et valident l'efficacité de la stratégie de mésylation/greffage employée.

Par ailleurs, la **Figure V. 13** présente la superposition des spectres RMN DOSY (Diffusion Ordered SpectroscopY) du ligand Mebip-OH libre (en rouge) et du polymère Mebip-PCL-Mebip (en vert). Cette comparaison permet de visualiser directement l'évolution du coefficient de diffusion. Pour des raisons de clarté, le spectre DOSY du PCL dimésylé (MsO-PCL-OMs) n'a pas été inclus dans la superposition, ce polymère présente en effet un coefficient de diffusion proche de celui du polymère fonctionnalisé. Comme attendu, le ligand libre diffuse plus rapidement ($D \approx 1 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), en cohérence avec sa faible masse molaire.

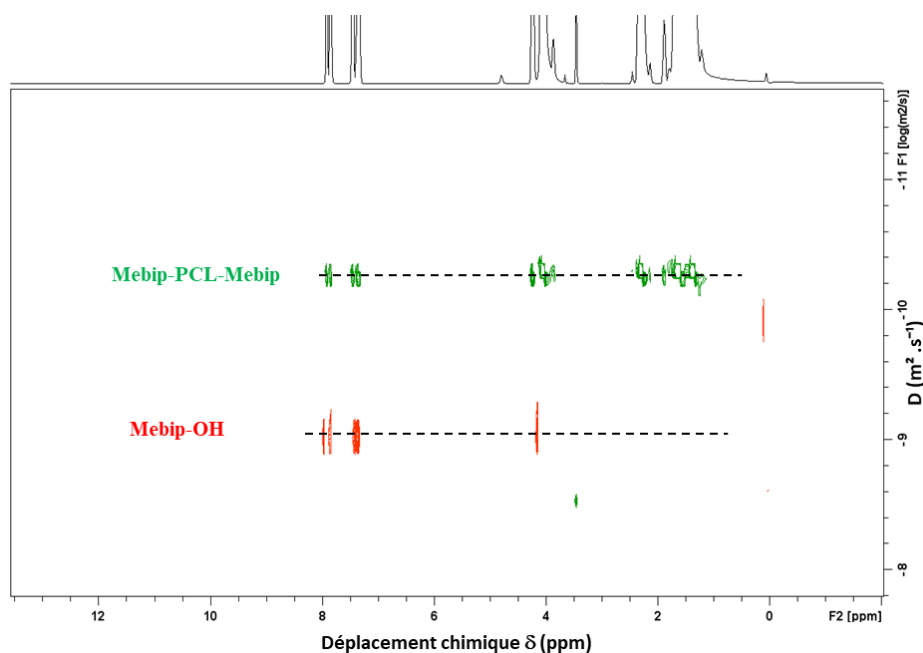


Figure V. 13 : Superposition des spectres RMN DOSY (CDCl_3) du ligand Mebip-OH libre en rouge, et du polymère Mebip-PCL-Mebip en vert

Dans le cas du produit final (vert), les signaux aromatiques du Mebip et les signaux aliphatiques du squelette PCL apparaissent parfaitement alignés et présentent un seul coefficient de diffusion ($D \approx 6 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$). Cela démontre que le ligand est bien greffé de manière covalente aux extrémités de la chaîne polymère, et qu'il ne subsiste pas de ligand libre dans l'échantillon. Ainsi, cette analyse RMN DOSY fournit une preuve claire que le polymère Mebip-PCL-Mebip a été obtenu.

Afin d'évaluer la capacité de complexation du polymère téléchélique Mebip-PCL₆₃-Mebip vis-à-vis des ions Zn^{2+} et de déterminer la stœchiométrie, une étude de titration en UV a été réalisée. Le polymère Mebip-PCL₆₃-Mebip ($c = 48 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) et le trifluorométhanesulfonate de zinc $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ($c = 360 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) ont été dissous dans un mélange ACN/MeOH, puis le sel métallique a été ajouté progressivement à la solution polymère. La **Figure V. 14** schématise la coordination des extrémités Mebip du polymère Mebip-PCL₆₃-Mebip avec l'ion Zn^{2+} , conduisant à la formation de complexes de type 1:2.

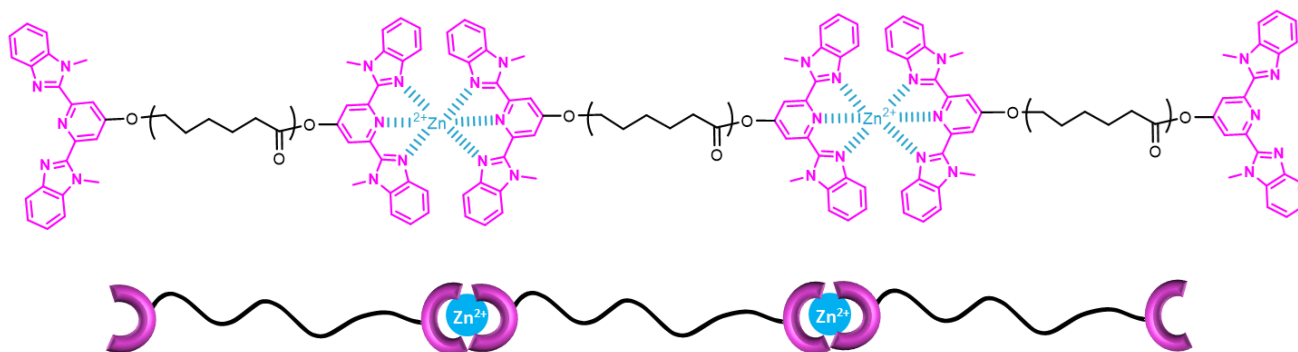


Figure V. 14 : Schéma représentant la formation du complexe entre le polymère Mebip-PCL₆₃-Mebip et les ions Zn^{2+} après l'ajout de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$

Les spectres d'absorption UV enregistrés lors de l'ajout progressif de la solution de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ montrent un déplacement de la bande d'absorption caractéristique du ligand, avec un maximum à 313 nm, vers une bande centrée autour de 340 nm, (**Figure V. 15**), caractéristique du complexe $\text{Zn}^{2+}/\text{Mebip}$ et typique d'un complexe à transfert de charge métal-ligand¹⁴⁹.

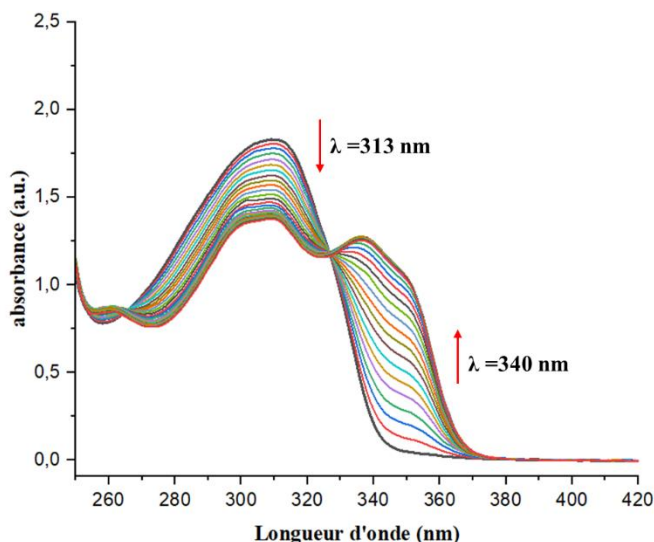


Figure V. 15 : Titration UV du Mebip-PCL₆₃-Mebip ($c = 48 \mu\text{mol.L}^{-1}$ dans ACN/MeOH) par ajout d'aliquots d'une solution de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ($c = 360 \mu\text{mol.L}^{-1}$)

La représentation des intensités d'absorption à ces deux longueurs d'onde caractéristiques en fonction du rapport $[\text{Zn}(\text{OTf})_2]/[\text{Polymère}]$ montre que la formation du complexe est complète après l'ajout d'environ 0,85 équivalent molaire de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (**Figure V. 15**).

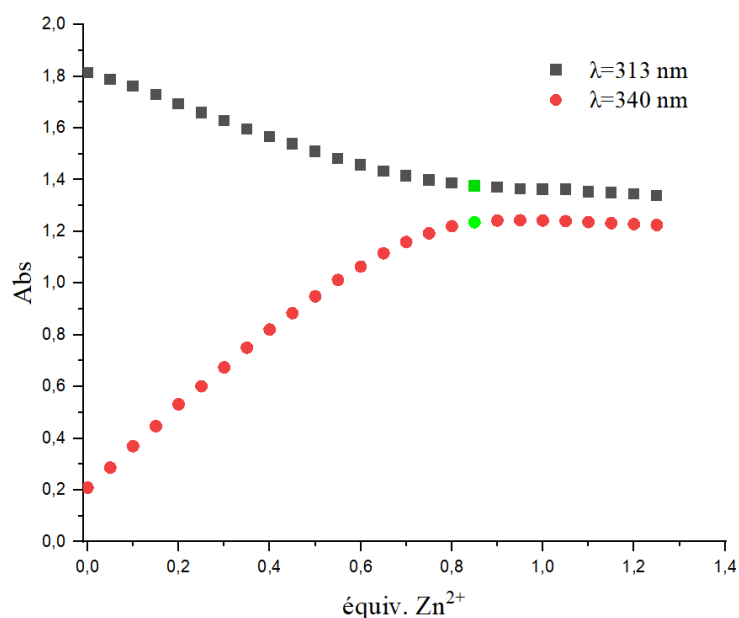


Figure V. 16 : Evolution de l'absorbance du Mebip-PCL₆₃-Mebip à 313 nm et 340 nm en fonction de l'ajout de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$

La variation de l'absorbance à 313 nm et 340 nm en fonction du nombre d'équivalent d'ions Zn^{2+} ajoutés met en évidence l'apparition d'un plateau à partir de 0,85 équivalent de Zn^{2+} , ce qui traduit que tous les ligands sont complexés. Cette valeur, proche de l'équivalence théorique attendue de 1, compte tenu des incertitudes expérimentales (estimation de la concentration en fonctions Mebip, etc.), est cohérente avec la formation de complexes de stœchiométrie 1:2 (Zn^{2+} : Mebip), c'est-à-dire d'un ion Zn^{2+} coordonné par deux unités Mebip portées par les extrémités du polymère. Ces résultats confirment l'efficacité de la fonctionnalisation du Mebip-PCL₆₃-Mebip et valident sa capacité à générer des architectures supramoléculaires par complexation et démontrent son aptitude à être utilisé comme bloc central d'un TPE.

Après avoir validé la stratégie d'ancrage du ligand Mebip sur une PCL hydroxytélechélifique modèle (HO-PCL₆₃-OH), cette approche a été transposée au copolymère P(CL-co-ant-CC) afin d'y greffer à ses extrémités le ligand Mebip, étape clé vers l'élaboration des architectures triblocs supramoléculaires. Cette stratégie a ainsi été appliquée au copolymère P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆) ($M_{n(\text{RMN})} = 19\,900$ g/mol), en suivant le même protocole réactionnel et les mêmes conditions opératoires que pour la PCL modèle. Après chacune des deux étapes de la réaction, le copolymère a été purifié par double centrifugation dans le méthanol refroidi (5 °C, 2 x 20 min), puis séché et caractérisé par spectroscopie RMN ^1H .

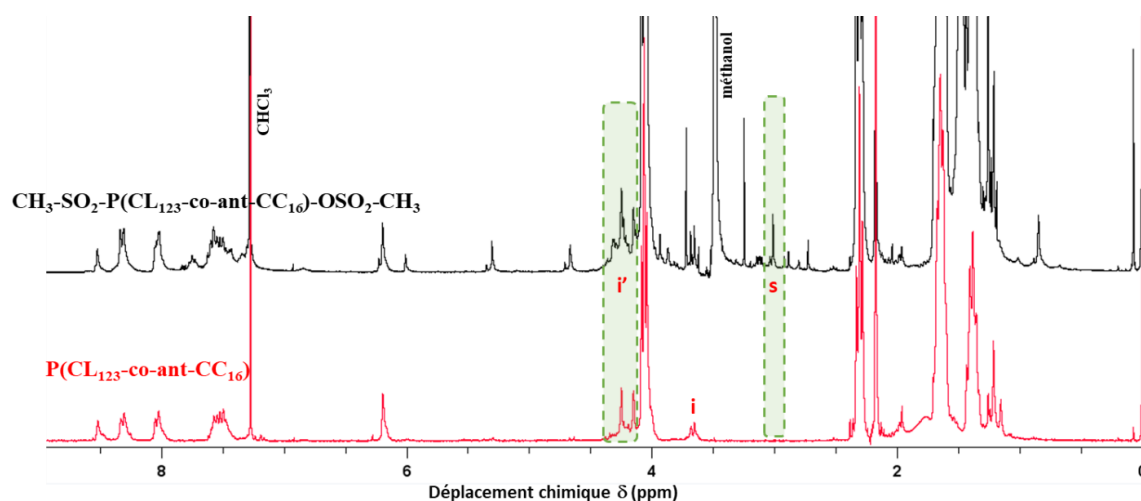


Figure V. 17 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3) des copolymères P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆) (spectre rouge) et MsO-P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆)-OMs (spectre noir)

L'analyse du spectre RMN ^1H du copolymère mésylé (**Figure V. 17**) met en évidence la modification des signaux associés aux extrémités hydroxyles. Le signal à $\delta \approx 3,6$ ppm, initialement attribué aux protons $\text{-CH}_2\text{-OH}$ (H_i) terminaux ainsi qu'aux 12 protons méthylène du motif TEG de l'amorceur, ne disparaît pas complètement après réaction en raison de cette contribution de l'amorceur. Parallèlement, l'apparition d'un signal à $\delta \approx 4,25$ ppm (H_i), partiellement chevauché avec les protons de la séquence P(ant-CC), ainsi qu'un singulet à $\delta \approx 3,0$ ppm, caractéristique du groupement $\text{-SO}_2\text{-CH}_3$, attestent de la formation des fonctions mésylates en extrémité de chaîne.

Le polymère obtenu après mésylation a ensuite été mis en réaction avec le Mebip-OH, puis caractérisé par spectroscopie RMN ^1H après purification. La comparaison des spectres ^1H RMN met en évidence la disparition complète du signal à $\delta \approx 3,0$ ppm, caractéristique du groupe mésylate ($-\text{SO}_2-\text{CH}_3$), après la tentative de greffage. Dans la région aromatique, les spectres restent très similaires en raison de la forte contribution des motifs anthracène (en chaîne latérale) par rapport au motifs Mebip (en extrémités de chaîne). Cependant, il y a une apparition d'un signal supplémentaire vers $\delta \approx 8,2-8,3$ ppm et un autre vers $\delta \approx 7,6-7,7$ ppm uniquement sur le spectre du polymère greffé (Mebip-P($\text{CL}_{123}\text{-co-ant-CC}_{16}$)-Mebip), ce qui pourrait correspondre à des protons aromatiques du ligand Mebip. Bien que ces signaux soient partiellement superposés à ceux de l'anthracène, leur présence couplée à la disparition du mésylate suggère l'introduction du ligand Mebip en extrémité de chaîne de copolymère.

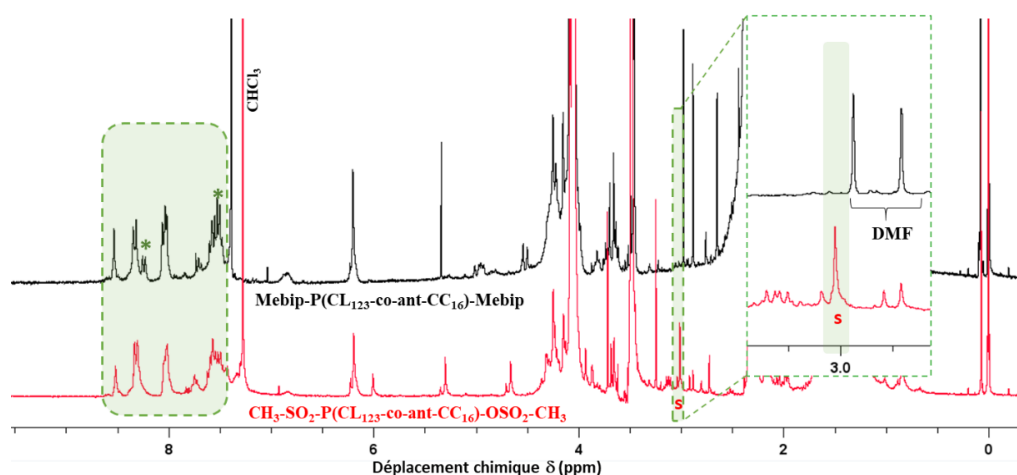


Figure V. 18 : Spectres RMN ^1H (CDCl_3) du $\text{MsO-P}(\text{CL}_{123}\text{-co-ant-CC}_{16})\text{-OMs}$ dimésylé (spectre rouge) et du $\text{Mebip-P}(\text{CL}_{123}\text{-co-ant-CC}_{16})\text{-Mebip}$ (spectre noir)

Afin de s'assurer du greffage covalent du ligand Mebip aux extrémités du copolymère et d'exclure la présence de Mebip libre ou de chaînes polymères non fonctionnalisées, le copolymère Mebip-P($\text{CL}_{123}\text{-co-ant-CC}_{16}$)-Mebip a été analysé par RMN DOSY (Figure V. 19).

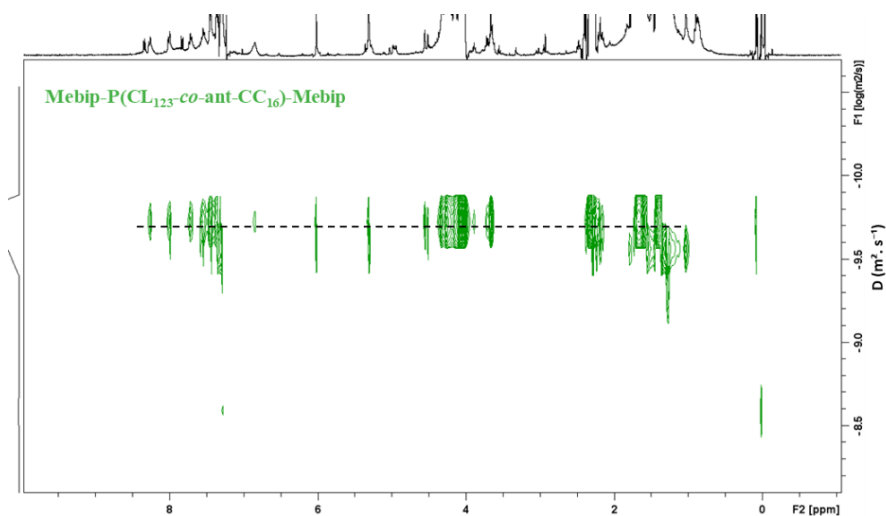


Figure V. 19 : Spectre RMN DOSY du $\text{Mebip-P}(\text{CL}_{123}\text{-co-ant-CC}_{16})\text{-Mebip}$

La spectroscopie RMN DOSY réalisée sur le copolymère Mebip-P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆)-Mebip met en évidence des signaux alignés, indiquant que toutes les espèces présentes en solution possèdent le même coefficient de diffusion, estimé à $D \approx 6.79 \times 10^{-10} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. Cette cohérence dans les valeurs de diffusion suggère que les taches observées appartiennent à un même copolymère. Aucune trace du ligand libre n'a été observée, vers $1.10^{-9} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$. L'absence de ces signaux confirme que le ligand a été incorporé dans la structure du polymère MsO-P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆)-OMs.

Une titration UV a été réalisée avec le copolymère Mebip-P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆)-Mebip dans les mêmes conditions que l'étude avec l'homopolymère PCL fonctionnalisé dans un mélange ACN/MeOH avec une addition progressive de Zn(OTf)₂. Les spectres UV enregistrés (**Figure V. 20** gauche) présentent une évolution moins marquée que dans le cas du Mebip-PCL₆₃-Mebip, en raison de la forte contribution des unités anthracène, dont les bandes d'absorption présentes dans la région 300-400 nm, se superposent partiellement aux bandes d'absorption du ligand Mebip et du complexe Zn²⁺/Mebip.

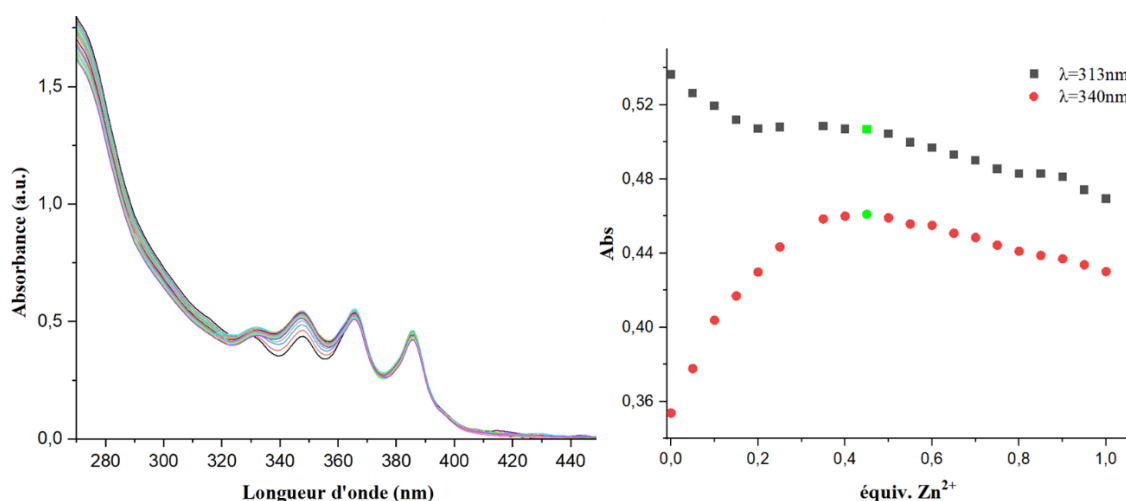


Figure V. 20 : Titration UV du Mebip-P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆)-Mebip ($c = 40 \mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$ dans ACN/MeOH) par ajout d'aliquots d'une solution de Zn(OTf)₂ ($c = 225 \mu\text{mol}.\text{L}^{-1}$) (à gauche), évolution de l'absorbance Mebip-P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆)-Mebip à 313 nm et 340 nm en fonction de l'ajout de Zn(OTf)₂ (à droite)

Néanmoins, une diminution progressive de l'absorbance à 313 nm, associée au Mebip libre, ainsi qu'une modification de l'intensité autour de 340 nm lors de l'ajout de Zn²⁺, traduit la formation d'espèces complexées au sein du copolymère. La variation de l'absorbance à 313 nm et 340 nm en fonction du nombre d'équivalents d'ions Zn²⁺ ajoutés ne fait toutefois pas apparaître un changement de pente aussi net que pour le polymère Mebip-PCL₆₃-Mebip (**Figure V. 20** droite), ce qui s'explique par le recouvrement des bandes d'absorption de l'anthracène et par la moindre fraction molaire de Mebip, comparée aux motifs anthracène. Ces résultats constituent toutefois une preuve qualitative de la capacité des extrémités Mebip du copolymère Mebip-P(CL₁₂₃-co-ant-CC₁₆)-Mebip à complexer le métal Zn²⁺, tout en montrant que la détermination précise de la stœchiométrie semble compliquée *via* cette technique courante de caractérisation.

Les différentes tentatives d'ancrage du ligand Mebip sur la PCL hydroxytéléchélique ont donné des résultats contrastés. Les approches initiales, reposant sur la réaction de Mitsunobu ou sur l'utilisation du dérivé isocyanate (Mebip-NCO), se sont révélées inefficaces. En revanche, la stratégie d'activation préalable par mésylation s'est avérée concluante. Elle a permis de convertir les extrémités hydroxyles de la PCL et du P(CL-co-ant-CC) en bons groupes partants et de réaliser un couplage efficace avec le Mebip-OH. Les analyses RMN ^1H et DOSY ont confirmé l'ancrage covalent du ligand aux extrémités de la chaîne, démontrant que cette méthode constitue une voie fiable pour fonctionnaliser le bloc souple.

III.4. Ancrage du ligand sur l'extrémité du copolymère P(MMA-co-VDM)

Après avoir fonctionnalisé la P(CL-co-ant-CC) hydroxytéléchélique par le ligand Mebip, cette partie porte sur la fonctionnalisation en extrémité de chaîne du bloc dur à base de MMA par le ligand Mebip (Schéma V. 7).

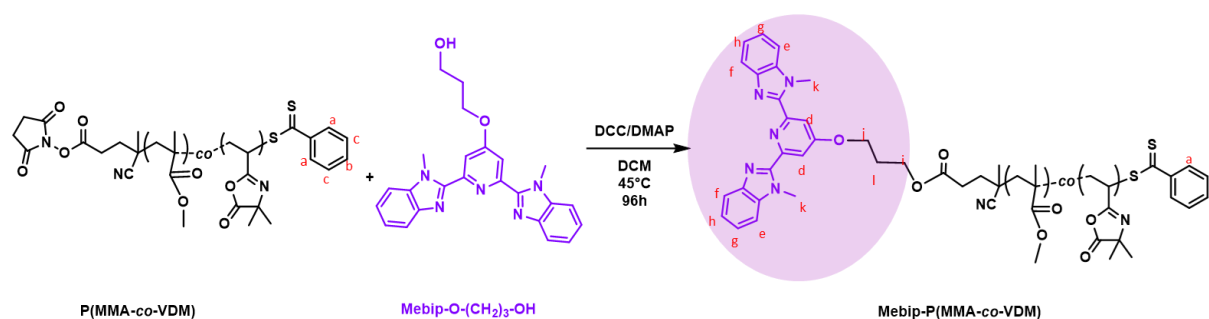


Schéma V. 7 : Réaction de couplage entre le Mebip-O-(CH₂)₃-OH et le P(MMA-co-VDM)

Afin d'introduire le ligand Mebip à l'extrémité du copolymère P(MMA-co-VDM), une réaction d'estérification a été conduite entre l'alcool Mebip-(CH₂)₃-OH et le copolymère P(MMA₁₄₂-co-VDM₄₀) ($M_{n(RMN)} = 20\,000$ g/mol) porteur d'un acide activé par le NHS, préalablement synthétisé, en présence du système catalytique DCC/DMAP dans le dichlorométhane pendant 3 jours (Schéma V. 7). Le copolymère obtenu a ensuite été purifié par dialyse dans l'acétone pendant 5 jours afin d'éliminer l'excès de ligand. Après séchage, il a été analysé par spectroscopie RMN ^1H (Figure V. 21).

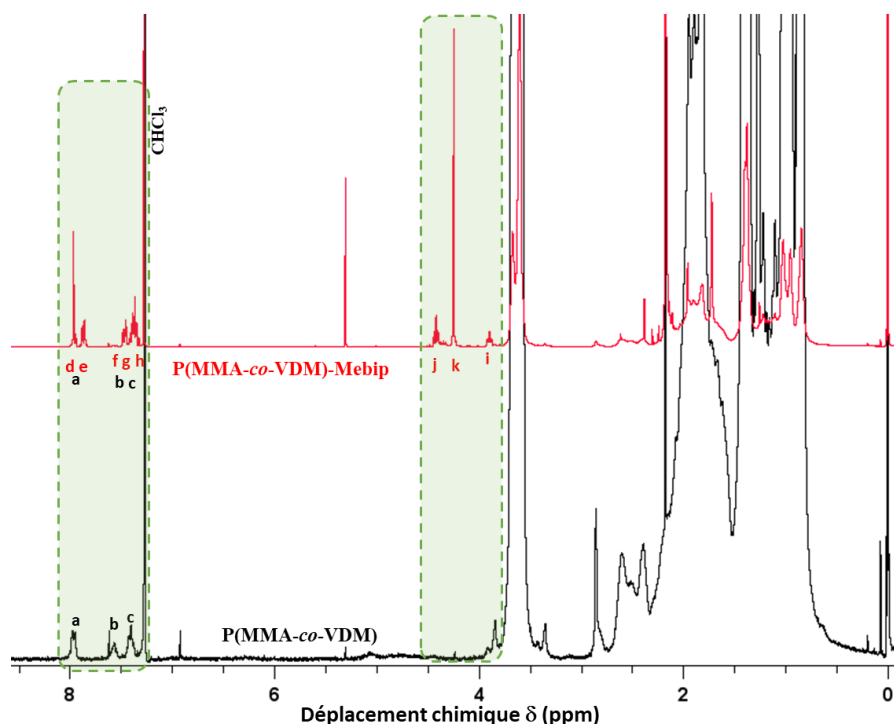


Figure V. 21 : Superposition des spectres RMN ^1H (CDCl_3) du polymère $\text{P}(\text{MMA}_{142}\text{-co-VDM}_{40})$ avant (en noir) et après couplage (en rouge) avec le Mebip- $(\text{CH}_2)_3\text{-OH}$

L'ancrage du ligand Mebip- $(\text{CH}_2)_3\text{-OH}$ à l'extrémité du copolymère $\text{P}(\text{MMA}_{142}\text{-co-VDM}_{40})$ a été confirmé par spectroscopie RMN ^1H . En effet, par rapport au polymère initial (spectre noir), le spectre du copolymère fonctionnalisé (spectre rouge) présente de nouveaux signaux correspondant aux protons aromatiques entre 7 et 8 ppm, caractéristiques des protons H_d à H_h du motif Mebip, ainsi qu'entre 4 et 5 ppm (H_i , H_j et H_k) correspondant également aux protons du ligand.

Après avoir confirmé l'ancrage du ligand Mebip- $(\text{CH}_2)_3\text{-OH}$ à l'extrémité du copolymère $\text{P}(\text{MMA-co-VDM})$, l'étape suivante a consisté à fonctionnaliser le copolymère obtenu par des groupements furanes et maléimides protégés. Cette stratégie, déjà explorée dans le chapitre III, repose sur l'ouverture des cycles azlactones du copolymère $\text{P}(\text{MMA-co-VDM})$ en présence des amines primaires fonctionnalisées FurNH_2 et MalpNH_2 (Schéma V. 8).

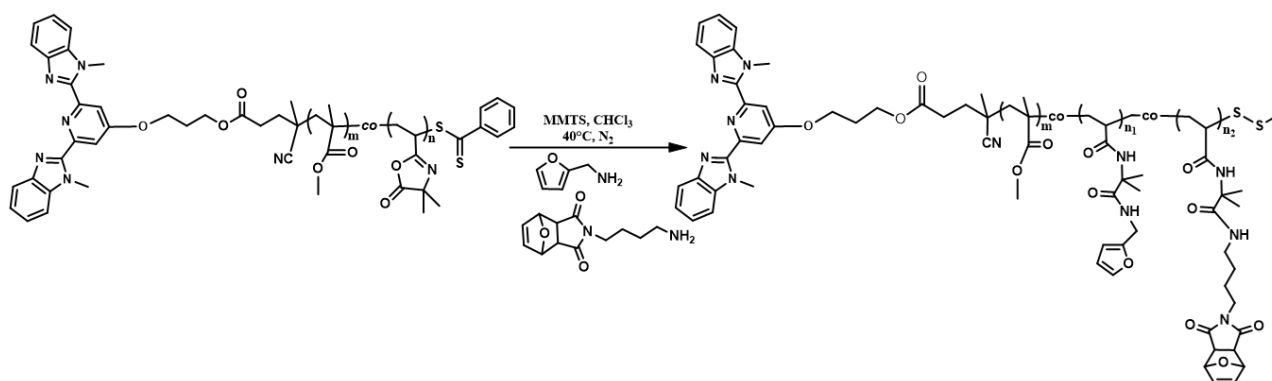


Schéma V. 8 : Post-fonctionnalisation de la plateforme $\text{P}(\text{MMA}_{142}\text{-co-VDM}_{40})\text{-Mebip}$ par le FurNH_2 et le MalpNH_2

Le copolymère $P(\text{MMA}_{142}\text{-co-FurA}_{22}\text{-co-MalpA}_{17})\text{-Mebip}$ a ensuite été analysé par spectroscopie RMN ^1H (**Figure V. 22**). Le spectre obtenu présente l'ensemble des signaux attendus pour le squelette polymère, le groupement terminal Mebip ainsi que les motifs fonctionnels en chaîne latérale. On observe notamment les protons H_a ($\delta \approx 7,3$ ppm), H_c ($\delta \approx 6,3$ ppm), H_d ($\delta \approx 6,2$ ppm) et H_f ($\delta \approx 4,2$ ppm) caractéristiques du motif furane, ainsi que les signaux H_b ($\delta \approx 6,5$ ppm), H_e ($\delta \approx 5,2$ ppm) et H_g ($\delta \approx 2,8$ ppm) attribués au groupement maléimide protégé. L'ensemble de ces résonances confirme la fonctionnalisation du bloc dur par les groupements furanes et maléimides protégés.

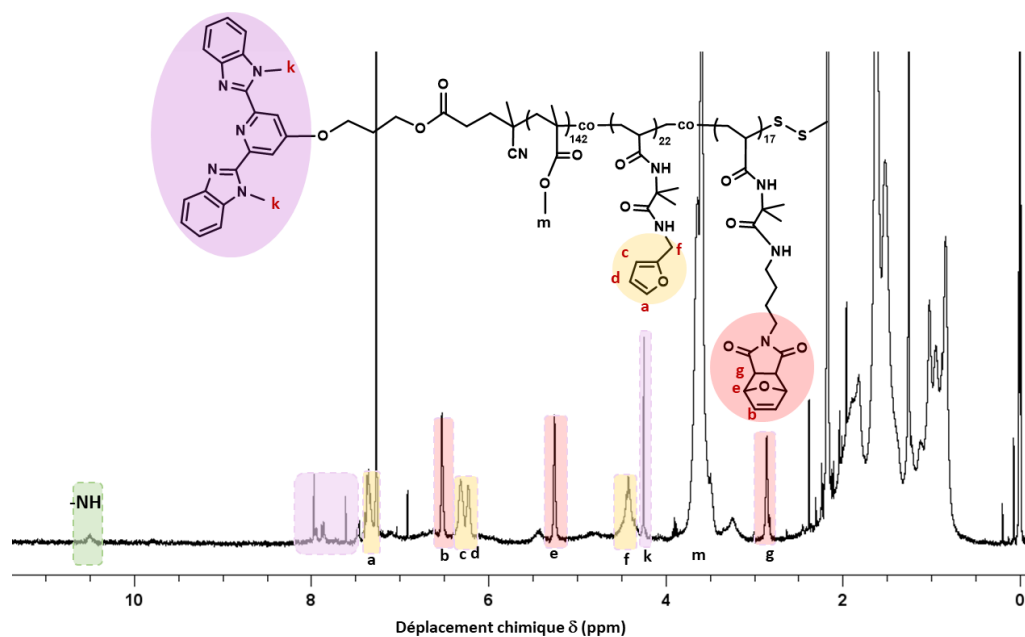


Figure V. 22 : Spectre RMN ^1H (CDCl_3) du $P(\text{MMA}_{142}\text{-co-FurA}_{22}\text{-co-MalpA}_{17})\text{-Mebip}$

Une analyse par RMN DOSY a été réalisée sur le copolymère $P(\text{MMA}_{142}\text{-co-FurA}_{22}\text{-co-MalpA}_{17})\text{-Mebip}$ (**Figure V. 23**).

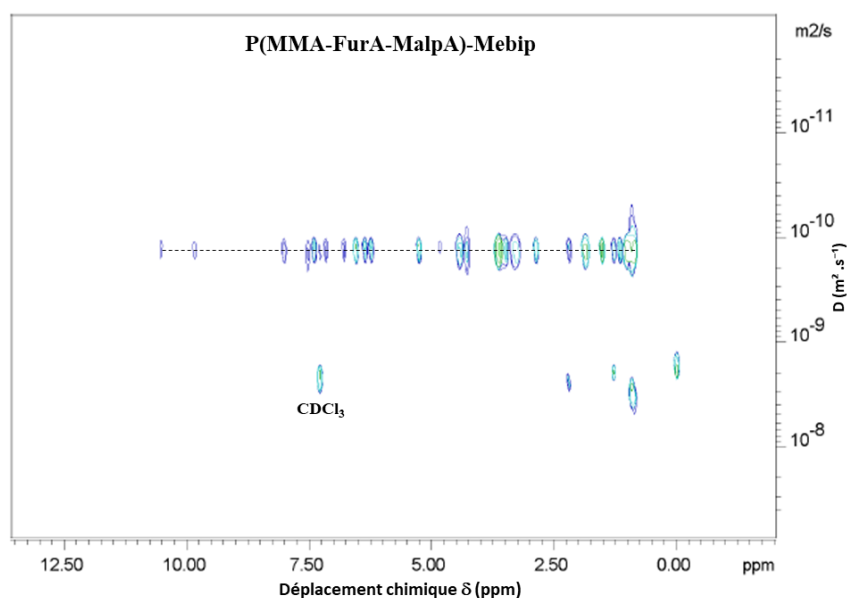


Figure V. 23 : Spectres RMN DOSY (CDCl_3) du copolymère $P(\text{MMA}_{142}\text{-co-FurA}_{22}\text{-co-MalpA}_{17})\text{-Mebip}$

Après la fonctionnalisation, le spectre RMN DOSY du polymère greffé montre que les nouveaux signaux aromatiques (7-9 ppm) et aliphatiques (4-5 ppm), attribués au ligand Mebip, présentent un coefficient de diffusion identique à celui du squelette polymère, de l'ordre de $D \approx 1,5 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Ces résultats démontrent que tous ces protons appartiennent à une même entité macromoléculaire. Ainsi, le spectre DOSY confirme la synthèse du copolymère P(MMA-co-FurA-co-MalpA)-Mebip.

La complexation des ions Zn^{2+} par le copolymère P(MMA₁₄₂-co-FurA₂₂-co-MalpA₁₇)-Mebip ($c = 57 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) a été étudiée par titration UV (**Figure V. 24**, gauche). Lors de l'ajout progressif de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ($c = 428 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$), une diminution de la bande à 313 nm est observée, accompagnée d'une augmentation de l'absorbance autour de 340 nm, attribuée à la formation du complexe Zn^{2+} /Mebip.

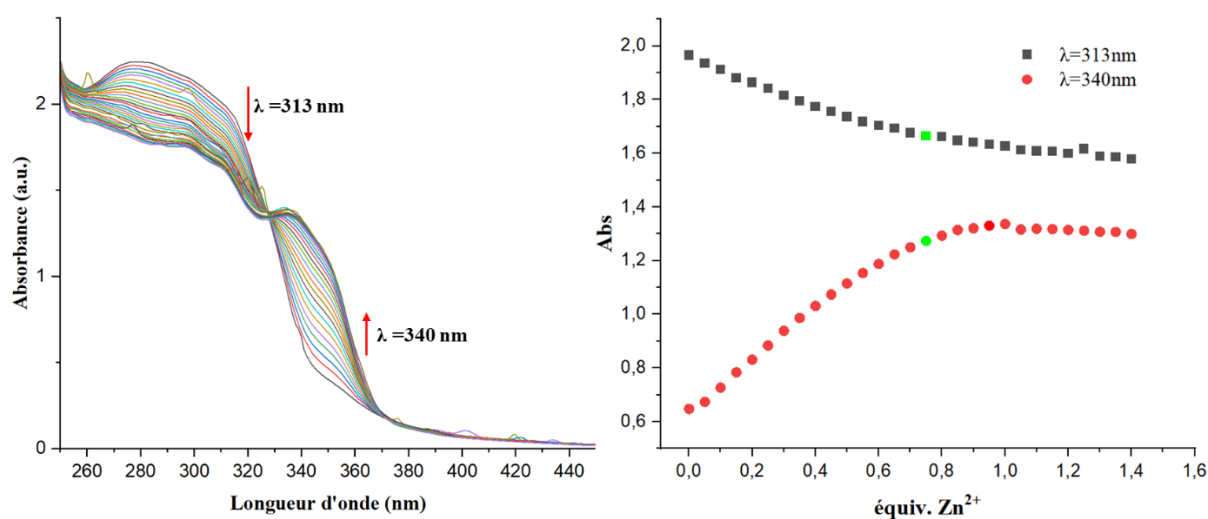


Figure V. 24 : Titration UV du P(MMA₁₄₂-co-FurA₂₂-co-MalpA₁₇)-Mebip ($c = 57 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans ACN/MeOH) par ajout d'aliquots d'une solution de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ ($c = 428 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$) (gauche), évolution de l'absorbance du P(MMA₁₄₂-co-FurA₂₂-co-MalpA₁₇)-Mebip à 313 nm et 340 nm en fonction de l'ajout de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (droite)

La courbe d'évolution des absorbances à 313 nm et 340 nm en fonction du nombre d'équivalents d'ions Zn^{2+} met en évidence l'atteinte d'un plateau vers 0,7 équivalent d'ions Zn^{2+} (**Figure V. 24**, droite). Cette valeur, bien que légèrement supérieure à l'équivalence théorique attendue (0,50), est compatible avec les incertitudes expérimentales.

Ces résultats confirment la présence du ligand Mebip à l'extrémité du copolymère et que celui-ci peut être exploité comme bloc dur pour la construction des architectures triblocs supramoléculaires visées.

IV. Elaboration des TPE triblocs par assemblage supramoléculaires

Après avoir démontré la capacité de complexation individuelle des deux blocs (dur et souple) avec les ions Zn^{2+} , nous avons étudié leur comportement en présence de ce cation. Pour cette étude, le bloc souple central est constitué du polymère téléchélique Mebip-P(CL-co-ant-CC)-Mebip, portant un ligand Mebip à chaque extrémité, tandis que les blocs durs latéraux sont fournis par le copolymère à base de P(MMA-co-FurA-co-MalpA)-Mebip.

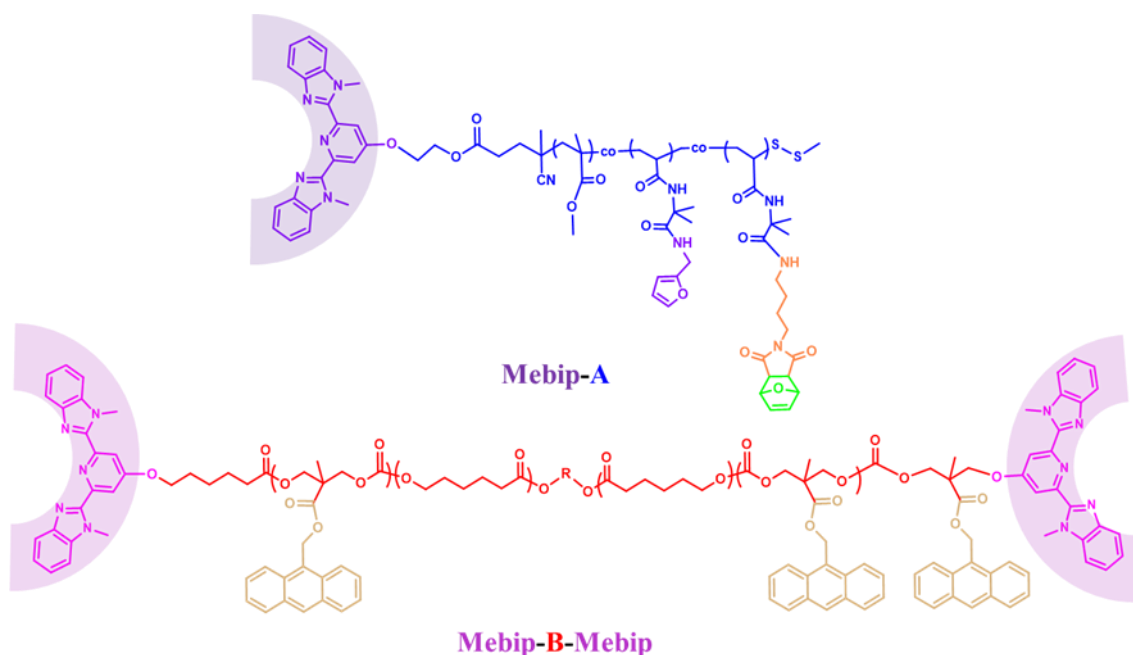


Figure V. 25 : Représentation schématique des deux blocs durs et mou polymères fonctionnalisés par des ligands Mebip

Pour former l'architecture tribloc supramoléculaire, le bloc souple Mebip-P(CL_{123} -co-ant-CC $_{16}$)-Mebip ($M_{n(\text{RMN})}=19\,900\text{ g/mol}$), (1 équiv.), a été mélangé avec le copolymère P(MMA $_{43}$ -co-FurA $_8$ -co-MalpA $_8$)-Mebip, (2 équiv.) ($M_n=10\,000\text{ g/mol}$), utilisé comme bloc dur latéral dans de l'acétonitrile. Ce nouveau bloc dur a été spécifiquement conçu de façon à obtenir, après complexation par Zn^{2+} , une fraction volumique globale d'environ 60/40 entre le bloc souple et les blocs durs, composition favorable à l'obtention de copolymères triblocs présentant un comportement d'élastomère thermoplastique, dans lesquels le bloc souple forme la phase continue et les blocs durs s'organisent en domaines dispersés. Une solution de $\text{Zn}(\text{OTf})_2$ (2 équiv.) a ensuite été ajoutée goutte à goutte au mélange de copolymères, et la solution a été chauffée à 40°C pendant 4h.

Une comparaison des spectres UV enregistrés avant et après l'ajout la solution du sel métallique à la solution polymère (**Figure V. 26**), montrent un décalage de la bande d'absorption caractéristique du ligand, dont le maximum se situe à 313 nm, vers une bande centrée autour de 340 nm, signature typique d'un complexe à de transfert de charge métal-ligand.

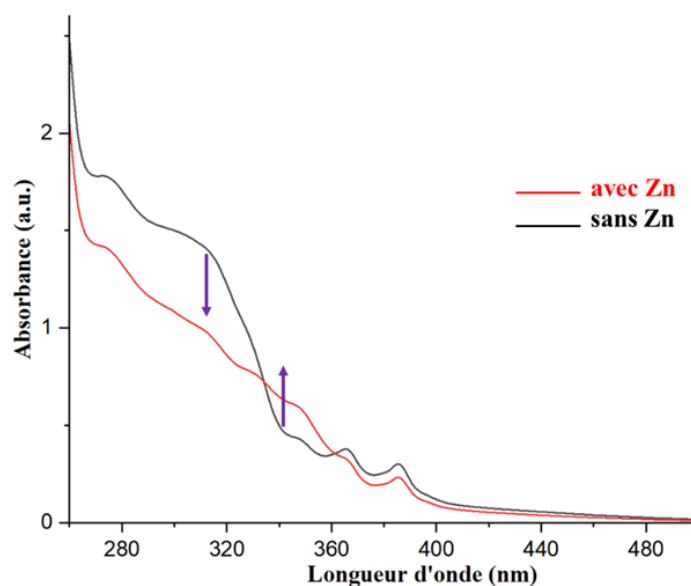


Figure V. 26 : Spectres UV du mélange des copolymères *Mebip-P(CL_{123-co-ant-CC₁₆})-Mebip* et *P(MMA_{43-co-FurA_{8-co-MalpA₈})-Mebip}* dans l'ACN avant et après l'ajout de $Zn(OTf)_2$

Ensuite, le matériau a été analysé par spectroscopie RMN DOSY. La superposition des spectres RMN DOSY du bloc souple seul (en noir), du bloc dur seul (en rouge) et du mélange des deux blocs fonctionnalisés par le Mebip, *Mebip-P(CL_{123-co-ant-CC₁₆})-Mebip* et *(MMA_{43-co-FurA_{8-co-MalpA₈})-Mebip}* complexés par le Zn^{2+} (en vert) est présentée dans la (Figure V. 27).

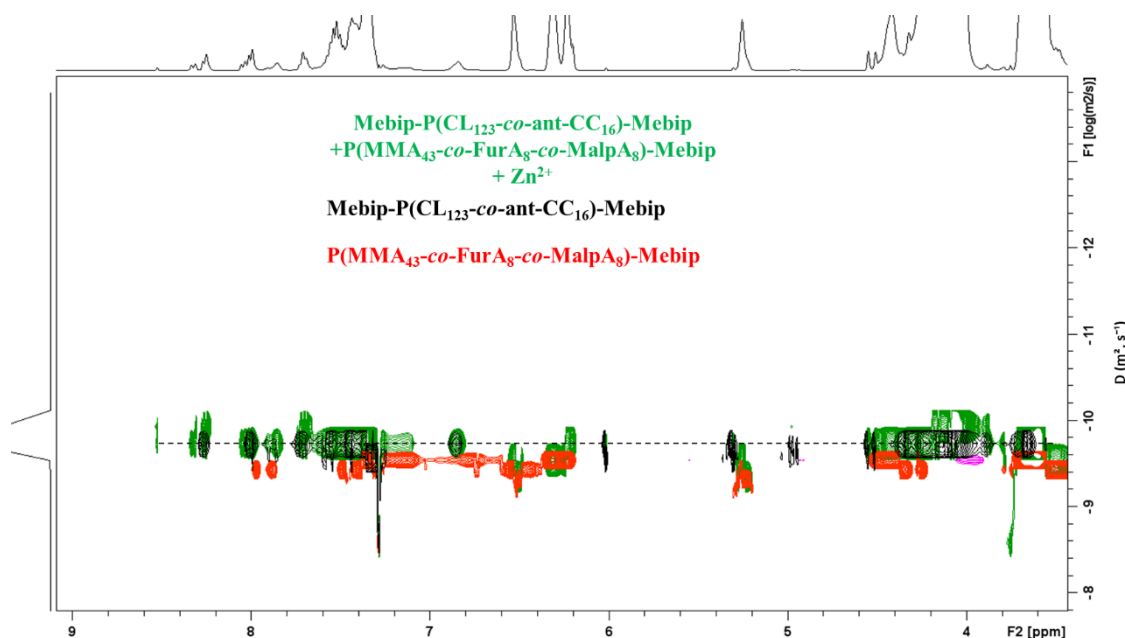


Figure V. 27 : Superposition des spectres RMN DOSY des copolymères *Mebip-P(CL_{123-co-ant-CC₁₆})-Mebip* (noir) et *(MMA_{43-co-FurA_{8-co-MalpA₈})-Mebip}* (rouge) et du mélange des deux avec Zn^{2+}

La spectroscopie RMN DOSY a été utilisée afin d'évaluer la formation d'un éventuel assemblage supramoléculaire entre les deux blocs fonctionnalisés par le Mebip, en présence du métal Zn^{2+} . La superposition des spectres du bloc souple seul *Mebip-P(CL_{123-co-ant-CC₁₆})-Mebip* du bloc dur seul

(MMA₄₃-co-FurA₈-co-MalpA₈)-Mebip et du mélange des deux blocs avec Zn²⁺ met en évidence un ensemble de signaux regroupés sur une même ligne de diffusion dans le spectre du mélange. Ce comportement pourrait indiquer que les deux blocs interagissent de manière cohérente *via* les complexes métalliques, formant un bloc (di A-B ou un tribloc A-B-A) supramoléculaire de plus grande taille. L'absence apparente de signaux résiduels correspondant aux blocs libres suggère également un taux de complexation élevé. Toutefois, ces résultats restent préliminaires et ne permettent pas, à ce stade, de conclure sans ambiguïté à la formation d'un copolymère supramoléculaire. Des analyses complémentaires (SEC, microscopie électronique, DSC, etc.) seront nécessaires pour valider ou non l'architecture envisagée. Par ailleurs, d'autres essais d'assemblage seront entrepris en optimisant le protocole expérimental et plusieurs paramètres clés (stœchiométrie du métal, solvant, concentration, temps de complexation, ordre d'ajout des blocs) afin d'améliorer la sélectivité des structures obtenues. Enfin, des tests mécaniques seront également réalisés afin d'étudier les propriétés mécaniques du matériau.

V. Conclusion

Ce chapitre a permis de mettre en place et d'optimiser différentes stratégies de synthèse et d'ancrage des ligands Mebip aux extrémités des blocs souples Mebip-P(CL-co-Ant-CC)-Mebip et durs P(MMA-co-FurA-co-MalpA)-Mebip. Certaines approches envisagées de fonctionnalisation, notamment la réaction de Mitsunobu (réaction du Mebip-OH avec HO-PCL-OH) ou l'utilisation du dérivé isocyanate Mebip-NCO (avec HO-PCL-OH), se sont révélées peu concluantes. Toutefois, l'activation préalable de fonctions alcools en extrémité du polymère par une réaction de mésylation a permis de lever ces obstacles et d'obtenir un greffage téléchélique, confirmé par spectroscopie RMN ¹H et DOSY.

Concernant le bloc dur à base de PMMA, le ligand Mebip-(CH₂)₃-OH a été introduit, à l'extrémité du copolymère P(MMA-co-VDM)-NHS par estérification. Ensuite, le copolymère P(MMA-co-FurA-co-MalpA)-Mebip a été obtenu par réaction d'ouverture du cycle azlactone par les amines primaires correspondantes. Les structures ont été notamment confirmées par spectroscopies RMN ¹H et DOSY, confirmant la présence du ligand Mebip.

La combinaison de ces résultats établit le greffage téléchélique pour le bloc souple et monofonctionnelle pour le bloc dur, en parfaite cohérence avec l'architecture tribloc ABA envisagée pour les TPE supramoléculaires. Les premiers essais de complexation entre ces blocs fonctionnalisés et le Zn²⁺ comme ion métallique, ont montré des résultats encourageants, tout en mettant en évidence la nécessité d'optimiser encore plusieurs paramètres, tels que les conditions de complexation et les protocoles de purification des triblocs obtenus. Ces travaux posent ainsi les bases indispensables à l'assemblage supramoléculaire des matériaux ciblés et ouvrent la voie à une étude approfondie de leurs propriétés morphologiques et thermomécaniques pour la suite.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail de thèse avait pour principal objectif de développer une nouvelle génération d'élastomères thermoplastiques (TPE) aux propriétés thermomécaniques évolutives et adaptables, en s'appuyant sur la combinaison de blocs polymères réticulables de manière réversible et assemblés par chimie supramoléculaire (complexes métal-ligand). Plus précisément, nous avons cherché à concevoir des architectures triblocs de type ABA associant un bloc rigide à base de poly(méthacrylate de méthyle) fonctionnalisé par des unités furanes et maléimides, réticulables par réaction de Diels-Alder thermoréversible, et un bloc souple à base de la poly(ϵ -caprolactone) fonctionnalisée par des unités anthracène, réticulables par dimérisation photo-induite. L'assemblage de ces blocs *via* des complexes métal-ligand à base du motif 2,6-bis(1'-méthylbenzimidazolyl)pyridine (Mebip) devait permettre d'élaborer des TPE adaptatifs et potentiellement des matériaux à gradient de propriétés, en modulant indépendamment la réticulation de chaque bloc.

Dans un premier temps, des copolymères statistiques à base de méthacrylate de méthyle (MMA), d'unités furanes (FurA) et de maléimides protégés (MalpA) ont été synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT à partir d'une plateforme P(MMA-*co*-VDM) post-fonctionnalisable. L'introduction séquentielle des amines fonctionnelles a permis d'obtenir des terpolymères P(MMA-*co*-FurA-*co*-MalpA), dont les structures ont été confirmées par spectroscopie RMN ^1H . La stratégie de réticulation mise en œuvre par DA, rendue possible après une étape clé de déprotection thermique du groupement maléimide à 135 °C, validée par spectroscopie RMN ^1H et analyse ATG. La réticulation en solution à 55 °C conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel insoluble à température ambiante, alors que la déréliculation (rétro-DA) est obtenue par chauffage à 135 °C. L'augmentation de la Tg de 80 °C à 115 °C après réticulation met en évidence la rigidification du matériau. Ces résultats démontrent que les copolymères P(MMA-*co*-FurA-*co*-MalpA) constituent des blocs durs prometteurs pour des réseaux polymères adaptatifs par stimulus thermique.

Dans un second temps, le travail s'est concentré sur l'élaboration de blocs souples à base de la PCL fonctionnalisée par des unités anthracène. Des copolymères P(CL-*co*-ant-CC) ont été synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) en présence de tétraéthylène glycol comme amorceur et de phosphate de diphényle ou $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ comme catalyseurs. Les essais de copolymérisation « one-pot » ont montré qu'au-delà d'un degré de polymérisation d'environ 80, la réaction perdait en contrôle (mécanismes concurrents de type ACE), nécessitant la mise en place d'une stratégie d'ajouts séquencés pour retrouver une bonne maîtrise de la cinétique et dans le but d'obtenir des copolymères de masses molaires élevées. L'introduction de l'ant-CC s'est révélée être une méthode efficace pour moduler la cristallinité du bloc souple, dès ~13 % molaire d'ant-CC, la PCL passe d'un état semi-cristallin à un état amorphe, rendant la matrice souple plus déformable. La photo-réticulation des unités anthracène sous UV (365 nm) conduit à des films insolubles, avec une augmentation de Tg d'environ 7 °C après réticulation, suivie d'un retour à la valeur initiale après déréliculation. Les mesures de rhéologie

oscillatoire sous séquences d'allumage/extinction de la source UV ont confirmé le caractère photo-induit de la réticulation, la stabilité du réseau en absence d'irradiation et la possibilité d'ajuster progressivement la densité de réticulation (et donc la rigidité) par la durée d'exposition. Les blocs P(CL-co-ant-CC) développés apparaissent ainsi comme des blocs souples photo/thermo-adaptatives intéressantes pour des architectures triblocs.

Enfin, une dernière partie de ce travail a été consacrée à la fonctionnalisation des extrémités des blocs durs et souples par des ligands à base de Mebip et aux premiers essais d'assemblage supramoléculaire. Pour le bloc souple P(CL-co-ant-CC), plusieurs approches de greffage du Mebip ont été testées (réaction de Mitsunobu, dérivé isocyanate Mebip-NCO) mais se sont avérées peu concluantes. La mise en place d'une stratégie d'activation des fonctions alcools terminales par mésylation a permis de lever ces verrous et d'obtenir des macromolécules téléchéliques Mebip-P(CL-co-ant-CC)-Mebip, confirmées par spectroscopie RMN ^1H et DOSY. Du côté du bloc dur, le ligand Mebip-(CH₂)₃-OH a été introduit à l'extrémité de chaînes du copolymère P(MMA-co-VDM)-NHS par estérification, puis les unités VDM ont été fonctionnalisées par les amines FurNH₂ et MalpNH₂ par ouverture des cycles azlactones, conduisant à P(MMA-co-FurA-co-MalpA)-Mebip. Les premières expériences de complexation entre blocs souples téléchéliques et bloc dur monofonctionnel, en présence du cation métallique Zn²⁺, ont fourni des résultats encourageants en faveur de la formation de structures de type tribloc ABA, tout en mettant en évidence la nécessité d'optimiser les conditions de complexation et les protocoles de purification.

L'ensemble de ces résultats constitue un socle solide pour le développement futur de TPE adaptatifs et de matériaux à gradient de propriétés, fondés sur la combinaison de réticulations covalentes réversibles et d'assemblages supramoléculaires Métal/Ligand. Un enjeu central pour la suite sera la maîtrise fine de l'assemblage supramoléculaire. Les premiers essais de complexation devront ainsi être approfondis par une étude systématique de la stœchiométrie, du solvant et de la concentration, afin d'optimiser la formation d'architectures triblocs bien définies et de rapprocher la structure et l'architecture obtenues de celles attendues pour les TPE ciblés. Le tribloc obtenu est en principe propice à la formation de morphologies microphasées (sphères, cylindres, lamelles) qu'il restera à caractériser par microscopie (AFM, TEM) et par WAXS/SAXS dans le cadre de travaux ultérieurs. Sur le plan mécanique, des essais (traction, DMA, cycles de charge/décharge, fatigue) devront également être menées afin d'évaluer la robustesse, la résilience, la recyclabilité de ces matériaux.

Par ailleurs, un tribloc modèle PMMA-PCL-PMMA a été synthétisé par liaison covalente entre un bloc souple PCL et deux blocs durs PMMA (estérification entre un HO-PCL-OH de masse molaire moyenne $M_{n(RMN)} = 8800$ g/mol et un PMMA-COOH de $M_{n(RMN)} = 11\,100$ g/mol), afin de valider la microstructure attendue de notre système. Les caractérisations par AFM ont mis en évidence la formation d'une nanostructuration séparée en phase comparable à celles observée pour un TPE tribloc

commercial de type styrène-isoprène-styrène (SIS 1155, Kraton, copolymère à blocs linéaire avec 40wt% de styrène) (**Schéma C. 1**). Ce résultat constitue une preuve de concept importante : il valide la capacité de l'architecture PMMA-PCL-PMMA à générer des morphologies d'élastomères thermoplastiques similaires à celles des TPE industriels, et renforce ainsi la pertinence du système PMMA/PCL envisagé pour les triblocs supramoléculaires MLC ciblés.

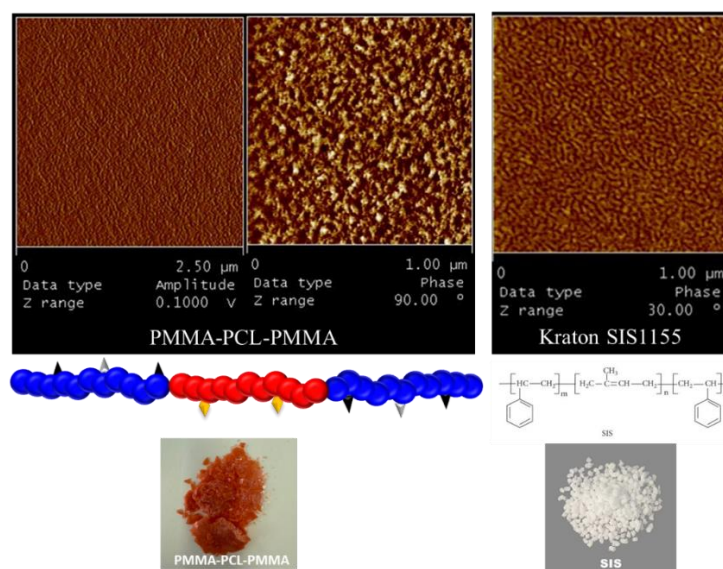


Schéma C. 1 : Images AFM de phase/amplitude du tribloc PMMA-PCL-PMMA et du SIS1155 Kraton

Cette thèse doit être envisagée comme une preuve de concept d'un projet plus large et original, dans lequel les copolymères à blocs ont été, dans un premier temps, assemblés à partir de ligands conduisant essentiellement à des complexes homoleptiques. L'objectif ultime est toutefois de s'orienter vers des assemblages par complexes métal-ligand hétéroleptiques, plus sélectifs et mieux adaptés à la préparation des triblocs. Dans ce cadre, il est envisagé d'utiliser deux dérivés distincts du ligand tridenté 2,6-bis(1'-méthylbenzimidazolyl)pyridine, différant par la nature et la position de substituants introduits sur le motif aromatique. L'introduction, par exemple, de substituants tert-butyle stériquement encombrants devrait favoriser la formation préférentielle de complexes hétéroleptiques, en limitant l'auto-association d'un même ligand autour du même centre métallique (**Schéma C. 2**). Une telle approche permettrait d'éviter la formation de mélanges de complexes A-A ou B-B, et donc de mieux contrôler l'architecture des assemblages supramoléculaires.

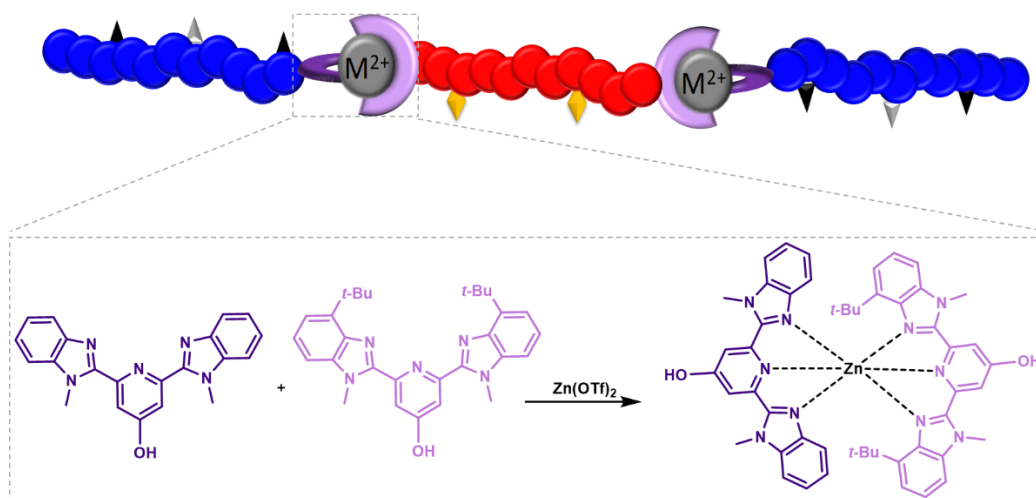


Schéma C. 2 : Stratégies d'assemblage de deux dérivés distincts du ligand Mebip en vue de la formation de complexes métal-ligand hétéroleptiques

Enfin, une perspective particulièrement prometteuse est le développement de matériaux à gradient de propriétés. La possibilité de déclencher la réticulation du bloc souple par irradiation UV localisée, combinée à une réticulation thermique contrôlée du bloc dur, ouvre la voie à l'élaboration de pièces présentant un gradient de rigidité (**Schéma C. 3**). À terme, ces systèmes pourraient être intégrés dans des dispositifs d'élastomères fonctionnels (amortisseurs adaptatifs, actionneurs souples, matériaux de protection ou de fixation temporaires) où la capacité d'ajuster finement, et éventuellement de reconfigurer, les propriétés mécaniques en fonction de l'usage représente un atout majeur.

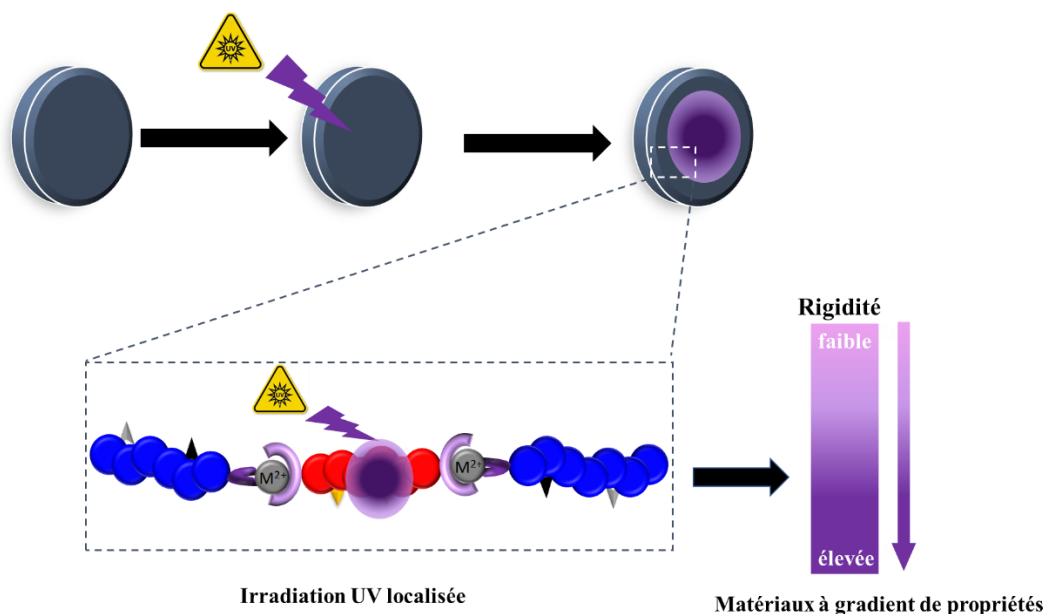


Schéma C. 3 : Stratégie d'irradiation locale du bloc souple en vue de l'obtention de matériaux à gradient de propriétés

Références bibliographiques

- (1) EL-Ghoul, Y.; Alminderej, F. M.; Alsubaie, F. M.; Alrasheed, R.; Almousa, N. H. Recent Advances in Functional Polymer Materials for Energy, Water, and Biomedical Applications: A Review. *Polymers* **2021**, *13* (24), 4327. <https://doi.org/10.3390/polym13244327>.
- (2) *Thermoplastic Elastomers Market Size & Share Report, 2030*. <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/thermoplastic-elastomers-market> (accessed 2025-08-29).
- (3) Legge, N. R. Thermoplastic Elastomers. *Rubber Chem Technol* **1987**, *60* (3), 83–117. <https://doi.org/10.5254/1.3536141>.
- (4) *Elastomères thermoplastiques (EPT) Taille du marché et part de marché Statistiques – 2023*. Global Market Insights Inc. <https://www.gminsights.com/industry-analysis/thermoplastic-elastomers-tpe-market-report> (accessed 2024-08-20).
- (5) Kalfoglou, N. K. Physical Characterization of Isotactic Polypropylene/Ethylene-Propylene Copolymer Blends. *Angew Makromol Chem.* **1985**, *129* (1), 103–119. <https://doi.org/10.1002/apmc.1985.051290109>.
- (6) Tang, X.; Yang, W.; Shan, G.; Xie, B.; Yang, M.; Fu, Q. The β Phase of Isotactic Polypropylene in TPVs Based on PP/EPDM. *J. Macromol. Sci.* **2007**, *46* (5), 841–852. <https://doi.org/10.1080/00222340701388615>.
- (7) Prut, E. v.; Erina, N. a.; Karger-Kocsis, J.; Medintseva, T. i. Effects of Blend Composition and Dynamic Vulcanization on the Morphology and Dynamic Viscoelastic Properties of PP/EPDM Blends. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *109* (2), 1212–1220. <https://doi.org/10.1002/app.28158>.
- (8) Banerjee, S. S.; Bhowmick, A. K. An Effective Strategy to Develop Nanostructured Morphology and Enhanced Physico-Mechanical Properties of PP/EPDM Thermoplastic Elastomers. *J Mater Sci* **2016**, *51* (14), 6722–6734. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9959-7>.
- (9) Abdou-Sabet, S.; Puydak, R. C.; Rader, C. P. Dynamically Vulcanized Thermoplastic Elastomers. *Rubber Chem Technol* **1996**, *69* (3), 476–494. <https://doi.org/10.5254/1.3538382>.
- (10) *Research and Markets: Global Production of Thermoplastic Polyurethane Market (TPU) will Increase by 5.0% CAGR Up Until 2017*. <https://www.businesswire.com/news/home/20130730006152/en/Research-and-Markets-Global-Production-of-Thermoplastic-Polyurethane-Market-TPU-will-Increase-by-5.0-CAGR-Up-Until-2017> (accessed 2024-07-22).
- (11) Schollenberger, C. S.; Dinbergs, K. Thermoplastic Polyurethane Elastomer Molecular Weight-Property Relations. Further Studies. *J. Elastomers Plast.* **1979**, *11* (1), 58–91. <https://doi.org/10.1177/009524437901100104>.
- (12) Bonart, R. Thermoplastic Elastomers. *Polymer* **1979**, *20* (11), 1389–1403. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(79\)90280-5](https://doi.org/10.1016/0032-3861(79)90280-5).
- (13) Geoffrey, H.; Ralph, M. Block Polymers of Monovinyl Aromatic Hydrocarbons and Conjugated Dienes. US3265765A, August 9, 1966. <https://patents.google.com/patent/US3265765A/en> (accessed 2024-07-25).
- (14) Fetters, L. J.; Morton, M. Synthesis and Properties of Block Polymers. I. Poly- α -Methylstyrene-Polyisoprene-Poly- α -Methylstyrene. *Macromolecules* **1969**, *2* (5), 453–458. <https://doi.org/10.1021/ma60011a002>.
- (15) Lee, I.; Bates, F. S. Synthesis, Structure, and Properties of Alternating and Random Poly(Styrene-*b*-Butadiene) Multiblock Copolymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (11), 4529–4539. <https://doi.org/10.1021/ma400479b>.
- (16) Applications of Anionic Polymerization Research; Quirk, R. P., Ed.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 1998; Vol. 696. <https://doi.org/10.1021/bk-1998-0696>.
- (17) Van Dijk, M. A.; Van Den Berg, R. Ordering Phenomena in Thin Block Copolymer Films Studied Using Atomic Force Microscopy. *Macromolecules* **1995**, *28* (20), 6773–6778. <https://doi.org/10.1021/ma00124a011>.
- (18) *US Patent for Polyester amides suitable for injection molding Patent (Patent # 4,129,715 issued December 12, 1978) - Justia Patents Search*. <https://patents.justia.com/patent/4129715> (accessed 2024-07-25).

- (19)US3651014.Pdf.
<https://patentimages.storage.googleapis.com/f6/49/d7/c0ba0c2967f52c/US3651014.pdf> (accessed 2024-07-25).
- (20)Seymour, R. B.; Kauffman, G. B. Elastomers: III. Thermoplastic Elastomers. *J. Chem. Educ.* **1992**, 69 (12), 967. <https://doi.org/10.1021/ed069p967>.
- (21)Wang, W.; Lu, W.; Goodwin, A.; Wang, H.; Yin, P.; Kang, N.-G.; Hong, K.; Mays, J. W. Recent Advances in Thermoplastic Elastomers from Living Polymerizations: Macromolecular Architectures and Supramolecular Chemistry. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, 95, 1–31. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2019.04.002>.
- (22)Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, 13 (6), 1602–1617. <https://doi.org/10.1021/ma60078a047>.
- (23)Orilall, M. C.; Wiesner, U. Block Copolymer Based Composition and Morphology Control in Nanostructured Hybrid Materials for Energy Conversion and Storage: Solar Cells, Batteries, and Fuel Cells. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, 40 (2), 520–535. <https://doi.org/10.1039/C0CS00034E>.
- (24)Feng, H.; Lu, X.; Wang, W.; Kang, N.-G.; Mays, J. W. Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications. *Polymers (Basel)* **2017**, 9 (10), 494. <https://doi.org/10.3390/polym9100494>.
- (25)Matsen, M. W.; Bates, F. S. Unifying Weak- and Strong-Segregation Block Copolymer Theories | Macromolecules. *Macromolecules* **1996**, 24 (4), 1091–1098. <https://doi.org/10.1021/ma951138i>.
- (26)Matsen, M. W.; Thompson, R. B. Equilibrium Behavior of Symmetric ABA Triblock Copolymer Melts. *J. Chem. Phys.* **1999**, 111 (15), 7139–7146. <https://doi.org/10.1063/1.480006>.
- (27)Helfand, E.; Wasserman, Z. R. Block Copolymer Theory. 4. Narrow Interphase Approximation. *Macromolecules* **1976**, 9 (6), 879–888. <https://doi.org/10.1021/ma60054a001>.
- (28)Jackson, N. R.; Wilder, E. A.; White, S. A.; Bukovnik, R.; Spontak, R. J. Modification of a Thermoplastic Elastomer Gel through the Addition of an Endblock-Selective Homopolymer. *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **1999**, 37 (15), 1863–1872. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0488\(19990801\)37:15<1863::AID-POLB10>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0488(19990801)37:15<1863::AID-POLB10>3.0.CO;2-X).
- (29)Espinosa, E.; Charleux, B.; D’Agosto, F.; Boisson, C.; Tripathy, R.; Faust, R.; Soulié-Ziakovic, C. Di- and Triblock Copolymers Based on Polyethylene and Polyisobutene Blocks. Toward New Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2013**, 46 (9), 3417–3424. <https://doi.org/10.1021/ma400488d>.
- (30)Eissa, M. M.; Botros, S. H.; Moustafa, A. F. Effect of Triblock Copolymers on Homogeneity, Mechanical Properties and Swelling Behavior of IIR/SBR Rubber Blends. *Polym. Bull.* **2017**, 74 (2), 393–412. <https://doi.org/10.1007/s00289-016-1720-5>.
- (31)Holden, G. Thermoplastic Elastomers. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*; Kirk-Othmer, Ed.; Wiley, 2002. <https://doi.org/10.1002/0471238961.2008051808151204.a01.pub2>.
- (32)Gregory, G. L.; Sulley, G. S.; Carrodegua, L. P.; Chen, T. T. D.; Santmarti, A.; Terrill, N. J.; Lee, K.-Y.; Williams, C. K. Triblock Polyester Thermoplastic Elastomers with Semi-Aromatic Polymer End Blocks by Ring-Opening Copolymerization. *Chem. Sci.* **2020**, 11 (25), 6567–6581. <https://doi.org/10.1039/D0SC00463D>.
- (33)Holden, G.; Bishop, E. T.; Legge, N. R. Thermoplastic Elastomers. *J. Polym. Sci., Polym. Symp.* **1969**, 26 (1), 37–57. <https://doi.org/10.1002/polc.5070260104>.
- (34)Burns, A. B.; Register, R. A. Mechanical Properties of Star Block Polymer Thermoplastic Elastomers with Glassy and Crystalline End Blocks. *Macromolecules* **2016**, 49 (24), 9521–9530. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02175>.
- (35)Huy, T. A.; Hai, L. H.; Adhikari, R.; Weidisch, R.; Michler, G. H.; Knoll, K. Influence of Interfacial Structure on Morphology and Deformation Behavior of SBS Block Copolymers. *Polymer* **2003**, 44 (4), 1237–1245. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(02\)00630-4](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(02)00630-4).
- (36)Tong, J. D.; Moineau, G.; Leclère, Ph.; Brédas; Lazzaroni, R.; Jérôme, R. Synthesis, Morphology, and Mechanical Properties of Poly(Methyl Methacrylate)-*b*-Poly(*n*-Butyl Acrylate)-*b*-Poly(Methyl Methacrylate) Triblocks. Ligated Anionic Polymerization vs Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2000**, 33 (2), 470–479. <https://doi.org/10.1021/ma990886v>.

- (37) Maji, P.; Naskar, K. Styrenic Block Copolymer-Based Thermoplastic Elastomers in Smart Applications: Advances in Synthesis, Microstructure, and Structure–Property Relationships—A Review. *J. Appl. Polym. Sci.* **2022**, *139* (39), e52942. <https://doi.org/10.1002/app.52942>.
- (38) Mısırlı, M.; Savaskan Yılmaz, S.; Bilgin, A. Synthesis and Characterization of ABA-Type Triblock Copolymers Using Novel Bifunctional PS, PMMA, and PCL Macroinitiators Bearing p-Xylene-Bis(2-Mercaptoethoxy) Core. *Polymers* **2023**, *15* (18), 3813. <https://doi.org/10.3390/polym15183813>.
- (39) Jia, M.; Zhang, D.; de Kort, G. W.; Wilsens, C. H. R. M.; Rastogi, S.; Hadjichristidis, N.; Gnanou, Y.; Feng, X. All-Polycarbonate Thermoplastic Elastomers Based on Triblock Copolymers Derived from Triethylborane-Mediated Sequential Copolymerization of CO₂ with Various Epoxides. *Macromolecules* **2020**, *53* (13), 5297–5307. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c01068>.
- (40) Sha, Y.; Sun, W.; Ding, S.; Ye, P.; Zhang, Y.; Jia, P. Performance-Guided Design of Chemically Recyclable Polymeric Materials: A Case Study on Thermoplastic Elastomers. *ACS Polym. Au* **2025**. <https://doi.org/10.1021/acspolymersau.5c00033>.
- (41) Zhang, Q.; Hua, W.; Ren, Q.; Feng, J. Regulation of Physical Networks and Mechanical Properties of Triblock Thermoplastic Elastomer through Introduction of Midblock Similar Crystalline Polymer with Multiblock Architecture. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7379–7386. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01441>.
- (42) Hadjichristidis, N.; Pitsikalis, M.; Iatrou, H. Synthesis of Block Copolymers. In *Block Copolymers I*; Abetz, V., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer: Berlin, Heidelberg, 2005; Vol. 189, pp 1–124. https://doi.org/10.1007/12_005.
- (43) Avgeropoulos, A.; Dair, B. J.; Hadjichristidis, N.; Thomas, E. L. Tricontinuous Double Gyroid Cubic Phase in Triblock Copolymers of the ABA Type. *Macromolecules* **1997**, *30* (19), 5634–5642. <https://doi.org/10.1021/ma970266z>.
- (44) Ban, H. T.; Kase, T.; Kawabe, M.; Miyazawa, A.; Ishihara, T.; Hagihara, H.; Tsunogae, Y.; Murata, M.; Shiono, T. A New Approach to Styrenic Thermoplastic Elastomers: Synthesis and Characterization of Crystalline Styrene–Butadiene–Styrene Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2006**, *39* (1), 171–176. <https://doi.org/10.1021/ma051576h>.
- (45) Kumar, S.; Shah, P. N.; Kang, B.-G.; Min, J.-K.; Hwang, W. S.; Sung, I. K.; Shah, S. R.; Murthy, C. N.; Ahn, S.; Chang, T.; Lee, J.-S. Facile One-Pot Synthesis of Linear and Radial Block Copolymers of Styrene and Isoprene through a Novel Coupling Agent by Living Anionic Polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2010**, *48* (12), 2636–2641. <https://doi.org/10.1002/pola.24044>.
- (46) Hsieh, H.; Quirk, R. P. *Anionic Polymerization: Principles and Practical Applications*; CRC Press: Boca Raton, 1996. <https://doi.org/10.1201/9780585139401>.
- (47) Yu, J. M.; Dubois, Ph.; Teyssié, Ph.; Jérôme, R. Syndiotactic Poly(Methyl Methacrylate) (sPMMA)–Polybutadiene (PBD)–sPMMA Triblock Copolymers: Synthesis, Morphology, and Mechanical Properties. *Macromolecules* **1996**, *29* (19), 6090–6099. <https://doi.org/10.1021/ma9603950>.
- (48) Schappacher, M.; Fur, N.; Guillaume, S. M. Poly(Methyl Methacrylate)–Poly(Caprolactone) AB and ABA Block Copolymers by Combined Ring-Opening Polymerization and Atom Transfer Radical Polymerization. *Macromolecules* **2007**, *40* (25), 8887–8896. <https://doi.org/10.1021/ma070417q>.
- (49) Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Polymer Engineering Based on Reversible Covalent Chemistry: A Promising Innovative Pathway towards New Materials and New Functionalities. *Progress in Polymer Science* **2018**, *80*, 39–93. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.03.002>.
- (50) Peng, H.-Q.; Zhu, W.; Guo, W.-J.; Li, Q.; Ma, S.; Bucher, C.; Liu, B.; Ji, X.; Huang, F.; Sessler, J. L. Supramolecular Polymers: Recent Advances Based on the Types of Underlying Interactions. *Progress in Polymer Science* **2023**, *137*, 101635. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101635>.
- (51) Pedersen, C. J. *Cyclic polyethers and their complexes with metal salts*. ACS Publications. <https://doi.org/10.1021/ja01002a035>.
- (52) Friese, V. A.; Kurth, D. G. From Coordination Complexes to Coordination Polymers through Self-Assembly. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2009**, *14* (2), 81–93. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2008.11.001>.

- (53) G. Lamers, B. A.; Son, M. H. C. van; Graaf, F. V. de; Berselaar, B. W. L. van den; Waal, B. F. M. de; Komatsu, K.; Sato, H.; Aida, T.; Augusto Berrocal, J.; A. Palmans, A. R.; Vantomme, G.; J. Meskers, S. C.; W. Meijer, E. Tuning the Donor–Acceptor Interactions in Phase-Segregated Block Molecules. *Materials Horizons* **2022**, 9 (1), 294–302. <https://doi.org/10.1039/D1MH01141C>.
- (54) Burattini, S.; Colquhoun, H. M.; Fox, J. D.; Friedmann, D.; Greenland, B. W.; Harris, P. J. F.; Hayes, W.; Mackay, M. E.; Rowan, S. J. A Self-Repairing, Supramolecular Polymer System: Healability as a Consequence of Donor–Acceptor π – π Stacking Interactions. *Chem. Commun.* **2009**, No. 44, 6717. <https://doi.org/10.1039/b910648k>.
- (55) Liu, Y.; Wang, L.; Zhao, L.; Zhang, Y.; Li, Z.-T.; Huang, F. Multiple Hydrogen Bonding Driven Supramolecular Architectures and Their Biomedical Applications. *Chem. Soc. Rev.* **2024**, 53 (3), 1592–1623. <https://doi.org/10.1039/D3CS00705G>.
- (56) Anthamatten, M. Hydrogen Bonding in Supramolecular Polymer Networks: Glasses, Melts, and Elastomers. In *Supramolecular Polymer Networks and Gels*; Seiffert, S., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2015; pp 47–99. https://doi.org/10.1007/978-3-319-15404-6_2.
- (57) Bhaumik, S.; Ntetsikas, K.; Hadjichristidis, N. Noncovalent Supramolecular Diblock Copolymers: Synthesis and Microphase Separation. *Macromolecules* **2020**, 53 (15), 6682–6689. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02326>.
- (58) Gohy, J.-F.; Lohmeijer, B. G. G.; Schubert, U. S. From Supramolecular Block Copolymers to Advanced Nano-Objects. *Chem. - Eur. J.* **2003**, 9 (15), 3472–3479. <https://doi.org/10.1002/chem.200204640>.
- (59) Burnworth, M.; Tang, L.; Kumpfer, J. R.; Duncan, A. J.; Beyer, F. L.; Fiore, G. L.; Rowan, S. J.; Weder, C. Optically Healable Supramolecular Polymers. *Nature* **2011**, 472 (7343), 334–337. <https://doi.org/10.1038/nature09963>.
- (60) Albrecht, L.; Dickmeiss, G.; Weise, C. F.; Rodríguez-Escrich, C.; Jørgensen, K. A. Dienamine-Mediated Inverse-Electron-Demand Hetero-Diels–Alder Reaction by Using an Enantioselective H-Bond-Directing Strategy. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51 (52), 13109–13113. <https://doi.org/10.1002/anie.201207122>.
- (61) Nicolaou, K. C.; Snyder, S. A.; Montagnon, T.; Vassilikogiannakis, G. The Diels–Alder Reaction in Total Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (10), 1668–1698. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020517\)41:10<1668::AID-ANIE1668>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020517)41:10<1668::AID-ANIE1668>3.0.CO;2-Z).
- (62) Zou, W.; Dong, J.; Luo, Y.; Zhao, Q.; Xie, T. Dynamic Covalent Polymer Networks: From Old Chemistry to Modern Day Innovations. *Adv. Mater.* **2017**, 29 (14), 1606100. <https://doi.org/10.1002/adma.201606100>.
- (63) Trovatti, E.; Lacerda, T. M.; Carvalho, A. J. F.; Gandini, A. Recycling Tires? Reversible Crosslinking of Poly(Butadiene). *Adv. Mater.* **2015**, 27 (13), 2242–2245. <https://doi.org/10.1002/adma.201405801>.
- (64) Laquière, A.; Barrau, S.; Fournier, D.; Stoclet, G.; Woisel, P.; Lefebvre, J.-M. Thermally Reversible Crosslinked Copolymers: Solution and Bulk Behavior. *Polymer* **2017**, 117, 342–353. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2017.04.042>.
- (65) Jones, J. R.; Liotta, C. L.; Collard, D. M.; Schiraldi, D. A. Cross-Linking and Modification of Poly(Ethylene Terephthalate-Co-2,6-Anthracenedicarboxylate) by Diels–Alder Reactions with Maleimides. *Macromolecules* **1999**, 32 (18), 5786–5792. <https://doi.org/10.1021/ma990638z>.
- (66) Zdvizhkov, A. T.; Smogorzewskis, K.; van Duin, M.; Picchioni, F. Recyclability of Photoinduced Cross-Linked EPM Rubber with Anthracene-Grafted Groups: Problems and Their Solutions. *ACS Omega* **2020**, 5 (47), 30454–30460. <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04009>.
- (67) Fang, Y.; Du, X.; Du, Z.; Wang, H.; Cheng, X. Light- and Heat-Triggered Polyurethane Based on Dihydroxyl Anthracene Derivatives for Self-Healing Applications. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (17), 8010–8017. <https://doi.org/10.1039/C7TA00871F>.
- (68) Liu, J.; Lou, X.; Schotman, M. J. G.; Marín San Román, P. P.; Sijbesma, R. P. Photo-Crosslinked Coumarin-Containing Bis-Urea Amphiphile Hydrogels. *Gels* **2022**, 8 (10), 615. <https://doi.org/10.3390/gels8100615>.
- (69) Oya, N.; Sukarsaatmadja, P.; Ishida, K.; Yoshie, N. Photoinduced Mendable Network Polymer from Poly(Butylene Adipate) End-Functionalized with Cinnamoyl Groups. *Polym J* **2012**, 44 (7), 724–729. <https://doi.org/10.1038/pj.2012.18>.

- (70) Imbernon, L.; Oikonomou, E. K.; Norvez, S.; Leibler, L. Chemically Crosslinked yet Reprocessable Epoxidized Natural Rubber via Thermo-Activated Disulfide Rearrangements. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (23), 4271–4278. <https://doi.org/10.1039/C5PY00459D>.
- (71) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **2011**, *334* (6058), 965–968. <https://doi.org/10.1126/science.1212648>.
- (72) Billiet, S.; De Bruycker, K.; Driessen, F.; Goossens, H.; Van Speybroeck, V.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Triazolinediones Enable Ultrafast and Reversible Click Chemistry for the Design of Dynamic Polymer Systems. *Nature Chem* **2014**, *6* (9), 815–821. <https://doi.org/10.1038/nchem.2023>.
- (73) Applications. Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/matieres-thermoplastiques-monographies-42147210/polymethacrylate-de-methyle-pmma-am3350/applications-am3350v2niv10004.html> (accessed 2024-08-08).
- (74) PMMA - Polyméthyl - Méthacrylate | Solutions in Plastics. <https://solutions-in-plastics.info/fr/info-produits/plastiques-transparents/pmma-polymethyl-methacrylate/> (accessed 2024-08-08).
- (75) Ali, U.; Karim, K. J. Bt. A.; Buang, N. A. A Review of the Properties and Applications of Poly (Methyl Methacrylate) (PMMA). *Polym Rev.* **2015**, *55* (4), 678–705. <https://doi.org/10.1080/15583724.2015.1031377>.
- (76) Fleischmann, C.; Anastasaki, A.; Gutekunst, W. R.; McGrath, A. J.; Hustad, P. D.; Clark, P. G.; Laitar, D. S.; Hawker, C. J. Direct Access to Functional (Meth)Acrylate Copolymers through Transesterification with Lithium Alkoxides. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55* (9), 1566–1574. <https://doi.org/10.1002/pola.28524>.
- (77) P. Easterling, C.; Kubo, T.; M. Orr, Z.; E. Fanucci, G.; S. Sumerlin, B. Synthetic Upcycling of Polyacrylates through Organocatalyzed Post-Polymerization Modification. *Chemical Science* **2017**, *8* (11), 7705–7709. <https://doi.org/10.1039/C7SC02574B>.
- (78) Yoshida, K.; Yamamoto, T.; Tajima, K.; Isono, T.; Satoh, T. Installing a Functional Group into the Inactive ω -Chain End of PMMA and PS-*b*-PMMA by Terminal-Selective Transesterification. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (24), 3390–3398. <https://doi.org/10.1039/C9PY00315K>.
- (79) Van Guyse, J. F. R.; Bernhard, Y.; Podevyn, A.; Hoogenboom, R. Non-Activated Esters as Reactive Handles in Direct Post-Polymerization Modification. *Angewandte Chemie* **2023**, *135* (40), e202303841. <https://doi.org/10.1002/ange.202303841>.
- (80) Ogura, Y.; Terashima, T.; Sawamoto, M. Terminal-Selective Transesterification of Chlorine-Capped Poly(Methyl Methacrylate)s: A Modular Approach to Telechelic and Pinpoint-Functionalized Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (15), 5012–5015. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b01239>.
- (81) Hanlon, A. M.; Martin, I.; Bright, E. R.; Chouinard, J.; Rodriguez, K. J.; Patenotte, G. E.; Berda, E. B. Exploring Structural Effects in Single-Chain “Folding” Mediated by Intramolecular Thermal Diels–Alder Chemistry. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (34), 5120–5128. <https://doi.org/10.1039/C7PY00320J>.
- (82) Li, Y.; Guo, H. Crosslinked Poly(Methyl Methacrylate) with Perfluorocyclobutyl Aryl Ether Moiety as Crosslinking Unit: Thermally Stable Polymer with High Glass Transition Temperature. *RSC Adv.* **2020**, *10* (4), 1981–1988. <https://doi.org/10.1039/C9RA10166G>.
- (83) Natta, F. J. van; Hill, J. W.; Carothers, W. H. Studies of Polymerization and Ring Formation. XXIII.1 ϵ -Caprolactone and Its Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **1934**, *56* (2), 455–457. <https://doi.org/10.1021/ja01317a053>.
- (84) Mahapatro, A.; Kumar, A.; Gross, R. A. Mild, Solvent-Free Omega-Hydroxy Acid Polycondensations Catalyzed by Candida Antarctica Lipase B. *Biomacromolecules* **2004**, *5* (1), 62–68. <https://doi.org/10.1021/bm0342382>.
- (85) Labet, M.; Thielemans, W. Synthesis of Polycaprolactone: A Review. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38* (12), 3484–3504. <https://doi.org/10.1039/B820162P>.
- (86) Duda, A.; Penczek, S.; Dubois, P.; Mecerreyes, D.; Jérôme, R. Oligomerization and Copolymerization of γ -Butyrolactone — a Monomer Known as Unable to Homopolymerize, 1. Copolymerization with ϵ -Caprolactone. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197* (4), 1273–1283. <https://doi.org/10.1002/macp.1996.021970408>.

- (87) Kricheldorf, H. R.; Stricker, A. Polymers of Carbonic Acid, 28. SnOct₂-Initiated Polymerizations of Trimethylene Carbonate (TMC, 1,3-Dioxanone-2). *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *201* (17), 2557–2565. [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20001101\)201:17<2557::AID-MACP2557>3.0.CO;2-F](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20001101)201:17<2557::AID-MACP2557>3.0.CO;2-F).
- (88) Möller, M.; Känge, R.; Hedrick, J. L. Sn(OTf)₂ and Sc(OTf)₃: Efficient and Versatile Catalysts for the Controlled Polymerization of Lactones. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38* (11), 2067–2074. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(20000601\)38:11<2067::AID-POLA150>3.0.CO;2-1](https://doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(20000601)38:11<2067::AID-POLA150>3.0.CO;2-1).
- (89) Guerry, A. Copolymères à base de polycaprolactones greffées par des chitooligosaccharides : vers des nanogels bioactifs et biostimulables. phdthesis, Université de Grenoble, 2012. <https://theses.hal.science/tel-00848249> (accessed 2025-03-16).
- (90) Dove, A. P. Organic Catalysis for Ring-Opening Polymerization. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (12), 1409–1412. <https://doi.org/10.1021/mz3005956>.
- (91) Makiguchi, K.; Satoh, T.; Kakuchi, T. Diphenyl Phosphate as an Efficient Cationic Organocatalyst for Controlled/Living Ring-Opening Polymerization of δ -Valerolactone and ϵ -Caprolactone. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 1999–2005. <https://doi.org/10.1021/ma200043x>.
- (92) Munzeiwa, W. A.; Omondi, B. O.; Nyamori, V. O. A Perspective into Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone and Lactides: Effect of, Ligand, Catalyst Structure and System Dynamics, on Catalytic Activity and Polymer Properties. *Polym. Bull.* **2024**, *81* (11), 9419–9464. <https://doi.org/10.1007/s00289-024-05149-5>.
- (93) Stridsberg, K. M.; Ryner, M.; Albertsson, A.-C. Controlled Ring-Opening Polymerization: Polymers with Designed Macromolecular Architecture. In *Degradable Aliphatic Polyesters*; Abe, A., Albertsson, A.-C., Cantow, H.-J., Dušek, K., Edwards, S., Höcker, H., Joanny, J.-F., Kausch, H.-H., Lee, K.-S., McGrath, J. E., Monnerie, L., Stupp, S. I., Suter, U. W., Wegner, G., Young, R. J., Series Eds.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2002; Vol. 157, pp 41–65. https://doi.org/10.1007/3-540-45734-8_2.
- (94) Kricheldorf, H. R.; Dunsing, R. Polylactones, 8. Mechanism of the Cationic Polymerization of L,L-Dilactide. *Makromol. Chem.* **1986**, *187* (7), 1611–1625. <https://doi.org/10.1002/macp.1986.021870706>.
- (95) Khanna, A.; Sudha, Y. S.; Pillai, S.; Rath, S. S. Molecular Modeling Studies of Poly Lactic Acid Initiation Mechanisms. *J Mol Model* **2008**, *14* (5), 367–374. <https://doi.org/10.1007/s00894-008-0278-z>.
- (96) Kaluzynski, K.; Pretula, J.; Lewinski, P.; Kaźmierski, S.; Penczek, S. Catalysis in Polymerization of Cyclic Esters. Catalyst and Initiator in One Molecule. Polymerization of ϵ -Caprolactone. *J. Catal.* **2020**, *392*, 97–107. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.09.026>.
- (97) Duda, A. Polymerization of ϵ -Caprolactone Initiated by Aluminum Isopropoxide Carried Out in the Presence of Alcohols and Diols. Kinetics and Mechanism. *Macromolecules* **1996**, *29* (5), 1399–1406. <https://doi.org/10.1021/ma951442b>.
- (98) Washington, K. E.; Kularatne, R. N.; Karmegam, V.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. Recent Advances in Aliphatic Polyesters for Drug Delivery Applications. *WIREs Nanomed. Nanobi.* **2017**, *9* (4), e1446. <https://doi.org/10.1002/wnan.1446>.
- (99) Coudane, J.; Nottelet, B.; Mouton, J.; Garric, X.; Van Den Berghe, H. Poly(ϵ -Caprolactone)-Based Graft Copolymers: Synthesis Methods and Applications in the Biomedical Field: A Review. *Molecules* **2022**, *27* (21), 7339. <https://doi.org/10.3390/molecules27217339>.
- (100) Wang, G.; Shi, Y.; Fu, Z.; Yang, W.; Huang, Q.; Zhang, Y. Controlled Synthesis of Poly(ϵ -Caprolactone)-Graft-Polystyrene by Atom Transfer Radical Polymerization with Poly(ϵ -Caprolactone-Co- α -Bromo- ϵ -Caprolactone) Copolymer as Macroinitiator. *Polymer* **2005**, *46* (23), 10601–10606. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.06.105>.
- (101) Massoumi, B.; Abdollahi, M.; Fathi, M.; Entezami, A. A.; Hamidi, S. Synthesis of Novel Thermoresponsive Micelles by Graft Copolymerization of N-Isopropylacrylamide on Poly(ϵ -Caprolactone-Co- α -Bromo- ϵ -Caprolactone) as Macroinitiator via ATRP. *J Polym Res* **2013**, *20* (2), 47. <https://doi.org/10.1007/s10965-012-0047-7>.
- (102) Yao, K.; Wang, J.; Zhang, W.; Lee, J. S.; Wang, C.; Chu, F.; He, X.; Tang, C. Degradable Rosin-Ester-Caprolactone Graft Copolymers. *Biomacromolecules* **2011**, *12* (6), 2171–2177. <https://doi.org/10.1021/bm200460u>.

- (103) Habnoui, S. E.; Darcos, V.; Coudane, J. Synthesis and Ring Opening Polymerization of a New Functional Lactone, α -Iodo- ϵ -Caprolactone: A Novel Route to Functionalized Aliphatic Polyesters. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30 (3), 165–169. <https://doi.org/10.1002/marc.200800596>.
- (104) Su, R.-J.; Yang, H.-W.; Leu, Y.-L.; Hua, M.-Y.; Lee, R.-S. Synthesis and Characterization of Amphiphilic Functional Polyesters by Ring-Opening Polymerization and Click Reaction. *React. Funct. Polym.* **2012**, 72 (1), 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.08.008>.
- (105) Li, H.; Debuigne, A.; Jérôme, R.; Lecomte, P. Synthesis of Macrocyclic Poly(ϵ -Caprolactone) by Intramolecular Cross-Linking of Unsaturated End Groups of Chains Precyclic by the Initiation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45 (14), 2264–2267. <https://doi.org/10.1002/anie.200503961>.
- (106) Mecerreyes, D.; Humes, J.; Miller, R. D.; Hedrick, J. L.; Detrembleur, C.; Lecomte, P.; Jérôme, R.; San Roman, J. First Example of an Unsymmetrical Difunctional Monomer Polymerizable by Two Living/Controlled Methods. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, 21 (11), 779–784. [https://doi.org/10.1002/1521-3927\(20000701\)21:11<779::AID-MARC779>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/1521-3927(20000701)21:11<779::AID-MARC779>3.0.CO;2-X).
- (107) Wu, J.; Ding, C.; Xing, D.; Zhang, Z.; Huang, X.; Zhu, X.; Pan, X.; Zhu, J. The Functionalization of Poly(ϵ -Caprolactone) as a Versatile Platform Using ϵ -(α -Phenylseleno) Caprolactone as a Monomer. *Polym. Chem.* **2019**, 10 (28), 3851–3858. <https://doi.org/10.1039/C9PY00467J>.
- (108) Mu, Z.; Pei, L.; Cao, D.; Guo, J.; Wei, N.; Yang, L.; Hu, B. The Highly Cross-Linked Poly(ϵ -Caprolactone) as Biodegradable Implants for Prostate Cancer Treatment-Part I: Synthesis and in Vivo Degradation. *Polymer Degradation and Stability* **2020**, 180, 109307. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2020.109307>.
- (109) Ritaine, S. Élaboration de matériaux supramoléculaires à base de Pillar[N]arènes, en réponse aux enjeux environnementaux. phdthesis, Université de Lille ; Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2023. <https://theses.hal.science/tel-04400182> (accessed 2025-07-25).
- (110) Odnoroh, M.; Ivanchenko, O.; Fleury, G.; Guerre, M.; Destarac, M. New Generation of Thermoplastic Elastomers from Narrowly Dispersed All-(Meth)Acrylic ABA Triblock Copolymers Made by RAFT. *Macromolecules* **2024**, 57 (20), 9565–9575. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.4c01233>.
- (111) Sánchez, A.; Pedroso, E.; Grandas, A. Maleimide-Dimethylfuran Exo Adducts: Effective Maleimide Protection in the Synthesis of Oligonucleotide Conjugates. *Org. Lett.* **2011**, 13 (16), 4364–4367. <https://doi.org/10.1021/ol201690b>.
- (112) Yang, P.; Mykhaylyk, O. O.; Jones, E. R.; Armes, S. P. RAFT Dispersion Alternating Copolymerization of Styrene with N-Phenylmaleimide: Morphology Control and Application as an Aqueous Foam Stabilizer. *Macromolecules* **2016**, 49 (18), 6731–6742. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01563>.
- (113) Ji, Y.; Zhang, L.; Gu, X.; Zhang, W.; Zhou, N.; Zhang, Z.; Zhu, X. Sequence-Controlled Polymers with Furan-Protected Maleimide as a Latent Monomer. *Angewandte Chemie International Edition* **2017**, 56 (9), 2328–2333. <https://doi.org/10.1002/anie.201610305>.
- (114) Suzuki, Y.; Mishima, R.; Matsumoto, A. Bulk Polymerization Kinetics of Methyl Methacrylate at Broad Temperature Range Investigated by Differential Scanning Calorimetry. *International Journal of Chemical Kinetics* **2022**, 54 (6), 361–370. <https://doi.org/10.1002/kin.21564>.
- (115) Ajayaghosh, A.; Francis, R. A Xanthate-Derived Photoinitiator That Recognizes and Controls the Free Radical Polymerization Pathways of Methyl Methacrylate and Styrene. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121 (28), 6599–6606. <https://doi.org/10.1021/ja983239c>.
- (116) Yoshida, E. Photo-Living Radical Polymerization of Methyl Methacrylate Using Alkoxyamine as an Initiator. *Colloid Polym Sci* **2010**, 288 (1), 7–13. <https://doi.org/10.1007/s00396-009-2113-1>.
- (117) Ho, H. T.; Levere, M. E.; Pascual, S.; Montembault, V.; Casse, N.; Caruso, A.; Fontaine, L. Thermoresponsive Block Copolymers Containing Reactive Azlactone Groups and Their Bioconjugation with Lysozyme. *Polym. Chem.* **2013**, 4 (3), 675–685. <https://doi.org/10.1039/C2PY20714A>.
- (118) E. Buck, M.; M. Lynn, D. Azlactone -Functionalized Polymers as Reactive Platforms for the Design of Advanced Materials: Progress in the Last Ten Years. *Polymer Chemistry* **2012**, 3 (1), 66–80. <https://doi.org/10.1039/C1PY00314C>.
- (119) Levere, M. E.; Ho, H. T.; Pascual, S.; Fontaine, L. Stable Azlactone-Functionalized Nanoparticles Prepared from Thermoresponsive Copolymers Synthesized by RAFT Polymerization. *Polym. Chem.* **2011**, 2 (12), 2878–2887. <https://doi.org/10.1039/C1PY00320H>.

- (120) Lokitz, B. S.; Messman, J. M.; Hinestrosa, J. P.; Alonzo, J.; Verduzco, R.; Brown, R. H.; Osa, M.; Ankner, J. F.; Kilbey, S. M. I. Dilute Solution Properties and Surface Attachment of RAFT Polymerized 2-Vinyl-4,4-Dimethyl Azlactone (VDMA). *Macromolecules* **2009**, 42 (22), 9018–9026. <https://doi.org/10.1021/ma9015399>.
- (121) Roth, P. J.; Kessler, D.; Zentel, R.; Theato, P. A Method for Obtaining Defined End Groups of Polymethacrylates Prepared by the RAFT Process during Aminolysis. *Macromolecules* **2008**, 41 (22), 8316–8319. <https://doi.org/10.1021/ma801869z>.
- (122) Willocq, B.; Khelifa, F.; Brancart, J.; Assche, G. V.; Dubois, P.; Raquez, J.-M. One-Component Diels–Alder Based Polyurethanes: A Unique Way to Self-Heal. *RSC Adv.* **2017**, 7 (76), 48047–48053. <https://doi.org/10.1039/C7RA09898G>.
- (123) Wu, F.; Musa, O. M. Vegetable Oil–Maleic Anhydride and Maleimide Derivatives: Syntheses and Properties. In *Handbook of Maleic Anhydride Based Materials: Syntheses, Properties and Applications*; Musa, O. M., Ed.; Springer International Publishing: Cham, 2016; pp 151–208. https://doi.org/10.1007/978-3-319-29454-4_3.
- (124) Christen, M.-O.; Vercesi, F. Polycaprolactone: How a Well-Known and Futuristic Polymer Has Become an Innovative Collagen-Stimulator in Esthetics. *Clin Cosmet Investig Dermatol* **2020**, 13, 31–48. <https://doi.org/10.2147/CCID.S229054>.
- (125) Cui, D.; Tang, T.; Bi, W.; Cheng, J.; Chen, W.; Huang, B. Ring-Opening Polymerization and Block Copolymerization of L-Lactide with Divalent Samarocene Complex. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, 41 (17), 2667–2675. <https://doi.org/10.1002/pola.10814>.
- (126) Oshimura, M.; Takasu, A.; Nagata, K. Controlled Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone Using Polymer-Supported Scandium Trifluoromethanesulfonate in Organic Solvent and Ionic Liquids. *Macromolecules* **2009**, 42 (8), 3086–3091. <https://doi.org/10.1021/ma802870n>.
- (127) Sutar, A. K.; Maharana, T.; Dutta, S.; Chen, C.-T.; Lin, C.-C. Ring-Opening Polymerization by Lithium Catalysts: An Overview. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, 39 (5), 1724–1746. <https://doi.org/10.1039/B912806A>.
- (128) Loeker, F. C.; Duxbury, C. J.; Kumar, R.; Gao, W.; Gross, R. A.; Howdle, S. M. Enzyme-Catalyzed Ring-Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone in Supercritical Carbon Dioxide. *Macromolecules* **2004**, 37 (7), 2450–2453. <https://doi.org/10.1021/ma0349884>.
- (129) Couffin, A. Catalyse Organique de Polymérisation d'hétérocycles: Préparation de (Co)Polymères Biodégradables d'architectures Variées. phd, Université de Toulouse, Université Toulouse III - Paul Sabatier, 2013. <http://thesesups.ups-tlse.fr/2159/> (accessed 2025-09-18).
- (130) Tokar, R.; Kubisa, P.; Penczek, S.; Dworak, A. Cationic Polymerization of Glycidol: Coexistence of the Activated Monomer and Active Chain End Mechanism. *Macromolecules* **1994**, 27 (2), 320–322. <https://doi.org/10.1021/ma00080a002>.
- (131) Penczek, S.; Kubisa, P.; Szymański, R. Activated Monomer Propagation in Cationic Polymerizations. *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia* **1986**, 3 (1), 203–220. <https://doi.org/10.1002/masy.19860030116>.
- (132) Kayser, F. Ingénierie Macromoléculaire Par ROP Organocatalysée : Application à l'étude de La Nanostructuration de Nouveaux Copolymères à Blocs Biodégradables. These de doctorat, Toulouse 3, 2017. <https://theses.fr/2017TOU30105> (accessed 2025-07-31).
- (133) Delcroix, D. Catalyse organique de polymérisation d'hétérocycles: application à la synthèse de modifiants polymères biodégradables. Thèse de doctorat, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, 1969-2024, France, 2011.
- (134) Mezzasalma, L. A Nature “Copy-Paste” Approach for an Efficient Metal-Free Polymerization Route. Theses, Université de Bordeaux; Université de Mons (Belgique), 2019. <https://theses.hal.science/tel-02918146> (accessed 2025-11-20).
- (135) Tan, E. W. P.; Hedrick, J. L.; Arrechea, P. L.; Erdmann, T.; Kiyek, V.; Lottier, S.; Yang, Y. Y.; Park, N. H. Overcoming Barriers in Polycarbonate Synthesis: A Streamlined Approach for the Synthesis of Cyclic Carbonate Monomers. *Macromolecules* **2021**. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02880>.
- (136) Dag, A.; Aydin, M.; Durmaz, H.; Hizal, G.; Tunca, U. Various Polycarbonate Graft Copolymers via Diels–Alder Click Reaction. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, 50 (21), 4476–4483. <https://doi.org/10.1002/pola.26254>.

- (137) Altintas, O.; Hizal, G.; Tunca, U. Synthesis of an ABCD 4-Miktoarm Star Quaterpolymer Through a Diels-Alder Click Reaction. *Designed Monomers and Polymers* **2009**, *12* (1), 83–98. <https://doi.org/10.1163/156855508X391158>.
- (138) Arbaoui, A.; Redshaw, C. Metal Catalysts for ϵ -Caprolactone Polymerisation. *Polym. Chem.* **2010**, *1* (6), 801–826. <https://doi.org/10.1039/B9PY00334G>.
- (139) Pérez, Y.; Hierro, I. del; Zazo, L.; Fernández-Galán, R.; Fajardo, M. The Catalytic Performance of Metal Complexes Immobilized on SBA-15 in the Ring Opening Polymerization of ϵ -Caprolactone with Different Metals (Ti, Al, Zn and Mg) and Immobilization Procedures. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (9), 4088–4101. <https://doi.org/10.1039/C4DT03385J>.
- (140) von Schenck, H.; Ryner, M.; Albertsson, A.-C.; Svensson, M. Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides with Sn(IV) and Al(III) Initiators. *Macromolecules* **2002**, *35* (5), 1556–1562. <https://doi.org/10.1021/ma011653i>.
- (141) Qayouh, H. Copolymères diblocs amphiphiles et thermostimulables : synthèse contrôlée et étude préliminaire de leur auto-organisation. thesis, Université de Lorraine, 2013. <https://theses.fr/2013LORR0230> (accessed 2025-09-18).
- (142) Clennan, E. L. Aromatic Endoperoxides. *Photochemistry and Photobiology* **2023**, *99* (2), 204–220. <https://doi.org/10.1111/php.13674>.
- (143) Terazzi, E.; Torelli, S.; Bernardinelli, G.; Rivera, J.-P.; Bénech, J.-M.; Bourgogne, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Imbert, D.; Bünzli, J.-C. G.; Pinto, A.; Jeannerat, D.; Piguet, C. Molecular Control of Macroscopic Cubic, Columnar, and Lamellar Organizations in Luminescent Lanthanide-Containing Thermotropic Liquid Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (3), 888–903. <https://doi.org/10.1021/ja0446101>.
- (144) Froidevaux, P.; Harrowfield, J. M.; Sobolev, A. N. Calixarenes as Scaffolds: Introduction of Tridentate Rare Earth Metal Binding Units into Calix[4]Arene. *Inorg. Chem.* **2000**, *39* (21), 4678–4687. <https://doi.org/10.1021/ic000353z>.
- (145) Hohl, D. K.; Balog, S.; Cappelletti, C.; Karasu, F.; Weder, C. Crystallizable Supramolecular Polymers: Binding Motif and Processing Matter. *Macromolecules* **2020**, *53* (20), 9086–9096. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c00868>.
- (146) But, T. Y. S.; Toy, P. H. The Mitsunobu Reaction: Origin, Mechanism, Improvements, and Applications. *Chem Asian J* **2007**, *2* (11), 1340–1355. <https://doi.org/10.1002/asia.200700182>.
- (147) Humphries, P. S.; Do, Q.-Q. T.; Wilhite, D. M. ADDP and PS-PPh₃: An Efficient Mitsunobu Protocol for the Preparation of Pyridine Ether PPAR Agonists. *Beilstein J Org Chem* **2006**, *2*, 21. <https://doi.org/10.1186/1860-5397-2-21>.
- (148) Alishiri, M.; Shojaei, A.; Abdekhoodaie, M. J.; Yeganeh, H. Synthesis and Characterization of Biodegradable Acrylated Polyurethane Based on Poly(ϵ -Caprolactone) and 1,6-Hexamethylene Diisocyanate. *Materials Science and Engineering: C* **2014**, *42*, 763–773. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2014.05.056>.
- (149) Mareliati, M.; Tadiello, L.; Guerra, S.; Giannini, L.; Schrettl, S.; Weder, C. Metal–Ligand Complexes as Dynamic Sacrificial Bonds in Elastic Polymers. *Macromolecules* **2022**, *55* (12), 5164–5175. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c00752>.

Synthèse et caractérisation d'une nouvelle génération d'élastomères thermoplastiques aux propriétés mécaniques adaptatives et contrôlées

Résumé

Ce travail de thèse s'inscrit dans le développement d'élastomères thermoplastiques (TPE) de nouvelle génération aux propriétés thermomécaniques contrôlables, évolutives et potentiellement à gradient de propriétés. L'approche repose sur la combinaison de blocs polymères réticulables de manière covalente réversible et leur assemblage supramoléculaire *via* des complexes métal-ligand à base de 2,6-bis(1'-méthylbenzimidazolyl)pyridine (Mebip), en vue d'élaborer des architectures triblocs de type ABA associant un bloc dur et un bloc souple stimulables indépendamment. Des copolymères P(MMA-co-FurA-co-MalpA) ont d'abord été synthétisés par polymérisation RAFT et fonctionnalisés par des unités furanes et maléimides, permettant une réticulation thermoréversible de type Diels-Alder : la réticulation à 55 °C conduit à un réseau insoluble, tandis que la déréticulation est réalisée à 135 °C. En parallèle, des blocs souples P(CL-co-ant-CC) ont été préparés par polymérisation par ouverture de cycle. L'introduction d'unités anthracène permet une photo-réticulation réversible, associée à une diminution de la cristallinité et à une modulation du module de stockage. Enfin, la fonctionnalisation terminale des deux blocs par des ligands Mebip suivie des premiers essais de complexation supramoléculaire en présence de Zn^{2+} ont montré des résultats préliminaires encourageants dans l'optique de la formation de triblocs ABA. L'ensemble de ces résultats constitue une base solide pour le développement de TPE supramoléculaires adaptatifs, ajustables par stimuli thermiques et optiques sous UV.

Mots clés : Elastomères thermoplastiques, copolymères triblocs, réticulation réversible, complexes supramoléculaires Métal/Ligand.

Synthesis and characterization of a new generation of thermoplastic elastomers with adaptive and controlled mechanical properties

Abstract

This work is part of the development of a new generation of thermoplastic elastomers (TPEs) with controllable, adaptive, and potentially graded thermomechanical properties. The approach relies on the combination of polymer blocks that can be reversibly crosslinked through covalent bonds and their supramolecular assembly *via* metal-Ligand complexes based on 2,6-bis(1'-methylbenzimidazolyl)pyridine (Mebip), with the aim of designing ABA triblock architectures associating a hard block and a soft block that can be addressed independently. Statistical copolymers P(MMA-co-FurA-co-MalpA) were first synthesized by RAFT polymerization and functionalized with furan and maleimide units, enabling a thermoreversible Diels-Alder crosslinking: crosslinking at 55 °C leads to an insoluble network, while decrosslinking is achieved at 135°C. In parallel, soft blocks P(CL-co-ant-CC) were prepared by ring-opening polymerization; the introduction of anthracene units allows reversible photo-crosslinking, accompanied by a decrease in crystallinity and a modulation of storage modulus. Finally, end-functionalization of both block copolymers with Mebip ligands and preliminary metal complexation experiments have shown promising preliminary results towards the formation of ABA triblock structures. Altogether, these results provide a solid basis for the development of supramolecular adaptive TPEs whose thermomechanical properties can be tuned on demand by thermal and optical stimuli.

Keywords : Thermoplastic elastomers, triblock copolymers, reversible crosslinking, supramolecular Metal/Ligand complexes