



HAL
open science

Chimie de Polycondensation, Polymères Supramoléculaires et Vitrimères

Mathieu Capelot

► **To cite this version:**

Mathieu Capelot. Chimie de Polycondensation, Polymères Supramoléculaires et Vitrimères. Polymères. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2013. Français. NNT : . pastel-00803168

HAL Id: pastel-00803168

<https://pastel.hal.science/pastel-00803168>

Submitted on 21 Mar 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité
Physique et Chimie des Matériaux

Présenté par
M. Mathieu CAPELOT

Pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

**Chimie de Polycondensation, Polymères Supramoléculaires et
Vitrimeres**

soutenue le 27/02/2013

devant le jury composé de :

Mme Christiane ALBA-SIMIONESCO

Mme Françoise BROCHARD-WYART

M. Éric CLOUTET

M. Christian COLLETTE

M. Nicolas GIUSEPPONE

M. Ludwik LEIBLER

M. François TOURNILHAC

Présidente

Rapporteur

Rapporteur

Directeur de thèse

Chimie de Polycondensation, Polymères Supramoléculaires et Vitrimères

Introduction générale.....	5
 Chapitre 1. Solides, liquides et réseaux chimiques dynamiques.....	 19
I. Peut-on faire "couler" des réseaux chimiques ?.....	23
II. Réseaux à liens covalents réversibles	28
III. Réactions d'échange induites dans les réseaux.....	52
IV. Transition liquide/"solide"	62
V. Quel système ?.....	65
Références.....	68
 Chapitre 2. Réseaux époxy-acides et échanges entre molécules modèles.....	 73
I. Réactions époxy-acides et β -hydroxyl esters.....	77
II. Transestérification entre β -hydroxyl esters	79
III. Contrôle de la cinétique.....	87
IV. Réseaux époxy-acides.....	93
Partie expérimentale.....	98
Références.....	101
 Chapitre 3. Vitrimères : réseaux chimiques insolubles et malléables à la manière du verre.....	 103
Abstract.....	107
I. Introduction.....	107
II. Malleable soft epoxy-acid networks.....	109
III. Malleable hard epoxy-anhydride networks.....	120
IV. Silica-like behavior.....	127
V. Conclusion.....	132
Experimental part.....	133
References.....	133

Chapitre 4. Réparation et soudure de vitrimères.....	139
Abstract.....	143
I. Introduction.....	143
II. Epoxy-acid networks - Influence of temperature, welding time and contact.....	146
III. Epoxy-anhydride networks – Effect of hydroxyl groups content.....	156
IV. Conclusion.....	163
Experimental part.....	164
References.....	168
 Chapitre 5. Contrôle de la dynamique de vitrimères.....	 171
Abstract.....	175
I. Introduction.....	175
II. Effect of catalyst concentration.....	178
III. Effect of catalyst nature.....	184
IV. Some remarks and open questions on catalysis.....	187
V. Effect of network defects concentration.....	191
VI. Conclusion.....	193
Experimental part.....	194
References.....	197
 Chapitre 6. Gel chimique formé à partir de diacide et de diépoxyde ...	 199
I. Une réticulation par réarrangements des liens : A_2+B_2 contre A_2+B_4	203
II. Étude par relaxation de contrainte.....	209
III. Spectre mécanique en fréquence.....	212
IV. Comparaison avec des chaînes linéaires.....	217
V. Conclusion.....	218
Partie expérimentale.....	219
Références.....	222
 Chapitre 7. Polyamides supramoléculaires à haute fluidité.....	 223
I. Introduction.....	227
II. Synthèse de triblocs dur-mou-dur par polycondensation.....	235
III. Propriétés thermiques des matériaux.....	241
IV. Des liquides très fluides en fondu.....	245
V. Transition solide/liquide, nanoséparation de phase et cristallisation.....	251
VI. Propriétés mécaniques des matériaux.....	263
VII. Comment améliorer les performances mécaniques ?.....	265
VIII. Conclusion.....	269
Partie expérimentale.....	270
Références.....	274
 Conclusion générale.....	 277

INTRODUCTION GÉNÉRALE

« Entre Paris et Berlin, un wagon se décrocha dans un virage, percuta contre une usine, abattit cinq murs, rebondit et se planta, la pointe en l'air, dans un toit. Les voyageurs qu'on en retira ne possédaient plus un os d'entier. Quelques-uns en échappèrent, se firent mettre des os en plastec. Le wagon [en plastec] n'avait subi ni fêlure ni déformation, ce qui montrait l'excellence de sa fabrication. » René Barjavel, Ravage, 1948.

Dans un roman de science-fiction publié en 1948 (« Ravage »), René Barjavel décrit un matériau imaginaire, le plastec. Cette matière plastique révolutionnaire est quasiment incassable mais pourtant totalement façonnable à volonté. Moyen d'expression artistique par excellence, il est à la base de toutes les statues et objets de décoration. Inusable, il remplace le métal en tant que matériau de structure dans l'immobilier ou l'automobile, ou même les os humains afin d'éviter toute fracture.

Un monde de thermoplastiques

Avec plus de 250 millions de tonnes produits annuellement,¹ les matériaux polymères sont en effet une des plus grandes révolutions industrielles du XXème siècle. Qu'on essaie d'imaginer le monde sans « matière plastique » pour s'en rendre compte ! Ils font désormais intégralement partie de notre environnement : des emballages alimentaires aux ailes d'avion, en passant par les sondes médicales, les textiles ou les jouets pour enfants. La production mondiale a explosé, si bien que, moins de cent ans après leur découverte, le volume produit chaque année dépasse celui de l'acier.

La grande majorité des matériaux polymères actuellement utilisés sont des thermoplastiques. Un polymère thermoplastique usuel est constitué de chaînes macromoléculaires de très grande masse molaire, non liées les unes aux autres mais enchevêtrées. Lorsque ce matériau est chauffé, les chaînes polymères vont pouvoir diffuser les unes par rapport aux autres, selon un phénomène de reptation.^{2,3} Cet écoulement, possible à haute température, permet leur mise en œuvre par injection, extrusion ou moulage. Grâce à leur malléabilité, les thermoplastiques ont conquis l'industrie et le marché au point que, de nos jours, ils représentent 90% en masse des plastiques utilisés.⁴

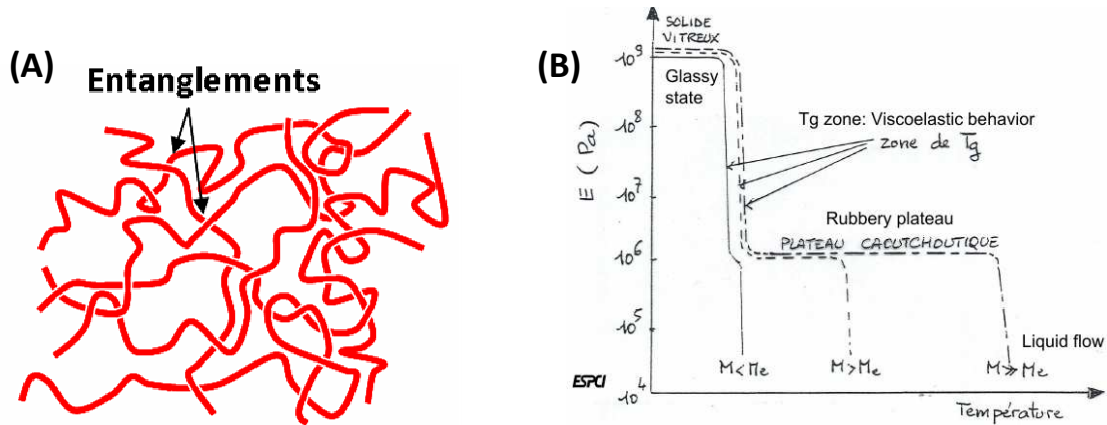


Figure 1. (A) Chaînes de polymères thermoplastiques de grande masse. Les chaînes sont enchevêtrées. Adapté depuis [5]. **(B)** L'évolution du module élastique avec la température donne plusieurs domaines caractéristiques.

En-dessous de T_g , le polymère est vitreux, d'un module 10^9 Pa ; au-dessus, le matériau est un liquide viscoélastique. Un plateau caoutchoutique est observé si la fréquence de sollicitation est plus courte que le temps nécessaire aux chaînes pour couler. L'étendue du plateau dépend donc de la masse molaire, à une fréquence de sollicitation donnée. D'après [6].

Les bonnes propriétés mécaniques des thermoplastiques (amorphes) sont assurées par l'existence de la transition vitreuse. A une certaine température, nommée T_g , les mouvements locaux des segments de chaînes macromoléculaires se figent et le matériau devient vitreux, hors d'équilibre. Au-dessous de la température de transition vitreuse, le matériau est un solide amorphe, présentant un module élastique de l'ordre de 10^9 Pa, mais qui reste assez fragile. Au-dessus, le matériau est un liquide et peut donc être mis en forme.⁷

Pour tous les polymères dits « amorphes », comme le polystyrène PS utilisé par exemple dans la fabrication de gobelets en plastique, la viscosité augmente au refroidissement, de plusieurs ordres de grandeur au voisinage de la transition vitreuse. Ce comportement est d'ailleurs également observé pour la quasi-totalité des composés organiques formant des solides amorphes hors d'équilibre, ou « verres ». Ce passage de l'état liquide à l'état solide amorphe est encore relativement peu compris, puisqu'aucune théorie actuelle (volume libre...) ne parvient complètement à expliquer le phénomène.⁸ Néanmoins, l'évolution de la viscosité est bien décrite de manière phénoménologique par une loi non linéaire, appelée loi WLF, dérivant des travaux de Williams, Landel et Ferry dans les années 1950 : $\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{C_1(T - T_g)}{C_2 + (T - T_g)}\right)$, C_1 et C_2 étant deux constantes dépendant du type de polymère mais également de sa masse molaire.⁹

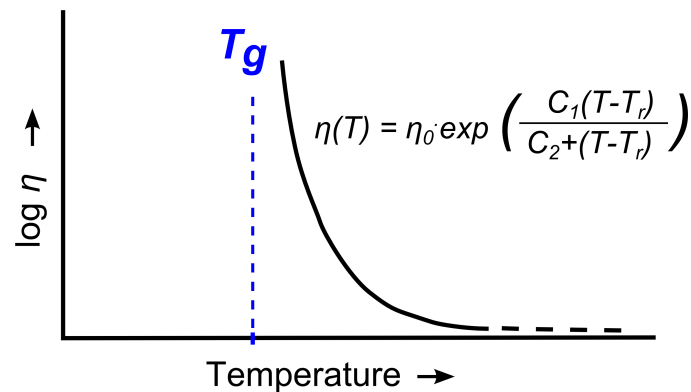


Figure 2. La viscosité d'un thermoplastique amorphe au-dessus de sa Tg évolue selon la loi WLF.

Réseaux et propriétés en solvant et à hautes températures

Au-dessus de la température de transition vitreuse, les enchevêtrements empêchent les chaînes de diffuser latéralement, conférant au polymère fondu une certaine élasticité aux temps courts. Ainsi, le « Silly Putty », jouet pour enfants à base de silicone, réagit comme un liquide aux basses vitesses (il s'écoule par exemple sous son propre poids) et comme un solide élastique aux grandes vitesses (il rebondit si on le projette au sol).

À l'échauffement, on observe donc au passage de Tg la transition d'un solide vitreux de module élastique de l'ordre de 10^9 Pa à un liquide viscoélastique. Dans le régime viscoélastique, le matériau coule aux basses vitesses. En revanche, si on le sollicite plus rapidement que le temps de relaxation (i.e. de diffusion terminale), il montre des propriétés élastiques caractérisées par un module G' de l'ordre de 10^6 Pa, indépendant de la température et de la fréquence, dans une large gamme. Ce plateau caoutchoutique permet de conserver des propriétés élastiques au dessus de la Tg, mais le matériau finira toujours par couler. Pour des applications demandant une grande stabilité thermique, il est donc nécessaire d'avoir la température de transition vitreuse la plus haute possible. Cependant, en pratique, il est difficile d'obtenir des Tg supérieures à 120-130°C.

En outre, les thermoplastiques sont fondamentalement solubles dans des bons solvants.

Afin de pallier ces problèmes, une solution consiste à réticuler les chaînes polymères de façon covalente afin de supprimer toute diffusion possible des chaînes les unes par rapport aux autres. On forme alors ce que l'on appelle un réseau polymère. En dessous de la Tg, les

réseaux polymères ont des propriétés mécaniques excellentes : un haut module élastique et une grande dureté. Au dessus de la T_g , les réseaux polymères présentent un plateau caoutchoutique théoriquement infini, puisque le matériau ne peut pas couler. De manière générale, on différencie deux types de réseaux polymères. D'un côté, les thermodurs, matériaux de T_g supérieures à l'ambiante, qui seront des matériaux de très hautes performances jusqu'à leur T_g , tels les résines époxy utilisés dans les composites. De l'autre, les élastomères, dont la T_g est inférieure à l'ambiante, comme les gommes vulcanisées utilisées dans les pneus. Les réseaux polymères sont insolubles, même dans un bon solvant. Néanmoins, pour tous ces matériaux, les liens covalents étant irréversibles, il est nécessaire de synthétiser l'objet dans la forme définitive puisqu'une fois la réaction complète, il n'est plus possible de modifier sa forme sans casser de liaisons.

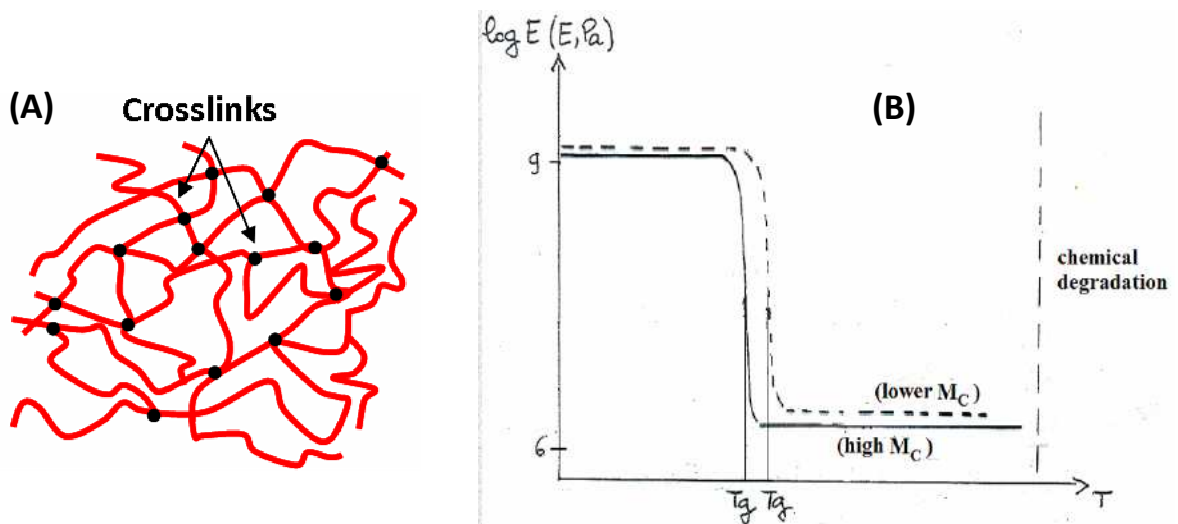


Figure 3. (A) Un thermodur est un réseau tridimensionnel : les chaînes sont reliées entre elles par des points de réticulation. Adapté depuis [5]. **(B)** À la T_g , le réseau passe d'un état de solide vitreux à celui d'élastomère (module 10^6 Pa). Les chaînes ne peuvent pas couler : aucune chute de ce module n'est observée avant la dégradation chimique. D'après [6].

Si le plastec de Barjavel est révolutionnaire, c'est grâce à la combinaison de deux propriétés qui apparaissent antagonistes dans le monde des polymères : des propriétés mécaniques exceptionnelles, apanage des thermodurs, mais une grande malléabilité, qui le rend façonnable à volonté par simple chauffage, une qualité qui semble réservée aux thermoplastiques.

Les réseaux physiques réversibles : le beurre et l'argent du beurre ?

Afin d'obtenir les hautes performances thermiques et mécaniques des thermodurcissables et la malléabilité des thermoplastiques, une solution consiste à ne pas réticuler chimiquement mais utiliser un réseau physique réversible. Les polymères thermoplastiques semi-cristallins sont « naturellement » de tels réseaux. En effet, un tel polymère présente des zones cristallines, généralement sous forme de sphérolites, et des zones amorphes. Une même chaîne peut ainsi participer à plusieurs zones cristallines, et on obtient donc un réel réseau physique dont les nœuds de réticulation sont les cristallites. Au passage de la transition vitreuse, le module élastique chute de 10^9 Pa à une valeur plateau plus élevée que dans un amorphe, vers 10^8 Pa. Ce plateau caoutchoutique est maintenu jusqu'à la fusion des cristallites. Au-delà, plus rien ne le distingue d'un fondu de polymère amorphe, il est donc possible de le faire couler et de le mettre en forme. De nombreux exemples sont utilisés dans la vie courante : le polyéthylène, dont la T_g est inférieure à l'ambiante et qui conserve ses propriétés élastiques jusqu'à 120°C , ou le Polyamide 11, le Nylon français, qui ne fond qu'à partir de 170°C .

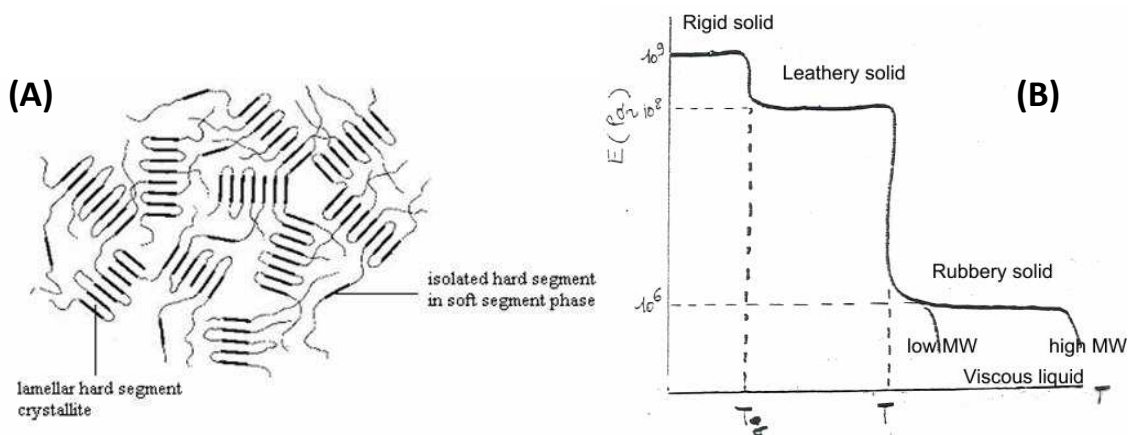


Figure 4. (A) Structure d'un polymère semi-cristallin. D'après (B) Au dessus de la T_g , un polymère semi-cristallin ne coule pas tant que les domaines cristallins ne sont pas fondus. D'après [6].

Autre type de réseau physique réversible, les phases organisées de copolymères à bloc où sont combinées, dans une même chaîne polymère, des séquences de blocs non miscibles A et B. En choisissant de façon judicieuse ces blocs A et B, il est possible d'organiser la matière en mésophases et donc de structurer le matériau à une échelle nanométrique. Si A est un bloc rigide (amorphe de haute T_g , ou cristallisable) et B un bloc souple (amorphe avec T_g basse),

l'utilisation d'une séquence judicieuse (le plus souvent A–B–A) permet d'obtenir un réseau physique qui se comportera comme un élastomère à température ambiante et comme un liquide à haute température. Une remise en forme du matériau est possible : on parle alors d'élastomère thermoplastique. Parmi les élastomères thermoplastiques à blocs rigides cristallins, citons le PEBA d'Arkéma, poly(ether-bloc-amide), utilisé notamment dans l'équipement sportif de haute performance (chaussures du footballeur Lionel Messi par exemple), et dont les propriétés peuvent être contrôlées à volonté par la quantité de bloc souple (polyether) ou de blocs rigides (polyamide, cristallisable).

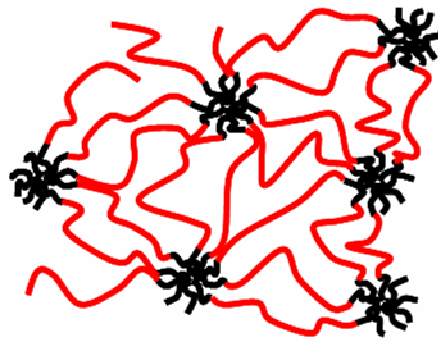


Figure 5. Structure d'un copolymère à bloc A–B–A, avec séparation de phase. Ici, les blocs noirs sont les blocs durs. Adapté depuis [5].

S'ils restent cependant fondamentalement solubles, les polymères semi-cristallins et les élastomères thermoplastiques ont une assez bonne résistance aux solvants grâce à leur structure. Pour ces deux systèmes, l'utilisation de polymères de grande masse molaire est nécessaire pour obtenir de bonnes propriétés. En effet, on conçoit aisément qu'un matériau semi-cristallin aura une meilleure résistance à la fracture si les chaînes qui le composent peuvent relier plusieurs cristallites. Pour les copolymères à blocs, la séparation de phase des blocs immiscibles est nécessaire afin d'obtenir les propriétés désirées. Or, cette séparation de phase n'est possible que pour des blocs immiscibles assez longs (c'est-à-dire lorsque le produit χN est assez grand, χ représentant l'immiscibilité des deux blocs et N leur longueur).¹⁰ Ceci a pour conséquence d'augmenter la viscosité des polymères, et donc de diminuer leur processabilité.

Les réseaux dynamiques réversibles

Plus récemment, l'utilisation de la chimie supramoléculaire a également permis d'obtenir des réseaux physiques réversibles. La chimie supramoléculaire s'appuie sur des interactions spécifiques, non-covalentes, induisant l'auto-assemblage de petites molécules en un édifice organisé, plus vaste. Dans les années 1990, Jean Marie Lehn a étendu ce concept aux polymères en synthétisant des molécules capables de s'organiser sous forme de chaînes grâce aux liaisons hydrogène.¹¹ Dès lors, des réseaux physiques ont pu être obtenus en utilisant des petites molécules capables de s'associer *via* plusieurs motifs. Il est à noter que ces liaisons non-covalentes sont dynamiques : c'est-à-dire perpétuellement entre formation et rupture.

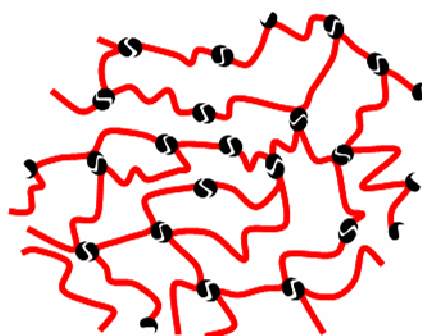


Figure 6. Structure d'un réseau réversible. Les motifs noirs peuvent s'associer. Adapté depuis [5].

Malgré la faible masse des polymères supramoléculaires, l'ajout de motifs associatifs dynamiques ralentit considérablement la diffusion des chaînes les unes par rapport aux autres : on parle alors de dynamique « collante ».¹² Dans certaines conditions,⁹ les temps de relaxation peuvent être considérablement rallongés, les échantillons se comportent alors comme des solides élastiques, au-delà du point de gel « physique ». Si les propriétés mécaniques n'égalent pas celles d'un réseau chimique, la réversibilité du réseau permet la réparation du matériau par l'application d'un stimulus qui déplace l'équilibre vers la rupture des liens non covalents. Dans le cas des liaisons hydrogène ou de l'empilement π - π , une augmentation de la température conduit à la dépolymérisation, et l'échantillon peut être remis en forme et réparé. Comme liaisons dynamiques non covalentes, ayant permis de réaliser des

matériaux auto-réparants, on peut citer, outre la liaison hydrogène,¹³ l'empilement π - π ¹⁴ ou les interactions métal-ligands¹⁵ qui ont donné de récents succès.

D'une façon assez analogue, des liaisons covalentes réversibles ont permis d'obtenir des réseaux chimiques réversibles. Plusieurs réactions chimiques ont été étudiées, mais les travaux les plus connus dans ce domaine sont probablement ceux de Fred Wudl et son équipe qui utilisent la réversibilité thermique de la réaction de Diels-Alder.¹⁶ Les réseaux chimiques sont formés à l'aide de 2 molécules multifonctionnelles, l'une portant des groupements maléimide (diénophile), et l'autre portant des groupement furane (diénophile), capables de s'unir l'une à l'autre par cyclo-addition Diels-Alder. Le caractère dynamique de ces liaisons est dû à l'équilibre chimique entre la réaction de Diels-Alder (liaison covalente) et la réaction de rétro Diels-Alder (liaison rompue). Cet équilibre peut être contrôlé par la température : à basse température, l'équilibre est déplacé vers la réaction de Diels-Alder alors qu'une température élevée favorise la réaction de rétro Diels-Alder, et donc la dépolymérisation, permettant la mise en forme ou la réparation. Les propriétés mécaniques sont comparables à celles de thermoplastiques usuels, comme les résines époxy.

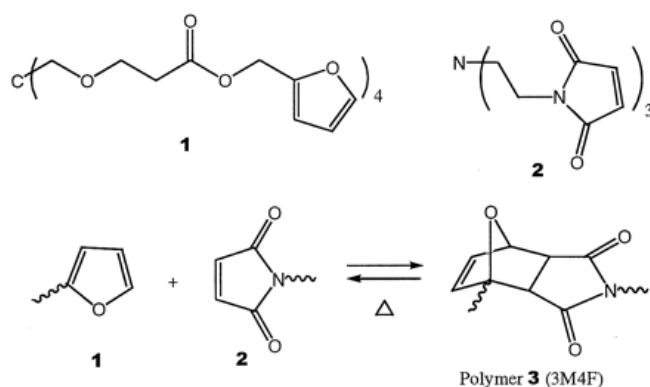


Figure 7. Structure des monomères utilisés par Wudl pour former des réseaux thermoréversibles par l'approche Diels-Alder. D'après [16].

Tous comme les réseaux physiques, les réseaux à liens dynamiques réversibles sont solubles car l'ajout d'un bon solvant déplace l'équilibre formation/rupture vers la dépolymérisation.

Réseaux permanents échangeables et réseaux réversibles

Cette thèse s'inscrit dans le contexte des travaux qu'on vient de citer, en essayant de repousser les limites des deux grandes familles de polymères : thermoplastiques et thermodurcissables.

Les réseaux à liens réversibles (physiques ou chimiques, dynamiques ou non) permettent d'allier, dans une certaine mesure, les propriétés mécaniques des thermodurcissables à la possibilité de mise en forme des thermoplastiques. Cependant, dans tous les cas qu'on vient de mentionner, la réversibilité des réseaux a pour conséquence la perte de l'insolubilité, qualité essentielle des thermodurcissables.

Peut-on obtenir des réseaux malléables, mais qui restent insolubles ?

C'est à cette question qu'on essaiera de répondre dans la première partie de cette thèse. Dans les chapitres 1 à 6, nous présentons des thermodurcissables permanents, et donc insolubles, mais pourtant retransformables. Le concept sous-jacent est d'induire dans le réseau des réactions d'échanges chimiques capables de réorganiser la topologie du réseau tout en maintenant constant le nombre total et la fonctionnalité moyenne des liens.

Ce concept est démontré dans des résines époxy, dans lesquels ont été induits des réarrangements par transestérification. Le concept est toutefois général et pourrait être appliqué à de nombreuses autres chimies, non dissociatives.

Dans le chapitre 1, nous reviendrons sur l'état de l'art et sur les idées fondamentales concernant les réseaux dynamiques covalents, ou échangeables.

Dans le chapitre 2, nous présentons la chimie et les systèmes utilisés. Des molécules modèles sont synthétisées afin de guider l'étude et les résultats en sont présentés.

Le chapitre 3 présente des réseaux permanents, mais pourtant malléables, synthétisés par des réactions époxy-acides ou époxy-anhydrides.

Le comportement de ces matériaux est particulièrement intéressant. À température élevée, les échanges sont rapides et le réseau est capable de couler. En revanche, à basse température, les échanges sont trop lents pour être observés et le réseau se comporte comme un réseau permanent. Le passage de l'état liquide à l'état solide (qui est hors équilibre) ne suit pas la loi classique WLF, comme la quasi-totalité des autres composés amorphes, mais

ressemble à celui du verre. Ils peuvent d'ailleurs être façonnés à chaud d'une façon très similaire au travail du verrier. Pour cette raison, nous nommons ces matériaux vitrimères.

Les vitrimères sont réparables et peuvent être soudés comme du verre sur une grande gamme de température. Ces résultats font l'objet du chapitre 4.

La transition de l'état malléable (liquide) à l'état permanent (solide) des vitrimères a les caractéristiques d'une transition vitreuse. Dans le chapitre 5, l'influence de différents paramètres sur cette transition seront étudiés.

Dans le chapitre 6, nous étudierons les propriétés viscoélastiques d'un réseau synthétisé à partir de diacides et de diépoxydes. Cette réticulation, paradoxale car les monomères sont *a priori* difonctionnels, est une conséquence directe du réarrangement des liaisons par réactions d'échange.

Cette partie a fait l'objet de 3 publications scientifiques au cours de la thèse. Les articles parus en 2011 dans *Science*¹⁷ et en 2012 dans le *JACS*¹⁸ constituent la base des chapitres 3 et 4 respectivement. Les travaux qui ont menés à ces deux publications ont été conduits en collaboration avec Damien Montarnal, qui a soutenu sa thèse en 2011.¹⁹ Les résultats repris dans le chapitre 4 ont aussi fait l'objet d'un article publié en 2012 dans *ACS Macro Letters*.²⁰

Dans une seconde partie (chapitre 7), l'ambition est toujours de repousser les limites des grandes familles de polymères mais cette fois en s'efforçant d'obtenir des thermoplastiques ultra fluides. Comme vu précédemment, les polymères semi-cristallins et les élastomères thermoplastiques sont des polymères de grandes masses molaires. Qui dit grandes masses dit viscosité élevée. Si l'on veut améliorer la fluidité, on peut être tenté de diminuer la masse molaire mais, dans ce cas, les propriétés diminuent dramatiquement. Pour lever ce dilemme, nous nous inspirons de la chimie supramoléculaire et utilisons des motifs cristallisables et capables de s'unir les uns aux autres par liaisons hydrogène. Ces travaux s'inscrivent dans la lignée de nombreuses thèses du laboratoire Matière Molle et Chimie.^{19,21-}

Nos chaînes polymères sont de faible masse molaire et terminées par des motifs cristallisables. La séparation de phase, normalement difficile avec des chaînes courtes, est alors favorisée grâce aux interactions spécifiques de ces motifs : les matériaux sont ainsi structurés à l'échelle nanométrique. Les matériaux se comportent comme des réseaux physiques et présentent des propriétés mécaniques très encourageantes à température ambiante. En revanche, à haute température, la viscosité est remarquablement faible, ce qui permet d'envisager de nouvelles techniques de mise en œuvre.

Cette thèse a été effectuée en collaboration étroite avec Arkema, et un souci particulier a été apporté à utiliser des réactions chimiques réalisables dans un cadre industriel. Ainsi, la majeure partie des produits de départ sont disponibles à l'échelle industrielle, et les réactions sont effectuées en masse par des techniques de synthèse très classiques : polycondensation ou polyaddition.

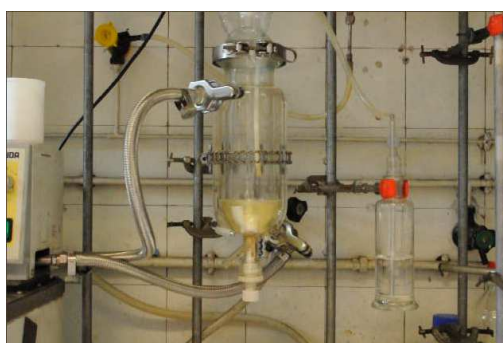


Figure 8. Réacteur utilisé pour la synthèse de polycondensation des polymères supramoléculaires. La synthèse peut être réalisée à une échelle de 300g.

Références

- (1) PlasticsEurope Market Research Group (PEMRG), chiffres 2010.
- (2) Gennes, P. G. D. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, 1979.
- (3) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Oxford University Press, 1988.
- (4) Biron, M. *Thermoplastics And Thermoplastic Composites: Technical Information for Plastics Users*; Elsevier, 2007.
- (5) Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Hidalgo, M.; Leibler, L. *Actual. Chim.* **2011**, 49–53.
- (6) Halary, J.-L. Cours de 2^{ème} année, ESPCI, Matériaux Moléculaires.
- (7) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons, 1980.
- (8) Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. *Nature* **2001**, 410, 259–267.
- (9) Williams, M.; Landel, R.; Ferry, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 3701–3707.
- (10) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, 1602–1617.
- (11) Lehn, J.-M. *Supramolecular Chemistry*; Wiley, 1995.
- (12) Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Macromolecules* **1991**, 24, 4701–4707.
- (13) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, 451, 977–980.
- (14) Burattini, S.; Greenland, B. W.; Merino, D. H.; Weng, W.; Seppala, J.; Colquhoun, H. M.; Hayes, W.; Mackay, M. E.; Hamley, I. W.; Rowan, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12051–12058.
- (15) Burnworth, M.; Tang, L.; Kumpfer, J. R.; Duncan, A. J.; Beyer, F. L.; Fiore, G. L.; Rowan, S. J.; Weder, C. *Nature* **2011**, 472, 334–337.
- (16) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. *Science* **2002**, 295, 1698–1702.
- (17) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *Science* **2011**, 334, 965–968.
- (18) Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 7664–7667.
- (19) Montarnal, D. Mise en œuvre de liaisons réversibles covalentes et non-covalentes pour de nouveaux matériaux polymères recyclables et retransformables, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- (20) Capelot, M.; Unterlass, M. M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *ACS Macro Lett.* **2012**, 1, 789–792.
- (21) Cordier, P. Polymères et élastomères auto-cicatrisants supramoléculaires à fonctions imidazolidone, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- (22) Dufaure, N. Modification de polymères par la chimie supramoléculaire, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- (23) Cortese, J. Organisation dans les polymères supramoléculaires : du comportement en solution au comportement en masse, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2013.

CHAPITRE 1

Solides, liquides et réseaux chimiques dynamiques

I. Peut-on faire « couler » des réseaux chimiques ?23

1. Des réseaux chimiques permanents 23
2. Comment faire couler des réseaux chimiques ?..... 24
3. Chimie dynamique covalente et réseaux dynamiques..... 25
4. Réseaux à liens réversibles et réseaux à liens échangeables 26

II. Réseaux à liens covalents réversibles28

A. Concept 28

1. Équilibre chimique, cinétique et thermodynamique 28
2. Synthèse de réseaux chimiquement réticulés 29
3. Cinétique de l'équilibre et dynamique des réseaux 30
4. Thermodynamique de l'équilibre et réversibilité des réseaux 31

B. Différentes chimies réversibles 32

1. Liaisons essentiellement thermoréversibles 32
 - a) Diels-Alder et rétro Diels-Alder..... 33
 - b) Scission-recombinaison radicalaire..... 35
2. Liaisons stimulables par la lumière 37
3. Liaisons sensibles aux conditions chimiques 39
 - a) Condensations d'Amino-carbonyls : acylhydrazones et imines 39
 - b) Condensations d'ester boroniques..... 42

C. Etude rhéologique des propriétés viscoélastiques 44

1. Thermodynamique et point de gel 44
 - a) Gels chimiques conventionnels..... 44
 - b) Gels chimiques réversibles 45
2. Cinétique et comportement viscoélastique au dessus du point de gel 47
3. Comment bloquer la cinétique ? 48
 - a) Une grande énergie d'activation 48
 - b) Un blocage physique ou chimique 49
4. Réseaux physiques ou réseaux chimiques ? 50
5. Les réseaux réversibles sont des liquides 50

D. Conclusion 51

III. Réactions d'échange induites dans les réseaux.....52

1. Concept.....	52
2. Réarrangements de liens disulfures	53
3. Addition-fragmentation	55
a) Allylthioether et relaxation de contrainte	55
b) Trithiocarbonates et réparation	57
c) Thiurames plus stables ?	59
4. Conclusion et comparaison réseaux à liens covalents réversibles contre réseaux à liens covalents échangeables	60
a) Des réseaux dynamiques, au-delà du point de gel chimique	60
b) Mais avec un nombre de liaisons constant	61
c) Radicaux.....	61

IV. Transition liquide / « solide »62

1. Un solide ? Sur quelle échelle de temps ?	62
2. Thermoplastiques et verres	62
3. Transitions dans les réseaux dynamiques de la littérature	63
4. Concept utilisé dans la thèse.....	64

V. Quel système ?65

1. Condensation et réactions d'échanges.....	65
2. Transestérification	65
3. Réseaux époxy.....	66

Références68

I. Peut-on faire « couler » des réseaux chimiques ?

Selon la définition de l'IUPAC, les thermodurcissables sont des réseaux chimiques irréversibles et insolubles.¹ Grâce à leur structure chimique, ces matériaux possèdent d'excellentes propriétés thermiques et mécaniques et restent irremplaçables dans de nombreux domaines très exigeants, comme l'aéronautique. Ainsi, ils sont utilisés couramment en tant que matrices de matériaux composites (ailes d'avion, pales d'éolienne...), adhésifs, isolants dans les circuits électriques...

1. Des réseaux chimiques permanents

Il est cependant nécessaire de polymériser les thermodurcissables dans leur forme définitive, puisqu'une fois la réaction chimique terminée, le matériau ne peut plus être façonné ou transformé. En effet, dans un réseau chimique permanent, les points de réticulation empêchent les chaînes polymères de diffuser les unes par rapport aux autres : le matériau ne peut pas couler.

Théoriquement, un réseau chimique est donc un solide élastique. Le matériau peut être déformé grâce à l'application d'une force, mais cette déformation disparaît au retrait de la force.

La Figure 1 présente une courbe typique obtenue dans une expérience de fluage. Lors de cette expérience, le matériau est soumis à une contrainte σ_0 et la déformation est mesurée au cours du temps. Lorsque la contrainte est appliquée, le matériau se déforme immédiatement (aux faibles déformations, cette déformation suit la loi de Hooke : $\gamma = \sigma_0 / E$, où E est le module élastique du matériau). Cette déformation ne varie pas au cours du temps. Lorsque la contrainte est relâchée, le matériau reprend ses dimensions initiales et aucune déformation résiduelle n'est mesurée.

De la même façon, si une déformation constante est appliquée, le matériau subit une contrainte qui ne varie pas au cours du temps.

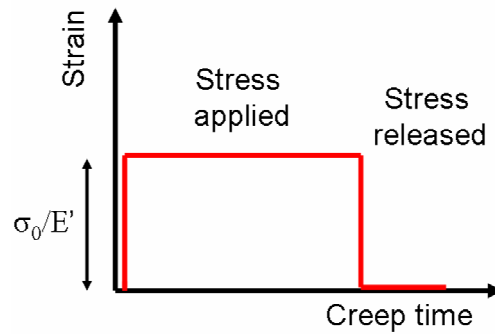


Figure 1. Représentation schématique des résultats d'une expérience de fluage effectuée dans le régime linéaire sur un réseau permanent. Quand une contrainte est appliquée, le matériau se déforme selon la loi de Hooke. Lorsque la contrainte est relâchée, l'échantillon reprend sa dimension initiale.

2. Comment faire couler des réseaux chimiques ?

Lorsque les points de réticulation sont non plus permanents mais dynamiques, un comportement différent peut être attendu. Dans le cas de réseaux dont les liens sont susceptibles de subir des ruptures et reformations²⁻⁶ ou lorsqu'ils sont capables d'échanger des paires d'atomes,⁷ il a été prévu théoriquement que des contraintes peuvent être relaxées totalement, et que ces matériaux coulent à la manière d'un liquide viscoélastique.⁸

Si le comportement viscoélastique est bien connu dans des réseaux physiques formés par interaction de groupements associatifs (réseaux par liaisons hydrogène,⁹ associations hydrophobes,¹⁰ ionomères¹¹...), il a également été observé dans le cas de polymères réticulés chimiquement.

Ainsi, dès les années 1940, Tobolsky rapporte de tels cas de relaxation de contrainte dans des caoutchoucs réticulés, soumis à une déformation constante, à haute température et sous oxygène.¹²⁻¹⁵ La Figure 2 présente l'évolution de la contrainte (normalisée) au cours du temps pour différents échantillons. La contrainte diminue jusqu'à disparaître complètement : le matériau a coulé, c'est-à-dire qu'il a été déformé de manière irréversible.

Dans la plupart des cas, l'auteur attribue le comportement viscoélastique à des ruptures de liaisons (par coupures oxydantes des doubles liaisons de la chaîne carbonée¹⁶) formant des intermédiaires radicalaires, suivies de formations de nouvelles liaisons par recombinaison.

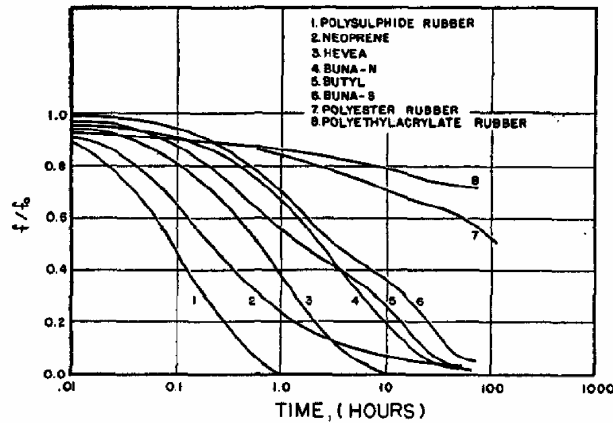


Figure 2. Relaxation de contrainte de caoutchoucs vulcanisés réalisée à 130°C, d'après [15]. La contrainte est normalisée et représentée en fonction du temps (en échelle logarithmique).

De telles propriétés ont longtemps été considérées comme un défaut dans les applications, puisque le matériau conserve, après expérience de fluage, une déformation résiduelle. De ce fait, dans la deuxième moitié du 20^{ème} siècle, assez peu d'études s'intéressent à un tel comportement qualifié de façon péjorative de « *chemical stress relaxation* ». ^{17,18}

3. Chimie dynamique covalente et réseaux dynamiques

Théoriquement, les réseaux dynamiques devraient pourtant présenter des qualités uniques dans le monde des matériaux polymères : de hautes performances mécaniques, tels les thermodurcissables, et une malléabilité comparable à celle des thermoplastiques. En pratique, obtenir de tels matériaux reste un véritable défi. En effet, les réorganisations des liaisons chimiques ne doivent avoir lieu que sous l'effet d'un stimulus choisi afin d'assurer les bonnes performances du matériau dans les conditions d'utilisation.

Ce n'est finalement que très récemment que de tels comportements ont été recherchés et que des efforts ont été faits pour induire leur apparition dans des thermodurcissables. Cela a été possible grâce, notamment, à la chimie dynamique covalente.

La chimie dynamique covalente peut être définie comme l'ensemble de réactions chimiques réalisées dans des conditions d'équilibre thermodynamique. ¹⁹ De nombreuses réactions chimiques sont réalisées dans les conditions d'équilibre. ²⁰⁻²³ Ainsi, la chimie dynamique covalente constitue une véritable boîte à outils pour l'élaboration de polymères dynamiques, à l'équilibre thermodynamique (Figure 3). ²⁴⁻²⁶ Dans de tels polymères, les

liaisons ne sont plus permanentes mais peuvent être réorganisées. La chimie dynamique, bien que connue et utilisée industriellement depuis des dizaines d'années (l'équilibre chimique est alors souvent déplacé en utilisant le principe de Le Chatelier), connaît actuellement un regain d'intérêt (en particulier pour les techniques de polymérisations contrôlées²⁷).

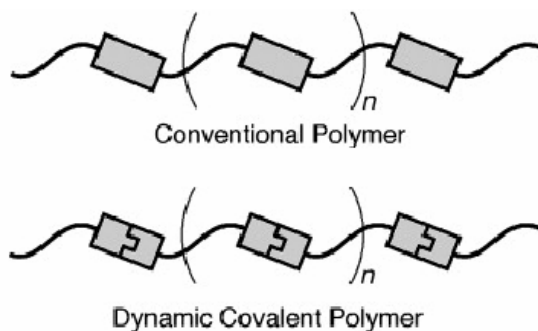


Figure 3. Au dessus : Polymère conventionnel. Les unités de répétition sont unies les unes aux autres par des liaisons covalentes. Au dessous : Polymère dynamique covalent. Les liaisons entre les unités de répétition sont définies par un équilibre chimique. Adapté depuis [25].

Par rapport aux réseaux conventionnels dont la réticulation chimique est irréversible, les réseaux covalents dynamiques ont des propriétés nouvelles et particulièrement prometteuses.²⁸ En effet, leur structure moléculaire peut être modifiée même après réticulation, permettant le recyclage, un changement de forme macroscopique, ou même la réparation d'une pièce endommagée.^{29,30}

4. Réseaux à liens réversibles et réseaux à liens échangeables

Dans la conception de réseaux dynamiques, deux approches conceptuellement différentes peuvent être distinguées :

- Dans le réseau à liens covalents réversibles, la réversibilité repose sur un équilibre chimique entre la formation et la rupture des liaisons constituant le réseau (Figure 4.a).
- Dans le réseau à lien échangeables, des réactions d'échanges peuvent réorganiser les liens covalents sans modifier la fonctionnalité moyenne, ni le nombre de liaisons (Figure 4.b). C'est sur ce deuxième concept, que nous avons introduit,³¹⁻³³ que portent les chapitres 2 à 6 de cette thèse.

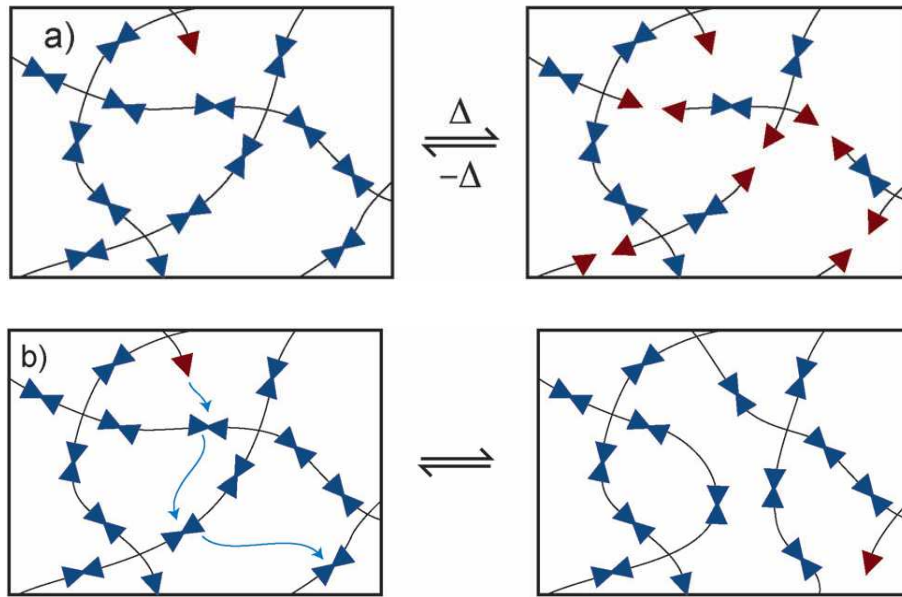


Figure 4. (a) Réseau thermoréversible. L'augmentation de la température déplace l'équilibre vers la rupture de liaisons chimiques. **(b)** Réseau contenant des liaisons échangeables. Les réactions d'échange réorganisent la topologie du réseau, sans modification du nombre de liens total. D'après [34].

Le domaine des réseaux dynamiques est actuellement en plein essor. Ainsi, la plupart des articles publiés sur ce thème sont parus il y a moins de 15 ans. De nombreuses excellentes revues ont déjà été publiées sur ce sujet.^{25,26,28} Pour cette raison, ce chapitre n'est pas une bibliographie exhaustive, mais présentera quelques exemples pertinents des deux approches (réversibles et échangeables) afin de mieux exposer leurs différences conceptuelles. Cette opposition est d'ailleurs étonnamment peu présente dans les articles de revues actuels. Enfin, l'approche utilisée dans notre étude, ainsi que ses avantages, sera présentée.

II. Réseaux à liens covalents réversibles

A. Concept

1. Équilibre chimique, cinétique et thermodynamique

Les réseaux à liens covalents réversibles sont des réseaux dont les liens chimiques sont capables de se rompre et de se reformer, sous certaines conditions.²⁶ De la même façon que dans les réseaux physiques où la réversibilité repose sur des interactions supramoléculaires,^{35,36} dans les réseaux à liens covalents réversibles, elle repose sur l'équilibre chimique entre la forme associée et la forme dissociée (Figure 5).

Cet équilibre entre forme dissociée et forme associée peut être décrit par les paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions chimiques de formation et de rupture des liens. La constante d'équilibre K traduit la stabilité de la forme associée, c'est-à-dire de la liaison formée. À l'équilibre thermodynamique, les constantes cinétiques $k_{\text{formation}}$, k_{rupture} et la constante thermodynamique K sont unies par la relation classique :

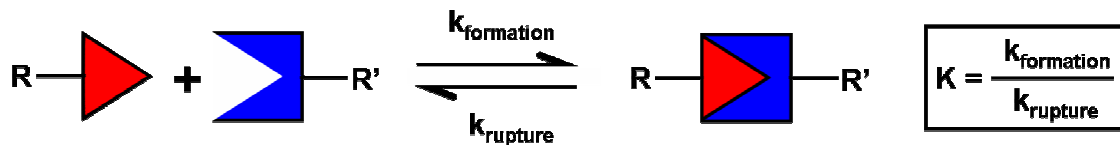


Figure 5. Schématisation de l'équilibre chimique entre la formation et la rupture de liaisons réversibles. Cet équilibre est défini par la thermodynamique (constante d'équilibre K) et par les constantes cinétiques de formation $k_{\text{formation}}$ ou de rupture de liaisons k_{rupture} .

Dans la plupart des cas, l'équilibre thermodynamique peut être contrôlé grâce à des paramètres extérieurs (température, lumière, pH...), permettant, en fonction des propriétés souhaitées, de promouvoir la formation ou la rupture des liens chimiques.

2. Synthèse de réseaux chimiquement réticulés:

En utilisant des molécules portant plusieurs motifs capables de s'associer, des réseaux chimiques peuvent alors être obtenus lorsque l'équilibre est déplacé vers la formation des liaisons, et que le nombre de liaisons est suffisant pour passer le point de gel chimique (voir partie C).

Deux approches principales peuvent être distinguées, donnant lieu à deux topologies différentes :

- Utiliser des molécules ou oligomères polyfonctionnels capables de s'associer. La polymérisation de ces espèces permet de former des réseaux (Figure 6).

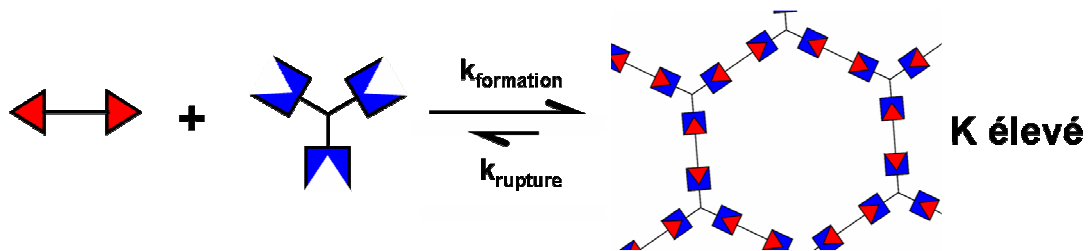


Figure 6. Formation de réseau par polymérisation de molécules polyfonctionnelles lorsque l'équilibre thermodynamique est déplacé vers la formation des liens chimiques.

- Utiliser des polymères linéaires portant des groupes pendants pouvant s'associer, afin d'obtenir une réticulation réversible (Figure 7).

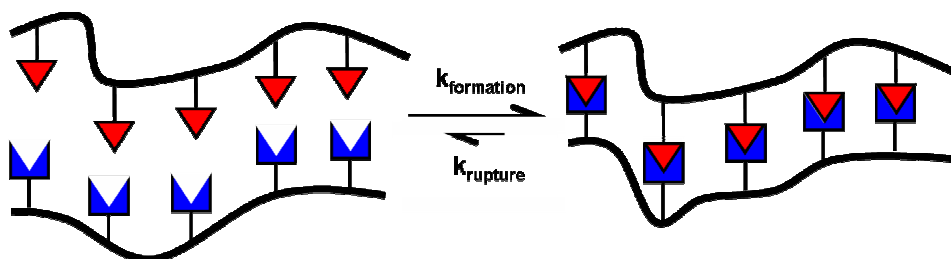


Figure 7. Formation de réseau par réticulation réversible, entre polymères linéaires portant des fonctions complémentaires.

3. Cinétique de l'équilibre et dynamique des réseaux

Pour simplifier la discussion, nous considérerons dans la suite de cette partie A des équilibres dont la thermodynamique est contrôlée par la température. Dans de tels réseaux, une basse température favorise la formation des liaisons, alors qu'une augmentation de la température contribue à diminuer la constante d'équilibre K . Les mêmes comportements s'appliquent néanmoins pour les systèmes sensibles à d'autres stimuli.

Quelle que soit la température, c'est-à-dire l'état d'équilibre, le réseau reste dynamique : les liaisons qui le constituent sont perpétuellement en rupture/formation. La constante de vitesse de rupture définit le temps de vie de la liaison chimique selon $\tau \propto 1/k_{rupture}$. Ce paramètre cinétique est important dans la conception de réseaux dynamiques, puisqu'il définit l'échelle de temps du processus élémentaire mis en jeu dans la relaxation de contrainte par réarrangements des liaisons par rupture/formation, à une température donnée.

Le caractère dynamique des liaisons permet également l'auto-réparation, ou *self-healing*, de matériaux endommagés. Cette propriété est intéressante dans les applications puisqu'elle permet de prolonger la durée de vie des matériaux, et surtout d'éviter la fracture macroscopique. Lorsque le matériau est rompu et que les fragments sont remis en contact, de nouvelles liaisons vont pouvoir se créer à l'interface par rupture, reformation et réorganisation des liens voisins de l'interface, restaurant ainsi les propriétés mécaniques du matériau. Ce domaine de recherche est actuellement en plein essor,^{29,30} quelques exemples sont présentés dans la partie B.

4. Thermodynamique de l'équilibre et réversibilité des réseaux

L'élévation de la température déplace l'équilibre chimique vers la dépolymérisation (ou dé-réticulation) du réseau. Ceci permet la mise en forme par moulage ou le recyclage des matériaux avec une récupération totale des propriétés mécaniques (Figure 8).

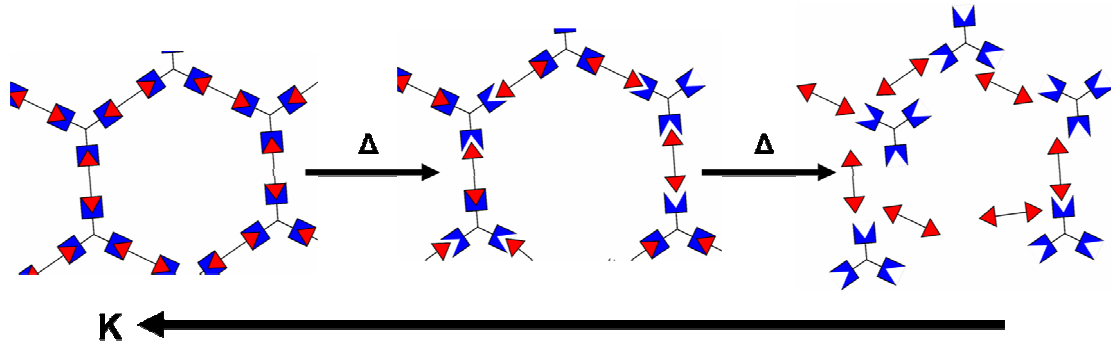


Figure 8. Réversibilité de réseau. L'élévation de la température déplace l'équilibre vers la rupture de liaisons, c'est-à-dire vers la dépolymérisation.

Dans les systèmes thermoréversibles, une élévation de température a donc deux conséquences majeures : elle modifie la thermodynamique en déplaçant l'équilibre vers la dépolymérisation, c'est-à-dire vers la diminution du nombre moyen de liens covalents, et elle accélère la cinétique de rupture/formation des liens covalents.^{3,6} Ces deux phénomènes modifient fortement les propriétés viscoélastiques des réseaux. Cet aspect sera discuté plus en détail dans la partie C.

B. Différentes chimies réversibles

De nombreuses réactions organiques sont basées sur des équilibres thermodynamiques. C'est le cas par exemple des réactions de condensation (estérification, amidification...) ou d'addition. Grâce à la multitude de groupes fonctionnels utilisables, de nombreux stimuli peuvent être employés pour déplacer l'équilibre thermodynamique ainsi que la cinétique. Le caractère dynamique des liaisons covalentes, et donc les propriétés viscoélastiques, peut alors être piloté à volonté. Quelques exemples de chimie covalente réversible issus de la littérature sont maintenant présentés. Une description des propriétés en masse des réseaux obtenus sera privilégiée, sauf cas particulier où l'utilisation d'un solvant est nécessaire (sensibilité au pH par exemple). Dans ce cas, les gels gonflés seront alors étudiés.

1. Liaisons essentiellement thermoréversibles

Plusieurs réactions chimiques permettent la formation de liaisons, de manière réversible selon la température.³⁷ Pour être utilisables dans le design de réseaux covalents thermoréversibles, il faut que les liaisons puissent se rompre et se reformer dans des conditions modérées, sans réactions secondaires ni sous-produits (volatils en particulier) formés.²⁸ Les réactions d'additions, permettant la formation d'adduitsⁱ, sont ainsi particulièrement intéressantes.

Récemment, deux systèmes basés sur des liaisons réversibles ont été particulièrement étudiés pour leur aptitude à former des réseaux thermoréversibles car ils remplissent assez bien les conditions énoncées ci-dessus. Il s'agit d'une part des adduits formés par des cyclo-additions [4+2] (réaction de Diels-Alder), qui dans certaines conditions peuvent être redécomposés en leurs éléments premiers par une réaction de rétro Diels-Alder, et d'autre part de systèmes alkoxy-amines dans lesquels la liaison C–O se rompt de façon homolytique lors d'une élévation de température.

ⁱ Selon la définition de l'IUPAC, un adduit est une nouvelle espèce chimique AB, formée par combinaison directe d'espèces séparées A et B, de telle manière qu'il y ait un changement de connectivité sans aucune perte d'atomes.

a) Diels-Alder et rétro Diels-Alder

Cette cycloaddition qui met en jeu un diène et un alcène (appelé le diénophile) permet la création de liens covalents, de manière réversible.³⁸

En effet, il existe un équilibre chimique dépendant de la température. À basse température, la réaction de Diels-Alder est favorisée et l'équilibre est déplacé vers la formation de liaisons covalentes. Une élévation de température favorise la réaction inverse, appelée rétro Diels-Alder, permettant de reformer les deux molécules de départ.

Cette réaction est utilisée depuis de nombreuses années afin de créer des polymères linéaires ou même des réseaux thermoréversibles.²⁹

En 2002, l'équipe de Fred Wudl a notamment décrit l'obtention de tels réseaux, basés sur l'équilibre entre les fonctionnalités furanes (diène) et maléimides (diénophile) (Figure 9).^{39,40} Ce couple diène/diénophile est particulièrement intéressant puisqu'il permet une dépolymerisation par rétro-Diels Alder à une température modérée (~150°C), évitant ainsi une dégradation du matériau.

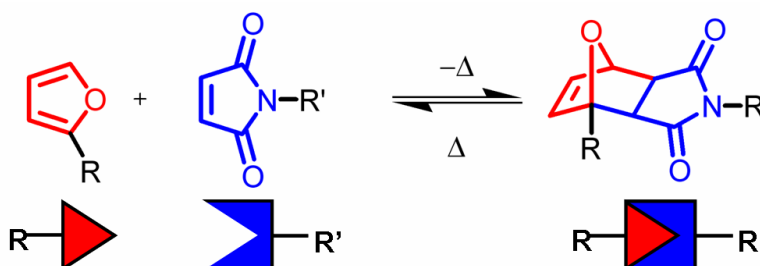


Figure 9. Réaction de Diels-Alder et de rétro-Diels-Alder entre une fonction furane (diène, en rouge) et maléimide (diénophile, en bleu) pour former un adduit (à droite). La formation de l'adduit est favorisée à basse température, la réaction de rétro-Diels-Alder (décomposition de l'adduit) est favorisée à chaud.

Des réseaux peuvent être synthétisés à basse température (75°C) à partir de molécules comportant quatre fonctions furanes et de molécules comportant trois fonctions maléimides³⁹ (Figure 10.A). Ils ont des propriétés mécaniques comparables à celles de résines époxy commerciales ($E' \sim 5\text{GPa}$ à température ambiante). À haute température ($T \sim 150^\circ\text{C}$), des adduits peuvent être décomposés puis reformés lorsque la température est abaissée. Ce phénomène, parfaitement réversible, permet une réparation du matériau : en deux heures de traitement à 150°C, le matériau récupère environ 50% de la force à la rupture initiale (Figure 10.B). L'étude par RMN ^{13}C du solide montre que seulement 30% des adduits sont dissociés à

cette température, permettant de rester au-delà du point de gel chimique pendant la réparation. On peut aussi, en utilisant des maléimides bifonctionnels,⁴⁰ abaisser un peu la rigidité et obtenir une réparation à 80% des propriétés originales. Il est à noter que la température de transition vitreuse de ce dernier matériau est d'environ 80°C. C'est un point important que cette température soit sensiblement au dessus de l'ambiante car cela permet de bloquer la dynamique des liaisons et d'obtenir des performances mécaniques semblables à celles de résines époxy.

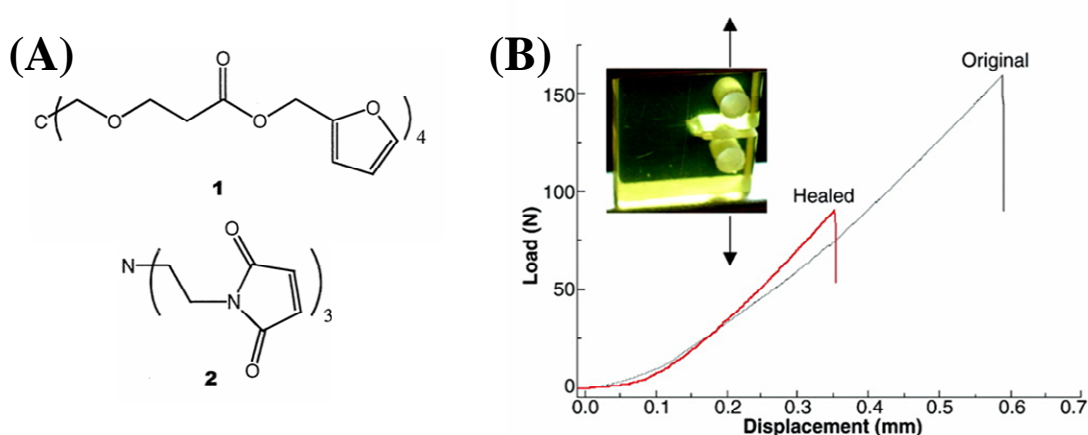


Figure 10. (A) Les réseaux sont formés par réaction entre le monomère 1 (furanes tétrafonctionnels) et le monomère 2 (maléimide trifonctionnel). (B) En utilisant la géométrie dont une photographie est représentée en insert, des tests mécaniques permettent de quantifier la réparation de tels matériaux. Deux heures de réparation, sous azote, permettent d'obtenir environ 50% de la force à la rupture du matériau d'origine. D'après [39].

Depuis 2002, de nombreux matériaux basés sur des réseaux à liens réversibles ont été décrits en utilisant l'approche Diels-Alder.⁴¹⁻⁴⁷ Ces réseaux sont recyclables,⁴² et peuvent même être transformés réversiblement en liquide de faible viscosité à haute température, en utilisant des monomères de faibles fonctionnalités et de faibles masses molaires.⁴¹ Cette haute fluidité, permise à la fois par la diminution du nombre moyen de liens covalents et de celle du temps de vie de l'adduit, permet la remise en forme du matériau, même après réticulation chimique.

Les vitesses relatives des deux réactions, formation de liens par Diels-Alder et rupture par rétro Diels-Alder, peut également être contrôlée grâce à la nature chimique des diènes et diénophiles utilisés. Le groupe de Jean-Marie Lehn a synthétisé de nouveaux diènes et diénophiles^{48,49} favorisant la réaction de rétro Diels-Alder à plus basse température que le couple furane/maléimide. Ces nouvelles fonctions chimiques (Figure 11.A) ont permis la

synthèse d'élastomères réversibles, de basse T_g , qui peuvent être réparés macroscopiquement à température ambiante (Figure 11.B).⁵⁰

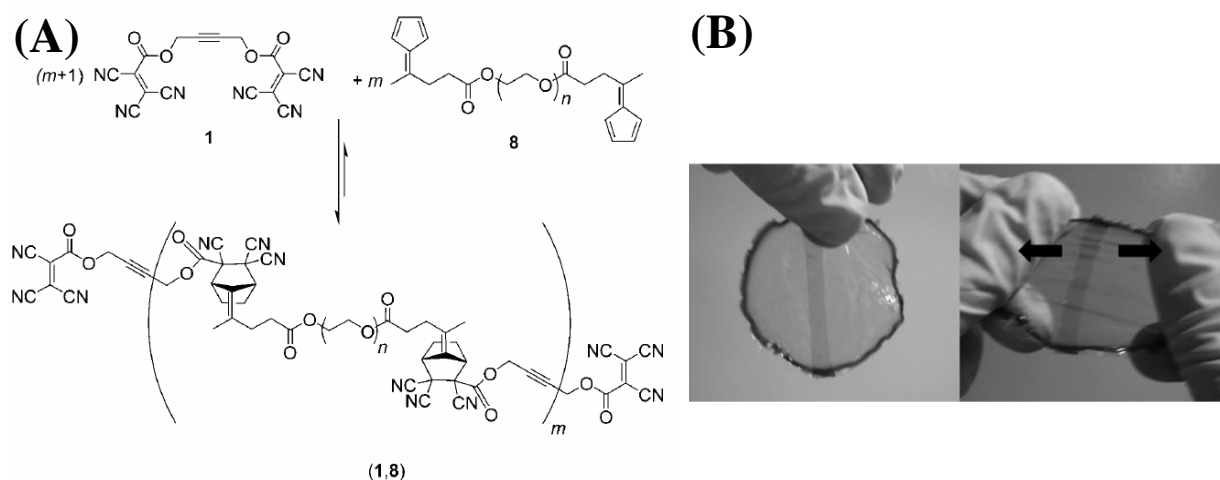


Figure 11. A. Polymère linéaire obtenu par réaction de Diels-Alder entre 2 monomères. Les réseaux sont obtenus en utilisant des monomères de diènes tétrafonctionnels. (B) Des films formés par ces réseaux sont élastomériques et peuvent être collés en seulement 10 secondes à température ambiante. La zone centrale plus sombre est la zone où les deux polymères ont été superposés. D'après [50].

b) Scission-recombinaison radicalaire

Les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée, utilisées depuis une vingtaine d'années, reposent toutes sur un équilibre de formation/rupture de liaisons covalentes réversibles. La rupture de la liaison covalente permet la formation de l'espèce active radicalaire, qui propage la réaction de polymérisation, alors que la formation du lien permet d'inactiver le radical, bloquant ainsi la polymérisation. Le contrôle de la réaction est assuré par un déplacement de l'équilibre vers l'espèce dormante.⁵¹

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes fait intervenir une liaison alkoxy-amine qui peut se rompre de manière homolytique en produisant un radical alkyl actif, permettant la propagation, et un radical stable, non réactif. Un exemple de cet équilibre est représenté en Figure 12 avec le nitroxyde le plus utilisé (le 2,2,6,6-tetraméthylpiperidine-1-oxyl, dit TEMPO), et un radical styrénique. Cette liaison alkoxy-amine est thermoréversible, puisque l'équilibre peut être déplacé vers la rupture par élévation de température ($T > 80^\circ\text{C}$).

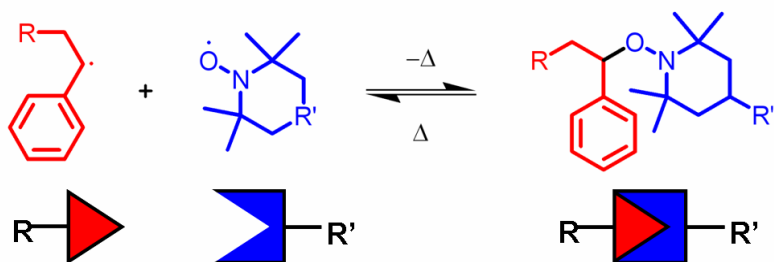


Figure 12. Equilibre de formation de liaison alkoxy-amine par combinaison d'un radical styrénique et du nitroxyde TEMPO.

Le groupe d'Otsuka a démontré le potentiel de cette approche pour obtenir des polymères linéaires dynamiques, dont la structure peut se réorganiser.⁵²⁻⁵⁴ Le caractère réversible de cette liaison permet d'obtenir, en solution, des copolymères à bloc à partir de deux homopolymères,⁵³ ou d'obtenir une population unimodale de tailles de chaîne à partir d'un mélange équimolaire de deux polymères linéaires de masses molaires différentes.^{52,54}

Des réseaux réversibles peuvent alors être conçus en utilisant ces liaisons. En mélangeant deux polymères linéaires portant des fonctions alkoxy-amines comme groupes pendants, un réseau est obtenu par réorganisation des liaisons réversibles à chaud.⁵⁵ Le déplacement de l'équilibre vers la formation du réseau est assuré par l'élimination d'une petite molécule alkoxy-amine pendant la réaction. Inversement, le réseau obtenu peut être dépolymérisé lors de l'utilisation d'un excès de fonctions alkoxyamines (Figure 13).

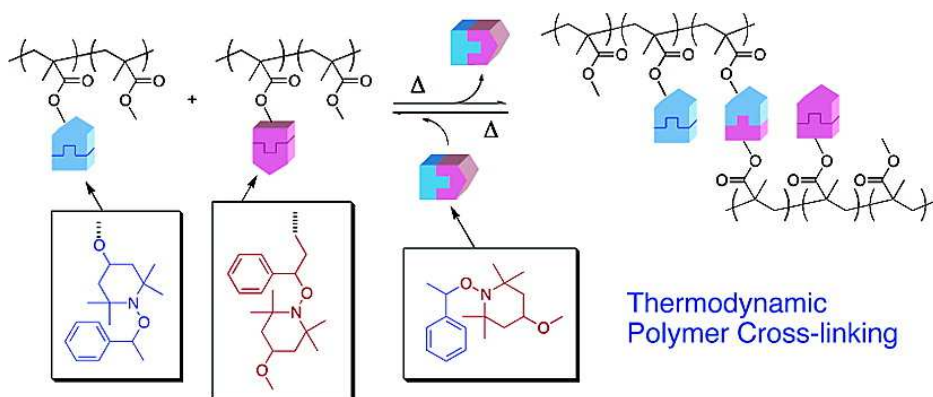


Figure 13. Des chaînes portant des groupes pendants peuvent être réticulées par rupture/formation de liaisons alkoxy-amines. Le réseau peut également être détruit par addition d'alkoxy-amine en excès. D'après [55].

De façon similaire, un réseau polystyrène à liens réversibles a également pu être synthétisé par copolymérisation radicalaire de styrène et d'un agent réticulant contenant une fonction alkoxyamine. Le caractère réversible de la liaison permet l'incorporation dans la

structure de nouveaux monomères styréniques, permettant de modifier après réticulation la densité de réticulation.⁵⁶

Très récemment, le même groupe a démontré la réparation de réseaux, en utilisant la réversibilité des liaisons chimiques de fonctions diarylbibenzofuranones.⁵⁷ L'équilibre chimique (Figure 14) est fortement déplacé vers la formation des liens à température ambiante, permettant de rester au-delà du point de gel chimique. Néanmoins, le processus de rupture/formation des liens permet la réparation totale de gels gonflés par du DMF en moins de 24 heures.

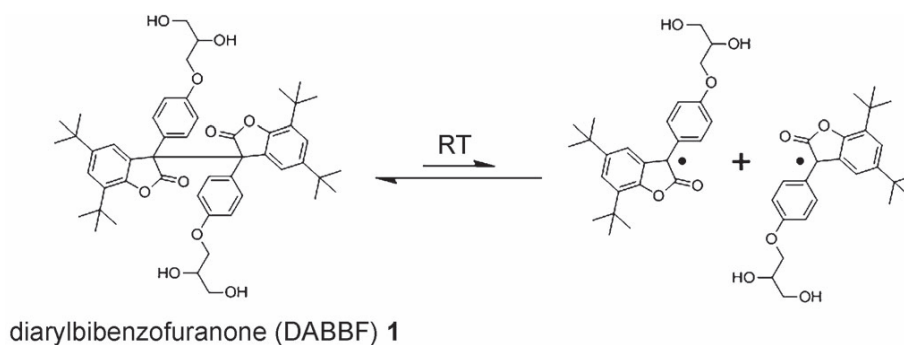


Figure 14. Équilibre de formation du groupement diarylbibenzofuranone. Cet équilibre est fortement déplacé vers la formation du lien à température ambiante. D'après [57].

2. Liaisons stimulables par la lumière

De nombreux groupes fonctionnels contenant des doubles liaisons, comme les coumarines, les anthracènes ou les cinnamates, peuvent s'associer *via* une réaction de cycloaddition sous l'effet de la lumière. La figure ci-dessous représente ainsi la photo-dimérisation de coumarines.

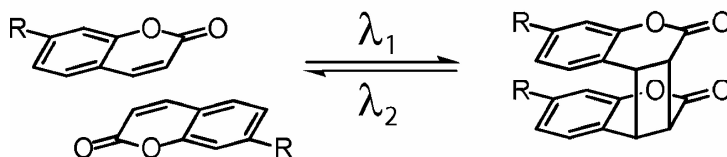


Figure 15. Equilibre de photo-dimérisation (cycloaddition [2 + 2]) de fonctions coumarines. La formation de l'adduit est favorisée par la lumière UV (>280nm) alors que l'utilisation de longueur d'onde plus basse entraîne une rupture des liaisons. D'après [28].

Si ces réactions semblent analogues aux cyclo-additions par Diels-Alder thermoréversibles, l'utilisation de la lumière permet cependant un contrôle quasi-indépendant de la cinétique et de la thermodynamique de l'équilibre chimique entre la forme associée et la forme dissociée.

En effet, l'utilisation d'une lumière ultraviolette favorise la réaction de photo-dimérisation, déplaçant ainsi l'équilibre vers la formation des liaisons, alors qu'une lumière de plus basse longueur d'onde favorise la photo-scission des liaisons. Ainsi, la longueur d'onde contrôle l'état d'équilibre du système. L'intensité de la lumière permet, quant à elle, de contrôler la vitesse des réactions de formation ou de rupture des liaisons. De nombreux exemples de réseaux réticulés grâce à ces réactions de dimérisation ont été rapportés dans la littérature.^{28,58-65} L'utilisation de liaisons réversibles apporte au réseau des propriétés de réparation. Chung et al. ont ainsi synthétisé un matériau réticulé à partir de monomères portant trois fonctions cinnamates. L'utilisation de lumière ultraviolette permet de favoriser la photo-dimérisation des cinnamates rompus, rendant ainsi au matériau ses propriétés initiales (Figure 16).⁶³

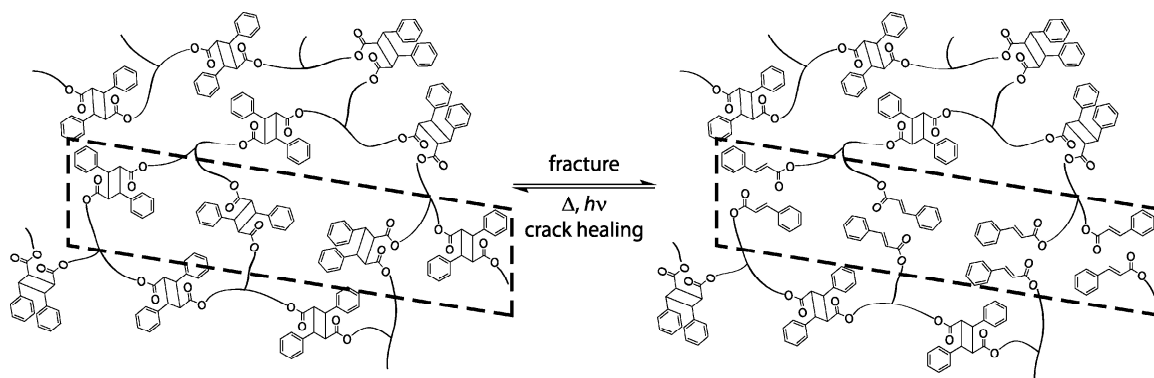


Figure 16. Principe de réseau réparable par la lumière. Une fracture entraîne préférentiellement la rupture de liaisons de l'adduit formés par les cinnamates. L'utilisation de lumière UV déplace l'équilibre vers la formation des liens, réparant ainsi le matériau. Image reprise de [28].

En incorporant des groupements cinnamates photo-dimérisables dans un réseau permanent, des matériaux à mémoire de forme peuvent également être obtenus (Figure 17).^{64,65} L'échantillon peut être déformé sous une nouvelle forme, qui peut être fixée par photodimérisation de cinnamates sous irradiation UV. La rupture des liaisons sous une autre longueur d'onde permet de retrouver la forme initiale du matériau.

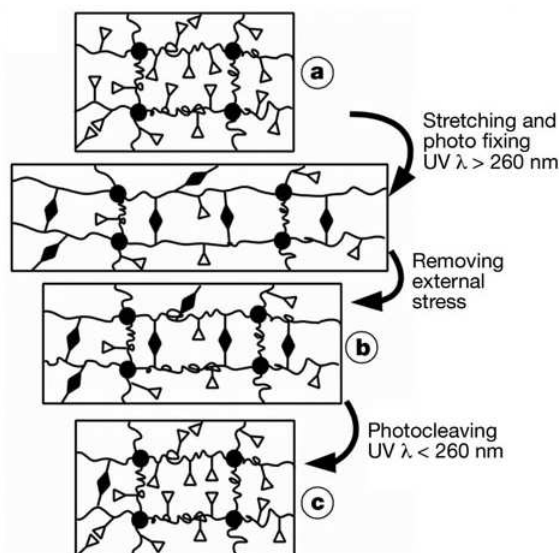


Figure 17. Des matériaux à mémoire de forme peuvent être obtenus en incorporant des fonctions cinnamates dans un réseau permanent. Une nouvelle forme peut être mémorisée en créant les cyclo-adduits par irradiation UV. Lorsque les liens sont rompus par application d'une lumière de plus basse longueur d'onde, la forme originale est recouverte. D'après [65].

3. Liaisons sensibles aux conditions chimiques

a) Condensations d'Amino-carbonyls : acylhydrazones et imines

Le groupe de Lehn a obtenu des polymères covalents dynamiques, nommés dynamères,^{21,24} à partir de liens acyl/hydrazones.⁶⁶⁻⁶⁹ Cette fonctionnalité chimique est le produit d'une réaction de condensation entre une fonction acylhydrazide et un aldéhyde.

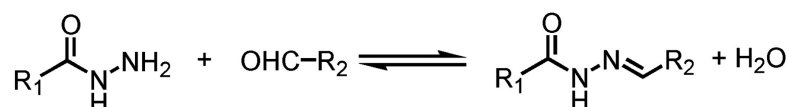


Figure 18. Équilibre de formation de fonctions acyl/hydrazones, par condensation entre une fonction acyl-hydrazide et un aldéhyde. L'équilibre est déplacé vers la formation de la liaison à température ambiante, et à pH légèrement acide.

À température ambiante, et dans des conditions modérées de pH, cet équilibre chimique est déplacé vers la formation du lien acyl-hydrazone. Des polymères linéaires, poly(acyl-hydrazones), ont ainsi été synthétisés par réaction entre dialdéhydes et dihydrazides.

L'utilisation d'un catalyseur acide permet de déplacer l'équilibre vers la rupture de la liaison, régénérant les deux espèces initiales. Notons également que, comme les réactions présentées précédemment, une augmentation de température accélère la dépolymérisation.

Skene *et al.* ont ainsi démontré que de tels polymères linéaires peuvent réorganiser leur structure après polymérisation en solution, en incorporant de nouveaux monomères (dialdéhydes ou dihydrazides) dans la chaîne en présence d'un catalyseur acide.⁶⁶ De manière intéressante, de tels résultats ont pu être reproduits à température ambiante dans des matériaux polymères en masse.⁶⁷ L'utilisation d'un catalyseur acide permet d'obtenir des copolymères statistiques à partir de deux homopolymères par réorganisation des liens covalents. En utilisant des homopolymères de structures très différentes, Ono *et al.* ont montré l'influence de ces réorganisations sur les propriétés mécaniques⁶⁸ ou de fluorescence⁶⁹ du matériau final (Figure 19).

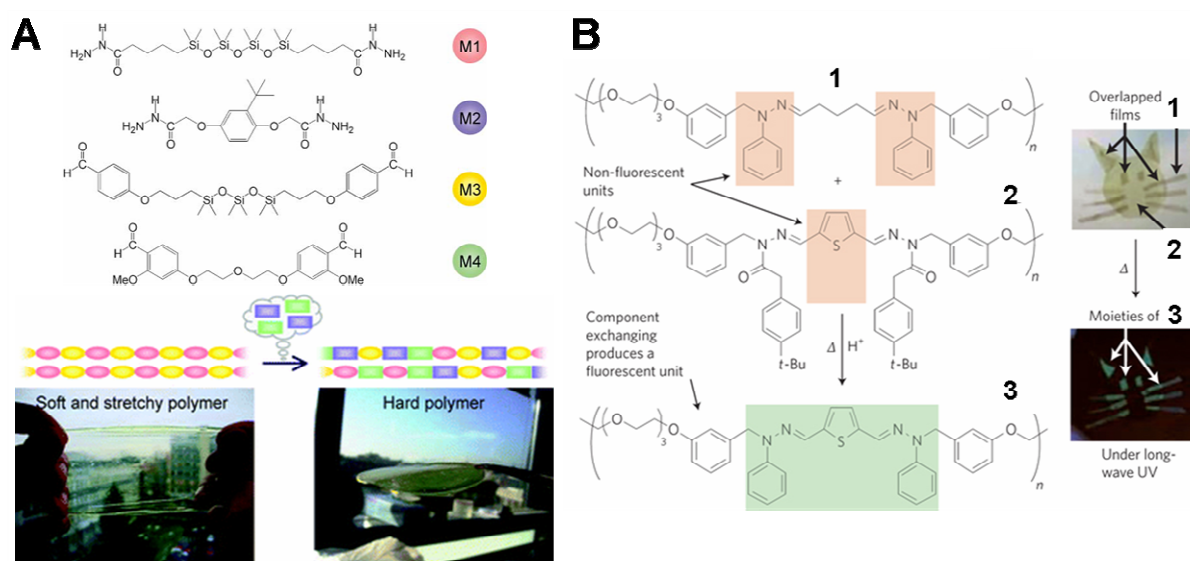


Figure 19. (A) Un polymère linéaire très flexible ($T_g=1^\circ\text{C}$, $E'(25^\circ\text{C})=15\text{MPa}$) peut être synthétisé par polycondensation à température ambiante des monomères difonctionnels M1 (dihydrazides) et M3 (dialdéhydes). L'incorporation des monomères M2 et M3 dans la structure, en solution et à 25°C , permet d'obtenir un matériau plus rigide ($T_g=46^\circ\text{C}$, $E'(25^\circ\text{C})=1.2\text{GPa}$). D'après [68].

(B) Les réorganisations de liaisons entre les polymères 1 et 2, non-fluorescents, permettent de former des fragments fluorescents (3) sous UV. D'après [26].

En utilisant cet équilibre chimique, Deng *et al.* ont obtenu des gels à partir d'oligomères portant deux fonctions hydrazides et de trialdéhydes (Figure 20.A).⁷⁰

Ces gels sont réversibles en fonction du pH. L'ajout d'acide déplace l'équilibre vers la rupture de la liaison acyl/hydrazone, permettant d'obtenir de nouveau des monomères solubles. Le gel peut cependant être reformé par ajout d'une base. Plusieurs cycles ont ainsi pu être réalisés.

De plus, à un pH apparent donné, ces gels sont dynamiques, ce qui permet un changement de la forme et la réparation de gels endommagés. Ainsi, la Figure 20.B montre la fusion qualitative de deux gels de même structure chimique (seulement colorés différemment). Des expériences quantitatives permettent de corrélérer les données mécaniques de réparation (Figure 20.C) aux propriétés viscoélastiques des gels, déterminées par rhéologie.⁷¹ Ces dernières sont elles mêmes fixées par les caractéristiques cinétiques de l'équilibre de rupture/formation des liaisons acylhydrazones. Ces résultats seront discutés plus en détail dans la partie C.

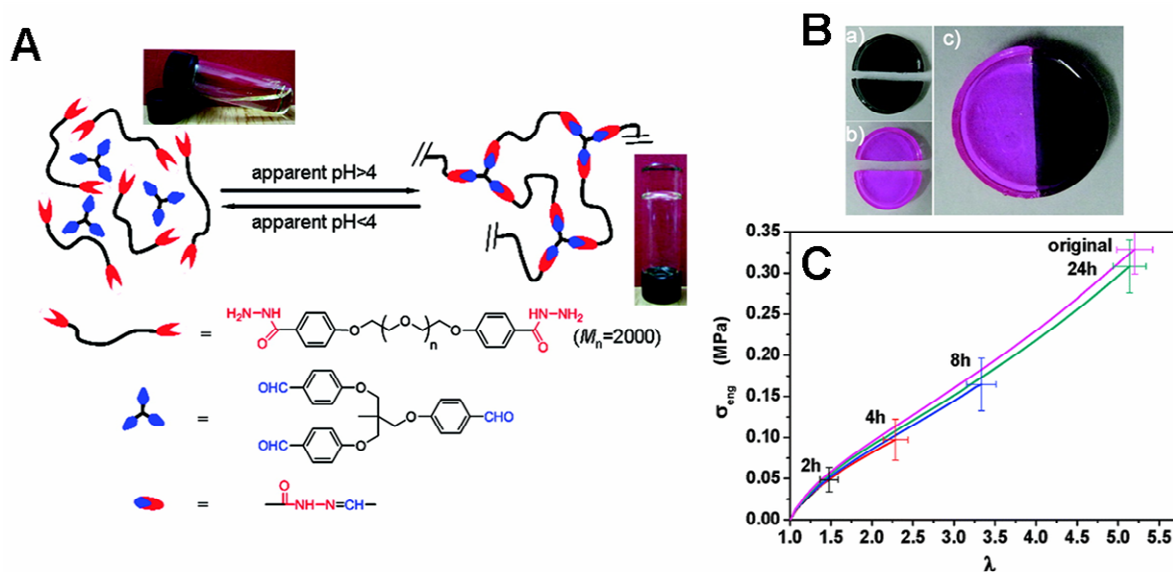


Figure 20. (A) Des gels réversibles peuvent être obtenus dans le diméthylformamide (DMF) entre des trialdéhydes et des di-hydrazides. A pH apparent > 4, l'équilibre est déplacé vers la formation de liens acyl/hydrazone, permettant la formation du gel. À pH apparent < 4, les liaisons sont rompues et une solution liquide est récupérée. Des cycles peuvent être réalisés par ajout successifs d'acide chlorhydrique et de triéthylamine. **(B)** Les gels sont dynamiques et peuvent être réparés. Deux gels identiques colorés (a : noir de carbone, b : rhodamine B) peuvent être soudés ensemble à température ambiante. **(C)** Courbes de traction contrainte-déformation pour différents temps de contact. Les gels sont préparés dans le DMF à 16.2wt% en monomères et 13 vol% en acide acétique. L'échantillon est totalement réparé en 24 heures à température ambiante. D'après [70,71].

De manière similaire, la réversibilité de la liaison imine a également été utilisée pour former des polymères dynamiques en solution,⁷²⁻⁷⁴ ou en masse.⁷⁴ Le stimulus utilisé peut être le pH ou la température⁷⁵ comme pour les acylhydrazones, ou même des ions métalliques comme l'ion Zn^{2+} .⁷² Récemment, la synthèse de micelles réticulées par des liens imines réversibles a été décrite.⁷⁶ Ces micelles peuvent être détruites en milieu acide ou reformées lorsque le pH est augmenté, de manière réversible. Cette réaction pourrait ainsi être utilisée pour former des réseaux dynamiques réversibles.

b) Condensations d'ester boroniques

Parmi les réactions de condensation réversibles, la formation d'esters boroniques a été abondamment étudiée pour la formation de gels (Figure 20). Cette liaison est le résultat d'une condensation d'un acide boronique (souvent l'acide phénylboronique, espèce 1 sur la Figure 21) et d'un diol (espèce 5) pour former un ester boronique (espèce 3).

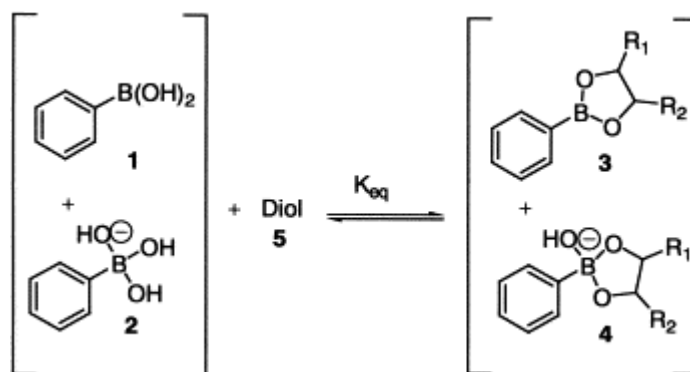


Figure 21. Équilibre de formation d'un ester boronique à partir d'un acide boronique et d'un diol. L'acide boronique existe sous forme trigonale ou tétragonale. D'après [77].

L'équilibre de cette réaction est fortement dépendant du pH, en raison d'un équilibre acido/basique entre l'acide borique trigonal (espèce 1) et sa base conjuguée (espèce 2), tétragonale, beaucoup plus favorable à la formation de la liaison ester boronique (espèce 4).⁷⁷ Ainsi, dans la plupart des cas, cette réaction est déplacée vers la formation de l'ester boronique lorsque le pH est supérieur au pKa de l'acide boronique utilisé.

Plusieurs études ont décrit l'obtention de réseaux transitoires à l'aide de cette liaison dynamique par réaction entre des polymères porteurs de fonctions phényl boroniques et de polyols (Figure 22).⁷⁸⁻⁸¹

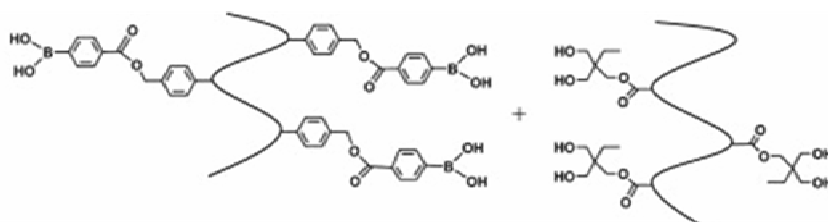


Figure 22. Des gels peuvent être obtenus par réaction entre des chaînes portant des groupements phénylboroniques pendants et des chaînes portant des diols. D'après [81].

Les gels obtenus sont réversibles à température ambiante. Xu *et al.* ont montré une transition sol/gel réversible en utilisant des cycles de pH par ajout successifs de triéthylamine ou d'acide acétique (Figure 23.A).

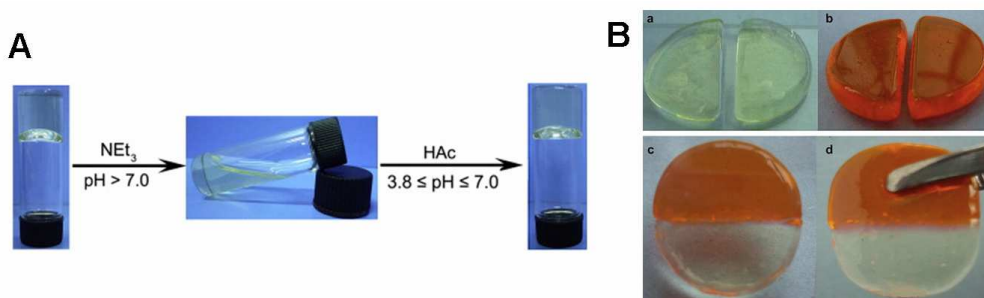


Figure 23. (A) Une transition sol-gel peut être obtenue en réglant l'acidité du milieu (ajouts d'acide acétique ou de triéthylamine). Les gels sont ici obtenus avec 10wt% de polymères en solution dans le diméthylformamide (DMF). **(B)** Ces gels peuvent être réparés en seulement 30 min à température ambiante. En rouge : gel collé par de l'éosine Y. Images d'après [81].

Comme les réseaux présentés précédemment, les réseaux formés par esters boroniques sont dynamiques et présentent des propriétés de réparation (Figure 23.B).

Il est à noter que, la formation du lien ester boronique étant légèrement exothermique, une augmentation de la température affecte également la dynamique du système en déplaçant l'équilibre vers la dépolymérisation.⁸⁰

C. Etude rhéologique des propriétés viscoélastiques

L'analyse mécanique dynamique ou la rhéologie oscillatoire sont d'excellents outils pour étudier les propriétés viscoélastiques dans le domaine linéaire d'un matériau. Lorsqu'un matériau est soumis à une sollicitation en déformation périodique dans le temps, il est en effet possible d'analyser sa réponse complexe en terme d'une composante élastique, le module de conservation, noté E' (ou G'), et d'une composante visqueuse, le module de perte, noté E'' (ou G''). La fréquence de sollicitation détermine alors l'échelle de temps d'observation des propriétés.

Les propriétés originales comme la réparation, la relaxation de contrainte (c'est-à-dire la possibilité de changer durablement la forme de l'objet) ou le recyclage sont des conséquences directes du caractère viscoélastique des réseaux (ou des gels gonflés) réversibles.

Ainsi, il devient important de bien étudier la viscoélasticité des systèmes réversibles. D'autre part, l'étude des propriétés viscoélastiques permet une mesure indirecte de la thermodynamique et de la cinétique de l'équilibre de réaction.

1. Thermodynamique et point de gel

a) Gels chimiques conventionnels

Considérons deux fonctions chimiques, A et B, capables de réagir entre elles, de manière irréversible, selon l'équation chimique : $A+B \rightarrow A-B$. Lors d'une réaction de polymérisation ou de polycondensation mettant en jeu deux espèces comportant chacune plusieurs fonctions A ou B (par exemple, A_2 et B_3 , voir Figure 20.A), le nombre de liaisons ainsi que la connectivité moyenne des macromolécules formées augmentent au cours du temps.⁸² Au point de « gel » chimique, le système est composé d'une très large distribution de macromolécules branchées⁸³ et au moins l'une d'entre elles est « infinie » et percole à travers tout l'échantillon : le système devient alors élastique.^{84,85}

Cette transition d'un « sol », liquide, vers un « gel » (non soluble) se traduit macroscopiquement par une divergence de la viscosité et l'apparition d'un module élastique.

Dans le cas d'une polymérisation par polycondensation, la conversion chimique au point de gel est assez bien prédite par le modèle de Flory-Stockmayer :

$$p = \frac{1}{\sqrt{r(1-f_A)(1-f_B)}}, \text{ où } p \text{ est le taux de conversion au point de gel, } r \text{ le rapport}$$

stœchiométrique des fonctions A et B et f_A et f_B la fonctionnalité moyenne des monomères porteurs des fonctions A et B respectivement.^{86,87} Il existe ainsi un taux de conversion, c'est-à-dire un nombre de liaisons chimiques, au-delà duquel le système est un solide élastique, défini par un module élastique. En dessous, le système est un liquide, défini par une viscosité, de valeur finie.

b) Gels chimiques réversibles

Dans le cas des réseaux contenant des liens covalents réversibles, c'est la thermodynamique (c'est-à-dire la constante K) de l'équilibre chimique qui définit le nombre de liens chimiques et qui prend donc la place de la variable p dans l'équation précédente. Or, comme K est dépendante d'un paramètre extérieur (température et pH, pour reprendre quelques exemples précédents), le point de gel peut être atteint ou dépassé en jouant sur ce stimulus. Pour des liaisons thermoréversibles de type Diels-Alder, on peut ainsi définir une « température de gel » (et de la même façon, « un pH de gel » pour un gel sensible au pH).

Récemment, Adzima *et al.* ont étudié les propriétés viscoélastiques de réseaux thermoréversibles à proximité de la température de gel.⁴¹ Ces réseaux sont obtenus par réaction de Diels-Alder entre des molécules de di-maléimides (A_2) et des tri-furanes (B_3), de manière assez similaire aux travaux de Wudl décrite dans la partie précédente.

La Figure 24.A présente les balayage en fréquence réalisés en cisaillement à différentes températures pour ce système. Cette méthode permet de sonder le matériau à l'équilibre thermodynamique, puisque la température est constante pendant toute la durée de l'expérience.

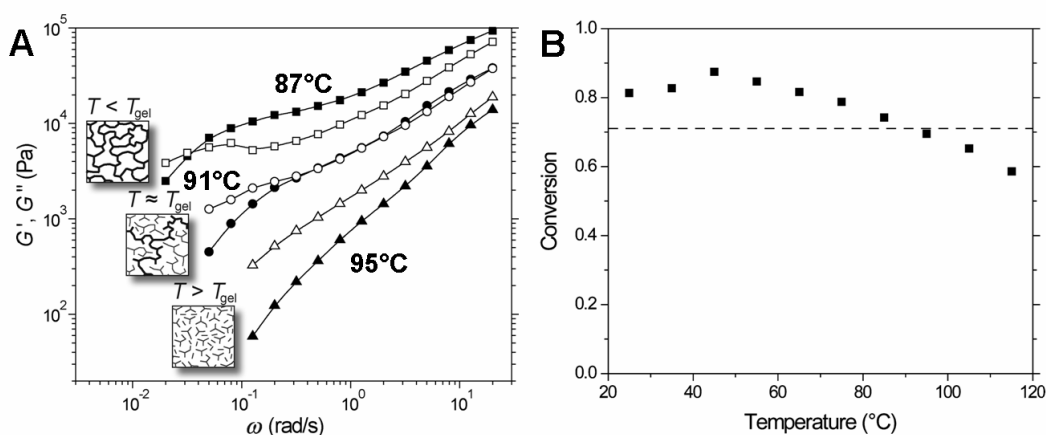


Figure 24. (A) Évolution des modules de conservation (G') et de perte (G'') en fonction de la fréquence de sollicitation au-dessus (95°C), au voisinage (91°C) ou au-dessous (87°C) de la température de gel. **(B)** Taux de conversion des fonctions furane en fonction de la température de réaction. La ligne pointillée représente la conversion au point de gel, calculée d'après le modèle de Flory-Stockmayer. D'après [41].

A 95°C, c'est-à-dire au-dessus de la température de gel, le système se comporte comme un liquide visqueux. En effet, le module élastique G' reste supérieur au module de perte G'' sur toute la gamme de fréquence étudiée et les pentes à basse fréquence sont proches du régime terminal caractéristique ($G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega^1$).^{85,88}

Lorsque la température est abaissée à 91°C, le comportement est modifié : les modules G' et G'' suivent alors la même loi de dépendance à la fréquence angulaire (ici, $G' \sim G'' \sim \omega^{0.56}$). Ce comportement est caractéristique d'un système au point de gel, connu sous le nom de critère de Winter et Chambon.^{89,90}

L'évolution du taux de conversion à l'équilibre avec la température a été déterminée par spectrométrie infrarouge et est présentée en Figure 24.B La droite en pointillé représente le taux de conversion au point de gel tel que déterminé par le modèle de Flory-Stockmayer. Ce taux de conversion est à environ 90°C, en excellent accord avec les données rhéologiques.

A 87°C, le système est au-delà du point de gel chimique. On attend donc un module élastique G' supérieur au module de perte G'' , sur toute la gamme de fréquences. Ce comportement est en effet observé aux temps courts (fréquences les plus élevées). En revanche, à basse fréquence, on observe le croisement des deux courbes, caractéristique du phénomène de relaxation terminale d'un système viscoélastique.⁸ Ce comportement, présenté plus en détail dans la section suivante est dû aux réarrangements des liaisons dynamiques.

2. Cinétique et comportement viscoélastique au dessus du point de gel

Si nous reprenons les spectres mécaniques de la Figure 24.A, le temps de relaxation terminal, mesurée à l'intersection des deux courbes G' et G'' peut en effet être corrélé au temps de demi-vie de la liaison (déterminé dans la même étude grâce aux données cinétiques, mesurées par spectroscopie infrarouge).

Pour des sollicitations plus rapides que le temps de vie de la liaison, le système se comporte alors comme un solide élastique. Lorsque la sollicitation est plus lente que les réarrangements de liaison, le système se comporte comme un liquide viscoélastique, et on retrouve alors dans le régime terminal les comportements caractéristiques en fonction de la fréquence ($G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega^1$).

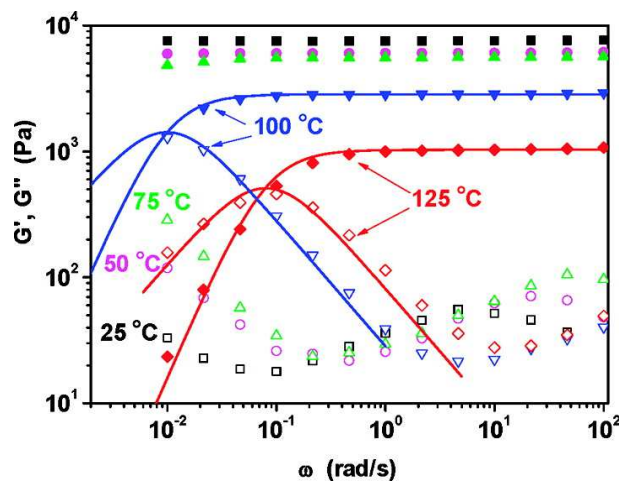


Figure 25. Modules de conservation G' et de perte G'' en fonction de la fréquence angulaire de sollicitation, à différentes températures. Les lignes représentent les prédictions selon un modèle de Maxwell. Les gels sont obtenus dans le DMF avec une concentration en polymère de 10.4 wt% et 13 vol% d'acide acétique. D'après [71].

La Figure 25 représente les balayages en fréquence à différentes températures obtenus pour un réseau $A_2 + B_3$, basée sur les liaisons acyl/hydrzones réversibles. Ce système a été présenté en partie II.B.3.a. Notons que toutes ces expériences ont été effectuées à pH constant et que les systèmes sont au-delà du point de gel sur toute la gamme de température balayée. Cela se traduit par l'existence d'un plateau du module élastique G' aux temps courts, typique d'un réseau réticulé, qui reste supérieur à G'' .

Ces courbes démontrent l'influence de la température à la fois sur la thermodynamique et la cinétique de l'équilibre chimique. En effet, une augmentation de température a deux effets. Tout d'abord, elle déplace l'équilibre vers la diminution du nombre de liaisons. Cela se traduit par une diminution de l'étendue du plateau élastique avec la température, de $8 \cdot 10^3$ à 10^3 Pa environ. De plus, le temps de vie des liaisons diminuant, le croisement de G' et G'' est décalé vers les hautes fréquences (i.e les temps courts). Si le temps de relaxation n'est pas mesurable pour les températures les plus basses, on remarque qu'il est tout de même environ 10 fois plus long à 100°C qu'à 125°C . Ces courbes peuvent être correctement prédites par un modèle de Maxwell, modèle de système viscoélastique le plus simple qui rend compte d'un unique temps de relaxation.⁸

Notons que ces caractéristiques dynamiques sont très importantes pour les propriétés de réparation ou de relaxation de contrainte des réseaux réversibles au-delà du point de gel chimique. Ainsi, la réparation sera totale si le temps de contact est long par rapport au temps de vie des liaisons. De même, la forme sera retenue, c'est-à-dire que le matériau sera déformé de manière plastique, si la contrainte est appliquée plus longtemps que le temps de relaxation.

3. Comment bloquer la cinétique ?

a) Une grande énergie d'activation

De manière générale, pour des réseaux thermoréversibles, il est attendu que le temps de relaxation varie de manière exponentielle avec la température, selon la loi d'Arrhénius :

$$\tau \approx \frac{1}{k_{\text{rupture}}} = \frac{1}{A_{\text{rupture}} \exp(-E_a / RT)}$$

Où A_{rupture} est le préfacteur exponentiel (en s^{-1}), E_a l'énergie d'activation ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$), R la constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$), et T la température (K).

Ainsi, selon la valeur de l'énergie d'activation, il est possible que les temps d'échange réactionnels soient courts à haute température et excessivement longs (quoique finis) aux basses températures. Le matériau (ou gel) se comportera alors comme un réseau permanent à ces températures.

b) Un blocage physique ou chimique

Pour empêcher le matériau de couler même sur des temps très longs, il faut aller plus loin et véritablement bloquer la cinétique de l'équilibre afin de ralentir la dynamique des liaisons. Un tel « piégeage » des propriétés viscoélastiques peut être obtenu physiquement ou chimiquement. La manière physique d'y parvenir est en utilisant la transition vitreuse du matériau. La Figure 26 ci-dessous représente l'évolution de la constante d'équilibre avec la température pour le système thermoréversible d'Adzima *et al.* décrit précédemment.⁴¹ La constante d'équilibre n'augmente plus à très basse température (partie droite de la courbe) du fait de la transition vitreuse du matériau, qui fige les mouvements locaux et bloque ainsi la réaction chimique. Ce résultat est déjà visible sur la Figure 24.B, où la conversion n'évolue pas au-delà de 90%.

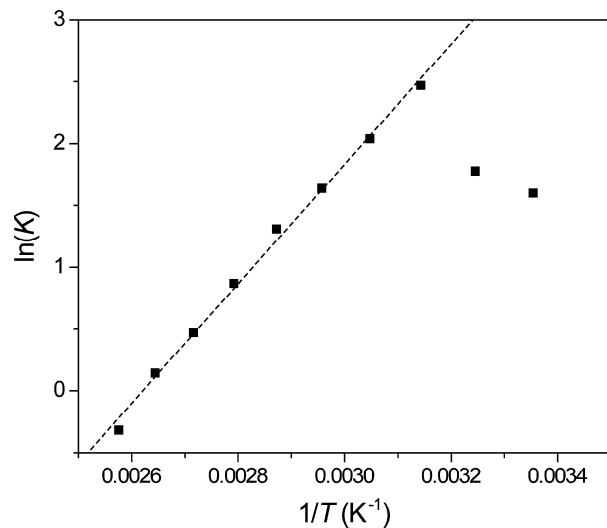


Figure 26. Évolution de la constante d'équilibre (M^{-1} , en échelle logarithmique) en fonction de l'inverse de la température. La courbe est assez bien décrite par la loi de Van't Hoff à haute température. À basse température, la constante n'augmente plus du fait de la transition vitreuse du matériau. D'après [41].

Chimiquement, on peut penser à utiliser la désactivation du catalyseur de la réaction (ajout de base dans les systèmes basés sur les liaisons acyl/hydrazones par exemple).

4. Réseaux physiques ou réseaux chimiques ?

Ces réseaux présentent un paradoxe intéressant : ce sont des gels chimiques, tels que défini par le taux de conversion, mais ils coulent, si l'on attend assez longtemps. De ce point de vue là, ils sont donc bien plus proches de gels physiques, non-covalents, comme les gels supramoléculaires par exemple. Il n'est ainsi pas étonnant que de nombreux articles de revue mettent sur le même pied ces deux types de systèmes.^{24,26}

Les réseaux supramoléculaires sont eux aussi basés sur un équilibre entre une forme associée et une forme dissociée (voir Figure 27 pour un exemple de groupements associatifs par liaison hydrogène^{91,92}). Leurs propriétés mécaniques et viscoélastiques sont également pilotées par la thermodynamique, déterminée par K , dans ce cas plutôt appelée constante d'association, et par la cinétique, c'est-à-dire le temps de vie de liaison.⁹³

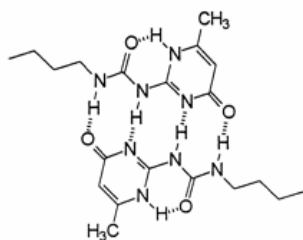


Figure 27. Association par 4 liaisons hydrogène de deux fonctions 2-ureido-4-pyrimidone (UPy). D'après [91].

5. Les réseaux réversibles sont des liquides

D'une manière plus générale, les réseaux réversibles, qu'ils soient chimiques ou physiques, sont donc des liquides, tout comme les thermoplastiques en fondu. Cependant, leur dynamique est contrôlée par le temps de vie des liaisons, et non plus uniquement par la friction des monomères.^{94,95} Aux temps plus longs que ce temps de vie, ils coulent alors par « saut » (*hopping*) de motifs associatifs en motifs associatifs, suivant une dynamique dite « collante » (par reptation ou diffusion de Rouse selon la taille des chaînes).^{4,96,97}

Enfin, tout comme les réseaux supramoléculaires, les réseaux covalents réversibles sont fondamentalement solubles. En effet, l'utilisation d'un bon solvant va irrémédiablement déplacer l'équilibre vers la dépolymérisation, entraînant la dissolution. La Figure 28 montre, à gauche la dissolution d'un réseau supramoléculaire, basée sur des liaisons hydrogène,^{98,99} et à droite d'un réseau thermoréversible covalent, basé sur la réaction de Diels-Alder.⁴²

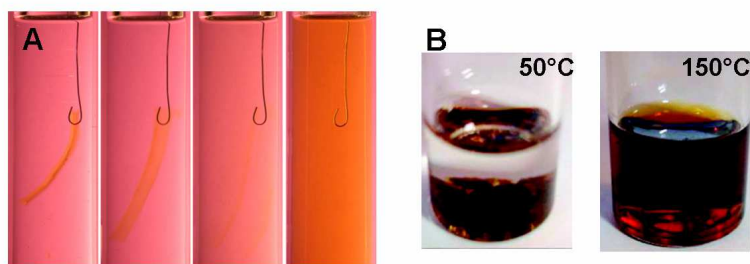


Figure 28. (A) Un réseau formé par liaisons hydrogène se dissout dans de l'alcool benzylique. De gauche à droite : à $t=0$ à 60°C, après 8h à 60°C, après 72h à 60°C et après 72h à 60°C puis 8h à 120°C. D'après [99]. **(B)** Un réseau thermoréversible est dissous dans le DMSO en moins de 5min à 150°C. La température de transition est de 100°C : l'échantillon n'est plus dynamique et est donc insoluble à 50°C. D'après [42].

D. Conclusion

L'utilisation d'un équilibre chimique pour former des réseaux réversibles permet d'apporter de la viscoélasticité dans des thermodurcissables. Les réarrangements du réseau sont le résultat d'un phénomène d'association/dissociation des liens chimiques, et ont pour conséquence de permettre au matériau de couler sur une échelle de temps plus longue que le temps de vie des liaisons. De nombreux exemples de réseaux ont été rapportés, possédant des propriétés exceptionnelles de remise en forme ou de réparation, et cela même au au-delà du point de gel chimique.

On a montré que moyennant un design astucieux, il est possible de bloquer la dynamique des liaisons et d'empêcher le matériau de couler en se plaçant au dessous de la température de transition vitreuse ou en utilisant un agent chimique externe capable de stopper les échanges.

Cependant, il n'est dans la plupart des cas pas possible de modifier la cinétique de l'équilibre (c'est-à-dire la dynamique des liaisons, responsables des propriétés viscoélastiques), sans altérer aussi la thermodynamique de l'équilibre (nombre de liaisons) qui détermine les propriétés mécaniques. De plus, ces matériaux sont fondamentalement solubles, alors que l'insolubilité est justement une des caractéristiques fondamentales des thermodurcissables,¹ qui les fait préférer dans des d'applications où l'on souhaite une résistance chimique élevée.

Dans la prochaine partie, nous décrivons une approche différente qui est celle que nous avons explorée au cours de cette thèse et qui tente de corriger en partie ces deux défauts.

III. Réactions d'échange induites dans les réseaux

1. Concept

Parmi les réactions chimiques dynamiques covalentes, les réactions d'échange sont particulièrement intéressantes puisqu'elles permettent d'obtenir de nouvelles espèces, tout en conservant les fonctionnalités chimiques et le nombre de liens covalents.¹⁹

Sur la Figure 29 est représenté schématiquement l'équilibre thermodynamique d'une réaction d'échange entre 3 partenaires, deux étant associés pour former une liaison covalente. La réaction d'échange permet l'obtention d'une nouvelle topologie, tout en conservant le nombre de liens du système.

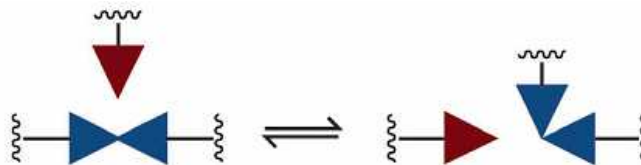


Figure 29. Équilibre de réactions échange entre trois partenaires. Le nombre de liaisons reste constant. D'après [34].

Utilisées dans des réseaux covalents, les réactions d'échange pourraient également permettre d'obtenir des comportements viscoélastiques. En effet, si une contrainte est appliquée pendant un temps plus long que le temps d'échange caractéristique, le réseau pourra « couler » par réarrangements topologiques. La Figure 30 représente un tel réarrangement.

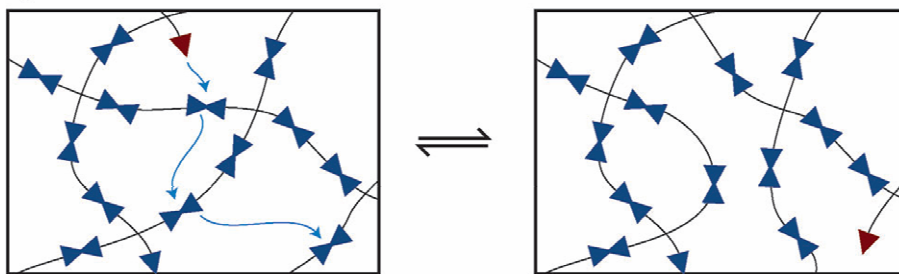


Figure 30. Les échanges de liaisons dans un réseau permettent un réarrangement de la topologie sans modification de la connectivité moyenne, ni du nombre de liaisons. D'après [34].

Notons que les réarrangements topologiques se produisent sans modification de la connectivité moyenne des espèces et de la densité de réticulation, c'est-à-dire des propriétés mécaniques (élasticité) des matériaux.

Quelques exemples de réseaux réarrangeables par échanges de liaisons ont été rapportés dans la littérature, antérieurement ou indépendamment de notre travail. Dans ces exemples, les réactions d'échange sont induites par l'application d'un stimulus externe (température et lumière), permettant la création d'espèces réactives, radicalaires le plus souvent, qui initient les réarrangements. Ces systèmes vont maintenant être présentés.

2. Réarrangements de liens disulfures

Dans les années 1940, Tobolsky observe un phénomène de relaxation de contrainte à haute température dans des caoutchoucs réticulés contenant des ponts polysulfures de type Thiokols (...RS_XRS_XRS_X...).^{15,100,101} Ces propriétés viscoélastiques sont alors attribuées, non plus à des coupures/formations de liens (voir partie I.2., mais à des réarrangements de liaisons disulfures par réactions d'échanges, représentées en Figure 31.

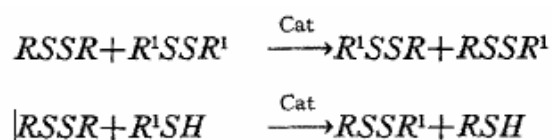


Figure 31. Réactions d'échange entre des fonctions disulfures ou entre un thiol et un disulfure. D'après [15].

Notons que dans ces systèmes, les réactions d'échange sont induites par la rupture de quelques liaisons disulfures, créant des espèces réactives. D'après la littérature,¹⁰² la rupture de la liaison S–S peut survenir suivant différents mécanismes : (i) de manière homolytique avec formation de radicaux sous l'effet de la température (ce qui est probablement le cas dans le système de Tobolsky), de la lumière ou d'une réaction d'oxydation et (ii) de manière hétérolytique avec la formation d'un ion thiolate S⁻ (en présence d'un catalyseur basique) ou d'un cation S⁺ (sous catalyse acide). Ces espèces intermédiaires peuvent alors réagir avec une liaison disulfure, réalisant ainsi la réaction d'échange.

Des réactions d'échange sont également envisageables par réaction d'un thiol sur un disulfure.¹⁰³

Plus récemment, des réactions d'échange faisant intervenir des liaisons S–S ont été utilisées par différents groupes afin d'obtenir des réseaux dynamiques, sous l'effet de la température^{104–106} ou de la lumière¹⁰⁷ dans le cadre de la chimie dynamique covalente.

Canadell *et al.* ont notamment obtenus des réseaux réparables ont incorporant des liens disulfures dans des réseaux synthétisés par réaction thiol-époxy.¹⁰⁴ La Figure 32.A représente les courbes de traction obtenues pour différents temps de contact à 60°C : une heure de réparation suffit à retrouver des propriétés proches de celles du matériau original. La rhéologie permet de sonder les propriétés viscoélastiques du matériau (Figure 32.B). Malheureusement, seul le module de conservation G' est rapporté, mais il est évident que le système présente un comportement comparable à celui d'un liquide à basse fréquence (relaxation terminale), avec un croisement probable du G' et du G'' . Notons que contrairement aux réseaux thermoréversibles, le module élastique à haute fréquence est quasiment indépendant de la température, confirmant que le nombre de liaisons n'est pas modifié.

Toutefois, il est à préciser qu'à haute température, ce réseau montre une instabilité chimique. En effet, il subit une dépolymérisation des liaisons disulfure en thiols, qui se traduit par une décroissance du module élastique et une solubilité à chaud. Ce phénomène de dépolymérisation des ponts disulfures limite leur utilisation dans des réseaux échangeables. Cette réaction dissociative peut cependant aussi être utilisée pour obtenir des réseaux réversibles, de manière analogue aux systèmes décrits dans la partie II.^{108,109}

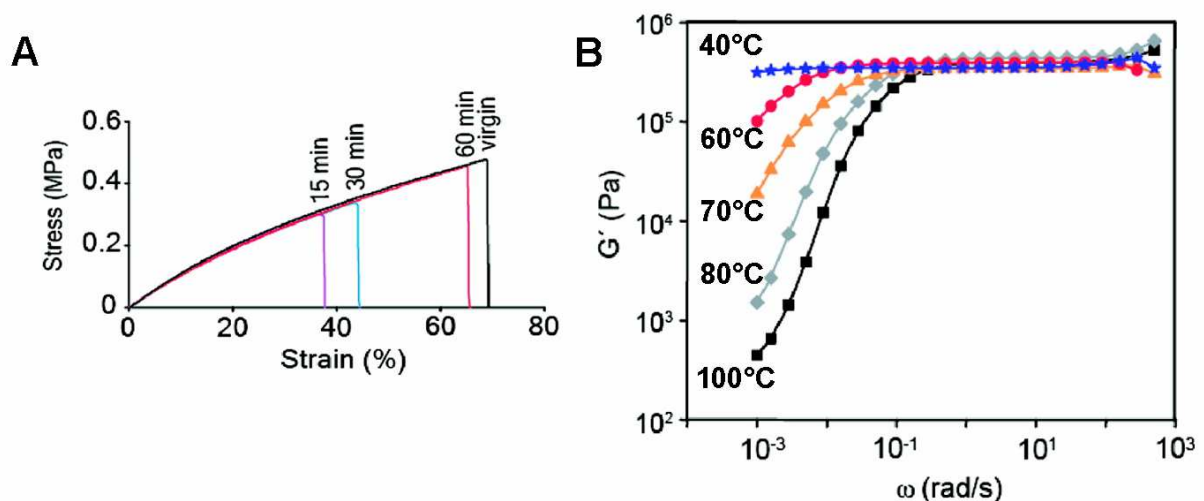


Figure 32. (A) Les échanges de disulfures permettent d'obtenir une récupération des propriétés mécaniques du matériau en 1 heure à 60°C. (B) Module de conservation (G') en fonction de la fréquence angulaire à différentes températures. D'après [104].

3. Addition-fragmentation

De manière assez similaire au système précédent, des réactions d'addition-fragmentation en présence de radicaux, notamment utilisée dans le domaine de la polymérisation radicalaire contrôlée (RAFT), ont été induites dans des systèmes réticulés pour introduire de la viscoélasticité.

Dans ces systèmes, des radicaux peuvent être créés sous l'application d'un stimulus, comme la lumière ou la température. Les radicaux induisent alors des réactions de transfert, avec pour conséquence une réorganisation des liens covalents. De manière intéressante, le nombre de liaisons rompues dans le matériau reste à chaque instant très faible : la concentration en radicaux est de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-8} M.³⁴ Ainsi, le nombre de liens covalents est globalement constant et les propriétés mécaniques ne sont pas modifiées de façon significative pendant l'application du stimulus.

Plusieurs fonctions chimiques capables de se réarranger ont été utilisées, tels les allylthioether¹¹⁰⁻¹¹⁶, les trithicarbonates¹¹⁷⁻¹¹⁹ ou les thiuramdisulfures¹²⁰.

a) Allylthioether et relaxation de contrainte

En 2005, le groupe de C. Bowman a pu démontrer l'existence d'un comportement plastique dans des résines réticulées, qui n'est observable que lorsqu'elles sont exposées à la lumière.¹¹⁰ Ces résines sont des élastomères formés par couplage thiol-ène entre un mélange de tétrathiols (monomère 1 sur la Figure 33.A) et d'éthers divinyls (monomère 2). Les fonctions échangeables sont des allylthioethers, incorporées dans la structure par copolymérisation par ouverture de cycle du monomère 3, diminuant ainsi la densité de réticulation du réseau.

Ces réseaux sont insolubles, et présentent des caractéristiques mécaniques classiques d'élastomères, en absence de rayonnement lumineux.

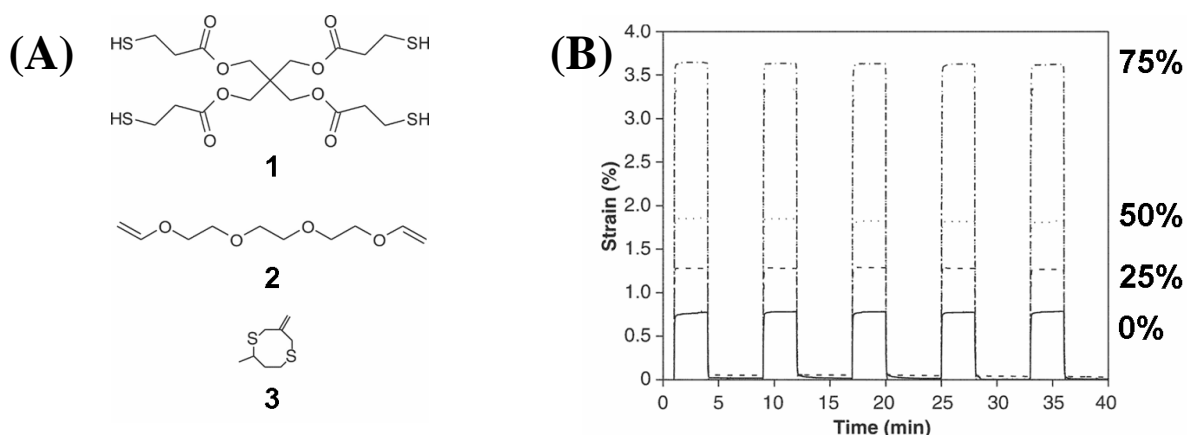


Figure 33. (A) Monomères utilisés dans la synthèse de réseaux de la référence [110]. (B) Ces réseaux se comportent comme des réseaux permanents lorsqu'aucune lumière n'est appliquée lors d'une expérience de fluage: ils se déforment lors de l'application de la contrainte et reprennent leur forme d'origine lorsque la contrainte est relâchée. Lorsque le pourcentage de monomères 3 incorporés augmente, la densité de réticulation, et donc le module élastique, diminuent. Pour une même contrainte appliquée, la déformation est plus grande. D'après [110].

La Figure 33.B représente des expériences de fluage réalisées sur quatre matériaux contenant différents pourcentages massiques de liaisons échangeables. Dans l'obscurité et lorsqu'une contrainte fixe est appliquée, ces matériaux atteignent une certaine déformation, selon la densité de réticulation du matériau. Lorsque la contrainte est relâchée, les matériaux reprennent leur forme d'origine, sans déformation résiduelle.

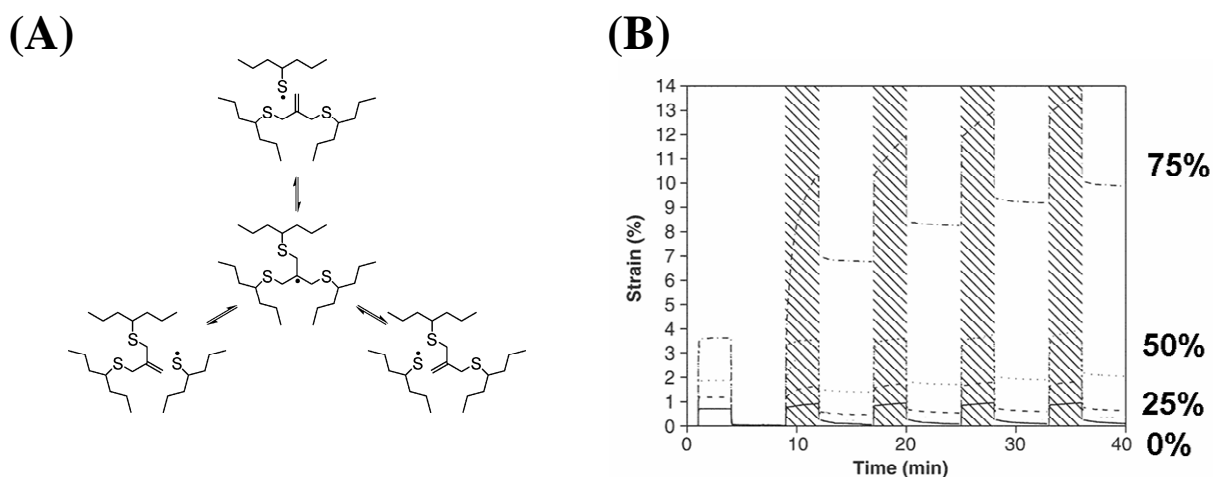


Figure 34. (A) Réactions d'échange par addition-fragmentation induites par les radicaux dans des réseaux contenant des fonctions allylthioethers. Ces réactions se font à l'équilibre thermodynamique. D'après [28]. (B) Sous rayonnement lumineux, les expériences de fluage montrent une déformation irréversible après relâchement de la contrainte. Cette déformation est d'autant plus grande que le nombre de liens échangeables est grand. D'après [110].

Lorsqu'un rayonnement lumineux ($320\text{nm} < \lambda < 500\text{nm}$) est appliqué, des radicaux sont créés par rupture homolytique de photo-initiateurs résiduels, présents dans le milieu. Ces radicaux peuvent alors initier des réactions d'addition-fragmentation dans le réseau sur les groupes allylthioéthers (Figure 34.A). Les expériences de fluage (Figure 34.B) montrent alors un tout autre comportement : une déformation résiduelle apparaît après application d'une contrainte, prouvant que le matériau a coulé.

De la même manière, une contrainte subie par le réseau peut être relaxée par réorganisations de liaisons. Cette relaxation de contrainte est alors d'autant plus grande et rapide que le nombre de liaisons échangeables est important.¹¹⁰ L'augmentation de l'intensité de la lumière permet également d'accélérer ce processus.¹¹⁴

La réorganisation des liaisons permet de définir une nouvelle forme d'équilibre au matériau,¹¹⁰ d'obtenir des actuators mécaniques en introduisant un gradient de contrainte,¹¹¹ ou de relaxer des contraintes internes liées à la polymérisation dans des résines de haute T_g .^{112,113,115,116}

Ces propriétés liées aux réarrangements de liaisons restent cependant limitées par la faculté du système à produire des radicaux (consommation de l'initiateur) et par les réactions de terminaisons, inévitables. Ainsi, on peut remarquer sur la Figure 34.B que, à contrainte imposée égale, la déformation irréversible est de plus en plus faible avec le nombre de cycle effectué.

b) Trithiocarbonates et réparation

En remplaçant les allylthioethers par des groupements trithiocarbonates (Figure 35), l'équipe de K. Matyjaszewski a récemment montré que cette approche permet la réparation de pièces endommagées.^{117,118} Les réarrangements de liaisons par addition-fragmentation permettent de reformer des liens chimiques à l'interface de deux morceaux remis en contact (Figure 35).

De manière similaire à précédemment, les échanges par addition-fragmentation sont induits par la création de radicaux dans le système. Ces derniers sont formés sous l'effet d'une élévation de la température grâce à la présence d'initiateurs radicalaires (AIBN),¹¹⁷ ou directement par scission homolytique de groupements trithiocarbonates sous rayonnement UV (Figure 35).^{117,118}

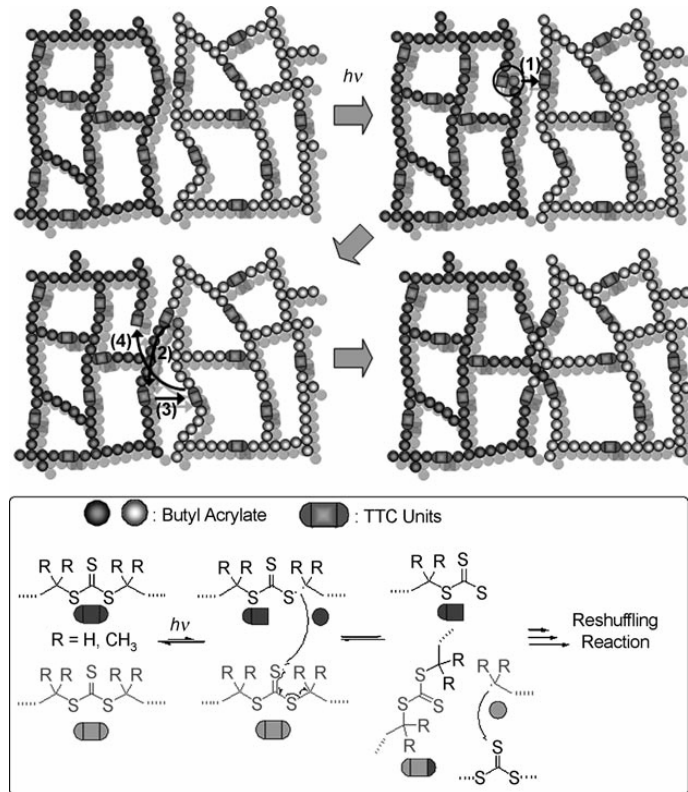


Figure 35. Un rayonnement UV permet de rompre des liaisons trithiocarbonates et d’induire des réactions de réorganisations de liaisons. Ces réactions permettent la réparation d’échantillons endommagés. D’après [118].

Dans une première étude, des polymères de haute T_g (PS et PMMA) sont réticulés grâce à des co-monomères contenant une fonction échangeable. Ces matériaux, de haute T_g , sont gonflés en bon solvant afin d’apporter de la mobilité, nécessaire aux réactions d’échanges.¹¹⁷

Les réarrangements ont un effet important sur le gonflement des réseaux. Ainsi, un réseau échangeable peut gonfler jusqu’à 300% de plus que le même réseau non échangeable. Les gels obtenus peuvent être soudés parfaitement en 4 heures à 60°C. Notons que les réactions dissociatives (formation des radicaux) ont également pour effet de rendre soluble une fraction non négligeable des réseaux (jusqu’à 10wt%).

Dans une seconde étude, l’utilisation de co-monomères acrylate de butyle permet l’obtention de réseaux de basse T_g (-50°C). Ainsi, à température ambiante, les chaînes ont suffisamment de mobilité pour participer à des réactions d’échanges. Des fissures peuvent alors être réparées sous UV de manière macroscopique à température ambiante, sans nécessiter l’utilisation d’un solvant (Figure 36).

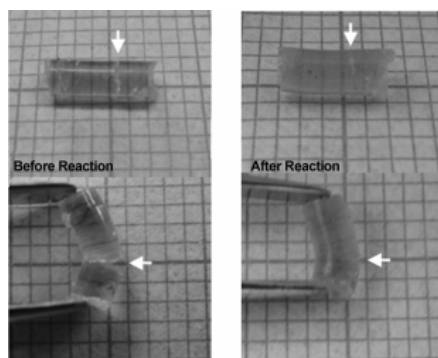


Figure 36. Images de réparation de réseaux réticulés par échanges de groupement trithiocarbonates sous irradiation UV, sans solvant, après 48h. D'après [118].

Cependant, il est à noter que toutes les expériences doivent être menées sous atmosphère inerte (N_2) en raison de la présence d'espèces radicalaires carbonées instables.

c) Thiurames plus stables ?

En 2012, le même groupe démontre le potentiel de fonctions disulfures de thiurames. Cette fois, les réactions d'échange sont mises en oeuvre dans des polyuréthanes réticulés ($T_g \sim -35^\circ C$).¹²⁰

En effet, de manière intéressante, ces fonctions autorisent la coupure homolytique sous lumière visible (Figure 37.A). De plus, les radicaux sont portés par des atomes de soufre, et sont donc insensibles à la présence d'oxygène contrairement à ce qui se passe dans les systèmes précédents.

Ces réarrangements de liaison permettent alors une récupération totale des propriétés mécaniques à température ambiante, à l'air et sous lumière visible en 24 heures de traitement (Figure 37.B).

Ces matériaux sont viscoélastiques et présentent après expérience de fluage une déformation résiduelle.

Toutefois, bien qu'insensibles à la présence d'oxygène, les radicaux peuvent participer à des réactions secondaires (terminaisons). Ainsi, des surfaces séparées pendant longtemps ne présentent plus d'aussi bonnes propriétés de réparation. Après 24 heures de séparation, seulement 25% de l'élongation à la rupture est obtenue, contre environ 90% quand la réparation est réalisée aussitôt après rupture.

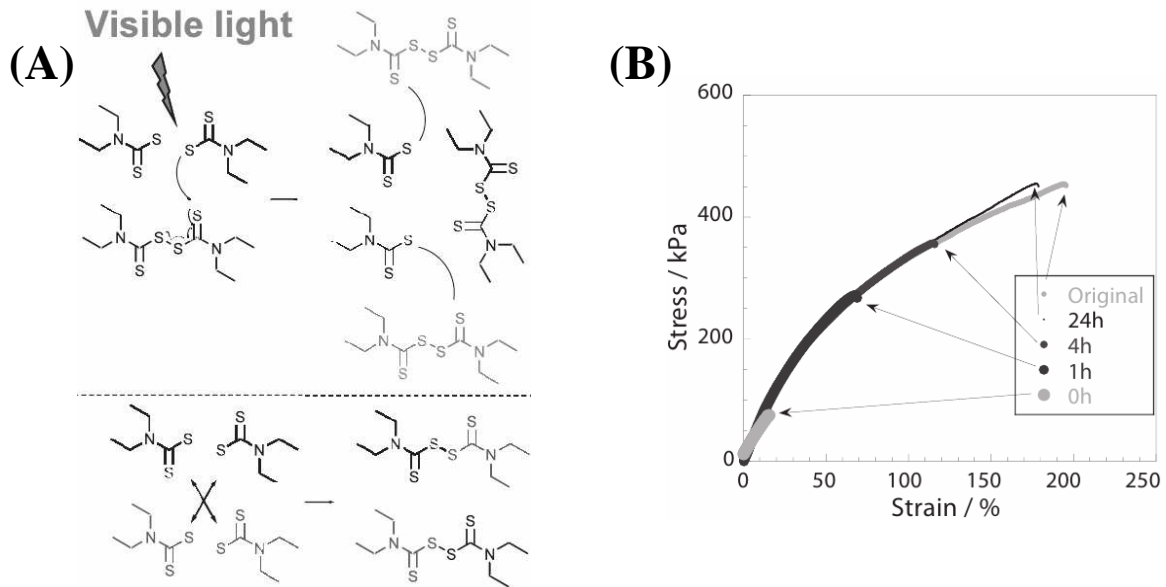


Figure 37. (A) Réorganisation de liaisons thiurames, induite par la formation de radicaux consécutifs à une exposition sous lumière ambiante. **(B)** Les courbes de traction confirme que le matériau peut être réparé totalement en seulement 24 heures. D’après [120].

4. Conclusion et comparaison réseaux à liens covalents réversibles contre réseaux à liens covalents échangeables.

a) Des réseaux dynamiques, au-delà du point de gel chimique

Tout comme les réseaux réversibles, les réseaux réticulés contenant des liaisons échangeables sont des réseaux dynamiques. Contrairement aux thermodurcissables classiques, qui sont des solides purement élastiques, ces réseaux peuvent présenter des propriétés viscoélastiques, c’est-à-dire qu’ils peuvent couler aux temps longs.

Lorsque le temps caractéristique de réarrangement des liaisons (temps d’échange ou temps de vie des liens réversibles) est court devant la durée d’une sollicitation mécanique, ces réseaux se comportent alors de façon similaire aux thermodurcissables classiques. Ils ne présentent, par exemple, aucune déformation résiduelle après une expérience de fluage.

En revanche, lorsque la sollicitation est plus longue que ce temps caractéristique, ces réseaux coulent par réarrangements topologiques à la manière d’un liquide viscoélastique.

Les réseaux dynamiques permettent ainsi de combiner hautes performances mécaniques, réparabilité et possibilité de mise en œuvre.

b) Mais avec un nombre de liaisons constant

L'utilisation de réactions d'échange dans les réseaux est particulièrement intéressante parce que ces matériaux peuvent couler sans modification du nombre de liens et de la connectivité moyenne. Ainsi, les propriétés mécaniques ne sont jamais modifiées au cours du temps, et les réseaux sont théoriquement insolubles.

c) Radicaux

Quelques exemples de réseaux échangeables ont déjà été décrits. Dans ces exemples, les réorganisations de liaisons sont induites par l'application d'un stimulus.

La création de radicaux modifie légèrement l'état thermodynamique du système et les échanges, à l'équilibre thermodynamique, sont alors observés.

Si la formation d'espèces radicalaires ne modifie pas, de manière quantifiable, les propriétés mécaniques des matériaux, ces systèmes restent malheureusement sensibles aux réactions de terminaison, inévitables, qui réduisent le caractère dynamique des réseaux.

Dans la partie suivante, l'approche utilisée dans cette thèse pour obtenir des réseaux malléables, mais insolubles, sera présentée.

IV. Transition liquide / « solide »

1. Un solide ? Sur quelle échelle de temps ?

La difficulté d'écrire ce chapitre vient de la multiplicité des définitions de ce qu'on appelle communément un solide :

Est-ce un matériau qui n'a pas coulé pendant qu'on l'observait ? Un matériau qui ne coulera jamais ? Ou bien un matériau qui ne coulera qu'au bout d'un temps géologique ?

Dans les parties précédentes, nous avons parlé de liquide viscoélastique. Un liquide viscoélastique est communément défini par un temps de relaxation, dit terminal. Lorsqu'une sollicitation est appliquée à des temps plus courts que ce temps, le comportement « ressemble » à celui d'un solide sur cette échelle de temps, c'est-à-dire que le matériau ne coule pas. Aux temps plus longs, le matériau a coulé, et son comportement est défini comme liquide. En anglais, on parle d'ailleurs de comportement « solid-like » ou « liquid-like ».

En réalité, il faut bien retenir qu'un liquide viscoélastique est, comme son nom l'indique, un liquide. En d'autres termes, il va toujours finir par couler, si on l'observe assez longtemps. La question est : sur quelle échelle de temps ?

2. Thermoplastiques et verres

Si les polymères thermoplastiques amorphes, comme le polystyrène, sont si utilisés dans les applications industrielles, c'est notamment grâce à leur extraordinaire propriété de pouvoir passer, de manière réversible, d'un état liquide viscoélastique, à chaud, à un état « solide » élastique, à froid.⁸

Cette transition est notamment rendue possible par le phénomène de vitrification. A la température de transition vitreuse T_g , les mouvements à l'échelle moléculaire se figent : la dynamique des polymères est alors si ralentie, qu'elle semble « arrêtée ».

En dessous de T_g , ces matériaux sont ce qu'on appelle des verres, c'est-à-dire des liquides dont la dynamique est si lente qu'ils se comportent « comme des solides », puisqu'ils ne semblent pas couler sur les échelles d'observation classiques.¹²¹

La définition de « solide » ou de liquide est donc assez arbitraire, puisqu'elle dépend de l'échelle d'observation en temps. Par convention, (que nous suivrons) un liquide devient un verre, lorsque sa viscosité atteint la valeur de 10^{12} Pa.s.¹²²⁻¹²⁴

Dans la suite de la partie IV, un solide est donc défini comme un matériau qui ne coule pas (un cristal par exemple, ou un réseau chimique permanent) ou en tout cas, qui ne coule que sur une échelle de temps très longue (un verre).

3. Transitions dans les réseaux dynamiques de la littérature

Comme nous l'avons vu dans la partie II, les réseaux réversibles sont des liquides viscoélastiques, assez semblables à des fondus de polymère mais avec une dynamique ralentie par les associations.

Les réseaux échangeables, décrits dans la littérature, deviennent quant à eux des liquides viscoélastiques lorsque des radicaux sont créés.

Dans ces deux types de systèmes, la transition d'un liquide à un solide se fait par deux mécanismes différents :

- Pour les réseaux réversibles, il faut en effet ralentir de manière dramatique l'équilibre chimique d'association/dissociation. Cela est notamment réalisé grâce à la transition vitreuse, d'une façon très analogue aux thermoplastiques, ou par une grande énergie d'activation de la réaction de rupture (voir II.C.3).
- Pour les réseaux échangeables, la transition du solide au liquide est induite par la génération d'espèces radicalaires en réponse à un stimulus externe. Lorsque la sollicitation est supprimée, le réseau redevient permanent : il ne coule plus, et est donc solide.

4. Concept utilisé dans la thèse

Dans cette thèse, nous allons décrire des réseaux chimiques fondamentalement insolubles et pourtant totalement malléables. Pour réaliser cela, nous utilisons des réactions d'échange.

Par design, nous choisissons une réaction chimique dont le mécanisme associatif ne nécessite pas d'intermédiaire radicalaire ni d'initiateur et qui est de surcroît fortement thermo-activée.

Cette approche présente plusieurs avantages. D'une part, on s'affranchit des espèces radicalaires, qui peuvent poser problème en raison des réactions de terminaison. D'autre part, aucune rupture de liaison n'est nécessaire à l'activation de la réaction, permettant une insolubilité théoriquement parfaite.

Enfin, d'un point de vue plus fondamental, la transition du liquide vers le solide dans notre système est particulièrement intéressante. En effet, à haute température, les réactions d'échanges induisent des réarrangements de topologie : le matériau peut couler ou relaxer les contraintes. A basse température, les échanges sont si lents que la topologie semble figée à l'échelle expérimentale. Le réseau ainsi figé s'apparente donc à un verre puisqu'il coule, mais sur une échelle de temps beaucoup trop longue pour qu'on puisse le détecter. Ainsi, ce système nous a permis de découvrir une nouvelle transition vitreuse.

V. Quel système ?

1. Condensation et réactions d'échanges

Les réactions de condensation sont particulièrement employées industriellement dans la synthèse des polymères : estérification (Figure 38), amidification, imidification...

Les fonctions obtenues (esters, amides, imides...) peuvent subir des réactions d'échanges à l'équilibre chimique.^{19,20}

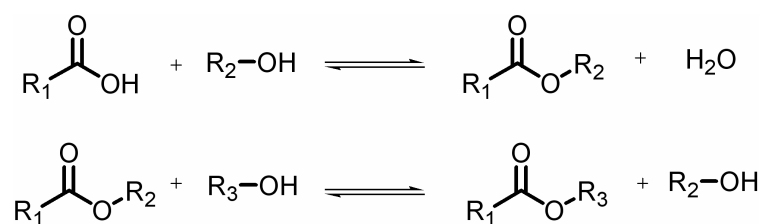


Figure 38. Réactions de condensation (estérification) et d'échange (transestérification) mettant en jeu les fonctions esters. Ces réactions sont des équilibres chimiques.

2. Transestérification

Dans cette étude, nous avons choisi d'utiliser une réaction très classique de la chimie organique : la transestérification (Figure 38).¹²⁵ Cette réaction chimique entre un alcool et un ester permet l'échange d'un groupement alkyl pour obtenir un nouvel alcool et un nouvel ester. La transestérification est un équilibre chimique.

Elle est utilisée très couramment pour obtenir des esters de manière quantitative d'une façon plus aisée qu'à partir de l'acide carboxylique et de l'alcool (estérification de Fischer). En effet, l'équilibre chimique peut être déplacé vers la formation de l'ester désiré par évaporation d'un alcool de plus bas point d'ébullition que l'eau. De nos jours, elle est notamment utilisée pour la transformation d'huiles végétales dans l'industrie du biodiesel.¹²⁶

En chimie des polymères, de nombreux polyesters sont synthétisés de cette manière par polycondensation d'un diester méthylique et d'un diol avec évaporation de méthanol, tel le polyéthylène-téréphthalate, PET, utilisé dans la fabrication des bouteilles d'eau.¹²⁷ De même, cette réaction d'échange permet la compatibilisation de deux polyesters immiscibles, créant un copolymère statistique.^{128,129}

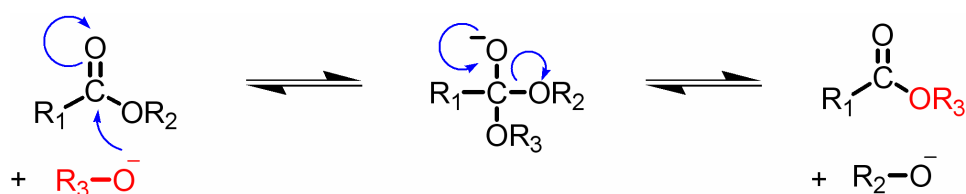


Figure 39. Mécanisme de transesterification par échange de groupes alcoolates. L'intermédiaire réactionnel est tétraédrique. La réaction est un équilibre.

Le mécanisme de cette réaction, désormais bien connu grâce à des techniques de marquage au ^{13}C , passe par un intermédiaire tétraédrique (Figure 39).^{130,131} Ainsi, il n'y a jamais de variation du nombre de liaisons ni de la connectivité moyenne pendant la réaction d'échange. De plus, aucune rupture n'est nécessaire.

3. Réseaux époxy

Un des soucis principaux de cette thèse est d'utiliser des composants facilement disponibles, condition nécessaire à une industrialisation rapide. Nous avons donc cherché à induire des réactions d'échange dans des formulations classiques. Dans la famille des thermodurcissables, les polymères industriellement les plus utilisés sont les polyesters.¹²⁷ Dans cette étude, nous nous sommes particulièrement intéressés à une autre classe de thermodurcissables : les réseaux époxy,^{132,133} dans un mode d'utilisation qui les rapproche des polyesters.

Depuis leur apparition commerciale dans les années 1940, les réseaux époxy restent parmi les thermodurcissables les plus étudiés à ce jour. Ces réseaux sont obtenus par réaction entre une « résine », c'est-à-dire une molécule contenant plusieurs fonctions époxy, et un durcisseur, capables de réagir avec les fonctions époxy et de former un réseau. Ces réseaux sont formés par polyaddition, c'est-à-dire qu'aucune petite molécule n'est dégagée pendant la synthèse.

L'une des raisons principales de leur succès est la très grande variété de réactions chimiques pouvant être utilisée pour leur réticulation, et l'immense spectre de propriétés qui en découle. De nombreux groupes nucléophiles peuvent réagir avec les fonctions époxy : amines, anhydride d'acides, acides carboxyliques, alcools... Les durcisseurs les plus communément utilisés sont les amines et les anhydrides d'acides, qui permettent d'obtenir des

réseaux très réticulés de manière contrôlée : une diamine primaire peut en effet réagir avec quatre fonctions époxy (Figure 40), alors qu'un diépoxyde réagit avec deux anhydrides.

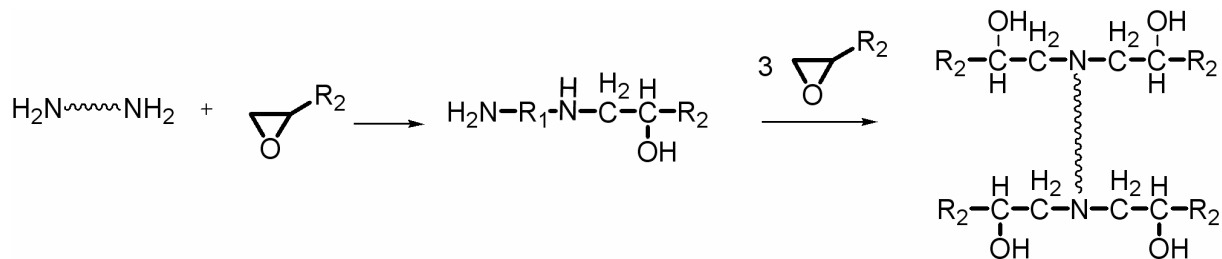


Figure 40. Une diamine peut réagir 4 fonctions époxy. Ainsi des réseaux très serrés peuvent être obtenus en utilisant des molécules portant plusieurs fonctions époxy.

La densité de réticulation, et donc le module élastique, est ajustable à volonté, selon la fonctionnalité moyenne du durcisseur (mélange entre monoamine et diamine par exemple). De même, selon la nature chimique du durcisseur, une très grande gamme de T_g est accessible :

- utiliser des durcisseurs aromatiques permet d'obtenir des matériaux de très hauts modules et de très hautes T_g . De tels réseaux interviennent dans de très nombreuses applications comme l'électronique, ou l'aéronautique où ils sont utilisés sous forme de composites renforcés par des fibres.
- des réseaux de basse T_g peuvent être également synthétisés à partir de durcisseurs plus flexibles et trouvent des applications dans le domaine des adhésifs, ou des revêtements.

Parmi les durcisseurs disponibles, deux sont particulièrement intéressants pour notre étude : les acides carboxyliques et les anhydrides d'acide. En effet, ces deux fonctions chimiques réagissent avec des époxy pour former des polyesters réticulés. Dans le prochain chapitre, nous débiterons par l'étude de molécules modèles, afin de mieux comprendre pour ensuite exploiter les réactions d'échanges possibles dans de tels réseaux.

Références

- (1) In *IUPAC Compendium of Chemical Terminology*; Nič, M.; Jiráč, J.; Košata, B.; Jenkins, A.; McNaught, A., Eds.; IUPAC: Research Triangle Park, NC.
- (2) Green, M.; Tobolsky, A. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 80–92.
- (3) Rubinstein, M.; Semenov, A. N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1386–1397.
- (4) Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4701–4707.
- (5) Tanaka, F.; Edwards, S. F. *Macromolecules* **1992**, *25*, 1516–1523.
- (6) Tanaka, F. *Polymer Physics: Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation*; Cambridge University Press, 2011.
- (7) Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. *J. Phys. II* **1993**, *3*, 1581–1590.
- (8) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons, 1980.
- (9) Lange, R. F. M.; Van Gurp, M.; Meijer, E. W. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1999**, *37*, 3657–3670.
- (10) Regalado, E. J.; Selb, J.; Candau, F. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8580–8588.
- (11) Eisenberg, A.; Navratil, M. *Macromolecules* **1973**, *6*, 604–612.
- (12) Tobolsky, A. V.; Prettyman, I. B.; Dillon, J. H. *J. Appl. Phys.* **1944**, *15*, 380–395.
- (13) Tobolsky, A.; Andrews, R. *J. Chem. Phys.* **1945**, *13*, 3–27.
- (14) Andrews, R.; Tobolsky, A.; Hanson, E. *J. Appl. Phys.* **1946**, *17*, 352–361.
- (15) Tobolsky, A. V. *J. Appl. Phys.* **1956**, *27*, 673–685.
- (16) Tobolsky, A. V.; Mercurio, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 5535–5538.
- (17) Macknight, W. J. *Polym. Eng. Sci.* **1967**, *7*, 276–279.
- (18) Curro, J. G.; Salazar, E. A. *J. Appl. Polym. Sci.* **1975**, *19*, 2571–2581.
- (19) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952.
- (20) Corbett, P. T.; Leclair, J.; Vial, L.; West, K. R.; Wietor, J.-L.; Sanders, J. K. M.; Otto, S. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652–3711.
- (21) Lehn, J.-M. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36*, 151–160.
- (22) Otto, S.; Furlan, R. L.; Sanders, J. K. *Drug Discov. Today* **2002**, *7*, 117–125.
- (23) Ramström, O.; Lehn, J.-M. *Nat. Rev. Drug Discov.* **2002**, *1*, 26–36.
- (24) Lehn, J. M. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 814–831.
- (25) Maeda, T.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 581–604.
- (26) Wojtecki, R. J.; Meador, M. A.; Rowan, S. J. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 14–27.
- (27) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- (28) Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Adzima, B. J.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2643–2653.
- (29) Bergman, S. D.; Wudl, F. *J. Mater. Chem.* **2007**, *18*, 41–62.
- (30) Murphy, E. B.; Wudl, F. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 223–251.
- (31) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *Science* **2011**, *334*, 965–968.
- (32) Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7664–7667.
- (33) Capelot, M.; Unterlass, M. M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 789–792.
- (34) Bowman, C. N.; Kloxin, C. J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 4272–4274.
- (35) Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071–4098.
- (36) Fox, J. D.; Rowan, S. J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6823–6835.
- (37) Engle, L. P.; Wagener, K. B. *J. Macromol. Sci. Polymer Rev.* **1993**, *33*, 239–257.

- (38) Fringuelli, F.; Taticchi, A. *The Diels-Alder Reaction: Selected Practical Methods*; John Wiley & Sons, 2002.
- (39) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
- (40) Chen, X.; Wudl, F.; Mal, A. K.; Shen, H.; Nutt, S. R. *Macromolecules* **2003**, *36*, 1802–1807.
- (41) Adzima, B. J.; Aguirre, H. A.; Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9112–9117.
- (42) Zhang, Y.; Broekhuis, A. A.; Picchioni, F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1906–1912.
- (43) Liu, Y.-L.; Hsieh, C.-Y.; Chen, Y.-W. *Polymer* **2006**, *47*, 2581–2586.
- (44) Liu, Y.-L.; Hsieh, C.-Y. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2006**, *44*, 905–913.
- (45) Gheneim, R.; Perez-Berumen, C.; Gandini, A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 7246–7253.
- (46) Ishida, K.; Yoshie, N. *Macromol. Biosci.* **2008**, *8*, 916–922.
- (47) Murphy, E. B.; Bolanos, E.; Schaffner-Hamann, C.; Wudl, F.; Nutt, S. R.; Auad, M. L. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5203–5209.
- (48) Boul, P. J.; Reutenauer, P.; Lehn, J.-M. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 15–18.
- (49) Reutenauer, P.; Boul, P. J.; Lehn, J.-M. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1691–1697.
- (50) Reutenauer, P.; Buhler, E.; Boul, P. J.; Candau, S. J.; Lehn, J.-M. *Chem.-Eur. J.* **2009**, *15*, 1893–1900.
- (51) Matyjaszewski, K.; Chemistry, A. C. S. D. of P.; Meeting, A. C. S. *Advances in controlled/living radical polymerization*; American Chemical Society, 2003.
- (52) Otsuka, H.; Aotani, K.; Higaki, Y.; Takahara, A. *Chem. Commun.* **2002**, 2838–2839.
- (53) Otsuka, H.; Aotani, K.; Higaki, Y.; Takahara, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 4064–4065.
- (54) Otsuka, H.; Aotani, K.; Higaki, Y.; Amamoto, Y.; Takahara, A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 1429–1434.
- (55) Higaki, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2121–2125.
- (56) Amamoto, Y.; Kikuchi, M.; Masunaga, H.; Sasaki, S.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8733–8738.
- (57) Imato, K.; Nishihara, M.; Kanehara, T.; Amamoto, Y.; Takahara, A.; Otsuka, H. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1138–1142.
- (58) Gattás-Asfura, K. M.; Weisman, E.; Andreopoulos, F. M.; Micic, M.; Muller, B.; Sirpal, S.; Pham, S. M.; Leblanc, R. M. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 1503–1509.
- (59) Trenor, S. R.; Shultz, A. R.; Love, B. J.; Long, T. E. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 3059–3078.
- (60) Ling, J.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. *Polymer* **2012**, *53*, 2691–2698.
- (61) Zhao, D.; Ren, B.; Liu, S.; Liu, X.; Tong, Z. *Chem. Commun.* **2006**, 779–781.
- (62) Zheng, Y.; Micic, M.; Mello, S. V.; Mabrouki, M.; Andreopoulos, F. M.; Konka, V.; Pham, S. M.; Leblanc, R. M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5228–5234.
- (63) Chung, C.-M.; Roh, Y.-S.; Cho, S.-Y.; Kim, J.-G. *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 3982–3984.
- (64) Lendlein, A.; Jiang, H.; Jünger, O.; Langer, R. *Nature* **2005**, *434*, 879–882.
- (65) Jiang, H. Y.; Kelch, S.; Lendlein, A. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1471–1475.
- (66) Skene, W. G.; Lehn, J.-M. P. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2004**, *101*, 8270–8275.
- (67) Ono, T.; Nobori, T.; Lehn, J.-M. *Chem. Commun.* **2005**, 1522–1524.
- (68) Ono, T.; Fujii, S.; Nobori, T.; Lehn, J.-M. *Chem. Commun.* **2006**, 46–48.
- (69) Ono, T.; Fujii, S.; Nobori, T.; Lehn, J.-M. *Chem. Commun.* **2007**, 4360–4362.
- (70) Deng, G.; Tang, C.; Li, F.; Jiang, H.; Chen, Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1191–1194.
- (71) Liu, F.; Li, F.; Deng, G.; Chen, Y.; Zhang, B.; Zhang, J.; Liu, C.-Y. *Macromolecules* **2012**, *45*, 1636–1645.
- (72) Giuseppone, N.; Lehn, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 11448–11449.

- (73) Giuseppone, N.; Fuks, G.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1723–1735.
- (74) Chow, C.-F.; Fujii, S.; Lehn, J.-M. *Chem. Commun.* **2007**, 4363–4365.
- (75) Giuseppone, N.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 1715–1722.
- (76) Xu, X.; Flores, J. D.; McCormick, C. L. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1327–1334.
- (77) Springsteen, G.; Wang, B. *Tetrahedron* **2002**, *58*, 5291–5300.
- (78) Ivanov, A. E.; Larsson, H.; Galaev, I. Y.; Mattiasson, B. *Polymer* **2004**, *45*, 2495–2505.
- (79) Roberts, M. C.; Hanson, M. C.; Massey, A. P.; Karren, E. A.; Kiser, P. F. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2503–2507.
- (80) Roberts, M. C.; Mahalingam, A.; Hanson, M. C.; Kiser, P. F. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8832–8840.
- (81) Xu, J.; Yang, D.; Li, W.; Gao, Y.; Chen, H.; Li, H. *Polymer* **2011**, *52*, 4268–4276.
- (82) Flory, P. J. *Polymer Chemistry*; Cornell University Press, 1953.
- (83) Leibler, L.; Schosseler, F. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 1110–1113.
- (84) Gennes, P. G. D. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, 1979.
- (85) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press, 2003.
- (86) Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083–3090.
- (87) Stockmayer, W. H. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 45–55.
- (88) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Oxford University Press, 1988.
- (89) Winter, H. H.; Chambon, F. *J. Rheol.* **1986**, *30*, 367–382.
- (90) Winter, H. H. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 1698–1702.
- (91) Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W. *Science* **1997**, *278*, 1601–1604.
- (92) Sontjens, S. H. M.; Sijbesma, R. P.; Van Genderen, M. H. P.; Meijer, E. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 7487–7493.
- (93) Seiffert, S.; Sprakel, J. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 909–930.
- (94) Rubinstein, M. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2010**, *48*, 2548–2551.
- (95) Rubinstein M.; Dobrynin A.V. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1999**, *4*, 83–87.
- (96) Rubinstein, M.; Semenov, A. N. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1058–1068.
- (97) Xu, D.; Craig, S. L. *Macromolecules* **2011**, *44*, 5465–5472.
- (98) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
- (99) Tournilhac, F.; Cordier, P.; Montarnal, D.; Soulie-Ziakovic, C.; Leibler, L. In *Polymer Networks: Synthesis, Properties, Theory and Applications*; Patrickios, C. S., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH: Weinheim, 2010; Vol. 291-292, pp. 84–88.
- (100) Stern, M.; Tobolsky, A. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 93–100.
- (101) Mochulsky, M.; Tobolsky, A. *Ind. Eng. Chem.* **1948**, *40*, 2155–2163.
- (102) Arisawa, M.; Yamaguchi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 6624–6625.
- (103) Patai, S. *The chemistry of the thiol group*; Wiley, 1974.
- (104) Canadell, J.; Goossens, H.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2536–2541.
- (105) Lafont, U.; Van Zeijl, H.; Van der Zwaag, S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2012**.
- (106) Yoon, J. A.; Kamada, J.; Koynov, K.; Mohin, J.; Nicolaÿ, R.; Zhang, Y.; Balazs, A. C.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 142–149.
- (107) Fairbanks, B. D.; Singh, S. P.; Bowman, C. N.; Anseth, K. S. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2444–2450.
- (108) Kamada, J.; Koynov, K.; Corten, C.; Juhari, A.; Yoon, J. A.; Urban, M. W.; Balazs, A. C.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4133–4139.

- (109) Deng, G.; Li, F.; Yu, H.; Liu, F.; Liu, C.; Sun, W.; Jiang, H.; Chen, Y. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 275–279.
- (110) Scott, T. F.; Schneider, A. D.; Cook, W. D.; Bowman, C. N. *Science* **2005**, *308*, 1615–1617.
- (111) Scott, T. F.; Draughon, R. B.; Bowman, C. N. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2128–2132.
- (112) Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2009**, *42*, 2551–2556.
- (113) Park, H. Y.; Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10188–10190.
- (114) Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Park, H. Y.; Bowman, C. N. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1977–1981.
- (115) Park, H. Y.; Kloxin, C. J.; Abuelyaman, A. S.; Oxman, J. D.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5640–5646.
- (116) Park, H. Y.; Kloxin, C. J.; Fordney, M. F.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2012**, *45*, 5647–5652.
- (117) Nicolay, R.; Kamada, J.; Van Wassen, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4355–4361.
- (118) Amamoto, Y.; Kamada, J.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1660–1663.
- (119) Amamoto, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 478–481.
- (120) Amamoto, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 3975–3980.
- (121) Debenedetti, P. G.; Stillinger, F. H. *Nature* **2001**, *410*, 259–267.
- (122) Angell, C. A. *Science* **1995**, *267*, 1924–1935.
- (123) Angell, C. A.; Ngai, K. L.; McKenna, G. B.; McMillan, P. F.; Martin, S. W. *J. Appl. Phys.* **2000**, *88*, 3113–3157.
- (124) Zarzycki, J. *Glasses and the Vitreous State*; Cambridge University Press, 1991.
- (125) Smith, M. B.; March, J. *March's Advanced Organic Chemistry: Reactions, Mechanisms, and Structure*; John Wiley & Sons, 2007.
- (126) Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199–210.
- (127) Scheirs, J.; Long, T. E.; Wiley, J. *Modern polyesters: chemistry and technology of polyesters and copolyesters*; John Wiley & Sons Ltd.: Chichester, UK, 2003.
- (128) Kotliar, A. *Macromol. Rev.* **1981**, *16*, 367–395.
- (129) Porter, R. S.; Wang, L.-H. *Polymer* **1992**, *33*, 2019–2030.
- (130) Kudryavtsev, R.; Kursanov, D. *Zh. Obshch. Khim.* **1957**, *27*, 1686–1687.
- (131) Koskikallio, J. In *Carboxylic Acids and Esters (1969)*; Patai, S., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd., 2010; pp. 103–136.
- (132) May, C. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition*; Taylor & Francis, 1987.
- (133) Pascault, J.-P.; Williams, R. J. J. *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*; John Wiley & Sons, 2010.

CHAPITRE 2

Réseaux époxy-acides et échanges entre molécules modèles

I. Réactions époxy-acides et β-hydroxyl esters	77
1. Addition-nucléophile de l'acide sur l'époxy et réactions parasites	77
2. Catalyse	78
3. Poly(β -hydroxylesters)	78
II. Transestérification entre β-hydroxyl esters	79
1. Design et synthèse des molécules modèles	79
2. Existence de réactions d'échange par transestérification	80
3. Mécanisme de formation des produits d'échange	83
a) 1 ^{ère} génération	83
b) 2 ^{ème} génération	83
c) 3 ^{ème} génération	84
4. Suivi cinétique des échanges	85
III. Contrôle de la cinétique	87
1. Utilisation d'un catalyseur	87
a) <i>Criblage de différents catalyseurs</i>	87
b) <i>Résultats obtenus</i>	88
c) <i>Trois groupes</i>	89
d) <i>Mécanismes avec base ou sel métallique</i>	89
2. Effet de la température	91
3. Autres paramètres	92
4. Conclusion	92
IV. Réseaux époxy-acides	93
1. Description des monomères utilisés	93
2. Réaction d'estérification et fonctionnalité	94
3. Ajout d'un catalyseur de transestérification	95
4. Quel topologie du réseau à l'équilibre ?	95
Partie expérimentale	98
Références	101

I. Réactions époxy-acides et β -hydroxyl esters

1. Addition-nucléophile de l'acide sur l'époxy et réactions parasites

La réaction de réticulation chimique entre acides carboxyliques et époxydes est assez peu utilisée industriellement, notamment en raison de l'existence de nombreuses réactions secondaires. Trois réactions chimiques intervenant dans la synthèse de tels réseaux ont été principalement observées et décrites dans la littérature (Figure 1) : ¹⁻³

(1) L'addition nucléophile de l'acide carboxylique sur les groupes époxy, donnant lieu à la formation d'un β -hydroxyl ester.

(2) La réaction d'estérification de Fischer d'acides carboxyliques par des fonctions hydroxyles, formant un ester.

(3) L'addition nucléophile d'un alcool sur la fonction époxy, formant un lien éther.

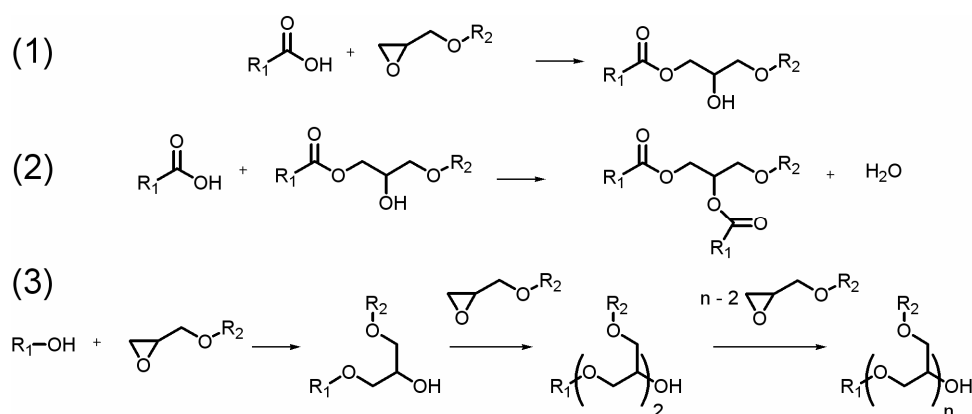


Figure 1. Les trois réactions principales observées pendant la réaction de réticulation des réseaux époxy. Les résines époxy utilisées ici sont des éthers de glycidyle.

La réaction (1) est considérée comme la réaction principale. Notons que la fonction alcool nécessaire aux réactions secondaires (2) et (3) est produite lors de la réaction (1).

La topologie du réseau se trouve profondément affectée par les réactions secondaires (2) et (3). En effet, ces réactions introduisent du branchement entre les chaînes, ce qui augmente la densité de réticulation, modifie les propriétés mécaniques et rend difficile la prédiction du point de gel.

2. Catalyse

Pour éviter ces réactions secondaires, de nombreux catalyseurs peuvent être employés.^{4,5} De manière générale, ces catalyseurs peuvent être séparés en quatre grandes classes : les bases (amines notamment^{6,7}), les composés à base d'ion oniums (phosphonium, ammonium), les catalyseurs métalliques et les cationiques (comme les acides de Lewis).

Récemment, au laboratoire, la 2-méthylimidazole a été utilisée afin de promouvoir la réaction (1) au détriment de (2) et (3) dans différents systèmes époxy-acides.⁸⁻¹² La réaction fait intervenir un mécanisme de type catalyse basique, avec formation de l'ion carboxylate et activation probable de l'époxy (Figure 2).⁵

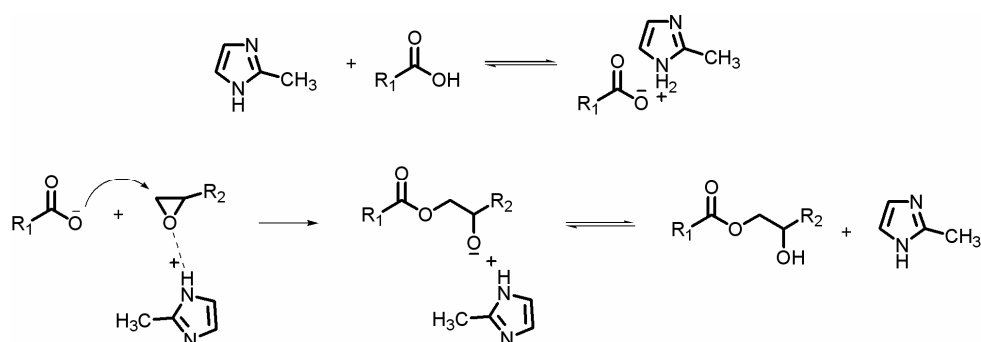


Figure 2. Catalyse basique de la réaction époxy-acide par la 2-méthylimidazole. L'activation de la fonction époxy par l'acide conjugué du catalyseur a été évoquée dans plusieurs études.

3. Poly(β -hydroxylesters)

Dans ces conditions, où la catalyse est efficace, et dans le cas d'un mélange stœchiométrique de fonctions époxy et acides carboxyliques, les réactions d'éthérisation et d'estérification de Fischer (réactions (2) et (3) sur la Figure 1) peuvent être négligées. La réaction époxy-acide peut alors être réduite à une estérification par addition nucléophile de la fonction acide carboxylique sur la fonction époxy. Cette addition conduit à la formation de β -hydroxyl esters.

Dans un réseau époxy-acide, chaque molécule est alors reliée aux autres par l'intermédiaire d'une fonction β -hydroxyl ester. Dans de tels réseaux, les fonctions esters et les fonctions hydroxyles sont présentes en quantités égales, rendant possible les échanges par transestérification. Dans la partie suivante, une étude est menée sur des molécules modèles

afin de quantifier ces réactions d'échange. La capacité de différents catalyseurs classiques à catalyser cette réaction sera étudiée, ainsi que l'influence de la température.

II. Transestérification entre β -hydroxyl esters

1. Design et synthèse des molécules modèles

Une éventuelle réaction de transestérification entre deux β -hydroxyl esters produirait un diester et un diol (Figure 3).

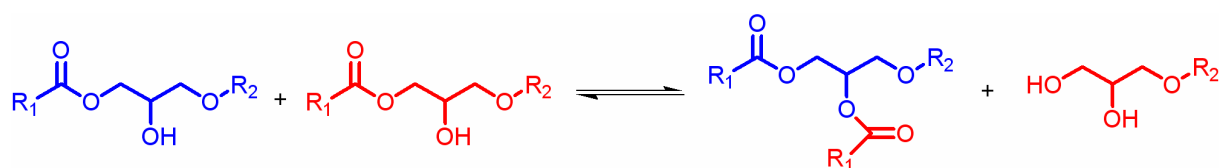


Figure 3. Réaction de transestérification entre deux β -hydroxyl esters, conduisant à la formation d'un diester et d'un diol.

Dans cette réaction, il y a conservation du nombre de fonctions esters et du nombre de fonction hydroxyles. Il est donc impossible de quantifier de tels échanges par spectrométrie infrarouge. De même, la RMN du proton ^1H n'est que peu adaptée à cette étude car les signaux des protons glycoliques d'un diester ou ceux d'un monoester peuvent se superposer, rendant l'analyse difficile.

Afin de quantifier les échanges et les contrôler, deux β -hydroxyl esters modèles sont synthétisés : E18 et E19. Ces monoesters sont le produit de la réaction d'addition-estérification entre un monoépoxyde (1 équivalent) et un monoacide linéaire (1 équivalent). La 2-méthylimidazole (0.06 équivalent) est utilisée afin d'obtenir ces produits de manière quantitative (Figure 4). Les monoépoxydes utilisés sont des éthers de glycidyle, afin de modéliser plus précisément le diépoxyde que nous utilisons dans nos réseaux (voir partie III).

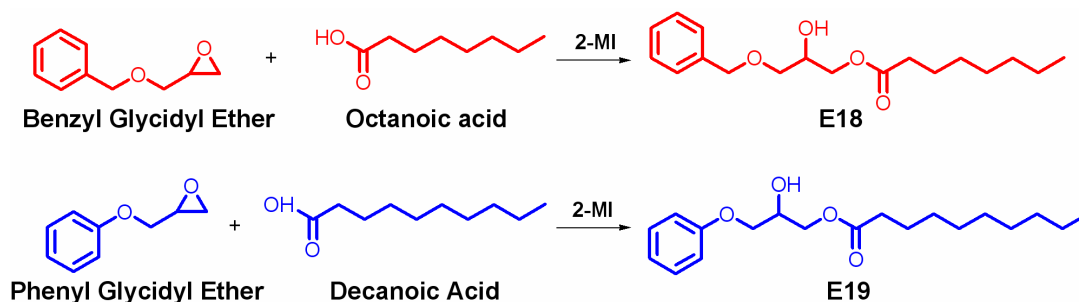


Figure 4. Synthèse des molécules modèles E18 et E19, deux β -hydroxyl esters, à partir de monoépoxydes (éthers de glycidyle) et de monoacides.

Par conception, tous les produits d'échanges possibles entre ces deux β -hydroxyl esters auront des masses molaires différentes. En effet, la partie alkyle peut contenir un groupement phényle ou un groupement benzyle (1 carbone de différence). Le groupement carboxylate peut être une chaîne octanoïque ou une chaîne décanoïque (2 carbones de différence). Pour cette raison, nous nommons ces molécules modèles E18 et E19 qui indiquent le nombre total d'atomes de carbone, ainsi que ceux des produits d'échanges, E17, E20 etc.

Les différents produits d'échange peuvent ainsi tous être séparés par une technique sensible à la masse des molécules. Dans cette étude, nous avons utilisés la chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse, afin d'obtenir une séparation optimale ainsi qu'une identification des composés.

2. Existence de réactions d'échange par transestérification

Un mélange équimolaire des β -hydroxyl esters E18 et E20 a été placé dans un tube à essai et chauffé à 150°C. Aucun solvant ni agitation n'a été utilisé pendant l'expérience afin de mieux modéliser les échanges possibles dans un réseau époxy-acide en masse.

Il est à noter qu'aucune purification n'a été effectuée après la synthèse des deux esters, et que la 2-méthylimidazole (6 mol%) est donc toujours présente dans le milieu réactionnel.

La Figure 5 représente les chromatogrammes obtenus après 0, 1h, 3h et 24h de réaction. A $t = 0$, seuls les deux monoesters E18 et E19 sont présents dans le mélange réactionnel. Après 24h, un total de 10 nouveaux produits est observé : 2 monoesters, E17, E20, 6 diesters DE26, DE27 etc, ainsi que 2 diols H9, H10.

Ces produits sont la conséquence de réactions de transestérification entre les molécules modèles et peuvent être parfaitement identifiés grâce à la spectrométrie de masse.

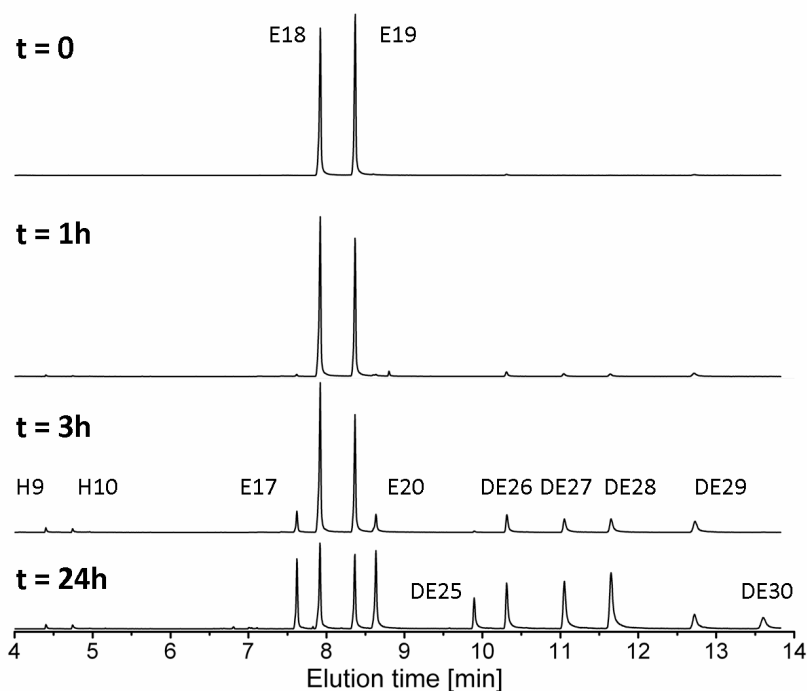


Figure 5. Chromatogrammes en phase gazeuse d'un mélange équimolaire d'E18 et E19, chauffé à 150°C, au bout de 0h, 1h, 3h et 24h. Les chromatogrammes sont normalisés pour faciliter la comparaison.

Le Tableau 1 récapitule les différents produits observés, leur temps d'élution ainsi que leurs pics de spectroscopie de masse caractéristiques. Dans la suite de l'étude, E_x représente le β -hydroxyl ester, DE_y le diester, et H_z le diol contenant respectivement x , y et z atomes de carbone. Il est à noter que les isomères de position (2 pour chaque monoester ou diester) n'ont pu être séparés par la chromatographie en phase gazeuse. Ainsi, la notation E18 correspond aux deux β -hydroxyl esters E18' et E18'' contenant 18 atomes de carbone. De même, DE-27 correspond aux deux isomères DE-27' et DE-27'' (Figure 6). *A fortiori*, nous ne sondons pas le détail que constitue l'isomérisation optique de ces composés qui tous sont des mélanges racémiques de molécules chirales.

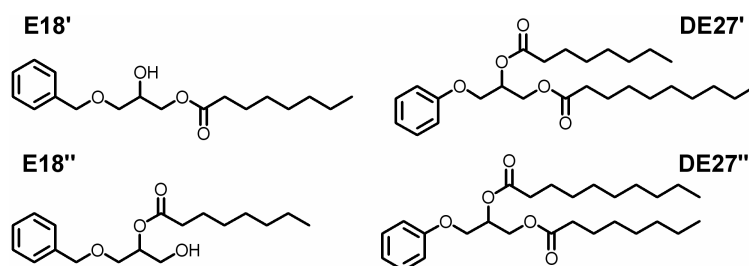


Figure 6. Isomères de position du β -hydroxyl ester E18, et du diester DE27.

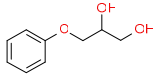
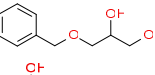
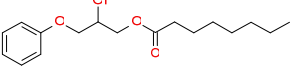
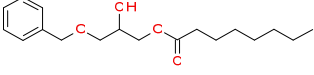
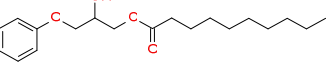
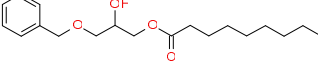
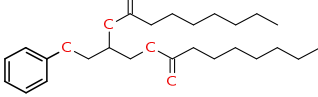
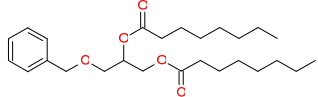
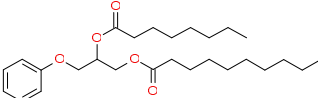
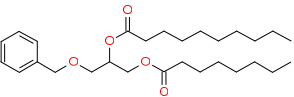
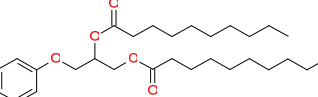
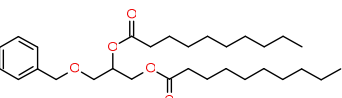
Name	Formula	Elution Time [min]	Characteristic MS peaks [M/z, g/mol]
H-9		4.4	61, 77, 94 , 107, 137, 168
H-10		4.7	61, 77, 91 , 105, 107, 121, 182
E-17		7.6	57, 77, 94 , 107, 127, 201 , 294
E-18		7.9	57, 91 , 107, 127, 181, 201 , 308
E-19		8.4	57, 71, 77, 85, 94 , 107, 155 , 229 , 322
E-20		8.6	57, 71, 77, 85, 91 , 107, 155 , 229 , 336
DE-25		9.9	57, 94 , 127, 201 , 327
DE-26		10.3	57, 91 , 127, 201 , 327
DE-27		11	57, 71, 85, 94 , 127, 155 , 201 , 229 , 355
DE-28		11.6	57, 71, 85, 91 , 127, 155 , 201 , 229 , 355
DE-29		12.7	57, 71, 85, 94 , 155 , 229 , 383
DE-30		13.6	57, 71, 85, 91 , 155 , 229 , 383

Tableau 1. Attribution des pics des chromatogrammes à l'aide de pics caractéristiques en spectrométrie de masse. Les molécules sont nommées selon leurs types (hydroxyls, monoesters ou diesters) et leur nombre total d'atomes de carbone.

Une étude approfondie des chromatogrammes obtenus permet de comprendre le mécanisme de formation de ces produits d'échange.

3. Mécanisme de formation des produits d'échange

a) 1^{ère} génération

Après 30 minutes de réaction à 150°C, 4 nouvelles espèces apparaissent aux plus long temps de rétention : ce sont les diesters DE26, DE27, DE28 et DE29, produits des réactions d'échange entre les monoesters E18 et E19 (Figure 7). Aux très courts temps de rétention, les diols H9 et H10, également produits lors de la réaction de transestérification entre deux monoesters, sont aussi observés.

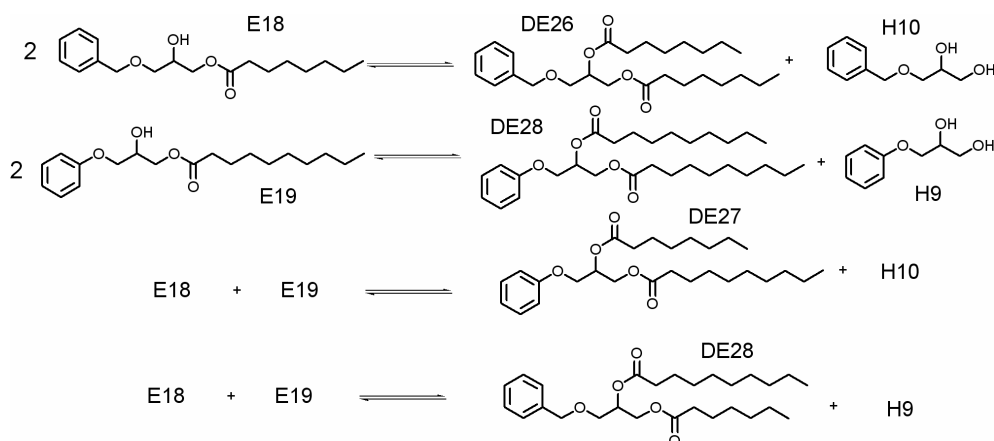


Figure 7. Schéma réactionnel de formation des produits d'échange de 1^{ère} génération.

b) 2^{ème} génération

Après 1 heure à 150°C, de nouveaux monoesters font leur apparition : E17 et E20. Ces nouvelles espèces sont obtenues par réactions de E18 et E19 avec les diols produits dans la génération précédente (Figure 8).

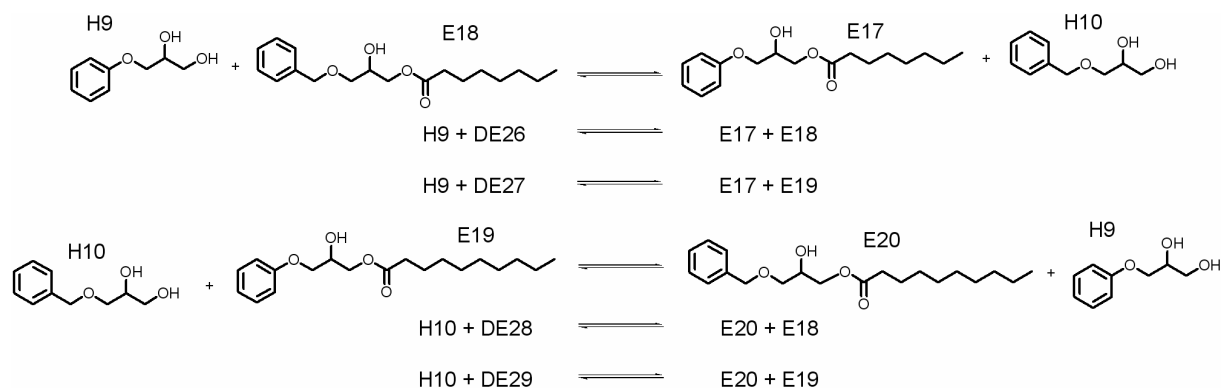


Figure 8. Schéma réactionnel de formation des produits d'échange de 2^{ème} génération.

c) 3^{ème} génération

Plus tard, les deux diesters DE25 et DE30 sont obtenus par réaction de transestérification à partir des β -hydroxyl esters de deuxième génération (E17 pour DE25, et E20 pour DE30). Des exemples sont représentés sur la Figure 9.

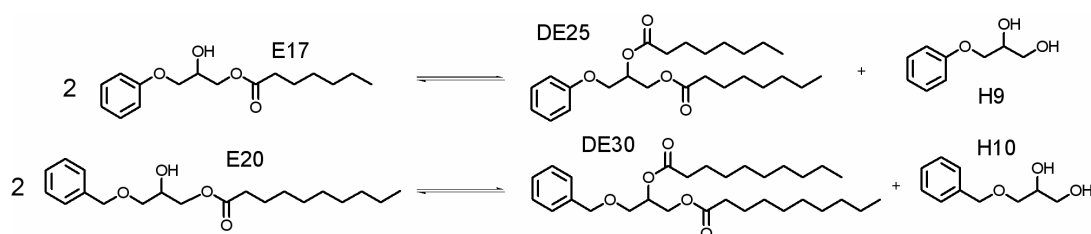


Figure 9. Schéma réactionnel de formation des produits d'échange de 3^{ème} génération.

Après 24h à 150°C, les chromatogrammes n'évoluent plus. L'équilibre chimique semble alors atteint.

Cette expérience confirme l'existence d'échanges par transestérification entre β -hydroxyl esters.

Notons pour la suite qu'à l'équilibre de transestérification, les β -hydroxyl esters ne sont plus le seul type d'espèces existantes dans le système. Le nombre de fonctions esters reste identique mais une distribution entre monoesters, diesters et diols est observée. Ainsi, en présence de réactions de transestérification, la topologie d'un réseau époxy-acide sera modifiée par rapport à la topologie « idéale », c'est-à-dire celle qui serait obtenue en ne considérant que la réaction d'addition-estérification des acides carboxyliques sur les fonctions époxy (réaction (1) sur la Figure 1). Cet élément sera discuté plus en détail dans la partie III.

Signalons qu'une expérience similaire, utilisant la chromatographie d'exclusion stérique, avait déjà été réalisée par Matejka et Dušek pour essayer de comprendre les différentes réactions présentes dans la réticulation de réseaux époxy-acides.¹³ Des réactions de transestérification entre molécules avaient également été observées et leur influence sur la topologie du réseau anticipée.

4. Suivi cinétique des échanges

Au cours de la réaction d'échange, les monoesters E17 et E20 apparaissent au cours du temps jusqu'à s'équilibrer (Figure 10).

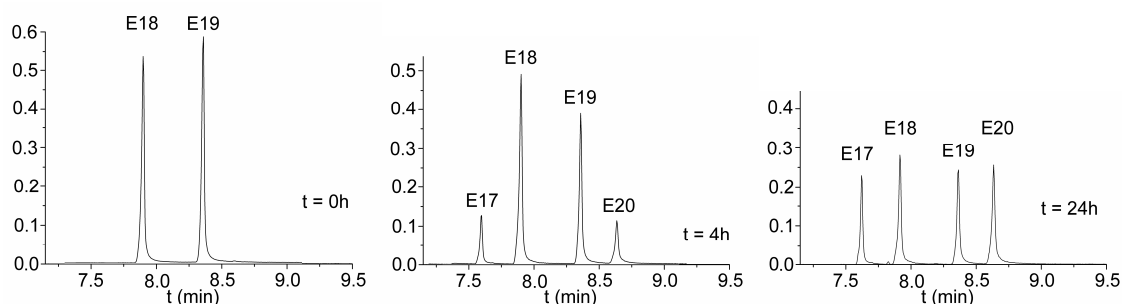


Figure 10. Chromatogrammes en phase gazeuse normalisés d'un mélange réactionnel E18+E19, contenant 6mol% de 2-MI après 0 heures, 4heures et 24heures à 150°C. Un suivi cinétique des échanges a été réalisé en suivant l'apparition d'E17 et E20 avec le temps.

La réaction de réarrangement combinatoire par transestérification peut ainsi être décrite par l'équilibre (Figure 11) :

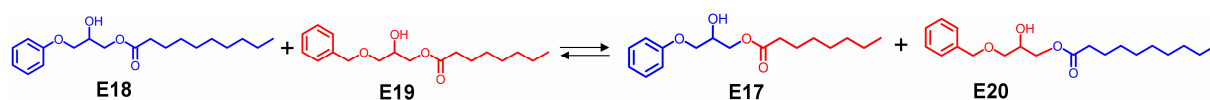


Figure 11. Les réactions d'échange entre E18 et E19 conduisent à la formation des nouveaux monoesters E17 et E20.

Le rapport de conversion r de cet équilibre peut être défini comme le rapport entre la concentration des monoesters produits (E17 et E20) et celle des monoesters de départ (E18 et E19) :

$$r = \frac{[E17] + [E20]}{[E18] + [E19]}$$

Une étude cinétique de cet équilibre serait alors possible en suivant l'évolution du rapport de conversion r au cours du temps.

Dans le régime linéaire, l'aire du pic observé sur un chromatogramme (ici, il s'agit de l'abondance ionique totale) est proportionnelle à la concentration en produit. Cependant, il est en général délicat de quantifier les proportions relatives de produits différents puisque le facteur de réponse (coefficient de proportionnalité) dépend du produit observé. Des courbes d'étalonnage sont alors nécessaires.¹⁴

Dans notre cas, nous avons volontairement choisi des monoesters (E17, E18, E19 et E20) de structure très proches. Il est ainsi anticipé que le facteur de réponse est quasiment identique pour les quatre produits. Afin de vérifier cela, plusieurs solutions dans le méthanol de concentrations connues en E18 et E19 ont été analysées par GCMS. La Figure 12 représente l'évolution de l'aire du pic du chromatogramme en fonction de la concentration. La réponse est linéaire, et les deux facteurs de réponse sont effectivement très proches.

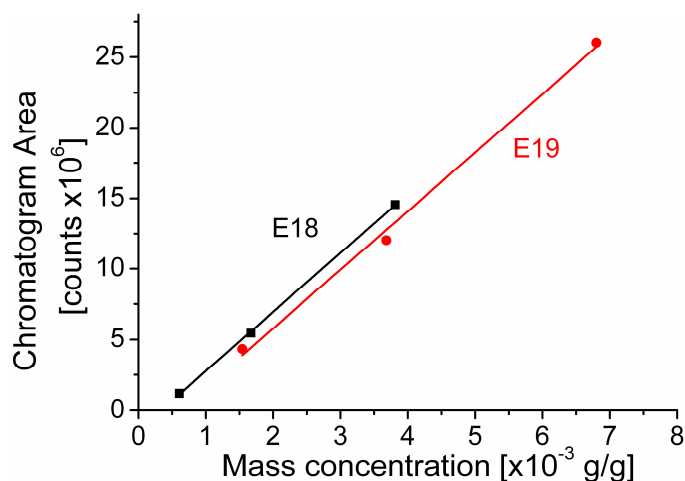


Figure 12. Aire du pic du chromatogramme en fonction de la concentration pour les monoesters E18 et E19. Cette réponse est linéaire, et le coefficient de proportionnalité égal entre les deux monoesters.

Le rapport de conversion r peut alors être déterminé grâce aux aires des pics selon la formule $r = \frac{A_{E17} + A_{E20}}{A_{E18} + A_{E19}}$. Son évolution au cours du temps est représentée sur la Figure 13.

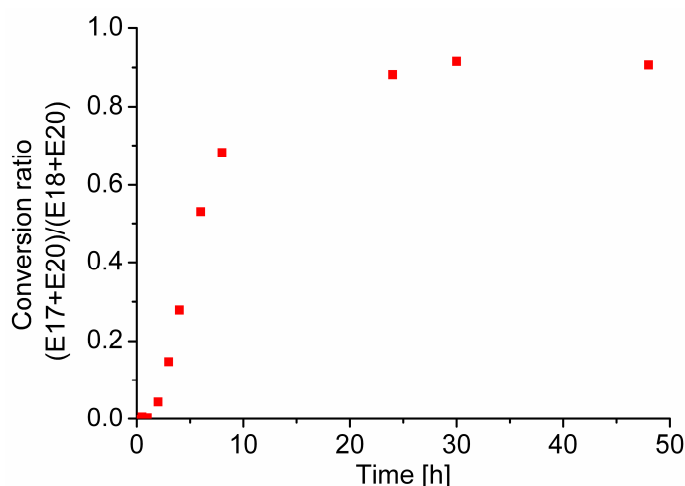


Figure 13. Evolution du rapport de conversion r avec le temps à 150°C, pour un mélange E18+E19 catalysé par 6mol% de 2-MI.

Après un temps de latence (correspondant à la formation des produits d'échange de première génération), le rapport augmente jusqu'à l'équilibre de la transestérification : les quatre monoesters sont alors présents en concentration égale.

L'autre constat que l'on peut faire, d'après la Figure 13, c'est que ces réactions d'échange, certes efficaces, sont encore beaucoup trop lentes pour être utilisées en pratique dans des réseaux permanents malléables. En effet, l'équilibre n'est atteint qu'après 30h environ à 150°C. Il est donc nécessaire de contrôler la cinétique cette réaction, notamment grâce à la catalyse.

III. Contrôle de la cinétique

1. Utilisation d'un catalyseur

a) Criblage de différents catalyseurs

Comme vu précédemment, la réaction de transestérification a des applications industrielles. En conséquence, un grand nombre de catalyseurs a été développé spécifiquement pour cette réaction, et des articles de revue existent sur le sujet.¹⁵⁻¹⁹

Afin d'accélérer la réaction d'échange, différentes familles de catalyseurs évoquées dans la littérature ont été testées : les amines tertiaires²⁰ (benzyl diméthylamine, BDMA), les alcoolates¹⁹ (tert-butanolate de sodium, tBuONa, et de potassium, tBuOK), les ammonium quaternaires²¹ (chlorure de benzyltriméthylammonium, BTMAC), les phosphines²² (triphenylphosphine, PPh₃) et les sels métalliques²³ (acétate, acétylacétonate et octoate de zinc, Zn(OAc)₂, Zn(acac)₂ et Zn(Oc)₂, l'acétate de magnésium, Mg(OAc)₂ et l'octoate d'étain, Sn(Oc)₂. Quelques exemples sont représentés en Figure 14.

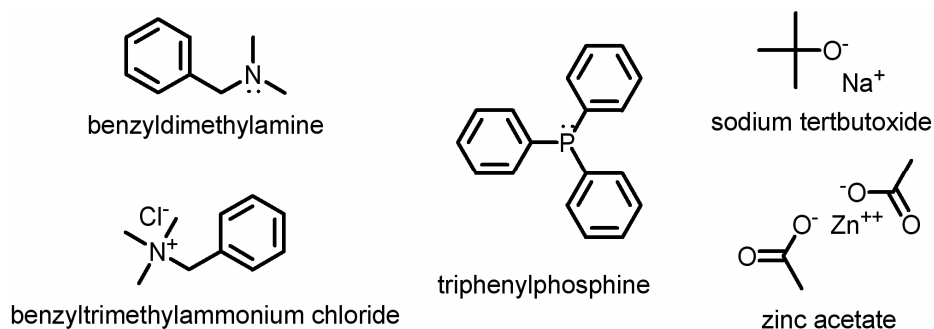


Figure 14. Quelques catalyseurs testés dans cette étude.

Ces catalyseurs ont été choisis car ils sont également connus pour catalyser la réaction d'estérification époxy-acide⁴ et pourrait donc être utilisés comme catalyseur unique (réticulation et échanges) dans nos réseaux.

À un mélange équimolaire des β -hydroxyl esters E18 et E19 est ajouté le catalyseur à tester à 5mol%. Le mélange est chauffé à 150°C, et un suivi cinétique est effectué comme décrit précédemment. Rappelons que la 2-méthylimidazole est toujours présente dans le système.

b) Résultats obtenus

Les profils de conversion obtenus avec divers catalyseurs sont présentés sur la Figure 15. Afin de pouvoir comparer leur efficacité, le temps nécessaire pour atteindre 80% de l'équilibre a été déterminé et est rapporté dans le Tableau 2.

6mol% 2-MI + 5 mol% Catalyst	$\tau_{80\%}$ [hours]	6mol% 2-MI + 5 mol% Catalyst	$\tau_{80\%}$ [hours]
-	12	tBuOK	6
BTMAC	11	Mg(Ac) ₂	2
PPh ₃	10	Sn(Oct) ₂	2
tBuONa	7.5	Zn(Oct) ₂	2
2-MI	7	Zn(acac) ₂	1.5
BDMA	6	Zn(Ac) ₂	1.5

Tableau 2. Temps d'échanges mesurés pour 80% de réaction à 150°C, en présence de 2-MI (6mol%) et d'un catalyseur additionnel à 5mol%.

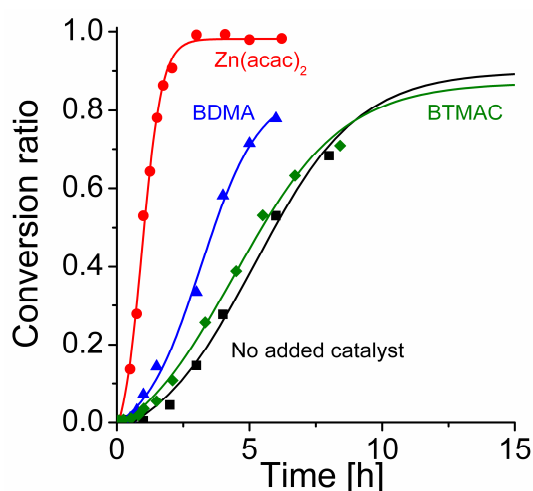


Figure 15. Taux de conversion r en fonction du temps pour 3 catalyseurs testés.

c) Trois groupes

Trois groupes de catalyseurs peuvent être distingués (Figure 15 et Tableau 2). L'ammonium quaternaire (BTMAC) et la phosphine (PPh_3) n'ont quasiment pas d'effet sur la réaction d'échange, qui reste trop lente. Les alcoolates (tBuOK et tBuONa), l'imidazole (ajout de 5% de 2-MI au mélange), et l'amine tertiaire (BDMA) semblent catalyser, avec des performances similaires, la transestérification. Ces différents composés appartiennent tous à la famille des bases et un mécanisme de catalyse similaire est attendu. La force et l'encombrement stérique de ces bases ne semblent pas avoir d'effet notable sur leur efficacité. Les sels de métaux divalents, quant à eux, accélèrent considérablement le processus d'échange. Le temps nécessaire pour atteindre 80% de l'équilibre est en effet réduit d'un facteur 10 par rapport au cas non catalysé. La nature du ligand carboxylate (acétate, acétylacétonate ou octoate) ne semble pas jouer de rôle majeur sur l'activité du catalyseur.

Ces trois groupes de catalyseur ont des effets catalytiques très différents sur la réaction de transestérification. Ce résultat aurait pu être anticipé par l'étude des mécanismes de catalyse mises en jeu qui sont très différents entre les bases et les sels métalliques.

d) Mécanismes avec base ou sel métallique

(i) Base

Le mécanisme de transestérification entre β -hydroxyl esters est présenté en Figure 16 dans le cas des bases.¹⁶ Dans une première étape, la base réagit avec l'alcool pour former un ion alcoolate, activant de ce fait le caractère nucléophile de la fonction alcool. L'addition nucléophile de l'alcoolate sur la fonction ester forme le nouvel ester et un nouvel ion alcoolate. Cette réaction passe dans la plupart des cas par un intermédiaire tétraédrique.²⁴ Cet ion alcoolate est ensuite protoné dans une dernière étape, régénérant ainsi le catalyseur.

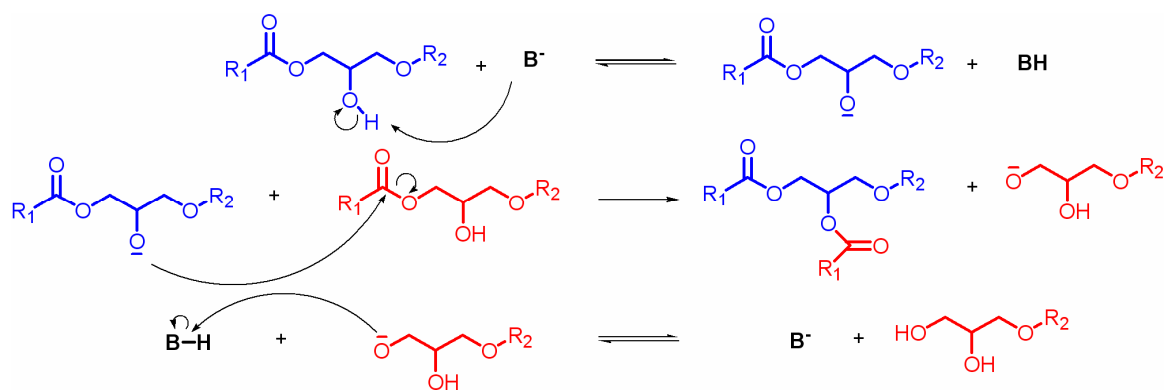


Figure 16. Mécanisme proposé de la transestérification catalysée par une base.

(ii) Catalyse métallique

Le mécanisme de transestérification a également été décrit dans le cas des sels métalliques.^{5,25} Un cycle catalytique avec le zinc comme métal est présenté en Figure 17. Les ligands carboxylates sont des bases faibles, mais peuvent déprotoner l'alcool à haute température. La réaction procède alors de manière similaire à la catalyse basique, mais le métal est ici un véritable centre catalytique.

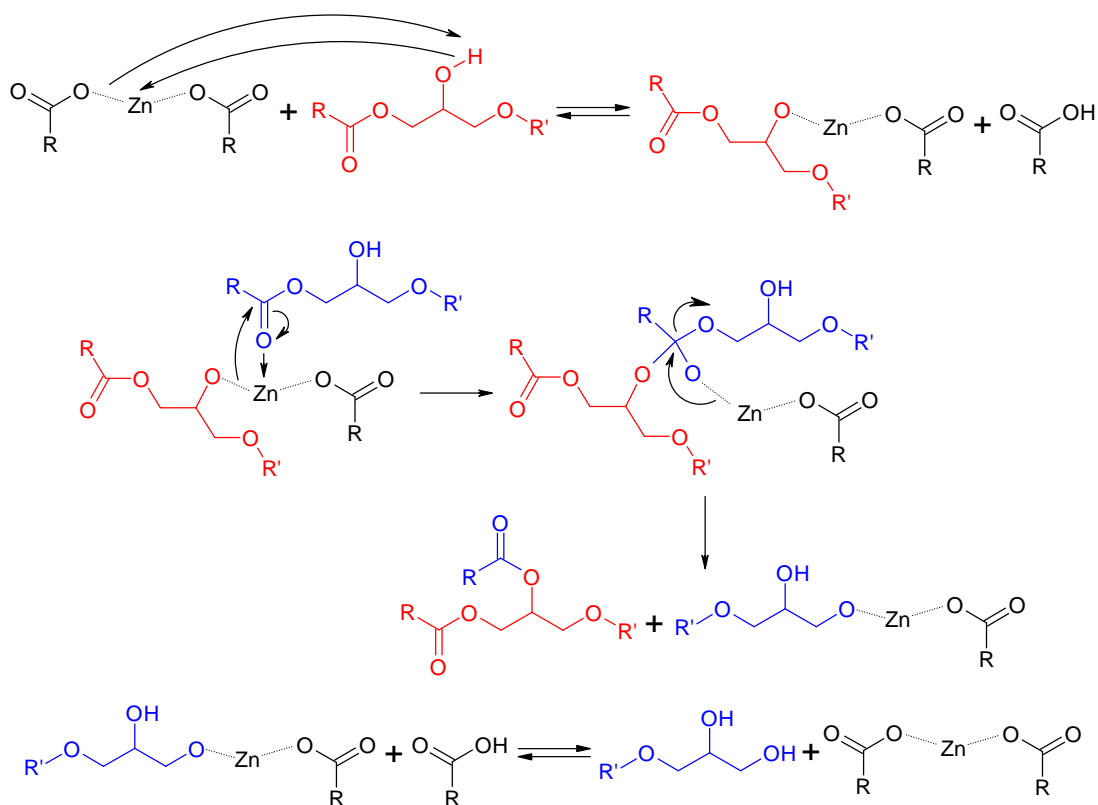


Figure 17. Mécanisme proposé de la transestérification catalysée par un sel métallique. Le métal participe à la réaction en tant que centre catalytique, capable de réunir l'ester et l'alcoolate dans son environnement.

Ces deux types de mécanismes peuvent avoir des effets très différents sur le processus d'échanges dans les réseaux. Cet aspect sera discuté plus en détail dans le chapitre 5.

2. Effet de la température

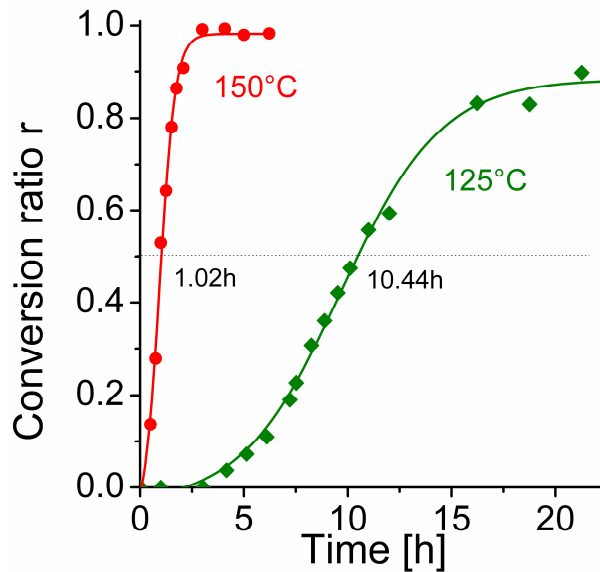


Figure 18. Influence de la température sur la cinétique.

La cinétique de la réaction peut être contrôlée efficacement par un changement de température. L'évolution des rapports de conversion avec le temps, ainsi que les temps de demi-réaction sont rapportés sur la Figure 18. À partir de ces deux temps de demi-réaction, une énergie d'activation E_a peut être grossièrement estimée, par la relation d'Arrhénius :

$\tau_{1/2} \propto \frac{1}{k} = A \cdot \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$, où k est la constante de réaction (en s^{-1}), A un préfacteur (en s^{-1}), R la constante des gaz parfaits (en $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$) et T la température (en K). Cette énergie d'activation est ici estimée à $\sim 130 \text{ kJ} \cdot mol^{-1}$.

3. Autres paramètres

D'autres paramètres peuvent permettre le contrôle de la cinétique d'échange comme la concentration en catalyseur, ainsi que la stoechiométrie ester/hydroxyls. L'influence de ces paramètres sur la cinétique des molécules modèles sera discutée au chapitre 4.

4. Conclusion

Les expériences conduites sur des molécules modèle confirment la présence d'échanges par transestérification entre β -hydroxyl esters. Deux paramètres au moins permettent le contrôle de la cinétique de la réaction : la nature du catalyseur ainsi que la température de réaction.

Signalons que l'état d'équilibre à une température T_1 est le même qu'à une température T_2 . En d'autres termes, la température ne joue que sur la cinétique de l'équilibre et non sur la thermodynamique. Il en est d'ailleurs de même avec les catalyseurs.

Au regard de cette étude préliminaire, les sels métalliques de zinc sont les catalyseurs testés les plus efficaces et seront utilisés par la suite pour obtenir des réseaux dynamiques.

Dans la prochaine partie, nous présenterons les réseaux époxy/acides utilisés dans la suite. La topologie de ces réseaux, ainsi que le procédé de synthèse, seront discutés.

IV. Réseaux époxy-acides

1. Description des monomères utilisés

Les réseaux étudiés dans cette thèse sont des polycondensats formés par réactions entre époxy et acides au delà du point de gel. La synthèse est effectuée par polyaddition entre un diépoxyde (l'éther de diglycidyle et de bisphénol A, abrégé en DGEBA dans la suite du manuscrit) et un mélange de dimères et de trimères d'acides gras (Tableau 3). La stœchiométrie utilisée est d'une fonction époxy pour une fonction acide carboxylique, afin de maximiser le nombre de fonctions hydroxyles présentes dans le système.

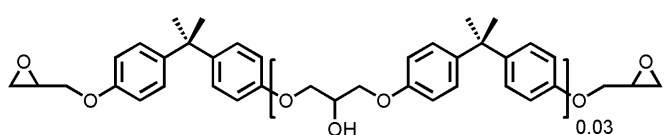
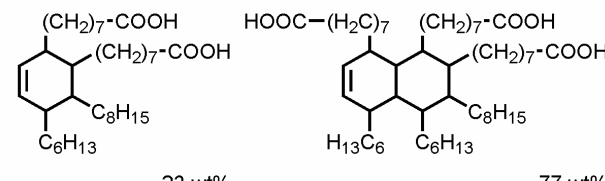
Chemical	Structure	Mw [g/mol]	Provider
DER332		174 per epoxy	Sigma Aldrich
Pripol 1040		296 per acid	Croda

Tableau 3. DER332, le grade le plus pur disponible de DGEBA. Le mélange d'acides gras est composé de 23wt% de diacides et 77wt% de triacides carboxyliques.

La molécule de DGEBA utilisée est le grade commercial le plus pur disponible : la DER332, produite par Dow Chemicals et redistribuée par Aldrich, elle est très faiblement homopolymérisée (environ 0,03 fonctions hydroxyles par molécule).

Les acides gras sont des dérivés d'acides naturels insaturés en C18 (Figure 19), dimérisés ou trimérisés par réactions de Diels-Alder.

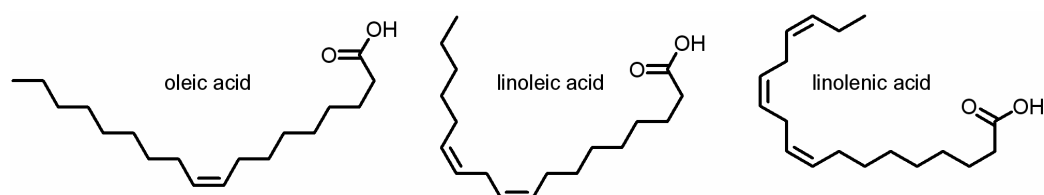


Figure 19. Acides insaturés en C18.

Cette chimie conduit à des mélanges de très nombreux isomères, géométriques et de position. Différents grades industriels commerciaux sont disponibles, avec différentes fonctionnalités moyennes. Dans cette étude, nous utilisons un grade contenant environ 77wt% de triacides et 23wt% de diacides. La fonctionnalité moyenne est alors d'environ 2.69 fonctions acides carboxyliques par molécule, assurant le passage du point de gel chimique. Pour un rapport stœchiométrique époxy/acide égal à 1, le point de gel chimique est en effet prédit dès 81% de conversion, selon le modèle de Flory-Stockmayer (voir Chapitre 1).

2. Réaction d'estérification et fonctionnalité

Comme nous l'avons vu en partie I, l'utilisation d'un catalyseur spécifique à la réaction d'estérification époxy-acide permet d'espérer l'obtention d'un réseau homogène poly(β -hydroxyl ester), où les points de réticulation sont les triacides carboxyliques. Les diacides diminuent quant à eux la densité de réticulation.

La Figure 20. représente schématiquement un réseau homogène, obtenu entre des molécules de DGEBA et des triacides carboxyliques.



Figure 20. Réseau homogène obtenu par réaction d'estérification entre triacides carboxyliques, en gris, et de DGEBA, en noir. Chaque molécule est liée à ses voisines par des ponts β -hydroxylester. Les extrémités noires libres correspondent aux fonctions hydroxyles produites lors de l'ouverture des fonctions époxy.

Dans un tel réseau, toutes les molécules de diépoxydes sont donc de fonctionnalités i égales à 2 : elles sont reliées au reste du réseau par 2 fonctions esters. On peut parler alors d'un réseau $A_3 + B_2$, où A représente les fonctions acides et B les fonctions époxy, ou plus précisément $(A_2 + A_3) + B_2$ si l'on prend en compte les 23wt% de diacide présents dans le Pripol 1040 et non représentés sur la Figure 20.

3. Ajout d'un catalyseur de transestérification

L'étude préliminaire réalisée sur des β -hydroxyl esters modèles confirme que des réactions d'échange peuvent avoir lieu dans de tels réseaux. En temps normal, la cinétique de cette réaction d'échange est néanmoins trop lente pour qu'on puisse observer un comportement viscoélastique à des températures modérées. La vitesse des échanges de liaisons peut cependant être avantageusement accélérée par l'ajout d'un catalyseur spécifique à la transestérification. Parmi les catalyseurs testés les plus efficaces, l'acétate de zinc dihydrate a été retenu pour sa facilité à être solubilisé dans les monomères.

Cette solubilisation peut en effet être réalisée à l'aide d'un processus d'échange de ligands, pendant lequel les acides gras remplacent les molécules d'acide acétique, volatiles. Cette étape peut être réalisée efficacement sans solvant, sous vide et à haute température ($\sim 180^\circ\text{C}$). Le départ de molécules d'acide acétique est confirmé par analyse RMN.

De manière intéressante, ce catalyseur est également un catalyseur efficace de la réaction d'estérification entre époxy et acides.^{4,5} Il n'est ainsi pas nécessaire d'utiliser de catalyseur supplémentaire pour obtenir le réseau.

Ce réseau est obtenu par réaction à 130°C entre le mélange d'acides gras contenant le catalyseur et le diépoxyde. Le mélange est effectué à haute température ($\sim 100^\circ\text{C}$) afin de permettre la miscibilité des composants.

4. Quel topologie du réseau à l'équilibre ?

Comme nous l'avons vu avec les molécules modèles, les réorganisations des liens β -hydroxyl esters par transestérification permettent la formation de diols et de diesters. En d'autres termes, à partir du moment où l'on permet la transestérification, la fonctionnalité des molécules de diépoxydes n'est plus uniquement $i = 2$ comme suggéré au dessous de la Figure 20 mais bien i compris entre 0 et 4 à l'équilibre chimique. Les différentes fonctionnalités existantes sont représentées en Figure 21.

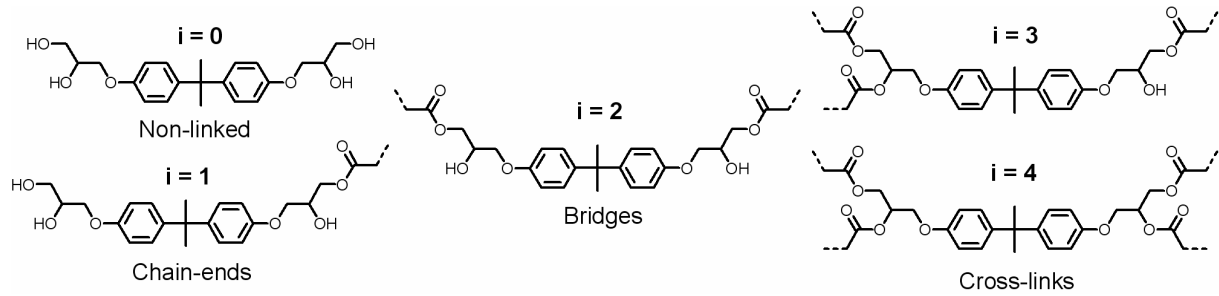


Figure 21. Différentes fonctionnalités existant dans un réseau.

Le nombre de fonctions hydroxyles est toujours égal au nombre de fonctions esters. Cependant, la topologie est profondément affectée par la formation de ces nouvelles fonctionnalités et le réseau n'est plus homogène (Figure 22). En effet, des chaînes pendantes apparaissent (molécules de fonctionnalité 1) ainsi que de nouveaux points de réticulation (molécules de fonctionnalités 3 et 4). En outre, une faible quantité de fraction soluble peut également être observée : molécules de fonctionnalité 0, ou molécules hyperbranchées terminées par des molécules de fonctionnalités 1 par exemple.

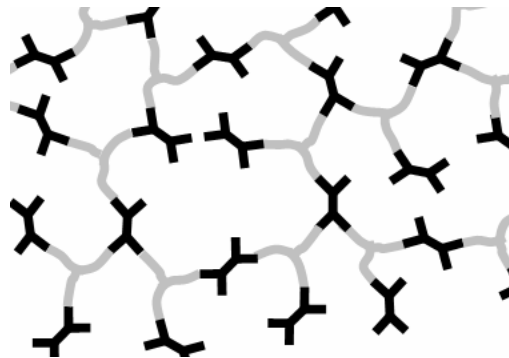


Figure 22. Vision plus réaliste d'un réseau époxy-acide à l'équilibre de transestérification. Des défauts de réseaux sont présents comme des chaînes pendantes (fonctionnalités 1) ou des zones plus réticulés (fonctionnalités 3 ou 4). Les fonctions hydroxyles restent cependant en nombre égal par rapport aux liens esters.

Une quantification de la fraction molaire exacte de ces différentes espèces est toutefois difficile puisque le nombre de liens reste toujours le même. Ainsi, aucune signature évidente n'en est attendue en spectroscopie infrarouge, ou par analyse mécanique.

D'un point de vue terminologique, conformément au formalisme suivi au chapitre 2.II.C (et théorique), il est donc beaucoup plus juste de parler de réseau $(A_2+A_3) + B_4$, où A représente les fonctions acides et B des fonctions alcools dans notre cas. Le rapport stœchiométrique $r = B/A$ est alors de $1/2$.

Le fait que le réarrangement topologique par transestérification s'accompagne d'un changement de fonctionnalité suggère un effet intéressant : la réticulation paradoxale d'un mélange stœchiométrique de diacide et de diépoxyde. L'exploration de ce système fera l'objet du chapitre 6.

Dans le chapitre 3, nous montrerons que les réseaux époxy-acides, ici présentés, sont malléables et recyclables grâce à ces réactions d'échanges. Les résultats seront également étendus à d'autres polyesters : les réseaux époxy-anhydrides.

Partie expérimentale

1. Matériel

L'acétylacétonate de zinc ($\text{Zn}(\text{acac})_2$), l'acétate de zinc dihydrate ($\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), la diméthylbenzylamine (BDMA), les tert-butanolates de sodium et de potassium (tBuONa et tBuOK), le chlorure de benzyltriméthylammonium (BTMAC) et la 2-méthylimidazole sont commercialisés par Acros Organics.

L'acétate de magnésium tétrahydrate ($\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), l'octoate de Zinc ($\text{Zn}(\text{Oct})_2$ à 80% dans du distillat de pétrole), l'acide octanoïque et l'acide décanoïque ont été achetés chez Alfa Aesar.

La triphénylphosphine (PPh_3), l'octoate d'étain ($\text{Sn}(\text{Oct})_2$), l'éther de benzylglycidyle (BGE), l'éther de phénylglycidyle (PGE), le chlorure d'octanoyle et le chlorure de décanoyle sont des produits fournis par Sigma Aldrich .

Tous les réactifs ont été utilisés sans purification additionnelle.

2. Synthèse des molécules modèles

a) Synthèse des β -hydroxyl esters : E18 et E19

Les deux synthèses ont été effectuées selon le même protocole expérimental : l'acide carboxylique (1 équivalent), l'époxyde (1 équivalent) et le catalyseur d'estérification, la 2-Méthylimidazole (0.06 équivalent) sont introduits dans un ballon de 25 mL. Le mélange réactionnel est homogénéisé puis chauffé à 120°C sans agitation sous un léger flux d'azote. La réaction chimique est suivie par spectroscope infrarouge (FTIR) par la disparition des pics $\nu_{\text{C=O}}(\text{acide})$ à 1705 cm^{-1} et $\delta_{\text{COC}}(\text{époxy})$ à 914 cm^{-1} et l'apparition du pic $\nu_{\text{C=O}}(\text{ester})$ à 1735 cm^{-1} . La réaction est poursuivie pendant une heure. Il est à noter que, parmi les éventuels produits secondaires, la formation de diester et de diol a également été observée. Les quantités de réactifs utilisés sont rapportées dans le Tableau 4.

Monoester	Acid g/ mmol	Epoxide g/ mmol	2-MI mg/ mmol
E18	Octanoic Acid	Benzyl Glycidyl Ether	150/ 1.83
	4.40/ 30.6	5.03/ 30.7	
E19	Decanoic Acid	Phenyl Glycidyl Ether	163/ 1.99
	5.73/ 33.3	5.05/ 33.6	

Tableau 4. Quantités de réactifs utilisées pour la synthèse des β -hydroxyl esters E18 et E19.

E18: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ/ppm = 0.80 (t, CH_3 , $J=6.9\text{Hz}$), 1.2 (m, 4 CH_2 , chain, 6H), 1.53 (m, CH_2 , β -ester), 2.24 (m, CH_2 , α -ester), 2.65 (m, CH_3 , imidazole), 3.42 (dd, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$, $J_{\text{sysAB}}=9.6\text{ Hz}$, $J=6\text{Hz}$, 1H), 3.48 (dd, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$, $J_{\text{sysAB}}=9.6\text{ Hz}$, $J=4.4\text{ Hz}$, 1H), 3.55-3.62, 3.95 (tt, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$, $J=6, 4.4\text{ Hz}$), 4.06 (dd, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$, $J_{\text{sysAB}}=11.42\text{ Hz}$, $J=6\text{Hz}$, 1H), 4.11 (dd, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$, $J_{\text{sysAB}}=11.42\text{ Hz}$, $J=4.4\text{Hz}$, 1H), 4.48 (s, CH_2 , benzyl), 4.97, 7.03 (d, CH, imidazole), 7-19-7.29 (m, CH, aromatic)

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ/ppm = 14.08 (CH_3), 22.60 (CH_2CH_3), 24.91 (CH_2 , β -ester), 28.92 + 29.06 (CH_2 chain), 31.66 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.16 (CH_2 , α -ester), 65.35 ($(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O}))$), 68.93 ($(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O}))$), 70.89 ($(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O}))$), 73.44 (CH_2 , benzyl), 127.77 + 127.85 (C *ortho* + C *para*), 128.50 (C *meta*), 137.68 (C-1 aromatic), 173.99 (C(O), ester).

E19: ^1H NMR (400MHz, CDCl_3) δ/ppm = 0.80 (t, CH_3 , $J=6.73\text{Hz}$), 1.20 (m, CH_2 , chain), 1.55 (m, CH_2 , β -ester), 2.27 (m, CH_2 , α -ester), 2.70 (m, CH_3 , imidazole), 3.90 - 4.35 (m, H glycidyl, 5H), 5.14, 6.83 (CH, *ortho* aromatic), 6.90 (CH, *para* aromatic), 7.25 (CH, *meta* aromatic)

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ/ppm = 14.12 (CH_3), 22.67 (CH_2CH_3), 24.93 (CH_2 , β -ester), 29.08 + 29.14 + 29.26 + 29.33 (CH_2 chain), 31.86 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.17 (CH_2 , α -ester), 66.04 ($(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O}))$), 68.61 ($(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O}))$), 63.63 ($(\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O}))$), 114.54 (C *ortho*), 121.36 (C *para*), 129.57 (C *meta*), 158.38 (C-1 aromatic), 174.09 (C(O), ester).

3. Étude cinétique

Les synthèses des β -hydroxyl esters E18 et E19 ont été effectuées en présence de 2-Méthylimidazole (6 mol%), afin d'obtenir uniquement les esters désirés. Aucune purification n'a été effectuée avant les études cinétiques. Il est donc important de garder en mémoire que les catalyseurs de transestérification ont été testés en présence de 2-méthylimidazole.

Les deux β -hydroxyl esters E18 (1 équivalent) et E19 (1 équivalent) sont introduits dans un tube à essai en présence d'un catalyseur de transestérification (typiquement, 0,05 équivalent). Le mélange est ensuite homogénéisé et chauffé à 150°C sous un léger flux d'azote. Des prélèvements sont effectués à intervalles réguliers et mis en solution dans du méthanol (avec une concentration d'environ 3 mg/mL). Ces solutions sont ensuite analysées par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (GCMS) grâce à un appareil Shimadzu GC-2010.

Références

- (1) Dusek, K.; Matejka, L. In *Rubber-Modified Thermoset Resins*; Advances in Chemistry; American Chemical Society, 1984; Vol. 208, pp. 15–26.
- (2) Klee, J.; Claussen, F.; Horhold, H. *Polym. Bull.* **1995**, *35*, 79–85.
- (3) Hoppe, C. E.; Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. J. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 456–462.
- (4) Merfeld, G.; Molaison, C.; Koeniger, R.; Acar, A. E.; Mordhorst, S.; Suriano, J.; Irwin, P.; Warner, R. S.; Gray, K.; Smith, M.; Kovaleski, K.; Garrett, G.; Finley, S.; Meredith, D.; Spicer, M.; Naguy, T. *Prog. Org. Coat.* **2005**, *52*, 98–109.
- (5) Blank, W. J.; He, Z. A.; Picci, M. *J. Coating Technol.* **2002**, *74*, 33–41.
- (6) Fedtke, M.; Domaratus, F.; Pfitzmann, A. *Polym. Bull.* **1990**, *23*, 381–388.
- (7) Supanchaiyamat, N.; Shuttleworth, P. S.; Hunt, A. J.; Clark, J. H.; Matharu, A. S. *Green Chem.* **2012**, *14*, 1759–1765.
- (8) Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Hidalgo, M.; Leibler, L. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1133–1141.
- (9) Montarnal, D. Mise en œuvre de liaisons réversibles covalentes et non-covalentes pour de nouveaux matériaux polymères recyclables et retransformables, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- (10) Pire, M.; Norvez, S.; Iliopoulos, I.; Le Rossignol, B.; Leibler, L. *Polymer* **2011**, *52*, 5243–5249.
- (11) Pire, M.; Lorthioir, C.; Oikonomou, E. K.; Norvez, S.; Iliopoulos, I.; Le Rossignol, B.; Leibler, L. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 946–953.
- (12) Pire, M. Caoutchouc Naturel Epoxydé et Réticulation par les Acides Dicarboxyliques : Chimie, Cinétique et Propriétés Mécaniques, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- (13) Matejka, L.; Pokorny, S.; Dusek, K. *Polym. Bull.* **1982**, *7*, 123–128.
- (14) Novak, J. *Quantitative analysis by gas chromatography, 2nd edition*; 1988.
- (15) Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1449–1470.
- (16) Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199–210.
- (17) Craun, G. P.; Kuo, C.-Y.; Neag, C. M. *Prog. Org. Coat.* **1996**, *29*, 55–60.
- (18) Grasa, G. A.; Kissling, R. M.; Nolan, S. P. *Org. Lett.* **2002**, *4*, 3583–3586.
- (19) Stanton, M. G.; Gagne, M. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 5075–5076.
- (20) Li, M. S.; Ma, C. C. M.; Chen, J. L.; Lin, M. L.; Chang, F. C. *Macromolecules* **1996**, *29*, 499–506.
- (21) Jeong, E.-S.; Kim, K.-H.; Park, D.-W.; Park, S.-W.; Lee, J.-W. *React. Kinet. Catal. L.* **2005**, *86*, 241–248.
- (22) Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Krishna, A. D.; Reddy, C. S.; Narsaiah, A. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *261*, 93–97.
- (23) Tomita, K.; Ida, H. *Polymer* **1975**, *16*, 185–190.
- (24) Guthrie, J. P. *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3941–3949.
- (25) Kowalski, A.; Libiszowski, J.; Majerska, K.; Duda, A.; Penczek, S. *Polymer* **2007**, *48*, 3952–3960.

CHAPITRE 3

Vitrimères : réseaux chimiques insolubles et malléables à la manière du verre

Résumé en français

Les polymères réticulés chimiquement ont d'excellentes propriétés mécaniques et sont insolubles, mais ils ne peuvent pas être remis en forme une fois synthétisés. Les polymères non réticulés, ou ceux dont les points de réticulation sont réversibles, sont malléables, mais ils sont solubles.

Dans ce chapitre, nous décrivons des réseaux chimiques permanents qui sont pourtant capables de réarranger leur topologie grâce à des réactions d'échange, sans subir de rupture de liaison.

Les réseaux, synthétisés à partir de réactions époxy-acides ou époxy-anhydrides, sont des polyesters réticulés, contenant des fonctions hydroxyles.

Dans un premier temps, des réseaux sont obtenus par réaction époxy-acides. Ces matériaux présentent une température de transition vitreuse inférieure à l'ambiante ($T_g = 15^\circ\text{C}$) et un module élastique de 4 MPa au plateau caoutchoutique.

Au chapitre 2, l'étude basée sur molécules modèles a confirmé l'existence d'échange de liaisons par transestérification dans des réseaux de type poly-hydroxyl esters. On a vu aussi

que la cinétique de cette réaction peut être avantageusement accélérée en présence d'un catalyseur spécifique : l'acétate de zinc.

A haute température, les échanges étant rapides, le matériau peut couler à la manière d'un liquide viscoélastique et donc être remis en forme, mis en œuvre ou même recyclé.

A la fin du présent chapitre (partie III), le concept de réseau à liens échangeables sera étendu à des réseaux durs, comparables aux matériaux couramment utilisés dans l'industrie des matériaux composites. Ces réseaux, formés par réaction époxy-anhydride, ont un module de l'ordre de 2 GPa à température ambiante. Leur température de transition vitreuse est assez élevée, de l'ordre de 80°C. De la même façon, ces matériaux restent permanents et insolubles, mais sont malléables à haute température. Ainsi, un objet constitué de ce matériau détruit et réduit en poudre peut être remis en forme par simple moulage à haute température. Les propriétés mécaniques du produit recyclé sont très proches de celles du matériau initial.

Le nombre des liens chimiques étant toutefois constant, tous ces réseaux restent insolubles à toute température, même dans un bon solvant.

De manière très intéressante, ces matériaux se comportent de manière similaire à un matériau jusque-là unique : la silice. Contrairement à tous les autres solides vitreux (organiques ou minéraux), la viscosité de la silice diminue très progressivement avec la température suivant une loi d'Arrhenius simple, la rendant malléable sans nécessiter de contrôle précis de la température ni de moule. Nos réseaux peuvent ainsi également être façonnés sans moule ni contrôle précis de la température.

Il existe une température au-dessous de laquelle le temps d'échange devient plus long que le temps typique d'observation. À basse température, les réactions d'échanges sont alors si lentes que la topologie semble figée sur cette échelle de temps. Les matériaux se comportent alors en tout point comme des réseaux chimiques classiques.

Cette transition d'un liquide viscoélastique à un élastomère présente des propriétés typiques d'une transition vitreuse, comme confirmé par des expériences de dilatométrie.

Ce chapitre est la version détaillée d'un article publié sous le titre : « Silica-Like Malleable Thermosets » dans le journal *Science* (2011, 334, 965).

Abstract:	107
I. Introduction	107
1. Thermosets and thermoplastics	107
2. Dynamic networks	108
3. Freezing topology concept.....	108
II. Malleable soft epoxy-acid networks	109
1. Design and synthesis.....	109
2. Classical elastomers at room temperature	110
3. Permanent networks irrespective to temperature	111
a) <i>Number of ester bonds constant</i>	111
b) <i>Insolubility</i>	112
4. Yet they flow at high temperatures.....	113
a) <i>Stress relaxation experiments</i>	113
b) <i>A viscoelastic liquid well described by Maxwell model</i>	114
c) <i>Relaxation times follow Arrhenius law</i>	115
d) <i>A gradual viscosity variation</i>	116
5. Properties	117
a) <i>Recycling and reprocessing</i>	117
b) <i>Polymer smithing, analogous to glass work</i>	118
III. Malleable hard epoxy-anhydride networks	120
1. Permanent networks.....	120
2. Classical hard epoxy networks.....	121
3. Flow properties	122
a) <i>Creep experiments</i>	122
b) <i>Recyclability</i>	124
c) <i>Malleability</i>	125
IV. Silica-Like Behavior	127
1. The freezing topology transition and the classical glass transition	127
2. The freezing topology transition is also a liquid-to-glass transition	128
3. Freezing topology transition temperature	129
4. Strong organic glass formers	130
V. Conclusion	132
Experimental part	133
References	137

Abstract

Permanently cross-linked materials have outstanding mechanical properties and solvent resistance, but they cannot be processed and reshaped once synthesized. Non-cross-linked polymers and those with reversible cross-links are processable, but they are soluble. We designed epoxy networks that can rearrange their topology by exchange reactions without depolymerization and showed that they are insoluble and processable. Unlike organic compounds and polymers whose viscosity varies abruptly near the glass transition, these networks show Arrhenius-like gradual viscosity variations like those of vitreous silica. Like silica, the materials can be wrought and welded to make complex objects by local heating without the use of molds. The concept of a glass made by reversible topology freezing in epoxy networks can be readily scaled up for applications and generalized to other chemistries.

I. Introduction

1. Thermosets and thermoplastics

Thermoset polymers such as Bakelite must be polymerized in a mold having the shape of the desired object because once the reaction is completed, the polymer cannot be reshaped or reprocessed by heat or with solvent.

In contrast, thermoplastics, when heated, can flow, which permits extrusion, injection, and molding of objects. Depending on the chemical nature of the plastic, during cooling, solidification occurs by crystallization or by glass transition. During vitrification, as the temperature is lowered below the glass transition, the viscosity abruptly increases in a narrow temperature range, and the material becomes so viscous that it behaves essentially like a solid with an elastic modulus of about 10^9 to 10^{10} Pa.¹

Nevertheless, compared to processable plastics, cross-linked polymers have superior dimensional stability; have high-temperature mechanical, thermal, and environmental resistance; and are irreplaceable in many demanding applications, such as in the aircraft industry. High-performance coatings, adhesives, rubbers, light-emitting diode lenses, and solar cell encapsulants are made of permanently cross-linked polymer networks as well.

2. Dynamic networks

Making covalent links dynamic could provide a way to combine processability, reparability, and high performance.²⁻⁶ Networks with bonds able to break and reform⁷⁻⁹ or to exchange pairs of atoms¹⁰ can relax stresses and flow. The challenge is to allow rapid dynamic reactions at high temperatures or by a convenient stimulus and to fix the network at service conditions.

In this context, cleavage or exchange reactions by addition-fragmentation in the presence of radicals offer interesting possibilities^{5,11-14}. Scott *et al.* demonstrated photoinduced plasticity in cross-linked polymers.¹¹ Similarly, reparability and self-healing can be induced either thermally¹³ or photochemically^{15,16} in radical systems. However, these systems undergo unavoidable termination reactions that limit reversibility of the networks.

In parallel, a completely different concept based on chemical equilibrium between bond breaking and reforming without irreversible side reactions has been developed.¹⁷⁻²⁰ In these systems, heating has two effects: it displaces the equilibrium toward depolymerization and it accelerates the bond breaking and reforming rate.^{8,9} The advantage of such reversible links is that both above-mentioned effects act together to bring fluidity and thus processability.^{5,17-19} They are, however, detrimental to the network integrity and performance. Chen *et al.* have shown that to avoid flow and creep at service temperatures, one can rely, as in thermoplastics, on glass transition to quench the system.¹⁷ Unfortunately, the systems based on chemical equilibrium between bond breaking and reforming are sensitive to solvents because in the presence of a solvent, the chemical equilibrium is displaced toward network depolymerization and dissolution.¹⁹

3. Freezing topology concept

We sought to show that dynamic networks can flow while maintaining their integrity and insolubility at high temperature. The idea is to rely solely on exchange reactions, without the need of depolymerization-polymerization equilibria or termination reactions (Figure 1).

The key is to design the chemistry so that at high temperature, exchange reactions enable stress relaxation and malleability and upon cooling, the exchanges become so slow that the topology of the network is essentially fixed and the system behaves like a soft solid. The

reversible freezing of the topology controlled by exchange reaction kinetics will thus exhibit features of the glass transition such as cooling- and heating-rate dependence or physical aging.

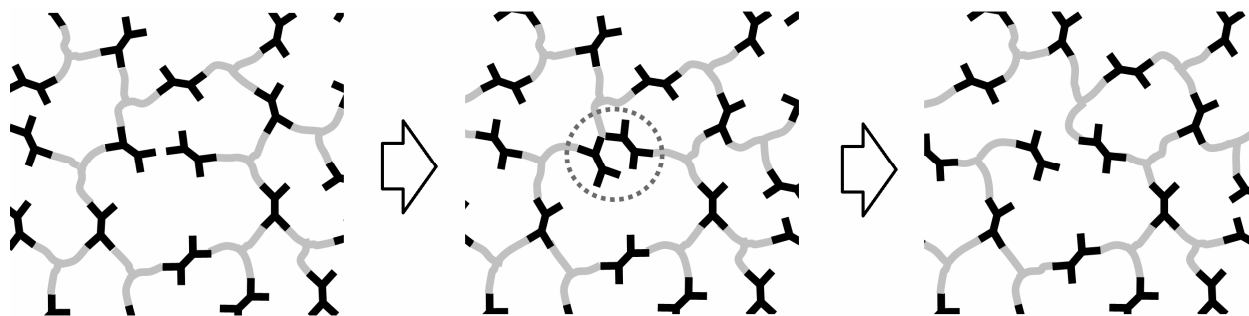


Figure 1. The topological rearrangements via exchange reactions preserve the network integrity. Schematic view of a network with exchange processes that preserve the total number of links and average functionality of cross-links. Here, the exchange proceeds between a dangling chain (functionality 1, meaning that it is attached by one end) and a bridge (functionality 2, attached by two ends). The middle picture shows the activated complex and illustrates that the exchange does not need depolymerization in the intermediate step.

II. Malleable soft epoxy-acid networks

To demonstrate the concept, we used the well-established transesterification reaction, which proceeds by association of all partners into an intermediate state before separation into a new partnership.^{21,22}

1. Design and synthesis

We synthesized networks by classical epoxy chemistry: reaction of the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and a mixture of fatty dicarboxylic and tricarboxylic acids. We chose the epoxy/COOH 1:1 stoichiometry to have both –OH and ester groups in the final material and checked by infrared spectroscopy the complete conversion of epoxy groups (see Chapter 2).

Examples of transesterification reactions allowed in this system are illustrated in Figure 2.

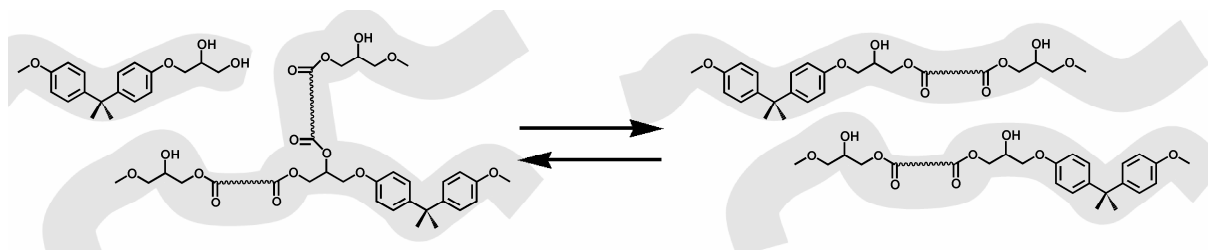


Figure 2. Exchange process via transesterification in β -hydroxy ester networks. The exchange reactions can proceed in both directions.

The transesterification kinetics can be controlled conveniently by a large variety of catalysts. Guided by a study of transesterification kinetics of model molecules presented in chapter 2, we chose to work with zinc acetate $[\text{Zn}(\text{OAc})_2]$ (at 5 mol% respectively to ester groups). The material was synthesized using the experimental protocol described in chapter 2. Infrared spectroscopy studies confirmed the complete conversion of epoxy groups.

2. Classical elastomers at room temperature

The thermal properties of the material are presented in Figure 3. At room temperature, the cross-linked network behaves like an elastomer, with T_g below room temperature (from DSC, see Figure 3.a). In the elastic plateau, the material exhibits a modulus of about 3-4 MPa (from DMA studies, see Figure 3.b).

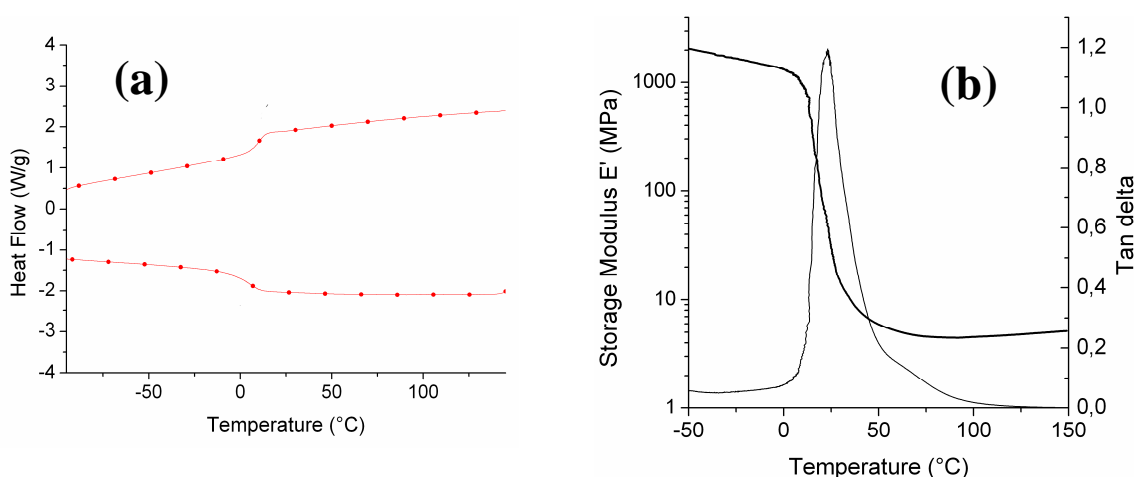


Figure 3. (a) DSC thermogram (second heating on top and first cooling at the bottom) of an epoxy-acid networks catalyzed with 5 mol% $\text{Zn}(\text{Ac})_2$. (b) DMA traces (1 Hz, 3 °C/min) of a soft network catalyzed with 5 mol% $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

Tensile properties are presented in Figure 4. Figure 4.a shows the tensile test performed at 10mm/min at room temperature on a dogbone-shaped sample. The elongation and stress at break are of about 180% and 9 MPa respectively.

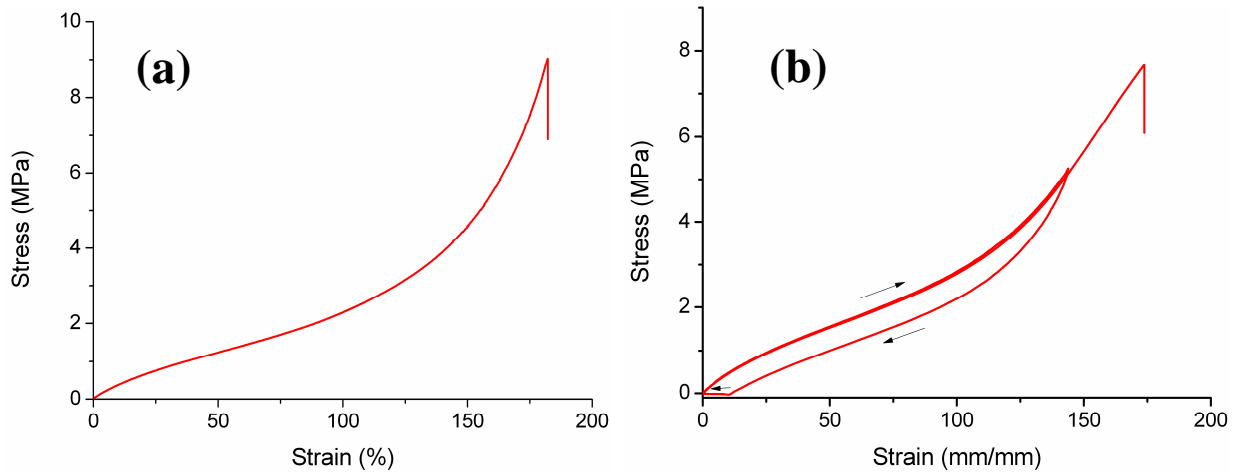


Figure 4. (a) Tensile test of a soft network catalyzed with 5% Zn(OAc)₂ at 10mm/min at room temperature. **(b)** Strain-stress plot for a soft network catalyzed at 5% Zn(OAc)₂ with one cycle at room temperature.

Cyclic deformation confirms that the material behaves like a rubber at room temperature (Figure 4.b). In this experiment, the sample was first elongated to 150%, then relaxed to 0% and extended until break. The material was left to recover for one hour, due to the proximity of the glass transition which slows down the dynamics.

3. Permanent networks irrespective to temperature

a) Number of ester bonds constant

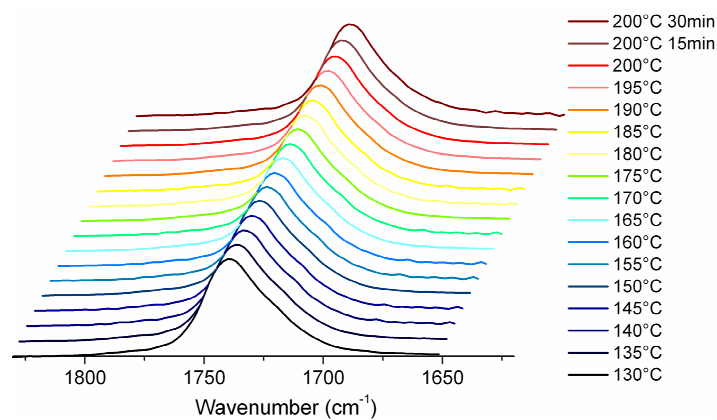


Figure 5. Ester signals ($\nu_{C=O}$ at 1735 cm^{-1}) of a cured soft sample show no changes with temperature from 130°C to 200°C, even after 30 minutes. This confirms that no ester bonds were broken during the heating.

Infrared spectroscopy indicated that the reaction is complete and that the number of ester links does not vary when the samples are heated (Figure 5). No change in the intensity of the ester peak at 1735 cm^{-1} could indeed be seen with the temperature (from 130 to 200°C), or time (up to 30min at 200°C).

b) Insolubility

The permanence of the network was confirmed by dissolution experiments. They showed that samples swell, but do not dissolve, in good solvents even after immersion at high temperature and for a long time (up to 180°C , for 16 hours). Figure 6 shows swelling data for trichlorobenzene, as determined by weight and dimension measurements. Volume and mass increase for some temperatures are reported in Table 1.

Temperature [$^\circ\text{C}$]	Time [h]	Length [mm]	Width [mm]	Thickness [mm]	Volume [mm^3]	Mass [mg]
100	0h	12.56 (= l_0)	10.54 (= L_0)	1.38 (= e_0)	182.7 (= V_0)	191.9 (= m_0)
140	1h	18.74 (= $1.49 l_0$)	15.8 (= $1.50 L_0$)	1.98 (= $1.44 e_0$)	586.2 (= $3.21 V_0$)	750.7 (= $3.91 m_0$)
180	1h	19.41 (= $1.54 l_0$)	16.02 (= $1.52 L_0$)	1.98 (= $1.44 e_0$)	615.7 (= $3.37 V_0$)	812.7 (= $4.24 m_0$)
180	16h	19.7 (= $1.57 l_0$)	17 (= $1.61 L_0$)	2 (= $1.45 e_0$)	669.8 (= $3.67 V_0$)	1051.2 (= $5.48 m_0$)

Table 1. Swelling data in trichlorobenzene at 100, 140 and 180°C for of an epoxy-acid network with 5% of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ catalyst.

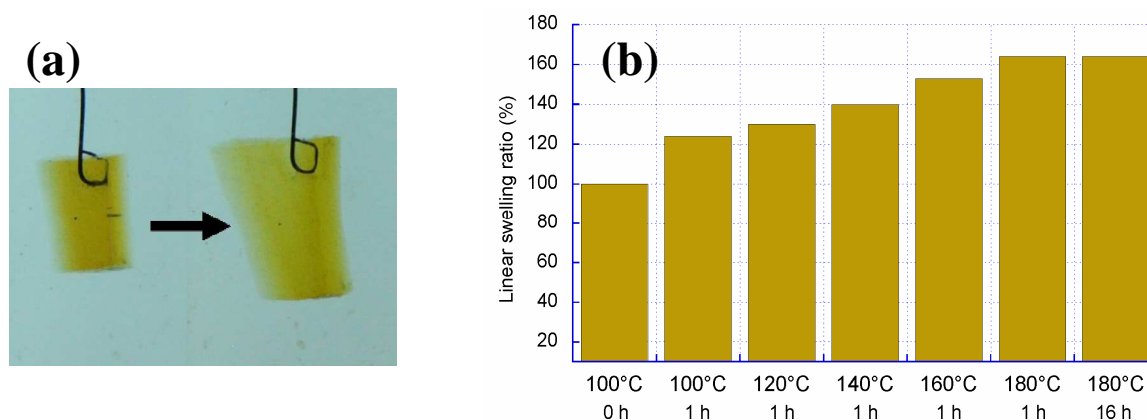


Figure 6. Insolubility properties in trichlorobenzene of an epoxy-acid network.

(a) Photograph of a swollen network during immersion in trichlorobenzene. (b) Linear swelling of the material, compared to the initial dimensions. Temperature and time of immersion are indicated on the histogram.

Please note that due to transesterification equilibrium and topology reorganization, a few small molecules (functionality 0 for example) or clusters are dissolved during the experiment.

4. Yet they flow at high temperatures

a) Stress relaxation experiments

In shear stress relaxation experiments, a constant strain (5%) was applied to the material. This deformation is within the linear range as confirmed by additional strain sweep experiments.

A typical stress relaxation curve is presented in Figure 7. The stress relaxation modulus ($G(t) = \sigma(t)/\gamma_0$) is represented versus time, for a sample heated at 190°C. The fast relaxation process observed at very short times ($<10^{-1}$ s) is to be attributed to the inertia from the rheometer and the proximity of the glassy regime. In the following, the data are normalized by the “plateau” value G_0 , which corresponds to the elastic response to the material to the applied strain. This treatment permits an easier comparison between the different temperatures.

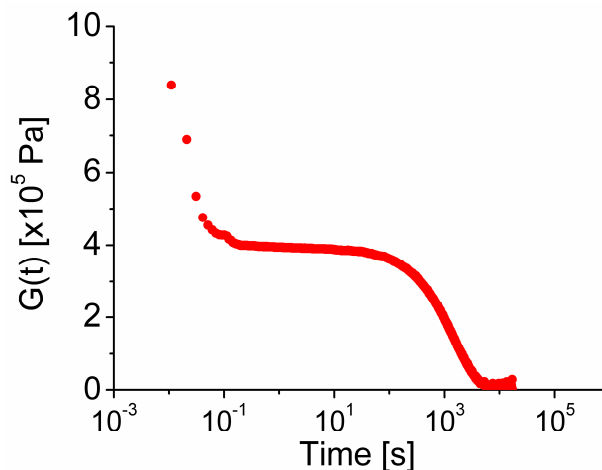


Figure 7. Non-treated stress relaxation curve for an epoxy-acid network with 5% of $Zn(OAc)_2$ catalyst. The evolution of the relaxation modulus $G(t) = \sigma(t)/\gamma_0$ is represented versus time. At short times, artifacts due to the inertial effects from the apparatus or the proximity of the glassy regime disturb the data.

Figure 8 shows the time dependence of the normalized relaxation modulus $G(t)/G_0$ at various temperatures varying from 100 to 280°C.

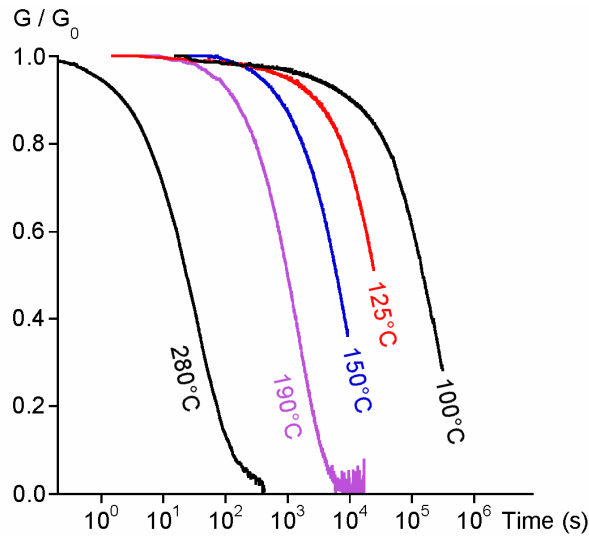


Figure 8. Normalized stress relaxation at different temperatures for an epoxy-acid network with 5% of $Zn(OAc)_2$ catalyst. The relaxation modulus $G(t) = \sigma(t)/\gamma_0$ is plotted versus time.

After an initial elastic response regime, where $G(t)$ is equal to G_0 , the shear modulus of the material, the normalized relaxation modulus $G(t)/G_0$ decreases with time. Experiments at high temperatures (see 190 and 280°C) confirm that even though the network is insoluble, it is able to fully relax stresses (i.e. $G(t)$ goes to zero) at high temperatures and to flow. These results are typical of a viscoelastic liquid.¹

As also evident in Figure 8, the higher the temperature, the faster the relaxation processes. This point will be analyzed more thoroughly in the next sections.

b) A viscoelastic liquid well described by Maxwell model¹

These curves can be correctly fitted using a Maxwell model: $G(t)/G_0 = e^{-t/\tau}$ in the 10^1 - 10^6 s range, especially at high temperatures. This proves that the relaxation process can be well described by only one relaxation time τ .

Figure 9 shows the shear stress relaxation curves obtained at 125, 150 and 190°C. The Maxwell fits are displayed in dashed line, and are indeed very close to the original curves.

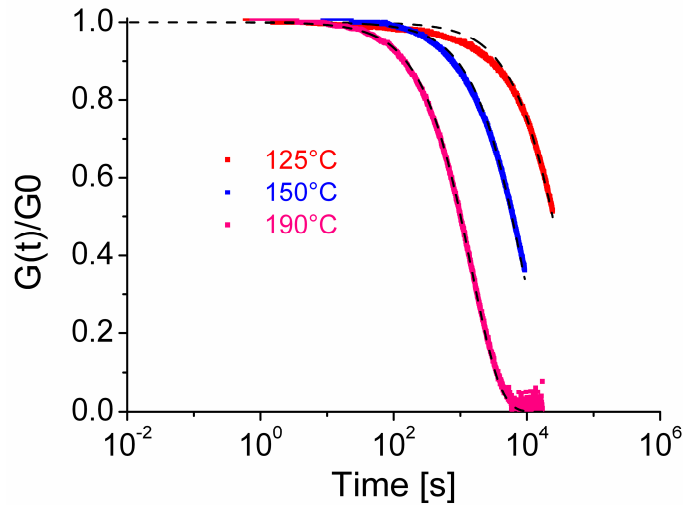


Figure 9. Stress relaxation experiments at 125, 150 and 190°C, well fitted using a simple Maxwell model.

The relaxation times, used to adjust the fits, are reported in Table 2. The results show that the relaxation time is strongly temperature-dependent. Indeed, it increases by more than two orders of magnitude, when the temperature is decreased from 190 to 100°C.

Temperature [°C]	Apparent elastic modulus G_0 [kPa]	Maxwell relaxation time [s]	Maxwell relaxation time [h]
100	185	206200	57.3
125	270	34900	9.7
150	370	8550	2.4
190	390	1460	0.4
280	175	36	0.01

Table 2. Maxwell relaxation times and apparent elastic moduli, used to fit the rheological data.

c) Relaxation times follow Arrhenius law

The relaxation time variation as a function of $1/T$ is represented in Figure 10. Interestingly, the relaxation time follows a simple Arrhenius law:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

with τ_0 a constant (s), E_a the activation energy ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$), R the ideal gas constant ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) and T the temperature (K) (see the linear fit and its equation in Figure 10). The activation energy E_a , as determined from the slope (E_a/R), is of about $81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

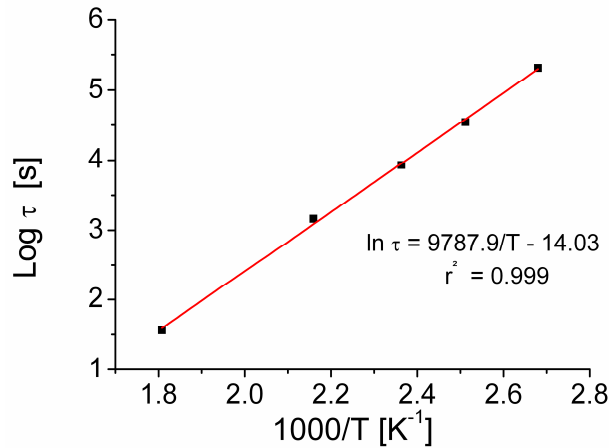


Figure 10. Variation of the relaxation time for an epoxy-acid network with 5% of Zn(OAc)₂ catalyst with the inversed temperature. A linear fit is displayed in red line.

Notably, the stress relaxation times are close to exchange reaction times measured for model molecules (about 2 hours at 150°C), and so is the activation energy (see Chapter 2). These observations seem to confirm that exchange reactions control the flow.

At 100°C, the measured relaxation time is about 57 hours (Table 2). Extrapolated to 40°C the value would be 1 year, and at room temperature 6 years. Therefore, the material behaves like a classical elastomer at room temperature, since no exchange reactions (and subsequent flow) would be observed on relevant timescales.

d) A gradual viscosity variation

On the basis of stress relaxation data, the viscosity may be determined from the Maxwell model using the equation: $\eta = G_0 \cdot \tau$. However, in our case, we preferred not to use the measured value of G_0 to avoid errors due to an eventual bad contact with the rheometer geometries.

G_0 can also be estimated from the tensile modulus E' , determined by elongational mechanical measurements (DMA). Indeed, the shear modulus G_0 and the elastic modulus E' are related through the relation:

$$G_0 = \frac{E'}{2(1 + \nu)}$$

with ν the Poisson's ratio of the material. For rubbers, the Poisson's ratio is often taken as equal to 0.5, representing the incompressibility of an ideal elastomeric structure.

In our case, the shear modulus in this temperature range is almost constant (elastic plateau at high temperatures) and is of about 1.4 MPa (see Figure 4). The variation of the estimated viscosity with the temperature is represented in Figure 11) and also follows the simple Arrhenius law $\eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right)$.

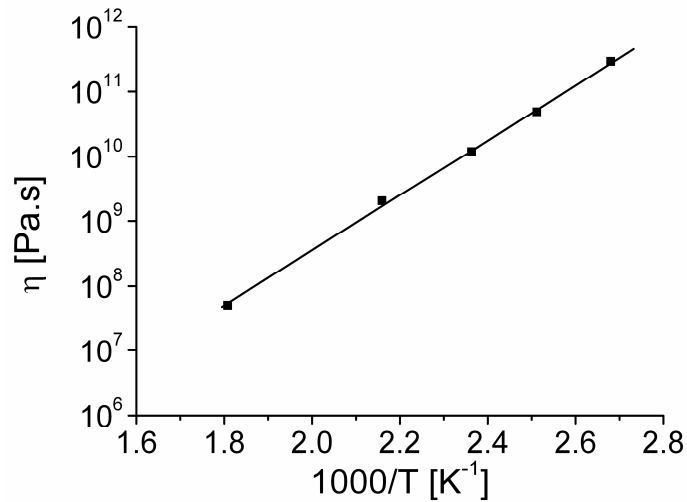


Figure 11. Temperature variation of the viscosity determined from stress relaxation and tensile test data for an epoxy-acid network with 5% of Zn(OAc)₂ catalyst.

5. Properties

a) Recycling and reprocessing

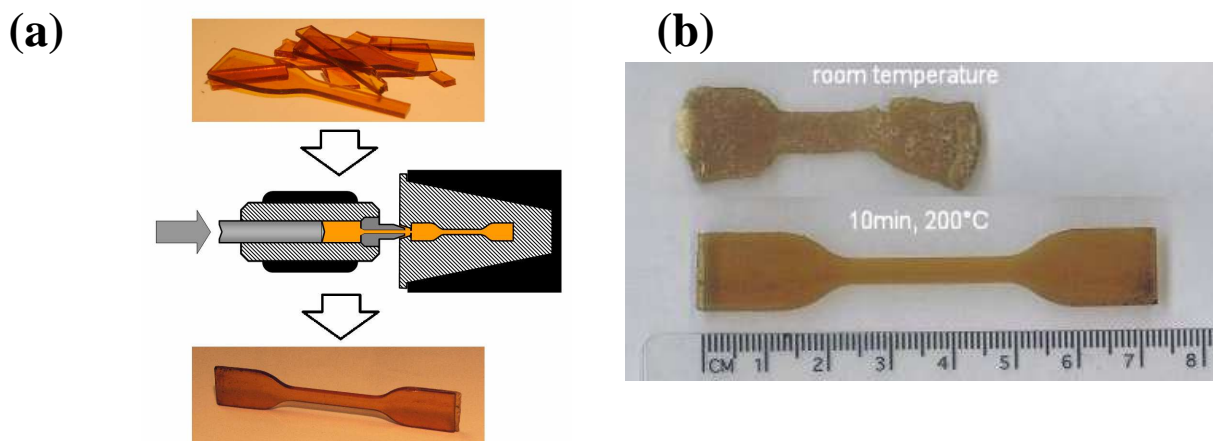


Figure 12. (a) A cross-linked sample broken into pieces is reprocessed in injection machine to recover its initial aspect and properties. **(b)** Top: picture of a material injection in a mold at room temperature. Bottom: picture of a material injected in a mould heated at 200°C, and left to relax stresses for 10 minutes before cooling down.

No shrinkage is observed after demolding if the dwell time is longer than the relaxation time at the mould temperature.

Broken or ground samples, despite being permanently cross-linked well beyond the gel point, can be reprocessed by injection molding (Figure 12.a).

In a typical experiment, about 5g of soft networks with 5mol% catalyst was cut into small pieces and loaded into an injection molding machine. The temperature of the barrel was set to 250°C, so that the viscosity is low enough for an injection procedure. When a 16 bar pressure was applied for 30 seconds, the material was therefore able to flow and was easily injected into a mold with a dogbone shape.

Two different experiments were performed, with different mold temperatures (Figure 12.b). When the material was injected in a non-heated mold, dramatic shrinkage was immediately observed after demolding. This shrinkage was estimated to 33%, from length measurements (about 4.8 cm after shrinkage, for a 7.2 cm long dogbone shape). This result can be explained by the abrupt increase in the relaxation times of the materials in contact to the mold, which prevents the material to flow and relax stresses.

By adapting the mold temperature and dwell time, molding without shrinkage can however be achieved. Indeed, when the mold was heated at 200°C, no shrinkage was observed. This result was achieved by leaving the material in the heated mold for 10 minutes. This dwell time is close to the relaxation time, as extrapolated from the rheological measurements, ensuring that the new shape is relaxed.

b) Polymer smithing, analogous to glass work

The gradual Arrhenius-like variation of viscosity enables manufacturing techniques usually limited to a few inorganic glasses. Objects of complex shapes can be easily made without resort to a mold by local heating, deformation, relaxation of residual stresses, and welding if necessary, in a very analogous way to what can be done with silica.

For instance, an helical structure can be manufactured by twisting a cross-linked ribbon and relaxing stresses at high temperature in a transparent oven (Figure 13.a). Birefringence was observed between cross-polarizers and confirmed that the material relax stresses with time (Figure 13.b). Indeed, immediately after the twisting, very bright colors appears, as a consequence of the accumulated stresses. However, as the stress relaxes thanks to exchange reactions, birefringence disappears over time. Thus, almost no bright colors can be observed after about 20 minutes at 180°C.

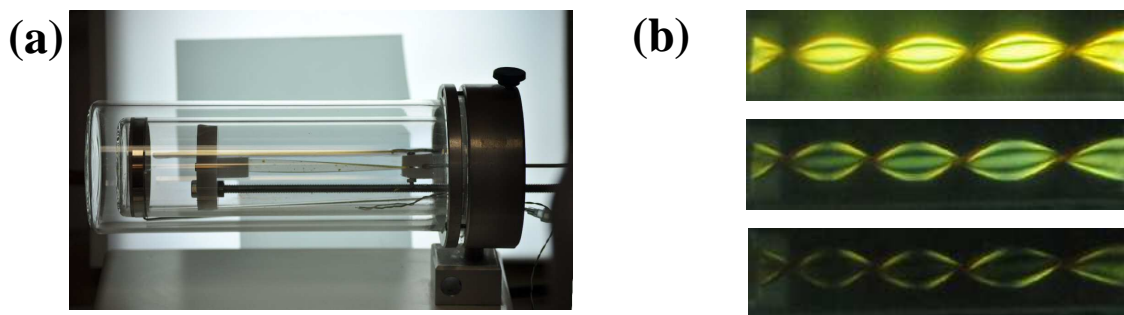


Figure 13. (a) Experimental setup for manufacturing an helical structure. The ribbon is twisted and the new shape is relaxed at 180°C. in about 20 minutes. (b) Birefringence decreases with the time. In 20 minutes, bright colors have almost disappeared.

After complete stress relaxation, the helical structure is defined as the new equilibrium shape. The material is still an elastomer: it can be deformed by application of a stress, and recovers this new shape after removal of the sollicitation (Figure 14.a).

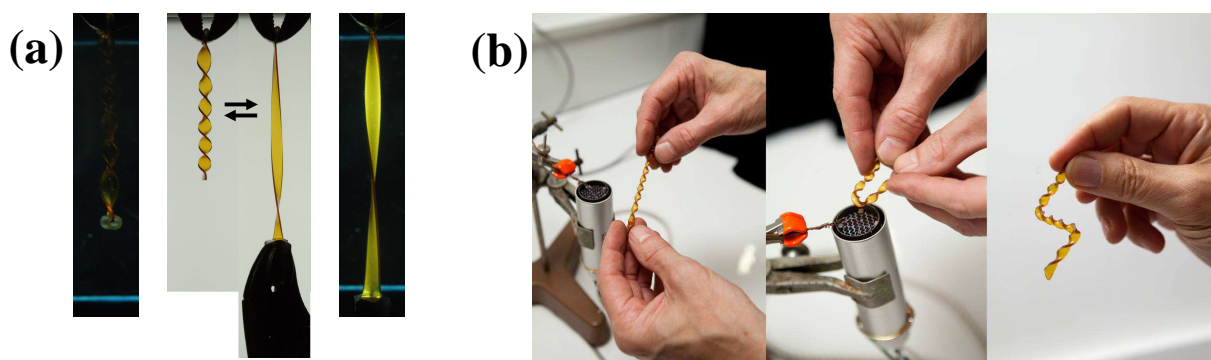


Figure 14.(a) A fusilli-shaped elastomer made by local heating from a cross-linked ribbon of length of 10 cm is reversibly deformed by a weight of 1.4 kg. Birefringence (images in black background) confirms that the helical shape is at equilibrium. (b) Stresses can be relaxed locally by using hot nitrogen blower, with no precise control of temperature. ©ESPCI-CNRS-Cyril Frésillon.

Because viscosity does not decrease abruptly with temperature, a precise control of temperature is not necessary. Figure 14.b shows that tools such as a hot blower are sufficient to relax stresses locally. Temperature causes the internal structure of the polymer to change through bond exchange reactions, but without an overall flowing of material. Once the stress is released, the Z-like helical structure is retained. Using these techniques, complex shapes, which would be very difficult or even impossible to mould, can be obtained.

III. Malleable hard epoxy-anhydride networks

The concept of exchangeable links can also be applied to design materials that are hard at room temperature and malleable but insoluble at elevated temperatures.

Widely used resins made by epoxy-anhydride reactions possess hydroxy groups and ester links,²³ and thus it is possible to take advantage of transesterification exchanges merely by adding an appropriate catalyst to classical formulations.

1. Permanent networks

We synthesized networks by reaction of DGEBA with glutaric anhydride using an epoxy/acyl ratio of 1:1 in the presence of 0.1, 5 or 10 mol% of zinc acetyl acetonate [Zn(acac)₂]. Details on the chemistry will be given in the next chapter. As for soft networks, we verified by infrared spectroscopy and swelling experiments that the network does not depolymerize even after a long time at high temperatures.

The intensities of the ester signals at 1735 cm⁻¹, displayed in Figure 15, are constant whatever the temperature. Therefore, the number of ester bonds does not change, as expected, even in the presence of exchange reactions (with 5 or 10 mol% catalyst).

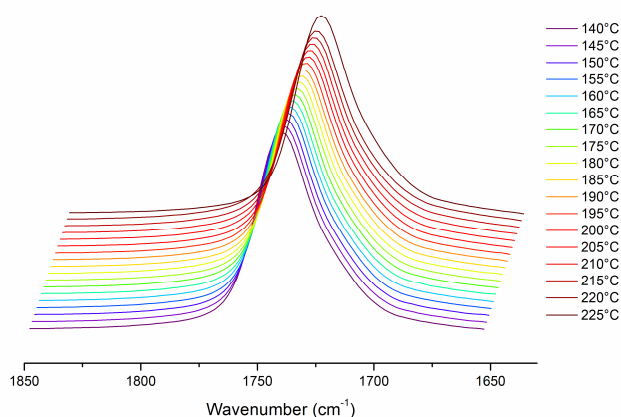


Figure 15. Ester signals of a cured hard sample with 10 mol% catalyst show no changes with temperature, even at 225°C.

Swelling experiments in 1,2,4-trichlorobenzene (Figure 16 and Table 3) confirm that the material stays cross-linked at all times. It should be noted that this network swells less than the previous one. This result was expected since the use of glutaric anhydride as a hardener leads to a more tightly cross-linked structure.

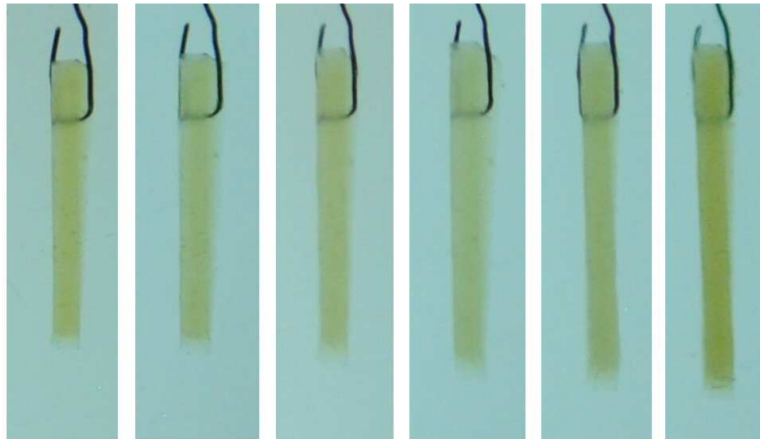


Figure 16. Swelling test for an epoxy-anhydride network at 10 mol% Zn at different temperatures. From left to right : 100°C (1h), 120°C (1h), 140°C (1h), 160°C (1h), 180°C (1h) and 180°C (16h).

Temperature [°C]	Time [h]	Length [mm]	Width [mm]	Thickness [mm]	Volume [mm ³]	Mass [mg]
100	0h	20.80 (= l ₀)	9.82 (= L ₀)	1.34 (= e ₀)	273.7 (= V ₀)	322 (= m ₀)
180	16h	23.54 (=1.13 l ₀)	10.82 (=1.10 L ₀)	1.5 (=1.11 e ₀)	382.05 (=1.39 V ₀)	522.7 (=1.62 m ₀)

Table 3. Swelling data in trichlorobenzene at 180°C for of an epoxy-anhydride network with 10% of Zn(acac)₂ catalyst.

2. Classical hard epoxy networks

The materials behave like classical hard epoxy resins at room temperature, with the glass transition at ~80°C (as measured from DSC, Figure 17), a modulus of ~1.8 GPa (from dynamic mechanical analysis, Figure 18.a), and stress at break of ~55 MPa (Figure 18.b).

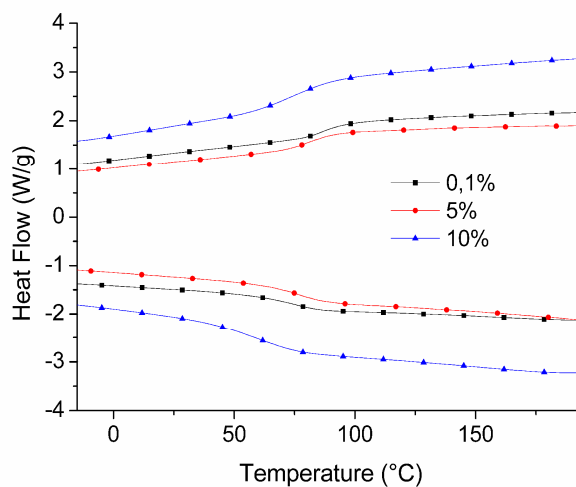


Figure 17. DSC thermograms of hard networks catalyzed with 0.1, 5 and 10 mol% of Zn(acac)₂.

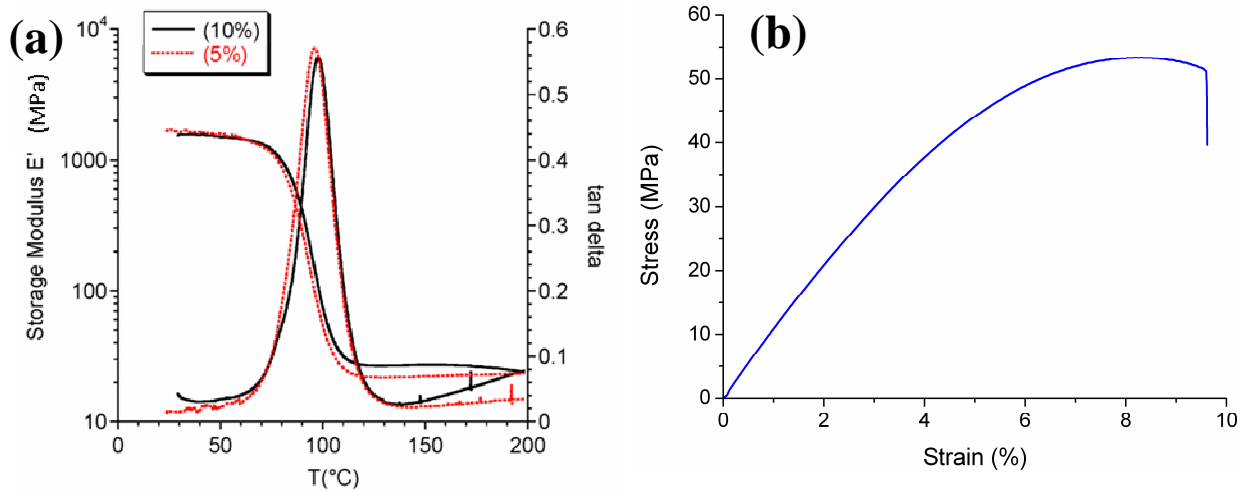


Figure 18. (a) DMA traces (1 Hz, 3 °C/min) in a tension film geometry of a sample containing 5 and 10 mol% of Zn(acac)₂ catalyst. (b) Tensile test with a cross-head speed of 2 mm/min on an epoxy/anhydride sample catalyzed at 10mol% of Zn(acac)₂ catalyst.

3. Flow properties

a) Creep experiments

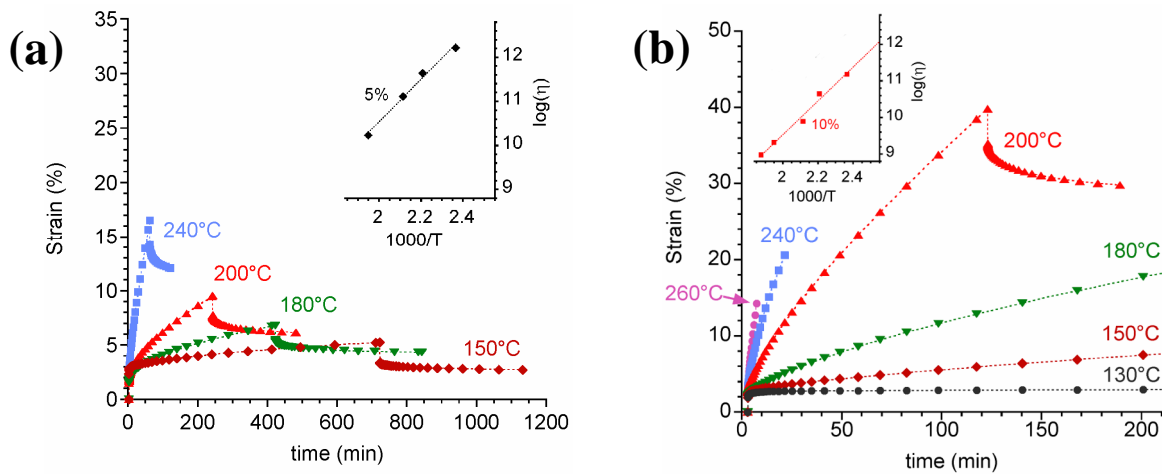


Figure 19. (a) Elongational creep under nominal stress of 0.5 MPa as a function of time at different temperatures for the epoxy/anhydride with 5mol % of Zn(acac)₂ (b) Creep experiments for 10mol% Zn(acac)₂. The inset shows the evolution of the viscosity with the inverse of the temperature.

However, in contrast to classical epoxy-anhydride resins, transesterification reactions and resulting topology rearrangements allow the network to flow. Figure 19 shows the results of elongational creep experiments for the network catalyzed with 5mol% (a) and 10mol% (b) of zinc acetylacetonate Zn(acac)₂. In these experiments, a constant nominal stress σ_0 of 0.5MPa was applied to the samples, and the deformation $\gamma(t)$ was monitored over time.

Once σ_0 is applied, all curves begin with an immediate elastic response ($\gamma_0 = \sigma_0/E'$, where E' is the elongational modulus of the material). It should be noted that the elastic response is about the same at all temperatures for each sample, since the materials are in the elastic plateau in the whole investigated temperature range (Figure 18.b). After the elastic regime, the deformation continues to increase with time and when the stress is released, the sample does not recover its initial length: the materials flows (or creeps), as expected for a viscoelastic liquid.

After passing a transient regime, the deformation $\gamma(t)$ varies linearly with time. This is confirmed by the data presented in Figure 20, where it is evident that the shear rate at 200°C (i.e. the slope of the curve) is constant at the end of the experiment. In these conditions, the viscosity can be determined from the slope using the formula: $\eta = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}}$ (with $\sigma_0 = 0.5\text{MPa}$).

The temperature variation of viscosity also follows a simple Arrhenius law $\eta(T) = \eta_0 \exp(E_a/RT)$ with an activation energy of about $E_a = 88 \text{ kJ/mol}$ (insets in Figure 19). Incidentally, it can be noticed that the activation energy is about the same with 5 or 10mol% of catalyst. This point will be discussed with more details in chapter 5.

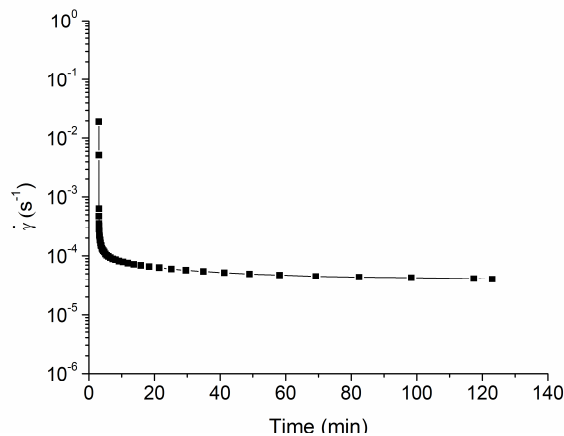


Figure 20. Evolution of the strain rate with time for the sample containing 10% $\text{Zn}(\text{acac})_2$, at 200 °C. Strain-rate attains a constant value of $\dot{\gamma} = 4.03 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, the viscosity calculated is $\eta = 1.2 \times 10^{10} \text{ Pa.s}$.

The constant value, reached by the shear rate after the transient regime, suggests that the flow properties are also controlled by a single relaxation time, like for epoxy-acid networks. Therefore, the relaxation times can be estimated using the same viscoelastic model, i.e the Maxwell model. Thus, the relaxation times can be estimated using the formula: $\tau = \frac{\eta}{E'}$, with E' the tensile modulus in the elastic plateau.

For the sample catalyzed at 10 mol%, and considering a storage modulus of about 17MPa (Figure 18.a), the estimated values of the relaxation time range from about 4 hours at 150°C to about 3 min at 240°C (Table 4).

Temperature [°C]	Viscosity [Pa.s]	Estimated relaxation time [s]	Estimated relaxation time [h]
150	2.41×10^{11}	14107.6	3.94
180	7.00×10^{10}	4117	1.14
200	1.24×10^{10}	728.7	0.2
240	3.30×10^9	194.1	0.05
260	1.50×10^9	88.1	0.02

Table 4. Viscosity and relaxation time, estimated from Maxwell model, for the sample containing 10% Zn(acac)₂.

Accordingly, if a deformation is applied to the sample for more than three minutes at 240°C, the material will relax stresses and flow on this timescale.

b) Recyclability

The cross-linked material that has been ground into a fine powder can be reprocessed and reshaped by compression molding at high temperature (Figure 21.a). Three minutes of mold pressing at 240°C suffice to produce a recycled object having essentially the same mechanical properties and insolubility as the original one (Figure 21.b). It should be noted that some coloration appeared due to the high temperature, and the presence of oxygen. This could have been avoided using an inert atmosphere, like nitrogen.

Another method of recycling the material could consist of depolymerizing networks by breaking ester links through hydrolysis or alcoholysis at high temperature and pressure. For instance, an epoxy-anhydride sample catalyzed at 10mol% can be depolymerized in methanol at 150°C (Figure 22.b), when using a sealed autoclave. The same material is however not affected by immersion in methanol at room temperature for more than two years (Figure 22.a).

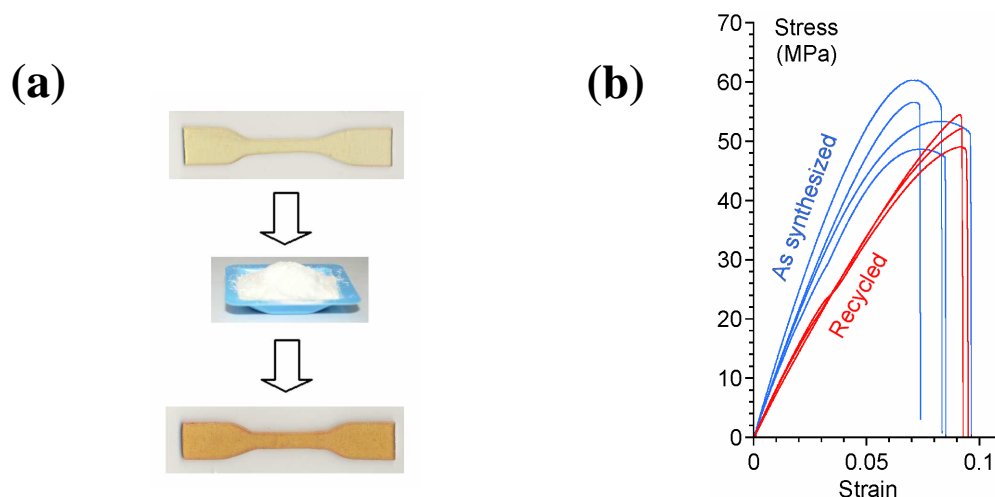


Figure 21. (a) A cross-linked material (10mol% Zn) can be ground into a fine powder and reprocessed in only 3 minutes at 240°C using a heating press. (b) Stress-strain curves from a tensile test on dogbone samples for a neat and a recycled material. The mechanical properties are very close. Data for three dogbone samples for each material are shown to illustrate reproducibility.

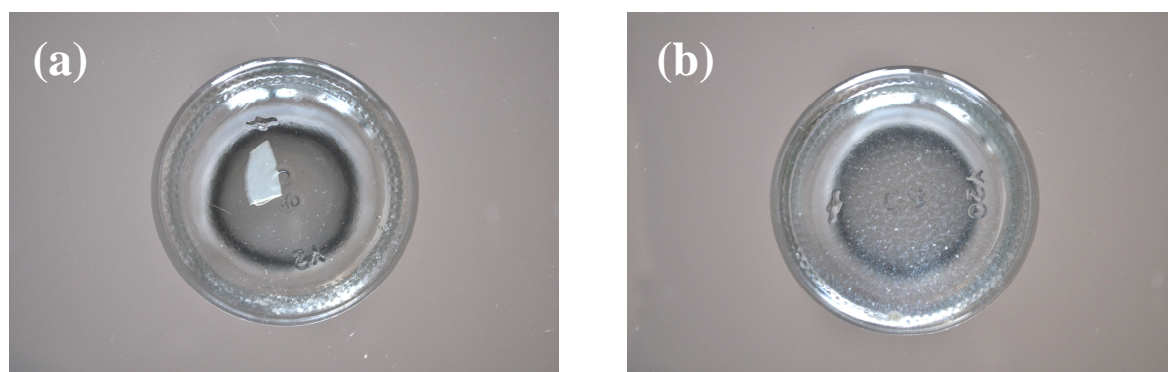


Figure 22. (a) Picture of an acid-anhydride sample at 10mol% of Zn(acac)₂, immersed in methanol for 2 years. (b) Same material, but immersed overnight in methanol, at 150°C (sealed autoclave).

c) Malleability

Similarly to the epoxy-acid networks, complex shapes can be wrought at high temperature without using molds. A helical fusilli-like hard epoxy object has also been manufactured from a ribbon catalyzed at 10 mol%, using the same experimental setup (Figure 13.a). However, the material breaks at low strain at high temperatures due to the tightly cross-linked structure (less than 10%, see Figure 23). For this reason, successive twists (half-turns) and stress relaxation had to be carried out carefully to allow for high deformation.

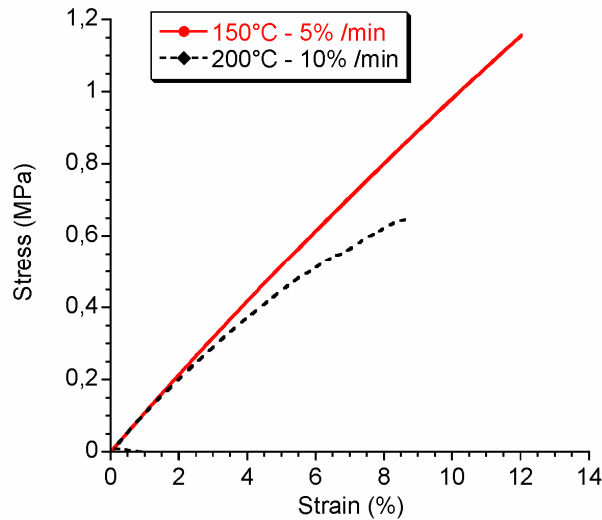


Figure 23. Stress-strain curves of sample catalyzed with 10 % of $\text{Zn}(\text{acac})_2$. In Red: stress-strain curve at 150°C, with a strain rate of 5 %/min. In black: stress-strain curve at 200 °C, with a strain rate of 10%/min. Both curves end at the break point.

Figure 24.a shows the pictures, taken between crossed polarizers, of the sample once the final deformation is applied (from 2.5 to 3 turns). Birefringence relaxation, as determined by gray-leveling the pictures, is in good agreement to the shear stress relaxation, as measured by rheology (Figure 24.b). The hard fusilli behaves like a classical thermosetting polymer at room temperature, and is practically not deformed by the application of a mass of about 1.4 kg (Figure 24.c).

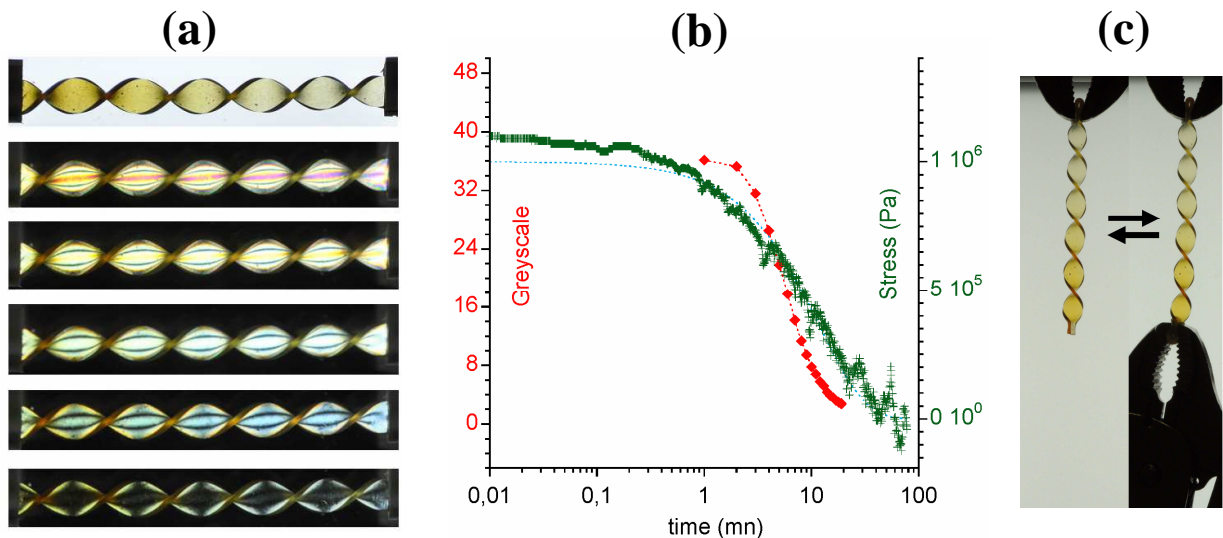


Figure 24. (a) The helical shaped sample (torsade) prepared by successive twists and relaxation of a ribbon (catalyzed at 10mol%) at 180°C and the birefringence evolution as observed after the final deformation is maintained. From the top to the bottom : 0 min, 3 min, 8 min, 19 min and 59min. (b) Normalized stress and birefringence relaxations at 180°C.. The shear stress relaxation was measured using a 0.3% strain (c) Fusilli-shaped hard thermoset made by local heating from a cross-linked ribbon of length of 10 cm is practically not deformed by a weight of 1.4 kg.

IV. Silica-Like Behavior

1. The freezing topology transition and the classical glass transition

Fundamentally, at high temperatures, a network with exchangeable links behaves like a viscoelastic fluid. Yet, it differs qualitatively from polymer melts whose flow properties are mainly controlled by monomer friction.

Indeed, even well above the glass transition temperature, when the monomer friction is low, the exchange reaction time can be very slow and become commensurable with the experimental time scale. In such a case, the material properties become dependent on thermal history.

Thus, we anticipate, for example, that during a cooling ramp, there is a temperature at which network topology rearrangements become too sluggish to be effective. Below that temperature, the cross-links and the network topology appear to be quenched.

This result can be easily seen on creep experiments at different temperatures for epoxy-anhydride networks catalyzed at 10 mol% (Figure 25.a). Indeed, at high temperatures, the material flows like a visco-elastic liquid, since topological rearrangements are faster than the experimental timescale (creep time in this case). However, almost no irreversible deformation could be seen at lower temperatures than 130°C, once the stress was released. This behavior is typical of cross-linked polymers, with “permanent”, non-dynamic cross-links.

Only on further cooling will the local monomer motions become frozen, and a classical glass transition from a rubber to a hard glass will take place.

To sum up, on cooling, our networks will undergo two transitions: a transition from a viscoelastic liquid to a rubber and one more transition from a rubber to a hard glass (associated to an increase in elastic modulus). Both transitions can be observed in creep experiments (Figure 25.b).

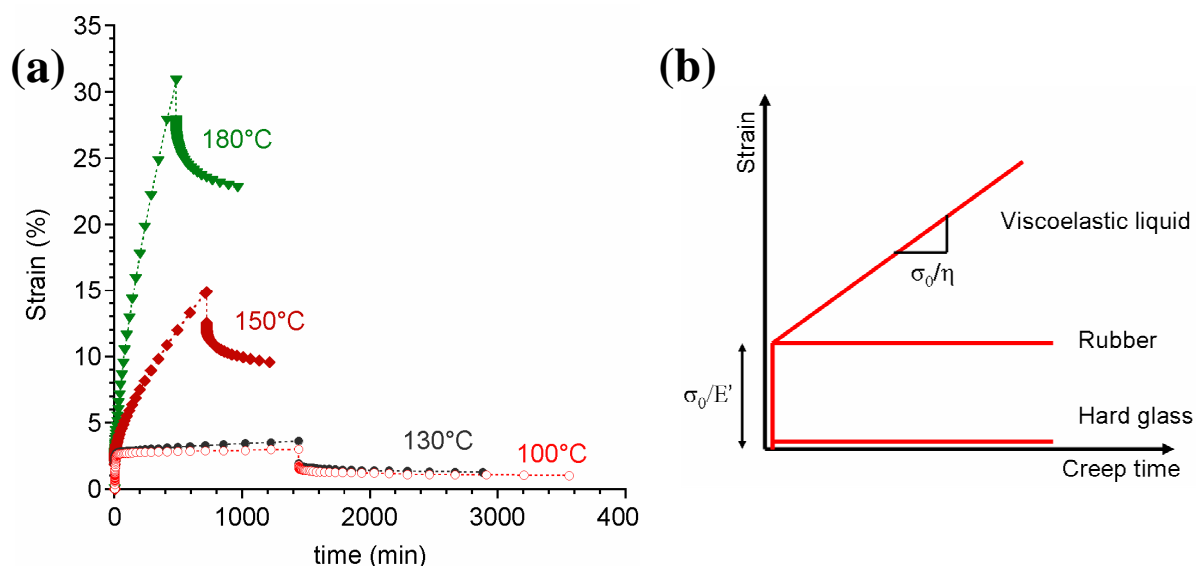


Figure 25. (a) Elongational creep experiments (for a nominal stress of 0.5MPa) for the sample catalyzed at 10mol% $\text{Zn}(\text{acac})_2$. When the stress was released, an irreversible flow is only observed for temperature higher than 130°C. **(b)** Schematic representation of creep experiments performed on a (ideal) viscoelastic liquid, a rubber and a hard glass. On cooling, the transition from the viscoelastic liquid to the rubber can be seen on the slope; the transition from a rubber to a hard glass is accompanied by an augmentation of the elastic modulus.

2. The freezing topology transition is also a liquid-to-glass transition

Both elastomer and hard glass are in fact liquids quenched in a metastable, out-of-equilibrium state.²⁴

Dilatometry experiments, which determine the evolution of specific volume with temperature, provide a classical tool²⁵ to reveal glass transitions and their thermal history dependence.

Cross-linked networks are known to exhibit a lower expansion coefficient than the corresponding non-cross-linked polymers. For the hard sample with 0.1 mol% $\text{Zn}(\text{acac})_2$ catalyst, the linear expansion coefficient remains constant from 50° to 250°C, as expected for a permanently cross-linked network (Figure 26).

When more catalyst is present (5 mol%), the exchange reactions are faster and an increase in expansion coefficient is observed at a temperature of ~165°C and heating rate of 5 K/min. Notably, the transition is continuous and heating-rate dependent, as expected for a glass transition. Indeed, this transition is shifted to lower temperatures when the heating speed is decreased (from 5 to 0.2 K/min).

The topology freezing transition is well separated from the glass transition, which is also visible at lower temperature for both samples with and without a catalyst. The sharp strain increase at the glass transition (between 80 and 100°C, depending on the heating speed) can be explained by the sudden release of internal stresses. These stresses are the consequences of a fast cooling to room temperature at the end of the curing process, which quenches the thermal expansion.

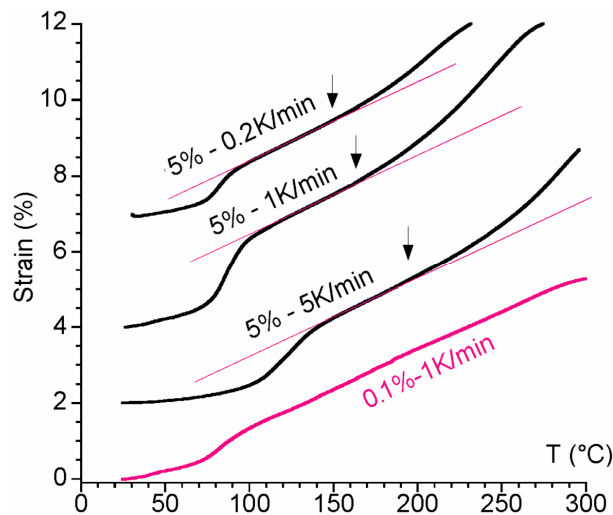


Figure 26. Temperature dependence of thermal expansion of networks with 0.1mol % (purple) and with 5 mol % of Zn(acac)₂ (black) for various heating rates. Traces are shifted for clarity.

Both the topology freezing (from a viscoelastic liquid to an elastomer, a rubber) and classical glass transition (elastomer to amorphous glass) shift to higher temperatures when the heating rate is increased.

3. Freezing topology transition temperature

Conventionally, the liquid-to-glass transition temperature is the point at which the viscosity becomes higher than 10^{12} Pa.s.^{25,26} For the epoxy-acid network catalyzed at 5 mol% Zn(OAc)₂, viscosity studies give a transition temperature of ~83°C. For the epoxy-anhydride network at 10 mol% Zn(acac)₂, the extrapolation to 10^{12} Pa.s gives ~129°C (Figure 27). This measure is consistent with the difference of behaviors observed for creep experiments studies at 150 and 100°C (Figure 25.a).

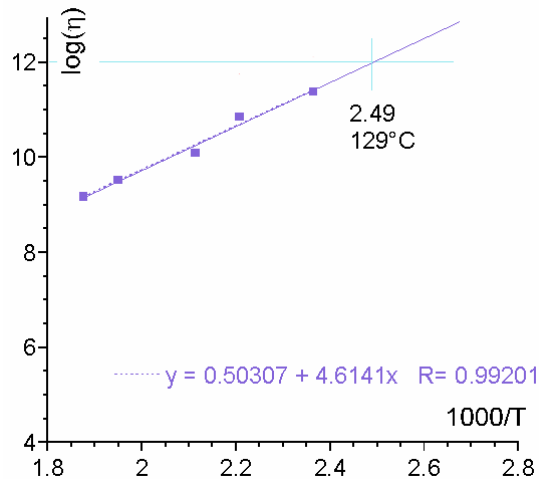


Figure 27. Extrapolation to 10^{12} Pa.s of the viscosity for an epoxy-anhydride network catalyzed at 10mol% $\text{Zn}(\text{acac})_2$.

4. Strong organic glass formers

The rate of change of viscosity evaluated at the glass transition temperature (the “fragility”) gives a measure of the broadness of the glass transition.²⁶ Figure 28 shows the so-called “Angell plot”, which represents the variation of the viscosity with the inversed temperature, normalized at 1 at the transition temperature (that is the glass transition usually, or the freezing topology transition for our networks).

Silica and a few other inorganic compounds, such as P_2O_5 , show a very broad Arrhenius-like variation and are therefore called “strong” glass formers. All organic and polymer liquids are “fragile”; they show a more rapid increase of viscosity upon cooling than predicted by the Arrhenius equation.

By contrast, our networks behave exactly like silica. Because the activation energies for monomer friction and for exchange reactions are different, this topology freezing transition can occur above the classical glass transition temperature.

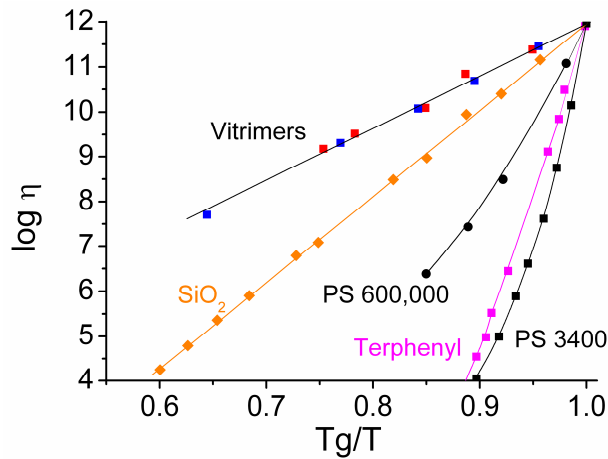


Figure 28. The Angell fragility plot²⁶ showing the viscosity as a function of inversed temperature normalized to 1 at T_g for silica (from ref 27), for polystyrene (from ref 28) and terphenyl (from ref 29) or at the freezing transition temperature for epoxy/anhydride with 10% of $Zn(acac)_2$ (red) and for epoxy/acid with 5% of $Zn(OAc)_2$ (blue).

Macroscopically, the topology freezing transition manifests itself like a glass transition except that below the transition, the material behaves like an elastomer and not like a hard glass. The exchange reactions follow the Arrhenius law, and therefore the stress relaxation time and the viscosity also vary as predicted by the Arrhenius equation. The system can be termed a strong glass-former or strong organic liquid as opposed to strong inorganic liquids like silica and to organic glass-formers or polymers that are fragile liquids.²⁶

V. Conclusion

We have designed and realized covalently cross-linked organic networks that behave like silica; we call them “vitrimers”.

The underlying concept is to allow for thermo-activated exchange reactions that rearrange the network topology while keeping constant the total number of links and the average functionality of cross-links.

The chemistry is versatile, relies on readily available ingredients, and does not require any special equipment. The production of malleable, repairable, recyclable and yet insoluble epoxy networks undergoing transesterification reactions described here could potentially affect many industries that rely on elastomers, thermosetting polymers, and composites.

The experimental and theoretical studies of networks with exchangeable links and a controllable number of defects could yield insights into the physics of glasses, while the control of glassy dynamics and glass transition with the catalyst is an unusual twist.

Experimental part

1. Material

All the chemical products are commercially available and were used as received without further purification. Pripol 1040 was kindly provided by Croda. It is a mixture of C₁₈ fatty acids derivatives, containing about 23 wt% dimers and 77 wt% trimers. DGEBA (DER 332) was purchased from Sigma Aldrich. Zinc acetate dihydrate, zinc acetylacetonate and glutaric anhydride were purchased from Acros Organics.

2. Syntheses of epoxy materials

(a) **Soft networks** were synthesized from a mixture of dimers and trimers of fatty acids and DGEBA. In a first step, about 20g of the fatty acids (Pripol 1040, 296 g/mol_{COOH}) and the catalyst (Zn(Ac)₂, 2 H₂O) at different concentrations: 1, 5 and 10 mol% to the COOH groups were introduced in a 100mL round-bottom flask. Temperature was gradually increased from 100 °C to 180 °C while maintaining the mixture under vacuum. Evolution of acetic acid indicated that the fatty acids replace the acetates as ligands of Zn. The mixture was left at 180 °C under vacuum until no gas evolution was observed and catalyst particles were fully solubilized (2-3 h).

In a PTFE beaker were added the previous fatty acid mixture containing solubilized catalyst and DGEBA (174 g/mol_{epoxy}). The stoichiometry between COOH and epoxy is 1:1. Typically, we used 15.75g of the mixture of fatty acids and catalyst and 9.25g of DGEBA. The mixture was heated to 130 °C until phase miscibility occurred, manually stirred, and then quickly poured into a 10cm × 10cm × 0.15cm brass mold sandwiched with anti-adhesive silicone paper. The mold was placed in an heating press and left for at least 6 h at 130 °C.

(b) **Hard networks** were synthesized from DGEBA (1 eq. epoxy groups), zinc acetylacetonate dihydrate (0.1%, 5% and 10% epoxy equivalents) and glutaric anhydride (0.5 epoxy equivalents). The catalyst was first dissolved in DGEBA by heating, anhydride was added, and the homogenized mixture was poured into a 10cm x 10cm × 0.15cm brass mould and cured at 140°C for 12h.

3. Thermal analysis

(a) DSC experiments were performed on a TA Q1000 apparatus. Two heating cycles (from -100 to 150°C for soft networks, -20°C to 200°C for hard networks) were recorded at 10°C/min.

(b) Dilatometry was performed on rectangular hard network samples (10mm x 4mm x 1.4mm) by using a TA-Q800 DMA apparatus in the tension film geometry. The length was measured while applying heating rates of 0.2°C/min, 1°C/min and 5°C/min from 25 to 300°C. A weak elongational stress of 10 kPa was applied throughout the measurement to avoid buckling.

4. Mechanical analysis

(a) DMA experiments were conducted on a TA Q800 apparatus in the film tension geometry. Heating ramps were applied at 3 °C/min (from -50 to 150°C for soft networks, from 25°C to 200°C for hard networks). Rectangular samples of 5.0 mm × 1.5 mm cross-section and about 8 mm length were tested at 1 Hz and 15 μm amplitude.

(b) Tensile tests at room temperature were performed on dogbone samples (25mm x 4 mm x 1.4 mm for soft networks, and 10mm x 3mm x 1.4mm for hard networks) using an Instron 5564 tensile machine (with a strain rate of 10 mm/min for soft networks and 2 mm/min for hard networks). For soft networks, a video extensometer was used to measure the real deformation.

(c) Tensile tests at high temperature were performed on a TA Q800 apparatus in the film tension geometry, on rectangular samples (about 10 mm × 5 mm × 1.5 mm samples). A constant shear rate (5%/min at 150°C and 10%/min at 200°C) was applied to the sample during the experiment.

(d) **Cyclic deformation** for soft networks was performed on dogbone samples (25mm x 4 mm x 1.4 mm) using an Instron 5564 tensile machine. The sample was first elongated until 150%, then relaxed until 0%. The sample was left to recover 1 hour and then extended again until break. The strain rate was 10 mm/min. A video extensometer was used to measure the real deformation. The experiment was performed at room temperature.

(e) **Stress relaxation experiments** were conducted in an Anton Paar MCR 501 rheometer using a 25mm plate-plate geometry on samples with thickness of 1.4mm. The samples were punched out from *ex-situ* cured materials.

- Soft samples: After a 20 min temperature equilibration (from 100 to 260 °C), a 5 % strain step was applied and the stress was monitored over time. A constant normal force of 10 N was applied throughout the measurement to improve the contact of the material with the geometries.

- Hard samples: the sample was equilibrated at 180 °C with a normal force maintained at 35 N to ensure good contact. A 0.3 % strain step was applied and the stress relaxation was monitored until complete relaxation is attained.

(f) **Creep measurements** were performed at different temperatures by applying a 0.5 MPa stress with a TA-Q800 DMA apparatus in tension film geometry. Rectangular samples (10 mm x 4 mm x 1.4 mm) were allowed to creep until a constant creep rate was reached. After this, the stress was released to observe the recovery process.

5. Infrared spectroscopy

(a) **Epoxy/acid** A thin layer of epoxy-fatty acids mixture, with 5% mol $Zn(ac)_2 \cdot 2H_2O$, was deposited on an ATR cell, heated at 130°C and cured overnight to ensure a complete reaction. Temperature was then increased from 130°C to 200°C by 5°C steps, and a spectrum was taken after a 5 minutes equilibration at each step. Two more spectra were taken after respectively 15 and 30 minutes at 200°C.

(b) **Epoxy/anhydride** The ester vibration was monitored by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) using a Specac transmission Variable Temperature Cell (VTC).

A thin layer of epoxy-glutaric anhydride mixture, with 10 mol% $\text{Zn}(\text{acac})_2$, was sandwiched between KBr pellets and maintained with a solid holder in the VTC. After a sufficient time to ensure that curing is complete (18 h), temperature was raised by 5°C steps every hour from 140°C to 240°C, and spectra were taken at each temperature.

6. Swelling experiments

Swelling experiments were performed in trichlorobenzene on a 13mm x 11mm x 1.34mm epoxy-acid sample or a 20mm x 10mm x 1.34mm epoxy-anhydride sample. The temperature was increased from 100°C to 180°C by 20°C steps. For each step, the temperature was kept constant for 1 hour; and the sample was measured and weighted. At 180°C, the sample was kept immersed for another 16h in order to be sure that the equilibrium was attained.

7. Malleability

(a) The helical shapes were manufactured from ribbons (made respectively from epoxy-acid and epoxy-anhydride samples) with dimensions 100mm x 8mm x 1.4mm in a transparent oven by application of succession of twist and relaxation steps at about 180°C. Birefringence was observed between cross-polarizers and determined via grey leveling.

(b) The injection molding tests were performed at 250°C with a DSM injector on epoxy-acid samples containing 5 mol% of $\text{Zn}(\text{ac})_2$ catalyst. About 5g of soft networks was cut into 2 mm pieces and loaded into the barrel heated at 250 °C. The content of the barrel was injected using a 16 bar pressure for 30s into a mold with a dogbone shape (ISO 527-3) heated at 200°C (or at room temperature). After waiting for 10 minutes, the mold was water-cooled down to 25°C in 5 min and the sample was removed.

(c) Recycling The material was ground with a Fritsch Pulverisette 14 and reprocessed under an heating press in a 10cm × 3cm × 0.15cm brass mold at 240°C for 3 minutes.

References

- (1) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons, 1980.
- (2) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 898–952.
- (3) Lehn, J. M. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 814–831.
- (4) Maeda, T.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 581–604.
- (5) Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Adzima, B. J.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2643–2653.
- (6) Wojtecki, R. J.; Meador, M. A.; Rowan, S. J. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 14–27.
- (7) Green, M.; Tobolsky, A. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 80–92.
- (8) Rubinstein, M.; Semenov, A. N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1386–1397.
- (9) Tanaka, F. *Polymer Physics: Applications to Molecular Association and Thermoreversible Gelation*; Cambridge University Press, 2011.
- (10) Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. *J. Phys. II* **1993**, *3*, 1581–1590.
- (11) Scott, T. F.; Schneider, A. D.; Cook, W. D.; Bowman, C. N. *Science* **2005**, *308*, 1615 – 1617.
- (12) Higaki, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Macromolecules* **2006**, *39*, 2121–2125.
- (13) Nicolaÿ, R.; Kamada, J.; Van Wassen, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4355–4361.
- (14) Park, H. Y.; Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10188–10190.
- (15) Ghosh, B.; Urban, M. W. *Science* **2009**, *323*, 1458–1460.
- (16) Amamoto, Y.; Kamada, J.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1660–1663.
- (17) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
- (18) Adzima, B. J.; Aguirre, H. A.; Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9112–9117.
- (19) Zhang, Y.; Broekhuis, A. A.; Picchioni, F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1906–1912.
- (20) Reutenauer, P.; Buhler, E.; Boul, P. J.; Candau, S. J.; Lehn, J.-M. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 1893–1900.
- (21) Kudryavtsev, R.; Kursanov, D. *Zh. Obsh. Khim.* **1957**, *27*, 1686–1687.
- (22) Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1449–1470.
- (23) May, C. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition*; Taylor & Francis, 1987.
- (24) Deam, R.; Edwards, S. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.* **1976**, *280*, 317–353.
- (25) Dyre, J. C. *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78*, 953–972.
- (26) Angell, C. A. *Science* **1995**, *267*, 1924–1935.
- (27) Urbain, G.; Bottinga, Y.; Richet, P. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 1061–1072.
- (28) Plazek, D. J.; O'Rourke, V. M. *J. Polym. Sci. A-2 Polym. Phys.* **1971**, *9*, 209–243.
- (29) Plazek, D. J.; Bero, C. A.; Chay, I.-C. *J. Non-Cryst. Solids* **1994**, *172–174, Part 1*, 181–190.

CHAPITRE 4

Réparation et soudure de vitrimères

Résumé en français

Dans ce chapitre, nous montrons que les réseaux chimiques époxy-acides et époxy-anhydrides, décrits dans le chapitre 3, peuvent être réparés et soudés. En effet, les réorganisations de liaison permettent notamment d'établir des liens chimiques à l'interface.

Des expériences d'adhésion confirment l'influence de plusieurs paramètres sur l'efficacité de la réparation. En particulier, le temps de contact et la température du procédé déterminent les propriétés de l'assemblage. Des expériences réalisées sur les molécules modèles, dont la synthèse est décrite dans le chapitre 2, confirment que la cinétique de réparation est liée aux réactions d'échanges.

Ce chapitre appuie plus particulièrement sur la chimie des deux types de réseaux. Nous montrons ainsi que la présence de fonction hydroxyles est nécessaire pour induire les réactions d'échanges.

Ce procédé de réparation est robuste et la soudure peut être réalisée sur une large gamme de température, à la manière du verre. Cette souplesse du procédé n'existe pas pour les thermoplastiques, dont la viscosité varie rapidement avec la température.

Ce chapitre est la version longue d'un article publié sous le titre : « Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets » dans le journal *JACS* (**2012**, *134*,7664).

Abstract	143
I. Introduction	143
1. State of the art.....	143
a) <i>Thermoplastics are weldable, but the temperature must be controlled</i>	143
b) <i>Permanence of thermosets makes welding difficult</i>	144
2. Dynamic covalent chemistry could enable welding and healing.....	144
3. Inducing dynamic bonds in classical epoxy formulations.....	145
4. Vitrimers are weldable, like silica.....	145
II. Epoxy-acid networks – Influence of temperature, welding time and contact	146
1. Stoichiometry and β -hydroxy esters.....	146
2. Model compounds study: control of the kinetics <i>via</i> catalyst concentration.....	147
3. Syntheses of samples with zinc acetate at two different concentrations.....	149
4. Self-mending and welding properties.....	149
a) <i>Lap-shear test</i>	149
b) <i>Effect of catalyst concentration on welding efficiency</i>	150
c) <i>A cohesive rupture can be attained</i>	151
d) <i>Effect of temperature on welding efficiency</i>	152
e) <i>Effect of welding contact times</i>	152
f) <i>Broad range of temperature, as opposed to thermoplastics</i>	153
g) <i>Welding without noticeable flow?</i>	154
h) <i>Multiple cycles</i>	155
III. Epoxy-anhydride networks – Effect of hydroxyl groups content	156
1. Diesters are formed with stoichiometric mixtures.....	156
a) <i>Epoxy-anhydride main reaction</i>	156
b) <i>A highly cross-linked structure</i>	157
c) <i>Study via infrared spectroscopy</i>	157
2. Model molecules and importance of hydroxyl groups.....	159
3. Non-stoichiometric epoxy-anhydride networks: mechanism and hydroxyl groups concentration.....	160
a) <i>Mechanism</i>	160
b) <i>Origin of hydroxyl groups?</i>	161
c) <i>Networks with different epoxy/anhydride ratio</i>	161
4. Welding properties.....	162
IV. Conclusion	163
Experimental part	163
References:	168

Abstract

Catalytic control of bond exchange reactions enables healing of cross-linked polymer materials under a wide range of conditions. The healing capability at high temperatures is demonstrated for epoxy–acid and epoxy–anhydride thermoset networks in the presence of transesterification catalysts. At lower temperatures, the exchange reactions are very sluggish, and the materials have properties of classical epoxy thermosets. Studies of model molecules confirmed that the healing kinetics is controlled by the transesterification reaction rate. The possibility of varying the catalyst concentration brings control and flexibility of welding and assembling of epoxy thermosets that do not exist for thermoplastics.

I. Introduction

1. State of the art

The ability to be welded by simple heating is an important feature of metals and silica glasses. Indeed, welding allows manufacturing of complex objects.

a) Thermoplastics are weldable, but the temperature must be controlled

For thermoplastic polymers, welding induced by the diffusion of polymer chains through the interface via the reptation process¹ has been observed above^{2,3} and slightly below^{4,5} the glass transition temperature (Figure 1).

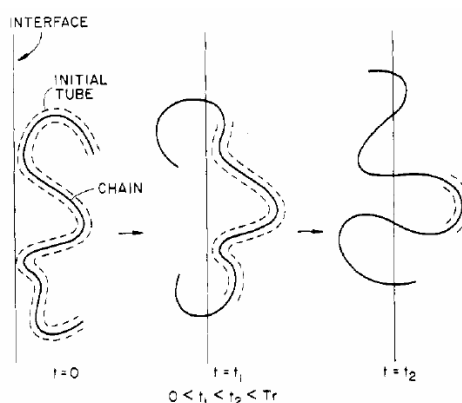


Figure 1. Welding of thermoplastics was observed *via* reptation of polymer chains at the interface. From [6].

However, the temperature must be carefully controlled to avoid material flow because the viscosity drops abruptly in a narrow temperature range near the glass transition.⁷

b) Permanence of thermosets makes welding difficult

Chemically cross-linked polymers, also called thermosets, have outstanding thermal and mechanical properties and are irreplaceable in demanding applications, such as in structural parts needed by the aircraft and automotive industries. However, thermosets are not easily welded, as any kind of reprocessing is impossible once the curing reaction is complete.

Various methods of assembly by adhesion have been envisaged, such as rough surface interlocking^{8,9} and interdiffusion of network defects¹⁰ or added linear thermoplastic chains¹¹⁻¹³ at the interface.

For more robust welding, it is possible in some cases to stop the curing reaction before it goes to completion. Welding can then be induced by restarting the reaction once the desired parts are in contact.¹⁴

2. Dynamic covalent chemistry could enable welding and healing

Recently, elegant dynamic covalent chemistries^{15,16} have been introduced in thermosetting polymers to yield self-mending or stress-relaxation properties,¹⁷⁻¹⁹ as predicted from theoretical works.²⁰⁻²³ Wudl and co-workers have developed a thermosetting material based on the thermoreversible Diels–Alder reaction.^{24,25} When heated, the sample can be mended, and the initial properties are recovered after cooling. However, depolymerization causes an abrupt viscosity drop during heating.^{26,27} Therefore, if molds are not used, the assembly temperature range must be well-controlled as in the case of thermoplastics.

Another method consists of using radicals to initiate exchange reactions and plasticity in thermosets.^{28,29} Materials cross-linked through radical-exchangeable reactions exhibit good mending properties either thermally^{30,31} or photochemically.^{32,33}

Unfortunately, these methods require purpose-made monomers, which limit immediate widespread utilization.

3. Inducing dynamic bonds in classical epoxy formulations

In this chapter, we show that classical epoxy thermosets can be welded efficiently by inducing and controlling transesterification reactions. Such epoxy resins are widely employed in applications such as coatings, electronics, adhesives, and light-emitting diodes or as structural matrices in composites.³⁴ To allow for transesterification, the hardeners must be chosen from among carboxylic acids and acid anhydrides. Both react with epoxy rings to yield ester links.^{34,35}

We showed in Chapter 3 that, under proper catalytic conditions, the topologies of epoxy–acid and epoxy–anhydride networks can be rearranged by transesterification exchange reactions without modification of the numbers of links and average functionality.³⁶

4. Vitrimers are weldable, like silica

At high temperatures, the networks can flow by topology rearrangements and behave like viscoelastic liquids. When the temperature is decreased, the transesterification exchanges slow down, and the topology of the network freezes. Below the topology freezing transition, the materials have properties of permanently cross-linked thermosets. The reversible transition from the viscoelastic liquid state to the elastic solid has the attributes of a glass transition.

The viscosity gradually decreases when the temperature is increased, following the Arrhenius law as for the glass transition in silica and a few other inorganic compounds, the so-called strong glass formers.³⁷

We call this new class of organic materials exhibiting the network topology freezing glass transition “vitrimers”. Like classical thermosets, vitrimers are insoluble irrespective of temperature.

The purpose of this chapter is to prove that autogenous welding of two pieces of vitrimer can be done over a broad range of temperatures, like in silica. The principle of welding by transesterification reactions is presented in Figure 2.

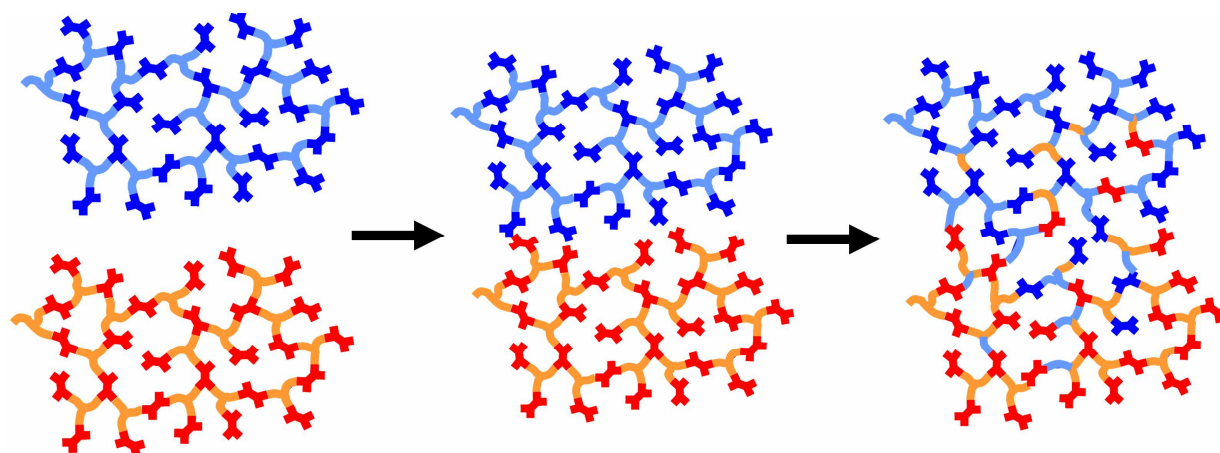


Figure 2. Scheme illustrating the welding of two pieces of epoxy resin by transesterification exchange reactions. Most molecules are linked together through β -hydroxy esters in epoxy-acid networks.

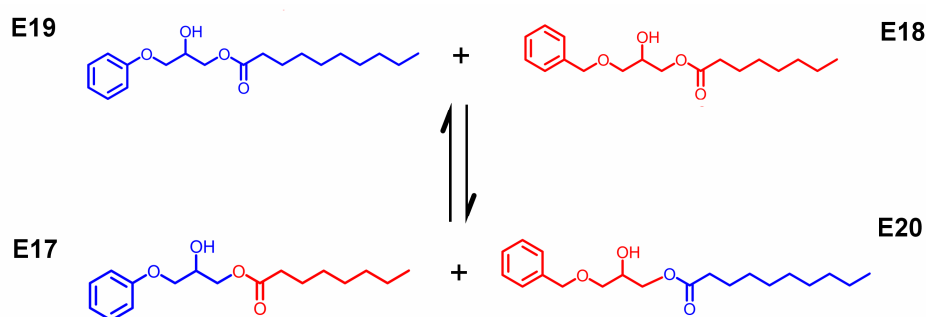


Figure 3. Model molecules E18 and E19 investigated to mimic β -hydroxy ester links. Numerous transesterification products appear when the mixture is heated, such as diesters, diols (see Chapter 2) and β -hydroxy esters E17 and E20.

II. Epoxy-acid networks – Influence of temperature, welding time and contact

1. Stoichiometry and β -hydroxy esters

The epoxy-acid networks used in this study were synthesized from the diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and a mixture of dicarboxylic and tricarboxylic fatty acids.

The reaction of epoxy rings with carboxylic acids is rather complex, because several backside reactions can affect the network structure and properties.

Three main reactions have been reported: (a) the addition of carboxylic acid groups on epoxy rings, yielding β -hydroxy esters; (b) the addition of hydroxyl groups on epoxy rings,

yielding ethers; and (c) the Fischer esterification of hydroxyl groups by carboxylic acids [see chapter 2].^{38,39}

Several catalysts, such as 2-methylimidazole (2-MI), have been used over the years to promote reaction (a) over (b) and (c).^{40–43} Under these conditions, the gelation may be predicted from the stoichiometry and average functionality, for instance using Monte Carlo simulations.⁴⁴

Also, for a stoichiometry of one acid to one epoxy ring, all of the ester and hydroxyl groups are obtained in equal amounts and are more prone to transesterification reactions.^{45,46}

2. Model compounds study: control of the kinetics *via* catalyst concentration

To quantify the kinetics of transesterification and control the dynamics of exchanges by metal catalysis, model compounds were studied.

We synthesized two different β -hydroxy esters, E18 and E19 (where Ex is the β -hydroxy ester with x carbon atoms), that mimic the ester links formed between a carboxylic acid and an epoxy unit (Figure 3).

The exchange reaction was studied by GC–MS. Indeed, by design the exchange products are distinguished by the number of carbon atoms, and thus, they could be well-separated on a GC chromatogram and easily identified by mass spectrometry.

After the mixture of model compounds E18 and E19 was heated, transesterification products appeared. Thus, at slightly shorter and longer retention times than the initial esters, we observed the formation of the monoesters E17 and E20, respectively (Figure 4). At long retention times, the diester products corresponding to all six transesterification combinations among E17, E18, E19, and E20 were also present (see chapter 2).

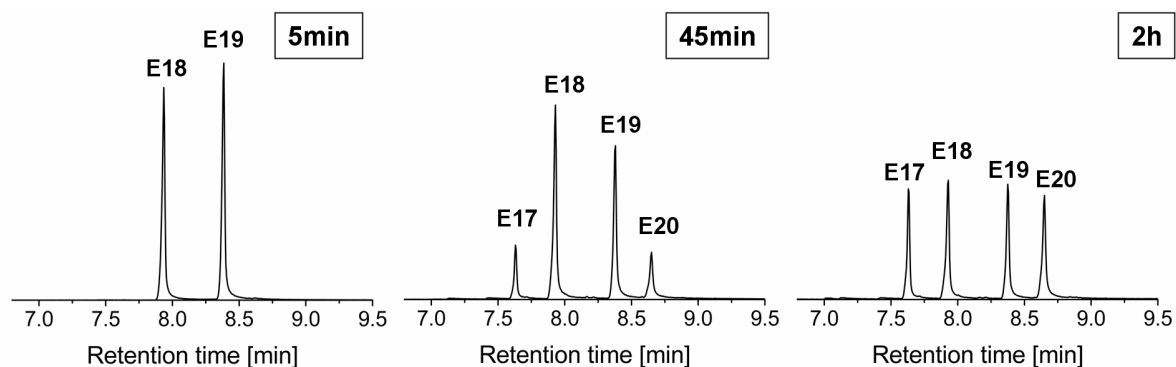


Figure 4. Normalized GC chromatograms of an E18 + E19 mixture with 6 mol % 2-MI + 5 mol % Zn(acac)₂ at 150 °C after 5 min, 45 min, and 2 h. A quantitative kinetics study was performed by following the appearance of E17 and E20 with time.

As the four monoesters have very similar structures, a quantitative kinetics study could be performed by following the area ratio $r = (E17 + E20)/(E18 + E19)$ as a function of time.

Without the addition of any metal catalyst, the transesterification reaction took ~15 h at 150 °C (Figure 5). The method allowed us to screen different catalysts selected from the literature (chapter 2).^{47,48} By adding metal salts such as zinc acetate or zinc acetylacetonate at 5 mol %, we were able to reduce the exchange time to only 2 h. Interestingly, zinc acetate is also an efficient esterification catalyst⁴¹ and can thus be used alone in epoxy–acid networks. The metal concentration plays an important role, as shown in Figure 5.

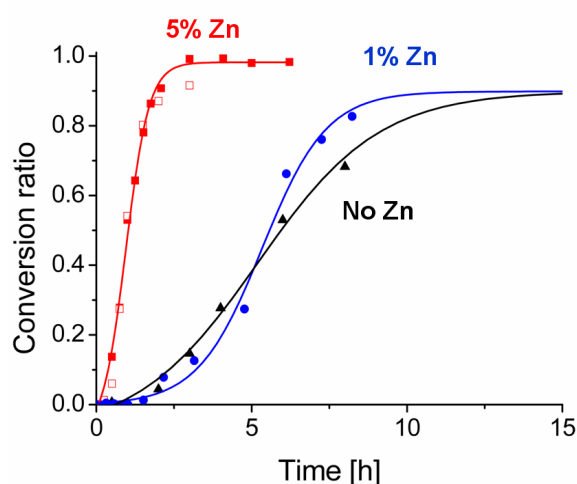


Figure 5. Transesterification kinetics results for the model molecules. With no metal catalyst added or the addition of only 1 mol % Zn(OAc)₂, equilibrium was attained after 15 h. With 5 mol % Zn(OAc)₂ (□) or Zn(acac)₂ (■), this time was reduced to 2 h.

3. Syntheses of samples with zinc acetate at two different concentrations

Based on this information, epoxy–acid networks were synthesized in the presence of zinc acetate. Two samples were prepared with either 1 or 5 mol% of catalyst, following the protocol described in chapter 2.

Curing reaction was monitored by infrared spectroscopy. As the reaction occurs, the epoxy and acid characteristic peaks (δ_{COC} at 914cm^{-1} and $\nu_{\text{C=O acid}}$ at 1710cm^{-1}) disappear, as the ester peak ($\nu_{\text{C=O ester}}$ at 1735cm^{-1}) appear. The traces show that, even when using only 1% of catalyst, complete conversion from acid to esters is attained in less than 2 hours (Figure 6). Thus, both networks can be considered as polyester networks with an equal amount between hydroxy and ester groups.

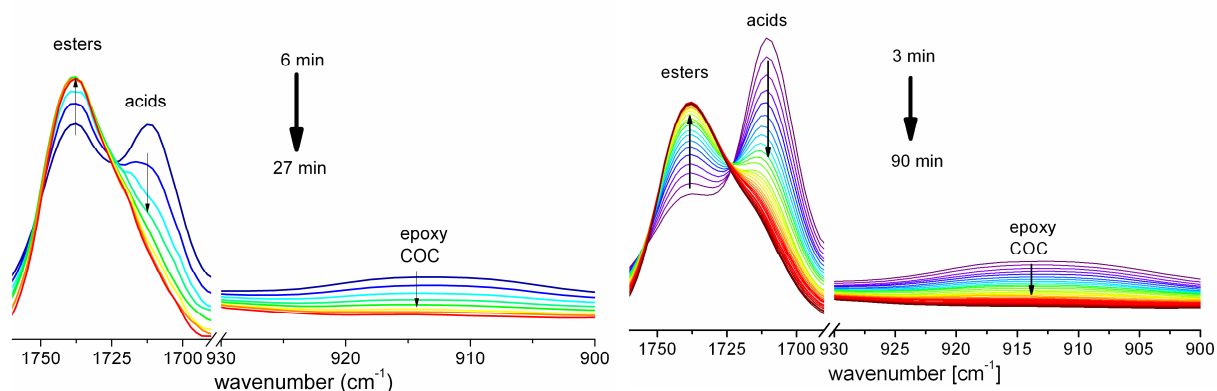


Figure 6. (a) Carbonyl ($1690\text{-}1760\text{ cm}^{-1}$) and epoxy ($900\text{-}930\text{ cm}^{-1}$) regions of FTIR spectra recorded during the cure of epoxy-acid network in presence of $5\text{mol}\%$ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at 130°C . Spectra were taken every 3 mins. **(b)** FTIR traces for the sample catalyzed at $1\text{mol}\%$ $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

4. Self-mending and welding properties

a) Lap-shear test

To investigate the welding properties of these networks, we used the lap-shear test (Figure 7). Indeed, this test is intrinsically one of the most difficult to pass for material assemblies, since a fracture is easily initiated at the interface.⁴⁹

In our experiments, two rectangular samples of material ($25\text{ mm} \times 5\text{ mm} \times 1.4\text{ mm}$) were superimposed on a 15 mm length and held together under pressure for welding times ranging from 15 min to 15 h at a controlled temperature (room temperature or 100 , 125 , or 150°C).

A good contact between the two pieces was ensured by applying a ~28% strain during the treatment (assembly compressed from 2.8 mm to 2 mm, see Figure 7.a).

The welding efficiency was then evaluated by carrying out tensile tests at room temperature with a cross-head speed of 5 mm/min on the assembly and comparing the forces at break (Figure 7.b).

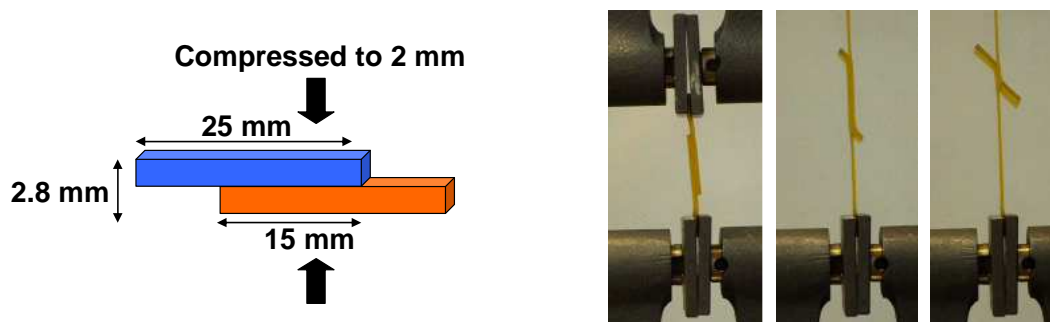


Figure 7. Lap-shear test geometry. **(a)** Assembly of the two rectangular samples, compressed together during the welding process. **(b)** The assembly is then separated using a tensile machine: pictures are taken at different steps of the lap-shear test for an assembly welded at 150°C for 1 hour. The samples contain 5 mol% of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$.

b) Effect of catalyst concentration on welding efficiency

With 1 mol % $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, after 1 h at 150 °C, the assembly broke quickly, with a force at break of ~15 N. Welded under the same conditions, a sample catalyzed at 5 mol % broke at 27 N (Figure 8). These experiments seem to confirm that exchange reactions allow the establishment of chemical links at the interface (Figure 2).

It was difficult to synthesize a neat sample having the same shape as the lap-shear assembly. Therefore, for comparison, we tested a simple rectangular ribbon with the same total length (35 mm × 5 mm × 1.4 mm). In this case, the force at break was ~ 35 N, proving the efficiency of our welding process.

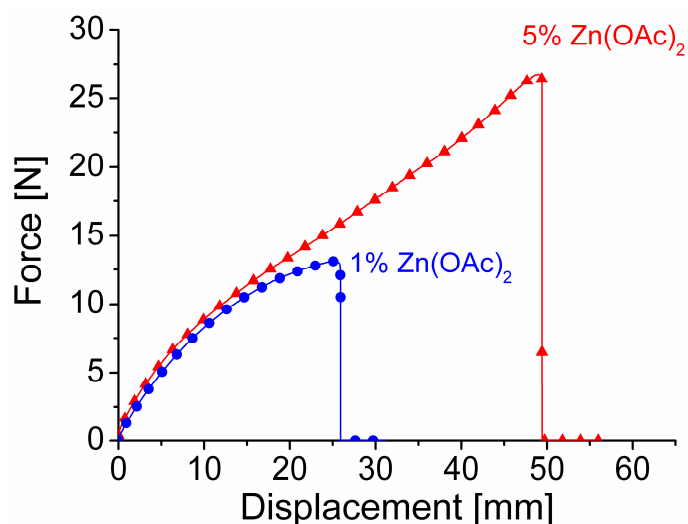


Figure 8. Stress–strain curves of samples loaded with different catalyst concentrations and welded for 1 h at 150 °C.

c) A cohesive rupture can be attained

In Chapter 3, the relaxation time at 150°C was determined for this sample by shear stress relaxation experiments. This time, characteristic of the viscoelastic properties of the material, was found to be close to 2.5 hours.

Therefore, welding for a longer time than this relaxation time should lead to full recovery of the mechanical properties. Indeed, after several hours at 150 °C, the rupture became cohesive and occurred in the bulk material, above the welded interface. A picture of such a broken assembly, welded for 3 hours, is shown in Figure 9.

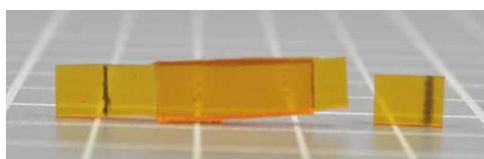


Figure 9. Lap-shear test on a sample welded for 3 hours at 150°C. The rupture occurred in the bulk material.

For an easier comparison with results from model molecules, we limit the discussion here to temperatures up to 150°C. However, for practical applications, faster welding could be achieved at higher temperatures.

d) Effect of temperature on welding efficiency

We investigated the effect of the treatment temperature on welding efficiency of the assembly. Figure 10 represents stress–strain curves of assemblies of material catalyzed at 5 mol % that were welded for one hour at different temperatures.

Just above the glass transition (room temperature), only adhesion attributable to interdiffusion of polymer chains (network defects such as dangling chains or sol fraction) across the interface contributes to the separation force, which was ~6 N after welding for 1 h. Longer times (3 or 15 h) did not improve the adhesion very much (Figure 10). Therefore, in our case, entanglements do not seem to contribute significantly to the welding efficiency.

As expected from the thermo-activation of the exchange reactions, the higher the temperature, the better the welding efficiency.

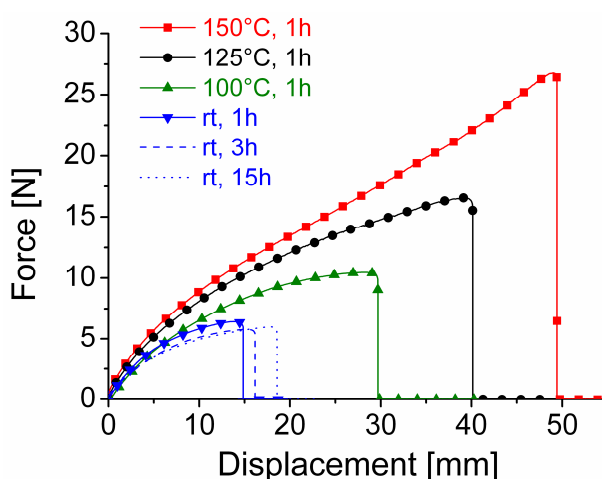


Figure 10. Stress–strain curves of samples loaded with 5 mol % $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ and welded at different temperatures.

e) Effect of welding contact times

Then, the influence of contact time on the welding process was studied. Different experiments were carried out at a constant temperature (150°C), with treatment time varying from 15 min to 1 hour. The tensile tests performed on the assemblies are presented in Figure 11.a.

As expected from the kinetic study on model molecules, longer welding times resulted in better assembly properties. Indeed, more covalent bonds can be created at the interface with a longer reaction time.

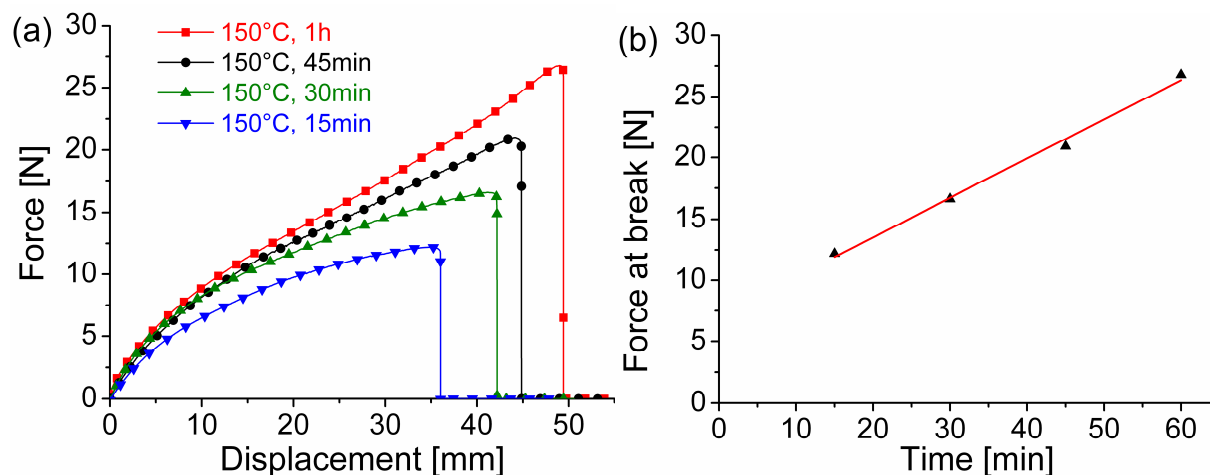


Figure 11. (a) Stress–strain curves of samples loaded with 5 mol % Zn(OAc)₂ and welded at 150°C for various welding times. (b) Evolution of the force at break with time.

Wool *et al.* have shown that, when the welding process is controlled by reptation, the force at break F evolves as $F \sim t^{1/4}$.^{6,50} In contrast, in our case (Figure 11.b), the force seems to evolve as $F \sim t$. This result is consistent with a model involving a partner exchange (or “hopping”) mechanism, recently developed by Leibler and Rubinstein.⁵¹

f) Broad range of temperature, as opposed to thermoplastics

It is noteworthy that the same welding properties could be obtained at two different temperatures by adjusting the treatment time: identical behavior was indeed observed when welding was performed for 1 h at 125 °C or 30 min at 150 °C (Figure 12).

This confirms that in contrast to thermoplastics, efficient welding can be achieved over a broad span of temperature.

Thus, it should be possible to adjust more easily the welding temperature and welding time for any object dimensions.

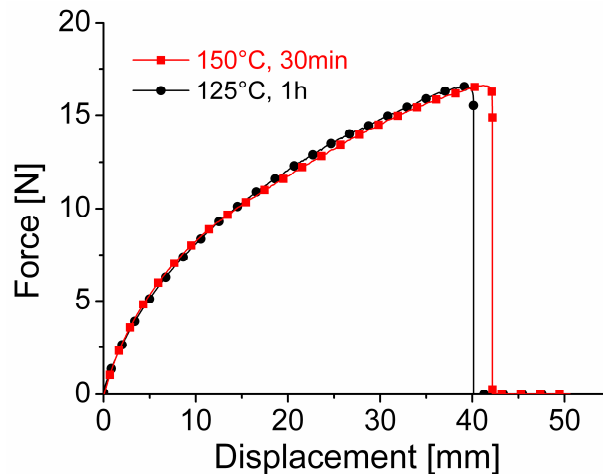


Figure 12. Lap-shear tests performed on samples welded for 1 hour at 125°C, and 30 min at 150°C.

g) Welding without noticeable flow?

A good contact between the two samples is mandatory to allow for chemical bonds to be restored at the interface. Therefore, in our experiments, the assembly was maintained under compression. However, bond rearrangements also lead to stress relaxation in the material during the welding process (Chapter 3). Therefore, the material flows and an irreversible deformation was observed on some samples once the force was released.

The influence of the contact on the welding efficiency was investigated. Figure 13 shows the stress-strain curves obtained on assemblies welded under different contact conditions.

When no compression was applied during the welding process, the force needed to separate the assembly is close to 11 N.

A two-part process (compression at room temperature for 2 hours, and heating treatment without compression) permits to increase the force at break to 17.5 N. Indeed, applying compression at room temperature allows the network defects to diffuse through the interface (Figure 10). This improves the adhesion, and facilitates the creation of chemical links between the two samples. Even if the welding efficiency was not as good as previously (~27 N, when the assembly was compressed at 150°C), no irreversible flow could here be observed.

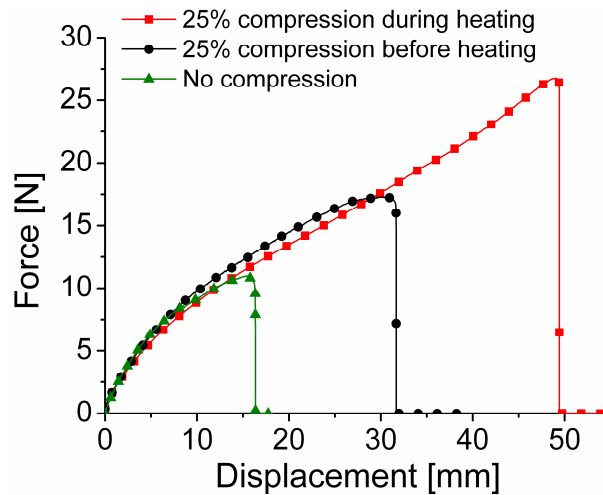


Figure 13. Lap-shear tests performed on assemblies welded at 150°C for 1 hour with different contact conditions: no compression during the heating (green triangles), 2 hours compression at room temperature followed by the heating process without compression (black circles) and compression during the heating process.

More generally, when applying a contact pressure that is small compared to the elastic modulus of the sample, the interfaces will be healed without noticeable modification of the dimensions of the welded parts.

h) Multiple cycles

Because chemical moieties are only exchanged and not consumed during the welding process, we forecast that several cycles could be done consecutively on the same samples.

The repeatability of the welding was checked using the two-part process (compression at 25 °C for two hours, then welding for 1 h at 150 °C) to avoid modifying the shape of the sample after each test. Figure 14 shows the forces at break obtained for five consecutive tests carried out on the same sample. No significant losses in the assembly properties were observed during this experiment, confirming the repeatability of the process. The control experiment represents the stress at break obtained when the assembly is welded for 1 h at room temperature.

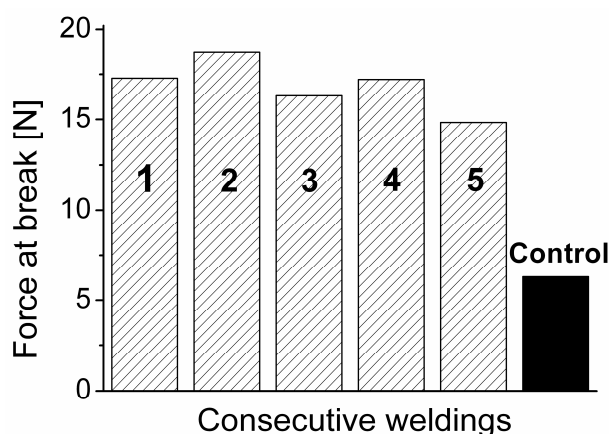


Figure 14. Several weldings can be done consecutively, without significant change in the force at break. Control shows the stress at break when the assembly is mended for 1 h at room temperature.

III. Epoxy-anhydride networks – Effect of hydroxyl groups content

To extend the welding process to technologically relevant hard epoxy resins, networks were synthesized from DGEBA and glutaric anhydride and zinc acetylacetonate at 5 mol% (with respect to epoxy groups).

1. Diesters are formed with stoichiometric mixtures

a) Epoxy-anhydride main reaction

The epoxy–anhydride reaction has been extensively studied in the literature,³⁵ and the commonly accepted mechanism suggests that the reaction is an alternate ring-opening polymerization of anhydrides and epoxides.^{52–55} The reaction is described in Figure 15. In a first step, an anhydride is opened by a hydroxyl group or a catalyst, yielding a monoester and a carboxylic acid. In a second step, this acid opens an epoxy ring to form a diester and regenerate a hydroxyl group. The mechanism is propagated via anionic intermediates (not shown in Figure 15).

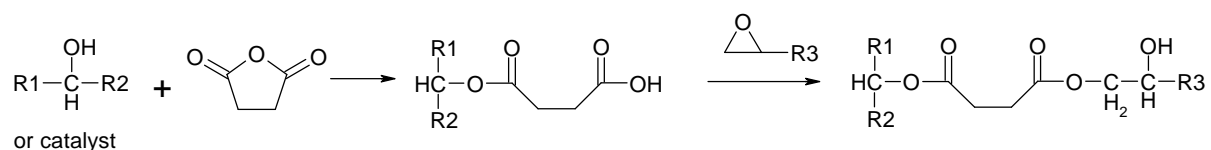


Figure 15. Main reaction described during reaction between epoxy and anhydrides, yielding diesters. The hydroxyl group present at the end of these two steps can open a new anhydride and propagate the reaction.

b) A highly cross-linked structure

Therefore, when stoichiometric amounts of epoxy rings and acid anhydrides are used, the addition–esterification reaction yields only diesters. In our case, diepoxydes and glutaric anhydride have respectively a functionality of 4 and 2. Therefore, highly crosslinked polyester networks with no hydroxy groups should be obtained at complete cure (Figure 16).

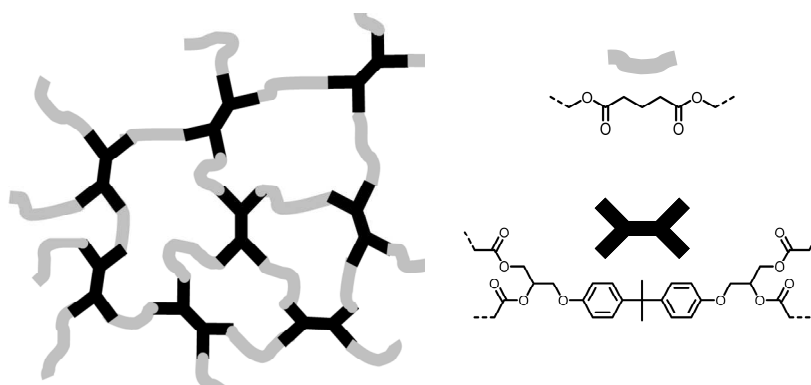


Figure 16. Scheme of a highly-crosslinked network formed from diepoxyde (DGEBA) and a cyclic anhydride (glutaric anhydride).

c) Study *via* infrared spectroscopy

Infrared spectroscopy was used to follow the evolution of the curing reaction at 140°C with an epoxy/anhydride ratio of 1. The reaction was catalyzed with 10mol% $\text{Zn}(\text{acac})_2$.

Figure 17 shows infrared spectra taken every two minutes from $t = 0$ to $t = 1\text{h}30$. Attribution of characteristic peaks is shown on the spectra and Figure 18.

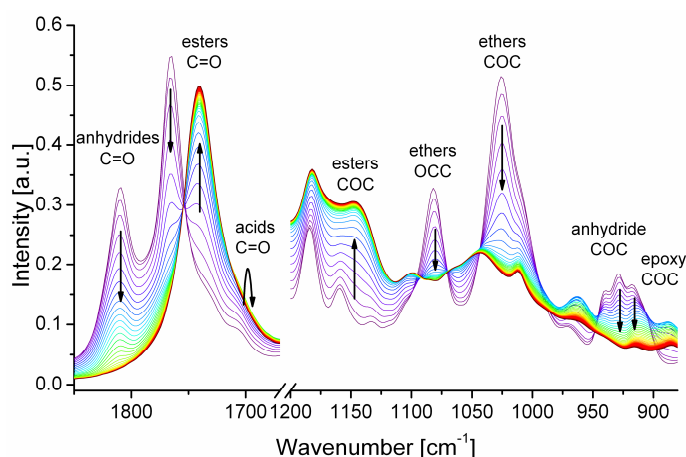


Figure 17. FTIR study of the curing reaction of DGEBA/glutaric anhydride (1:1 eq) networks, with $\text{Zn}(\text{acac})_2$ at 10% to epoxy, at 140 °C. Carbonyl ($1675\text{--}1850\text{ cm}^{-1}$) and ether/epoxy ($875\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$) regions are shown to follow the simultaneous disappearance of anhydride and ether peaks, and apparition of ester peaks.

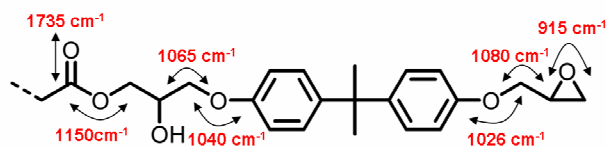


Figure 18. Attribution of ether signals for unreacted epoxy (right) and formed ester (left).

The disappearance of anhydride ($\nu_{\text{C=O}}$ at 1810 and 1766 cm^{-1} and δ_{COC} at 935 cm^{-1}) and epoxy (δ_{COC} at 915 cm^{-1}) signals seems to be simultaneous to the apparition of the ester characteristic peaks ($\nu_{\text{C=O}}$ at 1735 cm^{-1} and δ_{COC} at 1150 cm^{-1}). During the reaction, ether peaks δ_{COC} and δ_{OCC} also seem to be shifted from their characteristic epoxy wavenumbers (1026 and 1080 cm^{-1} respectively) to their characteristic ester positions (1040 and 1065 cm^{-1} respectively). Carboxylic acid moieties (see $\nu_{\text{C=O}}$ at 1710 cm^{-1}) also momentarily appear as intermediate products at the beginning of the curing process, thus confirming the proposed mechanism.

This curing reaction seems complete after 1 hour. Indeed, curing the sample for a longer time does not change infrared spectra (see Figure 19). Spectra were here taken every 20 minutes from 1.5h to 15h.

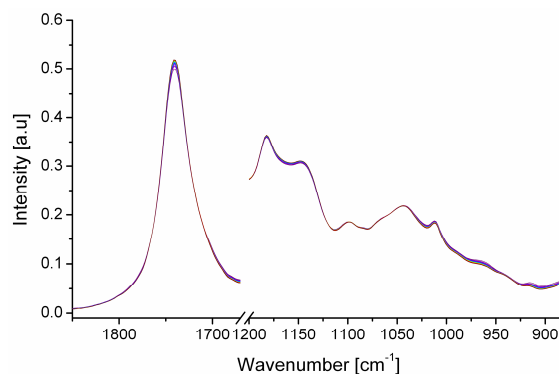


Figure 19. FTIR spectra of the curing reaction of DGEBA/glutaric anhydride (1:1 eq) networks, with $\text{Zn}(\text{acac})_2$ at 10% to epoxy at 140°C, from 1h30 to 15 hours. Spectra are taken every 20 minutes.

2. Model molecules and importance of hydroxyl groups

However, studies with model molecules showed that the presence of hydroxyl groups is crucial for transesterification reactions (Figure 21).

To perform these studies, two diesters (DE26 and DE29, represented in Figure 20) were synthesized to mimic the diester moieties formed in such epoxy/anhydride network. Exchange reactions were studied for three different mixtures to determine the effect of hydroxyl concentration using GCMS studies (Figure 20).

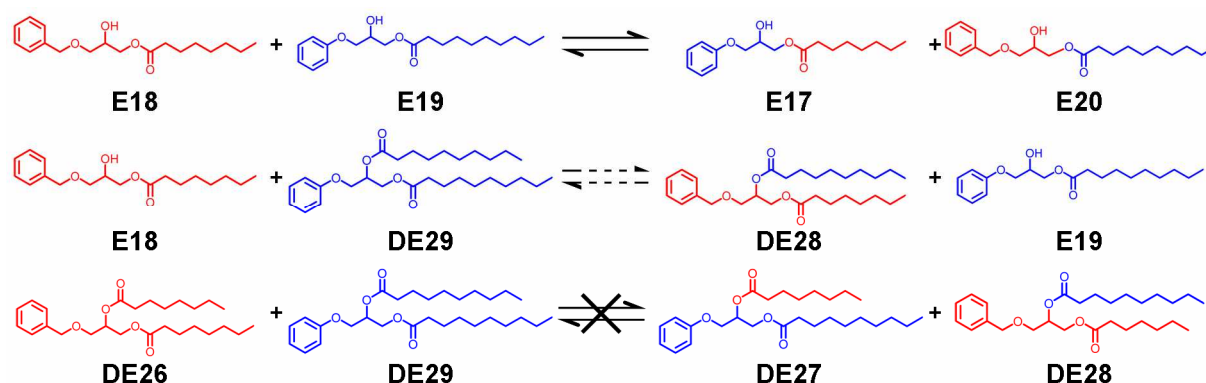


Figure 20. Exchange reactions kinetics was studied for three different mixtures: two hydroxy esters (E18+E19), one hydroxyl ester and one diester (E18+DE29) and two diesters (DE26 + DE29). Some exchange products are represented and have been used to quantify the conversion ratio.

Conversion ratios were determined in an analogous way to what was described for the E18+E19 mixture. Indeed, diesters are also structurally similar to one another. The ratio of areas measured on chromatograms: $r' = \text{DE28}/\text{DE29}$ for the E18+DE29 reaction and $r'' = \text{DE28}/\text{DE26}$ for DE26 + DE29 reaction where therefore used to follow the reactions.

Under the same conditions of catalysis and temperature ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at 5mol%, 150°C), full transesterification exchange between two hydroxy esters (E18+E19) occurred within 2 h, only 50% exchange was obtained between β -hydroxy ester E18 and diester DE29 after 30 h, and no exchange at all could be observed between the two diesters DE26 and DE29 even after 24 h (Figure 21). Hydroxyl groups are thus needed in the exchange process, and their concentration will control in our case the welding kinetics.

It should be said that direct ester exchanges without hydroxyl have been described in the literature.^{56,57} However, these reactions were observed at very high temperatures (~250°C), thus confirming our observations.

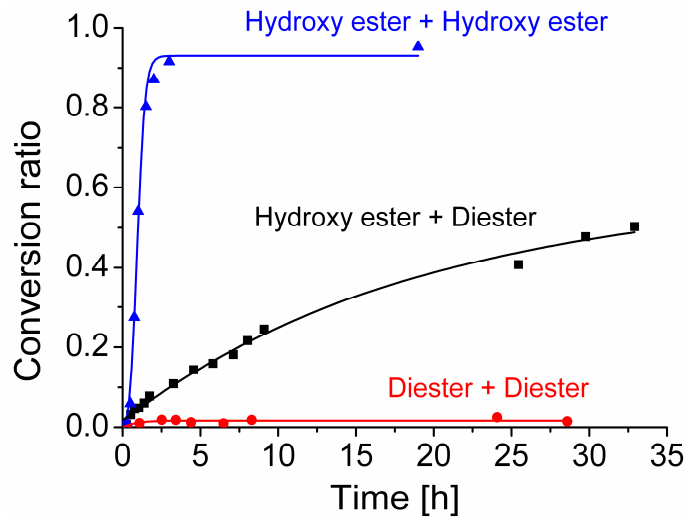


Figure 21. Model molecule studies confirm the importance of hydroxyl groups in the exchange reactions. The plot represents the evolution of the equilibrium ratio with the time for various mixtures : β -hydroxy esters E18+E19 (blue triangles), β -hydroxy ester E18 and diester DE29 (black rectangles), and diesters DE26+DE29 (red circles).

3. Non-stoichiometric epoxy-anhydride networks: mechanism and hydroxyl groups concentration

Experimentally, hydroxyl groups are observed in epoxy-anhydride networks when an excess of epoxy is introduced.⁵⁸

a) Mechanism

The mechanism of formation of such networks has also been discussed in the literature.^{59,60} Most studies suggest that homopolymerization initiated by hydroxyl groups (Figure 22) occurs after the alternate ring-opening polymerization of anhydrides and epoxy rings (Figure 15).

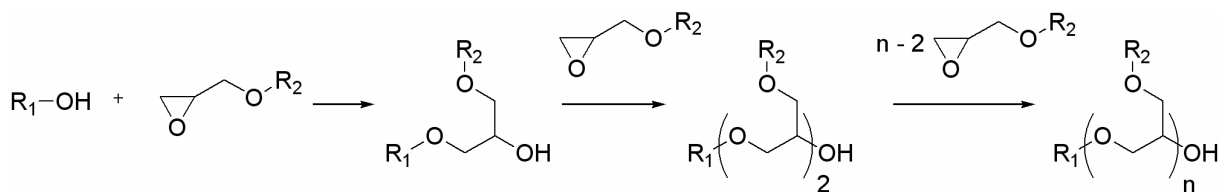


Figure 22. Homopolymerization of excess epoxy groups occurs at the end of the addition-esterification process. This reaction propagates hydroxyl groups via epoxy ring-opening.

b) Origin of hydroxyl groups?

Since both reactions regenerate hydroxyl groups, all of the hydroxyl groups present in the cured material should have been present from the beginning. In the present case, hydroxyl groups could be the result of epoxy-opening reactions by water molecules, which are naturally present in the metal catalyst, or by the acetylacetonate ligands (enol tautomer).

This statement is well supported by infrared spectroscopy. Indeed, on all spectra, a weak signal corresponding to hydroxyl groups ($\nu_{\text{O-H}}$) is present at high wavenumbers (3500 cm^{-1}). This signal was however neither present in pure DGEBA nor glutaric anhydride and appeared as a consequence of the dissolution of zinc acetylacetonate.

c) Networks with different epoxy/anhydride ratio

Networks with different epoxy/anhydride ratios were synthesized. Swelling experiments confirmed that the materials are well above the gel point and are insoluble (see Chapter 3 for the lowest ratio). Dynamic mechanical experiments and differential scanning calorimetry showed that these networks have a storage modulus at high temperatures ranging from 60 to 100 MPa, and a T_g between 60 and 70 °C. Results are reported in Table 1.

Epoxy:Anhydride ratio	T_g (DSC, °C)	E' (150°C, MPa)
1:0.5	68	15
1:0.66	73	19
1:0.75	73	21
1:1	59	25

Table 1. T_g and storage modulus at 150°C of the different epoxy-anhydride networks.

As expected, decreasing the epoxy/anhydride ratio leads to lower elastic modulus, since the cross-linking density is decreased. The same tendency was suspected to occur for the glass transition temperature, since increasing the cross-linking density also increases T_g . We observe instead an optimal ratio around 1:0.7. This result can be explained by the fact that DGEBA is stiffer than glutaric anhydride, leading to a competition between the two opposing effects.

Below T_g , all samples displays a modulus of ~ 1.8 GPa. The materials are therefore hard resins, comparable to those used in composites.

Moreover, when the relative ratio between the anhydride and epoxy was varied from 1:1 to 0.5:1, IR studies showed that the quantity of hydroxyl groups in the networks increased.

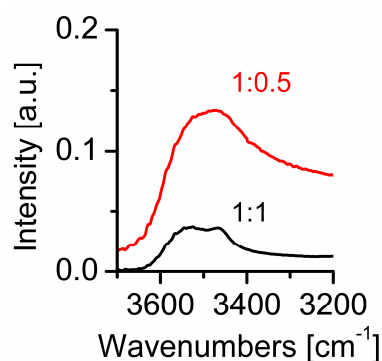


Figure 23. Hydroxyl region ($3200\text{-}3700\text{ cm}^{-1}$) for cured samples with epoxy/anhydride ratio of 1:1 and 1:0.5. An ester harmonic is also present on the spectra, and makes quantification difficult.

Using even lower epoxy/anhydride ratio may lead to two main problems. On one hand, this ratio must be well chosen to ensure that the sample is above the gel point. On the other hand, this increases the formation of ether bonds through homopolymerization of epoxy. However, in order to obtain networks which can relax completely their stresses, non-exchangeable ether bonds should not percolate through the sample.

4. Welding properties

The addition of a transesterification catalyst in epoxy-anhydride formulations enables efficient welding, as confirmed by lap-shear tests at room temperature at 0.1 mm/min .

Lap-shear tests were conducted in the same geometry as for epoxy-acid networks (Figure 7.a). However, epoxy-anhydride samples are below T_g at room temperature. Therefore, elastic moduli are high and samples are too brittle for a sufficient compression to be applied. To apply pressure in a reproducible way, the assembly was instead maintained in a Mohr clamp tightened with a dynamometric screwdriver. Results of lap-shear tests are presented in Figure 24; in all cases, catastrophic failure immediately follows crack initiation, which occurs at the edge between the two rectangular samples (Figure 24.a).

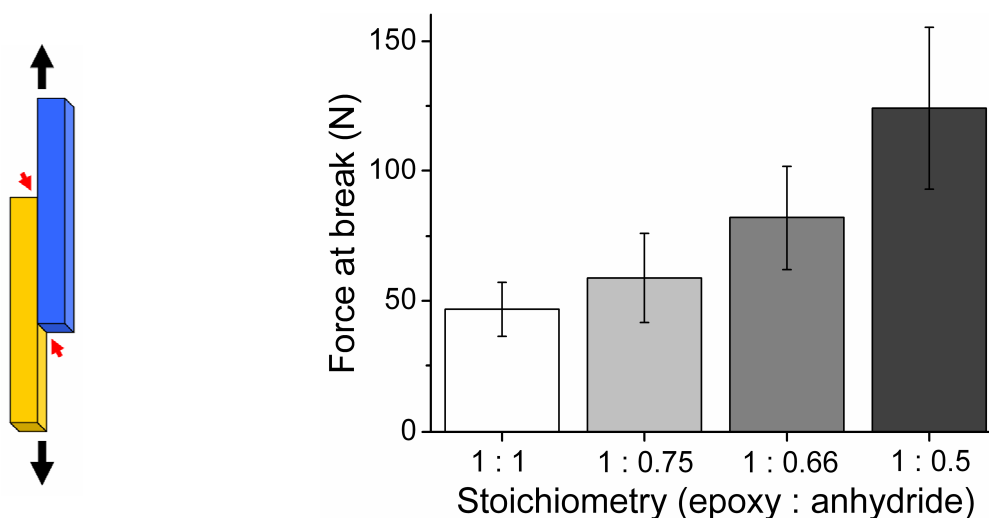


Figure 24. (a) The lap-shear test is not perfectly adapted for hard samples since failure occurs quickly after the crack initiation. This crack always appears at the edge (see the red arrows). (b) The stoichiometry of epoxy to anhydride moieties plays an important role in the welding properties, as it influences the concentration of hydroxyl groups in the network. The cross-sectional area was 1.4 mm x 5 mm. Each value of force at break is an average of five independent tests.

Figure 24.b shows the force at break of assemblies welded for 1 hour at 150°C for the four different samples. Each value is an average of five independent tests. Although the results are quite dispersed, it is clear that the welding is stronger at lower anhydride/epoxy ratios. This confirms the importance of the hydroxyl groups in the exchange reactions, and the subsequent welding efficiency.

IV. Conclusion

Welding experiments demonstrate that metal-catalyzed transesterification permits the controlled establishment of chemical links at the interface between two epoxy networks. The key parameters controlling the kinetics and final strength of the welding are the concentration and the nature of the transesterification catalyst as well as the concentration of hydroxyl groups present in the networks. As for silica glass, the welding process is robust and can be achieved in different time–temperature windows without any changes in the material dimensions. Catalysis brings additional control and flexibility of process that do not exist for thermoplastics. The concept, already illustrated here for both soft and hard epoxy networks, can be readily extended to other polyester networks^{61–63} and other systems that exhibit exchange reactions.

Experimental part

1. Syntheses and characterization of networks

Chemical reagents and experimental protocols are already described in chapter 2.

a) Syntheses of soft networks

Two different samples were synthesized. Masses are reported in Table 2. Both samples were cured under press 16 hours at 130°C.

Catalyst concentration	PRIPOL1040 + Zn(OAC) ₂ , 2 H ₂ O g/ mmol _{COOH} / mmol _{Zn}	DER332 g/ mmol _{epoxy}
1mol%*	15.56/ 52.1/ 0.52	9.10/52.3
5mol%*	16.4/53.1/26	9.25/53.2

* The catalyst concentration is calculated to ester groups.

Table 2. Compositions of the different epoxy-acid networks.

b) Syntheses of hard networks

4 syntheses were carried out. Samples were cured overnight in a heating press at 140°C.

Epoxy:Anhydride ratio	Glutaric anhydride g/ mmol _{anhydride}	DER332 g/ mmol _{epoxy}	Zn(acac) ₂ mg/ mmol
1:0.5	3.51/ 30.7	10.7/ 61.4	809/ 3.07
1:0.66	4.56/ 40.0	10.4/ 60.0	791/ 3.00
1:0.75	4.71/ 41.3	9.58/ 55.1	726/ 2.76
1:1	5.94/ 52.1	9.06/ 52.1	686/ 2.60

Table 3. Compositions of the different epoxy-anhydride networks.

2. Monitoring of the reaction by infrared spectroscopy

a) Soft networks

Curing was monitored by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) using a Bruker Tensor 37 spectrometer fitted with a Specac GoldenGate Attenuated Total Reflectance (ATR) cell.

A thin layer of epoxy-fatty acids mixture, with 5 mol% $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and stoichiometry of one epoxy for one acid, was deposited on an ATR cell, heated at 130°C . Spectra were taken every 3 minutes. Same experiment was reproduced with 1 mol% $\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

b) Hard networks

Curing is monitored by Fourier transform infrared spectroscopy (**FTIR**) using a Bruker Tensor 37 spectrometer fitted with a Specac transmission Variable Temperature Cell (VTC). A thin layer of epoxy-glutaric anhydride mixture (ratio 1:1), with 10 mol% $\text{Zn}(\text{acac})_2$, was sandwiched between KBr pellets and maintained with a solid holder in the VTC. Once the temperature is raised to 140°C , spectra are taken every two minutes.

3. Model molecules

Syntheses of monoesters E18 and E19 are already described in chapter 2.

a) Syntheses of diesters: di-octanoic ester of benzylglycidyl ether (DE-26) and di-decanoic ester of phenylglycidylether (DE-29)

The syntheses proceed in two steps. In the first step, β -hydroxyester E18 (respectively E19) is synthesized as described previously (1 h at 120°C). The mixture is cooled down at room temperature and octanoyl chloride (respectively decanoyl chloride) is added dropwise. The mixture is then left to react at 50°C overnight under a gentle nitrogen flow, used to eliminate hydrochloric acid.

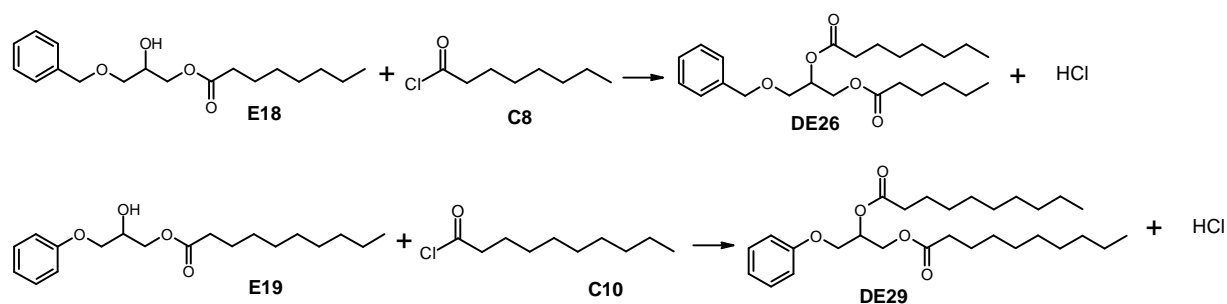


Figure 25. Schemes of second steps of the syntheses of DE26 and DE29.

Diester	Acid g/ mmol	Epoxide g/ mmol	Acyl Chloride g/ mmol	2-MI mg/ mmol
DE28	Octanoic Acid 0.89/ 6.2	Benzyl Glycidyl Ether 1.01/ 6.2	Octanoyl Chloride 1.02/ 6.3	809/ 3.07
DE29	Decanoic Acid 1.15/ 6.7	Phenyl Glycidyl Ether 1.00/ 6.7	Decanoyl Chloride 1.27/ 6.7	791/ 3.00

Table 4. Amount of reagents added during the syntheses of DE26 and DE29.

b) NMR characterization

DE26: ^1H NMR (100MHz, CDCl_3) δ/ppm = 0.85 (t, CH_3 , $J=6.92\text{Hz}$), 1.25 (m, 8 CH_2 chain), 1.6 (m, 2 CH_2 , β -ester), 2.3 (m, CH_2 , α -ester), 2.79 (m, CH_3 , imidazole), 3.65-3.75 (m, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$), 4.34 + 4.18 (dd, $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}$, $J_{\text{sysAB}}= 11.88 \text{ Hz}$, $J = 3.86 \text{ Hz}$, 6.39 Hz), 4.49-4.57 (m, CH_2 benzyl), 5.23 (m, CH_2 glycidyl), 7.26-7.35 (m, CH, aromatic)

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ/ppm = 14.02 (CH_3), 22.58 (CH_2CH_3), 24.95 (CH_2 , β -ester), 28.90 + 29.03 (CH_2 chain), 31.65 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 34.12 (CH_2 , α -ester), 62.67 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O})$), 68.3 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O})$), 70.04 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O})$), 73.32 (CH_2 benzyl), 127.62 + 127.77 (C *ortho* + C *para*), 128.41 (C *meta*), 137.74 (C-1 aromatic), 173.10 + 173.30 (C(O), ester).

DE29: ^1H NMR (100MHz, CDCl_3) δ/ppm = 0.87 (t, 2 CH_3 , $J=6.7 \text{ Hz}$), 1.24 (m, 12 CH_2 chain), 1.60 (m, 2 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.31 (m, 2 $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$), 2.43, 2.85-2.9, 3.81, 4.09 (d, CHCH_2O , $J=5.1 \text{ Hz}$), 4.32 + 4.46 (dd, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$, $J_{\text{sysAB}} = 12 \text{ Hz}$, $J = 3.9 \text{ Hz}$, 6.06Hz), 5.38 (m, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$), 6.90 (CH, *ortho* aromatic), 6.96 (CH, *para* aromatic), 7.25 (CH, *meta* aromatic), 7.43

^{13}C NMR (100MHz, CDCl_3) δ/ppm = 14.12 (CH_3), 22.68 (CH_2CH_3), 24.91 (CH_2 , β -ester), 29.07 + 29.12 + 29.29 + 29.43 (CH_2 chain), 31.87 (C(O)), 34.13 + 34.29 (C(O) CH_2), 63.37 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O})$), 66.03 ($\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{OC}(\text{O})$), 69.53 (CH_2CHCH_2), 114.58 (C *ortho*), 121.33 (C *para*), 129.52 (C *meta*), 158.31 (C-1 aromatic), 173.14 + 173.44 (C ester).

c) Kinetics study with model molecules

The syntheses of E18 and E19 were catalyzed by 2-MI (6 mol%) in order to obtain exclusively the ester products. Since no purification was done afterwards, 2-MI stayed in the mixture during the transesterification reaction, in the GCMS studies.

In a test tube are added the β -hydroxylesters **E18** and **E19** and 1 or 5mol% catalyst. The mixture is homogenized and heated at 150 °C under a gentle nitrogen flow. Aliquots are taken from the mixture at different times, dissolved in methanol (in concentrations about 3 mg/mL), and analyzed with Shimazu GC-2010 gas chromatograph coupled to mass spectrometry. The same characterization was repeated for a 1:1 molar mixture of diesters **DE26** and **DE29**, and a 1:1 molar mixture of β -hydroxyl ester **E18** and diester **DE29**.

Kinetics was followed using i) the ratio of area $([E17]+[E20])/([E18]+[E19])$ for E18+E19 reaction ii) the ratio of area DE28/DE29 for E18 + DE29 reaction and iii) DE28/DE26 for DE26 + DE29 reaction.

4. Lap-shear tests

a) **Epoxy-acid networks** Lap Shear experiments were carried out on an Instron 5564 tensile machine. Rectangular specimens ($1.4 \times 5 \times 25 \text{ mm}^3$) were superposed on a 15 mm length and left under compression using a Mohr clamp (about 28 % compression, from 2.8 to 2 mm, using plain washers) in an oven for varying times and temperature. After the mending process, tensile tests were performed on the assembly at a speed of 5 mm/min.

The two-part process consists of compressing the sample for 2 hours at room temperature in a Mohr clamp, and heating the assembly after removing the clamp.

b) **Epoxy-anhydride networks** Rectangular specimens ($1.4 \times 5 \times 25 \text{ mm}^3$) were superposed on a 15 mm length and maintained by a Mohr clamp tightened with a dynamometric screwdriver to apply a reproducible pressure. After the mending process, tensile tests were performed on the assembly at a speed of 0.1 mm/min.

References:

- (1) Gennes, P. G. D. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, 1979.
- (2) Wu, S. *Polymer Interface Adhesion*; Marcel Dekker, 1982.
- (3) Wool, R. P. *Polymer Interfaces: Structure and Strength*; Hanser, 1995.
- (4) Guérin, G.; Mauger, F.; Prud'homme, R. E. *Polymer* **2003**, *44*, 7477–7484.
- (5) Akabori, K.-I.; Baba, D.; Koguchi, K.; Tanaka, K.; Nagamura, T. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **2006**, *44*, 3598–3604.
- (6) Kim, Y. H.; Wool, R. P. *Macromolecules* **1983**, *16*, 1115–1120.
- (7) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons, 1980.
- (8) Outwater, J. O.; Gerry, D. J. *J. Adhesion* **1969**, *1*, 290–298.
- (9) Rahmathullah, M. A. M.; Palmese, G. R. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 2191–2201.
- (10) Yamaguchi, M.; Ono, S.; Terano, M. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1396–1399.
- (11) Hayes, S. A.; Jones, F. R.; Marshiya, K.; Zhang, W. *Composites, Part A* **2007**, *38*, 1116–1120.
- (12) Luo, X.; Ou, R.; Eberly, D. E.; Singhal, A.; Viratyaporn, W.; Mather, P. T. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2009**, *1*, 612–620.
- (13) Peterson, A. M.; Kotthapalli, H.; Rahmathullah, M. A. M.; Palmese, G. R. *Compos. Sci. Technol.* **2012**, *72*, 330–336.
- (14) Troughton, M. J. *Handbook of Plastics Joining: A Practical Guide*; William Andrew, 2008.
- (15) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 898–952.
- (16) Maeda, T.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 581–604.
- (17) Wojtecki, R. J.; Meador, M. A.; Rowan, S. J. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 14–27.
- (18) Bergman, S. D.; Wudl, F. *J. Mater. Chem.* **2007**, *18*, 41–62.
- (19) Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Adzima, B. J.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2643–2653.
- (20) Green, M.; Tobolsky, A. J. *J. Chem. Phys.* **1946**, *14*, 80–92.
- (21) Rubinstein, M.; Semenov, A. N. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1386–1397.
- (22) Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. J. *J. Phys. II* **1993**, *3*, 1581–1590.
- (23) Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Macromolecules* **1991**, *24*, 4701–4707.
- (24) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. *Science* **2002**, *295*, 1698–1702.
- (25) Murphy, E. B.; Bolanos, E.; Schaffner-Hamann, C.; Wudl, F.; Nutt, S. R.; Auad, M. L. *Macromolecules* **2008**, *41*, 5203–5209.
- (26) Adzima, B. J.; Aguirre, H. A.; Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2008**, *41*, 9112–9117.
- (27) Zhang, Y.; Broekhuis, A. A.; Picchioni, F. *Macromolecules* **2009**, *42*, 1906–1912.
- (28) Scott, T. F.; Schneider, A. D.; Cook, W. D.; Bowman, C. N. *Science* **2005**, *308*, 1615 – 1617.
- (29) Park, H. Y.; Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Bowman, C. N. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10188–10190.
- (30) Nicolaj, R.; Kamada, J.; Van Wassen, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4355–4361.
- (31) Canadell, J.; Goossens, H.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2536–2541.
- (32) Ghosh, B.; Urban, M. W. *Science* **2009**, *323*, 1458–1460.
- (33) Amamoto, Y.; Kamada, J.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1660–1663.

- (34) Pascault, J.-P.; Williams, R. J. J. *Epoxy Polymers: New Materials and Innovations*; John Wiley & Sons, 2010.
- (35) May, C. *Epoxy Resins: Chemistry and Technology, Second Edition*; Taylor & Francis, 1987.
- (36) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *Science* **2011**, *334*, 965–968.
- (37) Angell, C. A. *Science* **1995**, *267*, 1924–1935.
- (38) Dusek, K.; Matejka, L. In *Rubber-Modified Thermoset Resins*; Advances in Chemistry; American Chemical Society, 1984; Vol. 208, pp. 15–26.
- (39) Hoppe, C. E.; Galante, M. J.; Oyanguren, P. A.; Williams, R. J. J. *Macromol. Mater. Eng.* **2005**, *290*, 456–462.
- (40) Blank, W. J.; He, Z. A.; Picci, M. J. *Coat. Technol.* **2002**, *74*, 33–41.
- (41) Merfeld, G.; Molaison, C.; Koeniger, R.; Acar, A. E.; Mordhorst, S.; Suriano, J.; Irwin, P.; Warner, R. S.; Gray, K.; Smith, M.; Kovaleski, K.; Garrett, G.; Finley, S.; Meredith, D.; Spicer, M.; Naguy, T. *Prog. Org. Coat.* **2005**, *52*, 98–109.
- (42) Pire, M.; Norvez, S.; Iliopoulos, I.; Le Rossignol, B.; Leibler, L. *Polymer* **2011**, *52*, 5243–5249.
- (43) Pire, M.; Lorthioir, C.; Oikonomou, E. K.; Norvez, S.; Iliopoulos, I.; Le Rossignol, B.; Leibler, L. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 946–953.
- (44) Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Hidalgo, M.; Leibler, L. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1133–1141.
- (45) Craun, G. J. *Coat. Technol.* **1995**, *67*, 23–30.
- (46) Matejka, L.; Pokorny, S.; Dusek, K. *Polym. Bull.* **1982**, *7*, 123–128.
- (47) Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1449–1470.
- (48) Craun, G. P.; Kuo, C.-Y.; Neag, C. M. *Prog. Org. Coat.* **1996**, *29*, 55–60.
- (49) Awaja, F.; Gilbert, M.; Kelly, G.; Fox, B.; Pigram, P. J. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 948–968.
- (50) Wool, R. P.; O'Connor, K. M. *J. Appl. Phys.* **1981**, *52*, 5953–5963.
- (51) Stukalin, E. B.; Cai, L.-H.; Kumar, A.; Leibler, L.; Rubinstein, M. to be submitted.
- (52) Matějka, L.; Lövy, J.; Pokorný, S.; Bouchal, K.; Dušek, K. *J. Polym. Sci., Polym. Chem.* **1983**, *21*, 2873–2885.
- (53) Dušek, K.; Luňák, S.; Matějka, L. *Polym. Bull.* **1982**, *7*, 145–152.
- (54) Mauri, A. N.; Galego, N.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 1616–1620.
- (55) Chian, W.; Timm, D. C. *Macromolecules* **2004**, *37*, 8098–8109.
- (56) Porter, R. S.; Wang, L.-H. *Polymer* **1992**, *33*, 2019–2030.
- (57) Kotliar, A. *Macromol. Rev.* **1981**, *16*, 367–395.
- (58) Stevens, G. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1981**, *26*, 4259–4278.
- (59) Mauri, A. N.; Riccardi, C. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 2342–2349.
- (60) Corcuera, M. A.; Mondragon, I.; Riccardi, C. C.; Williams, R. J. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 157–166.
- (61) Frich, D.; Goranov, K.; Schneggenburger, L.; Economy, J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7734–7739.
- (62) Frich, D.; Economy, J.; Goranov, K. *Polym. Eng. Sci.* **1997**, *37*, 541–548.
- (63) Frich, D.; Hall, A.; Economy, J. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 913–921.

CHAPITRE 5

Contrôle de la dynamique de vitrimères

Résumé en français

Dans les chapitres précédents, nous avons décrit le concept de vitrimères ainsi que les propriétés de ces matériaux : réparabilité, recyclabilité et malléabilité. La dynamique des échanges de liaisons est cruciale dans ces systèmes, car c'est elle qui pilote l'échelle de temps sur laquelle s'opèrent les changements de topologie du réseau.

Dans ce chapitre, nous allons montrer comment contrôler la cinétique des échanges des liaisons, et donc les propriétés viscoélastiques de réseaux époxy-acides. En particulier, la catalyse permet de contrôler la température de transition élastomère-liquide viscoélastique (T_v), ainsi que la largeur de cette transition (i.e. la « fragilité » du liquide viscoélastique). Ainsi, augmenter la concentration en catalyseur va uniquement diminuer T_v mais ne modifie pas l'activation thermique de la réaction. Au contraire, changer le catalyseur va changer l'énergie d'activation. Nous explorons aussi un autre moyen de contrôler la dynamique des échanges d'un réseau vitrimère en introduisant intentionnellement des défauts dans celui-ci. Pour ceci, les monomères di- et trifonctionnels que nous utilisons habituellement sont copolymérisés en présence d'une certaine quantité d'acide oléique, une molécule monofonctionnelle. La dynamique d'échange est alors également accélérée, du fait de la plus grande mobilité des liaisons dans le réseau.

Cette partie est la version longue d'un article publié sous le titre : « Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition » dans le journal *ACS Macro Letters* (2012, 1, 789).

Abstract :	175
I. Introduction :	175
1. Fragile and strong glass-formers	175
2. Vitrimers concept.....	176
3. Vitrimers glass transition T_v	177
4. Control vitrimer dynamics <i>via</i> catalysis	177
II. Effect of catalyst concentration	178
1. Networks flows	178
a) <i>Stress relaxations</i>	178
b) <i>Creep experiments</i>	179
2. Varying concentration affects T_v , not the activation energy	180
a) <i>Zinc catalyst in epoxy-acid networks</i>	180
b) <i>Shift in T_v confirmed by dilatometry</i>	181
c) <i>Zinc catalyst in epoxy-anhydride networks</i>	183
III. Effect of catalyst nature	184
1. Different catalysts can be used	184
2. Changing catalyst changes both T_v and the activation energy.....	185
IV. Some remarks and open questions on catalysis	187
1. Why is TBD so efficient ?	187
2. Where is the metal ?	189
3. Metal catalysts <i>versus</i> organic bases.....	189
V. Effect of network defects concentration	191
1. System with more network defects	191
2. Faster exchange reactions.....	192
VI. Conclusion	193
Experimental Part	194
References	197

Abstract

Vitrimers, strong organic glass formers, are covalent networks which are able to change their topology through thermo-activated bond exchange reactions. At high temperatures, vitrimers can flow and behave like viscoelastic liquids. At low temperatures, exchange reactions are very slow and vitrimers behave like classical thermosets. The transition from the liquid to the solid is reversible and is in fact a glass transition. By changing the content and nature of the catalyst, we can tune the transesterification reaction rate, and show that the vitrimer glass transition temperature and the broadness of the transition can be controlled at will in epoxy-based vitrimers. This opens new possibilities in practical applications of thermosets such as healing or convenient processability in a wide temperature range.

I. Introduction

1. Fragile and strong glass-formers

When an amorphous polymer melt is cooled down, it undergoes the glass transition. In the vicinity of the glass transition temperature, T_g , the polymer hardens abruptly as its viscosity increases by several orders of magnitude following a non-Arrhenius, Williams-Landel-Ferry (WLF) law (Figure 1.A).¹⁻⁴ Fragility describes how abrupt the temperature variation of viscosity near the glass transition is.⁵ Polymers like all other organic compounds are fragile glass-formers.

In striking contrast, silica, the archetype of glass, and few other inorganic compounds undergo a very gradual Arrhenius-like viscosity change near T_g .⁶⁻⁹ They are called strong glass-formers, the term strong being coined to underline their unique behavior. Indeed, glass blowing or easy shaping by local heating without need of precise temperature control or a mould is possible because silica is a strong glass-former.

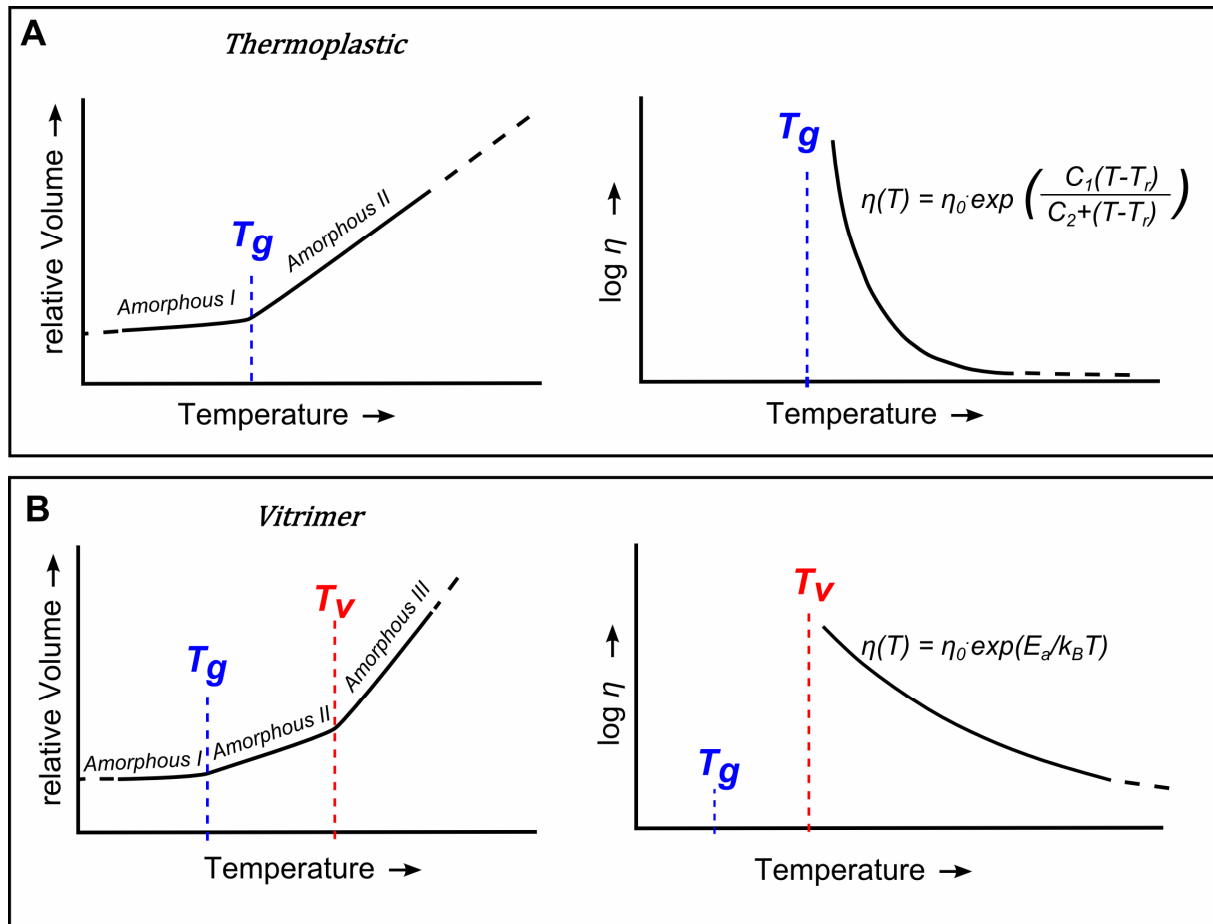


Figure 1. (A) Left: V-T characteristics of a thermoplastic polymer. At $T < T_g$ (Amorphous I), the physical state is conventionally referred to as glass, at $T > T_g$ (Amorphous II) as liquid. Right: Above T_g , the viscosity of a thermoplastic polymer follows a WLF power law with temperature. **(B)** Left: V-T characteristics of a vitrimer, thus depicting two glass transitions: the classical T_g and T_v , a glass transition that reflects topology freezing upon cooling. Right: The viscosity follows an Arrhenius law in the vicinity of T_v .

2. Vitrimers concept

Recently, we demonstrated the concept of vitrimers,^{10,11} organic strong glass-formers (see Chapter 3). Vitrimers are made of atoms that are covalently bonded to form a network and the design principle is based on reversible network topology freezing. When the network is able to change its topology through bond exchange reactions, the material relaxes stresses and flows^{12–22}, even though the total number of bonds stays constant in time and does not fluctuate. The material behaves like a viscoelastic melt. In a vitrimer, the exchange reactions are thermally activated. As a result, upon cooling, the relaxation time and viscosity controlled by exchange reactions rate decrease slowly and it follows an Arrhenius law (Figure 1.B).

3. Vitrimers glass transition T_v

At some temperature T_v , the mechanical relaxation time controlled by the exchange reaction rate becomes longer than the experimental time scale and on this time scale, the network topology is frozen. The material appears to be an elastic solid showing an elastic modulus between 1MPa and 100MPa, depending on the cross-link density. Like for a classical glass transition,²³ the value of the topology freezing transition temperature T_v depends on the cooling rate. Thermal expansion measurements on vitrimers confirmed the glass-like nature and rate dependence of the transition at T_v (Chapter 3).

We would like to stress that the freezing topology transition is not a viscous-to-elastic gel transition. Classically, when approaching the gelation transition e.g. during a crosslinking reaction, the number of bonds and the connectivity of the molecules increase.^{24–26} At the gel point, the system is composed of a broad distribution of linked clusters,²⁷ one of them being “infinite” and percolating through the sample: the system becomes elastic. In vitrimers, the connectivity does not change and the network is always “infinite”, i.e. beyond the percolation threshold (gel point). Remarkably, although the network flows above T_v , the material is insoluble at all temperatures, since the number of bonds remains constant.ⁱ

Upon further cooling, below T_v , vitrimers undergo another much more abrupt transition from an elastic to a hard solid, a glass with modulus of about 1GPa. This transition from an elastic solid to a hard glass is analogous to T_g observed in classical thermosets and elastomers.

4. Control vitrimer dynamics *via* catalysis

Relying on thermal activation solely, considerably limits the practical importance of vitrimer systems. In particular, catalysis offers an efficient way of controlling exchange reaction rate and, as a consequence, the broadness of the topology freezing transition. Here, we demonstrate this concept for the simple and practical system of epoxy/acid networks and transesterification exchange reactions. Transesterifications are equilibrium reactions, where an ester and an alcohol are transformed into another ester and another alcohol, via alkoxy interchange. The use of various catalysts, such as organic bases or inorganic salts, has been

ⁱ In contact with solvent, the materials swells and reorganizes. Some clusters can be dissolved and the remaining network contains less defects.

reported in the literature to control transesterification reactions.²⁸ All epoxy/acid networks investigated here seem to behave like insoluble strong glass formers. We show that by changing the content and nature of the catalyst, the value of T_v and the broadness of the transition can be changed in a controlled way. In a second part, we will show results from a preliminary study, which proves that mobility in the systems also controls the reaction rate.

Vitrimers were synthesized from diglycidyl ether of bisphenol A (DGEBA) and a mixture of tricarboxylic and dicarboxylic fatty acids. The epoxy-acid reaction is rather complicated, because of several backside reactions occurring during the curing, such as homopolymerization of the epoxy groups.²⁹ Thus, catalysts are conventionally used to facilitate the epoxy ring opening.^{30–32} The stoichiometry was adjusted to one carboxylic acid per epoxy function, which leads to the formation of β -hydroxyl-esters, prone to transesterifications.²⁹ All transesterification catalysts used in this study are also efficient catalysts regarding epoxy-acid polymerizations.^{33–35} The resulting networks are elastomeric, since T_g is below room temperature (10-15°C from DSC studies).

II. Effect of catalyst concentration

The effect of the catalyst concentration on the network dynamics was investigated. Indeed, in Chapter 4, studies on model molecules indicated that exchange reaction rate varies with the catalyst content. Networks were synthesized with different concentrations of zinc acetate: 1 mol%, 5 mol%, 10 mol% and 20 mol%.

1. Networks flows

a) Stress relaxations

The exchange reactions and resulting topology rearrangements allow the networks to relax stresses. Shear stress relaxation experiments were conducted in the linear regime on the samples at different concentrations of catalyst at temperatures varying between 100 and 280 °C. Figure 2 shows shear stress relaxation curves obtained at the same temperature (150°C) for the 3 different concentrations for an applied strain $\gamma = 5\%$. As expected, the higher the catalyst concentration, the faster the stress relaxation. By convention, we chose to determine relaxation times τ^* from the curves as the time necessary to relax 63% of the initial stress.

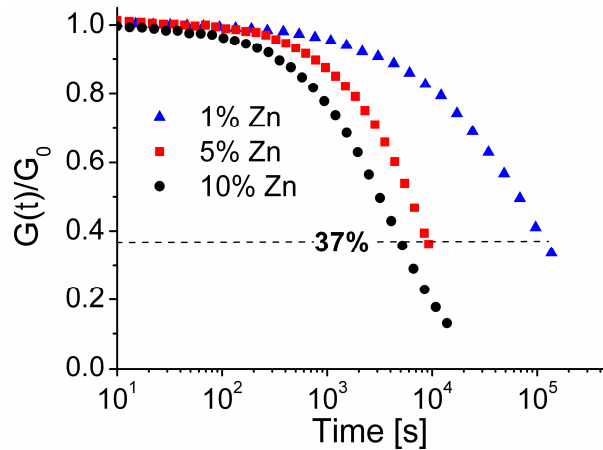


Figure 2. Shear stress relaxation experiments: normalized relaxation modulus as a function of time for three different concentrations of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at 150°C . Relaxation times are measured for a 63% relaxation.

b) Creep experiments

Creep experiments confirm that materials flow. Figure 3 shows the results from elongational creep experiments for the networks catalyzed with 10% of zinc acetate ($\text{Zn}(\text{OAc})_2$) at 150°C . After the elastic response, the deformation varies linearly with time, as expected for a viscoelastic liquid. Remarkably, in that case, the viscoelastic response is nearly ideal, following a Maxwell law. Indeed, the stress can be perfectly described as a sum of an ideal elastic response (following Hooke's law) and a newtonian viscous flow:

$$\gamma(t) = a + bt = \frac{\sigma_0}{E'} + \frac{\sigma_0}{\eta}t, \text{ with } \sigma_0 \text{ the applied stress (Pa), } E' \text{ the elastic modulus (Pa) and } \eta \text{ the}$$

zero-shear viscosity (Pa.s).

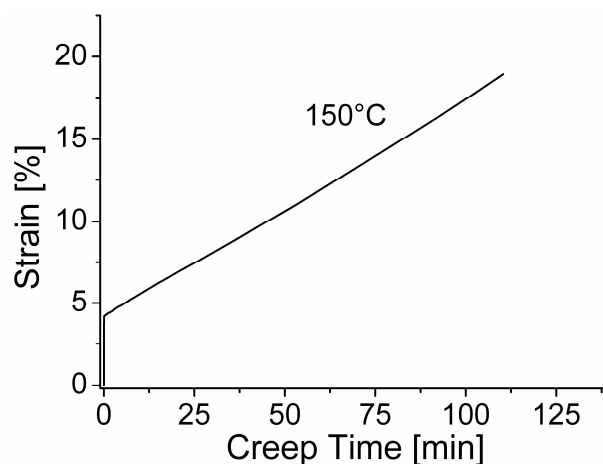


Figure 3. Elongational creep experiments at 150°C for a sample catalyzed at 10 mol% of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at 150°C with a nominal stress $\sigma = 0.1\text{MPa}$.

2. Varying concentration affects T_v , not the activation energy

a) Zinc catalyst in epoxy-acid networks

Relaxation times τ^* follow an Arrhenius law with the temperature $\tau(T)=\tau_0\exp(E_a/RT)$ (Figure 5). Conventionally, the liquid-to-solid transition temperature (i.e. T_v for vitrimers) is considered as the point at which the viscosity becomes higher than 10^{12} Pa.s.^{2,3,6} The liquid-to-solid transition temperature, T_v , may therefore be determined from the Arrhenius curves for relaxation times of 10^6 s (since $G' \sim 1\text{MPa}$).ⁱⁱ The results are reported in Table 1.

Zn(OAc) ₂ concentration [mol%]	Freezing Topology Transition Temperature T_v [°C]
1	115
5	80
10	72

Table 1. Freezing topology transition temperature for epoxy-acid networks with 1, 5 or 10 mol% Zn(OAc)₂.

For 10mol% of Zn(OAc)₂, this transition temperature is about 72 °C. Below this temperature, the material behaves like a conventional thermosetting network, as confirmed by a creep experiment at 70°C. Indeed, when the stress was released, the material recovered its initial length.

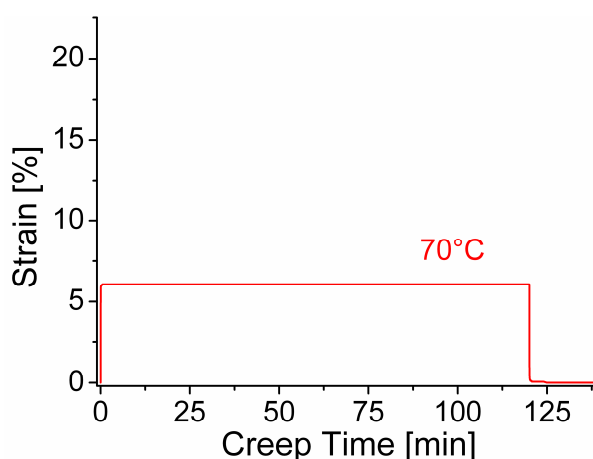


Figure 4. Elongational creep experiments at 150°C for a sample catalyzed at 10 mol% of Zn(OAc)₂ at 70°C with a nominal stress $\sigma = 0.1\text{MPa}$. Stress was released after 120 minutes. Please note that because of thermal expansion, the strain at initial time is slightly different at 70 and 150°C .

ⁱⁱ We used the Maxwell relation: $\eta=G.\tau$ with G the shear modulus. G was estimated from the tensile modulus as measured by DMA studies from the relation: $G = E' / (2(1+\nu)) \sim E'/3$, with $\nu \sim 0.5$, the Poisson's ratio usually used for rubbers and $E' \sim 3\text{MPa}$. Also see Chapter 2.

With smaller amounts of catalyst, this transition temperature increases. Interestingly, for all three catalyst concentrations, the same activation energy for the topology freezing is observed ($E_a \sim 80 \text{ kJ/mol}$).

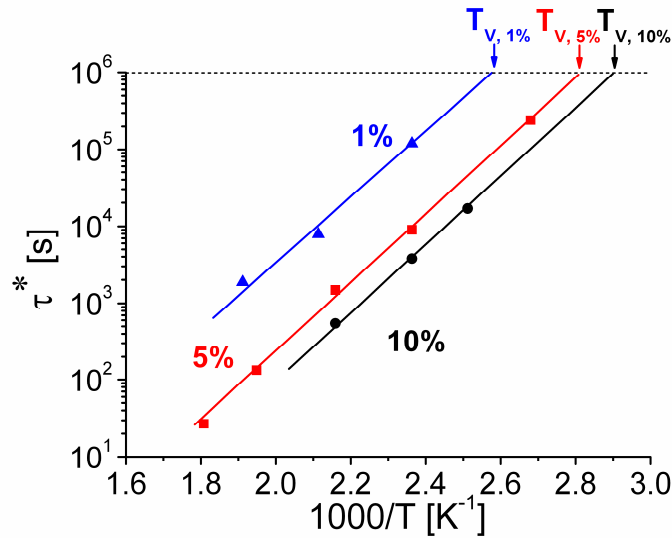


Figure 5. Arrhenius plot of the measured relaxation times for 1, 5 and 10 mol% of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. Relaxation times τ^* were determined so that $G(\tau^*) = 0.37G_0$.

b) Shift in T_v confirmed by dilatometry

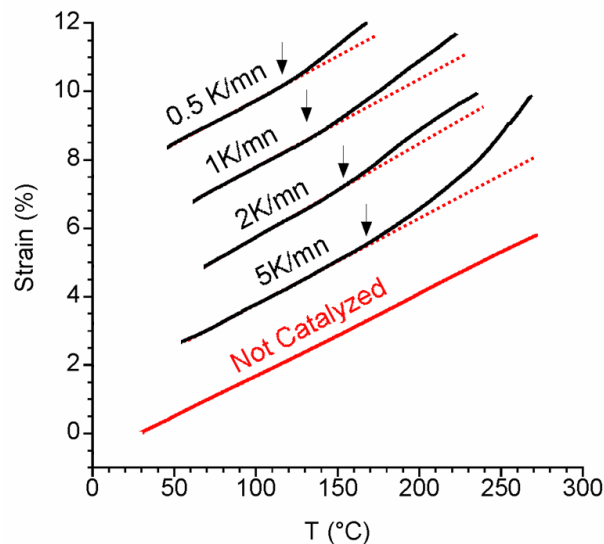


Figure 6. Dilatometry experiments on samples containing 20 mol% of $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ or no catalyst. Traces are shifted for clarity. The linear curve obtained with no exchange reaction is used (red dotted lines) on all traces to better visualize the increase in the expansion coefficient.

Dilatometry experiments (Figure 6) nicely confirm the existence of the glass transition at T_v in networks capable of topology rearrangements. Indeed, a network with its degrees of freedom constrained by cross-links is expected to show a lower thermal expansion coefficient than the corresponding system without cross-links. In the absence of the Zn catalyst, the transesterification reactions are very slow and the linear expansion coefficient remains constant from 100°C to 300°C. This observation is consistent with the notion of a permanent network. When a catalyst is added (here, 20 mol%), exchange reactions are faster and an increase in the expansion coefficient is clearly observed at T_v . Like a classical glass transition, T_v is heating-rate dependant.

An increase in the catalyst concentration clearly shifts the T_v transition to lower temperatures. Dilatometry also shows the other glass transition at a lower temperature, T_g , which is identical for all samples.

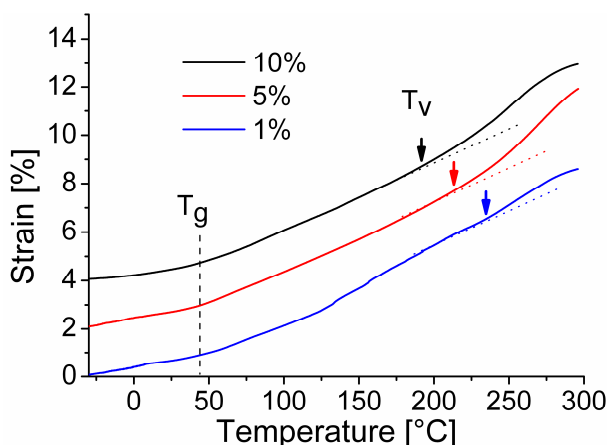


Figure 7. Dilatometry experiments for 1, 5 and 10 mol% $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ with a heating rate of 5K/min.

This reversible transition, T_g corresponds to freezing-in local bond orientational motions and is usually referred to as the “rubber-glass transition” for rubbers and tightly cross-linked networks. In our systems, the proper term should be glass-to-glass transition. Indeed, a permanent covalent network is non-ergodic and can be viewed as a glass.^{36,37} Therefore, the catalyst concentration controls the transition temperature T_v , in a very similar way a plasticizer affects the classical glass transition T_g .

c) Zinc catalyst in epoxy-anhydride networks

In chapter 2, we investigated flow properties of epoxy-anhydride networks with 5 or 10mol% of $\text{Zn}(\text{acac})_2$ by creep experiments. Viscosity was determined by measuring the shear rate in the permanent regime. The evolution of viscosity with the inversed temperature for both concentrations is represented in Figure 8. The activation energies are almost identical for both concentrations $E_a \sim 90$ kJ/mol, and very close to the one obtained in epoxy/acid networks with $\text{Zn}(\text{OAc})_2$. Freezing topology transition temperature, determined at 10^{12} Pa.s, are reported in Table 2. These observations confirm that the catalyst only affects T_v , but not the activation energy, whatever the vitrimer chemical and topological structure. However, it should be noted that, for the same catalyst concentration, T_v increases with the crosslinking density (assuming that zinc acetate and zinc acetylacetonate have a similar catalytic behavior).

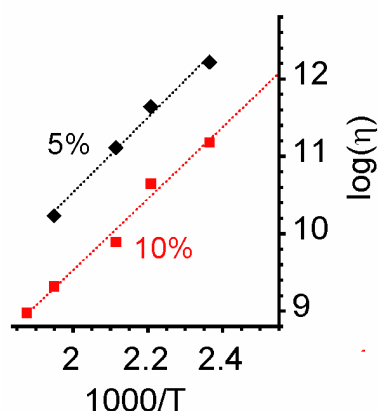


Figure 8. Arrhenius plot of the viscosity for epoxy-anhydride networks catalyzed at 5 and 10 mol%.

$\text{Zn}(\text{acac})_2$ concentration [mol%]	T_v [°C]
5	162
10	129

Table 2 Freezing topology transition temperature for epoxy-acid networks with 5 and 10 mol% $\text{Zn}(\text{acac})_2$.

III. Effect of catalyst nature

1. Different catalysts can be used

Numerous catalysts can be employed to control the transesterification rate. Triphenylphosphine³⁸ (PPh₃) and Triazobicyclodecene^{39–41} (TBD) were studied and compared with zinc acetate (see chemical structures in Figure 9).

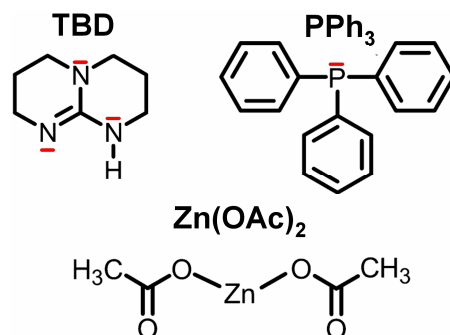


Figure 9. Catalysts used in the study. The acetate ligands of Zn(OAc)₂ are replaced by the fatty acids in our systems.

Indeed, the mechanisms of catalysis with organic compounds are very different to those of metal salts and strong effects on activation energies can thus be anticipated. Mechanisms with bases and metal salts were already discussed in Chapter 2.

Creep experiments allow for the determination of the efficiency of the catalysts at a particular temperature. Indeed, the more efficient the catalyst is for the transesterification reactions, the faster the exchange reactions and the lower the viscosity. Figure 10 depicts the elongational creep experiments obtained for Zn(OAc)₂ and PPh₃, under identical conditions (200°C, applied stress of 0.1 MPa for 1 hour, amount of catalyst: 5 mol%). Interestingly, the two catalysts lead to a very different viscoelastic behavior. For example, after the stress release, the sample loaded with Zn(OAc)₂ exhibits a residual deformation of 35%, whereas, the sample with PPh₃ recovers its original length almost entirely.

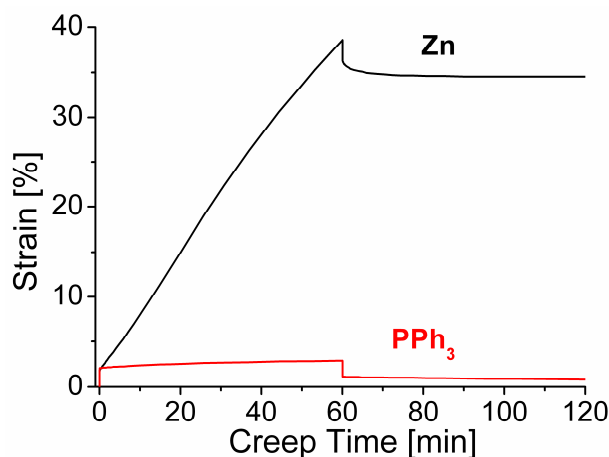


Figure 10. Creep and recovery experiments at 200°C for samples catalyzed at 5 mol% by $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ and PPh_3 with an applied stress $\sigma = 0.1\text{MPa}$. The stress was released after 60 minutes.

2. Changing catalyst changes both T_v and the activation energy

We measured for different temperatures the relaxation times τ^* via shear stress relaxation for the three catalysts at the same concentration. An example (TBD) is shown in Figure 11.

The variation of τ^* as a function of temperature follow the Arrhenius law. As expected, the more efficient transesterification catalysts, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ and TBD, yield lower relaxation times at high temperatures (Figure 11).

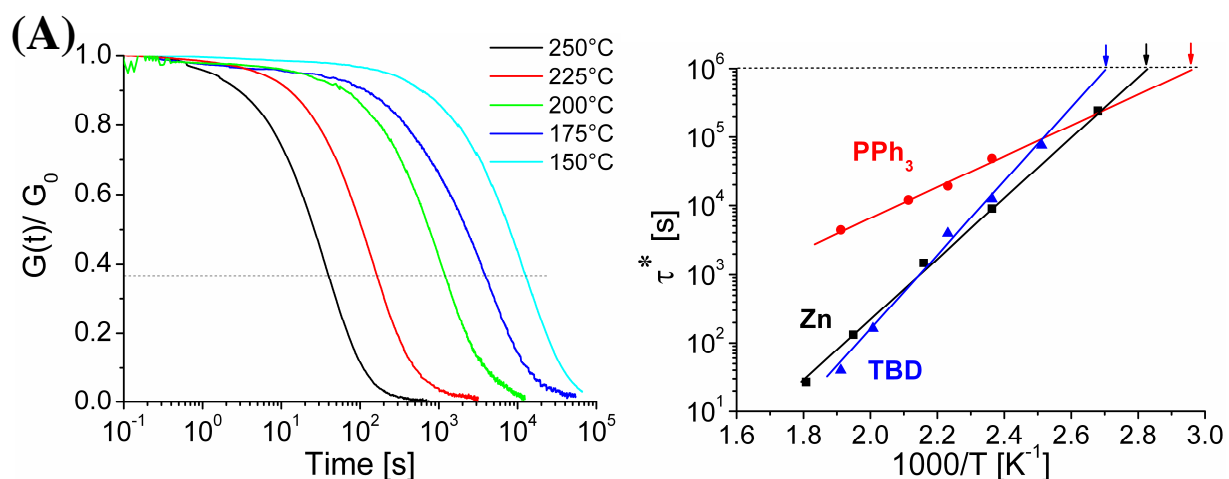


Figure 11. (A) Normalized shear stress relaxation experiments at different temperatures for a material catalyzed at 5 mol% TBD with $\gamma = 5\%$. The relaxation time τ^* was determined at $0.37G_0$. **(B)** Arrhenius plot of the relaxation times for $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, PPh_3 and TBD at 5 mol%, measured from shear stress relaxation experiments.

The three catalysts display different freezing topology temperatures T_v , whereas the glass-to-glass transition T_g does not change significantly (from DSC studies). Data are shown in Table 3.

Catalyst	Glass Transition Temperature T_g^{iii} [°C]	Freezing Topology Transition Temperature T_v [°C]	Ea [kJ.mol ⁻¹]
TBD	12.5	97	106
Zn(OAc) ₂	15	80	86
PPh ₃	10.5	65	43

Table 3. Glass transition and Freezing topology transition (at 10¹² Pa.s) temperatures for epoxy-acid networks with different catalysts at 5 mol%. The slight difference in T_g can be explained by plasticization effect, related to the size of each catalyst.

The activation energies (Table 3) are remarkably different for different catalysts, as emphasized by the “Angell fragility plot” in Figure 12.

This flexibility brought by the catalyst could prove to be useful to tune vitrimer flow properties for different applications and service temperatures.

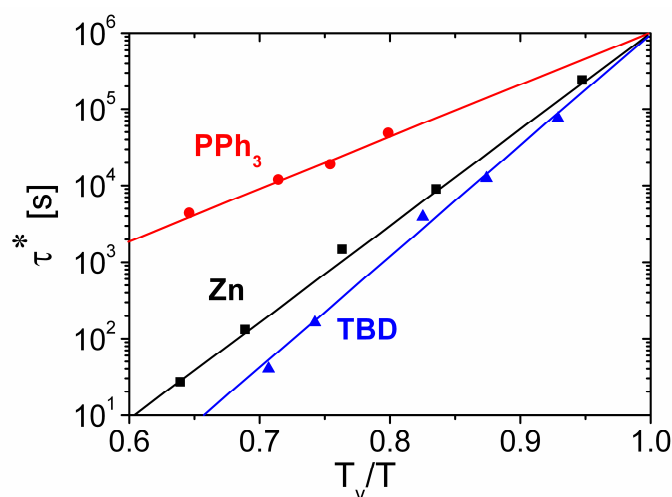


Figure 12. Angell fragility plot, normalized at T_v for Zn(OAc)₂, PPh₃ and TBD at 5 mol%.

ⁱⁱⁱ T_g was determined on second heating via DSC at 10K/min.

IV. Some remarks and open questions on catalysis

There is still a lot to understand in our systems about catalysis mechanisms and stress relaxation processes. In this part, we will point out some open questions, and introduce some research perspectives and studies currently under investigation. In particular, a better understanding seems to be of importance for technological applications. Indeed, it could help to design better catalysts, or have an enhanced control on the vitrimer properties (malleability, recyclability, reparability, viscosity variation).

1. Why is TBD so efficient ?

Triazobicyclodecene is a strong base ($pK_a \sim 26$). Therefore, a base (anionic) mechanism is expected for the transesterification reaction (see Chapter 2.III.1.d). In Chapter 2, all tested bases seemed to perform similarly on model molecules.

However, stress relaxation experiments showed that the relaxation process was much faster with TBD than with benzyldimethylamine (BDMA), a tertiary amine catalyst. Figure 13.A shows the normalized relaxation modulus with the time at 150°C for samples catalyzed at 5mol%. The time needed to relax 50% stresses is almost 10 times lower with TBD. This result is confirmed at other temperatures (Figure 13.B).

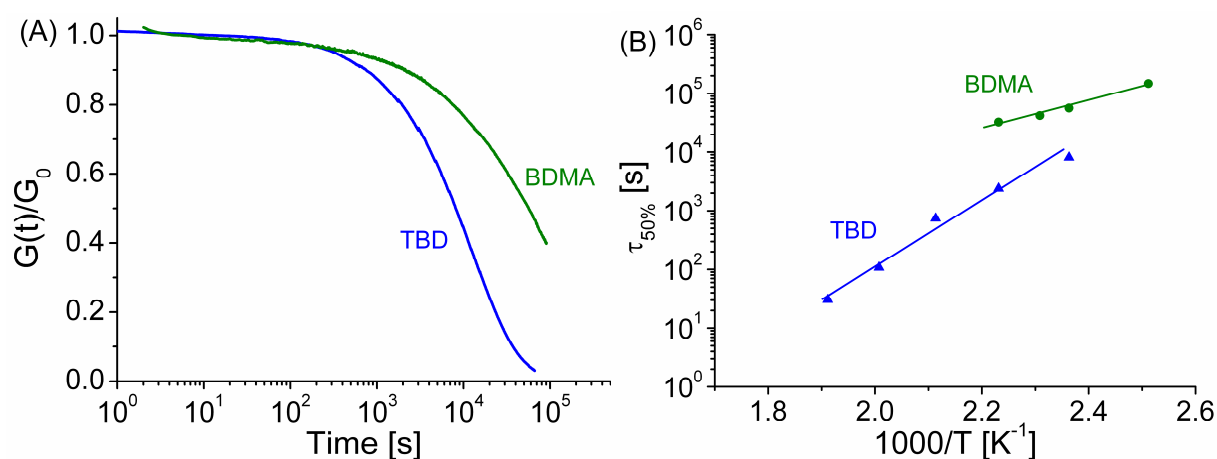


Figure 13. (A) Normalized relaxation modulus as a function of time for benzyldimethylamine (BDMA) and triazobicyclodecene (TBD) at 5 mol% at 150°C. **(B)** Evolution of $\tau_{50\%}$ with the inversed temperature for epoxy acid networks catalyzed at 5mol% with BDMA and TBD.

This enhanced catalysis efficiency of TBD for transesterification have already been observed by Hedrick and coworkers, in particular for ring-opening polymerization of L-lactides.^{35,42,43} The authors attribute this behavior to the bifunctionality of the catalyst. Indeed, it can activate simultaneously the ester and the alcohol groups through an hydrogen-bonded mechanism (Figure 14).^{43,44}

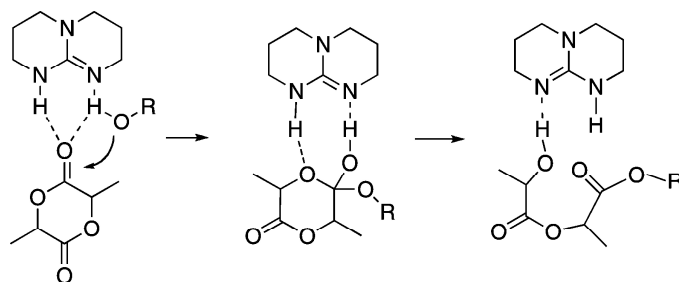


Figure 14. Hydrogen-bonding mechanism with TBD for transesterification of L-lactides. Reproduced from [35].

A similar case of enhanced catalysis by double activation has been developed by Kadota *et al.*⁴⁵ In this study, the authors used a stoichiometric mixture of (*N,N*-dimethylamino)pyridine (DMAP) and its protonated form (DMAP·HX) to promote the ring-opening polymerization of L-lactide *via* transesterification (Figure 15). The base activates the alcohol (probably by forming the alkoxy group), while the protonated form activates the acyl moiety.

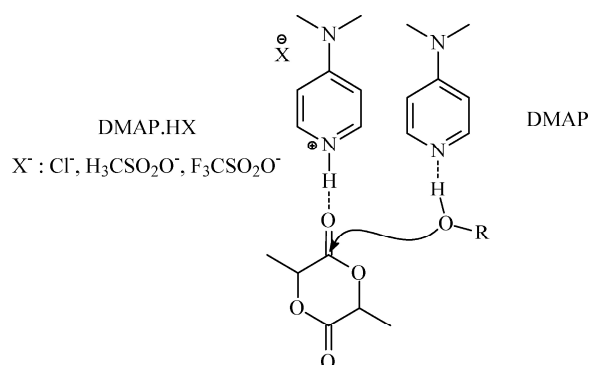


Figure 15. Possible activation mechanism for the ring-opening polymerization of L-lactide with (*N,N*-dimethylamino)pyridine and its protonated form. Reproduced from [45].

This double activation mechanism could prove to be very efficient for the design or choice of organic catalyst to obtain exchange reactions at lower temperatures.

2. Where is the metal ?

In our system, the zinc catalyst is introduced as a fatty acids salt. During the nucleophilic addition of the carboxylate ion on the oxirane group, electronic charges are conserved. Therefore, in the final material, negative charges are also present and the metal is still chelated by the network, who acts as a macro-ligand. Different complexation sites are possible in the network (Figure 16), in particularly on the glycidyl moieties.

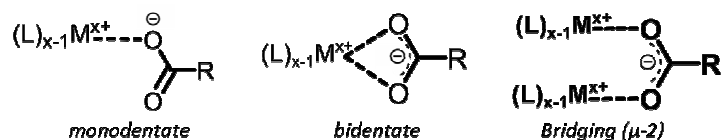


Figure 16. Complexation modes with metal catalyst.

The understanding of the metal-ligand association, using infrared spectroscopy and EXAFS, is still currently under investigation and is out the scope of this work. However, this feature seems to be of importance to understand the mechanism of action of metals, and to design better metal catalysts and/or metal mixtures in the future.

It should be stated that no significant change in the mechanical properties were observed with metal salts, thus ruling out any ionomeric effects.⁴⁶ Indeed, with ionomers, ion clusters often lead to increase in the elastic modulus, or glass transition temperature.

3. Metal catalysts *versus* organic bases

In any cases, metal catalysts are linked to the network. Moreover, the transesterification reaction takes place when both the alcohol and the ester groups are present in the coordination sphere of the metal.

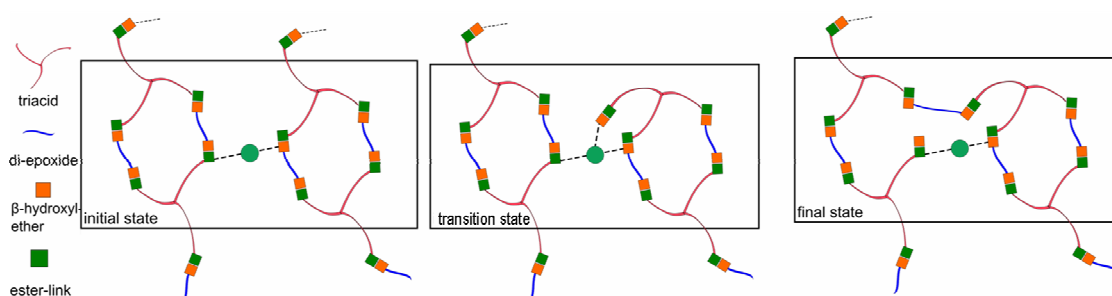


Figure 17. Scheme of the transesterification reaction with metal salts, chelated by the network.

Thus, a very different behavior is expected when increasing the concentration for systems catalyzed with metal salts or with bases. Indeed, organic bases are small molecules, not connected to the network, and therefore more likely to diffuse and “visit” all exchange sites.

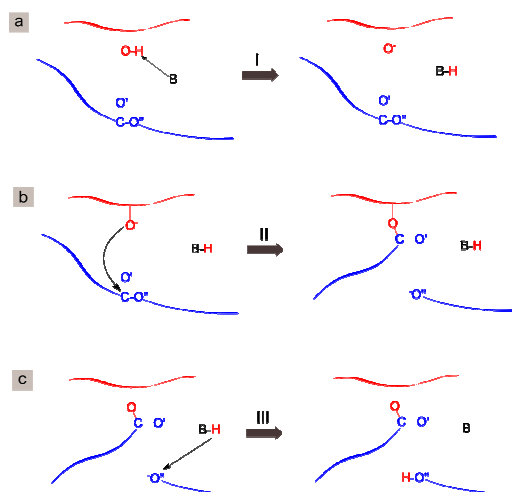


Figure 18. Transesterification reaction in the presence of an organic base catalyst. The base can diffuse freely in the network. **(a)** Base abstracts proton and increase the nucleophilicity of the β -hydroxyl group **(b)** Nucleophilic attack of alcoholate at ester with liberation of new alcoholate **(c)** Protonation of new alcoholate and recovery of base.

An investigation of the scaling of relaxation time with concentration will therefore be crucial to obtain a better understanding of these mechanisms and/or develop theoretical models of the relaxation processes.

V. Effect of network defects concentration

1. System with more network defects

In this part, which should still be considered as a preliminary study, the influence of network defects on the exchange reactions is investigated. An epoxy-acid network is synthesized from DGEBA (1 epoxy equivalent), PRIPOL 1040 (0.8 acid equivalent) and oleic acid (0.2 acid equivalent). Due to the presence of oleic acid, which is a monofunctional molecule, a large and controlled number of network defects is introduced. The stoichiometry epoxy/carboxylic acid is kept equal to 1 for an easier comparison with previous experiments. The transesterification catalyst, zinc acetate (10mol% with respect to the total number of acid groups), is solubilized in oleic acid using the ligand exchange procedure, described in Chapter 2. The total concentration in zinc catalyst is 10mol% with respect to ester groups. Infrared spectroscopy confirms the total conversion of acid and epoxy groups.

The synthesis in presence of oleic acid produces a soft and tacky elastomeric network. Its glass transition temperature, as determined by DSC, is $T_g \sim -0.5^\circ\text{C}$. As a reminder, with no oleic acid, the glass transition temperature is about 15°C . This observation is the consequence of the decrease in the crosslink density. Indeed, the average functionality of the fatty acids mixture (monomer=oleic acid, dimer and trimers) was decreased from 2.59 to 2.35 COOH/molecules, with the addition of oleic acid

The introduction of a monofunctional acid unit also introduces network defects in the networks, such as dangling chains as well as a sol fraction composed of small molecules not connected to the rest of the network (for instance, DGEBA functionalized with two oleic acids, see Figure 19).

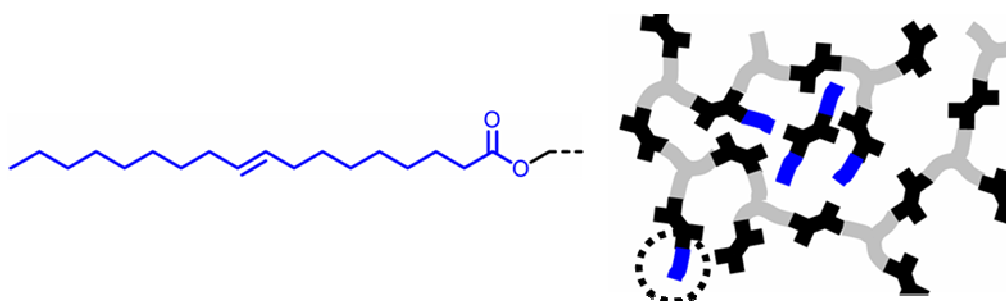


Figure 19. A monofunctional acid moiety (in blue) introduces defects in an epoxy-acid network, such as dangling chains and sol fraction. Like in previous epoxy-acid networks schemes, triacids are in grey, DGEBA molecules are in black. No diacids are represented.

2. Faster exchange reactions

Shear stress relaxation experiments at different temperatures were carried out and compared with the results obtained with no oleic acid but using the same catalyst concentration with respect to ester groups (see Part II). Figure 20.A shows the time dependence of the relaxation modulus for both samples at 150°C. The relaxation process is clearly faster when more network defects are present. The Arrhenius plots of the relaxation times (measured at $0.37G_0$) nicely confirm these results (Figure 20.B). Since both the exchange reaction and the catalyst are the same, the activation energies are equal for both samples but the whole curve is shifted downwards, in logarithmic scale, when oleic acid is present.

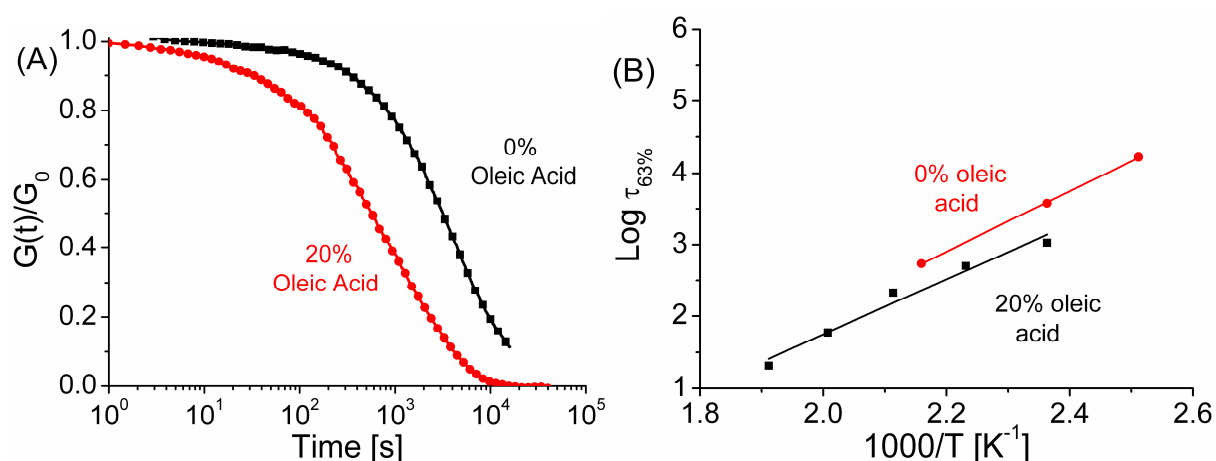


Figure 20. (A) Normalized relaxation modulus as a function of time for networks with 0 or 20mol% (of total acid concentration) of oleic acid at 150°C. (B) Arrhenius plots of the relaxation times at 63%.

We have to keep in mind that in these experiments, both the cross-linking density and the network defects concentration are modified. These two aspects concur to increase the mobility in the network.

Thus, these preliminary results seem to prove that the exchange reaction rate can also be controlled by the mobility of the exchangeable links. In particular, dangling chains or sol fraction are more prone to diffusion. Therefore, it is possible that stress relaxation is mainly the result of exchange reactions involving defects. In the epoxy acid networks described in chapters 2 to 5, the network defects are the consequences of rearrangements of ester links by transesterification (see Chapter 2). In the next chapter, we will describe networks with a very high defect content. It will be seen that in this case, the relaxation process is even faster.

It can also be noted that the relaxation times are much higher in the hard epoxy-anhydride networks than in the soft epoxy-acid networks, at the same catalyst concentration. For instance, for 10mol% zinc salt, the relaxation time is ~3800s in epoxy-acid networks (Chapter 5, Figure 2) and ~14000s in epoxy-anhydride networks (Chapter 3, Table 4). Moreover, topology freezing temperatures are higher for epoxy-anhydride networks, for the same catalyst concentration (see II.2.c).

A chemical explanation to this observation was partially given in Chapter 4. Indeed, the ratio hydroxyl/ester is much lower in epoxy-anhydride networks, due to the reaction mechanism, and therefore, the exchange rate is decreased (see model molecules in Chapter 4). However, these results can also be explained by the lower mobility in epoxy-anhydride networks. Indeed, such networks are more tightly cross-linked and glutaric anhydride is less flexible than the fatty acids.

VI. Conclusion

Vitrimers constitute a new class of materials: they behave like strong organic liquids and display two glass transitions, T_g and T_v :

- the topology freezing transition, occurring at T_v , is solely due to exchange reactions and can therefore be controlled *via* both catalyst type and concentration.
- the glass transition temperature T_g can be controlled by composition of the network.⁴⁷
- both transition temperatures, T_g and T_v , vary when the cross-linking density is changed (using different monomers, or inducing more network defects).

Technologically, vitrimers can thus be designed at will to obtain materials showing very different mechanical properties (from soft elastomers, with a tunable amount of network defects, to hard resins), healing properties and malleability in a chosen temperature range.

Fundamentally, a T_v much lower than that of inorganic strong glasses may help to carry out physical studies to obtain a better understanding of the physics of the glass transition. This concept could be readily used for other exchange chemistries.⁴⁸⁻⁵⁰

Experimental Part

1. Syntheses of epoxy-acid networks

Syntheses of epoxy-acid networks were already described in chapter 3.

All the chemical products are commercially available and were used as received without further purification. Pripol 1040 is a mixture of C18 fatty acids derivatives, containing about 23 wt% dimers and 77 wt% trimers. It was kindly provided by Croda. DGEBA (DER 332), Triphenylphosphine (PPh_3) and Triazobicyclodecene were purchased from Sigma Aldrich. Zinc acetate dehydrate, Benzyldimethylamine (BDMA) and oleic acid were purchased from Acros Organics.

a) Zn catalyst:

In a first step, $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ at different concentrations (1, 5 and 10 mol% to the COOH groups) was added to the fatty acids (equivalent weight: 296 g/mol) and heated under vacuum for 4 hours. Temperature was increased regularly from 100 °C to 180 °C to facilitate the evaporation of acetic acid. This procedure allows the fatty acids to replace the acetates as ligands of Zn.

In a second step, the fatty acids mixture containing the solubilized catalyst and DGEBA (equivalent weight: 174 g/mol) were mixed together and heated at 130°C to obtain phase miscibility. The stoichiometry between COOH and epoxy is 1:1. The mixture was cured overnight at 130°C in a heating press, using a into a 10cm × 10cm × 0.15cm brass mold sandwiched with anti-adhesive silicone paper. Table reports the masses used to obtain the zinc-catalyzed materials.

Catalyst Concentration*	PRIPOL1040 + $\text{Zn}(\text{OAc})_2$, 2 H_2O g/ $\text{mmol}_{\text{COOH}}$ / mmol_{Zn}	DER332 g/ $\text{mmol}_{\text{epoxy}}$
1mol%	15.56/ 52.1/ 0.52	9.10/52.3
5mol%	16.4/53.1/26	9.25/53.2
10mol%	17.7 / 54.9 / 5.5	9.50 / 54.6

* The catalyst concentration is calculated to ester groups.

Table 4. Compositions of the different zinc-catalyzed epoxy-acid networks.

b) Organic catalysts :

The catalysts (5mol% to acid groups, Table 5) were dissolved in the fatty acids by heating gently (100°C). The curing step is identical to the Zn procedure.

Catalyst mg/ mmol	PRIPOL1040 g/ mmol _{COOH}	DER332 g/ mmol _{epoxy}
TBD 370/ 2.65	15.80/ 53.4	9.31/ 53.5
PPh ₃ 696/ 2.66	15.70/ 53	9.22/ 53
BDMA 361/ 2.67	15.78/ 53.3	9.29/ 53.4

Table 5. Compositions of the different epoxy-acid networks with different catalysts at 5mol% to ester groups.

c) Procedure with oleic acid

In a first step, 7.79g (35.5mmol) of zinc acetate dehydrate were dissolved in 100.07g of oleic acid (354.2 mmol) using the ligand exchange procedure. The network was synthesized using the same procedure as in 1.a with 12.04g Pripol+Zn mixture (39.8 mmol_{COOH}), 2.88g Oleic acid+Zn mixture (10mmol_{COOH}) and 8.68g DGEBA (49.9 mmol_{epoxy}).

2. Thermal and mechanical properties

a) Stress relaxation experiments were carried out with an Anton Paar MCR 501 rheometer using a 25 mm plate-plate geometry. The typical thickness was 1.4 mm. After a 20 min temperature equilibration (from 125 to 250 °C), a 5 % strain step was applied, using a constant normal force of 10 N to obtain a good contact with the geometries. The relaxation modulus $G(t)$ was normalized by the initial relaxation modulus G_0 and the relaxation times were determined as the time necessary to relax 0.63 G_0 . A nitrogen flow was used in all experiments to prevent chemical degradation at high temperatures.

b) Creep and Dilatometry experiments were performed on a TA-Q800 DMA apparatus in a tension film geometry.

For creep experiments, a nominal stress of 0.1 MPa was applied on dogbone samples (12mm x 1.8mm x 1.4mm) after a 5 min temperature equilibration. Dilatometry was performed on rectangular samples (10mm x 4mm x 1.4mm). The length was measured while applying an heating rate of 5K/min from -20 to 300°C. A weak elongational stress of 10 kPa was applied to avoid buckling.

c) DSC experiments were performed on a TA Q1000 apparatus. Two heating cycles from -100 to 150°C were recorded at 10°C/min.

References

- (1) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons, 1980.
- (2) Ediger, M. D.; Angell, C. A.; Nagel, S. R. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13200–13212.
- (3) Dyre, J. C. *Rev. Mod. Phys.* **2006**, *78*, 953–972.
- (4) Williams, M.; Landel, R.; Ferry, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701–3707.
- (5) Angell, C. *J. Non-Cryst. Solids* **1991**, *131*, 13–31.
- (6) Angell, C. A. *Science* **1995**, *267*, 1924–1935.
- (7) Urbain, G.; Bottinga, Y.; Richet, P. *Geochim. et Cosmochim. Acta* **1982**, *46*, 1061–1072.
- (8) Saika-Voivod, I.; Poole, P. H.; Sciortino, F. *Nature* **2001**, *412*, 514–517.
- (9) Binder, K.; Kob, W. *Glassy Materials and Disordered Solids: An Introduction to Their Statistical Mechanics (Revised Edition)*; World Scientific, 2011.
- (10) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *Science* **2011**, *334*, 965–968.
- (11) Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 7664–7667.
- (12) Leibler, L.; Rubinstein, M.; Colby, R. *J. Phys. II* **1993**, *3*, 1581–1590.
- (13) Osthoff, R. C.; Bueche, A. M.; Grubb, W. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4659–4663.
- (14) Zheng, P.; McCarthy, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 2024–2027.
- (15) Scott, T. F.; Schneider, A. D.; Cook, W. D.; Bowman, C. N. *Science* **2005**, *308*, 1615 – 1617.
- (16) Kloxin, C. J.; Scott, T. F.; Park, H. Y.; Bowman, C. N. *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 1977–1981.
- (17) Nicolay, R.; Kamada, J.; Van Wassen, A.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2010**, *43*, 4355–4361.
- (18) Amamoto, Y.; Kamada, J.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 1660–1663.
- (19) Amamoto, Y.; Otsuka, H.; Takahara, A.; Matyjaszewski, K. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 478–481.
- (20) Lu, Y.-X.; Tournilhac, F.; Leibler, L.; Guan, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**.
- (21) Deng, G.; Tang, C.; Li, F.; Jiang, H.; Chen, Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1191–1194.
- (22) Deng, G.; Li, F.; Yu, H.; Liu, F.; Liu, C.; Sun, W.; Jiang, H.; Chen, Y. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1*, 275–279.
- (23) Moynihan, C. T.; Eastal, A. J.; Wilder, J.; Tucker, J. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 2673–2677.
- (24) Flory, P. J. *Polymer Chemistry*; Cornell University Press, 1953.
- (25) Gennes, P. G. D. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, 1979.
- (26) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press, 2003.
- (27) Leibler, L.; Schosseler, F. *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 1110–1113.
- (28) Otera, J. *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1449–1470.
- (29) Matejka, L.; Pokorny, S.; Dusek, K. *Polym. Bull.* **1982**, *7*, 123–128.
- (30) Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Hidalgo, M.; Leibler, L. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1133–1141.
- (31) Pire, M.; Norvez, S.; Iliopoulos, I.; Le Rossignol, B.; Leibler, L. *Polymer* **2011**, *52*, 5243–5249.
- (32) Pire, M.; Lorthioir, C.; Oikonomou, E. K.; Norvez, S.; Iliopoulos, I.; Le Rossignol, B.; Leibler, L. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 946–953.
- (33) Pal, N.; Srivastava, A.; Rai, J. S. P. *Int. J. Chem. Kinet.* **2004**, *36*, 280–285.
- (34) Feltzin, J.; Barsh, M.; Peer, E.; Petker, I. *J. Macromol. Sci. Chem.* **1969**, *A 3*, 261.

- (35) Kieseewetter, M. K.; Scholten, M. D.; Kirn, N.; Weber, R. L.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 9490–9496.
- (36) Joosten, J.; McCarthy, J.; Pusey, P. *Macromolecules* **1991**, *24*, 6690–6699.
- (37) Deam, R.; Edwards, S. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. A-Math. Phys. Eng. Sci.* **1976**, *280*, 317–353.
- (38) Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Krishna, A. D.; Reddy, C. S.; Narsaiah, A. V. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2007**, *261*, 93–97.
- (39) Green, M. J. U.S. Patent 4,681,967 **1987**.
- (40) Green, M. J. U.S. Patent 4,652,667 **1987**.
- (41) Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. *J. Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9*, 199–210.
- (42) Lohmeijer, B. G. G.; Pratt, R. C.; Leibfarth, F.; Logan, J. W.; Long, D. A.; Dove, A. P.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8574–8583.
- (43) Chuma, A.; Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pratt, R. C.; Zhang, L.; Lohmeijer, B. G. G.; Wade, C. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L.; Rice, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6749–6754.
- (44) Simón, L.; Goodman, J. M. *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 9656–9662.
- (45) Kadota, J.; Pavlović, D.; Desvergne, J.-P.; Bibal, B.; Peruch, F.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2010**, *43*, 8874–8879.
- (46) Eisenberg, A.; Kim, J.-S. *Introduction to ionomers*; Wiley, 1998.
- (47) Freed, K. F. *Acc. Chem. Res.* **2011**, *44*, 194–203.
- (48) Corbett, P. T.; Leclaire, J.; Vial, L.; West, K. R.; Wietor, J.-L.; Sanders, J. K. M.; Otto, S. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3652–3711.
- (49) Maeda, T.; Otsuka, H.; Takahara, A. *Prog. Polym. Sci.* **2009**, *34*, 581–604.
- (50) Wojtecki, R. J.; Meador, M. A.; Rowan, S. J. *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 14–27.

CHAPITRE 6

Gel chimique formé à partir de diacide et de diépoxyde

Les réarrangements de liaisons par transestérification dans des systèmes époxy-acides modifient profondément la topologie du réseau à l'équilibre. Un exemple particulièrement frappant de cette réorganisation est l'obtention d'un gel chimique à partir d'un mélange stœchiométrique de composés *a priori* difonctionnels : diacides et diépoxydes.

Ce gel chimique présente, comme les réseaux précédents, des propriétés viscoélastiques, qui peuvent être sondées par rhéologie.

De manière surprenante, le comportement viscoélastique de ce réseau est un véritable « cas d'école ». Aux temps longs, il peut être décrit par un modèle de Maxwell. Pour les relaxations aux temps courts, un modèle de Rouse est proposé.

Enfin, la dynamique d'échanges peut être contrôlée, comme dans les chapitres précédents, par la catalyse et la température. Le temps de relaxation (aux temps longs) suit la loi d'Arrhénius, en contradiction avec le cas classique des chaînes linéaires (loi WLF).

I. Une réticulation par réarrangements des liens : A_2+B_2 contre A_2+B_4.....	203
1. Systèmes étudiés	203
2. Réaction époxy-acide : A_2+B_2	203
3. Réarrangements des liaisons par transesterification : $A_2 + B_4$	204
a) <i>Passage du point de gel chimique</i>	204
b) <i>Réarrangements des liens et branchements</i>	205
c) $A_2+B_{2.5}$ ou A_2+B_4 ?.....	207
d) <i>Pourquoi étudier ce système ?</i>	207
II. Étude par relaxation de contrainte	209
1. Une relaxation totale.....	209
2. Des courbes décrites par le modèle de Maxwell	209
3. Loi d'Arrhénius.....	211
III. Spectre mécanique en fréquence	212
1. Comportement viscoélastique linéaire	212
2. Influence de la concentration en catalyseur	214
3. Analyse des temps longs : un modèle de Maxwell	215
4. Analyse des temps courts : un modèle de Rouse ?	216
IV. Comparaison avec des chaînes linéaires.....	217
V. Conclusion.....	218
Partie expérimentale	219
Références	222

I. Une réticulation par réarrangements des liens : A_2+B_2 contre A_2+B_4

1. Systèmes étudiés

Dans ce chapitre, des polycondensats formés à partir de molécules de diépoxyde (DGEBA, DER332) et de diacides carboxyliques (dimère d'acide gras) sont étudiés (Figure 1). Le grade industriel d'acides gras utilisé est le Pripol 1009, contenant quasi-exclusivement des diacides carboxyliques. Comme précédemment, la stoechiométrie époxy/acide utilisée est fixée à 1.

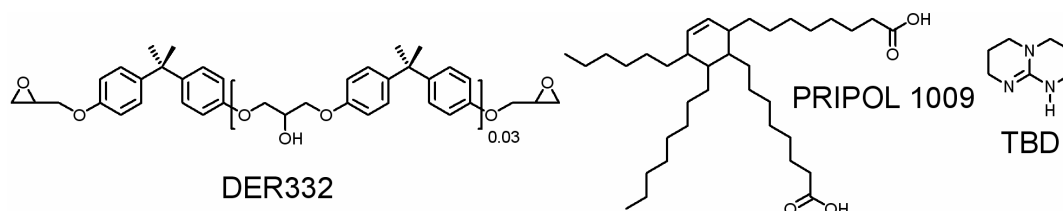


Figure 1. Monomères et catalyseur utilisés pour synthétiser les polymères étudiés dans ce chapitre.

Le 1,5,7-Triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD) est utilisé pour catalyser la réaction d'estérification, ainsi que la réaction de transestérification (voir Chapitre 5). Deux concentrations différentes en catalyseur sont étudiées : 5 et 10mol% (par rapport aux fonctions esters). Dans une première étape, ce catalyseur est solubilisé dans le diacide carboxylique à une température supérieure à sa température de fusion T_f (TBD) = 125°C (~130°C). Dans une seconde étape, le diépoxyde est ajouté au mélange précédent. Les monomères sont immiscibles à température ambiante : il est donc nécessaire de les prémélanger avant réaction à ~100°C jusqu'à obtention d'un liquide transparent (environ 2 minutes).

2. Réaction époxy-acide : A_2+B_2

En ne considérant uniquement que la réaction d'addition-estérification entre diacides (A_2) et diépoxydes (B_2), un polymère linéaire poly(β -hydroxylester) est attendu.

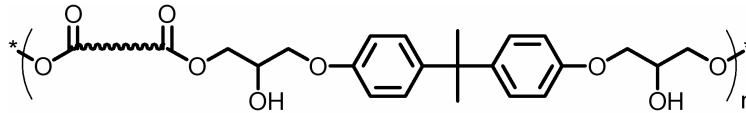


Figure 2. Polymère linéaire obtenu par polyaddition de diacide et de diépoxyde.

La spectroscopie infrarouge permet le suivi de cette réaction. La Figure 3 montre la disparition des pics caractéristiques des monomères initiaux ($\nu_{C=O_{acide}}$ à 1710 cm^{-1} et δ_{COC} à 914 cm^{-1}) et l'apparition du pic caractéristique du polycondensat ($\nu_{C=O_{ester}}$ à 1735 cm^{-1}), obtenu avec 5mol% en catalyseur à 150°C . Cette réaction semble terminée en moins de 10 minutes à 150°C . Notons que la conversion est déjà importante au début du suivi en raison du pré-mélangeage à chaud des monomères.

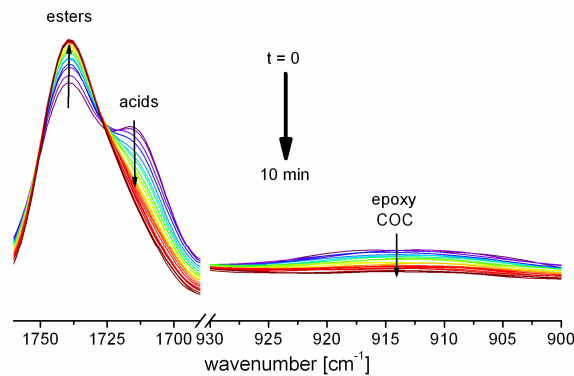


Figure 3. Évolution des pics caractéristiques de l'ester ($\nu_{C=O_{ester}}$ à 1735 cm^{-1}), de l'acide $\nu_{C=O_{acide}}$ à 1710 cm^{-1} et de l'époxy δ_{COC} à 914 cm^{-1} pour un mélange stœchiométrique de DER332 et PRIPOL 1009 catalysé à 5mol% en TBD à 150°C . Les spectres sont réalisés toutes les 30s.

3. Réarrangements des liaisons par transesterification : $A_2 + B_4$

a) Passage du point de gel chimique

Le même mélange a été analysé par rhéologie oscillatoire (1 rad/s, amplitude de 0.5%) à la même température (150°C). La géométrie utilisée est plan-parallèle de diamètre 25mm. La Figure 4 présente l'évolution des modules de conservation G' et de perte G'' au cours du temps.

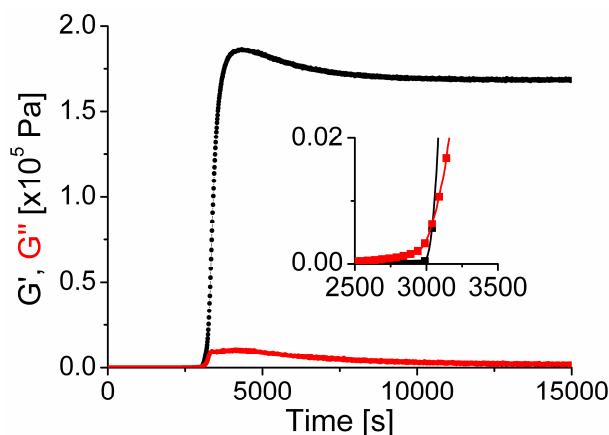


Figure 4. Rhéologie oscillatoire en cisaillement (1rad/s, amplitude 0.5%) : évolution des modules de conservation (G') et de perte (G'') avec le temps pour un mélange stœchiométrique de DER332 et PRIPOL 1009 catalysé à 5mol% en TBD à 150°C. En insert : zoom aux alentours du passage de point de gel.

Aux faibles temps de réaction, G' est inférieur à G'' . Ce comportement est caractéristique d'un liquide, et est celui attendu d'un polymère linéaire. De manière surprenante, G' augmente brusquement au bout d'environ 3000s puis atteint un plateau à environ 175000 Pa. G' est alors environ 10 fois supérieur à G'' : le système semble au-delà du point de gel chimique.

Des expériences d'immersion pendant 2 heures dans le 1,2,4-trichlorobenzène à 150°C confirment l'existence d'une fraction insoluble. Après évaporation du solvant, la fraction insoluble est évaluée à environ 72.5wt%.

b) Réarrangements des liens et branchements

Le passage du point de gel est une conséquence directe du réarrangement des liaisons des β -hydroxylesters par transestérification. En effet, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 2, les réactions d'échange produisent des diols et des diesters. À l'équilibre de la réaction de transestérification, les molécules de diépoxydes ne sont donc plus uniquement de fonctionnalités $i = 2$, mais de fonctionnalité i variant entre 0 et 4 (voir chapitre 2.IV.4). Des branchements sont alors introduits par les molécules de fonctionnalité 3 et 4.

Pour comprendre le passage du point de gel chimique, nous allons suivre un raisonnement statistique simple. Ainsi, dans cette partie, nous allons supposer que la réaction d'addition époxy/acide est totale et que les réactions secondaires, autres que la transestérification peuvent être négligées. De plus, nous négligerons tout effet stérique et considérons donc que toutes les positions des fonctions esters sont équiprobables. Enfin, nous ne regardons pas le détail de la stéréochimie des fonctions.

La molécule de fonctionnalité $i = 0$ n'a aucun isomère de position et est présentée en Figure 5. Il en est de même pour la molécule de fonctionnalité $i = 4$ (non représentée sur la Figure 5). Les molécules de fonctionnalité $i = 1$ (voir Figure 5) et $i = 3$ ont chacune 4 isomères de position différents. Enfin, il existe 6 espèces différentes de fonctionnalité 2. Le nombre d'isomères de position pour chaque fonctionnalité est indiqué dans le Tableau 1.

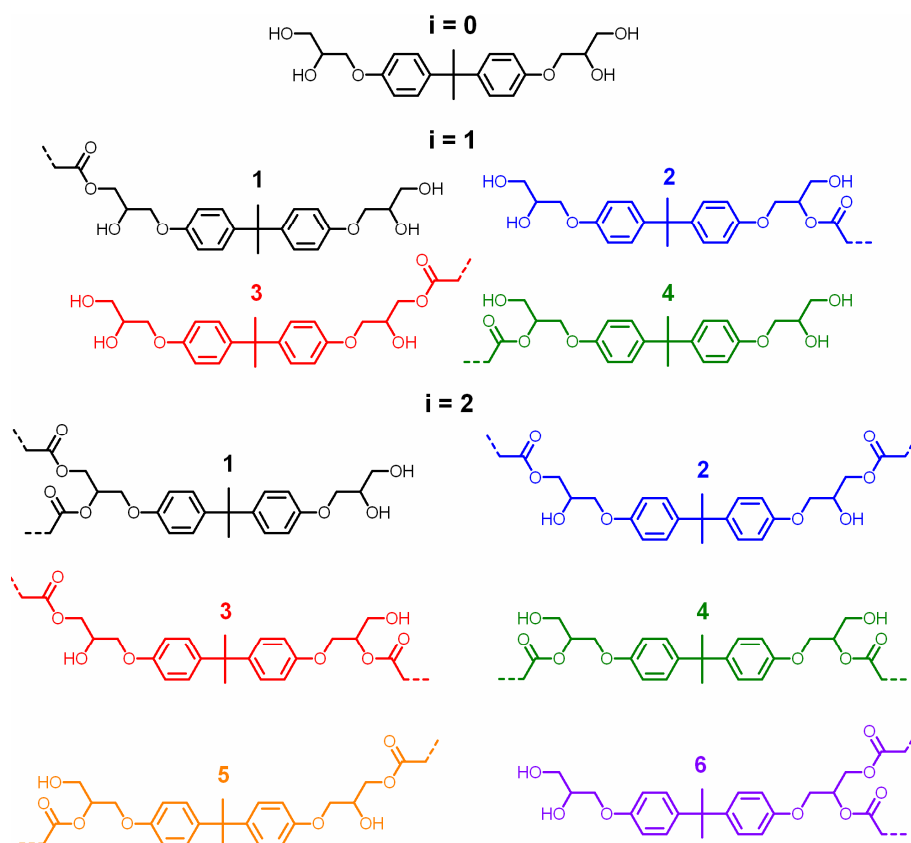


Figure 5. Représentations des différents isomères de position des molécules de fonctionnalité $i=0$, $i=1$ ou $i=2$. Les isomères des molécules $i=3$ et $i=4$ ne sont pas représentés. Il y a donc 16 espèces différentes à l'équilibre. Ces isomères de position sont supposés équiprobables à l'équilibre de transestérification.

Fonctionnalité i	Nombre d'isomères de position	Probabilité n_i
0	1	1/16
1	4	4/16
2	6	6/16
3	4	4/16
4	1	1/16

Tableau 1. Nombre d'isomères et probabilité n_i pour chaque fonctionnalité i .

Ainsi, il y a en tout 16 espèces différentes dans le système. Lorsque l'on est à l'équilibre de transestérification, ces 16 espèces deviennent équiprobables. La probabilité pour chaque fonctionnalité est également indiquée dans le Tableau 1. La fonctionnalité moyenne des molécules peut alors être déterminée par la formule :

$$\overline{f_B} = \frac{\sum_{i=0}^4 n_i \cdot i^2}{\sum_{i=0}^4 n_i \cdot i} = 2.5$$

En présence de réactions d'échange, et en supposant que toutes les positions des liaisons esters sont équiprobables, on passe ainsi d'un système stœchiométrique A_2+B_2 à un système stœchiométrique (théorique) $A_2+B_{2.5}$. Dans un tel système, le passage du point de gel est possible, puisque $f_B > 1$.¹

Une étude statistique plus poussée, basée sur la théorie du branchement, confirme également le passage du point de gel dans un système diacide-diépoxyde susceptible de se réorganiser.² D'autre part, la fraction de sol estimée dans cette étude est proche de 25%, ce qui confirme nos expériences.

c) $A_2+B_{2.5}$ ou A_2+B_4 ?

Précisons qu'un système $A_2+B_{2.5}$, avec $r = 1$, est exactement identique, du point de vue du passage du point de gel, à un système A_2+B_4 , avec $r = 1/2$, où B correspondrait alors aux fonctions hydroxyles (voir chapitre 2.IV.4). Ainsi $A_2+B_{2.5}$ ($r=1$) et A_2+B_4 ($r=1/2$) sont deux visions identiques du même système : la première est plus physique et permet de comprendre le passage du point de gel, la seconde décrit mieux la chimie du système.

d) Pourquoi étudier ce système ?

D'un point de vue conceptuel, dans un tel système, les points de réticulation sont eux-mêmes constitués des liens échangeables. De plus, la réticulation étant une conséquence directe des réaction de transestérification, nous sommes assurés de sonder les fluctuations autour de la topologie d'équilibre du système.

D'un point de vue purement pratique, ce système est particulièrement intéressant car son faible module (dû à la faible densité de réticulation) est compatible avec une réticulation *in situ* dans un rhéomètre. Ainsi, le contact entre les géométries et l'échantillon est parfait et une analyse quantitative des propriétés rhéologiques est possible. Enfin, le système est proche du point de gel et contient de nombreux défauts de réseau. La dynamique d'échanges est ainsi assez rapide.

Tout comme les réseaux époxy-acides décrits dans les chapitre précédents, ce gel chimique est capable de couler par réarrangements topologiques (Figure 6).

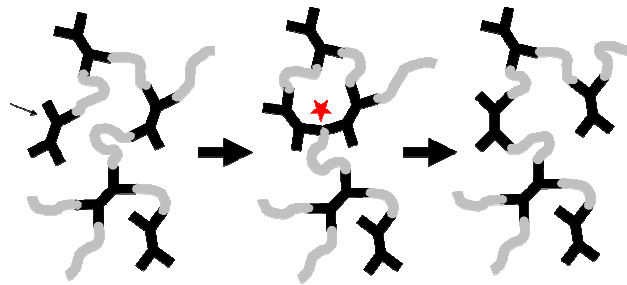


Figure 6. À l'équilibre de transestérification les molécules de DGEBA peuvent être libres (fonctionnalité 0), être pendantes, i.e. attachée par uniquement une liaison (fonctionnalité 1), former des ponts en étant attachées par deux liaisons (fonctionnalité 2), ou former des points de réticulation (fonctionnalités 3 et 4). Le schéma représente un échange $\textcircled{3} + \textcircled{1} \rightarrow \textcircled{2} + \textcircled{2}$, dans lequel une chaîne pendante et un point de réticulation se transforme en deux ponts. L'état de transition tétraédrique est représenté.

Les propriétés d'écoulement ainsi que l'effet de différents paramètres (température, quantité de catalyseur) ont été étudiés par rhéologie, les résultats en sont rapportés ci-après. Les réseaux obtenus à partir de deux concentrations en catalyseur différentes, 5 et 10mol%, sont réticulés *in situ* dans le rhéomètre en géométrie plan-parallèle 25mm à 150°C. Après chaque changement de température, la température est maintenue constante pendant 20 minutes, afin d'assurer l'équilibre thermique du système. Comme nous le verrons par la suite, cette durée est supérieure au temps de relaxation mesurée, ce qui permet d'assurer l'équilibre topologique du système à chaque température.

II. Étude par relaxation de contrainte

1. Une relaxation totale

Dans un premier temps, des expériences de relaxation de contraintes ont été menées à différentes températures sur l'échantillon contenant 5mol% de catalyseur.

À une température donnée, une déformation constante $\gamma_0 = 1\%$ (domaine linéaire) est appliquée au matériau. La contrainte $\sigma(t)$ (ou le module de relaxation $G(t) = \sigma(t)/\gamma_0$) est alors suivie au cours du temps jusqu'à relaxation totale des contraintes.

Immédiatement, le matériau répond élastiquement avec l'apparition d'une contrainte initiale qui suit la loi de Hooke selon $\sigma_0 = G_0/\gamma_0$, avec G_0 le module élastique en cisaillement du matériau (en Pa). La courbe de relaxation de contrainte obtenue à 150°C pour l'échantillon catalysé à 5mol% est présentée en Figure 7. Le module de relaxation initial G_0 est environ égal à 175000 Pa, en bon accord avec le module G' déterminé au plateau sur la courbe de réticulation présentée en Figure 4.

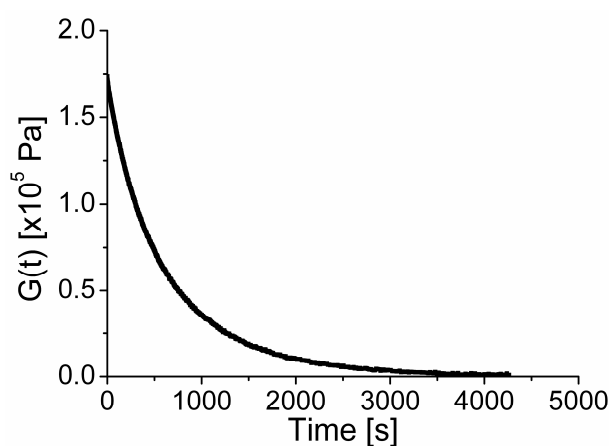


Figure 7. Expérience de relaxation de contrainte ($\gamma_0 = 1\%$) à 150°C pour un échantillon synthétisé à partir de diacide et diépoxyde, catalysé à 5mol% TBD. Le module de relaxation est représenté en fonction du temps (en échelle linéaire).

2. Des courbes décrites par le modèle de Maxwell

Les courbes de relaxation obtenues à différentes températures pour l'échantillon catalysé à 5mol% sont montrées sur la Figure 8.A. Le module de relaxation $G(t)$ y a été normalisé par sa valeur initiale G_0 (rapportée dans le Tableau 2), pour une meilleure comparaison entre les courbes. La relaxation de contrainte est d'autant plus rapide que la

température est haute. Ces résultats sont en accord avec les observations faites aux chapitres précédents.

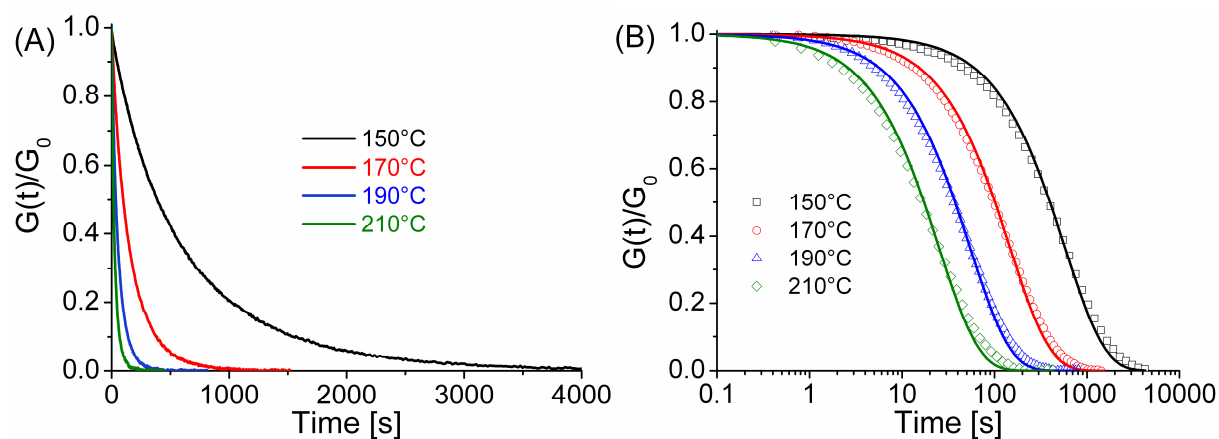


Figure 8. (A) Courbes de relaxation de contrainte normalisées à G_0 à différentes températures pour un échantillon catalysé à 5mol% TBD. Le temps est en échelle linéaire. (B) Expériences identiques mais le temps est ici en échelle logarithmique. Seulement 1 point sur 30 est représenté afin de clarifier la figure. La ligne continue représente le modèle de Maxwell $G(t)/G_0 = \exp(-t/\tau)$ utilisé pour décrire les courbes.

Ces courbes peuvent être modélisées par un modèle de Maxwell : $\frac{G(t)}{G_0} = e^{-t/\tau}$ (Figure

8.B). Les valeurs de temps caractéristiques mesurées, ainsi que les viscosités calculées selon $\eta = G_0 \cdot \tau$, sont rapportées dans le Tableau 2.

Temperature [°C]	G_0 [x10 ⁵ Pa]	τ_{SR} [s]	Viscosity [Pa.s]
150	1.73	573.4	9.92×10^7
170	2.19	146.0	3.20×10^7
190	2.27	54.0	1.23×10^7
210	2.42	24.9	6.03×10^6

Tableau 2. Modules initiaux, temps de relaxation et viscosité calculée ($\eta = G_0 \cdot \tau$), déterminés par le modèle de Maxwell pour les système catalysé à 5mol% en TBD.

3. Loi d'Arrhénius

L'évolution du temps de relaxation avec la température suit la loi d'Arrhénius, $\tau = \exp(Ea/RT)$, comme dans les chapitres précédents (Figure 9). L'énergie d'activation mesurée est environ 90kJ/mol. Ce résultat est assez proche des résultats obtenus dans des réseaux époxy-acides plus denses, avec le même catalyseur (106 kJ/mol, dans le Tableau 3 du chapitre 5).

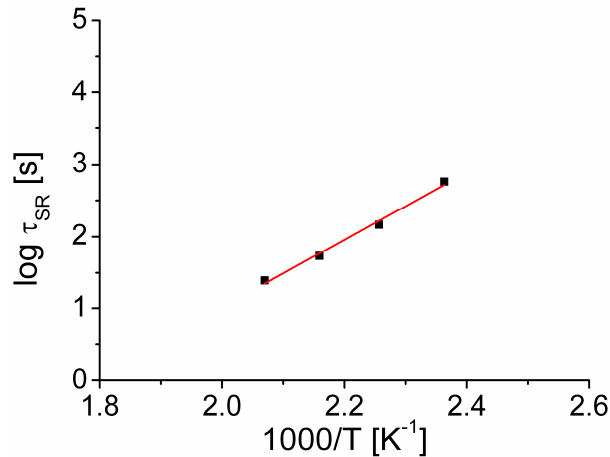


Figure 9. Évolution du logarithme décimal du temps de relaxation avec l'inverse de la température.

Notons que les temps de relaxation mesurés dans ce chapitre sont très inférieurs aux temps mesurés au chapitre 5, avec le même catalyseur (Partie III). Ce résultat s'explique par le grand nombre de défauts présents dans le système, ainsi que la plus faible densité de réticulation. En effet, la mobilité est ici plus grande, ce qui permet plus facilement les réactions d'échange (voir aussi Chapitre 5. Partie V, T_g~3°C d'après DSC).

III. Spectre mécanique en fréquence

Des expériences de balayages en fréquence ont été menées à différentes températures sur les matériaux obtenus à deux concentrations différentes : 5 et 10mol%. Ces expériences sont particulièrement intéressantes puisqu'elles permettent de sonder les propriétés viscoélastiques des matériaux aux temps longs, mais également aux temps courts. Cette étude va maintenant être présentée. Dans nos expériences, l'échantillon est soumis à une déformation oscillatoire (amplitude $\gamma_0=0.5\%$) et la fréquence angulaire varie de 6.10^2 rad/s à 2.10^{-3} rad/s. Les propriétés mécaniques du matériau (modules de perte G' et de conservation G'') sont ainsi sondés sur une échelle de temps allant de ~ 1.7 ms à 500 s.

1. Comportement viscoélastique linéaire

Dans un premier temps, les expériences sont effectuées sur l'échantillon catalysé à 5mol%.

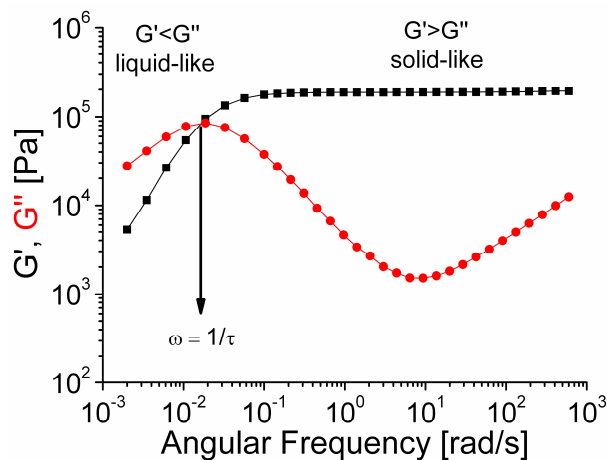


Figure 10. Spectre mécanique d'un réseau « A_2B_2 » catalysé à 5mol%TBD à 190°C. L'amplitude utilisée est $\gamma_0=0.5\%$.

L'étude d'une courbe caractéristique (Figure 10.A, obtenue à 190°C) permet de distinguer deux domaines. À haute fréquence (temps courts), G' est constant et est supérieur à G'' ; le matériau répond comme un solide. À basse fréquence (temps longs), le comportement est caractéristique de celui d'un liquide : G' est alors inférieur à G'' . Le croisement des deux courbes donne le temps de relaxation du matériau ($\tau = 1/\omega$), i.e. le temps qui caractérise le passage d'un comportement solide à celui d'un liquide. Comme nous le verrons par la suite,

ces courbes peuvent être décrites par un modèle de Maxwell dans lequel le régime à basse fréquence s'apparente au régime terminal.³ De plus, le croisement des deux courbes donne une bonne estimation du temps terminal.

L'évolution avec la température est présentée en Figure 11.A. Deux observations sont à noter. La première observation est que la valeur du plateau de G' à haute fréquence ne varie que peu avec la température. Ceci est cohérent avec le fait que le phénomène de relaxation est attribué à des réactions d'échange, et non par un équilibre de liens réversibles (voir chapitre 1). En réalité, ce module élastique augmente légèrement avec la température, comme attendu pour un élastomère.⁴

La seconde observation est que le croisement des deux courbes est déplacé vers les hautes fréquences avec la température. Ceci est cohérent avec le fait que le temps d'échange diminue avec la température.

De manière générale, les propriétés viscoélastiques aux temps longs déterminées en rhéologie statique (relaxation de contrainte) ou oscillatoire (balayages en fréquence) sont équivalentes.³ Ceci est visible sur la Figure 11.B, qui rapporte les temps de relaxation, mesurés par des expériences de relaxation de contrainte ou par le croisement des courbes de G' et G'' , à différentes températures.

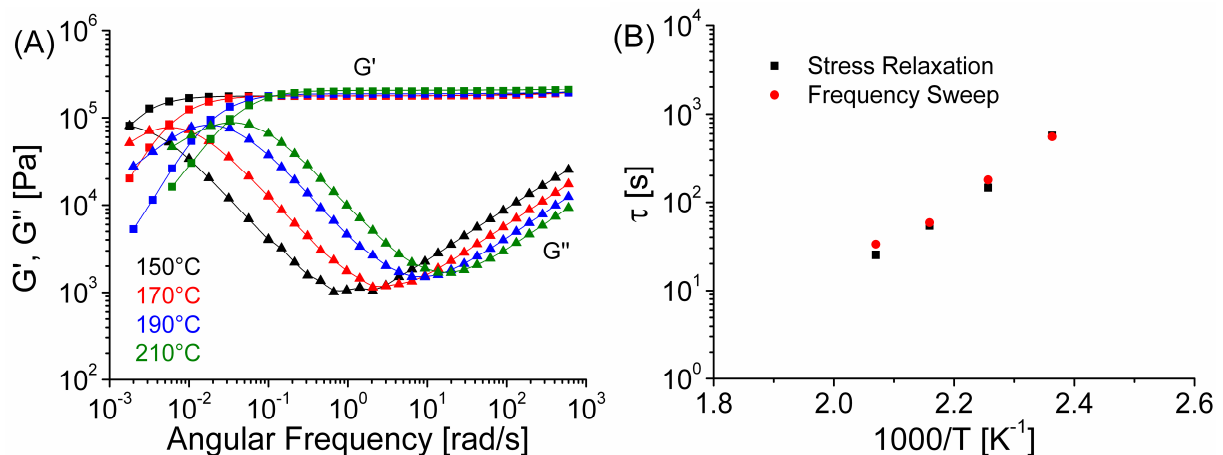


Figure 11. (A) Spectres mécaniques d'un réseau « A_2B_2 » catalysé à 5mol%TBD à différentes températures. **(B)** Temps de relaxation déterminés en statique ou oscillatoire à différentes températures pour l'échantillon catalysé à 5mol%.

Dans la suite de l'étude, les courbes sont normalisés par la valeur G_s , déterminée au plateau de G' à la fréquence pour laquelle G'' est au minimum.

2. Influence de la concentration en catalyseur

Les mêmes expériences sont reproduites sur le matériau catalysé à 10mol%. Les courbes normalisées présentent les deux régimes et le croisement identifiés précédemment (Figure 12.A). Les droites d'Arrhénius (Figure 12.B) confirment que le temps de relaxation est plus court lorsque la concentration en catalyseur augmente, mais que l'énergie d'activation reste inchangée (Chapitre 5).

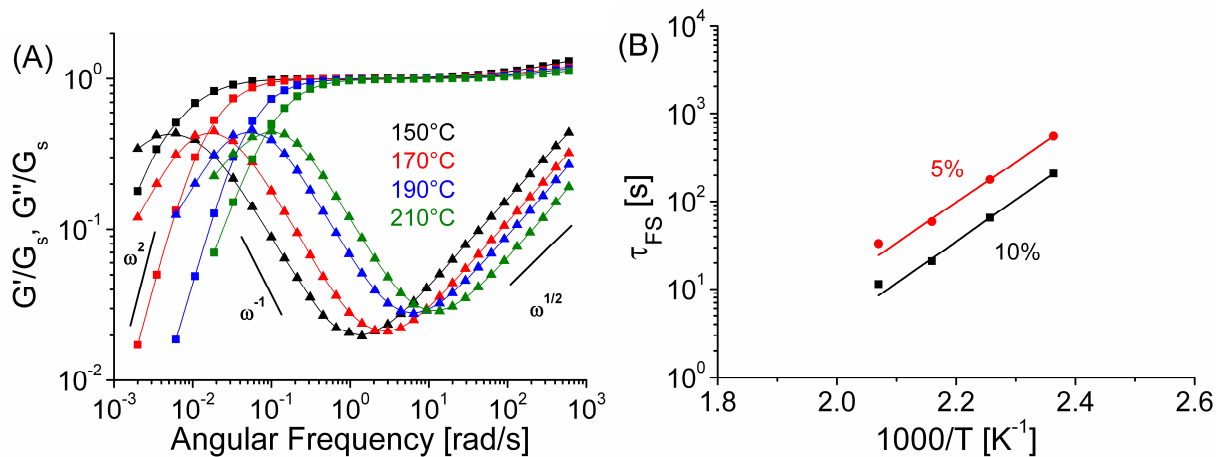


Figure 12. (A) Spectres mécaniques normalisés d'un réseau « A_2B_2 » catalysé à 10mol% TBD à différentes températures. **(B)** Évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour 5 et 10mol% de catalyseur.

Comme on le voit sur la figure 12.A, les comportements viscoélastiques montrent aux temps courts une pente caractéristique $G'' \sim \omega^{1/2}$ et aux temps longs les caractéristiques d'un régime terminal que nous allons maintenant analyser.

3. Analyse des temps longs : un modèle de Maxwell

Une courbe maîtresse peut être obtenue en utilisant comme facteur de glissement le temps de relaxation déterminé au croisement de G' et de G'' (voir Figure 13, pour les résultats obtenus pour le matériau catalysé à 5mol%).

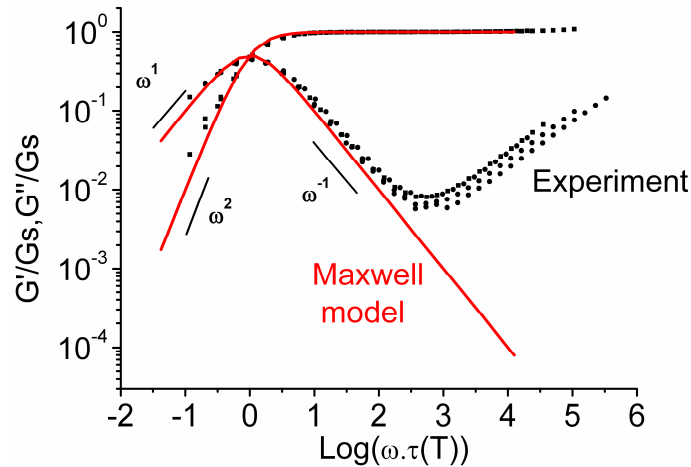


Figure 13. Courbe maîtresse pour le matériau catalysé à 5mol% TBD. G'/G_s et G''/G_s sont tracés en fonction de $(\omega\tau)$.

Notons que la superposition temps-température est en effet correcte à basse fréquence, mais ne fonctionne pas à haute fréquence pour le module de perte G'' . Cela signifie que le comportement aux temps courts pour G'' n'a pas la même dépendance en température qu'aux temps longs. En d'autres termes, il n'est pas lié aux réactions d'échanges thermo-activées, responsables du comportement viscoélastique à basse fréquence.

La courbe maîtresse peut être bien décrite par un modèle de Maxwell en régime oscillatoire : $G' = \frac{(\omega\tau)^2}{1 + (\omega\tau)^2}$ et $G'' = \frac{(\omega\tau)}{1 + (\omega\tau)^2}$, qui donnent les pentes caractéristiques du régime terminal $G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega^1$ pour $\omega\tau \ll 1$; $G' \sim \omega^0$ et $G'' \sim \omega^{-1}$ pour $\omega\tau \gg 1$.⁵

4. Analyse des temps courts : un modèle de Rouse ?

Aux temps courts, un autre comportement est observé. Le module de perte G'' semble en effet varier selon $\omega^{1/2}$. Les temps associés étant courts, un processus de relaxation locale est donc à l'origine de ce comportement. Ce comportement rappelle la loi de puissance observée dans le cas de relaxation selon le modèle de Rouse, qui traduit la relaxation locale par diffusion brownienne de chaînes courtes de polymère.^{3,5-8} Dans notre cas, ces relaxations rapides pourraient être les relaxations de chaînes entre points de réticulation ou des chaînes de la fraction soluble (fonctionnalités 0, 1 et 2).

Cependant, dans le cadre du modèle de Rouse, le module élastique G' évolue aussi selon $\omega^{1/2}$ aux temps courts. Ce comportement n'est pas observé dans notre gamme de fréquence mais pourrait éventuellement être présent à plus hautes fréquences, i.e. pour des temps encore plus courts, inaccessibles par la technique de rhéologie.

Afin d'observer ces temps courts, il est possible d'utiliser le principe d'équivalence temps-température et d'abaisser la température de l'expérience. La Figure 13 représente les spectres mécaniques obtenus pour l'échantillon catalysé à 10% à 170°C et à 70°C. On observe alors que les deux modules varient selon $\omega^{1/2}$, ce qui semble confirmer l'hypothèse du modèle.

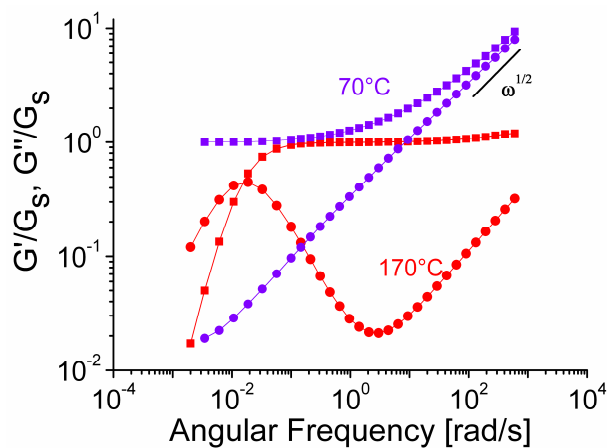


Figure 14. Spectres mécaniques normalisés d'un réseau « A_2B_2 » catalysé à 10mol%TBD à 70 et 170°C.

IV. Comparaison avec des chaînes linéaires

Pour comparer aux résultats précédents, des chaînes polyesters linéaires ont été synthétisées. Afin d'éviter toute réaction de réarrangements, ces chaînes sont préparées par polycondensation à partir de diols (le bisphénol A éthoxylé, Figure 15, 1 équivalent en fonctions hydroxyles), et de diacides (Pripol 1009, Figure 1, 0.9 équivalent en fonctions acides). La taille des chaînes est limitée par la présence de monoacide carboxylique : l'acide oléique (0.1 équivalent en fonctions acides). La synthèse produit un liquide visqueux de T_g (mesurée par DSC) environ -37°C .

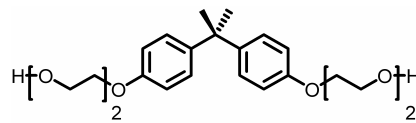


Figure 15. Diol utilisé dans la synthèse des chaînes linéaires.

L'analyse dynamique par rhéologie en régime oscillatoire a été effectuée dans les mêmes conditions que dans la partie IV. La courbe maîtresse obtenue après superposition temps-température (température de référence : 20°C) est présentée en Figure 16.A. Cette courbe est caractéristique de l'écoulement d'un fondu de chaînes courtes, on peut en rendre compte par un modèle de Rouse.^{3,5,7} On reconnaît ainsi le classique régime terminal ($G' \sim \omega^2$ et $G'' \sim \omega^1$) à basse fréquence, ainsi que l'évolution caractéristique en $\omega^{1/2}$ aux temps courts caractéristiques du régime de Rouse.

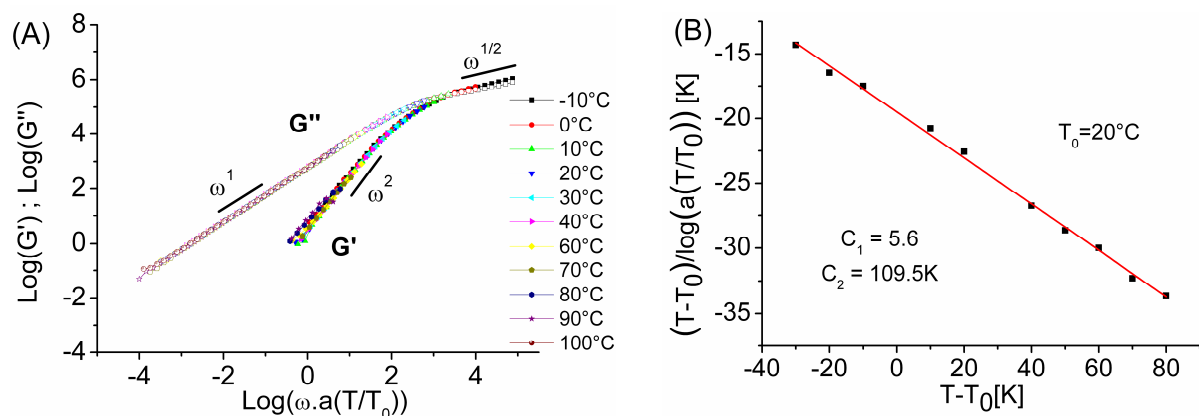


Figure 16. (A) Courbe maîtresse obtenue par superposition temps-température sur des chaînes linéaires, de formule chimique proche du système vitrimère étudié. (B) Les facteurs de glissement suivent une loi WLF.

Ici, la superposition temps-température est valide sur toute la gamme de fréquence et les facteurs de glissement utilisés pour obtenir la courbe maîtresse (Figure 16) suivent non

plus la loi d'Arrhénius, mais bien la loi WLF classique,⁹ $\log a_{T/T_0} = \frac{-C_1(T-T_0)}{C_2+(T-T_0)}$ avec $C_1 = 5.6$ et $C_2 = 109.5K$.

V. Conclusion

Dans ce chapitre, un gel chimique est formé par réaction entre un mélange stœchiométrique de diacide et de diépoxyde. Les réactions de réarrangements, possibles en présence d'un catalyseur spécifique à la transestérification, expliquent le passage du point de gel chimique et la présence d'une importante fraction soluble. Ce gel chimique est un vitrimère et peut couler par réarrangements topologiques sans modification du nombre de liaisons. Aux temps longs, ce système est quasi-maxwellien, ce qui signifie qu'il peut être assez bien décrit par un unique temps de relaxation, qui peut être associé dans notre cas au temps d'échange. Très peu de systèmes réels se comportent de façon aussi simple. Dans la littérature, on parle souvent des systèmes de micelles géantes comme systèmes qui se rapprochent le plus de l'idéalité du modèle de Maxwell.¹⁰⁻¹²

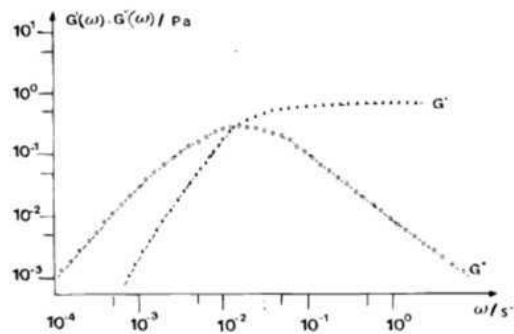


Figure 17. Spectre viscoélastique d'un système de micelles géantes enchevêtrées. D'après [10].

L'analyse de la relaxation aux temps courts est attribué à des relaxations de type Rouse de chaînes courtes (de la fraction soluble, ou entre points de réticulation).

D'un point de vue pratique, la présence de fraction soluble ou de chaînes pendantes pourrait être utilisée pour obtenir une bonne adhésion, et donc un bon contact, de deux parties endommagées, sans avoir recours à une grande compression.¹³ L'assemblage ainsi obtenu pourrait être réparé totalement par réorganisation des liaisons à l'interface à haute température.

Partie expérimentale

1. Matériel

Le Pripol 1009 a été fourni par Croda. La triazobicyclodécène (TBD), la DER332, l'acide oléique ainsi que l'éthoxylate de bisphénol A sont des produits fournis par Sigma Aldrich. Tous les produits ont été utilisés sans purification additionnelle.

2. Synthèse

a) Réseaux

Dans une première étape, le Pripol 1009 ($M_w=285\text{g/mol}_{\text{COOH}}$) et le triazobicyclodécène ($M_w=139.2\text{g/mol}_{\text{COOH}}$) sont mélangés à 120°C jusqu'à totale dissolution du catalyseur. Ce mélange est ensuite chauffé à 100°C , et la DER332 ($M_w=174\text{g/mol}_{\text{epoxy}}$) est ajoutée sous agitation jusqu'à l'obtention d'une solution translucide. Ce mélange est ensuite stocké à 4°C (réfrigérateur) afin d'éviter toute réaction avant mise en rhéomètre. Les masses utilisées sont rapportées dans le Tableau 3.

Catalyst concentration	PRIPOL1009 g/ mmol _{COOH}	TBD g/ mmol	DER332 g/ mmol _{epoxy}
5mol%	39.57/ 139	0.98/ 7	23.93/ 138
10mol%	5.21/ 18.3	0.99/7.1	3.24/ 18.6

Tableau 3. Masses utilisées pour la synthèse de réseaux.

b) Chaînes linéaires

Dans un réacteur de 500mL, 47.14g de Pripol 1009 (165mmol), 45.27g d'éthoxylate de bisphénol A (184mmol, $M_w=246\text{g/mol}_{\text{OH}}$) et 5.06g d'acide oléique (18mmol, $M_w=282.46\text{g/mol}_{\text{OH}}$) ont été introduits. La synthèse a été effectuée pendant 24 heures à 160°C sous flux d'azote ($\sim 160\text{mL/min}$) afin d'évacuer l'eau formée par la polycondensation. La réaction est suivie par spectroscopie infrarouge par l'apparition de la bande $\nu_{\text{C=Oester}}$ à 1735cm^{-1} et la disparition de la bande $\nu_{\text{C=Oacide}}$ à 1715cm^{-1} .

3. Rhéologie

Les expériences de rhéologie ont été réalisées sur un rhéomètre Anton Paar MCR501 en géométrie (jetable) plan parallèle de diamètre 25mm.

a) Réticulation

Dans un premier temps, le mélange réactionnel (froid) est placé sous la géométrie préchauffée à $T=150^{\circ}\text{C}$. L'entrefer est fixé à 1mm. L'évolution des modules G' et G'' est suivie avec le temps sous oscillation périodique ($\gamma =0.5\%$, $\omega =1 \text{ rad.s}^{-1}$), avec un point de mesure effectué toutes les 10s. Cette étape est poursuivie au moins 12 heures jusqu'à stabilisation des modules G' et G'' .

b) Changement de température

À chaque changement de température, les modules de G' et G'' sont observés pendant 1000s sous oscillation périodique ($\gamma =0.5\%$, $\omega =1 \text{ rad.s}^{-1}$) afin de vérifier qu'un état d'équilibre a bien été atteint.

c) Expériences

Les expériences de relaxation de contrainte sont effectuée avec un déplacement constant de 1%. Les expériences de balayages en fréquence sont réalisés en régime oscillatoire avec une amplitude de 0.5% et une fréquence angulaire dans la gamme $2.10^{-3} \leq \omega \leq 6.10^2 \text{ rad.s}^{-1}$.

d) Superpositions temps-température

Les facteurs de glissement nécessaires aux superpositions temps-température ont été réalisées à l'aide des temps de croisement dans le cas des réseaux et de la viscosité complexe extrapolée à $\omega \rightarrow 0 \text{ rad/s}$ dans le cas des chaînes linéaires.

4. Infrarouge

Le suivi infrarouge de la réaction a été effectuée de manière similaire dans les chapitres précédents (voir Chapitre 3 et 4).

5. Gonflement

Un échantillon, de forme parallépipédique et de dimensions et masse connues, est placé avec du trichlorobenzène (~10mL) dans un tube à essai. Le tube est chauffé à 150°C à l'aide d'un bain d'huile. Après 2 heures, l'échantillon est retiré et ses dimensions et sa masse sont déterminées. L'échantillon est ensuite immergé pendant 24 heures dans du chloroforme (afin d'échanger le trichlorobenzène, peu volatil) et est séché pendant 24h à 65°C sous cloche à vide. Après séchage, la masse m_{dry} obtenue est de 51.6mg. Ainsi $\% \text{ gel} = m_{\text{dry}}/m_0 = 51.6/71.2 = 72.5\text{wt}\%$. Les dimensions et masses sont rapportés dans le Tableau 4.

	Mass m [mg]	Length l [mm]	Width w [mm]	Thickness t [mm]
t_0	71.2	10.93	4.06	1.37
t_0+2h	659.7 (=9.26 m_0)	20.33 (=1.86 l_0)	7.43 (=1.83 w_0)	2.72 (=1.98 t_0)

Tableau 4. Masses et dimensions avant et après gonflement dans le 1,2,4-trichlorobenzène pendant 2h à 150°C.

Références

- (1) Flory, P. J. *Polymer Chemistry*; Cornell University Press, 1953.
- (2) Dusek, K.; Matejka, L. In *Rubber-Modified Thermoset Resins*; Advances in Chemistry; American Chemical Society, 1984; Vol. 208, pp. 15–26.
- (3) Ferry, J. D. *Viscoelastic Properties of Polymers*; John Wiley & Sons, 1980.
- (4) Ward, I. M.; Sweeney, J. *An Introduction to the Mechanical Properties of Solid Polymers*; Wiley, 2004.
- (5) Graessley, W. W. *Polymeric Liquids & Networks: Structure and Properties*; Taylor & Francis, 2004.
- (6) Rouse, P. E. *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1272–1280.
- (7) Doi, M.; Edwards, S. F. *The Theory of Polymer Dynamics*; Oxford University Press, 1988.
- (8) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press, 2003.
- (9) Williams, M.; Landel, R.; Ferry, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 3701–3707.
- (10) Rehage, H.; Hoffmann, H. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 4712–4719.
- (11) Cates, M. E.; Fielding, S. M. *Adv. Phys.* **2006**, *55*, 799–879.
- (12) Zana, R.; Kaler, E. W. *Giant Micelles: Properties And Applications*; CRC Press, 2007.
- (13) Yamaguchi, M.; Ono, S.; Terano, M. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 1396–1399.

CHAPITRE 7

Polyamides supramoléculaires à haute fluidité en fondu

Pour avoir des propriétés mécaniques probantes, les polymères semi-cristallins doivent être de masse moléculaire élevée. En conséquence, la viscosité en fondu est elle aussi élevée, ce qui peut être un inconvénient au moment de la mise en œuvre. Dans ce chapitre, nous allons décrire des chaînes polyamides de faible masse molaires fonctionnalisées aux deux bouts par des motifs cristallisables pouvant s'associer par liaisons hydrogène. Les matériaux se comportent comme des réseaux physiques, réticulés par les cristallites et ont des propriétés mécaniques approchant celles de certains thermoplastiques usuels. La réversibilité du réseau physique passant d'un état liquide très fluide à l'état solide élastique pourrait être très intéressante pour des applications industrielles, notamment dans le domaine des composites.

I. Introduction.....	227
1. Copolymères à bloc cristallisables	228
2. Polymères supramoléculaires par liaisons hydrogène	229
3. Motifs auto-associatifs aminoéthylimidazolidone (UDETA)	232
II. Synthèse de triblocs dur-mou-dur par polycondensation	235
1. Motifs associatifs polaires cristallisables	235
2. Une chaîne centrale flexible, apolaire et non cristallisable	236
3. Polycondensation en présence de molécules monofonctionnelles : oligomères téléchéliques associatifs.	237
4. Différentes tailles de chaîne.....	238
5. Distribution des tailles.....	239
III. Propriétés thermiques des matériaux	241
1. Influence de la taille de la chaîne C_m	241
2. Influence de la taille des chaînes centrales.....	243
3. Influence des liaisons hydrogène.....	244
IV. Des liquides très fluides en fondu	245
1. Des liquides newtoniens de faible viscosité	245
2. Association par liaisons hydrogène en fondu	247
V. Transition solide/liquide, nanoséparation de phase et cristallisation	251
1. Un solide à température ambiante	252
a) <i>Un polymère semi-cristallin : étude aux grands q</i>	252
b) <i>Organisation à plus grande distance : étude aux faibles valeurs q</i>	254
c) <i>Quelle structure à température ambiante ?</i>	254
2. Un liquide à 170°C : homogène ou hétérogène ?	255
3. Étude plus approfondie de la structure pour $n = 0$	257
a) <i>Une structure qui évolue avec la température</i>	257
b) <i>Transition solide/liquide</i>	260
c) <i>Vers un modèle moléculaire ? Le cas des lamelles</i>	261
d) <i>Extrapolation aux autres valeurs de n</i>	262

VI. Propriétés mécaniques des matériaux	263
VII. Comment améliorer les performances mécaniques ?	
.....	265
1. Du tribloc au multibloc	265
2. La structure attendue ?	266
a) <i>Un liquide désordonné à haute température.....</i>	<i>267</i>
b) <i>Transition ordre-désordre au refroidissement.....</i>	<i>267</i>
c) <i>Une phase liquide ordonnée métastable.....</i>	<i>267</i>
d) <i>Phase stable induite par la cristallisation des fragments-C₆.....</i>	<i>268</i>
3. Propriétés mécaniques	268
VIII. Conclusion.....	269
Partie expérimentale	270
Références	274

I. Introduction

De manière générale, les polymères semi-cristallins industriels sont des polymères de grande masse molaire. En effet, les propriétés mécaniques d'un polymère semi-cristallin sont fortement influencées par la taille des chaînes¹⁻³ et les matériaux formés d'oligomères sont réputés très fragiles. Cependant, la viscosité augmente dramatiquement avec la masse molaire, en particulier lorsque les chaînes sont enchevêtrées (Figure 1).⁴

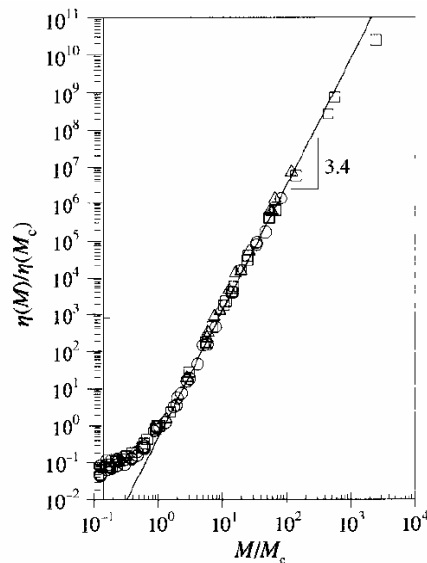


Figure 1. Évolution de la viscosité avec la masse molaire pour des polybutadiènes de masse molaire différentes. La viscosité et la masse sont normalisées aux valeurs au changement de régime : régime non enchevêtré (modèle de Rouse, pente de 1) vers enchevêtré (modèle de reptation, pente de 3.4). D'après [4].

Dans cette partie de la thèse, inspirée par une problématique industrielle, nous avons essayé de répondre à la question : Peut-on obtenir des polymères semi-cristallins ayant à la fois une faible viscosité en fondu et de hautes performances mécaniques ? La grande viscosité des matériaux actuels est en effet un obstacle à certaines applications émergentes, comme par exemple la mise en œuvre de composites à matrice thermoplastique où l'étape d'imprégnation des fibres nécessite une très grande fluidité. Dans cette partie I bibliographique, nous nous concentrons sur deux types de polymères qui, de notre point de vue, constituent des pistes intéressantes : les copolymères à blocs cristallisables et les polymères supramoléculaires par liaison hydrogène. Dans le reste du chapitre, nous décrivons nos expériences et le design de nouveaux polyamides supramoléculaires présentant une haute fluidité en fondu.

1. Copolymères à bloc cristallisables

Les copolymères à blocs tiennent désormais une place importante dans l'industrie des matériaux polymères. En particulier, l'organisation en microphase, par séparation des blocs incompatibles,⁵⁻⁷ leur confèrent des propriétés très intéressantes pour de nombreuses applications.⁸ La possibilité de passer de manière réversible d'un état liquide à un état élastomérique est notamment un avantage considérable qui a déterminé le succès de ces matériaux.⁹ Quoiqu'il en soit, pour obtenir la microséparation de phase, moteur de toutes les propriétés de ces matériaux, il est nécessaire d'employer des masses moléculaires relativement importantes.⁵

Les copolymères à blocs contenant un ou plusieurs blocs cristallisables ont été particulièrement étudiés dans la littérature,¹⁰⁻¹² notamment en raison du fort impact de la cristallisation sur les propriétés mécaniques. L'influence de la séparation de phase, en compétition avec la cristallisation, est désormais relativement bien comprise.¹³

Plusieurs études récentes décrivent l'utilisation de copolymères à blocs segmentés de type ABABA où les blocs B, cristallisables, sont des unités monodisperses de faible masse moléculaire (Figure 2.a).¹⁴⁻²³ Dans cette situation, le bloc monodisperse a tendance à se séparer en microphases de forme bien définie. Ainsi, sur la Figure 2, on voit que les segments s'empilent latéralement et cristallisent sous la forme de rubans avec un très grand facteur d'aspect. Les rubans cristallins jouent alors le rôle de points de réticulation physique mais aussi de charges de renforcement dans les matériaux semi-cristallins obtenus.²²

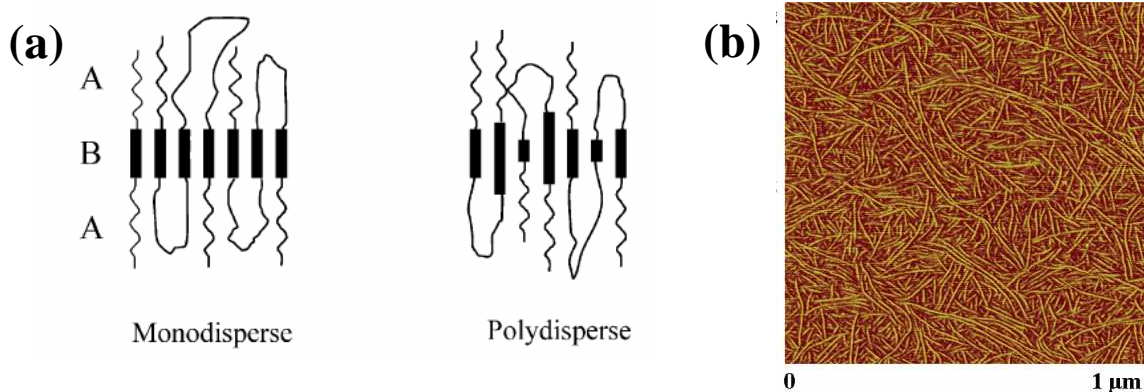


Figure 2. (a) Des copolymères à bloc segmentés contenant des blocs monodisperses peuvent cristalliser, et former des rubans avec un grand facteur d'impact. D'après [22]. (b) Image par microscopie AFM. D'après [15].

Dans ces études, plusieurs blocs cristallisables courts ont été testés, notamment des blocs polyuréthanes, polyamides (diamides, tétra-amides et aramides notamment, voir Figure 3.a), ou poly-urées.²² La température de fusion est d'autant plus grande que la faculté des segments à s'associer par liaisons hydrogène est importante (uréthane < amide < urée, voir Figure 3.b)²² et que le nombre de liaisons hydrogène en parallèle est important.¹⁶ Une faible viscosité n'est cependant pas l'objectif principal de ces études, qui utilisent les segments monodisperses pour obtenir une cristallisation rapide, contrôlée et avec une température de fusion bien définie.

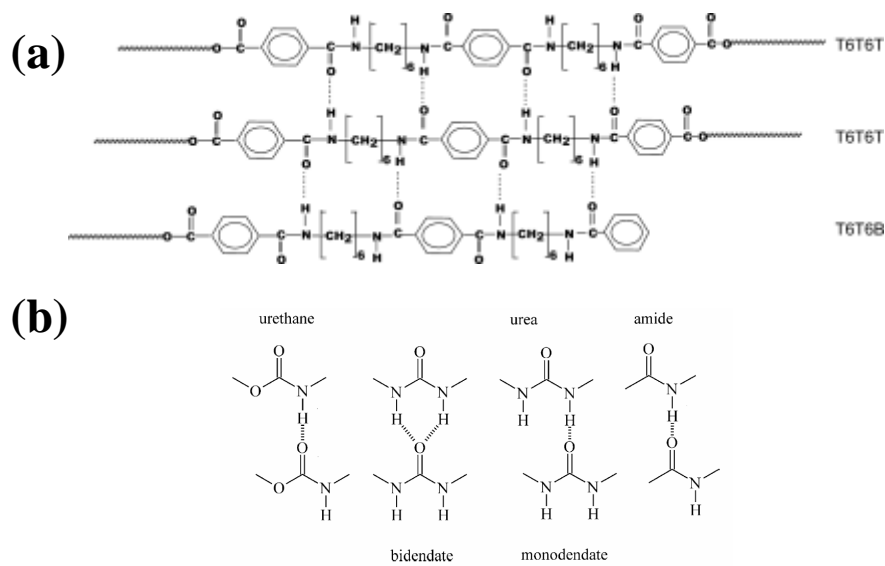


Figure 3. (a) Association par liaisons hydrogène dans des polymères contenant des fragments tétra-aramides. D'après [21]. (b) Association hydrogène dans des fonctions uréthanes, urées, et amides. D'après [22].

2. Polymères supramoléculaires par liaisons hydrogène

Les polymères linéaires supramoléculaires sont des polymères dont les unités de répétition sont unies les unes aux autres par des liaisons non-covalentes directionnelles (Figure 4).^{24–27} Généralement, les unités de répétition sont des oligomères de faibles masses fonctionnalisés par des groupements associatifs.²⁸ De nombreux groupement auto-associatifs par liaisons hydrogène, comme la molécule d'uréidopyrimidinone (UPy) qui peut s'associer avec elle-même par 4 liaisons hydrogène (Figure 4),²⁹ ont été rapportés et greffés sur des polymères téléchéliques.³⁰

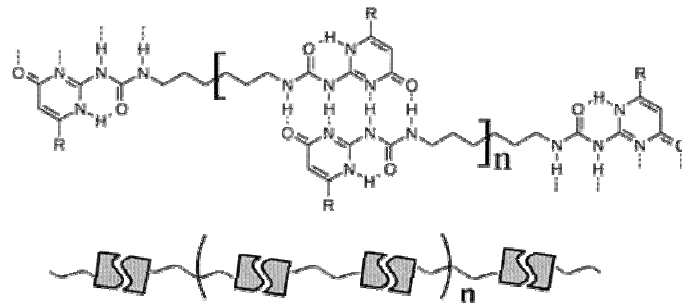


Figure 4. Polymère linéaire supramoléculaire formé par association de liaisons hydrogène du groupement associatif uréidopyrimidinone (UPy). D'après [24].

D'une façon analogue à ce qu'il se passe dans les copolymères segmentés à blocs cristallisables, les motifs auto-associatifs par liaison hydrogène ont une forte tendance à la séparation de phase et à la cristallisation. L'existence de la cristallisation dans les polymères supramoléculaires a été décrite pour des motifs auto-associatifs aussi variés que les acides carboxyliques,³¹ les dérivés d'acide 4-urazoylbenzoïque,^{32,33} l'uréidopyrimidinone (UPy),³⁴⁻⁴¹ les motifs bis-urées,⁴² ainsi que les thymines.⁴³ La cristallisation modifie profondément les propriétés mécaniques des matériaux puisque les cristallites agissent comme points de réticulation physique. Ces polymères supramoléculaires peuvent ainsi être vus comme des triblocs ABA où c'est le bloc A, réduit à un seul monomère qui cristallise. Cependant, contrairement aux copolymères à blocs usuels, les faibles masses des polymères supramoléculaires permettent l'obtention de faibles viscosités, et donc une plus grande facilité de mise en forme.

Dans certains cas, la cristallisation se fait par empilement latéral des motifs.^{36,39-41} Cet empilement est favorisé par des liaisons hydrogène additionnelles provenant de fonctions permettant le greffage du motif en bout de chaînes (uréthanes et urées notamment). La formation de fibres cristallines a pu être observée par microscopie AFM.

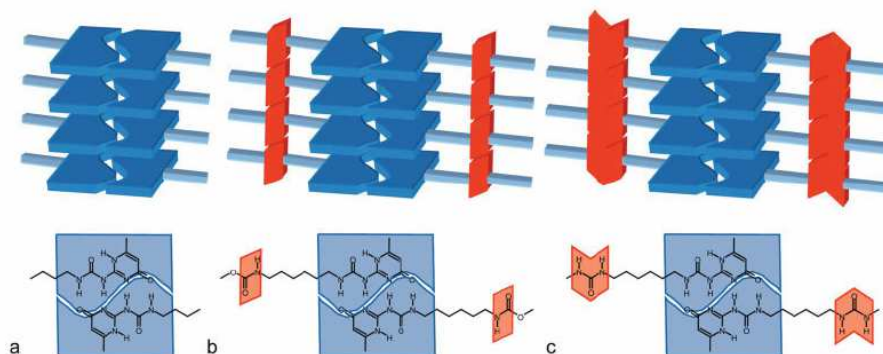


Figure 5. L'empilement et la cristallisation de motifs UPy est favorisée par les liaisons hydrogène directionnelles des fonctions (b) uréthanes et (c) urées. D'après [39].

Cette cristallisation des motifs auto-associatifs est en général non souhaitée dans la conception de polymères supramoléculaires. En effet, la cristallisation bloque le caractère dynamique des liaisons. Aussi, pour obtenir des élastomères supramoléculaires capables de supporter une elongation avant rupture de 600% et de s'auto-réparer à température ambiante, une stratégie particulière a été élaborée au laboratoire pour vaincre cette tendance naturelle à cristalliser. Cette stratégie, qui revient à introduire du désordre dans l'édifice, implique l'emploi d'un mélange d'oligomères porteurs de trois différents types de groupements associatifs: amidoethyl imidazolidone, diamidoethyl urée, diamido tetraethyl triurée (Figure 6).⁴⁴

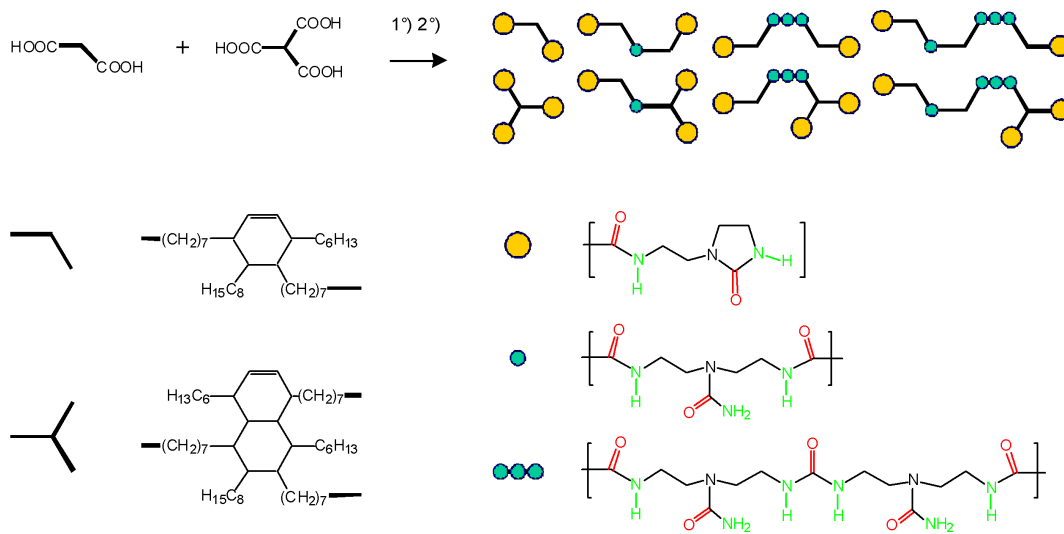


Figure 6. Élastomères supramoléculaires auto-réparants. Un mélange de diacides et de triacides derives d'acides gras est d'abord mis à réagir avec la diéthylène triamine, puis avec de l'urée. Le mélange obtenu est constitué d'oligomères pouvant s'associer par différents motifs associatifs par liaisons hydrogène : ● amidoéthyl imidazolidone, ● diamidoéthyl urée et, ●●● diamido tetraéthyl triurée. Les accepteurs de liaisons H sont en rouge, les donneurs en vert. D'après [44].

L'étude présentée dans ce chapitre est largement apparentée à ce travail sur les élastomères mais notre objectif est différent. En effet, si cette très forte interaction entre molécules nous intéresse, nous ne recherchons pas le caractère dynamique à température ambiante. Au contraire, nous souhaitons maintenir le système associé dans la gamme de température la plus large possible et au dessus de cette température, rompre totalement l'édifice. Pour y parvenir, la cristallisation est certainement le moyen de choix à condition de pouvoir porter le point de fusion dans la gamme de température souhaitée.

De cette stratégie, nous pouvons retenir plusieurs choses : i) la chimie de polycondensation qui permet d'obtenir à grande échelle des oligomères dont la distribution est

parfaitement prédictible, ii) les dérivés d'acides gras déjà rencontrés aux autres chapitres, qui sont industriels et dont nous attendons de bonnes propriétés d'élongation avant rupture (en revanche comme nous ne souhaitons pas réticuler, nous sélectionnerons un grade contenant peu de triacide) et iii) les groupements associatifs, qui ont fait leurs preuves et que nous savons élaborer à l'échelle industrielle. En revanche, notre objectif étant de favoriser et non défavoriser la cristallisation, nous ne retiendrons que le premier de ceux-ci : l' amidoéthyl imidazolidone qui va être la base de notre travail d'optimisation.

3. Motifs auto-associatifs aminoéthylimidazolidone (UDETA)

Les motifs associatifs utilisés dans cette étude sont donc de type aminoéthyl-imidazolidone (Figure 6). Cette fonction est obtenue commodément à partir de la molécule de 2-aminoéthyl-2-imidazolidone (UDETA, voir Figure 7), récemment mise au point au laboratoire⁴⁵⁻⁴⁹ et produite par Arkema à l'échelle industrielle. Les études spectroscopiques montrent que les dérivés d'UDETA peuvent s'auto-associer par deux liaisons hydrogène en parallèle par la fonction imidazolidone (constante de dimérisation : 150 L/mol dans le CCl₄, Figure 7).⁴⁵

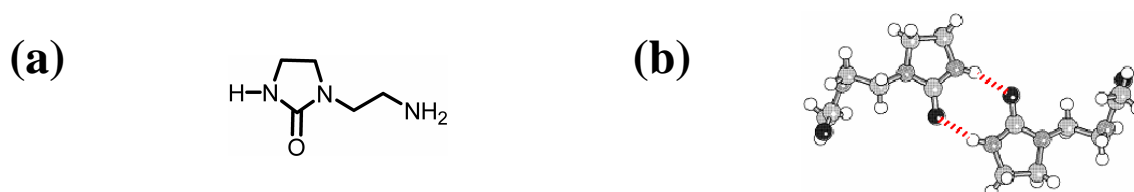


Figure 7. (a) Représentation chimique de la molécule d'UDETA (b) Représentation de la liaison hydrogène entre deux fonctions imidazolidones obtenu à partir de la structure cristalline connue d'un dérivé de UDETA (noir : N, blanc : H, gris : C) .

La molécule d'UDETA peut être facilement greffée grâce à la fonction amine primaire terminale, elle est d'ailleurs employée⁴⁷ dans la technique de synthèse industrielle de élastomère auto-réparant précédemment mentionné.⁴⁴

Lorsque cette molécule est greffée par condensation sur des dérivés d'acide gras en C₁₈ (Figure 8.a), un polymère semi-cristallin est obtenu.^{44,50}. Seuls les motifs amidoéthyl imidazolidone cristallisent et une structure lamellaire en bicouche est observée (Figure 8.b).

Ce genre de matériau possède des propriétés mécaniques encourageantes à température ambiante (Figure 8.c). Cependant, la température de fusion, déterminée par analyse calorimétrique (DSC), reste limitée à environ 83°C, ce qui reste faible pour de nombreuses applications.

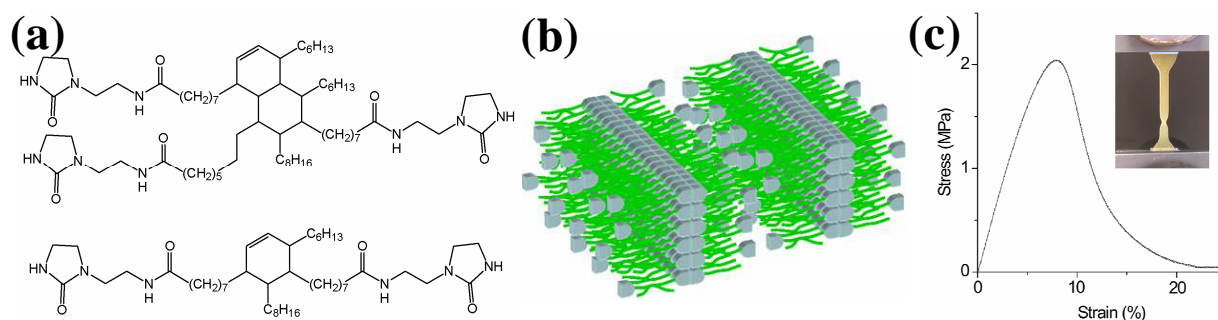


Figure 8. (a) Molécules obtenues après condensation d'UDETA sur des dimères et trimères d'acides gras. (b) La séparation de phase et la cristallisation des motifs UDETA conduisent à une structure lamellaire de type bicouche. (c) Courbe de traction contrainte-déformation avec striction.

Une étude préliminaire a été consacrée à l'optimisation du motif cristallisable afin d'obtenir la plus haute température de fusion et taux de cristallinité possible. Dans cette étude, les dimères d'acides gras en C₁₈ ont été remplacés par des diacides aliphatiques linéaires de taille variable (Figure 9).

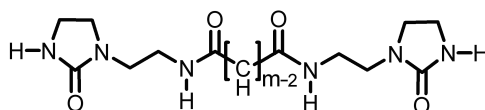


Figure 9. Diamide formés par condensation d'UDETA sur des diacides aliphatiques linéaires.

Nombre de carbone du diacide (m)	T _{fus} [°C]		Nombre de carbone du diacide (m)	T _{fus} [°C]	
	diacide	diamide		diacide	diamide
4	185	195	14	127	186
10	132	200	18	125	180
12	128	189	22	125	173.15

Tableau 1. Températures de fusion des diacides et des diamides d'UDETA pour différentes tailles.

Le Tableau 1 reprend les valeurs de température de fusion des diacides, ainsi que des diamides d'UDETA. De manière évidente, la température de fusion augmente avec la présence du motif amidoéthyl-imidazolidone. En outre, la température de fusion semble dépendante, dans une certaine mesure, de la taille du diacide.

Si la température de fusion a été largement augmentée grâce au remplacement des acides gras par des diacides aliphatiques, les matériaux formés sont très cristallins et ne présentent plus aucune tenue mécanique.

Dans ce chapitre, nous allons décrire des chaînes polyamides de faibles masses molaires (« oligoamides »), fonctionnalisées aux deux bouts par des motifs s'inspirant de ces études préliminaires. Dans un premier temps, nous décrirons des oligoamides triblocs. La chaîne centrale apolaire est flexible et non cristallisable. Les motifs peuvent quant à eux cristalliser et confèrent au matériau des propriétés mécaniques encourageantes. Dans un second temps, nous étudierons une approche dont le but est de contrôler la nano-séparation de phase et d'ainsi améliorer les propriétés.

Un effort a été apporté aux techniques de synthèse afin de permettre, le cas échéant, un développement industriel. Les synthèses sont donc effectuées par polycondensation en une seule étape à partir du motif et des monomères formant la chaîne centrale.

II. Synthèse de triblocs dur-mou-dur par polycondensation

1. Motifs associatifs polaires cristallisables

En nous inspirant des études préliminaires, des dérivés fonctionnels d'UDETA cristallisables ont été conçus. Une formule générale en est présentée sur la Figure 10. Plusieurs tailles de chaînes carbonées ($m=5, 6$ et 10) ont été étudiées afin de vérifier l'effet de ce paramètre sur la température de fusion du motif.

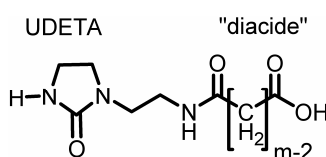


Figure 10. Formule générale des dérivés d'UDETA, fonctionnels et cristallisables étudiés. La taille de la chaîne carbonée (paramètre m) modifie la température de fusion du motif.

Des dérivés d'UDETA fonctionnels et cristallisables sont obtenus par réaction d'amidification entre des molécules d'UDETA et des dérivés de diacides carboxyliques (acides, chlorures d'acyles, anhydrides ou esters). Dans la suite du chapitre, ces molécules sont nommées « UDETA- C_m », m étant le nombre de carbones de la chaîne carbonée du diacide (Figure 10).

Pour une chaîne carbonée comportant 5 atomes de carbone, la synthèse est effectuée par addition nucléophile de la molécule d'UDETA sur l'anhydride glutarique (Figure 11). La réaction est réalisée dans le dichlorométhane, en 3 heures à température ambiante. Le motif UDETA- C_5 est obtenu pur après recristallisation à froid. Notons que nous ne sommes pas parvenu à synthétiser le motif UDETA- C_4 à partir de l'anhydride succinique en raison de la formation par condensation intramoléculaire de l'imide cyclique qui est stable dans ce cas.

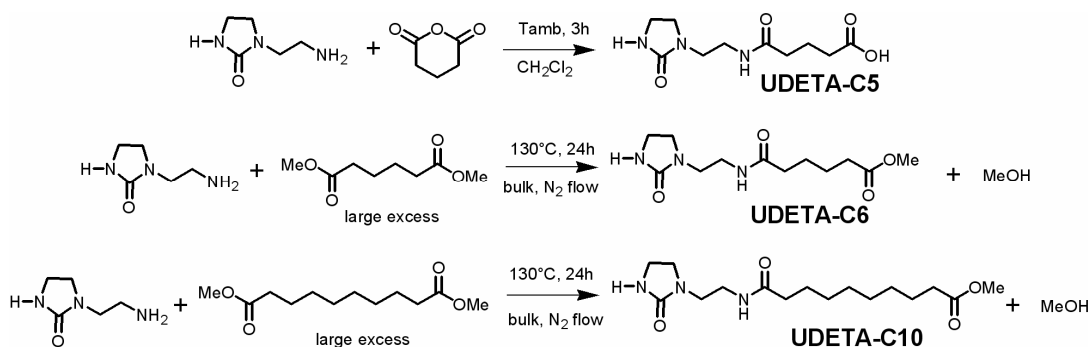


Figure 11. Réactions de synthèse des motifs étudiés.

Pour les chaînes carbonées plus longues ($m = 6$ et $m = 10$), l'anhydride associé n'étant pas stable, la même approche n'est pas utilisable. Ici, les synthons UDETA- C_6 et UDETA- C_{10} ont été obtenus par réaction d'amidification en masse d'UDETA et d'un diester méthylique. À la fin de cette réaction, plusieurs espèces sont obtenues représentées en Figure 12 : l'espèce monogreffée souhaitée, l'espèce digreffée, et l'espèce non-réagie. La quantité des espèces est exprimée en fonction de x , qui correspond au nombre d'équivalents de molécules d'UDETA par fonction ester. Afin d'obtenir majoritairement le composé monogreffé, un grand excès de diester ($x = 0.1$) est nécessaire. L'ester méthylique a été ici préféré au diacide correspondant en raison de sa plus basse température d'ébullition, facilitant ainsi l'élimination de la molécule non greffée par distillation (méthode de purification industrialisable). Après purification, le mélange monogreffé/digreffé peut alors être obtenu dans un rapport 18/1.

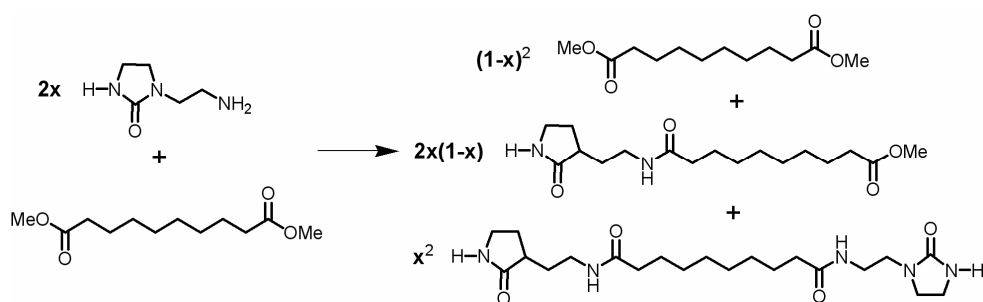


Figure 12. Espèces obtenues et quantités avec l'approche utilisée pour $m > 5$. x correspond au nombre d'équivalent utilisé d'UDETA par fonction ester. Lorsque $x = 0.1$, on obtient après distillation (et lavage au pentane) un mélange monogreffé/digreffé 18/1.

À la fin de ces étapes de synthèse, nous avons à notre disposition à l'échelle de la centaine de grammes 3 synthons UDETA- C_5 , UDETA- C_6 et UDETA- C_{10} , capables de réagir par une fonction acide ou ester méthylique et de s'associer par liaisons hydrogène.

2. Une chaîne centrale flexible, apolaire et non cristallisable

La chaîne centrale choisie dans cette étude est un polyamide formé par polycondensation entre une diamine et un diacide carboxylique, dérivés d'acide gras en C_{18} (voir chapitres précédents). Le diacide, Pripol 1009 (Croda), a déjà été utilisé au chapitre 5, la diamine Priamine, également fournie par Croda est issue de la même chimie des acides gras. Ces deux espèces sont non-cristallisables, en raison de la présence d'un grand nombre

d'isomères dans les produits commerciaux. Les formules développées de la Figure 13 donnent un exemple représentatif du type de molécules qui composent ces mélanges.

3. Polycondensation en présence de molécules monofonctionnelles : oligomères téléchéliques associatifs.

Les matériaux étudiés par la suite sont synthétisés par polycondensation à partir d'un mélange stœchiométrique entre UDETA-C_m (x équivalents COOH ou COOMe), le diacide ((1-x) équivalents COOH) et la diamine (1 équivalent NH₂). La stratégie de synthèse est schématisée sur la Figure 13. Les molécules monofonctionnelles permettent de restreindre la taille des chaînes,⁵¹ et d'obtenir ainsi des polymères de faible viscosité en fondu.

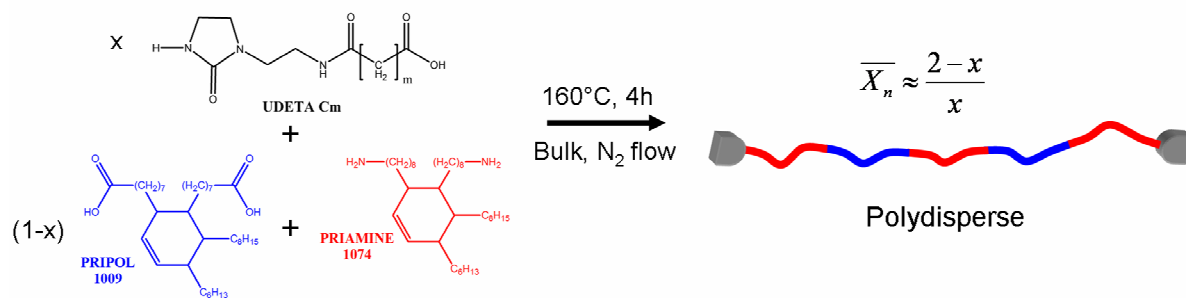


Figure 13. Stratégie de synthèse utilisée pour la synthèse des triblocs dur-mou-dur. La polycondensation avec des bouts de chaîne monofonctionnels permet d'obtenir des chaînes de tailles restreintes, de polydispersité proche de 2. La taille moyenne est contrôlée par la quantité de molécule monofonctionnelle utilisée x. X_n correspond au nombre moyen de molécules de diacide et diamine par chaîne.

La réaction est effectuée à 160°C, sans solvant, sous un flux continu d'azote afin d'évacuer les molécules d'eau (et de méthanol pour UDETA-C₆ et UDETA-C₁₀). L'équilibre de réaction est ainsi déplacé vers la formation des polyamides. La synthèse peut être réalisée à l'échelle de 300g dans un réacteur. L'avancement est mesuré par spectrométrie infrarouge : au bout de 5 heures, l'analyse des spectres confirme la disparition totale des bandes $\nu_{C=O}$ ester à 1735 cm⁻¹ et $\nu_{C=O}$ carboxylate à 1394 cm⁻¹ et l'apparition de la bande $\nu_{C=O}$ amide vers 1650 cm⁻¹.

Cette réaction produit des oligo-amides dérivés d'un diacide et d'une diamine réputés non cristallisables, fonctionnalisés aux deux bouts par des motifs associatifs qui eux sont cristallisables. Ces molécules difonctionnelles peuvent être vues comme des polymères supramoléculaires conventionnels, capables de s'associer par 6 liaisons hydrogène (3 accepteurs en vert, et 3 donneurs en rouge sur la Figure 14). Ils peuvent également être vus

comme des triblocs dur-mou-dur, où le bloc dur, polaire est cristallisable et le bloc mou, central est apolaire et non cristallisable (Figure 14).



Figure 14. Représentation des triblocs dur-mou-dur obtenus. Les motifs UDETA-C_m peuvent cristalliser en raison de leur structure et de leur faculté à s'associer par 6 liaisons hydrogène (en vert: accepteurs, en rouge: donneurs)

À la fin de la réaction, un mélange polydisperse de chaînes est obtenu. La taille moyenne en nombre des chaînes \overline{X}_n peut être estimée d'après la formule de Carothers⁵¹ pour un mélange non stœchiométrique de A-A et B-B :

$$\overline{X}_n = \frac{1+r}{1+r-2rp}$$

Avec r le rapport stœchiométrique $r = n_A/n_B$ et p l'avancement de la réaction. \overline{X}_n correspond au nombre total de molécules de A-A et B-B présentes initialement divisé par le nombre de chaînes polymères. Autrement dit, il s'agit du nombre de molécules de Pripol et de Priamine par chaîne. Pour $\overline{X}_n=5$ par exemple, on a deux molécules de Pripol en moyenne (en bleu sur la Figure 13).

Dans notre cas, le rapport stœchiométrique peut s'écrire en fonction du paramètre x (équivalents en bouts de chaînes) sous la forme : $r = n(\text{COOH}_{\text{diacide}})/n(\text{NH}_2_{\text{diamine}}) = 1 - x$. Ainsi, en supposant la réaction totale ($p = 1$), la taille moyenne peut être estimée par la formule $\overline{X}_n \approx \frac{2-x}{x}$.

4. Différentes tailles de chaîne

Ainsi, modifier le paramètre x permet de contrôler efficacement la taille moyenne des chaînes. Il faut également retenir que la fraction cristallisable du matériau sera également modifiée.

Plusieurs matériaux caractérisés par des taux x en UDETA-C₆ différents ont été synthétisés dans cette étude. Le Tableau 2 reprend les tailles moyennes des oligomères

constituant ces matériaux : n correspond au degré de polymérisation moyen théorique (Figure 15), M_n à la masse molaire calculée.

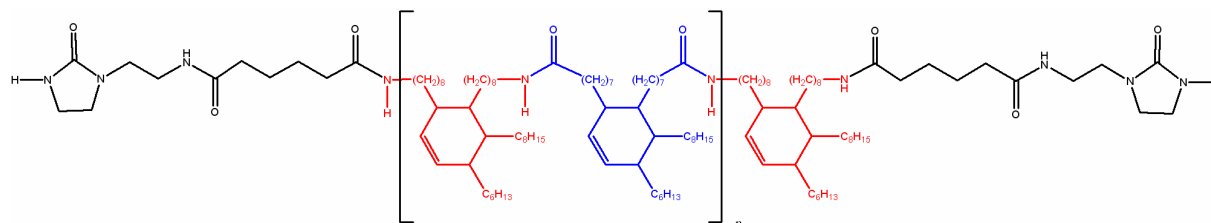


Figure 15. Formule chimique des polymères obtenus.

x [equivalent]	X_n	n	Calculated	Average representation
			M_n [g.mol ⁻¹]	
1	1	0	1026	
0.75	1.66	0.33	1387	/
0.5	3	1	2108	
0.33	5	2	3190	
0.25	7	3	4272	

Tableau 2. Différentes tailles moyennes de chaînes sont obtenues en faisant varier le taux de motifs monofonctionnels x . X_n , n et M_n sont calculées en supposant la conversion totale.

5. Distribution des tailles

Rappelons que, si nous écrivons dans le Tableau 2 les valeurs moyennes de taille (ainsi que les représentations), il existe une large distribution de masse autour de cette moyenne. Ainsi, plusieurs des espèces représentées dans le Tableau 2 coexistent pour chaque valeur de n (sauf pour le cas $n = 0$ qui est monodisperse). La distribution de masse molaire peut être déterminée en utilisant l'approche statistique mise au point par Stockmayer pour un mélange stœchiométrique de A_1, A_2, \dots, A_i (molécules portant i fonctionnalités A) et B_1, B_2, \dots, B_i (molécules portant i fonctionnalités B).⁵² Une autre manière, utilisée récemment au laboratoire,⁵³ consiste à utiliser une simulation de Monte-Carlo pour évaluer la distribution. Dans une simulation classique, un ensemble fini (10^7) de réactifs (monoacide, diacide et diamine dans notre cas) dans une proportion choisie est mis à réagir jusqu'à conversion totale, en négligeant la formation de boucle ainsi que les effets de volume exclu. La Figure 16 présente les distributions de taille en masse obtenues après simulation pour $x = 0.5$ et $x =$

0.25. L'histogramme des distributions de taille et les masses molaires en nombre et en poids sont très proches de ceux trouvés par les formules classiques (Tableau 2).

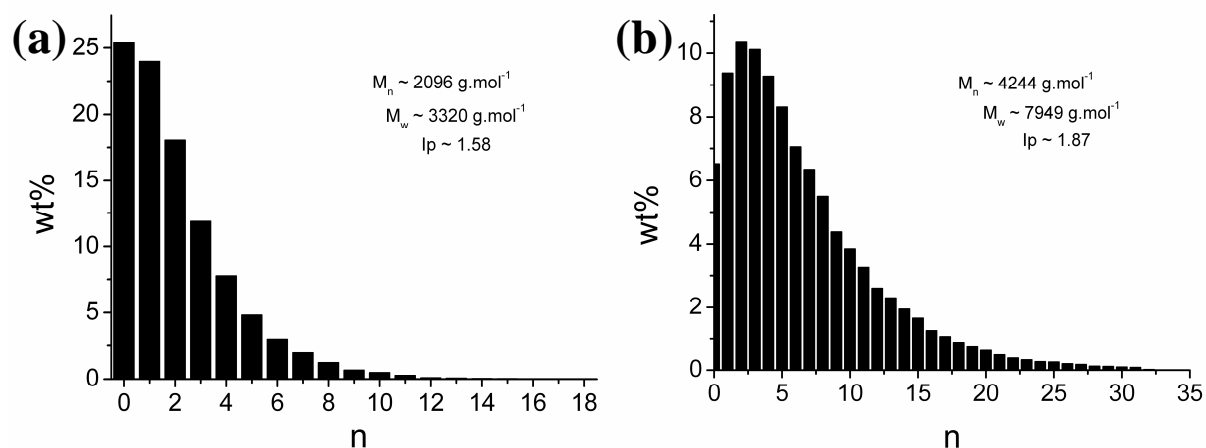


Figure 16. Distribution de tailles en masse déterminées par des simulations de Monte-Carlo pour (a) $x = 0.5$ et (b) $x = 0.25$.

La Figure 17.a présente une courbe obtenue par chromatographie d'exclusion stérique dans l'alcool benzylique du tribloc pour $x = 0.5$ à 130°C . Les valeurs des temps d'élution pour les étalons PMMA sont précisées pour comparaison.

La faible masse molaire des chaînes synthétisées laisse présumer une faible viscosité en fondu. Sans même en faire la mesure (qui est cependant rapportée dans la partie IV), cette faible viscosité est constatée expérimentalement, puisqu'en fin de réaction le polymère peut être extrait du réacteur par la vanne de fond (Figure 17.b).

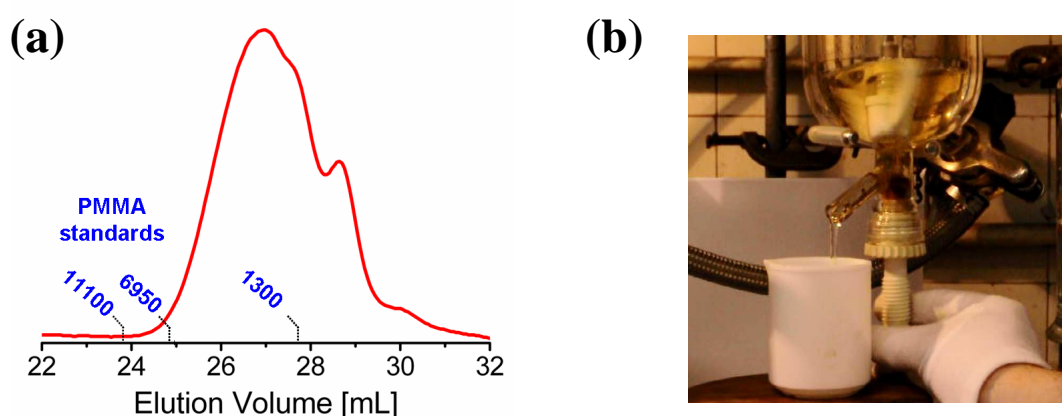


Figure 17. (a) Chromatographie d'exclusion stérique (viscosimétrique) obtenue pour $x = 0.5$ à 130°C dans l'alcool benzylique (0.5wt%). En bleu sont placés les temps d'élution de standards PMMA. (b) Les polymères synthétisés peuvent être extraits du réacteur de synthèse par la vanne de fond.

III. Propriétés thermiques des matériaux

Dans cette partie, nous allons nous intéresser aux propriétés thermiques des polymères synthétisés à la partie II. Tous nos polymères sont solides à température ambiante.

1. Influence de la taille de la chaîne C_m

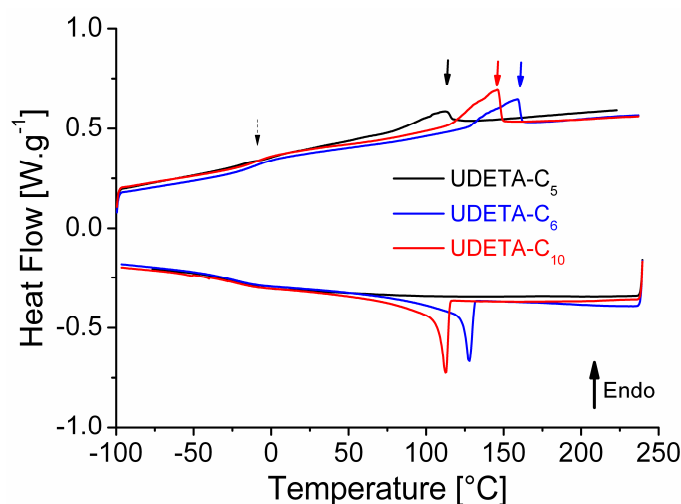


Figure 18. Thermogrammes obtenus à $\pm 10^\circ\text{C}/\text{min}$ pour des triblocs avec $n=1$ obtenus avec différents motifs UDETA- C_m . Les courbes correspondent à l'échauffement (en haut) et au refroidissement (en bas). Pour UDETA- C_6 et C_{10} , les seconds échauffements sont représentés ; pour UDETA- C_5 , il d'agit d'un échauffement après un recuit de 2h à 40°C .

Dans un premier temps, l'effet de la longueur de la chaîne C_m a été étudié. Les propriétés thermiques de matériaux avec une taille d'oligomères centrée sur $n=1$ (soit $x=0.5$ éq) ont été caractérisés par DSC. Sur la Figure 18 sont présentés les thermogrammes obtenus à $\pm 10^\circ\text{C}$ entre -100 et 250°C . A l'échauffement, deux transitions peuvent être observées : la transition vitreuse, qui se produit à la même température pour les 3 longueurs de bouts de chaînes ($T_g \sim -10^\circ\text{C}$), et une fusion, caractérisée par un signal endothermique. Les valeurs des températures de fusion T_f , et les enthalpies de fusion, sont rapportées dans le Tableau 3.

Sticker	T_g [$^\circ\text{C}$]	T_f [$^\circ\text{C}$]	ΔH_f [J/g]
UDETA- C_5	-9.1	110.4	6.4
UDETA- C_6	-9.3	159.1	12.3
UDETA- C_{10}	-10	146.3	15.6

Tableau 3. Températures de fusion et de transition vitreuse ainsi que enthalpie de fusion de triblocs avec $n=1$ obtenus avec différents motifs UDETA- C_m .

De manière attendue suite aux expériences préliminaires, la température de fusion est dépendante de la taille de la chaîne. Le tribloc terminé par UDETA-C₅ a la température de fusion la plus basse. Cette observation, très classique dans les polyamides, est expliquée comme un effet de la non-parité du nombre d'atomes de carbone. En effet, un diamide ayant un nombre pair de carbones pourra plus facilement s'empiler de façon à satisfaire l'association des liaisons hydrogène (Figure 19). Signalons également que ce composé ne recristallise pas facilement au refroidissement (pas de pic exothermique à -10°C/min). L'échauffement présenté, sur lequel l'endotherme de fusion est visible, a dû être effectué après un recuit de 2h à 40°C.

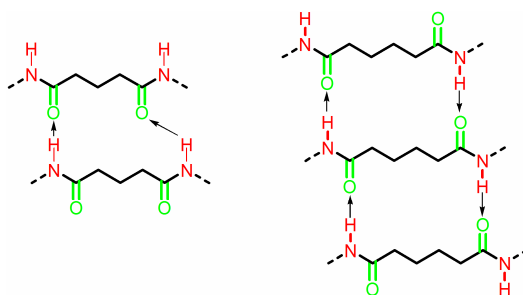


Figure 19. Empilement pour satisfaire les associations par liaison hydrogène pour des diamides avec un nombre de carbone pair ou impair.

Les composés fonctionnalisés par UDETA-C₆ et UDETA-C₁₀ recristallisent au refroidissement et l'échauffement présenté correspond au second chauffage. C'est quand $m = 6$ que la température de fusion est la plus élevée. Cela s'explique par la parité et la plus grande influence des liaisons hydrogène lorsque les fonctions amides sont rapprochées. L'enthalpie de fusion est cependant plus faible que pour UDETA-C₁₀, en raison de la moindre fraction massique cristallisable (puisque seul le mol% en motif est ici conservé constant).

Dans la suite, nous nous intéressons principalement au motif UDETA-C₆, en raison de la haute température de fusion ($T_f > 150^\circ\text{C}$). Cette température est en effet compatible avec de nombreuses applications en tant que matériaux polymères.

2. Influence de la taille des chaînes centrales

Les thermogrammes obtenus pour les polymères, de taille variable, et fonctionnalisés par UDETA-C₆ sont présentés en Figure 20. Comme attendu, l'enthalpie de fusion diminue avec la taille des chaînes, puisque la fraction massique de motif cristallisable diminue (Tableau 4). La température de transition vitreuse augmente avec le taux de fraction cristalline, en raison de la diminution de la mobilité des chaînes en présence de zones cristallines. De la même façon, la température de fusion augmente légèrement avec la fraction cristallisable.

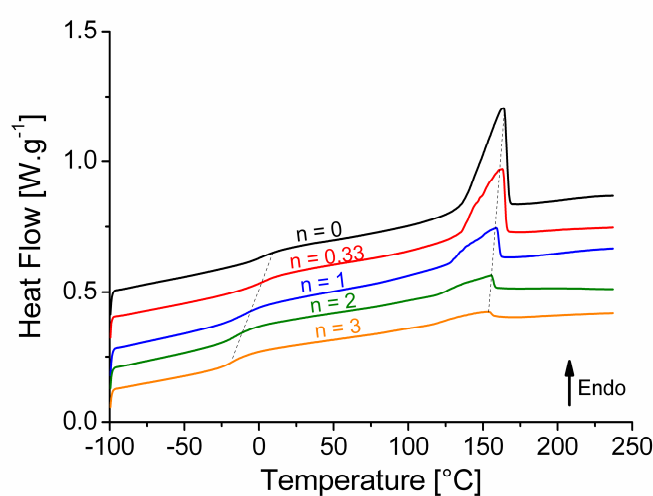


Figure 20. Thermogrammes obtenus à 10°C/min pour des triblocs obtenus avec UDETA-C₆ comme motif cristallin et différentes tailles de chaînes centrales. Les courbes correspondant au second échauffement et sont décalées verticalement.

n	T _g [°C]	T _f [°C]	ΔH _f [J/g]	wt% stickers
0	1.3	164	38.3	50
0.33	3.2	163	26	37
1	-9.3	159.1	12.3	24.3
2	-16.6	155.6	5.5	16.1
3	-18	153	3.1	12

Tableau 4. Températures de fusion, de transition vitreuse et enthalpies de fusion pour des triblocs obtenus avec UDETA-C₆ et différentes tailles de chaînes. La fraction massique cristallisable est également rapportée.

3. Influence des liaisons hydrogène

Pour confirmer l'influence des liaisons hydrogène sur la température de fusion, d'autres bouts de chaînes, ne comportant pas de motif imidazolidone, ont été étudiés (Tableau 5) :

- l'acide laurique, qui liée par une fonction amide, qui ne peut s'associer que par deux liaisons hydrogène (accepteurs en vert, donneurs en rouge).
- un motif que l'on nomme "Dodecyl-C6", synthétisés suivant le même protocole que le motif UDETA-C6 avec la dodecylamine à la place d'UDETA. Ce motif ne peut s'associer que par quatre liaisons hydrogène.

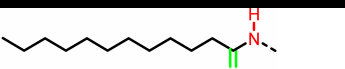
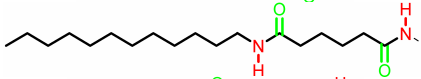
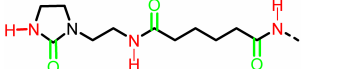
Sticker	Chemical Representation	T _g [°C]	T _f [°C]	ΔH _f [J/g]	wt% stickers
Lauryl acid		/	21.1	/	20.0
Dodecyl-C6		-24.7	107.5	6.2	28.2
UDETA-C6		-9.3	159.1	12.3	24.3

Tableau 5. Températures de fusion, de transition vitreuse et enthalpies de fusion pour des triblocs obtenus pour n = 1 et différents bouts de chaîne. La fraction massique cristallisable est également rapportée.

Trois triblocs de taille théorique identique (n=1) ont été synthétisés à partir de ces trois motifs, ainsi que du diacide et de la diamine, dérivés d'acides gras. Les thermogrammes obtenus au second échauffement, ainsi que les données associées, sont rapportés en Figure 21 et dans le Tableau 5 respectivement.

De manière assez claire, la température de fusion, ainsi que la faculté à cristalliser, augmente avec la possibilité de s'associer par liaisons hydrogène. Ainsi, le tribloc fonctionnalisé par dodecylamine-C₆ présente une enthalpie de fusion plus faible que son homologue fonctionnalisé par UDETA-C₆, pour une fraction cristallisable sensiblement supérieure (Tableau 5). De plus, le tribloc fonctionnalisé par l'acide laurique ne cristallise pas au refroidissement. On observe alors un cycle cristallisation-fusion (pics exothermique puis endothermique) dès le passage de la température de transition vitreuse, preuve de la surfusion des motifs cristallisables.

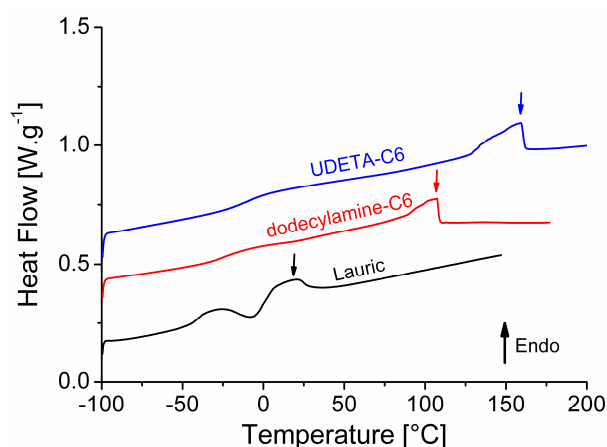


Figure 21. Thermogrammes obtenus à 10°C/min pour des triblocs avec $n=1$ obtenus avec différents bouts de chaîne. Les courbes montrent le second échauffement.

IV. Des liquides très fluides en fondu

1. Des liquides newtoniens de faible viscosité

Les propriétés en fondu des polymères que nous avons synthétisés ont été caractérisées à différentes températures par rhéologie en écoulement, en géométrie cône plan de diamètre 50 mm. À chaque température, après une attente de 20 minutes pour assurer l'équilibre thermique dans l'échantillon, la viscosité a été déterminée pour différents taux de cisaillement.

Une courbe typique est présentée en Figure 22.a, pour un tribloc de taille théorique $n = 1$ fonctionnalisé par le motif cristallisable UDETA-C₆. Différentes températures ont été testées, de 180°C à la température de fusion (~160°C). La viscosité est constante avec le taux de cisaillement, ce qui est cohérent avec l'image d'un liquide newtonien. Une autre façon de voir ce résultat est sur la Figure 22.b, où est tracée l'évolution de la contrainte σ en fonction du taux de cisaillement $\dot{\gamma}$. La contrainte est proportionnelle au taux de cisaillement à toute température (avec la pente définissant la viscosité), comme le montrent les ajustements linéaires tracés en lignes continues. D'une façon générale, la viscosité diminue avec la température.

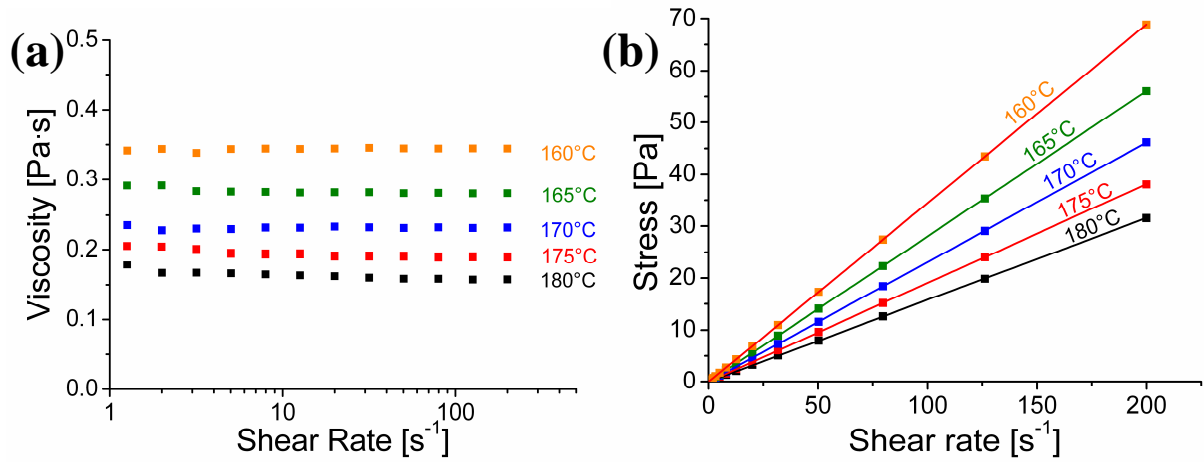


Figure 22. (a) Courbes d'écoulement obtenues pour le tribloc de taille $n = 1$ terminé UDETA C₆. La viscosité est constante avec le taux de cisaillement, et augmente avec la température. (b) Cette viscosité constante est typique d'un comportement newtonien, où la contrainte augmente linéairement avec le taux de cisaillement.

Comme également attendu, la viscosité augmente avec la taille de chaînes (Figure 23). Dans tous les cas, la viscosité reste inférieure à 1 Pa.s, ce qui est remarquablement faible. Par comparaison, la viscosité d'un polyamide 6 de masse molaire $M_w = 18000\text{g/mol}$ (taille typique dans l'industrie) est d'environ 300 Pa.s à 250°C.⁵⁴

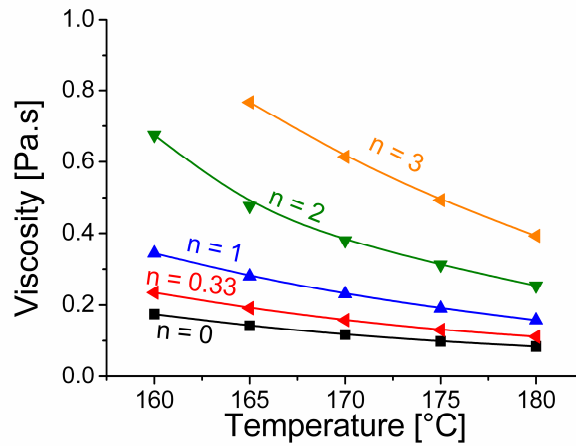


Figure 23. Évolutions de la viscosité (déterminée à 200s^{-1} sur les courbes d'écoulement) en fonction de la température pour différentes tailles de chaînes, fonctionnalisées par UDETA-C₆.

2. Association par liaisons hydrogène en fondu

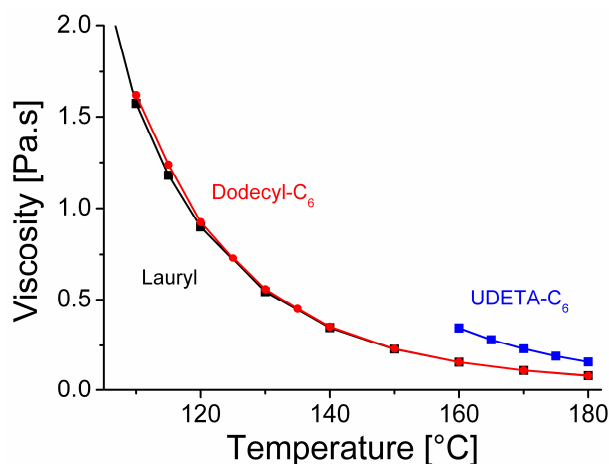


Figure 24. Évolutions de la viscosité (déterminée à 200s^{-1} sur les courbes d'écoulement) en fonction de la température pour des triblocs de taille $n = 1$, fonctionnalisés par différents motifs.

Deux paramètres permettent d'expliquer cette faible viscosité : la très faible masse molaire des chaînes, bien sûr, mais également la relativement faible influence des associations par liaisons hydrogène à de telles températures, autre conséquence heureuse du point de fusion élevé. L'évolution de la viscosité avec la température pour des chaînes polymères de taille identique ($n = 1$) et fonctionnalisées par les 3 motifs présentés en III.3 est montrée en Figure 24. La viscosité de chaînes greffées par les motifs dodecyl-C₆ ou acide laurique évoluent d'une façon similaire avec la température, ce qui laisse à penser que les liaisons hydrogène ont peu d'influence en fondu. La viscosité de la chaîne capable de s'associer plus fortement (UDETA-C₆) est alors seulement de 1.5 à 2 fois plus élevée entre 160 et 180°C, et il est à prévoir que cette différence diminuerait encore à plus haute température.

Ces résultats peuvent s'expliquer par le relâchement des liaisons hydrogène avec la température, comme le témoignent les spectres infrarouges des triblocs de taille extrêmes $n = 0$ et $n = 3$ présentés en Figure 25. Les spectres sont obtenus à différentes températures pendant une rampe de refroidissement. Aux températures les plus élevées, un décalage des signaux caractéristiques $\nu_{\text{C=O}}$ des fonctions amide et imidazolidone est observé (Figure 25.a). Le signal de $\nu_{\text{C=O}}$ amide se décale ainsi de 1649 cm^{-1} à 1671 cm^{-1} et celui de $\nu_{\text{C=O}}$ imidazolidone de 1696 cm^{-1} à 1715 cm^{-1} (Figure 25.a). Dans les deux cas, la fréquence la plus élevée correspond au carbonyle libre, le décalage traduit donc le relâchement des liaisons hydrogène. Pour les amides, l'augmentation de la fraction C=O libre au détriment de l'espèce associée est parfaitement visible par la présence d'un point isobestique. De la même façon et pour la

même raison, les signaux $\delta_{\text{N-H}}$ se décalent (mais dans l'autre sens) de 1549 à 1540 cm^{-1} avec la température et un point isobestique est également observé.

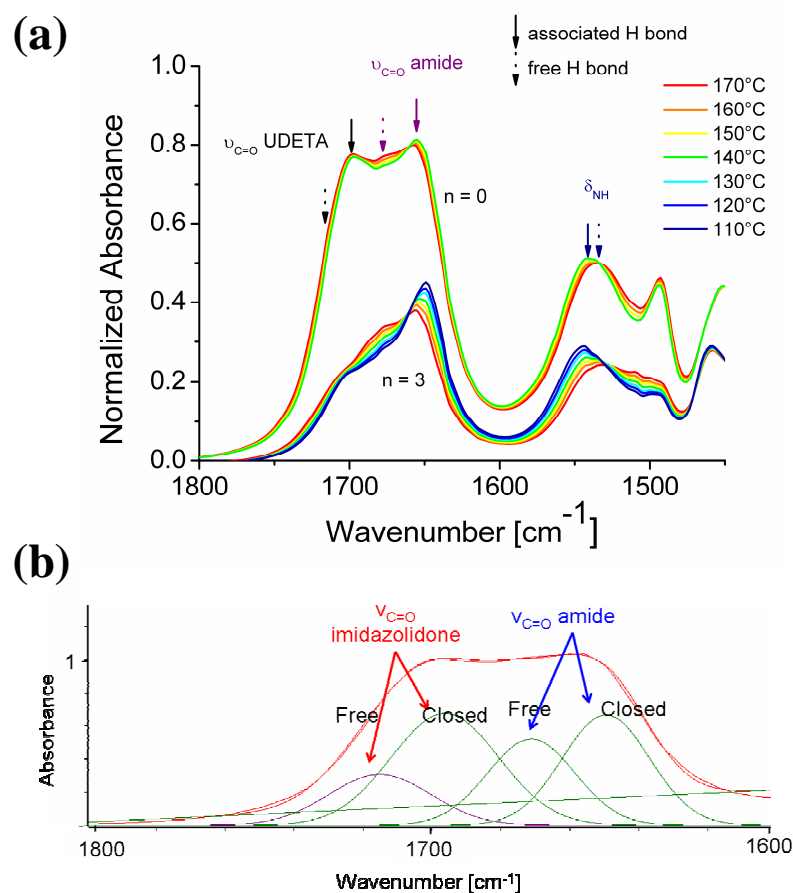


Figure 25. (a) Agrandissement des spectres infrarouge dans la zone 1500-1800 cm^{-1} pour les triblocs terminés UDETA- C_6 de taille $n = 0$ (en haut) et $n = 3$ (en bas). Les spectres ont été normalisés à 1 à la bande d'élongation des C-H à 2930 cm^{-1} . (b) Décomposition du spectre non normalisé pour $n = 0$ à 170°C dans la zone 1600-1800 cm^{-1} à l'aide de 4 courbes gaussiennes de positions fixées et d'une ligne de base linéaire (logiciel OPUS).

Une étude quantitative des fractions associée et libre peut être réalisée par analyse des courbes dans la région des carbonyles (1600-1800 cm^{-1}). Les courbes expérimentales ont été ajustées par la somme de 4 courbes gaussiennes de position et de largeur fixée (et d'une ligne de base), correspondant aux formes associées et libres des amides (A) et imidazolidones (I). La Figure 25.b montre un exemple de modélisation obtenue pour $n = 0$ à 170°C. Les résultats sont présentés dans les Tableau 6 ($n = 0$) et Tableau 7 ($n = 3$).

Temperature [°C]	Closed A 1649 cm ⁻¹	Free A 1671cm ⁻¹	Closed I 1696 cm ⁻¹	Free I 1715cm ⁻¹	p _I	p _A
130	25.900	14.403	30.904	7.4891	0.8049	0.6426
140	25.286	15.678	30.336	9.1031	0.7692	0.6173
150	23.873	16.003	29.000	9.8372	0.7467	0.5987
160	22.602	16.287	27.811	10.521	0.7255	0.5812
170	21.288	16.654	26.607	11.479	0.6986	0.5610

Tableau 6. Valeurs des intégrales de chaque gaussienne et des fractions d'imidazolidones et d'amides associées pour le tribloc fonctionnalisé UDETA-C₆ de taille n = 0.

Temperature [°C]	Closed A 1649 cm ⁻¹	Free A 1671cm ⁻¹	Closed I 1696 cm ⁻¹	Free I 1715cm ⁻¹	p _I	p _A
110	14.831	4.982	8.9809	1.5466	0.8531	0.7485
120	14.092	5.784	8.8275	1.9936	0.8158	0.7090
130	13.373	6.332	8.6711	2.2959	0.7907	0.6787
140	12.378	7.148	8.5465	2.7075	0.7594	0.6339
150	11.496	7.792	8.4894	3.0056	0.7385	0.5960
160	10.793	8.265	8.4721	3.2050	0.7255	0.5663
170	9.803	9.144	8.5628	3.6713	0.6999	0.5174

Tableau 7. Valeurs des intégrales de chaque gaussienne et des fractions d'imidazolidones et d'amides associées pour le tribloc fonctionnalisé UDETA-C₆ de taille n = 3.

En supposant les coefficients d'extinction identiques pour les signaux des formes associée et libre, l'aire, A de chaque gaussienne issue de l'ajustement permet d'obtenir la proportion de chaque espèce associée p selon :

$$p_A = \frac{A(1671)}{A(1649) + A(1671)} \text{ et } p_I = \frac{A(1715)}{A(1696) + A(1715)}.$$

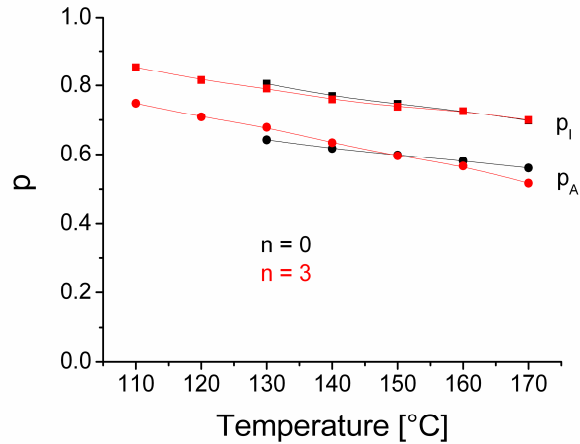


Figure 26. Évolution de la fraction associée des amines et des imidazolidones avec la température.

L'évolution des fractions associées p avec la température est présentée en Figure 26. Il est clair que la fraction associée diminue avec la température. De manière surprenante, la proportion associée (et donc libre) d'imidazolidone semble indépendante de la concentration en motif (taille de chaîne). Notons également que pour $n=0$, l'évolution de la fraction associée est semblable pour les amides et pour les amidazolidones, alors que la décroissance du taux d'association des amides est beaucoup plus rapide dans le cas de $n = 3$. En réalité, pour $n = 0$, seuls les amides des fragments C_6 sont présents, alors que pour $n = 3$, nous observons majoritairement les amides formant la chaîne centrale. Nous reviendrons sur ces observations par la suite lorsque nous discuterons de la structure en partie IV.

À 160°C , le taux d'imidazolidone associée est égal à 0.725. En imaginant une polymérisation supramoléculaire linéaire par auto-association des imidazoles (voir Figure 4), le degré de polymérisation moyen du polymère linéaire peut être déterminée par la formule de

$$\text{Carothers : } \overline{DP}_{\text{sup ra}} = \frac{1}{1 - p_I} \sim 3.6.$$

Pourtant, la viscosité n'est augmentée que d'un facteur 2 par rapport aux chaînes de même taille sans fonction imidazolidone (Figure 24). Ce résultat semble indiquer que les liaisons hydrogène sont très mobiles. En effet, lorsque les chaînes sont non enchevêtrées, une évolution de la viscosité selon $\eta \sim M^1$ est attendu par le modèle de Rouse.⁴ Si le temps de vie des dimérisations par liaison hydrogène est plus court que le temps de Rouse, le polymère linéaire supramoléculaire se coupe et se reforme si rapidement que sa masse « effective » (ici, 3.6Mn) joue peu sur la viscosité. Des données de rhéologie en oscillation à haute fréquence pourraient permettre d'observer le temps de relaxation, et ainsi conforter cette hypothèse.

V. Transition solide/liquide, nanoséparation de phase et cristallisation

La structure des triblocs fonctionnalisés par UDETA-C₆ a été sondée à différentes températures par diffusion des Rayons X au Synchrotron Soleil. Dans cette partie, nous allons décrire les analyses préliminaires des expériences réalisées pour avoir une meilleure « image » du système. Toutes les structures décrites dans cette partie restent à confirmer, notamment par des modèles moléculaires. Sur tous les diffractogrammes qui suivent, q est la norme du vecteur d'onde, défini par $q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, avec 2θ l'angle de Bragg et λ la longueur d'onde.

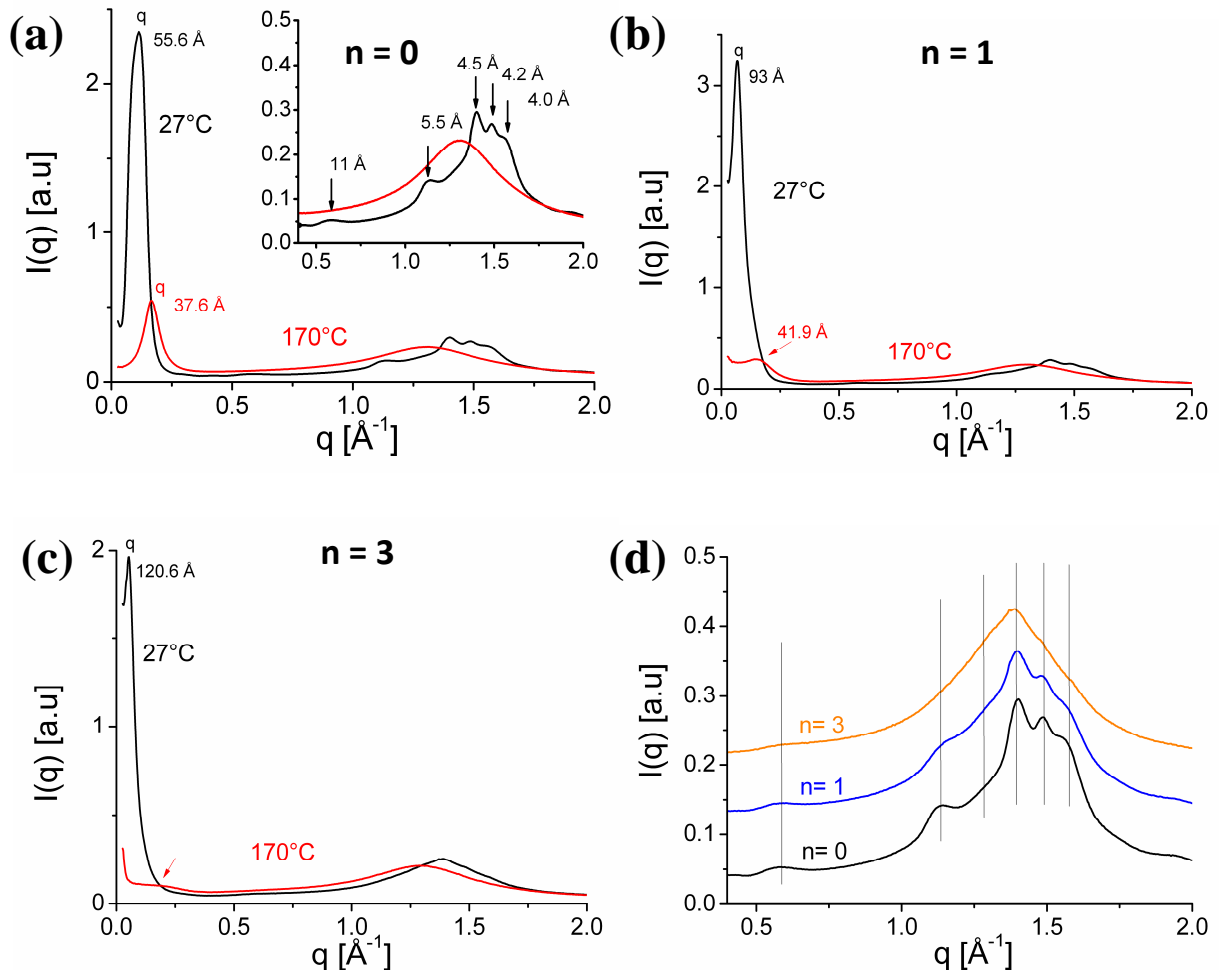


Figure 27. Spectres de diffusion des rayons X, obtenus en capillaire, du solide à 27°C (après 1h de recuit à 100°C, en noir) et en fondu à 170°C (rouge) pour des triblocs fonctionnalisés UDETA-C₆ de taille (a) $n = 0$, (b) $n = 1$ et (c) $n = 3$. (d) Agrandissement de la partie aux grandes valeurs de q pour les triblocs de différentes tailles. Les pics cristallins sont les mêmes pour les 3 échantillons. Les courbes ont été décalées verticalement.

La Figure 27 présente les diffractogrammes obtenus entre $q = 0.027 \text{ \AA}^{-1}$ (soit une distance $d = 2\pi/q = 233 \text{ \AA}$) et $q = 2.5 \text{ \AA}^{-1}$ ($d = 2.5 \text{ \AA}$) pour différentes tailles à 27 et 170°C. Signalons qu'avant chaque expérience à 27°C, les échantillons ont été recuits 1h à 100°C afin de sonder une structure d'équilibre. Les spectres à 170°C sont obtenus après chauffage (6°C/min) du même échantillon.

1. Un solide à température ambiante

a) Un polymère semi-cristallin : étude aux grands q

L'analyse des diffractogrammes obtenus à 27°C pour différentes tailles (en noir sur la Figure 27.a, b et c) montre une large bande entre $q = 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ (soit $d = 2\pi/q = 10.5 \text{ \AA}$) et $q = 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ (3.3 Å). Cette bande est caractéristique de la corrélation entre plus proches voisins dans les phases amorphes.

Des signaux très étroits sont superposés à ce large halo (voir insert sur la Figure 27.a) et correspondent à des distances faibles : 4, 4.2, 4.5 et 5.5 Å notamment. Ces signaux sont caractéristiques de phases cristallines, et sont présentes sur les 3 tailles de chaîne étudiées (Figure 27.d). Nous attribuons ces pics à la cristallisation des motifs UDETA-C₆. Une analyse par décomposition de cette bande peut être effectuée (Figure 28). Le taux de cristallinité peut alors être calculé en faisant le rapport de l'intensité des pics cristallins (somme des intégrales des signaux cristallins) sur l'intensité totale (signaux cristallins + halo amorphe). Le taux de cristallinité ainsi trouvé, X_c est d'environ 15% pour $n = 1$ et 25% pour $n = 0$.

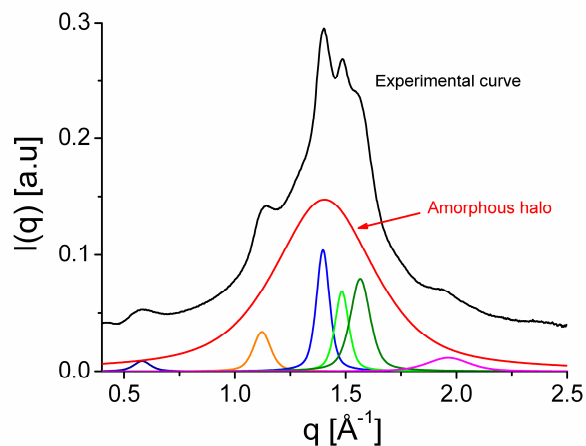


Figure 28. Décomposition du spectre aux grands angles du tribloc de taille $n = 0$ à 27°C.

Pour comparaison, des pics à 4, 4.5 et 5.5 Å sont également présents dans les polymères semi-cristallins préalablement synthétisés uniquement à partir de motifs UDETA et d'acides gras et présentés dans la partie I.3.⁴⁵ Le pic à 4.2 Å quant à lui, évoque celui observé pour les phases cristallines du polyamide 6.6 (plan cristallin (100) de la structure α), et pourrait donc être attribué à la cristallisation des fragments C_6 .⁵⁵

Nous représentons une vision schématique bidimensionnelle de l'arrangement cristallin en Figure 29. Dans cette représentation, les fragments amidoethyl-imidazolidone dimérisent et cristallisent de manière similaire aux systèmes supramoléculaires présentés en I.2. L'empilement latéral est également favorisé par les liaisons hydrogène additionnelles (amides) comme avec les fonctions uréthanes et urées pour la cristallisation des UPy des systèmes rapportés par le groupe de Meijer.^{36,39-41} Dans notre cas, les fragments diamides en C_6 additionnels peuvent également cristalliser. Cet aspect s'apparente aux systèmes à blocs segmentés présentés en I.1 et renforce le taux de cristallinité et la température de fusion du système. Une cristallisation sous forme de fibre est ainsi fortement probable et pourrait être confirmée par des techniques de microscopie (AFM ou MET).

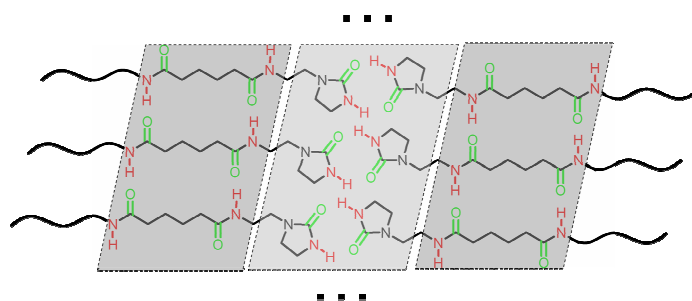


Figure 29. Empilement probable des motifs cristallisables UDETA- C_6 en solide.

Signalons aussi que, de manière similaire à ce qui est vu (Figure 20) pour l'intensité des endothermes de fusion, l'intensité des pics de diffraction est plus importante pour les chaînes les plus courtes, puisque la fraction de motif UDETA- C_6 diminue avec n . Cette observation est cohérente avec l'image d'un tribloc qui ne cristallise que par les bouts de chaînes (Figure 14).

b) Organisation à plus grande distance : étude aux faibles valeurs q

Aux faibles valeurs de q (plus grandes distances), un pic de grande intensité plus étroit est observé pour les trois tailles de chaînes. Le maximum de ce pic correspond à des espacements de $2\pi/q = 55.6, 93$ et 120.6 \AA , respectivement pour $n = 0, 1$ et 3 . Précisons que ce pic est large, en particulier pour $n = 0$, car il est en fait la superposition d'au moins deux pics : cet aspect sera traité en partie IV.2. Les signaux aux petits angles sont attribués à une nano-séparation de phase entre les bouts de chaîne et la chaîne centrale. Ce phénomène a été souvent observé dans les polymères téléchéliques supramoléculaires, même en absence de cristallisation des bouts de chaînes.⁵⁶⁻⁶¹ En effet, les bouts de chaînes supramoléculaires (« stickers ») sont souvent plus polaires que les chaînes centrales (« spacers »). La séparation de phase donne lieu à un pic en raison de la différence de densité électronique entre les deux nanophases. Au laboratoire, une organisation sur une longue distance, caractérisée par la présence de plusieurs harmoniques, a été dans certains cas observée (Figure 30).⁴³

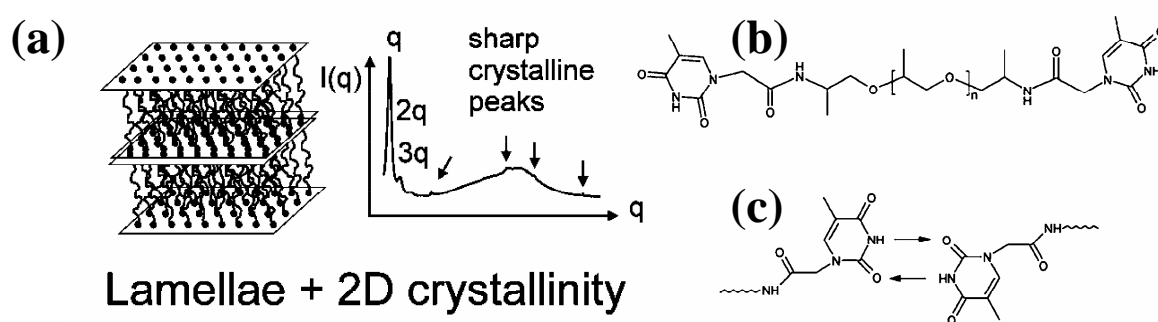


Figure 30. (a) Structure des polymères téléchéliques supramoléculaires représentés en (b). Un ordre lamellaire est observée à grande distance (plusieurs harmoniques visibles). (c) Association par liaisons hydrogène entre les bouts de chaînes. D'après [43].

c) Quelle structure à température ambiante ?

À température ambiante, deux ordres sont donc présents : un ordre cristallin, probablement fibrillaire, et la nanoséparation de phase entre parties molles et parties dures cristallisables. À ce stade, nous pouvons donc proposer l'image naïve de la Figure 31 où les fragments d'acides gras avec leurs chaînes carbonées pendantes sont présents dans la zone figurée en vert et les motifs associatifs cristallisés dans la sous-couche figurée en gris. Dans la conformation la plus étirée, un simple modèle de type alcane donne des valeurs de longueurs

bout à bout L_0 pour $n = 1$ et $n = 3$ de 99 et 193 Å respectivement. Pour $n = 1$, cette valeur est proche de l'espacement déterminé sur les spectres (Figure 27.b, $L = 93$ Å). Cet espacement peut donc correspondre à la distance entre agrégats cristallins séparés par des chaînes relativement étirées. Pour $n = 3$, l'espacement mesuré est moins proche de la valeur bout à bout, ce qui est cohérent avec une image de chaînes en moyenne plus repliée.

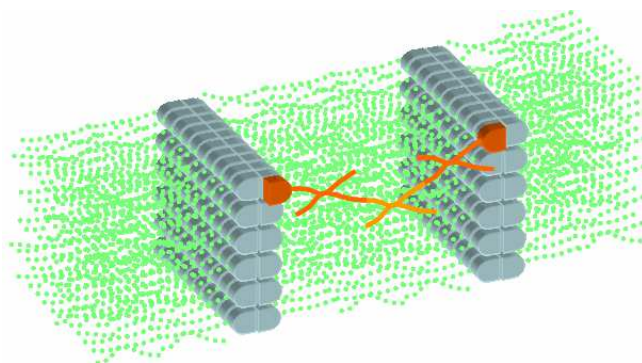


Figure 31. Séparation de phase entre bouts de chaînes cristallisés et chaîne centrale amorphe, représentation naïve pour $n = 1$.

Dans cette représentation on conçoit aisément que dans la partie figurée en vert, les chaînes hydrocarbonées ne sont pas nécessairement totalement désordonnées, d'autant plus qu'elles sont unies les unes aux autres par des ponts amides capables de s'associer comme on l'a constaté en spectrométrie infrarouge.

2. Un liquide à 170°C : homogène ou hétérogène ?

Au-delà de la température de fusion des bouts de chaînes, le système est un liquide (voir rhéologie en partie III). Les spectres de rayons X (Figure 27) montrent le halo des zones amorphes à grandes valeurs de q , mais également un pic assez large et de relativement faible intensité aux faibles q . La présence d'un tel pic en fondu pourrait avoir deux origines différentes.

Une nanostructuration provenant de l'association des motifs supramoléculaires (dimérisés ou associés sous forme d'agrégats) pourrait expliquer cette diffusion aux petits angles. Dans ce cas, le pic correspondrait donc à la distance caractéristique dans ce liquide hétérogène, i.e. de la distance typique entre zones riches en motifs.

Ce pic pourrait cependant être aussi le résultat de l'effet de trou de corrélation^{5,62} observé dans le cas de fondu homogène de copolymères à bloc.⁶³ En effet, nos systèmes peuvent être vus comme des triblocs. Dans ce cas, le pic reflète la distance caractéristique entre les motifs associatifs, de grande densité électronique et donc fortement diffusant, séparés par la chaîne centrale sous forme de pelote, mais dans un système pourtant globalement homogène. En d'autres termes, il n'y a pas d'organisation à grande distance ni de séparation en nanophase avec formation d'agrégats des motifs. Ce cas a été observé récemment au laboratoire avec les polymères supramoléculaires téléchéliques présentés en Figure 30.⁴³

Comment alors distinguer un liquide homogène présentant une grande fluctuation de densité électronique d'un liquide hétérogène avec une nano-séparation de phase mais non organisé à grandes distances ?

Une réponse plus complète pourrait être apportée par des expériences de rhéologie. La rhéologie oscillatoire en fondu de triblocs fonctionnalisés par des motifs associatifs par liaison hydrogène a été décrite dans la littérature.^{36,38,57,64-66} Dans certains cas, une réponse rhéologique dominée par l'élasticité a pu être observée aux basses fréquences en raison de la formation d'un réseau tridimensionnel formé par les agrégats de motifs.^{38,64-66} Cette organisation a été, comme en solide, attribuée à l'empilement des motifs favorisé par des liaisons hydrogène additionnelles. Les expériences en écoulement décrites en partie III ne sont pas adaptées, puisque l'écoulement force la rupture de l'organisation.

L'étude de l'évolution de la fraction associée des amides et imidazolidones (partie III.2) indique que le taux d'association des imidazolidones est invariante quelle que soit la concentration. Ce résultat, de prime abord surprenant,^{26,27} pourrait ici être expliqué par l'arrangement en nanophase avec des zones riches en motifs. Un empilement permis par les liaisons amides du fragment C₆ expliquerait également l'évolution similaire avec la température de la fraction associée des amides et des imidazolidones pour le tribloc n = 0. L'image représentée en Figure 29 pour la cristallisation du solide pourrait donc être également localement représentative d'un liquide hétérogène.

Dans tous les cas, le pic étant large et aucun harmonique ne pouvant être observé sur les spectres de diffusion, il peut être conclu que, au moins à grande distance, le liquide est globalement désordonné.

3. Étude plus approfondie de la structure pour $n = 0$

Le tribloc $n = 0$ est assez particulier, puisque, contrairement aux autres polymères synthétisés, il est le seul composé monodisperse. Cette particularité a une influence sur la morphologie.

a) Une structure qui évolue avec la température

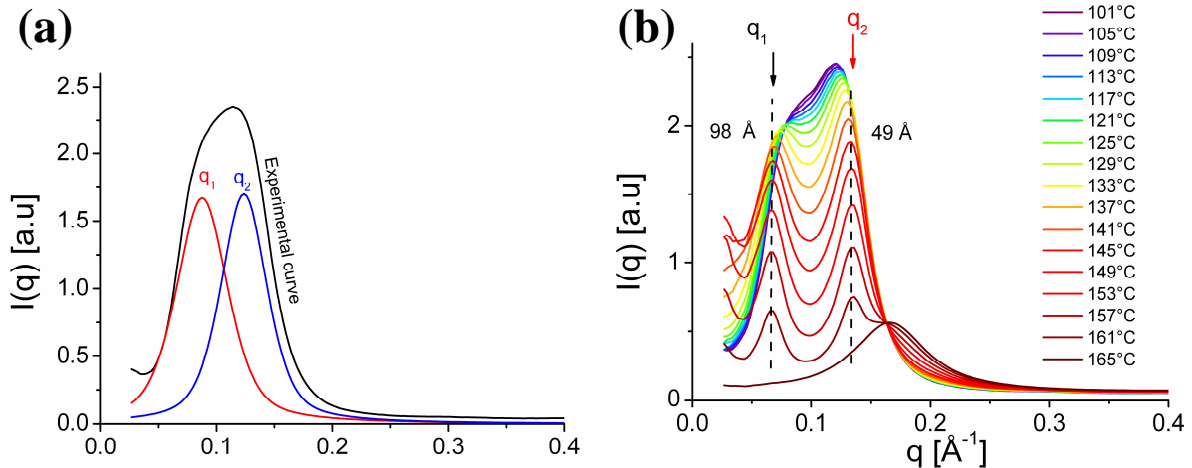


Figure 32. Spectres de diffusion des rayons X, obtenus en capillaire, du tribloc de taille $n = 0$ fonctionnalisé UDETA- C_6 (a) à température ambiante après recuit, avec décomposition du signal, et (b) entre 101 et 165°C à l'échauffement (6°C/min).

À température ambiante, le spectre de diffusion aux petits angles révèle un signal assez large, caractéristique de la nanostructuration. Ce spectre est en réalité la superposition de deux signaux comme révélé par une analyse par décomposition spectrale (Figure 32.a). Lors d'une augmentation de température, le spectre évolue : les deux signaux s'écartent avant de disparaître à la fusion (Figure 32.b). En fondu, seul le pic caractéristique du liquide est alors observé. Lors du refroidissement, les deux signaux aux petits angles réapparaissent, puis se rapprochent vers 80°C.

L'analyse de la décomposition du signal entre $q = 0$ et $q = 0.3 \text{ \AA}^{-1}$ pour l'échauffement et le refroidissement permet de séparer ces deux pics, situés à q_1 et q_2 , dont les positions évoluent avec la température. De la position de ces pics, les distances associées, d_1 et d_2 , peuvent être déduites selon $d = 2\pi/q$. La Figure 33 représente l'évolution de ces distances avec la température à l'échauffement (symboles pleins) et au refroidissement (symboles vides). De manière intéressante, d_2 n'évolue pratiquement pas avec la température, alors que d_1 varie au

cours de l'expérience. De plus, son évolution est différente à l'échauffement et au refroidissement.

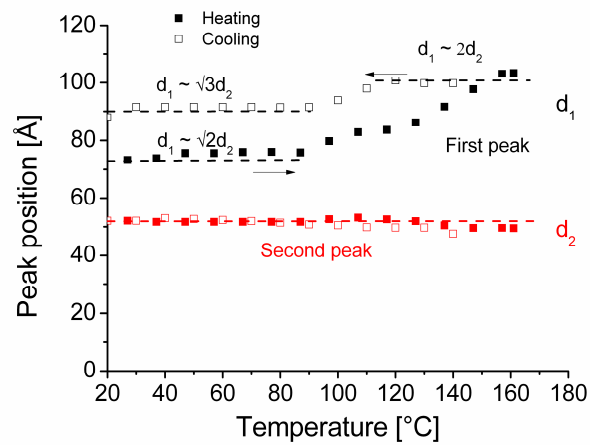


Figure 33. Évolution de la position des deux signaux aux petits angles, obtenus par décomposition du signal, pour le tribloc n = 0 fonctionnalisé UDETA-C₆ lors d'un cycle de température à 6°C/min.

La présence de ces deux signaux évoque une sur-structure périodique. Pour remonter à une information sur la géométrie de la grande maille cristalline associée à ce sur-ordre, les rapports d_1/d_2 peuvent être considérés. On constate qu'à l'échauffement, d_1/d_2 initialement voisin de $\sqrt{2}$ augmente pour atteindre 2 peu avant la fusion. Au refroidissement, d_1/d_2 vaut 2 puis diminue pour se stabiliser à une valeur proche de $\sqrt{3}$. Ces valeurs $\sqrt{2}$, 2 et $\sqrt{3}$, sont des valeurs caractéristiques d'ordre, respectivement « cylindre tétragonal », lamellaire et « cylindre hexagonal », qui sont observés dans des systèmes bien ordonnés. Dans le cas de telles structurations, d'autres ordres supérieurs sont généralement observés. Ils sont absents dans notre cas, ce qui traduit une organisation avec un ordre établi sur une assez courte distance.

En tenant compte des différentes positions de pics observées, trois différentes structures, présentées sur la Figure 34, peuvent être proposées. Ces trois structures ont en commun un paramètre, d_2 , qui traduit la constance du second pic.

Pour la phase « cylindre tétragonal », on imagine des cylindres perpendiculaires au schéma. Ces cylindres sont organisés selon un réseau tétragonal 2D avec $d_{hk} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2}}$. Avec un paramètre de maille $a = 72\text{Å}$, les distances principales observées sont $d_1 = d_{10} = d_{01} = a = 72\text{Å}$ et $d_2 = d_{11} = a \cdot \sqrt{2}/2 = 51\text{Å}$.

Pour la phase lamellaire, il existerait une période $d_1 = 98\text{\AA}$, donc un deuxième ordre de $d_2 = 49\text{\AA}$.

Pour la phase « cylindre hexagonal », les cylindres seraient répartis aux nœuds d'un réseau de paramètre $a = 104\text{\AA}$ avec $d_{hk} = \frac{\sqrt{3}}{2} \frac{a}{\sqrt{h^2 + hk + k^2}}$. Le premier pic observé correspond donc à $d_1 = d_{10} = a \cdot \sqrt{3}/2 = 90\text{\AA}$ et le second à $d_2 = d_{11} = a/2 = 52\text{\AA}$.

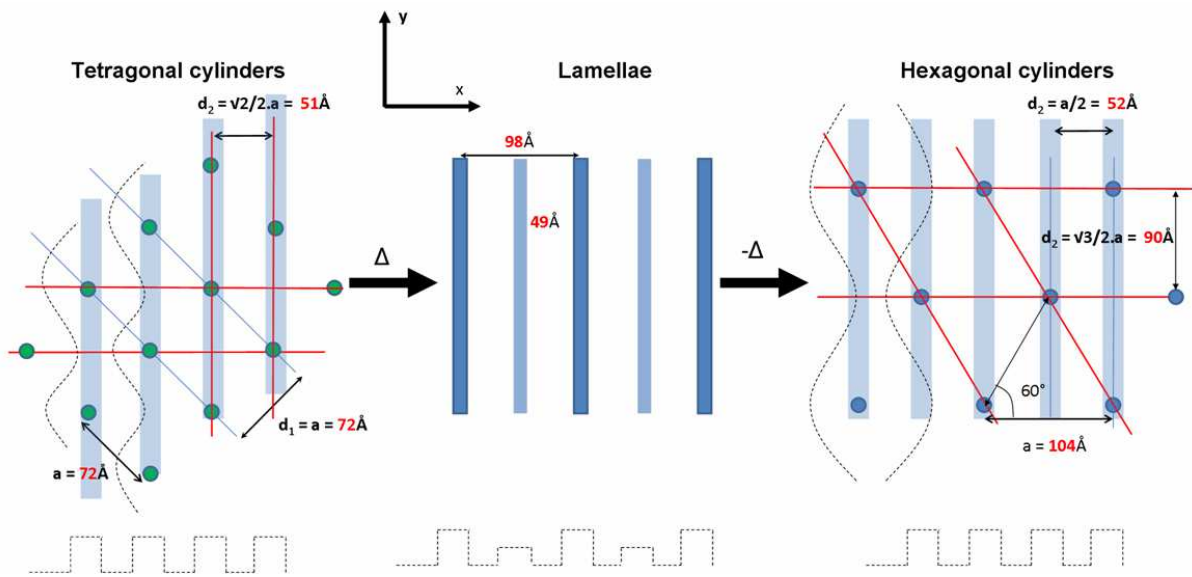


Figure 34. Évolution proposée pour la structure 2D à l'échauffement et au refroidissement. Les cercles représentent les zones de densité électronique élevée. La modulation électronique est représentée en pointillés selon x et y. Les plans denses, sondés par diffusion, sont représentés en lignes bleues et rouges. a est le paramètre de maille.

Des variations de densité électronique sont associées aux schémas de structure (Figure 34). Pour les phases « cylindres », la densité électronique formerait des créneaux selon x de période voisine de 100\AA et une modulation de la densité électronique selon y avec une période de 102\AA pour la forme tétragonale et 180\AA pour la phase hexagonale. Pour la phase lamellaire, la modulation de densité électronique proposée montre un maximum secondaire à mi-période, cohérent avec le rapport d'intensité $I(q_2)/I(q_1)$ relativement élevé.

b) Transition solide/liquide

Un suivi quantitatif de cette transition est effectué sur la base des décompositions de spectres réalisés à différentes températures. La nanostructuration (sur-ordre à grande distance) est suivie par l'intensité cumulée des deux pics observés $I_1 + I_2$ (voir IV.1.b), alors que l'ordre cristallin dans les agrégats est suivi par le taux de cristallinité déjà mentionné.

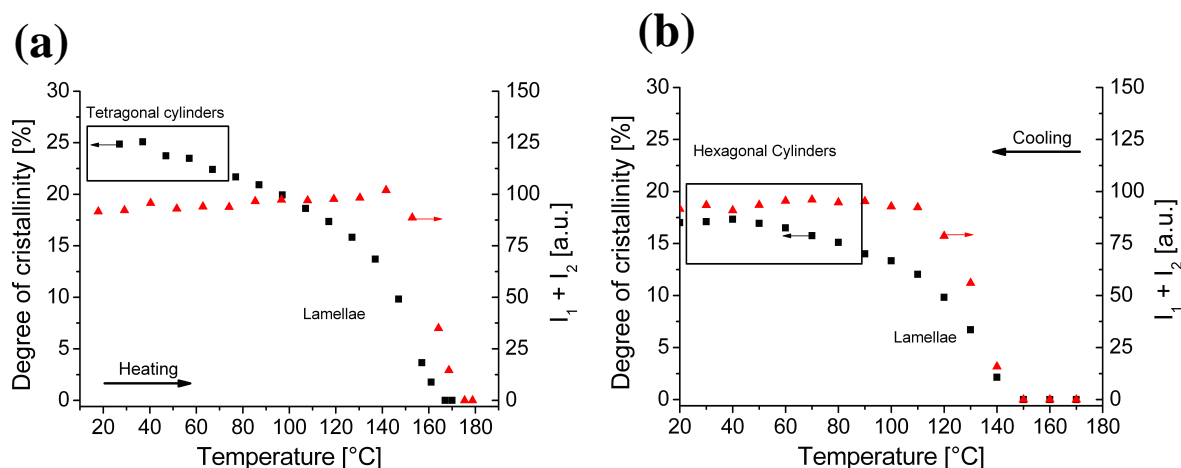


Figure 35. Suivi de l'évolution du taux de cristallinité et de l'intensité des pics aux petits angles pour $n = 0$ avec la température **(a)** à l'échauffement, et **(b)** au refroidissement.

La Figure 35 montre une disparition et une apparition simultanée des deux ordres (cristallin et nanostructure), à l'échauffement et au refroidissement. De manière intéressante, les différentes structurations observées semblent correspondre à différentes gammes de taux de cristallinité. Ainsi, l'évolution de la cristallinité pourrait induire une frustration de la structure qui, en s'adaptant, modifie la morphologie. La cristallisation de certains motifs, mais pas d'autres, pourrait aussi expliquer la modulation de densité électronique dans les couches moléculaires. Pour confirmer ces hypothèses, des modèles moléculaires sont nécessaires. Comme première base d'interprétation moléculaire, nous allons considérer que les zones de plus grande densité électronique correspondent aux agrégats cristallins dont la présence est confirmée.

c) Vers un modèle moléculaire ? Le cas des lamelles

La représentation de la Figure 34 suffit à expliquer les spectres de diffusion de la phase lamellaire mais n'indique pas la disposition des molécules à l'intérieur des couches. En effet, la période inter-lamellaire telle que mesurée au pic d'ordre est de 98 Å, soit presque le double de la molécule dans sa conformation la plus étirée (52 Å, Figure 36.a). Pour comprendre ces structures, il faut considérer que les molécules peuvent exister sous deux formes principales : une forme où les deux motifs associatifs sont à l'opposé, que l'on appelle « pont », et une forme où les deux motifs sont du même côté, que l'on nomme « boucle » (Figure 36). La diamine est en effet un mélange de plusieurs isomères de position.

Si le système était uniquement composé de ponts, la période inter-lamellaire serait de 52 Å (Figure 37.a), ce qui n'est pas observé. Au contraire, si le système était uniquement composé de boucles, une structure de type « bicouche lipidique », avec une période double ($d = 2 \times 42 = 84$ Å) serait attendue (Figure 37.b). Cependant, dans ce cas, le second harmonique aurait une intensité beaucoup plus faible que le premier.

Finalement, un mélange des deux types d'espèce permet de comprendre les spectres mesurés. En effet, dans ce cas (Figure 37.c), l'organisation spatiale des motifs permet une modulation secondaire de la densité électronique proche de 49 Å (intermédiaire des deux longueurs), et une modulation principale proche de la période inter-lamellaire mesurée. Le second ordre peut avoir une intensité assez comparable au premier ordre, ou même supérieur. C'est effectivement ce que l'on observe. Cet arrangement (et son argumentaire) est identique à celui de molécules d'acides gras, fonctionnalisées par deux groupements UDETA, présentés en I.3 (voir la structure sur la Figure 8.b).⁴⁵

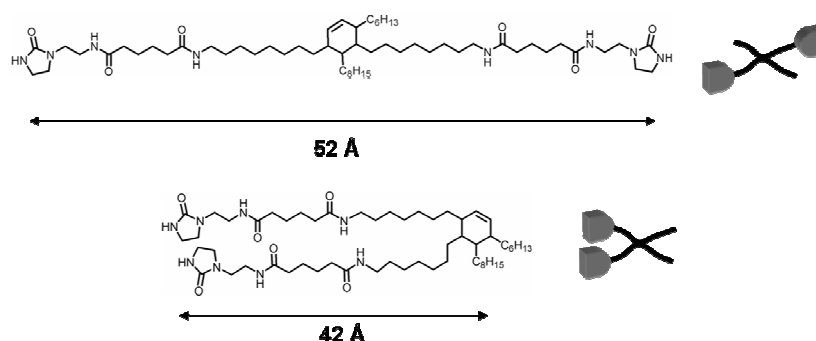


Figure 36. Représentation de la molécule $n = 0$ sous forme de (a) pont ou de (b) boucle.

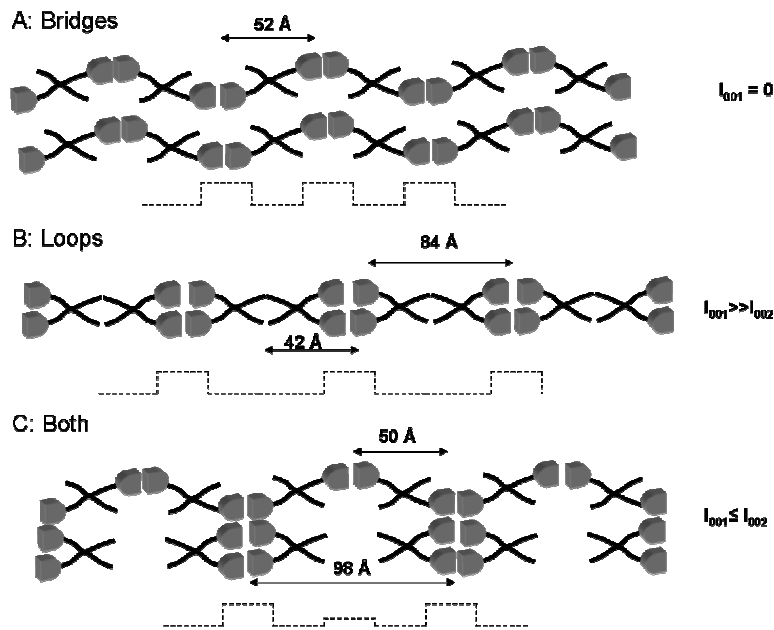


Figure 37. Organisation en lamelles de (a) ponts, (b) boucles et (c) mélange des deux. La modulation de densité électronique est représentée en pointillés.

Sur la base de la structure moléculaire proposée sur la Figure 37, on explique la structure lamellaire observée à haute température mais on peut aussi rendre compte assez logiquement de l'apparition des phases lamello-colonnaires observées à plus basse température. En effet, au refroidissement, le taux de cristallinité augmente continûment et si l'on commence à cristalliser les motifs présents à mi période dans la couche, on peut induire l'apparition de structures bidimensionnelles telles que celles qu'on observe.

d) Extrapolation aux autres valeurs de n

Le spectre de diffraction aux petits angles du composé $n=1$ est présenté sur la Figure 38.a. À première vue, il n'y a, dans cette zone, qu'un seul pic. Néanmoins, l'examen attentif du signal montre un point anguleux vers 0.1 \AA^{-1} et la décomposition confirme la présence d'un second pic pour un espacement $2\pi/q_2 = 51 \text{ \AA}$ (Figure 38.b). De façon surprenante, la valeur de q_2 trouvée par le fit est identique à celle que nous avons déterminée pour $n=0$. En revanche, la valeur de q_1 correspond à un espacement beaucoup plus important que dans le cas $n=0$. Ces dernières observations, qui demanderaient à être confortées par l'étude plus complète de la série, confirment l'attribution proposée ci-dessus. Le signal à q_1 traduit la distance typique entre agrégats cristallins et est donc censé augmenter avec la taille moyenne des chaînes

flexibles alors que le signal à q_2 est associée à l'organisation des chaînes hydrocarbonées suivant une distance caractéristique donnée par la longueur de la molécule d'acide gras et est donc censé varier peu avec la valeur de n .

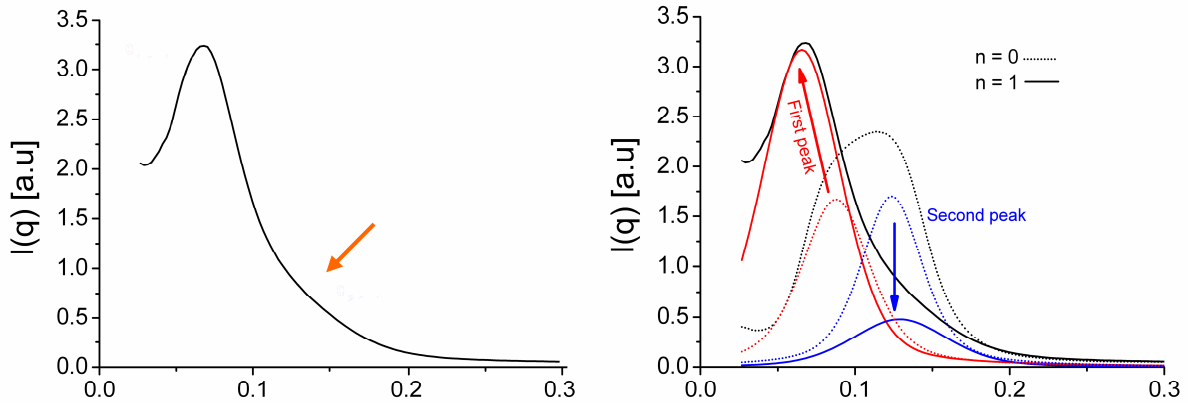


Figure 38. (a) Spectre de diffusion des rayons X pour $n = 1$ obtenu à 27°C après recuit. Un épaulement est constaté. (b) Décomposition des spectres pour $n = 0$ et $n = 1$ à 27°C.

VI. Propriétés mécaniques des matériaux

La transition du liquide au solide organisé s'accompagne d'une augmentation des propriétés élastiques du matériau. En effet, les cristallites jouent le rôle de points de réticulation physique du matériau.

Les propriétés mécaniques à température ambiante des matériaux ont été étudiées par traction uniaxiale à 2mm/min. La Figure 39.a représente les courbes contrainte-déformation obtenues pour les triblocs fonctionnalisés UDETA- C_6 de taille moyenne $n = 1, 2$ et 3. Les triblocs de faible masse molaire $n = 0$ et $n = 0.33$ (et donc de plus forte cristallinité) sont trop fragiles pour pouvoir être démoulés, et n'ont donc pas pu être testés. De manière surprenante, les matériaux testés sont ductiles : un phénomène de striction peut en effet être observé pour tous les échantillons. Ce phénomène est très courant pour les polymères semi-cristallins conventionnels de grande masse.⁶⁷

C'est le tribloc de taille $n = 1$ qui présente la plus grande contrainte maximale de la courbe $\sigma_R = 4.6$ MPa, pour une déformation à la rupture d'environ 29% (Figure 39.a et Tableau 8). Ce résultat s'explique par la plus grande cristallinité du matériau, qui augmente

ainsi le module élastique. Des expériences thermomécaniques (DMA, 1Hz), dont un exemple caractéristique est représenté en Figure 39.b ($n = 1$), confirme l'augmentation du module élastique avec le taux de cristallinité (Tableau 8).

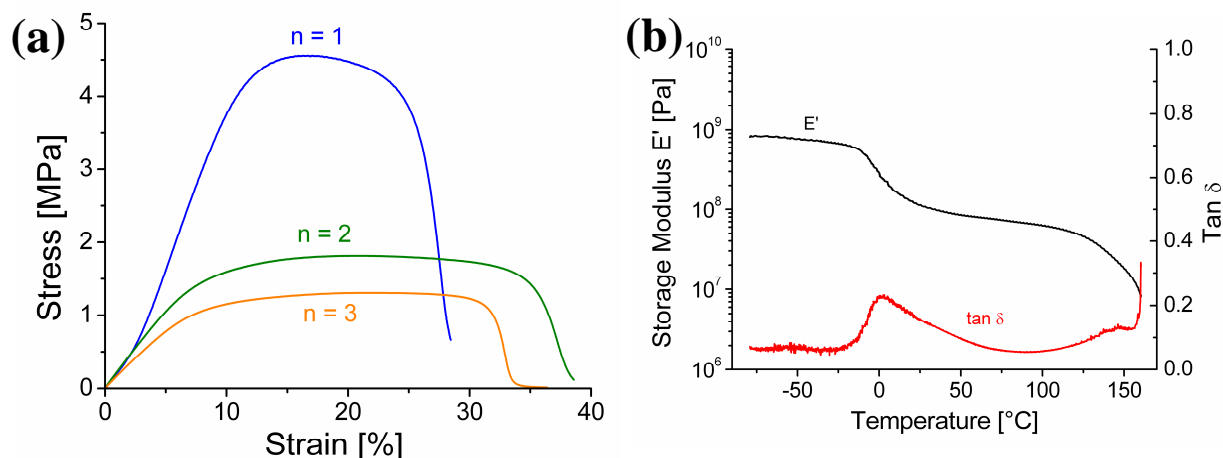


Figure 39. (a) Courbes de traction uniaxiale (2mm/min) contrainte-déformation à température ambiante de triblocs fonctionnalisés par UDETA-C6 de différentes tailles. (b) Spectre thermomécanique (1Hz, 3°C/min) du tribloc de taille $n = 1$ fonctionnalisé UDETA-C₆.

Tribloc	Maximal stress (MPa)	Elongation at break [%]	Storage Modulus at 50°C (DMA, 1Hz) [MPa]
$n = 0.33$	/	/	133.5
$n = 1$	4.6	29	85.9
$n = 2$	1.82	39	53.0
$n = 3$	1.3	34	29.7

Tableau 8. Données mécaniques de triblocs de différentes tailles fonctionnalisés UDETA-C₆.

La stratégie utilisée dans cette partie donne des résultats intéressants. En effet, la température de fusion est supérieure à 150°C, les polymères sont très fluides en fondu et les propriétés mécaniques sont particulièrement encourageantes pour de si courtes chaînes. En outre, nous observons une amélioration conséquente des propriétés mécaniques par rapport au système présenté en partie I.3. La contrainte et l'élongation à la rupture ont toutes deux été améliorées d'un facteur supérieur à 2 et, dans le même temps, la température de fusion est passée de 83°C à 160°C (Tableau 7.c) confirmant le bien-fondé de cette stratégie. Dans la partie suivante, nous décrivons des expériences préliminaires qui visent à améliorer ces propriétés.

VII. Comment améliorer les performances mécaniques ?

1. Du tribloc au multibloc

La structure des triblocs, induite par la cristallisation des bouts de chaîne, implique que chaque chaîne polymère est reliée, au maximum, à deux cristallites. Pourtant, les connections inter-lamellaires sont essentielles aux bonnes propriétés mécaniques des polymères semi-cristallins, puisqu'elles permettent une transmission de contrainte aux lamelles cristallines.⁶⁸ Dans cette partie, nous allons décrire des matériaux dérivés de la série précédente dans lesquels les amines flexibles (Priamine) sont inchangées mais les acides gras sont remplacés par l'acide adipique (Figure 40).

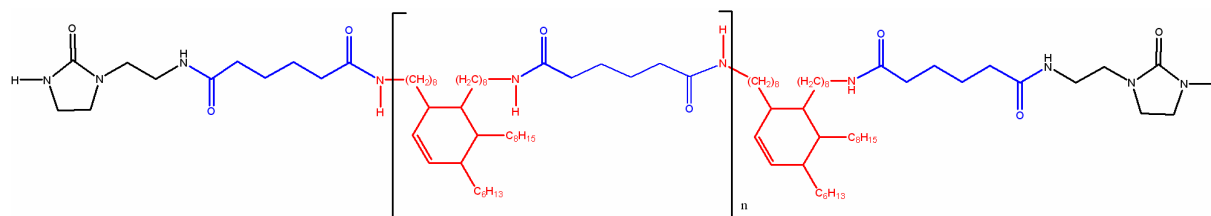


Figure 40. Formule chimique des polymères obtenus par condensation d'UDETA-C6, acide adipique et Priamine.

On espère ainsi que l'introduction de fragments rigides dans la chaîne centrale, qui sont compatibles avec les fragments cristallisables (le segment adipique est en effet présent aussi bien dans la chaîne que dans les groupes terminaux), permettent un contrôle de la structuration à l'échelle nanoscopique. En d'autres termes, cette approche s'apparente à un multibloc cristallisable à l'échelle du monomère. Une même chaîne pourrait traverser ainsi plusieurs cristallites, et de meilleures propriétés en rupture sont attendues. Les matériaux de taille variable sont synthétisés de la même manière que dans la partie I.

2. La structure attendue ?

La structure des matériaux a été sondée par diffusion des rayons X. Les spectres de diffusion sont ici beaucoup plus compliqués que dans la partie précédente, en raison d'un polymorphisme important. Une étude de l'évolution des spectres à partir du fondu permet cependant de mieux percevoir les changements de morphologie. L'étude de ces systèmes est encore embryonnaire : dans cette dernière partie, nous présentons quelques résultats obtenus pour le multibloc de taille moyenne $n = 3$. En moyenne, il y a donc 5 blocs cristallisables par chaîne.

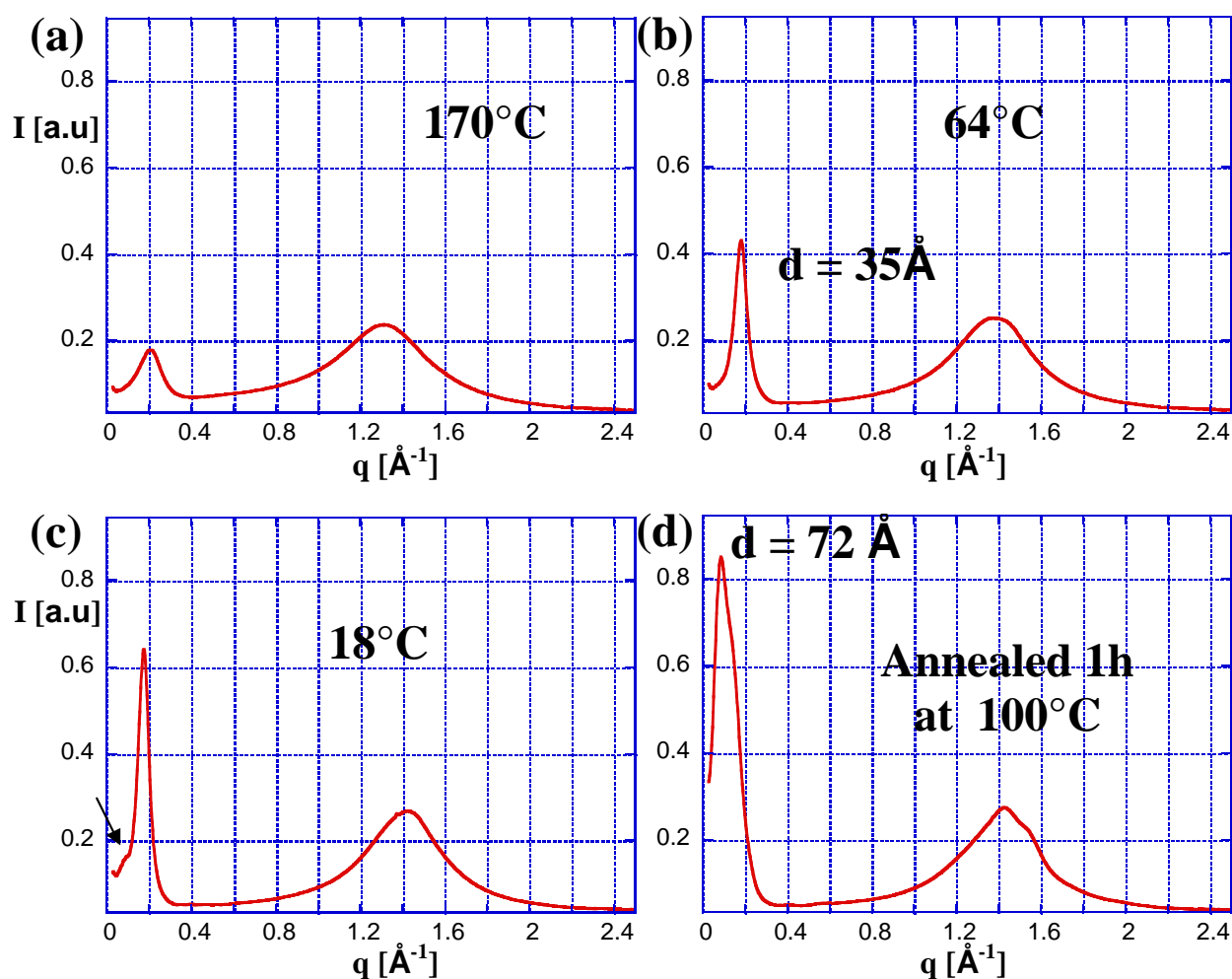


Figure 41. Spectres de diffusion du multibloc $n = 3$ dans différentes conditions : en capillaire, au cours d'une rampe de température ($-6^\circ\text{C}/\text{min}$) à partir du (a) fondu à 170°C (b) à 64°C (c) à 18°C , (d) après 1 h de recuit à 100°C .

a) Un liquide désordonné à haute température

À 170°C, le matériau est un liquide. Le spectre de diffusion (Figure 41.a) montre ainsi le halo de corrélation des plus proches voisins, sans pics caractéristiques de zones cristallines, et un pic assez large de plus faible intensité à $q = 0.2 \text{ \AA}^{-1}$. La distance caractéristique (30.6 Å) est proche de la longueur d'un acide gras étiré telle que déterminée dans le cas d'un polyamide formé entre dimères d'acides gras et hexaméthylènediamine.⁶⁹ Nous attribuons ce pic à la structure du multibloc en fondu (voir IV.2).

b) Transition ordre-désordre au refroidissement

Lors du refroidissement (Figure 41.b), une transition ordre-désordre est observée. En effet, le pic de corrélation s'affine et l'intensité du pic augmente brutalement à 64°C. Aucune cristallinité n'est cependant observée aux grands angles. La distance caractéristique de ce liquide organisé est très proche de celle mesurée dans la phase liquide désordonnée, c'est-à-dire de la longueur d'un acide gras (ici, son dérivé diamine). Une organisation de type monocouche avec compatibilité des différents blocs est donc possible : la structure proposée du liquide (représentée ici lamellaire) est représentée en Figure 42. De plus, la possibilité d'associations des liaisons amides de la chaîne favorise cette structure.

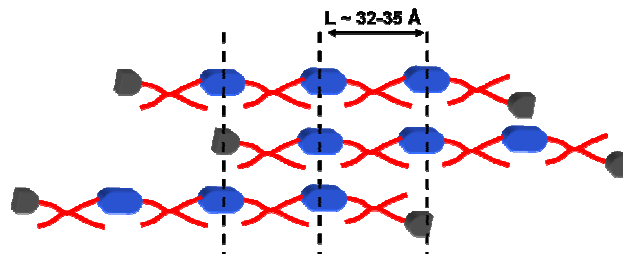


Figure 42. Arrangement possible du liquide ordonné pour le multibloc $n = 3$.

c) Une phase liquide ordonnée métastable

Cet état organisé, caractérisé par un espacement de 32-35 Å peut en fait être observé au moins pendant une durée courte jusqu'à température ambiante. Cependant, il n'est que métastable, un nouveau signal correspondant à une longueur caractéristique plus grande apparaît comme épaulement vers $q=0.09 \text{ \AA}^{-1}$ (Figure 41.c). Parallèlement, un ordre cristallin apparaît aux grands angles. Si l'on effectue des recuits, on observe la croissance de ces derniers signaux.

d) Phase stable induite par la cristallisation des fragments- C_6

Après 1h de recuit (Figure 41.d), le signal correspondant au liquide organisé semble avoir disparu. Un ordre cristallin aux grands angles, ainsi qu'un ordre caractéristique d'une séparation en nanophase sont observés. Il semble que le système, « frustré » en monocouche du fait d'une incompatibilité cristalline des blocs adipiques et UDETA- C_6 , se réorganisent pour permettre la cristallisation des motifs UDETA- C_6 entre eux. Le signal correspondant à la nanostructuration est probablement la superposition d'un pic principal (distance caractéristique 72\AA , soit environ deux acides gras) et de ses harmoniques. La structure n'a toutefois pas encore été déterminée.

3. Propriétés mécaniques

Les propriétés en traction sont présentées en Figure 43. Cette fois, aucun phénomène de striction n'est observé et la rupture est fragile. La contrainte à la rupture atteint jusqu'à $\sim 11\text{MPa}$.

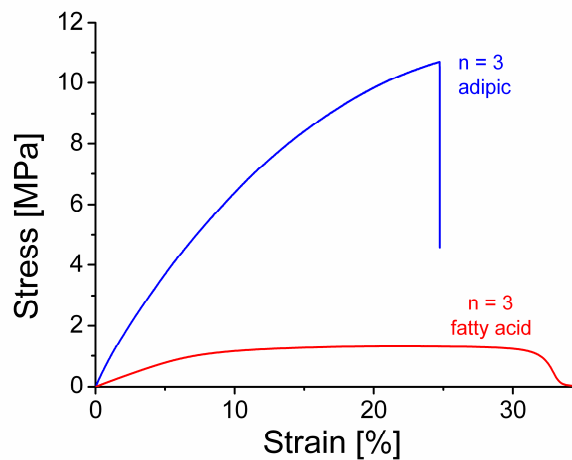


Figure 43. Courbes de traction uniaxiale (2mm/min) contrainte-déformation à température ambiante de polymères fonctionnalisés par UDETA- C_6 de taille $n = 3$, avec l'acide adipique ou l'acide gras.

Comment expliquer l'amélioration spectaculaire des propriétés mécaniques ? Une piste serait que, malgré l'incompatibilité cristalline probable des fragments adipiques et UDETA- C_6 , quelques agrégats incorporant les deux motifs pourraient être présents dans les lamelles cristallines des motifs en bouts de chaîne. Cette explication, certainement naïve, est malgré tout en accord avec la structure de la phase métastable. Une autre piste, cohérente avec l'augmentation du module élastique, serait une séparation de phase secondaire conduisant à la cristallisation des motifs adipiques entre eux.

VIII. Conclusion

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

La synthèse du motif cristallisable peut être réalisée sans solvant à partir de deux composés disponibles à l'échelle industrielle : l'adipate de méthyle et UDETA, la molécule développée par Arkema sur la base des travaux antérieurs du laboratoire MMC. La synthèse est maîtrisée à l'échelle de la centaine de grammes au stade du laboratoire. La purification peut se faire par distillation, ce qui permet une récupération du réactif mis en excès et non utilisé. Le greffage de ce motif permet d'atteindre une température de fusion proche de 160°C.

Dans un premier temps, une approche "tribloc" de type dur-mou-dur a été étudiée. La synthèse est effectuée par polycondensation d'une diamine, d'un diacide, non cristallisables, et du motif cristallisable. Ce dernier étant monofonctionnel, sa présence permet de contrôler la taille de chaînes selon les lois classiques de la polycondensation, ainsi que la fraction cristallisable.

Les deux étapes ont été conçues pour être facilement industrialisables. À température ambiante, les matériaux sont nanostructurés localement, en conséquence de la différence de polarité entre les différents blocs et de la cristallisation des motifs terminaux. Les réseaux physiques obtenus ont des propriétés mécaniques très encourageantes, compte tenu de leurs faibles masses molaires, et présentent un comportement ductile en traction. Le réseau physique est stable jusqu'à la fusion (150-160°C) mais au-delà, les composés sont très fluides, ce qui permet d'envisager de nouvelles techniques de mise en œuvre.

Dans une deuxième série, en utilisant une approche multibloc, une amélioration spectaculaire des propriétés à la rupture a été obtenue, se rapprochant de celles de certains polyamides commerciaux⁷⁰ mais avec une viscosité beaucoup plus faible. Si le mécanisme de renforcement n'est pas encore totalement élucidé, il est probable que des fragments de la chaîne centrale traversent les agrégats cristallins, permettant à une même chaîne de relier plusieurs cristallites. La compréhension de ce système fournira peut-être des clés pour améliorer encore le compromis propriétés/température de fusion/fluidité.

Partie expérimentale

1. Matériel

Le Pripol 1009 et la Priamine 1074 ont été fournis par Croda. UDETA (grade industriel) a été fourni par Arkema. L'adipate de diméthyle, le sébaçate de diméthyle, l'acide adipique, l'acide laurique et la dodécylamine sont des produits achetés chez Sigma Aldrich. UDETA a été purifié par distillation sous vide et recristallisation à froid dans un mélange chloroforme/toluène afin d'être obtenu avec une pureté proche de 100%. Tous les autres produits ont été utilisés sans purification additionnelle.

2. Synthèse des motifs

a) UDETA-C₅

Dans un ballon de 500mL, 17.7 g d'anhydride glutarique ($M_w = 114.1\text{g/mol}$, 155 mmol) est mis en solution dans 150mL de dichlorométhane. Une solution de 20g d'UDETA ($M_w = 129.1\text{g/mol}$) dans 200mL de dichlorométhane est ajoutée goutte à goutte à 0°C à l'aide d'une ampoule de coulée isobare dans le milieu réactionnel. Après 15 min, le mélange est maintenu à température ambiante pendant 1h30. Le mélange est mis à recristallisé pendant une nuit à 4°C. Le précipité est récupéré par filtration, lavé au dichlorométhane et séché sous cloche à vide pendant 24h.

RMN ¹H (D₂O/TMS): $\delta(\text{ppm})$ 1.84 (m, CH₂ chain), 2.25 (t, CH₂C(O)NH), 2.35 (t, CH₂C(O)OH), 2.41, 3.21-3.24 (m NHCH₂ amidoethyl-imidazolidone), 3.33-3.40 (m, CH₂N imidazolidone), 3.50-3.54 (CH₂NH imidazolidone), 7.64 (OH).

b) UDETA-C₆

Dans un ballon de 2L, sont introduits UDETA ($M_w \text{ UDETA} = 129.1\text{g/mol}$, 79.96g, 619.4mmol) et l'adipate de diméthyle ($M_w = 174.2\text{g/mol}_{\text{COOMe}}$, 1073.60g, 6.16mol) en large excès (10 équivalents). Le mélange est placé sous agitation et sous flux d'azote (~40mL/min). La réaction est réalisée à 130°C pendant 24heures. En fin de réaction, l'excès de diester est évacué par distillation sous vide statique à 160°C. La poudre obtenue est lavée 5 fois au pentane, puis séché sous cloche à vide durant 24 heures.

RMN ^1H ($\text{D}_2\text{O}/\text{TMS}$): $\delta(\text{ppm})$ 1.48 (m, CH_2 chain), 2.14 (t, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 2.30 (t, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$), 3.14-3.21 (m, NHCH_2 amidoethyl-imidazolidone), 3.25-3.33 (m, CH_2N imidazolidone), 3.41-3.46 (CH_2NH imidazolidone), 3.59 (OCH_3).

c) Dodecyl- C_6

La synthèse est effectuée de la même manière à la synthèse du fragment UDETA- C_6 . 10g de dodecylamine ($M_w=185.35\text{g/mol}$, 54mmol) et 73.7g d'adipate de diméthyle ($M_w=174.2\text{g/mol}_{\text{COOMe}}$, 423mmol) ont été utilisés. Le précipité a été lavé 5 fois au pentane, puis séché sous cloche à vide.

d) UDETA- C_{10}

Le motif est synthétisé en suivant un protocole similaire. 40g d'UDETA (0.31mol) et 750.71g de sébaçate de diméthyle ($M_w = 230.3\text{g/mol}$ 3.25mol) ont été mis à réagir à 160°C pendant 48 heures dans un ballon de 2L. Le mélange est maintenu à 40°C , pour obtenir un précipité dans le sébaçate de diméthyle liquide. Le précipité est récupéré par filtration à chaud, lavé 10 fois à l'hexane, puis séché 24 heures sous cloche à vide.

RMN ^1H ($\text{DMSO-d}_6/\text{TMS}$): $\delta(\text{ppm})$ 1.22 (m, CH_2 chain), 1.48 (m, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{O})$ chain), 2.02 (t, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NH}$), 2.27 (t, $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{OMe}$), 3.05-3.32 (m, NHCH_2 amidoethyl-imidazolidone and CH_2N imidazolidone), 3.28-3.36 (CH_2NH imidazolidone), 3.57 (OCH_3).

3. Synthèse des polymères

Dans un réacteur double-enveloppe de 500mL, sont introduits le Pripol 1009 ($M_w = 285\text{g/mol}_{\text{COOH}}$), la Priamine 1074 ($274\text{g/mol}_{\text{NH}_2}$) et le motif monofonctionnel ($M_w_{\text{UDETA-C}_6} = 271.26\text{g/mol}$, voir le Tableau 10 pour les autres motifs). La synthèse a été effectuée à 160°C sous flux d'azote ($\sim 160\text{mL/min}$) afin d'évacuer l'eau (et le méthanol) formée par la polycondensation. La réaction est suivie par spectroscopie infrarouge par l'apparition de la bande $\nu_{\text{C=Oamide associated}}$ à 1650cm^{-1} et la disparition de la bande $\nu_{\text{C=O carboxylate}}$ à 1394cm^{-1} . La réaction est considérée comme complète au bout de 5 heures et l'oligomère obtenu est récupéré au niveau de la vanne de fond.

Les pesées sont rapportées dans le Tableau 9 (fonctionnalisé UDETA-C6 avec différents taux) et le Tableau 10 (autres motifs, avec un taux de 0.5).

Sticker equivalent	Size	UDETA-C6	PRIPOL 1009	PRIAMINE 1074
		g/ mmol _{COOMe}	g/ mmol _{COOH}	g/ mmol _{NH2}
1	n = 0	11.81/ 43.5	0/ 0	11.92/ 43.5
0.75	n = 0.33	3.45/ 12.7	9.85/ 34.6	13.31/ 48.6
0.5	n = 1	13.06/ 48.1	13.73/ 48.2	26.36/ 96.2
0.33	n = 2	5.4/ 19.9	11.36/ 39.9	16.39/ 59.8
0.25	n = 3	4.15/ 15.3	13.02/ 45.7	16.75/ 61.1

Tableau 9. Pesées pour les triblocs fonctionnalisés UDETA-C6 pour différentes tailles (taux en motifs).

Stickers	Mw sticker	Stickers	PRIPOL 1009	PRIAMINE 1074
	[g/mol]	g/ mmol _{COOMe} or _{COOH}	g/ mmol _{COOH}	g/ mmol _{NH2}
UDETA-C ₅	243.2	9.02/ 37.1	10.58/ 37.1	20.43/ 74.6
UDETA-C ₁₀	327.36	4.41/ 13.5	3.81/ 13.4	7.37/ 26.9
Dodecyl-C ₆	327.51	5.97/ 18.2	5.24/ 18.4	10.02/ 36.6
Lauric acid	200.32	1.86/ 9.3	2.56/ 9	5.10/ 18.6

Tableau 10. Pesées pour les triblocs avec d'autres motifs pour n = 1 (soit x = 0.5).

Pour le multibloc, le protocole est identique. 3.0g d'acide adipique (41.2mmol), 15.07g de Priamine 1074 (55mmol), et 3.80g d'UDETA-C₆ (13.8mmol) ont été mis à réagir 5 heures à 160°C.

4. Analyse thermique (DSC)

Les échantillons ont été caractérisés par analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) à l'aide d'un appareil TA instrument Q1000. Le protocole suivant a été appliqué : premier chauffage à 10 °C/min de -100°C à 250°C, isotherme de 5min à 250°C, refroidissement à -10 °C/min jusqu'à -100 °C, isotherme à -100°C pendant 5min puis second chauffage jusqu'à 250 °C à 10 °C/min. Les enthalpies de fusion ont été mesurés à l'aide du logiciel TA Universal Analysis en mode « Sigmoidal tangent ». Les températures de fusion sont déterminés au sommet du pic, les températures de transition vitreuse au point d'inflexion. Pour le tribloc fonctionnalisé UDETA-C₅, une isotherme de 2h à 40°C a été effectuée avant le second chauffage.

5. Rhéologie

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

6. Infrarouge

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

7. Diffusion des RX

Les expériences de diffusion des rayons X ont été réalisées au synchrotron Soleil sur la plate-forme Swing (15keV, récepteur à 521.86 mm). Le vecteur d'onde, q , varie de 0.03 à 2.5 \AA^{-1} . Les échantillons, placés dans des capillaires en quartz, ont été chauffés à l'aide d'une platine chauffante Linkam. Un cycle de température (chauffage puis refroidissement) de l'ambiante à 170°C a été réalisé à $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Le temps d'acquisition pour chaque spectre est d'environ 200ms. Les décompositions ont été effectuées à l'aide du logiciel Inel.

8. Mécanique

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

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

Références

- (1) Peterlin, A. *J. Mater. Sci.* **1971**, *6*, 490–&.
- (2) Bessell, T.; Hull, D.; Shortall, J. *J. Mater. Sci.* **1975**, *10*, 1127–1136.
- (3) Brown, N.; Ward, I. *J. Mater. Sci.* **1983**, *18*, 1405–1420.
- (4) Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*; Oxford University Press, 2003.
- (5) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602–1617.
- (6) Fredrickson, G. H.; Helfand, E. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 697–705.
- (7) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525–557.
- (8) Lodge, T. P. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 265–273.
- (9) Legge, N. R.; Holden, G.; Schroeder, H. E. *Thermoplastic elastomers: a comprehensive review*; Hanser Publishers, 1987.
- (10) Hamley, I. W.; Fairclough, J. P. A.; Bates, F. S.; Ryan, A. J. *Polymer* **1998**, *39*, 1429–1437.
- (11) Hamley, I. W. In *Interfaces Crystallization Viscoelasticity*; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 1999; pp. 113–137.
- (12) Müller, A. J.; Arnal, M. L.; Balsamo, V. In *Progress in Understanding of Polymer Crystallization*; Reiter, G.; Strobl, G. R., Eds.; Lecture Notes in Physics; Springer Berlin Heidelberg, 2007; pp. 229–259.
- (13) Loo, Y. L.; Register, R. A. In *Developments in Block Copolymer Science and Technology*; Hamley, I. W., Ed.; John Wiley & Sons, Ltd, 2004; p. 213.
- (14) Sheth, J. P.; Klinedinst, D. B.; Wilkes, G. L.; Yilgor, I.; Yilgor, E. *Polymer* **2005**, *46*, 7317–7322.
- (15) Versteegen, R. M.; Kleppinger, R.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Macromolecules* **2006**, *39*, 772–783.
- (16) Arun, A.; Baack, K. K. J.; Gaymans, R. J. *Polym. Eng. Sci.* **2008**, *48*, 1222–1230.
- (17) Arun, A.; Dullaert, K.; Gaymans, R. J. *Macromol. Chem. Phys.* **2009**, *210*, 48–59.
- (18) Arun, A.; Gaymans, R. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *111*, 1780–1785.
- (19) Biemond, G. J. E.; Feijen, J.; Gaymans, R. J. *Macromol. Mater. Eng.* **2009**, *294*, 492–501.
- (20) Arun, A.; Baack, K. K. J.; Gaymans, R. J. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 747–755.
- (21) Stephen, R.; Gibon, C. M.; Weber, M.; Gaymans, R. J. *J. Polym. Sci. Pol. Chem.* **2010**, *48*, 63–73.
- (22) Gaymans, R. J. *Prog. Polym. Sci.* **2011**, *36*, 713–748.
- (23) Klinedinst, D. B.; Yilgor, I.; Yilgor, E.; Zhang, M.; Wilkes, G. L. *Polymer* **2012**, *53*, 5358–5366.
- (24) Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Meijer, E. W.; Sijbesma, R. P. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 4071–4098.
- (25) Lehn, J. M. *Prog. Polym. Sci.* **2005**, *30*, 814–831.
- (26) Fox, J. D.; Rowan, S. J. *Macromolecules* **2009**, *42*, 6823–6835.
- (27) De Greef, T. F. A.; Smulders, M. M. J.; Wolffs, M.; Schenning, A. P. H. J.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5687–5754.
- (28) Bouteiller, L. In *Hydrogen Bonded Polymers*; Binder, W., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer Berlin Heidelberg, 2007; pp. 79–112.
- (29) Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F. M.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W. *Science* **1997**, *278*, 1601–1604.
- (30) Bertrand, A.; Lortie, F.; Bernard, J. *Macromol. Rapid Comm.* **2012**, *33*, 2062–2091.
- (31) Lillya, C. P.; Baker, R. J.; Hutte, S.; Winter, H. H.; Lin, Y. G.; Shi, J.; Dickinson, L. C.; Chien, J. C. W. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2076–2080.

- (32) Hilger, C.; Stadler, R. *Macromolecules* **1992**, *25*, 6670–6680.
- (33) Muller, M.; Dardin, A.; Seidel, U.; Balsamo, V.; Ivan, B.; Spiess, H. W.; Stadler, R. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2577–2583.
- (34) Hirschberg, J. H. K. K.; Beijer, F. H.; Van Aert, H. A.; Magusin, P. C. M. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2696–2705.
- (35) Dankers, P. Y. W.; Zhang, Z.; Wisse, E.; Grijpma, D. W.; Sijbesma, R. P.; Feijen, J.; Meijer, E. W. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8763–8771.
- (36) Kautz, H.; Van Beek, D. J. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4265–4267.
- (37) Van Beek, D. J. M.; Gillissen, M. A. J.; Van As, B. A. C.; Palmans, A. R. A.; Sijbesma, R. P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6340–6348.
- (38) Van Beek, D. J. M.; Spiering, A. J. H.; Peters, G. W. M.; Te Nijenhuis, K.; Sijbesma, R. P. *Macromolecules* **2007**, *40*, 8464–8475.
- (39) Botterhuis, N. E.; Van Beek, D. J. M.; Van Gemert, G. M. L.; Bosman, A. W.; Sijbesma, R. P. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 3877–3885.
- (40) Wietor, J.-L.; Van Beek, D. J. M.; Peters, G. W.; Mendes, E.; Sijbesma, R. P. *Macromolecules* **2011**, *44*, 1211–1219.
- (41) Appel, W. P. J.; Portale, G.; Wisse, E.; Dankers, P. Y. W.; Meijer, E. W. *Macromolecules* **2011**, *44*, 6776–6784.
- (42) Colombani, O.; Barioz, C.; Bouteiller, L.; Chanéac, C.; Fompérie, L.; Lortie, F.; Montès, H. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1752–1759.
- (43) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Cloitre, M.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 19672–19675.
- (44) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
- (45) Cordier, P. Polymères et élastomères auto-cicatrisants supramoléculaires à fonctions imidazolidone, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- (46) Dufaure, N. Modification de polymères par la chimie supramoléculaire, Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- (47) Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Hidalgo, M.; Couturier, J.-L.; Leibler, L. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 7966–7967.
- (48) Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Hidalgo, M.; Leibler, L. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1133–1141.
- (49) Montarnal, D. Mise en œuvre de liaisons réversibles covalentes et non-covalentes pour de nouveaux matériaux polymères recyclables et retransformables, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- (50) Chabert, F.; Tournilhac, F.; Sajot, N.; Tence-Girault, S.; Leibler, L. *Int. J. Adhes. Adhes.* **2010**, *30*, 696–705.
- (51) Odian, G. *Principles of Polymerization*; John Wiley & Sons, 2004.
- (52) Stockmayer, W. H. *J. Polym. Sci.* **1952**, *9*, 69–71.
- (53) Montarnal, D.; Cordier, P.; Soulié-Ziakovic, C.; Tournilhac, F.; Leibler, L. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7925–7936.
- (54) Laun, H. M. *Rheol. Acta* **1979**, *18*, 478–491.
- (55) Kohan, M. I. *Nylon Plastics Handbook*; Hanser, 1995.
- (56) Freitas, L.; Burgert, J.; Stadler, R. *Polym. Bull.* **1987**, *17*, 431–438.
- (57) Folmer, B. J. B.; Sijbesma, R. P.; Versteegen, R. M.; Van der Rijt, J. a. J.; Meijer, E. W. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 874–878.
- (58) Yamauchi, K.; Lizotte, J. R.; Hercules, D. M.; Vergne, M. J.; Long, T. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 8599–8604.

- (59) Öjelund, K.; Loontjens, T.; Steeman, P.; Palmans, A.; Maurer, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204*, 52–60.
- (60) Sivakova, S.; Bohnsack, D. A.; Mackay, M. E.; Suwanmala, P.; Rowan, S. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 18202–18211.
- (61) Woodward, P. J.; Hermida Merino, D.; Greenland, B. W.; Hamley, I. W.; Light, Z.; Slark, A. T.; Hayes, W. *Macromolecules* **2010**, *43*, 2512–2517.
- (62) Gennes, P. G. D. *Scaling Concepts in Polymer Physics*; Cornell University Press, 1979.
- (63) Bates, F. S. *Macromolecules* **1985**, *18*, 525–528.
- (64) Arun, A.; Gaymans, R. J. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *112*, 2663–2668.
- (65) Loontjens, T.; Put, J.; Coussens, B.; Lange, R.; Palmen, J.; Sleijpen, T.; Plum, B. *Macromolecul. Symp.* **2001**, *174*, 357–371.
- (66) Arun, A.; Dullaert, K.; Gaymans, R. J. *Polym. Eng. Sci.* **2010**, *50*, 756–761.
- (67) Sperling, L. H. *Introduction to Physical Polymer Science*; John Wiley & Sons, 2005.
- (68) Schultz, J. M. *Polym. Eng. Sci.* **1984**, *24*, 770–785.
- (69) Hablot, E.; Donnio, B.; Bouquey, M.; Avérous, L. *Polymer* **2010**, *51*, 5895–5902.
- (70) <http://www.arkema-inc.com/technical-polymers/rilsan-polyamide-11-12/product-lines>.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Chimie de Polycondensation, Polymères Supramoléculaires et Vitrimères

La polycondensation (ou polyaddition) est une technique facile à mettre en œuvre à grande échelle et sans solvant entre des composés multifonctionnels. Des lois classiques et connues, notamment celles développées par Carothers, Flory et Stockmayer, dans les années 1940 permettent de prédire avec une certaine précision les données essentielles comme la taille des polymères, ou le taux de conversion au point de gel chimique. D'autre part, c'est une technique largement implantée dans plusieurs marchés des polymères et rien n'empêche de jongler avec les très nombreux monomères disponibles industriellement pour créer, encore aujourd'hui, des matériaux nouveaux.

Dans ce travail, à partir d'un nombre assez réduit de molécules de base, nous avons tenté d'élaborer par polycondensation des matériaux combinant des propriétés physiques antagonistes.

Dans le chapitre 7, consacré aux polyamides, nous décrivons des matériaux présentant des propriétés mécaniques proches de celles de thermoplastiques usuels mais avec une viscosité en fondu inférieure à 0.5 Pa.s. La clé de cette combinaison inhabituelle est la chimie supramoléculaire. Si notre travail s'inscrit dans la lignée des approches précédemment réalisées au laboratoire,¹⁻⁴ l'objectif est clairement différent. Ici, nous ne cherchons plus un système dynamique à l'ambiante, comme dans les élastomères auto-réparants,⁵ mais au contraire un système où l'édifice supramoléculaire reste identique à lui-même jusqu'à une température la plus élevée possible pour s'effondrer totalement au-dessus. Ce type de comportement n'est pas réalisable par le seul biais de liaisons hydrogène ni même par la chimie covalente réversible. Nous utilisons alors la cristallisation de greffons associatifs optimisés alors que le reste de la molécule demeure dans un état non cristallin. Les résultats très encourageants nous permettent d'imaginer de nouvelles méthodes de mise en œuvre et de recyclage de ces matériaux.

Dans les chapitres 2 à 6, consacrés aux vitrimères, nous décrivons des matériaux réticulés, insolubles mais pourtant malléables à chaud, soudables sans apport de matière et recyclables. C'est une autre combinaison de propriétés, encore plus inhabituelle, et particulièrement inédite dans le domaine des matériaux organiques qui est ici observée. La clé qui a permis d'élaborer ces matériaux est d'avoir induit des réactions d'échange thermo-activées capables de réorganiser la topologie du réseau sans modification du nombre de liens chimiques. À température élevée, et en présence d'un catalyseur bien choisi, les échanges sont rapides et les vitrimères sont capables de couler à la manière d'un liquide viscoélastique très visqueux. Ils peuvent alors être façonnés sans moule ni contrôle précis de la température ou même soudés comme on le fait pour le verre.

Le nom vitrimère a d'ailleurs été choisi par analogie au verre pour refléter cette ressemblance. Contrairement à tous les autres solides vitreux (organiques ou minéraux) dont la viscosité varie abruptement au voisinage de la transition vitreuse, la silice se ramollit en effet très progressivement avec la température suivant une loi d'Arrhenius simple. C'est cette particularité qui permet le travail du verrier. Les vitrimères suivent exactement la même loi.

Au refroidissement, les échanges se ralentissent. Il existe une température à laquelle le temps d'échange devient plus long que le temps typique d'observation. En dessous de cette température, les vitrimères se comportent comme les réseaux conventionnels produits par la chimie des thermodurcissables et des élastomères. Dans cette transition, où les échanges deviennent tellement lents que la topologie semble figée, nous reconnaissons une transition vitreuse. Les matériaux solides que nous obtenons au dessous de cette transition sont donc des verres.

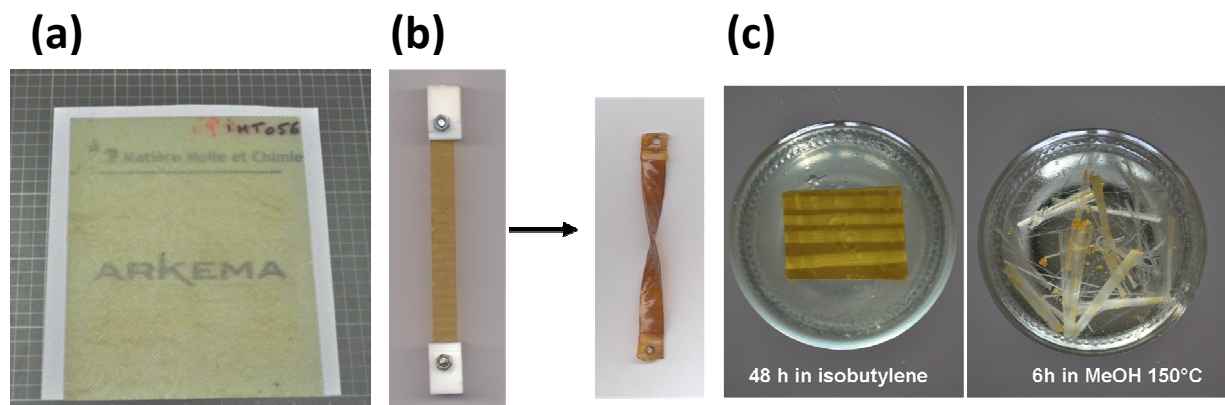
L'étude approfondie de la transition de figeage de topologie est particulièrement attirante. La transition du réseau « permanent » au liquide viscoélastique pourrait être accompagnée par une transition ergodique-non ergodique, observable par des techniques de diffusion. Les réorganisations lentes de topologie vers une topologie d'équilibre, en dessous de la température de transition de figeage de topologie, pourrait s'avérer similaires aux dynamiques lentes associé au classique phénomène de vieillissement dans les verres.⁶ Enfin, nous espérons que les vitrimères puissent contribuer à apporter un regard nouveau sur la physique de la transition vitreuse, et en particulier celle de la silice, réseau chimique si particulier.

Dans cette thèse, nous avons montré le concept de vitrimère dans des polyesters, contenant des fonctions hydroxyles, en utilisant des échanges par transestérification efficacement catalysés par des sels métalliques ou des guanidines. En l'appliquant à des élastomères, de $T_g \sim 15^\circ\text{C}$, formés par polyaddition entre époxy et acides, mais aussi à des résines plus classiques, $T_g \sim 80^\circ\text{C}$ formées entre époxy et anhydrides, nous avons prouvé que la chimie était applicable à de nombreux monomères. Au laboratoire, des matériaux avec des T_g plus basses (-20°C) et surtout plus hautes (140°C) ont également été synthétisés, rapprochant encore le concept d'une application industrielle.

Inspirés par notre première publication, Lu et Guan, en collaboration avec notre laboratoire, ont étendu le concept à une autre chimie d'échange: la métathèse.^{7,8} Lorsqu'ils sont catalysés par un complexe de ruthénium (Grubbs II), les échanges sont si rapides que le réseau coule même à température ambiante. Cette caractéristique, un peu excessive, montre quand même le potentiel que porte la chimie des échanges dans la conception de nouveaux matériaux. De manière générale, les réactions de condensation (amidification, iminification...) sont souvent associées à des réactions d'échanges et des catalyseurs existent pour la plupart de ces réactions. Il ne serait donc pas étonnant de voir le concept rapidement étendu à d'autres chimies.

Enfin, en filigrane de cette thèse, se cache une application industrielle très importante : les matériaux composites. Alliant légèreté et performances mécaniques, les composites ont remplacé les métaux dans de nombreux domaines industriels, comme l'aéronautique, les sports et l'électronique. Industriellement, les matrices utilisées sont des réseaux chimiques. La raison principale en est la faible viscosité des monomères utilisés dans les résines classiques, ce qui permet une excellente imprégnation des fibres de renforts. Les propriétés d'interface charge/matrice, et donc les propriétés mécaniques, sont ainsi fortement améliorées.

La haute fluidité de nos thermoplastiques semi-cristallins supramoléculaires permet l'obtention de composites thermoplastiques, et donc recyclables par chauffage. L'utilisation de matrices vitrimères pourrait également permettre la conception de composites malléables et réparables. Les propriétés des vitrimères pourraient permettre l'obtention de pièces avec des fibres orientées difficilement réalisables avec les techniques actuelles, ou la recyclabilité (chimique) des composites obtenus. L'étude de ces matériaux constitue une perspective technologique importante de ces travaux de thèse.



Composites réalisés à partir des matériaux décrits dans la thèse. **(a)** Thermoplastique supramoléculaire et **(b)** Vitrimères. Ce dernier composite est malléable, insoluble dans les solvants non réactifs mais recyclable par dépolymérisation.

Références

- (1) Dufaure, N. Modification de polymères par la chimie supramoléculaire, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2008.
- (2) Cordier, P. Polymères et élastomères auto-cicatrisants supramoléculaires à fonctions imidazolidone, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2007.
- (3) Montarnal, D. Mise en œuvre de liaisons réversibles covalentes et non-covalentes pour de nouveaux matériaux polymères recyclables et retransformables, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2011.
- (4) Cortese, J. Organisation dans les polymères supramoléculaires : du comportement en solution au comportement en masse, thèse de l'Université Pierre et Marie Curie, 2013.
- (5) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. *Nature* **2008**, *451*, 977–980.
- (6) Struik, L.C.E. *Physical Ageing in Amorphous Polymers and Other Materials*; Elsevier: Amsterdam, 1978.
- (7) Lu, Y.-X.; Tournilhac, F.; Leibler, L.; Guan, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**.
- (8) Lu, Y.-X.; Guan, Z. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**.