



Organisation multi-échelle de matériaux polymères contrôlée par la chimie aux interfaces

Jérémie Lacombe

► To cite this version:

Jérémie Lacombe. Organisation multi-échelle de matériaux polymères contrôlée par la chimie aux interfaces. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2017. Français. <NNT : 2017PSLET012>. <tel-02918064>

HAL Id: tel-02918064

<https://pastel.hal.science/tel-02918064v1>

Submitted on 20 Aug 2020

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.



HAL Authorization

THÈSE DE DOCTORAT

de l'Université de recherche Paris Sciences et Lettres
PSL Research University

Préparée à l'ESPCI Paris

Organisation multi-échelle de matériaux polymères contrôlée par la
chimie aux interfaces

Ecole doctorale n°397

PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX

Spécialité PHYSICO-CHIMIE DES POLYMERES

COMPOSITION DU JURY :

Mme. AMIEL Catherine
ICMPE – Université Paris-Est, Présidente du jury

M. BROCHON Cyril
LCPO – Université Bordeaux, Rapporteur

M. GUEGAN Philippe
IPCM-LCP – UPMC, Examineur

M. LUTZ Jean-François
ICS – Université Strasbourg, Rapporteur

Mme. MONTEUX Cécile
SIMM – ESPCI Paris, Examinatrice

Mme. SOULIE-ZIAKOVIC Corinne
MMC – ESPCI Paris, Directrice de thèse

M. BOISSON Christophe
C2P2 – Université Lyon, Invité

M. D'AGOSTO Franck
C2P2 – Université Lyon, Invité

Soutenue par Jérémie LACOMBE
le 1er décembre 2017

Dirigée par **Corinne SOULIE-ZIAKOVIC**

Table des matières

Liste des abréviations	3
-------------------------------------	----------

Introduction générale	5
------------------------------------	----------

PARTIE 1 : Organisation de matériaux polymères à l'échelle nanométrique grâce à la chimie supramoléculaire

Chapitre 1 : Polymères supramoléculaires en masse : au-delà d'une simple association des unités supramoléculaires	11
Chapitre 2 : Organisation de polymères supramoléculaires : l'œuvre cachée des forces de dispersion et des interactions secondaires	39
Chapitre 3 : Polyéthylènes supramoléculaires : synthèse, propriétés structurales et mécaniques	71
Chapitre 4 : Copolymères supramoléculaires à blocs polyéthylène.....	115

PARTIE 2 : Structuration spontanée micrométrique à la surface de films acrylates photopolymérisés

Chapitre 5 : Phénomène d'auto-texturation de films acrylates photopolymérisés.....	153
Chapitre 6 : Vers des revêtements auto-texturés aux propriétés optiques intéressantes .	185

Conclusion et perspectives	203
---	------------

Annexes	207
----------------------	------------

Abréviations

Techniques expérimentales

UV : Ultraviolet

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

ATR : Réflectance totale atténuée

TEM : Microscopie optique en transmission

POM : Microscopie optique polarisée

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

RMN : Spectroscopie de résonance magnétique nucléaire

DMA : Analyse mécanique dynamique

SAXS : Diffraction des rayons X aux petits angles

WAXS : Diffraction des rayons X aux grands angles

AFM : Microscopie à force atomique

Polymères

PDMS : poly(diméthyl siloxane)

PE : poly(éthylène)

PEG : poly(éthylène glycol)

PPG : poly(propylène glycol)

PIB : poly(isobutylène)

PS : poly(styrene)

PCL : poly(caprolactone)

Petites molécules

PEA : 2-phénoxyéthyl acrylate

PEMA : 2-phénoxyéthyl méthacrylate

HEA : 2-hydroxyéthyl acrylate

HEMA : 2-hydroxyéthyl méthacrylate

BA : n-butyl acrylate

t-BA : *tert*-butyl acrylate

EHA : 2-ethylhexyl acrylate

LA : lauryl acrylate

DMPA : 2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone

SR306 : tri(propylene glycol) diacrylate

Upy : 2-ureido-4[1H]-pyrimidinone

U-DPy : N-(6-(3-(2,4-dioxo-3,4-dihydropyrimidin-1(2H)-yl)propanamido) pyridin-2-yl)undec-10-enamide

Thy : Thymine

DAT : 2,6-diamino-1,3,5-triazine

TBTU : *O*-(Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluronium tetrafluoroborate

DIEA : *N,N*-diisopropylethylamine

PFP : pentafluorophénol

DMF : *N,N*-diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

THF : Tétrahydrofurane

Boc : *tert*-butyloxycarbonyl

Divers

T_g : Température de transition vitreuse

Introduction générale

L'obtention de matériaux structurés à l'échelle micro et nanométrique à moindre coût est un défi qui se pose pour de nombreuses applications. C'est le cas par exemple en micro-électronique où la miniaturisation des composants électroniques est nécessaire afin de répondre aux attentes du grand public pour constamment augmenter les performances comme les capacités de stockage de données. Les structures nanométriques permettent de conférer de nouvelles propriétés aux matériaux. Ainsi, les effets de confinements électroniques dans les systèmes nano-structurés peuvent amener de nouvelles propriétés électriques, optiques ou magnétiques.

Les nanostructures peuvent être divisées en deux catégories : celles organisées en surface, comme les circuits imprimés sur des wafers de silicium et celles organisées en volume, comme les matériaux mésoporeux. Afin de former ces nanostructures, deux approches peuvent être choisies, très différentes l'une de l'autre. La première est l'approche *descendante* ou *top-down*, qui consiste au découpage (ou coupage) successif d'un matériau massif pour obtenir des dimensions nanométriques. Il s'agit typiquement de techniques comme la lithographie, qui requièrent la création préalable de nano-motifs à répliquer sur un matériau (masques de photolithographie par exemple). Cependant, cette étape préliminaire est très couteuse puisqu'elle nécessite des équipements sophistiqués et que les cadences de production sont lentes. La seconde approche est dite *ascendante* ou *bottom-up* et consiste en la formation spontanée de nanostructures par auto-assemblage. L'exemple le plus immédiat est celui des copolymères à blocs qui s'auto-assemblent en structures nanoscopiques très régulières et bien contrôlées (lamelles, cylindres, phase bicontinue gyroïde...). Contrairement à la première approche, on peut alors potentiellement obtenir à faible coût des quantités importantes de matériaux nano-structurés, comme par exemple pour le captage d'énergie ou pour la filtration.

L'objectif de cette thèse est de montrer qu'en contrôlant la chimie aux interfaces, des organisations micro et nanoscopiques peuvent être obtenues spontanément pour divers matériaux polymères. Ce travail de thèse se découpe en deux parties. La première porte sur l'étude de l'organisation mésoscopique en volume de matériaux polymères contrôlée par la chimie supramoléculaire. On s'intéressera notamment à distinguer les contributions respectives des interactions directionnelles entre unités supramoléculaires (liaisons hydrogène), des interactions non directionnelles (ségrégation de phase induite par les forces de dispersion) et de la cristallisation de la chaîne et des unités associatives. De plus, on démontrera le rôle essentiel des interactions secondaires des fonctions chimiques liant l'unité supramoléculaire à la chaîne polymère. Ce travail s'appuie sur le savoir acquis au laboratoire Matière Molle et Chimie dans ce domaine, depuis la découverte des caoutchoucs auto-cicatrisants par Leibler et ses collaborateurs en 2008 et s'inscrit dans la suite des travaux de thèse de Jessalyn Cortese (2012).

Le Chapitre 1 est une revue bibliographique sur l'organisation des polymères supramoléculaires en masse. Il permet au lecteur de dégager les paramètres clés à considérer pour obtenir un polymère supramoléculaire organisé à l'échelle nanoscopique et qui seront repris dans les

chapitres 2 à 4. On passera notamment en revue l'association supramoléculaire, la ségrégation de phase, la cristallisation (de la chaîne et/ou de l'unité supramoléculaire) et on verra qu'il est possible de faire une analogie avec les copolymères à blocs.

Dans le Chapitre 2, la synthèse et l'organisation en masse de polymères supramoléculaires, notamment de poly(propylène glycol) fonctionnalisé thymine (Thy) sont étudiées. En particulier, on identifie les contributions respectives à l'organisation des forces de dispersion entre la chaîne et les unités supramoléculaires, des liaisons hydrogène entre unités associatives et des interactions secondaires entre liens attachant le motif supramoléculaire à la chaîne polymère. Nous montrons que la nature chimique de ces liens est tout à fait prépondérante pour l'organisation, notamment lorsque celle-ci est induite par la cristallisation des unités supramoléculaires. Enfin, nous expliquons comment les unités supramoléculaires réduisent la mobilité des chaînes polymères, et induisent un phénomène d'anti-plastification pour ces matériaux.

Le Chapitre 3 est consacré à l'étude des propriétés thermiques, structurales et mécaniques de polyéthylènes supramoléculaires mono et bifonctionnalisés Thy et 2,6-diamino-1,3,5-triazine (DAT). Pour ces polymères supramoléculaires semi-cristallins, nous montrons que la ségrégation de phase est le moteur d'une organisation lamellaire, renforcée par la cristallisation des unités supramoléculaires thymine ou celle des chaînes PE. Nous examinons notamment l'impact de la rigidité des interfaces entre unités supramoléculaires et chaînes PE sur le type d'organisation, le confinement des chaînes PE et leur cristallinité. Enfin, nous mettons en évidence que l'organisation nanoscopique de ces matériaux est directement responsable de leurs propriétés mécaniques, le confinement des chaînes PE dans les lamelles de la structure empêchant la formation de chaînes de grandes masses.

Dans le Chapitre 4, nous étudions des mélanges de polymères supramoléculaires PE et PDMS fonctionnalisés Thy ou DAT à leur(s) extrémité(s). Contrairement aux copolymères à blocs covalents dont les morphologies découlent de l'incompatibilité des blocs et de la fraction volumique de chacun, le comportement des copolymères supramoléculaires est plus complexe et dépend également de la force de l'association supramoléculaire ainsi que de la taille de chaque bloc. Les exemples de tels copolymères étant rares, nous présentons les études théoriques qui ont été réalisées pour permettre au lecteur d'appréhender toute la complexité de ces systèmes. Nous montrons que les copolymères supramoléculaires triblocs et multiblocs s'organisent en fondu et trouvent un bon accord avec ces prédictions. Cependant, nous verrons que la cristallisation non confinée du PE provoque la destruction complète de la micro-séparation de phase, ce qui résulte en une altération des propriétés mécaniques de ces matériaux.

La seconde partie de cette thèse porte sur l'étude du phénomène de structuration spontanée en surface de films acrylates photopolymérisés à l'air appelé *auto-texturation*. Ainsi, nous avons mis en évidence que la photopolymérisation de formulations acrylates en présence d'oxygène mène, dans certaines conditions, à des morphologies de surface très régulières de taille micrométrique.

Le Chapitre 5 étudie le phénomène d'auto-texturation pour des films épais ($> 500 \mu\text{m}$) et met en évidence le rôle de l'inhibition par l'oxygène ambiant de la polymérisation radicalaire. Nous

montrons que ce phénomène résulte d'un équilibre entre les cinétiques de photopolymérisation et d'inhibition par l'oxygène en surface du film. La fabrication des films se faisant sous atmosphère ambiante, nous démontrons que le contrôle de la cinétique de polymérisation permet de moduler cet équilibre et donc l'auto-texturation. Typiquement, les paramètres ajustables sont, la concentration en amorceur, l'intensité des UV et le temps d'irradiation. Enfin, le type, la taille et l'orientation des morphologies peuvent être adaptés notamment avec le taux de réticulation ou l'épaisseur des films.

Dans le Chapitre 6, nous montrons que le procédé d'auto-texturation est transposable à des films minces (20 μm) dans un cadre industriel. Les revêtements auto-texturés obtenus présentent des propriétés optiques ajustables par variation de paramètres externes à la formulation tels que l'intensité des UV et le temps d'irradiation (flous et clartés entre 1 et 95%). Enfin, des morphologies très régulières confèrent aux revêtements des propriétés optiques tout à fait singulières et nouvelles, comme par exemple un flou et une clarté élevés qui correspondent à un faible contraste mais à une grande netteté.

PARTIE 1

Organisation de matériaux polymères à l'échelle nanométrique grâce à la chimie supramoléculaire

Chapitre 1

Polymères supramoléculaires en masse : au-delà d'une simple association des unités supramoléculaires

Chapitre 1 : Polymères supramoléculaires en masse : au-delà d'une simple association des unités supramoléculaires

Introduction.....	13
I. Polymères supramoléculaires : importance de la séparation de phase.....	14
II. Polymères supramoléculaires et micro-séparation de phase .	17
1. Agrégation et cristallisation des unités supramoléculaires	18
a. Mise en évidence des agrégats supramoléculaires	18
b. Agrégats supramoléculaires cristallins	20
c. Agrégats supramoléculaires non cristallins.....	21
2. Micro-séparation de phase organisée à longue portée.....	23
a. Organisations induites par la cristallisation du motif supramoléculaire	23
b. Organisations induites sans cristallisation du motif supramoléculaire	24
III. Polymères supramoléculaires semi-cristallins.....	26
IV. Analogie avec les copolymères à blocs.....	30
Conclusion	32
Références.....	34

Introduction

Un polymère supramoléculaire est constitué d'une chaîne polymère fonctionnalisée par une ou plusieurs unités supramoléculaires capables de s'associer entre elles ou avec un motif complémentaire par des liaisons non covalentes comme des liaisons hydrogène, des interactions π - π , des liaisons de coordination métal-ligand... L'avantage de ce type d'interactions est qu'elles peuvent être formées ou rompues en contrôlant des paramètres tels que la température, le pH ou la présence de molécules compétitrices. Les unités supramoléculaires pouvant s'associer avec elles-mêmes sont dites homo-complémentaires tandis que celles pouvant s'associer sélectivement avec une autre unité sont dites hétéro-complémentaires, à l'image des paires de bases de l'ADN adénine/thymine et cytosine/guanine.

Dans le domaine de la chimie supramoléculaire, les unités capables de former des liaisons hydrogène sont les plus utilisées car elles offrent la possibilité de moduler la sélectivité et la force des interactions, typiquement entre 5 et 30 kJ/mol (contre 150-1000 KJ.mol⁻¹ pour des liaisons covalentes). Une liaison hydrogène seule est trop faible pour former un polymère supramoléculaire alors qu'un réseau de liaisons hydrogène permet d'augmenter à la fois la force et la directionnalité des interactions. Classiquement, et intuitivement, plus le nombre de liaisons hydrogène est important, plus la constante d'association résultante est élevée. Ainsi, Meijer *et al.* ont synthétisé l'unité ureido-pyrimidone (UPy) capable de se dimériser *via* quatre liaisons hydrogène parallèles avec des constantes d'association de l'ordre de 10⁶ M⁻¹.^{1,2} Avec six liaisons hydrogène, les constantes d'association peuvent atteindre 10⁹ M⁻¹.³ La force de ces interactions dépend de la position relative des groupements donneurs (D) ou accepteurs (A) dans le réseau de liaisons hydrogène. Ainsi, les associations ADA-DAD, DAA-ADD et AAA-DDD peuvent former trois liaisons hydrogène parallèles mais ont des constantes d'association très variables, respectivement de 10², 10⁴ et 10⁵ M⁻¹.⁴ Cela s'explique par l'apparition simultanée d'interactions secondaires électrostatiques entre groupes adjacents qui peuvent être défavorables (D-D ou A-A) ou favorables (A-D) (Figure 1).

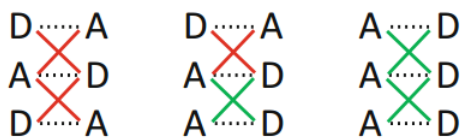


Figure 1. Interactions secondaires possibles pour des motifs supramoléculaires interagissant *via* trois liaisons hydrogène.⁵

L'introduction des unités supramoléculaires peut être réalisée à une ou deux extrémités du polymère, au milieu de la chaîne ou en fonctions pendantes le long de la chaîne. La position et le nombre d'unités supramoléculaires de même que leur constante d'association et leur mode d'assemblage (dimères, clusters, interactions latérales) déterminent les propriétés macroscopiques du polymère.

En 1990, Lehn *et al.* ont synthétisé les premiers polymères supramoléculaires à partir d'un mélange de petites molécules (diamidopyridines bifonctionnelles et dérivés d'uracile) capables

de former des chaînes linéaires via des interactions à trois liaisons hydrogène. Contrairement à chacun des monomères, le polymère formé possède des propriétés de cristal liquide en masse.⁶

Dans ce chapitre et les suivants, nous nous sommes intéressés uniquement au comportement en masse de polymères supramoléculaires fonctionnalisés à leur(s) extrémité(s). Cela permet notamment d'étudier l'influence des phénomènes de cristallisation (de la chaîne et/ou de l'unité supramoléculaire) et de ségrégation entre les différents constituants du polymère. En effet, alors qu'en solution les interactions spécifiques (liaisons hydrogène) ont un rôle prédominant, en masse les phénomènes de ségrégation deviennent très importants, menant à des interactions non spécifiques et parfois à de l'agrégation lorsque la ségrégation est forte.

En masse, on distingue les polymères supramoléculaires *homogènes*, c'est-à-dire constitués d'une seule phase regroupant la chaîne polymère et les unités supramoléculaires, et les polymères présentant une séparation de phase résultant de la ségrégation des unités supramoléculaires et du polymère du fait de leur incompatibilité chimique.

Dans ce chapitre, nous établissons une revue des polymères supramoléculaires de la littérature, en portant l'accent sur leur micro-séparation et leur éventuelle organisation mésoscopique. En identifiant les phénomènes et les interactions pertinents, on cherche à établir une relation entre la structure du polymère supramoléculaire et ses propriétés macroscopiques (viscosité, élasticité...). Nous concluons par une analogie entre les polymères téléchéliques supramoléculaires et les copolymères à blocs.

I. Polymères supramoléculaires : importance de la séparation de phase

Lorsque l'unité supramoléculaire et la chaîne polymère sont compatibles chimiquement (polarités similaires), les polymères supramoléculaires forment des matériaux homogènes (monophasiques). L'assemblage de tels polymères téléchéliques peut être décrit par la théorie des polycondensations.⁷ Deux hypothèses sont nécessaires : (i) l'association des unités terminales est totalement réversible et (ii) toutes les unités ont la même probabilité de s'associer, quelque soit la taille « virtuelle » de la chaîne. Même si des cycles peuvent se former, leur quantité devient négligeable dans le fondu, équivalent à des solutions de très fortes concentrations. Dans ces hypothèses, le degré de polymérisation moyen D_n ne dépend alors que de la constante d'association K des unités supramoléculaires et de la concentration totale en chaînes c :⁵

$$D_n \approx 2\sqrt{Kc}$$

La distribution de taille des chaînes dépend également de la constante d'association : plus la constante d'association est importante, plus la distribution des tailles de chaîne est large et centrée vers de hauts degrés de polymérisation (Figure 2).

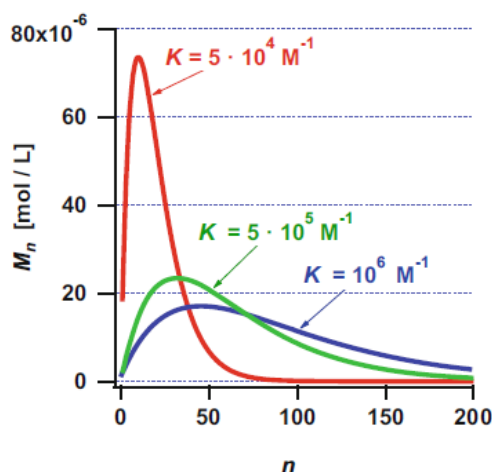


Figure 2. Distribution de la taille des chaînes de polymères supramoléculaires téléchéliques pour différentes valeurs de constantes d'association.⁵

On notera que des chaînes monofonctionnelles, souvent appelées *chain stoppers*, peuvent limiter le degré de polymérisation en s'associant à l'extrémité d'une chaîne difonctionnelle. Il est donc nécessaire d'obtenir des degrés de fonctionnalisation proches de 100% pour favoriser des polymères supramoléculaires de masses molaires virtuelles très importantes.

Un tel système, chaînes de PEG (2000 g/mol) fonctionnalisées à leurs extrémités par des unités thymine (Thy) et diaminotriazine (DAT), a été étudié par Krutyeva *et al.*⁸ Dans celui-ci, les unités supramoléculaires Thy et DAT ne sont pas agrégées, leur polarité étant comparable à celle de la chaîne PEG. Par diffraction des neutrons (SANS), les auteurs ont montré qu'en fondu, les associations complémentaires Thy/DAT étaient plus favorables que les auto-associations Thy/Thy et DAT/DAT ($K_{\text{Thy/DAT}} = 617 \text{ L.mol}^{-1}$), ce qui recoupe les résultats obtenus en solution dans le chloroforme (à 24°C, $K_{\text{Thy/DAT}} = 835 \text{ L.mol}^{-1}$, $K_{\text{Thy/Thy}} = 7 \text{ L.mol}^{-1}$ et $K_{\text{DAT/DAT}} = 4 \text{ L.mol}^{-1}$).⁹ L'association de chaînes Thy-PEG-Thy avec des chaînes DAT-PEG-DAT par des liens Thy/DAT conduit à un polymère supramoléculaire de masse molaire virtuelle 10 fois supérieure à la masse molaire entre enchevêtrements du PEG ($M_e = 2000 \text{ g/mol}$). Cependant, son comportement rhéologique suit une dynamique de Rouse caractéristique de fondus non enchevêtrés. Ces résultats *a priori* contradictoires peuvent en réalité s'expliquer en considérant la cinétique des interactions supramoléculaires. En effet, même si thermodynamiquement les interactions sont fortes, leur temps de vie peut être très court. Pour l'association Thy/DAT, ce temps de vie, estimé à quelques centaines de nanosecondes, permet de supprimer les contraintes topologiques des chaînes voisines enchevêtrées par échange rapide entre paires associées.

Pour obtenir des matériaux supramoléculaires de grande taille ou formant des réseaux, il est donc nécessaire de choisir des unités dont la cinétique d'association/dissociation est lente. C'est ce qu'ont réalisé Kramer *et al.* avec des copolymères statistiques de n-butyl acrylate et de UPy-hexyl acrylate, UPy étant ainsi introduite de façon pendante.¹⁰ Les unités UPy dimérisées ayant une très forte constante d'association et un temps de vie élevé (estimé entre 4 et 100 s suivant la proportion de groupes UPy pendants) celles-ci jouent le rôle de points de réticulation

physique (interactions intermoléculaires) et permettent ainsi de former un réseau tridimensionnel transitoire.

Cependant, on voit rapidement la limite de l'exercice qui consisterait à ne choisir ou ne synthétiser que des unités supramoléculaires ayant des stabilités thermodynamique et cinétique élevées. En effet, dans ce cas le caractère stimuable peut être fortement réduit. Pour augmenter le temps de vie des espèces associées, même avec des constantes d'association faibles, il faut les confiner spatialement. En d'autres termes, il est nécessaire de choisir le système supramoléculaire de sorte que les unités associatives se séparent de la phase polymère. Ainsi, des mélanges de dimères et de trimères d'acides gras fonctionnalisés par des unités aminoéthyl imidazolidone, di(amidoéthyl)urée et diamido tétraéthyl triurée ont permis d'obtenir un élastomère auto-cicatrisant (Figure 3). Dans ce réseau, les unités imidazolidone et urée associées par liaisons hydrogène forment des points de réticulation transitoires.¹¹ La rapidité de cicatrisation et le caractère non auto-adhésif du matériau s'expliquent par la ségrégation des motifs associatifs polaires au sein d'une matrice polymère apolaire.¹²

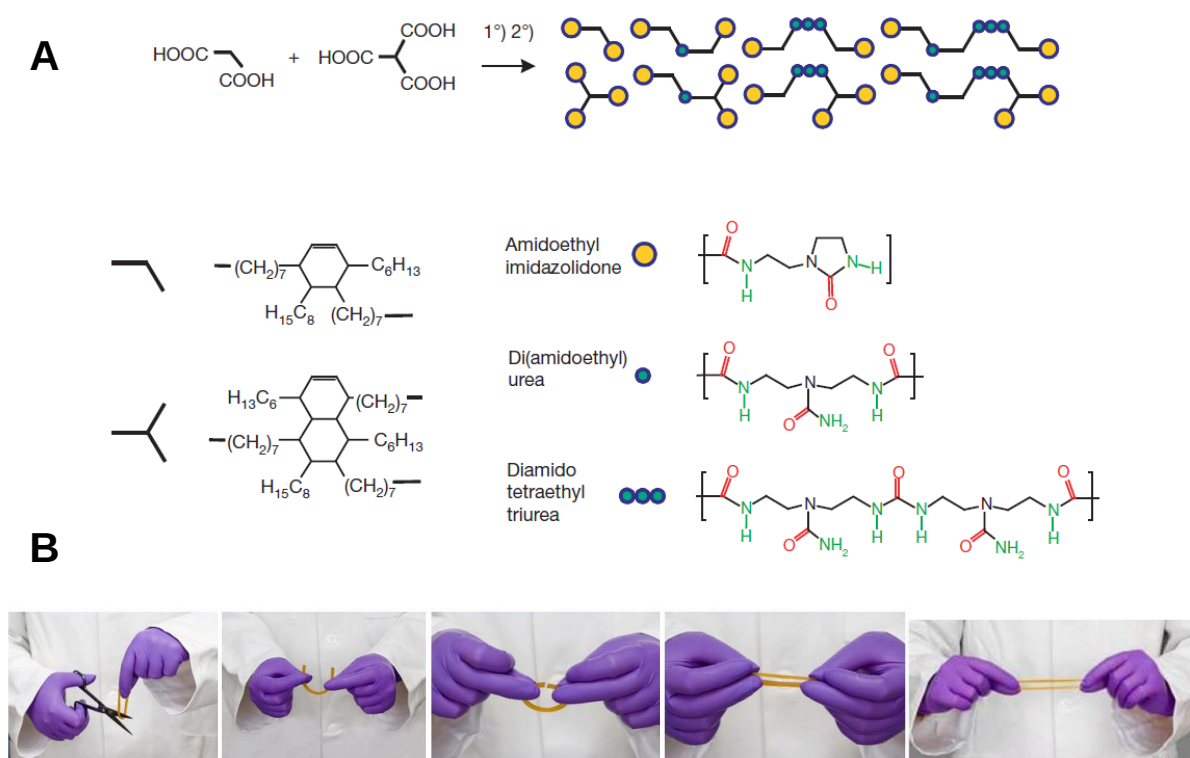


Figure 3. (A) Schéma de la synthèse du réseau de liaisons hydrogène formé à partir de diacides et de triacides gras greffés aminoéthyl imidazolidone, di(amidoéthyl)urée et diamido tétraéthyl triurée.¹¹ (B) Auto-cicatrisation de l'élastomère supramoléculaire (photos Arkema).

II. Polymères supramoléculaires et micro-séparation de phase

Dans la plupart des exemples de la littérature, la chaîne polymère et les unités supramoléculaires ont des polarités différentes. Les chaînes sont souvent peu polaires et amorphes tandis que les unités supramoléculaires sont polaires et rigides. Il en résulte des phénomènes de séparation de phase qui renforcent le degré d'interaction entre unités supramoléculaires en les concentrant localement.

Différentes microstructures peuvent être obtenues selon l'architecture du polymère supramoléculaire et du mode d'interaction des unités associatives. Ainsi, avec des polymères téléchéliques, les agrégats d'unités supramoléculaires peuvent être connectés entre eux par des chaînes polymères (ponts), non connectés (boucles) ou encore former des empilements ordonnés (Figure 4).¹³ En conséquence, en masse, même le motif supramoléculaire le plus simple peut s'agréger au-delà d'une simple dimérisation et permettre la formation d'un réseau supramoléculaire. Les agrégats supramoléculaires formés peuvent être vitreux ou cristallins.

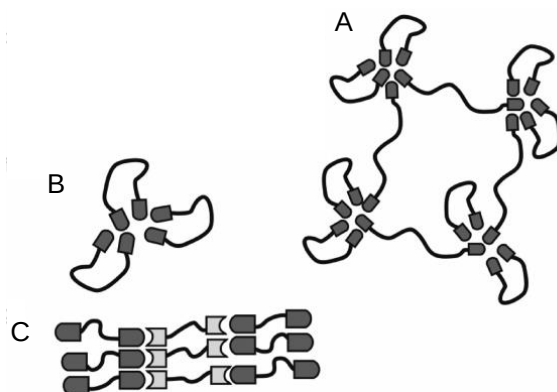


Figure 4. Microstructures possibles formées par la ségrégation et l'agrégation des unités supramoléculaires de polymères téléchéliques. Adapté de la référence.¹³

Les polymères supramoléculaires ayant une T_g inférieure à la température ambiante et présentant une micro-séparation de phase ont les propriétés d'élastomères thermoplastiques.¹⁴⁻¹⁷ En effet, les chaînes polymères représentent la phase molle qui confère au matériau son élasticité tandis que les agrégats d'unités supramoléculaires servent de points de réticulation physique. Ces agrégats, liés chimiquement à la phase molle, forme des nano-domaines (typiquement de taille 5-100 nm) répartis dans le matériau. Cependant, contrairement aux points de réticulation chimique des élastomères traditionnels, ces agrégats supramoléculaires peuvent fondre ou se ramollir au-delà d'une certaine température (T_g ou T_m de l'agrégat), menant à un fondu de faible viscosité permettant la remise en forme du matériau.

La séparation de phase est généralement faiblement organisée, les agrégats supramoléculaires n'étant pas ordonnés à longue distance, mais une organisation mésoscopique très régulière et à longue distance peut également apparaître dans certaines conditions.

1. Agrégation et cristallisation des unités supramoléculaires

a. Mise en évidence des agrégats supramoléculaires

Stadler *et al.* ont été précurseurs en 1990 dans la mise en évidence d'une séparation de micro-phase pour des chaînes de poly(butadiène) (PB) greffées de manière aléatoire par des unités acide 4-urazoylbenzoïque.¹⁸ L'association entre les unités supramoléculaires consiste en deux liaisons hydrogène et une interaction dipôle-dipôle entre deux carbonyles. Les clusters d'unités supramoléculaires liées à différentes chaînes jouent le rôle de points de réticulation, créant un réseau thermoréversible (figure 5A).¹⁹ Cette agrégation est mise en évidence par la présence d'un maximum sur le diagramme de diffraction des rayons X aux petits angles (SAXS), révélant une micro-séparation de phase entre la matrice polymère apolaire et les motifs supramoléculaires polaires (Figure 5B). Ce pic indique qu'il y a une distance caractéristique entre les clusters dans l'échantillon. De surcroît, les agrégats d'acide 4-urazoylbenzoïque sont cristallins et leur fusion est observée en DSC vers 80°C.²⁰ Au-delà de cette température, le pic de diffraction en SAXS disparaît ce qui indique la perte de la pseudo-organisation. Au refroidissement, la micro-séparation de phase ré-apparaît avec la cristallisation des agrégats supramoléculaires avec la même distance caractéristique que celle observée avant chauffage, ce qui montre la réversibilité du phénomène.²⁰

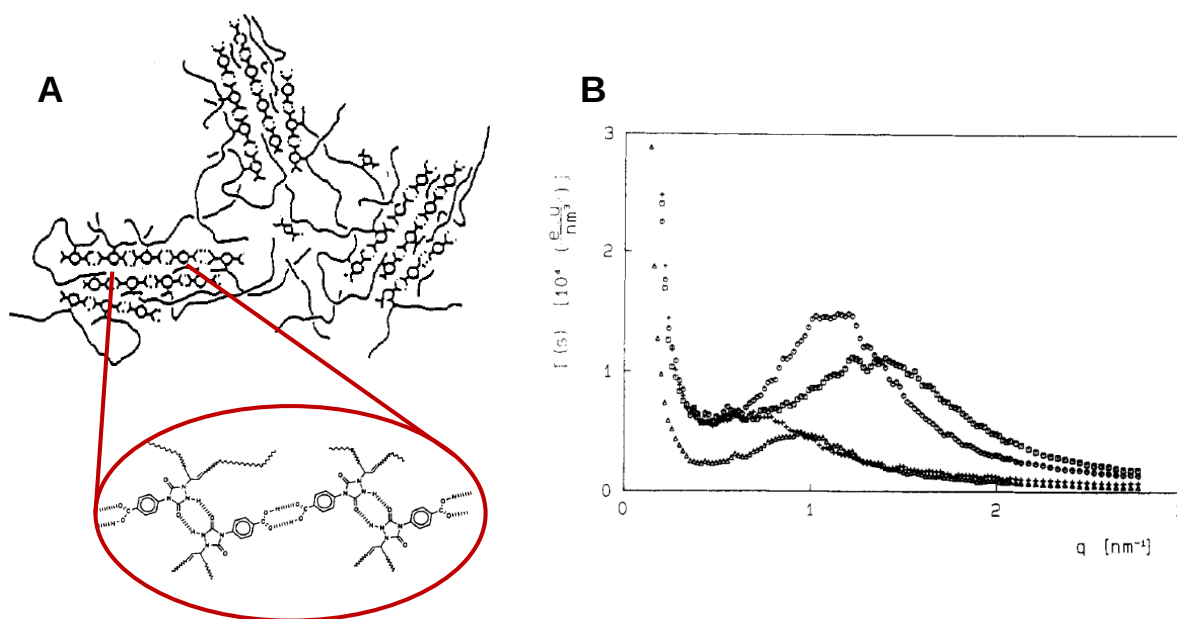


Figure 5. (A) Association entre des motifs 4-urazoylbenzoïque greffés sur des chaînes de PB à différentes échelles.¹⁸ (B) SAXS à 30°C de chaînes greffées avec 1 mol% (+), 2 mol% (Δ), 4 mol% ($\circ$) et 10 mol% ($\square$), adapté de la référence.²⁰

Un comportement similaire a été observé avec des chaînes de poly(isobutylène) (PIB) fonctionnalisées avec des unités acide 4-urazoylbenzoïque.²¹

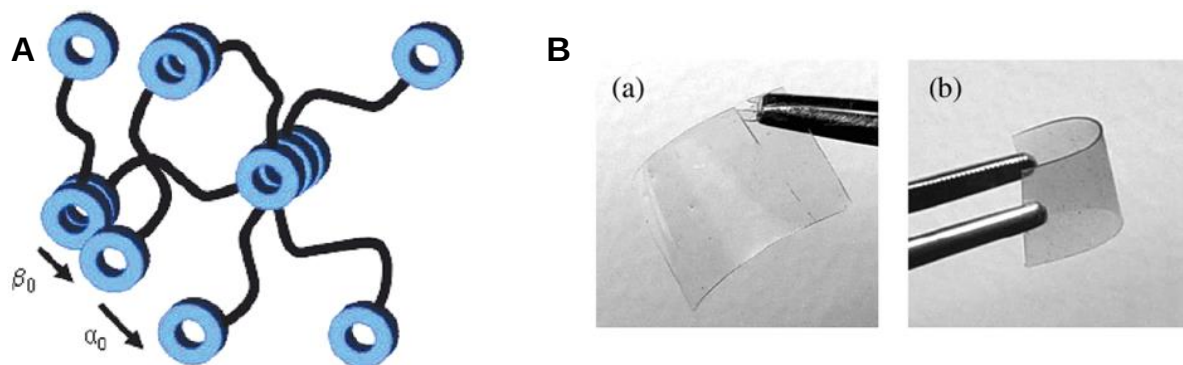


Figure 6. (A) Schéma du réseau physique formé par du PTHF fonctionnalisé cytosine aux extrémités. (B) Echantillons obtenus avec l'adénine (à gauche) et avec la cytosine (à droite).¹⁵

Lillya *et al.* ont été les premiers à observer que la séparation de phase de polymères supramoléculaires téléchéliques, (chaines de poly(tetrahydrofuran) (PTHF) fonctionnalisées aux deux extrémités par des acides phthaliques) peut mener à un matériau présentant des propriétés d'élastomère thermoplastique.¹⁴ Sivakova *et al.* ont observé le même phénomène avec des chaines bifonctionnelles de PTHF fonctionnalisées par des nucléobases protégées (N⁶-anisoyl-adenine et N⁴-(4-tert-butylbenzoyl)cytosine).¹⁵ Les auteurs ont mis en évidence une agrégation des unités terminales en micro-domaines cristallins au sein de la matrice molle de PTHF ($T_g = -84^\circ\text{C}$). Les micro-domaines durs étant connectés entre eux par le biais de la matrice PTHF, ils se comportent comme des points de réticulation physique. Les matériaux sont donc des réseaux élastomères thermoplastiques (Figure 6A). Malgré l'utilisation d'une paire de nucléobases ayant une constante d'association faible (inférieure à 40 M^{-1}), des films aux bonnes propriétés mécaniques ont été obtenus (Figure 6B). Ainsi, dans cet exemple, les propriétés des polymères supramoléculaires ne dépendent pas directement de la valeur de la constante d'association des unités supramoléculaires mais des phénomènes de ségrégation de phase.

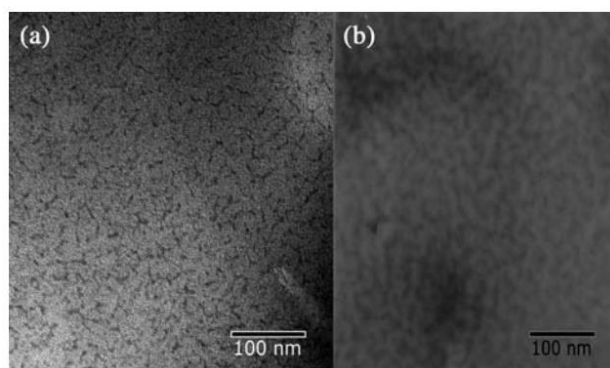


Figure 7. Images en TEM de PEB fonctionnalisé avec un motif bisurée (a) et de PB fonctionnalisé avec un motif bisuréthane (b).²²

Depuis ces premiers travaux, l'existence d'une micro-séparation de phase pour des polymères supramoléculaires difonctionnels a été observée dans de nombreux systèmes constitués d'unités supramoléculaires polaires et de chaines polymères apolaires de température de transition vitreuse inférieure à l'ambiante. On retiendra par exemple des systèmes de PB fonctionnalisé OH,²³ de PTHF fonctionnalisé 2,4-diamino-1,3,5-triazine (DAT),²⁴ ou des chaines de

poly(ethylene-co-butylene) (PEB) en étoile fonctionnalisées UPy à leurs extrémités.²⁵ Cette séparation de phase n'est pas organisée à longue portée, comme ont pu l'observer en TEM Merino *et al.* par le marquage sélectif des domaines d'agrégats supramoléculaires de polymères téléchéliques PEB et PB fonctionnalisés par des unités bisurée ou bisuréthane (Figure 7).²²

b. Agrégats supramoléculaires cristallins

Dans le système supramoléculaire PB greffé de manière aléatoire par des unités acide 4-urazoylbenzoïque, Stadler *et al.* ont montré que la cristallinité des agrégats n'étaient pas due aux seules liaisons hydrogène entre unités supramoléculaires (formation de « chaines »), mais également aux interactions dipôle-dipôle entre ces « chaines » qui permettent l'apparition de domaines larges et organisés capables de cristalliser (Figure 5A).¹⁸

Ainsi, la cristallinité des micro-domaines supramoléculaires est une indication que l'assemblage des motifs ne consiste pas uniquement en interactions frontales, le plus souvent des liaisons hydrogène complémentaires, mais aussi en interactions supplémentaires, dites secondaires, qui permettent leur meilleure organisation. Meijer *et al.* ont mis en évidence que la présence de liens urée ou uréthane entre une unité UPy et une chaîne téléchélique de poly(carbonate) (PC), permet des interactions latérales additionnelles entre dimères de UPy, qui conduisent à leur empilement ordonné et donc à leur cristallisation (Figure 8).¹⁶ Ces empilements forment des fibres de longueur micrométrique observées en AFM.²⁶ Le matériau se comporte comme un élastomère thermoplastique, les empilements cristallins jouant le rôle de points de réticulation physique, et s'écoule à la fusion des empilements supramoléculaires (100-150°C). En l'absence de liens urée ou uréthane, aucun empilement cristallin n'apparaît et le matériau se comporte comme un fondu de polymère enchevêtré. Un comportement similaire est obtenu avec des chaines de PEB,¹⁶ de poly(caprolactone) (PCL)²⁷ et de poly(diméthylsiloxane) (PDMS).²⁸

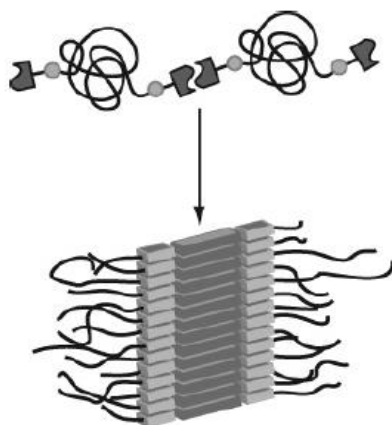


Figure 8. Schéma représentant les empilements de dimères de UPy formés du fait des interactions entre les liens uréthanes utilisés pour attacher les unités UPy sur le polycarbonate.²⁶

Des agrégats cristallins ont aussi été obtenus avec des systèmes où l'unité supramoléculaire est une fonction pendante ou au centre de la chaîne polymère. C'est le cas par exemple des chaines de PTHF fonctionnalisées en leur milieu par une unité bis-urée ou pour des chaines de PDMS avec des unités bis-urée pendantes²⁹ ou centrales.³⁰ Les motifs bis-urées de deux chaines

voisines s'empilent et forment des domaines cristallins sous la forme de fibres visibles par AFM (Figure 9).³¹ La micro-séparation de phase entre le PTHF mou et les micro-domaines cristallins de bis-urée est à l'origine des propriétés caoutchoutiques de ces matériaux.

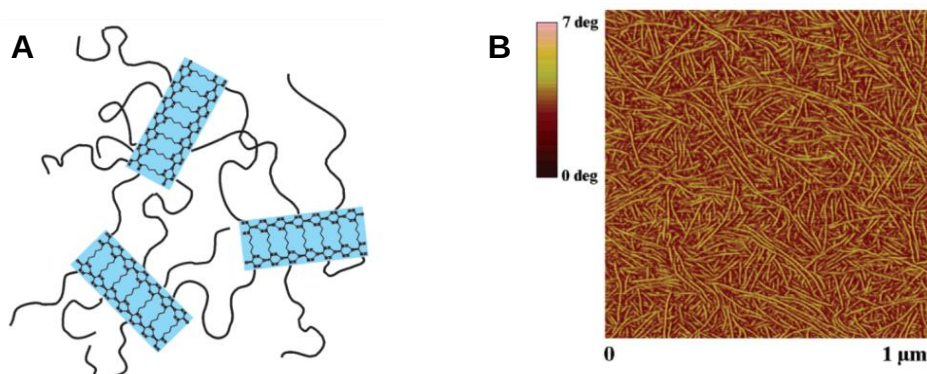


Figure 9. (A) Schéma représentatif de polymères PTHF fonctionnalisés en leur centre par une fonction bis-urée (avec un espaceur butylène). Les zones bleues correspondent aux domaines cristallisés de bis-urées, (B) image en AFM de l'échantillon en contraste de phase.³¹

Les interactions latérales peuvent conduire à des organisations cristallines plus complexes. C'est le cas avec l'unité benzène-1,3,5-tricarboxamide (BTA) capable de s'organiser en hélice α (Figure 10) et qui greffée aux extrémités de chaînes PEB conduit à une micro-séparation de phase avec une structure colonnaire formant des fibres. Ces fibres cristallines étant pontées entre elles par les chaînes de polymère, le matériau possède également des propriétés d'élastomère thermoplastique.¹⁷

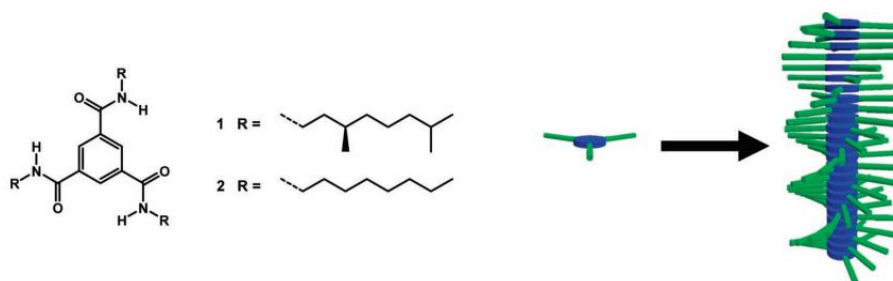


Figure 10. Formation d'une hélice α par empilement de l'unité supramoléculaire benzène-1,3,5-tricarboxamide.³²

Enfin, il faut noter que certaines interactions ne s'établissent qu'en cas de séparation de phase entre la chaîne et le polymère. En effet, alors qu'un polycarbonate téléchélique fonctionnalisé UPy ne présente aucune séparation de phase, son homologue PDMS montre des micro-domaines cristallins. Cela résulte de la très forte incompatibilité entre la chaîne PDMS et UPy qui tend à rapprocher les unités supramoléculaires qui s'associent alors par interactions π - π .²⁸

c. Agrégats supramoléculaires non cristallins

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la ségrégation des chaînes polymères, pas ou peu polaires, et des agrégats supramoléculaires polaires, conduit à des matériaux ayant les caractéristiques d'élastomères thermoplastiques, où les agrégats sont des points de réticulation

physique. A la fusion de ces micro-domaines cristallins, on observe une brusque diminution de la viscosité. Cependant, certains systèmes supramoléculaires, bien qu'ayant un comportement d'élastomère, ne présentent qu'une diminution graduelle de la viscosité avec la température, comme cela a été mis en évidence par Meijer *et al.* avec des chaînes PEB fonctionnalisées par des unités UPy à leurs extrémités (Figure 11).² Dans ces systèmes, les agrégats supramoléculaires ne sont pas cristallins mais vitreux et seules les interactions supramoléculaires assurent la cohérence de l'agrégat. Ainsi, à mesure que la température augmente, l'équilibre thermodynamique entre unités associées et dissociées est déplacé vers l'état dissocié. Il en résulte une réduction du nombre d'agrégats et donc une diminution progressive de la viscosité.

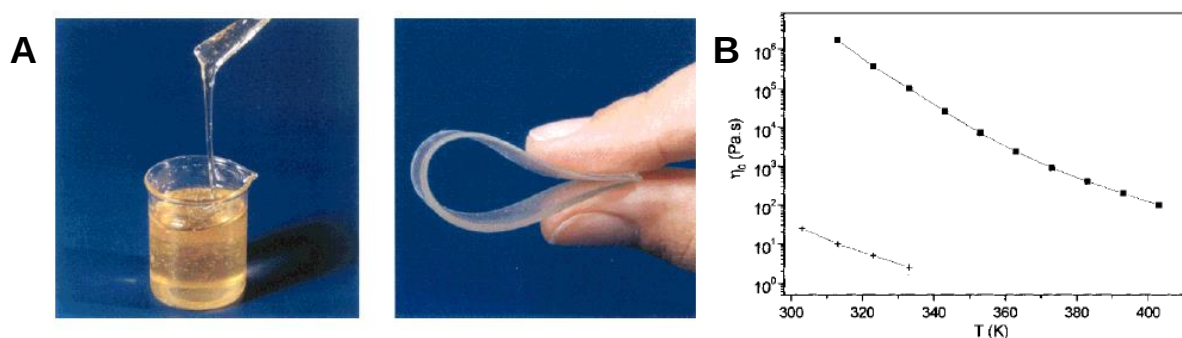


Figure 11. (A) Poly(éthylène-butylène) fonctionnalisé OH (à gauche) et fonctionnalisé UPy (à droite), (B) Evolution de la viscosité en fonction de la température pour le polymère non fonctionnalisé (pointillés) et fonctionnalisé UPy (trait plein).²

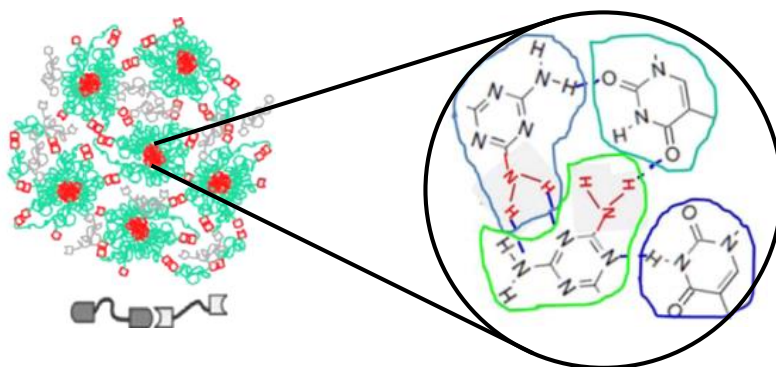


Figure 12. Schéma des micelles interconnectées formées en mélangeant Thy-PIB-Thy et DAT-PIB-DAT et zoom sur les interactions non spécifiques entre unités supramoléculaires au cœur des micelles, adapté de la référence.³³

L'étude rhéologique en température d'un mélange équimolaire de PIB téléchéliques fonctionnalisés par des unités supramoléculaires hétéro-complémentaires thymine (Thy) et diaminotriazine (DAT) a révélé que la viscosité du fondu ne suit pas le modèle d'une simple association Thy/DAT, mais plutôt celui d'une agrégation non spécifique des unités.³³ Dans ce système, les unités Thy et DAT sont rassemblées au cœur de micelles. Ces micelles, probablement formées en solution et conservées lors de l'évaporation du solvant sont

interconnectées par les chaînes PIB, ce qui donne un matériau avec un plateau caoutchoutique (Figure 12).

2. Micro-séparation de phase organisée à longue portée

Pour certains polymères supramoléculaires, l'agrégation des unités supramoléculaires peut mener à des micro-séparations de phase organisées à longue portée. L'organisation résulte le plus souvent de la cristallisation des unités supramoléculaires mais peut dans certains cas être observée sans que celles-ci ne cristallisent.

a. Organisations induites par la cristallisation du motif supramoléculaire

Cortese *et al.* ont découvert que des chaînes téléchéliques de poly(propylène glycol) (PPG) fonctionnalisées par des unités thymine forment un matériau solide (Figure 13b). En revanche, le mélange de Thy-PPG-Thy avec son complémentaire DAT-PPG-DAT est un liquide visqueux (Figure 13c). Ce résultat semble contre-intuitif puisque, dans ce cas, les fonctions DAT s'associent sélectivement avec les thymines et la constante d'association Thy/DAT est bien supérieure aux constantes d'auto-association Thy/Thy et DAT/DAT.⁹

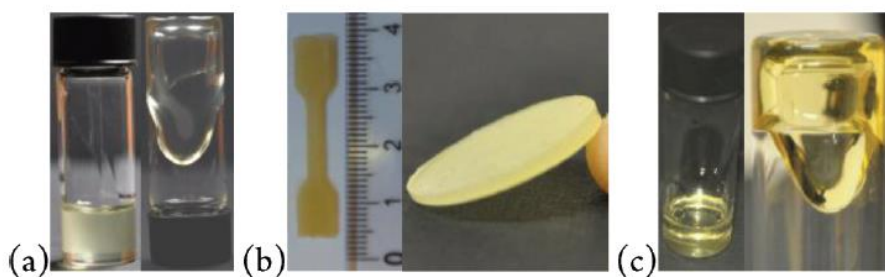


Figure 13. Photos (a) de DAT-PPG-DAT, (b) de Thy-PPG-Thy et (c) du mélange équimolaire Thy-PPG-Thy + DAT-PPG-DAT.³⁴

L'analyse en SAXS de Thy-PPG-Thy révèle une organisation lamellaire à longue distance constituée d'une alternance de plans cristallins de thymine et de couches amorphes de PPG (Figure 14A).³⁵ On observe une transition ordre/désordre (vers 85°C) associée à la fusion des plans de thymine et, réversiblement, une ré-apparition de l'ordre lamellaire au refroidissement (Figure 14B). La cristallisation des thymine est donc ici le moteur de l'organisation mésoscopique qui permet au matériau d'être solide. Dans le mélange, les paires associées Thy/DAT ne cristallisent pas, il n'y a donc pas de structuration, expliquant l'aspect de liquide visqueux obtenu.³⁴

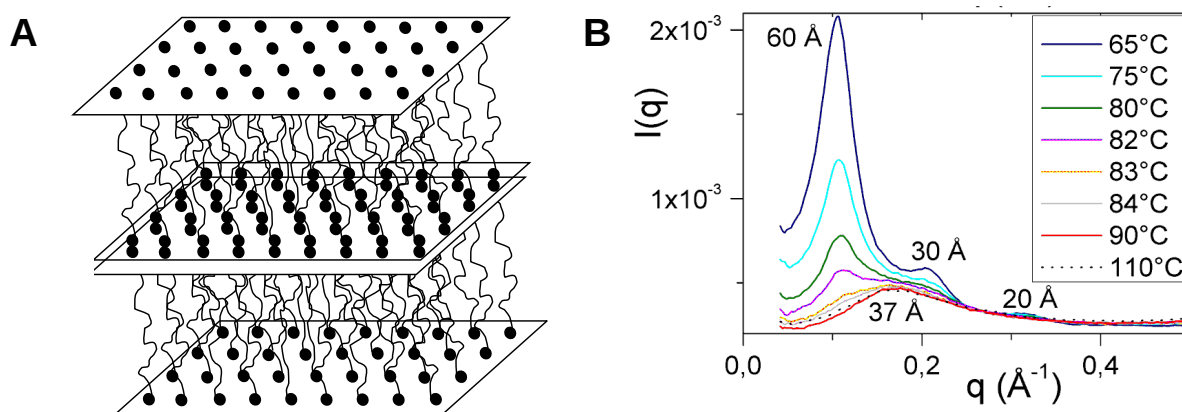


Figure 14. (A) Schéma de l'organisation lamellaire de Thy-PPG-Thy avec des feuillets de Thy cristallisés en alternance avec des couches amorphes de PPG. (B) SAXS à différentes températures de Thy-PPG-Thy au chauffage.³⁵

D'autres organisations lamellaires à longue distance résultant de la cristallisation de l'unité supramoléculaire sont reportées dans la littérature, comme par exemple des PEG téléchéliques fonctionnalisés par un dérivé de l'ureidopyrimidinone (U-DPy)³⁶ ou des PDMS fonctionnalisés avec un dérivé O-benzylé de UPy (O-bnUPy).³⁷ A chaque fois, l'apparition de la structure lamellaire résulte d'un empilement préférentiel des stickers en feuillets. Avec O-BnUPy, l'empilement est notamment induit par des interactions secondaires π - π entre le phényle et les cycles pyrimidines ainsi que des interactions CH- π .³⁷ On notera qu'aucune structure autre que lamellaire n'a été observée à ce jour lorsque les unités supramoléculaires sont cristallisables. Ceci peut s'expliquer par le fait que les plans cristallins sont des interfaces rigides donc impossibles à courber pour former des structures cylindriques ou sphériques.

b. Organisations induites sans cristallisation du motif supramoléculaire

Binder *et al.* ont reporté les premiers l'observation d'une organisation à longue distance d'un polymère supramoléculaire sans cristallisation des unités associatives. Il s'agit d'une chaîne monofonctionnelle de PIB greffée par un motif DAT (2900 g/mol) qui présente une structure cubique centrée (bcc) de périodicité 65 $\text{\AA}$ et une transition ordre-désordre réversible vers 90°C mises en évidence en SAXS (Figure 15A).¹³ L'étude rhéologique révèle l'absence de formation de polymères linéaires supramoléculaires mais la présence d'agrégats, correspondant à des clusters amorphes d'unités supramoléculaires micro-séparées. La structure cubique résulte de la formation de micelles de taille monodisperse avec un cœur polaire d'unités supramoléculaires agrégées et une coque apolaire de PIB (Figure 15B).³³ Il semble que celles-ci soient formées en solution et qu'elles s'empilent, de manière analogue à des sphères dures, lorsque le solvant est évaporé. Les micelles persistent jusqu'à 110°C, température à laquelle la cohérence à longue distance est perdue.

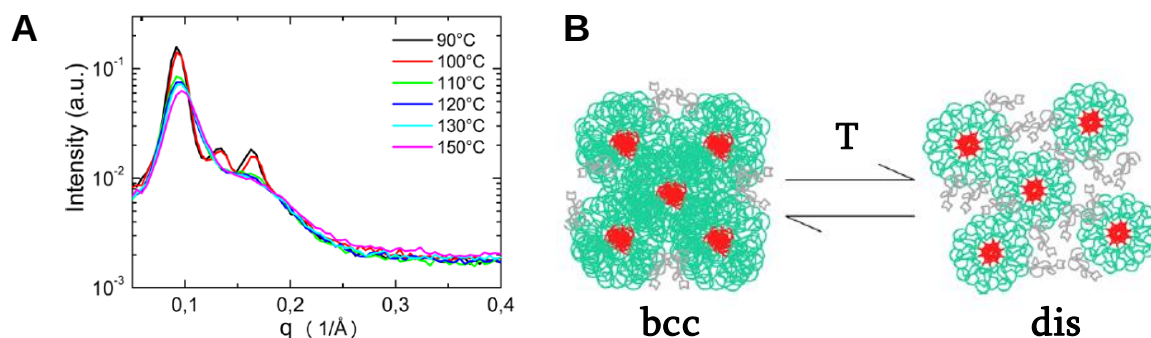


Figure 15. (A) SAXS de PIB-DAT à différentes températures au chauffage, (B) Schéma des micelles de PIB-DAT organisées en réseau cubique centré à basse température et désordonnées à haute température.³³

De façon surprenante, l'homologue difonctionnel DAT-PIB-DAT n'est pas organisé. Contrairement au polymère monofonctionnel dont la chaîne est liée à un unique cluster, une chaîne téléchélique a la capacité de former des cycles (les deux extrémités de la même chaîne sont dans le même cluster) ou de ponter deux clusters différents. Il en résulte un désordre plus important qui empêche la formation de micelles organisées à longue portée.

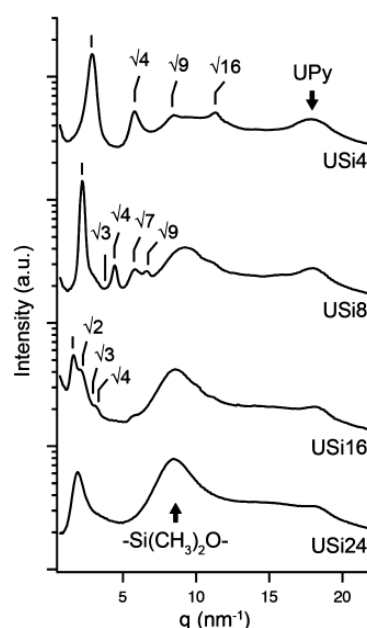


Figure 16. SAXS de UPy-PDMS-UPy monodisperses pour différentes tailles de chaîne (4, 8, 16 et 24 motifs -Me₂SiO-).³⁷

Très récemment, Meijer *et al.* ont découvert l'organisation de chaînes monodisperses de PDMS fonctionnalisées UPy à leurs extrémités, sans cristallisation des unités supramoléculaires.³⁷ Remarquablement, le type de morphologie varie avec la fraction volumique en UPy, c'est-à-dire en changeant la taille de la chaîne polymère -(Me₂SiO)_n-. Ainsi, ils ont obtenu successivement des structures lamellaire ($f_{UPy} = 0,52$, $n = 4$), hexagonale ($f_{UPy} = 0,35$, $n = 8$) et

cubique centrée ($f_{UPy} = 0,21$, $n = 16$) (Figure 16). Pour des fractions volumiques plus faibles ($f_{UPy} = 0,15$, $n = 24$), l'échantillon est désordonné.

Les auteurs ont montré que le caractère monodisperse des chaînes de PDMS est indispensable à l'apparition de ces morphologies, celles-ci étant perdu même avec un indice de polydispersité de 1,14. Il semble donc que la séparation de phase entre la chaîne PDMS et les unités UPy soit très peu marquée. Les auteurs suggèrent que l'auto-assemblage des polymères n'est pas dominé par des interactions directionnelles de type liaisons hydrogène mais plutôt par la micro-séparation de phase entre les unités polaires UPy et la chaîne apolaire PDMS, à l'image des copolymères à blocs.

Comme nous l'avons vu précédemment, lorsque la cristallisation des unités supramoléculaires est moteur de l'organisation, la seule morphologie possible est lamellaire, les interfaces chaînes polymères/unités associatives étant rigides. Lorsque les unités supramoléculaires ne sont pas cristallisables, les organisations à longue distance sont alors pilotées par la différence de polarité des chaînes polymères et des motifs supramoléculaires. Les interfaces étant flexibles, toutes les morphologies deviennent accessibles, soit en faisant varier la taille de la chaîne, soit en les induisant en solvant sélectif de la chaîne (formation de colloïdes).

Dans tous les systèmes décrits précédemment, les chaînes polymères sont amorphes (T_g basse) et ne participent au phénomène de micro-séparation que par leur nature chimique pas ou peu polaire. Nous avons montré que la cristallisation des unités supramoléculaires pouvait conduire à une organisation mésoscopique, on cherche maintenant à relever l'incidence de la cristallisation de la chaîne polymère sur la structuration.

III. Polymères supramoléculaires semi-cristallins

Les polymères supramoléculaires semi-cristallins ont été peu étudiés dans la littérature. La première explication est qu'il peut être difficile de greffer des unités supramoléculaires sur des chaînes polymères sans fonctionnalité comme le polyéthylène ou le polytétrafluoroéthylène. La seconde est la complexité accrue de ces systèmes avec l'ajout en plus de liaisons H, de la ségrégation de phase et des interactions secondaires de la cristallisation de la chaîne.

Tout comme les polymères à chaînes amorphes présentés précédemment, les polymères semi-cristallins supramoléculaires peuvent présenter une micro-séparation de phase plus ou moins organisée, selon la polarité et le type d'unité associative utilisé.

Par exemple, Cheng *et al.* ont étudié des chaînes PEG (1000 g/mol) fonctionnalisées par un dérivé de l'ureidopyrimidinone U-DPy à une ou deux extrémités.³⁶ Alors que la chaîne PEG non fonctionnalisée fond et cristallise à 36 et 13°C respectivement, sa cristallisation est réduite et ralentie pour le composé monofonctionnel PEG-UDPy (cristallisation à 2°C) et totalement supprimée pour le composé difonctionnel. Ces résultats traduisent une forte diminution de la mobilité des chaînes PEG imposée par les interactions entre motifs UDPy. Pour le PEG difonctionnel, en plus des liaisons hydrogène entre UDPy, la séparation de phase permet des

interactions secondaires π - π supplémentaires qui conduisent à la cristallisation des unités supramoléculaires, et par conséquent à une structuration lamellaire (Figure 17).

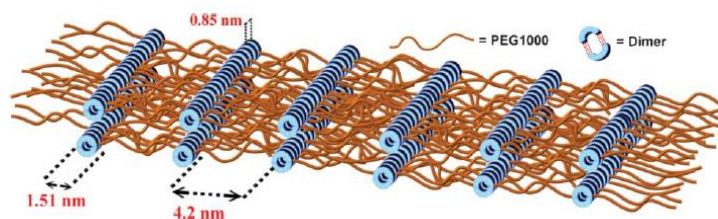


Figure 17. Schéma représentant la structure lamellaire de DPY-PEG-DPY en masse à température ambiante.³⁶

De la même façon, Sijbesma *et al.* ont étudié des poly(caprolactones) (PCL) téléchéliques fonctionnalisés UPy avec un lien uréthane.^{27,38} Comme leurs homologues amorphes PC,²⁶ PEB¹⁶ et PDMS,²⁸ ces polymères présentent un empilement cristallin des motifs UPy favorisé par les interactions secondaires entre liens uréthanes. La cristallisation des unités UPy a cependant une incidence notable sur celle de la chaîne PCL : sa cristallinité diminue fortement comparé à celle de la même chaîne non fonctionnalisée (jusqu'à 70% pour l'échantillon de 2200 g/mol), et sa cinétique de cristallisation est fortement ralentie puisque celle-ci n'apparaît qu'à -30°C contre 20°C pour la chaîne non fonctionnalisée.³⁸

Lin *et al.* ont également observé une structuration lamellaire pour des chaînes de PCL hétéroditopiques fonctionnalisées à une extrémité par un motif adénine et à l'autre par un motif complémentaire uracile (Figure 18A).³⁹ En WAXS, les pics de diffraction caractéristiques de la chaîne PCL cristallisée se décalent vers des distances plus grandes, suggérant que les unités supramoléculaires ne sont pas totalement expulsées des cristaux de PCL mais au contraire co-cristallisent partiellement avec le PCL (liaisons hydrogène possibles avec les fonctions esters). Ceci s'observe également dans la diminution de la température de fusion de la chaîne PCL avec l'augmentation de la fraction volumique en unité supramoléculaire (c'est-à-dire en diminuant la taille de la chaîne), indiquant que les cristaux de PCL sont soit de plus en plus petits soit de moins en moins bien ordonnés. Parallèlement, la fusion du PCL devient bimodale (deux endothermes), indiquant un phénomène de fusion-recristallisation : les cristaux de PCL fondent puis recristallisent dans une structure plus ordonnée et fondent à une température supérieure (Figure 18B). Ces résultats montrent que la présence des unités supramoléculaires perturbent fortement la cristallisation du PCL : au refroidissement, les cristaux formés ne sont thermodynamiquement pas stables et fondent à une température inférieure à celle des cristaux de PCL non fonctionnalisé. De même, la cinétique de cristallisation des chaînes PCL est très perturbée passant de 5 min pour une chaîne non fonctionnalisée à 60 min pour une chaîne A-PCL-U de 4000 g/mol.

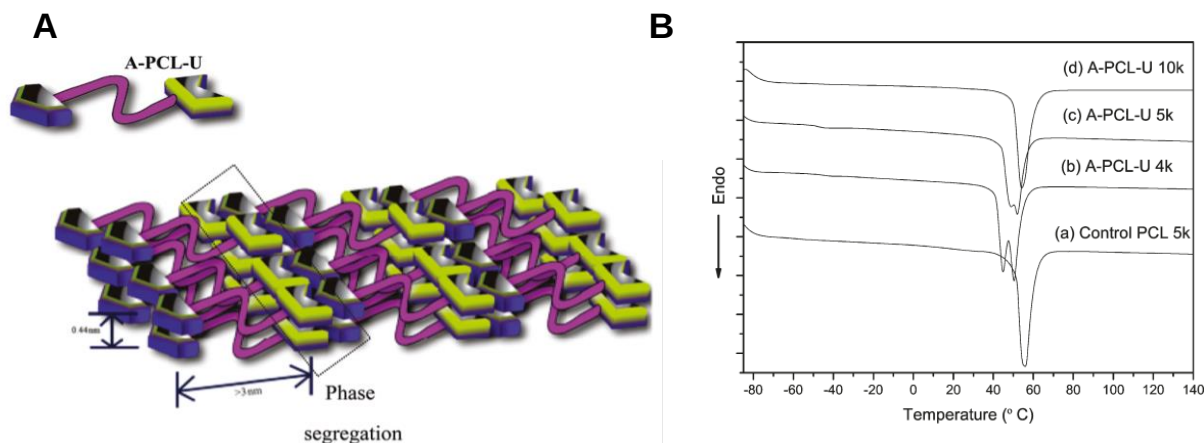


Figure 18. (A) Schéma de la morphologie lamellaire formée pour des chaînes de PCL fonctionnalisées adénine à une extrémité et uracile à l'autre, (B) thermogrammes de chaînes PCL de différentes tailles fonctionnalisées ou non.³⁹

Winey *et al.* ont étudié des polymères PE contenant des groupements polaires, acide acrylique, acide phosphonique et bromure de 1-méthylimidazolium, situés précisément tous les 9, 15 ou 21 carbones.⁴⁰ Avec des segments PE de 9 ou 15 carbones, aucune cristallisation n'est observée, ce qui s'explique par la petite taille des segments et par la réduction de leur mobilité du fait des liaisons H entre les groupes polaires pendants. Dans ce cas, les morphologies obtenues sont de type liquide, les agrégats d'unités polaires étant désordonnés (Figure 19, gauche). Les segments PE de 21 carbones cristallisent partiellement et génèrent des structures lamellaires décorées en surface d'agrégats supramoléculaires (Figure 19, milieu). Enfin, des structures cubiques (centrées avec 15 carbones ou faces centrées avec 21 carbones) sont mise en évidence pour des groupes pendants acide phosphonique avec une architecture géminale (deux groupes attachés au même carbone de la chaîne de polymère). Pour ces échantillons, les chaînes sont totalement amorphes du fait de la gêne stérique importante causée par la substitution géminale. La structure cubique découle de l'arrangement des agrégats d'acide phosphonique micro-séparés en un réseau cubique (Figure 19, droite).

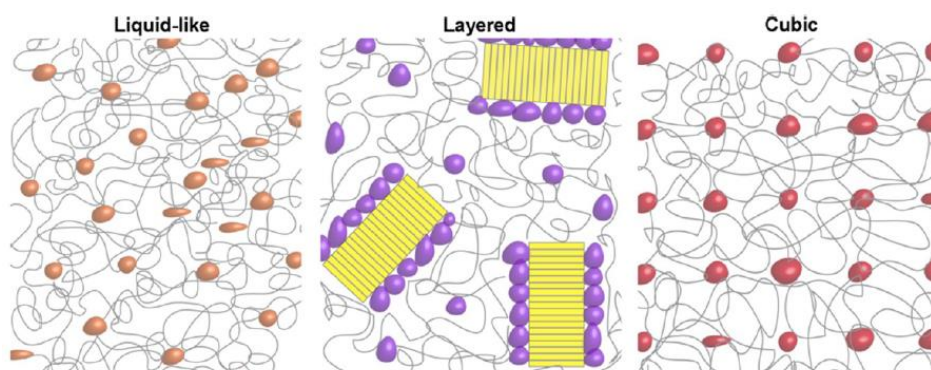


Figure 19. Différentes morphologies pour des copolymères à base de PE à température ambiante. En jaune sont représentés les cristaux de PE et en orange, violet et rouge les globules représentent les agrégats d'acide carboxylique, d'acide phosphonique et de bromure de 1-méthylimidazolium.⁴⁰

Ungar *et al.* ont étudié une chaîne de polyéthylène (PE) de 2700 g/mol mono-fonctionnalisée à son extrémité par un acide carboxylique.⁴¹ Une structure lamellaire à très longue portée est observée en SAXS avec 13 ordres de diffraction (Figure 20A), résultant de l'association des fonctions acide carboxylique. L'étude montre que l'échantillon est en réalité constitué d'un mélange de lamelles bicouches et monocouches avec, dans les deux cas, des chaînes de PE étendues (Figure 20B). A la cristallisation des chaînes, la structure bicouche se forme en premier puis, au cours du refroidissement, la structure monocouche interdigitée apparaît, due probablement à la présence d'impuretés de synthèse.

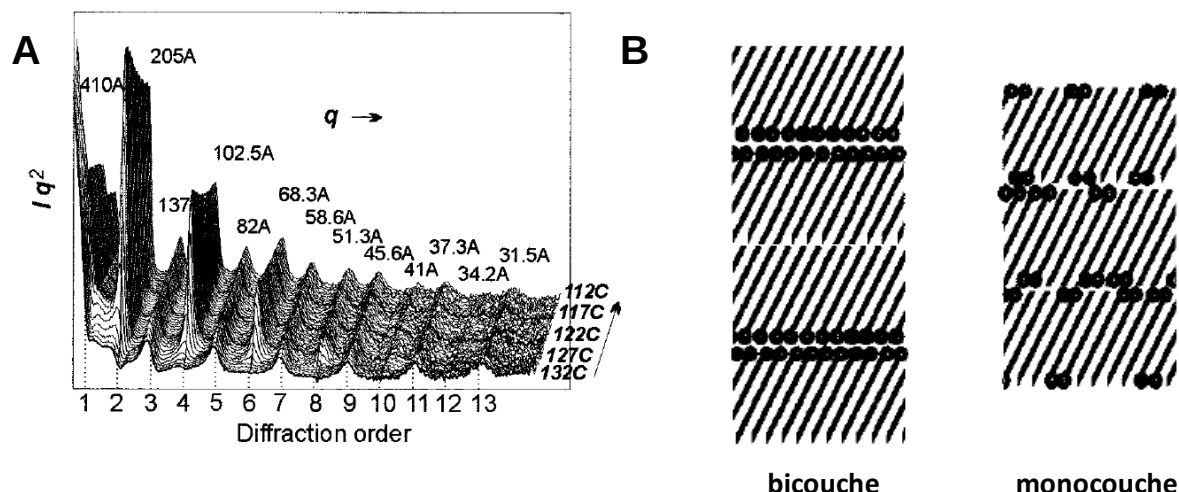


Figure 20. (A) Schéma d'une monocouche et d'une bicouche obtenues pour $C_{191}H_{383}CO_2H$ (les points représentent les groupes CO_2H), (B) SAXS à différentes températures de ce composé.⁴¹

Ainsi, dans cet exemple, la ségrégation des fonctions acides carboxyliques et leurs interactions par liaisons hydrogène conduit à une micro-séparation de phase qui mène à la cristallisation des chaînes PE en une structure bicouche. La cristallisation se développant au sein du matériau, la morphologie évolue vers une structure monocouche interdigitée vraisemblablement pour optimiser la compacité du système.

Les polymères semi-cristallins supramoléculaires peuvent donc, comme leurs homologues amorphes, présenter une micro-séparation de phase. Cependant, les interactions supramoléculaires, et plus encore la cristallisation des unités associatives perturbent, voire suppriment, la cristallisation des chaînes polymères. On observe ainsi, à différents degrés, une diminution du taux de cristallinité, de la cinétique de cristallisation, des températures de fusion et de cristallisation des chaînes. Les unités supramoléculaires, bien qu'elles assurent une cohésion entre les chaînes polymères, limitent fortement leur mobilité du fait de leur agrégation.

Pour conclure, la nano-structuration de polymères fonctionnalisés à une ou deux extrémités par des motifs supramoléculaires nous amène à les considérer, non pas comme des unités pouvant se « polymériser » linéairement par interactions non covalentes, mais comme des copolymères constitués d'un bloc central, oligomère généralement peu polaire, amorphe ou semi-cristallin, et d'un ou deux blocs extérieurs, plutôt polaires et éventuellement capables de cristalliser. Dans

la plupart des systèmes relevés dans la littérature, ces matériaux présentent des phases lamellaires, induites par la cristallisation des unités supramoléculaires qui produisent des interfaces rigides. Les quelques morphologies à interface courbes observées (hexagonale ou cubique) nécessitent une absence totale de cristallisation (unités supramoléculaires et chaîne polymère) ou une micro-séparation induite préalablement à la cristallisation/vitrification des unités supramoléculaires. Dans ce dernier cas, on peut utiliser un solvant sélectif pour que le polymère supramoléculaire s'organise.

L'analogie de ces systèmes supramoléculaires mono ou difonctionnels avec les copolymères à blocs classiques semble donc fondée.

IV. Analogie avec les copolymères à blocs

Dans son article de 1980, référence incontournable dans le domaine, Leibler a développé une théorie sur la micro-séparation de phase des copolymères à blocs. Cette théorie permet notamment de prédire la morphologie attendue en fonction de la fraction volumique d'un des blocs et de la variable χN , avec χ le paramètre d'interaction de Flory qui traduit l'affinité des blocs entre eux et N le nombre d'unités monomères totales du copolymère.⁴² Cette théorie prédit que la micro-séparation de phase a lieu si $\chi N > 10,5$ pour les diblocs, ce qui a été vérifié pour de nombreux systèmes comme par exemple des copolymères PI-PS (Figure 21).⁴³

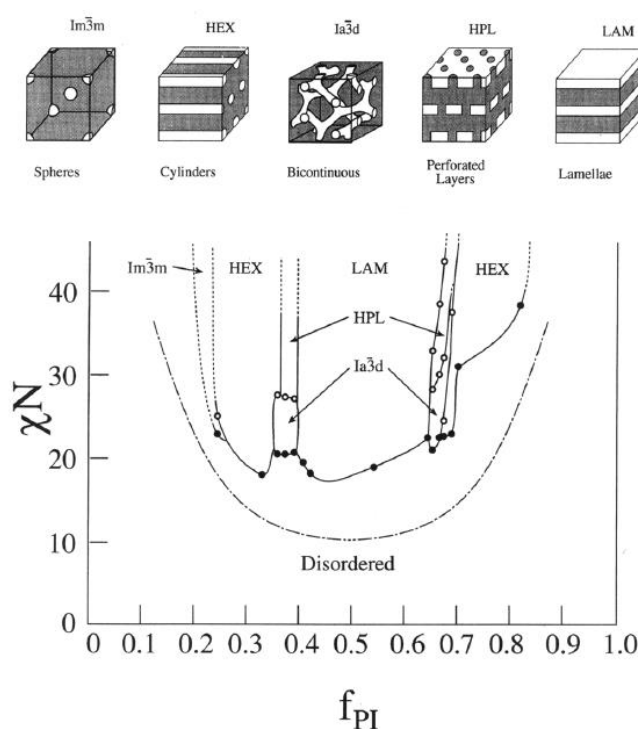


Figure 21. Diagramme de phase expérimental du copolymère dibloc PI-PS.⁴³

En regard des exemples donnés précédemment dans ce chapitre, il apparaît que les polymères supramoléculaires et les copolymères à blocs partagent plusieurs points communs. Premièrement, les morphologies observées pour les polymères supramoléculaires sont les

mêmes que celles des copolymères à blocs classiques. On trouve ainsi des structures lamellaire,^{35–37,39,41} cubique^{13,37,40} ou hexagonale.^{30,37} Ces morphologies, également obtenues pour des copolymères diblocs^{43,44} et triblocs^{45–47} suggèrent que l'unité supramoléculaire, bien que très petite comparée à la chaîne polymère centrale, soit considérée comme un bloc à part entière. Un autre point commun est que les morphologies observées peuvent être très régulières et à longue portée, certains systèmes présentant de nombreux ordres de diffraction en SAXS.^{37,41} La taille des domaines micro-séparés est également du même ordre de grandeur que celles obtenues avec des copolymères à blocs (20-200 Å).

Il n'est pas irréaliste de considérer que même de petite taille, l'unité supramoléculaire se comporte comme un bloc et concourt au phénomène de séparation de phase. En effet, même si les copolymères à blocs sont classiquement constitués de blocs de grandes masses, certains auteurs ont mis en évidence l'auto-assemblage de copolymères avec des blocs très petits (oligomères). Ainsi, Stupp *et al.* ont reporté l'auto-assemblage d'un copolymère tribloc avec 9 unités poly(styrène), 9 unités poly(isoprène) et 3 unités biphényl ester.⁴⁸ Matsushita *et al.* ont observé que le copolymère tribloc constitué d'un long bloc central PS (11000 g/mol) et de deux petits blocs externes de 5 unités phosphate thymidine se micro-sépare en une morphologie cylindrique (le tribloc avec une seule unité thymidine est cependant désordonné).⁴⁹

Comme nous l'avons mentionné précédemment, Meijer *et al.* ont mis en évidence pour la première fois l'évolution de la morphologie d'un polymère supramoléculaire en fonction de la masse molaire de la chaîne polymère centrale,³⁷ un comportement en tout point comparable à celui des copolymères à blocs comme PI-PS⁴³, PEO-PBO⁴⁴ ou encore PS-PB-PMMA.⁴⁶ Les auteurs avancent que les morphologies résultent de la séparation de phase entre le bloc polaire et rigide (UPy) et le bloc peu polaire et mou (PDMS) qui domine par rapport aux interactions directionnelles entre motifs supramoléculaires (liaisons hydrogène). Dans ce système, la faible propension des unités UPy à s'agréger de manière directionnelle ne leur permet pas de cristalliser, c'est donc bien les forces de dispersion qui sont à l'origine de la structuration. La O-benzoylation des unités UPy ajoute des interactions secondaires π - π entre le groupe phényle et les cycles pyrimidine et permet leur cristallisation. Comme dans tous les cas où la structuration est pilotée par la cristallisation des unités supramoléculaires en plans rigides, on observe des morphologies lamellaires quelque soit la masse de la chaîne PDMS. Pour ces deux systèmes cependant, l'évolution de la taille des lamelles en fonction du nombre d'unités PDMS suit une loi de puissance de 2/3, ce qui est caractéristique des copolymères à blocs fortement ségrégés.⁵⁰ Comme pour les copolymères à blocs, la nano-structuration des systèmes PDMS-UPy, fondée sur les seules forces de dispersion, dépend fortement de l'indice de polydispersité du bloc central PDMS qui ne doit pas dépasser 1,14 (1,3 pour les copolymères à blocs classiques⁵¹). Cette sensibilité accrue est certainement à l'origine du peu d'exemples reportés dans la littérature. Elle peut s'expliquer par la taille respective des blocs : les forces de dispersion, van der Waals et/ou dipôle-dipôle, sont très faibles mais seront d'autant plus efficaces qu'elles sont nombreuses. Dans les copolymères à blocs classiques nanostructurés, les blocs sont généralement de très grandes masses molaires (10^4 à 10^6 g/mol) : le nombre d'interactions compense la polydispersité des blocs. Dans le cas des polymères supramoléculaires nanostructurés, le bloc central n'excède jamais 5000 g/mol et les unités supramoléculaires sont le

plus souvent à l'échelle de la petite molécule. Les interactions de dispersion, bien que non directionnelles, doivent cependant être localisées précisément pour être les plus nombreuses et efficaces possible.

Les polymères supramoléculaires et les copolymères à blocs ont également en commun l'existence d'une transition ordre-désordre réversible. Dans les deux cas, au-delà de la température T_{ODT} , les organisations sont perdues, et retrouvées en repassant en dessous de cette température. Lorsque l'organisation est induite par la cristallisation des agrégats supramoléculaires, la transition ordre-désordre correspond exactement à la fusion des domaines cristallins.^{35,36} Lorsque l'organisation n'est pas induite par la cristallisation des unités supramoléculaires, la transition ordre-désordre correspond à la température à laquelle l'énergie thermique devient plus importante que les interactions associatives à l'origine de l'organisation (liaisons H, interactions π - π ...).^{33,37}

Enfin, la dernière analogie entre polymères supramoléculaires et copolymères à blocs est l'existence d'un trou de corrélation en fondu. Ce trou de corrélation correspond à la distance moyenne entre les unités supramoléculaires, celles-ci ayant une forte densité électronique par rapport aux chaînes polymères.^{34,35,37,40} De la même façon, au-delà de la transition ordre-désordre, les copolymères à blocs ne sont pas totalement homogènes et la distance associée au trou de corrélation correspond à la distance moyenne entre les domaines enrichis en un polymère.⁴²

Ces points de comparaison montrent bien que les polymères supramoléculaires sont analogues aux copolymères à blocs. L'unité supramoléculaire doit donc être considérée comme un bloc à part entière, constitué d'une seule unité, qui peut être caractérisée par un paramètre de solubilité comme une chaîne polymère.

Conclusion

Pour les polymères supramoléculaires, la seule constante d'association entre les unités supramoléculaires ne permet pas de prédire leur éventuelle organisation structurale en masse et/ou leurs propriétés macroscopiques (viscosité, module...). Il faut aussi - et surtout ! - prendre en compte les phénomènes de ségrégation de phase (forces de dispersion), d'interactions secondaires latérales (notamment entre les liens attachant les motifs supramoléculaires à la chaîne), de cristallisation (chaîne et/ou unité supramoléculaire) qui concourent à induire la nano-structuration. Il est maintenant établi que la cristallisation des unités supramoléculaires est un moteur de l'organisation mésoscopique des polymères supramoléculaires mono et difonctionnels. Lorsqu'elles peinent à cristalliser (encombrement stérique, interactions directionnelles « frontales » insuffisantes), l'ajout de segments ou fonctions capables de former des interactions supplémentaires (empilement π - π , liaisons H...), permet de générer des domaines très organisés. La cristallisation, tant du motif supramoléculaire que de la chaîne polymère, induit des structures lamellaires, les interfaces motif/chaîne étant rigides. Pour atteindre les morphologies à interfaces courbes (cubique, cylindrique), la micro-séparation doit être pilotée par les forces de dispersion et/ou des interactions non directionnelles. Dans ce cas,

unités supramoléculaires et chaînes polymères doivent être choisies de sorte qu'elles soient très incompatibles et non cristallisables. Il apparaît donc que les caractéristiques des polymères supramoléculaires nanostructurés sont semblables à celles des copolymères à blocs classiques.

Même si la cristallisation est le plus souvent le moteur apparent de leur organisation, il est intéressant de déterminer les rôles respectifs des forces de dispersion et des interactions secondaires dans ce phénomène. C'est ce que nous avons étudié et mis en évidence dans le chapitre suivant.

Références

- (1) Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W. Reversible Polymers Formed from Self-Complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding. *Science* **1997**, 278 (5343), 1601–1604.
- (2) Folmer, B. J. B.; Sijbesma, R. P.; Versteegen, R. M.; van der Rijt, J. A. J.; Meijer, E. W. Supramolecular Polymer Materials: Chain Extension of Telechelic Polymers Using a Reactive Hydrogen-Bonding Synthron. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 874–878.
- (3) Zeng, H.; Miller, R. S.; Flowers, R. A.; Gong, B. A Highly Stable, Six-Hydrogen-Bonded Molecular Duplex. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (11), 2635–2644.
- (4) Jorgensen, W. L.; Pranata, J. Importance of Secondary Interactions in Triply Hydrogen Bonded Complexes: Guanine-Cytosine vs Uracil-2, 6-Diaminopyridine. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112 (5), 2008–2010.
- (5) *Supramolecular Polymer Networks and Gels*; Seiffert, S., Ed.; Advances in Polymer Science; Springer International Publishing: Cham, 2015; Vol. 268.
- (6) Fouquey, C.; Lehn, J.-M.; Levelut, A.-M. Molecular Recognition Directed Self-Assembly of Supramolecular Liquid Crystalline Polymers from Complementary Chiral Components. *Adv. Mater.* **1990**, 2 (5), 254–257.
- (7) Jacobson, H.; Stockmayer, W. H. Intramolecular Reaction in Polycondensations. I. The Theory of Linear Systems. *J. Chem. Phys.* **1950**, 18 (12), 1600–1606.
- (8) Krutyeva, M.; Brás, A. R.; Antonius, W.; Hövelmann, C. H.; Poulos, A. S.; Allgaier, J.; Radulescu, A.; Lindner, P.; Pyckhout-Hintzen, W.; Wischniewski, A.; Richter, D. Association Behavior, Diffusion, and Viscosity of End-Functionalized Supramolecular Poly(ethylene Glycol) in the Melt State. *Macromolecules* **2015**, 48 (24), 8933–8946.
- (9) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. Binding and Supramolecular Organization of Homo- and Heterotelechelic Oligomers in Solutions. *Polym Chem* **2014**, 5 (1), 116–125.
- (10) Feldman, K. E.; Kade, M. J.; Meijer, E. W.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J. Model Transient Networks from Strongly Hydrogen-Bonded Polymers. *Macromolecules* **2009**, 42 (22), 9072–9081.
- (11) Cordier, P.; Tournilhac, F.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. Self-Healing and Thermoreversible Rubber from Supramolecular Assembly. *Nature* **2008**, 451 (7181), 977–980.
- (12) Maes, F.; Montarnal, D.; Cantournet, S.; Tournilhac, F.; Corté, L.; Leibler, L. Activation and Deactivation of Self-Healing in Supramolecular Rubbers. *Soft Matter* **2012**, 8 (5), 1681–1687.
- (13) Herbst, F.; Schröter, K.; Gunkel, I.; Gröger, S.; Thurn-Albrecht, T.; Balbach, J.; Binder, W. H. Aggregation and Chain Dynamics in Supramolecular Polymers by Dynamic Rheology: Cluster Formation and Self-Aggregation. *Macromolecules* **2010**, 43 (23), 10006–10016.
- (14) Lillya, C. P.; Baker, R. J.; Hutte, S.; Winter, H. H.; Lin, Y. G.; Shi, J.; Dickinson, L. C.; Chien, J. C. Linear Chain Extension through Associative Termini. *Macromolecules* **1992**, 25 (8), 2076–2080.
- (15) Sivakova, S.; Bohnsack, D. A.; Mackay, M. E.; Suwanmala, P.; Rowan, S. J. Utilization of a Combination of Weak Hydrogen-Bonding Interactions and Phase Segregation to Yield Highly Thermosensitive Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (51), 18202–18211.

- (16) Kautz, H.; van Beek, D. J. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. Cooperative End-to-End and Lateral Hydrogen-Bonding Motifs in Supramolecular Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2006**, 39 (13), 4265–4267.
- (17) Roosma, J.; Mes, T.; Leclère, P.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. Supramolecular Materials from Benzene-1,3,5-Tricarboxamide-Based Nanorods. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (4), 1120–1121.
- (18) Hilger, C.; Stadler, B. New Multiphase Architecture from Statistical Copolymers by Cooperative Hydrogen Bond Formation. *Macromolecules* **1990**, 23, 2095–2097.
- (19) Hilger, C.; Stadler, R.; Liane, L.; others. Multiphase Thermoplastic Elastomers by Combination of Covalent and Association Chain Structures: 2. Small-Strain Dynamic Mechanical Properties. *Polymer* **1990**, 31 (5), 818–823.
- (20) Hilger, C.; Stadler, R. Cooperative Structure Formation by Directed Noncovalent Interactions in an Unpolar Polymer Matrix. 7. Differential Scanning Calorimetry and Small-Angle X-Ray Scattering. *Macromolecules* **1992**, 25 (24), 6670–6680.
- (21) Müller, M.; Dardin, A.; Seidel, U.; Balsamo, V.; Iván, B.; Spiess, H. W.; Stadler, R. Junction Dynamics in Telechelic Hydrogen Bonded Polyisobutylene Networks. *Macromolecules* **1996**, 29 (7), 2577–2583.
- (22) Merino, D. H.; Slark, A. T.; Colquhoun, H. M.; Hayes, W.; Hamley, I. W. Thermo-Responsive Microphase Separated Supramolecular Polyurethanes. *Polym. Chem.* **2010**, 1 (8), 1263.
- (23) Podešva, J.; Dybal, J.; Spěváček, J.; Štěpánek, P.; Černoch, P. Supramolecular Structures of Low-Molecular-Weight Polybutadienes, as Studied by Dynamic Light Scattering, NMR and Infrared Spectroscopy. *Macromolecules* **2001**, 34 (26), 9023–9031.
- (24) Öjelund, K.; Loontjens, T.; Steeman, P.; Palmans, A.; Maurer, F. Synthesis, Structure and Properties of Melamine-Based pTHF-Urethane Supramolecular Compounds. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, 204 (1), 52–60.
- (25) Mather, B. D.; Elkins, C. L.; Beyer, F. L.; Long, T. E. Morphological Analysis of Telechelic Ureidopyrimidone Functional Hydrogen Bonding Linear and Star-Shaped Poly(ethylene-Co-Propylene)s. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28 (16), 1601–1606.
- (26) Dankers, P. Y. W.; Zhang, Z.; Wisse, E.; Grijpma, D. W.; Sijbesma, R. P.; Feijen, J.; Meijer, E. W. Oligo(trimethylene Carbonate)-Based Supramolecular Biomaterials. *Macromolecules* **2006**, 39 (25), 8763–8771.
- (27) Wietor, J.-L.; van Beek, D. J. M.; Peters, G. W.; Mendes, E.; Sijbesma, R. P. Effects of Branching and Crystallization on Rheology of Polycaprolactone Supramolecular Polymers with Ureidopyrimidinone End Groups. *Macromolecules* **2011**, 44 (5), 1211–1219.
- (28) Botterhuis, N. E.; van Beek, D. J. M.; van Gemert, G. M. L.; Bosman, A. W.; Sijbesma, R. P. Self-Assembly and Morphology of Polydimethylsiloxane Supramolecular Thermoplastic Elastomers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, 46 (12), 3877–3885.
- (29) Colombani, O.; Barioz, C.; Bouteiller, L.; Chanéac, C.; Fompérie, L.; Lortie, F.; Montès, H. Attempt toward 1D Cross-Linked Thermoplastic Elastomers: Structure and Mechanical Properties of a New System. *Macromolecules* **2005**, 38 (5), 1752–1759.
- (30) Véchambre, C.; Callies, X.; Fonteneau, C.; Ducouret, G.; Pensec, S.; Bouteiller, L.; Creton, C.; Chenal, J.-M.; Chazeau, L. Microstructure and Self-Assembly of Supramolecular Polymers Center-Functionalized with Strong Stickers. *Macromolecules* **2015**, 48 (22), 8232–8239.
- (31) Versteegen, R. M.; Kleppinger, R.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. Properties and Morphology of Segmented Copoly(ether Urea)s with Uniform Hard Segments. *Macromolecules* **2006**, 39 (2), 772–783.

- (32) Smulders, M. M. J.; Schenning, A. P. H. J.; Meijer, E. W. Insight into the Mechanisms of Cooperative Self-Assembly: The “Sergeants-and-Soldiers” Principle of Chiral and Achiral C₃-Symmetrical Discotic Triamides. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (2), 606–611.
- (33) Yan, T.; Schröter, K.; Herbst, F.; Binder, W. H.; Thurn-Albrecht, T. Nanostructure and Rheology of Hydrogen-Bonding Telechelic Polymers in the Melt: From Micellar Liquids and Solids to Supramolecular Gels. *Macromolecules* **2014**, *47* (6), 2122–2130.
- (34) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. Suppression of Mesoscopic Order by Complementary Interactions in Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (8), 3671–3674.
- (35) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Cloitre, M.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. Order–Disorder Transition in Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133* (49), 19672–19675.
- (36) Cheng, C.-C.; Lin, I.-H.; Yen, Y.-C.; Chu, C.-W.; Ko, F.-H.; Wang, X.; Chang, F.-C. New Self-Assembled Supramolecular Polymers Formed by Self-Complementary Sextuple Hydrogen Bond Motifs. *RSC Adv.* **2012**, *2* (26), 9952.
- (37) Zha, R. H.; de Waal, B. F. M.; Lutz, M.; Teunissen, A. J. P.; Meijer, E. W. End Groups of Functionalized Siloxane Oligomers Direct Block-Copolymeric or Liquid-Crystalline Self-Assembly Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (17), 5693–5698.
- (38) van Beek, D. J. M.; Spiering, A. J. H.; Peters, G. W. M.; te Nijenhuis, K.; Sijbesma, R. P. Unidirectional Dimerization and Stacking of Ureidopyrimidinone End Groups in Polycaprolactone Supramolecular Polymers. *Macromolecules* **2007**, *40* (23), 8464–8475.
- (39) Lin, I.-H.; Cheng, C.-C.; Yen, Y.-C.; Chang, F.-C. Synthesis and Assembly Behavior of Heteronucleobase-Functionalized Poly(ε-Caprolactone). *Macromolecules* **2010**, *43* (3), 1245–1252.
- (40) Buitrago, C. F.; Jenkins, J. E.; Oppen, K. L.; Aitken, B. S.; Wagener, K. B.; Alam, T. M.; Winey, K. I. Room Temperature Morphologies of Precise Acid- and Ion-Containing Polyethylenes. *Macromolecules* **2013**, *46* (22), 9003–9012.
- (41) Ungar, G.; Zeng, X. Crystalline Bilayers in the Very Long Chain *N*-Alkanoic Acid C₁₉₁H₃₈₃COOH. *Macromolecules* **1999**, *32* (10), 3543–3545.
- (42) Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602–1617.
- (43) Khandpur, A. K.; Foerster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. Polyisoprene-Polystyrene Diblock Copolymer Phase Diagram near the Order-Disorder Transition. *Macromolecules* **1995**, *28* (26), 8796–8806.
- (44) Ryan, A. J.; Mai, S.-M.; Patrick A. Fairclough, J.; Hamley, I. W.; Booth, C. Ordered Melts of Block Copolymers of Ethylene Oxide and 1,2-Butylene Oxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3* (15), 2961–2971.
- (45) Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. Enabling Nanotechnology with Self Assembled Block Copolymer Patterns. *Polymer* **2003**, *44* (22), 6725–6760.
- (46) Stadler, R.; Auschra, C.; Beckmann, J.; Krappe, U.; Voight-Martin, I.; Leibler, L. Morphology and Thermodynamics of Symmetric Poly (A-Block-B-Block-C) Triblock Copolymers. *Macromolecules* **1995**, *28* (9), 3080–3097.
- (47) Zheng, W.; Wang, Z.-G. Morphology of ABC Triblock Copolymers. *Macromolecules* **1995**, *28* (21), 7215–7223.
- (48) Stupp, S. I.; LeBonheur, V.; Walker, K.; Li, L.-S.; Huggins, K. E.; Keser, M.; Amstutz, A. Supramolecular Materials: Self-Organized Nanostructures. *Science* **1997**, *276* (5311), 384–389.
- (49) Noro, A.; Nagata, Y.; Tsukamoto, M.; Hayakawa, Y.; Takano, A.; Matsushita, Y. Novel Synthesis and Characterization of Bioconjugate Block Copolymers Having Oligonucleotides. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (4), 2328–2333.

- (50) Matsen, M. W.; Bates, F. S. Unifying Weak-and Strong-Segregation Block Copolymer Theories. *Macromolecules* **1996**, 29 (4), 1091–1098.
- (51) Widin, J. M.; Schmitt, A. K.; Schmitt, A. L.; Im, K.; Mahanthappa, M. K. Unexpected Consequences of Block Polydispersity on the Self-Assembly of ABA Triblock Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (8), 3834–3844.

Chapitre 2

Organisation de polymères supramoléculaires : l'œuvre cachée des forces de dispersion et des interactions secondaires

Chapitre 2 : Organisation de polymères supramoléculaires : l'œuvre cachée des forces de dispersion et des interactions secondaires

Introduction.....	41
I. Définition du système supramoléculaire	41
1. Polymères et couple d'unités supramoléculaires.....	41
2. Synthèse des polymères supramoléculaires	43
II. Influence de la fraction volumique d'unités supramoléculaires sur l'organisation mésoscopique	44
1. Influence de la taille des chaînes polymères	44
2. Influence de la fonctionnalité du polymère	47
III. Influence de la nature de la chaîne polymère	48
1. PDMS téléchéliques fonctionnalisés thymine.....	49
2. PEG téléchéliques fonctionnalisés thymine	51
IV. Organisation lamellaire des polymères supramoléculaires : une structure secondaire nécessaire pour pré-organiser	54
1. Identification des interactions supramoléculaires responsables de la cristallisation des thymines	54
2. Nécessité de la structure secondaire pour la pré-organisation	57
V. Polymères supramoléculaires et transition vitreuse	61
1. Tg des polymères supramoléculaires	61
2. Phénomènes à l'origine de l'augmentation de la Tg des polymères supramoléculaires	63
Conclusion	66
Références.....	67

Introduction

Une partie des résultats de ce chapitre ont été publiés dans l'article¹ : **Lamellar Mesoscopic Organization of Supramolecular Polymers: a Necessary Pre-ordering Secondary Structure**, J. Lacombe and C. Soulié-Ziakovic, *Polym. Chem.* **2017**, 8, 5954-5961.

Comme nous l'avons évoqué précédemment, la cristallisation des unités supramoléculaires peut être le moteur de l'organisation mésoscopique de polymères supramoléculaires mono et difonctionnels. Ceci a été montré par exemple pour des chaînes de poly(propylène glycol) fonctionnalisées aux extrémités par des thymine, qui présentent une structure lamellaire très régulière induite par la cristallisation des thymine terminales.² On pourrait alors imaginer que la thymine, dont la maille cristalline est constituée de dimères associés par deux liaisons hydrogène parallèles, est une unité supramoléculaire de choix pour structurer tout polymère supramoléculaire. Cependant, Binder *et al.* n'observent aucune organisation pour des chaînes de poly(isobutylène) (PIB) difonctionnelles thymine.³ Il apparaît donc que même si l'unité supramoléculaire s'(auto-)associe, elle peut ne pas cristalliser dans tous les systèmes, et par conséquent ne pas provoquer de structuration.

Dans ce chapitre, on cherche à identifier les paramètres qui favorisent la cristallisation des unités supramoléculaires à l'origine de la micro-séparation de phase. Après avoir défini le système de notre étude, nous étudierons l'impact de la fraction volumique des unités supramoléculaires sur l'organisation, en faisant varier la taille et la fonctionnalité des chaînes. Nous montrerons que l'agrégation, et éventuellement la cristallisation, des unités supramoléculaires est contrôlée à la fois par leur nature chimique (interactions possibles, volume) et par celle de la chaîne polymère. Nous nous intéresserons notamment au rôle du lien entre la chaîne et le motif supramoléculaire. Enfin, nous montrerons que l'agrégation des unités supramoléculaires restreint fortement la mobilité des chaînes polymères auxquelles elles sont attachées.

I. Définition du système supramoléculaire

1. Polymères et couple d'unités supramoléculaires

Dans cette partie, nous étudions des chaînes mono et difonctionnelles de polymères amorphes (PPG, PDMS) et faiblement cristallines (PEG) de masses molaires comprises entre 460 et 4000 g/mol. La fonctionnalisation par les unités supramoléculaires est réalisée à leur(s) extrémité(s) (Figure 22).

Le couple supramoléculaire choisi est thymine/2,6-diamino-1,3,5-triazine (Thy/DAT), deux unités complémentaires. En effet, on trouve dans la littérature de nombreux systèmes où la thymine, nucléobase de l'ADN, est couplée via deux liaisons hydrogène avec sa base complémentaire, l'adénine.⁴⁻¹³ Cependant, cette interaction est faible ($K_{\text{Thy/Ade}} \sim 10^2 \text{ M}^{-1}$ ¹⁴) et la thymine peut être associée plus fortement, via trois liaisons hydrogène, à la diaminopyridine (DAP)¹⁵⁻¹⁷ ou diaminotriazine (DAT)^{3,18-24} ($K_{\text{Thy/DAT}} \sim K_{\text{Thy/DAP}} \sim 10^3 \text{ M}^{-1}$ ^{25,26}) (Figure 23a).

On notera que des interactions de type π - π peuvent également exister, toutes ces molécules étant aromatiques.

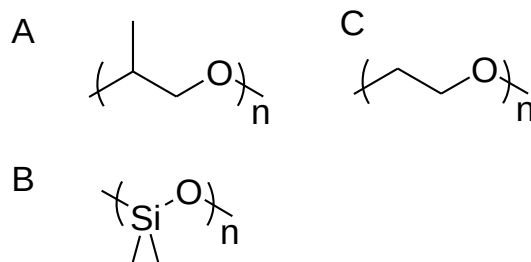


Figure 22. Unités de répétition des chaînes étudiées : (A) poly(propylène glycol), PPG, (B) poly(diméthylsiloxane), PDMS et (C) poly(éthylène glycol), PEG.

L'association Thy/DAT est par ailleurs sélective par rapport à l'auto-association de chaque unité supramoléculaire (Figure 23b), les constantes d'associations correspondantes étant très faibles ($K_{\text{Thy-Thy}} \sim K_{\text{DAT-DAT}} \sim 10 \text{ M}^{-1}$).²⁵ L'utilisation d'une telle paire supramoléculaire sélective pourrait donc être particulièrement adaptée pour former des copolymères à blocs supramoléculaires (cf. Chapitre 4).

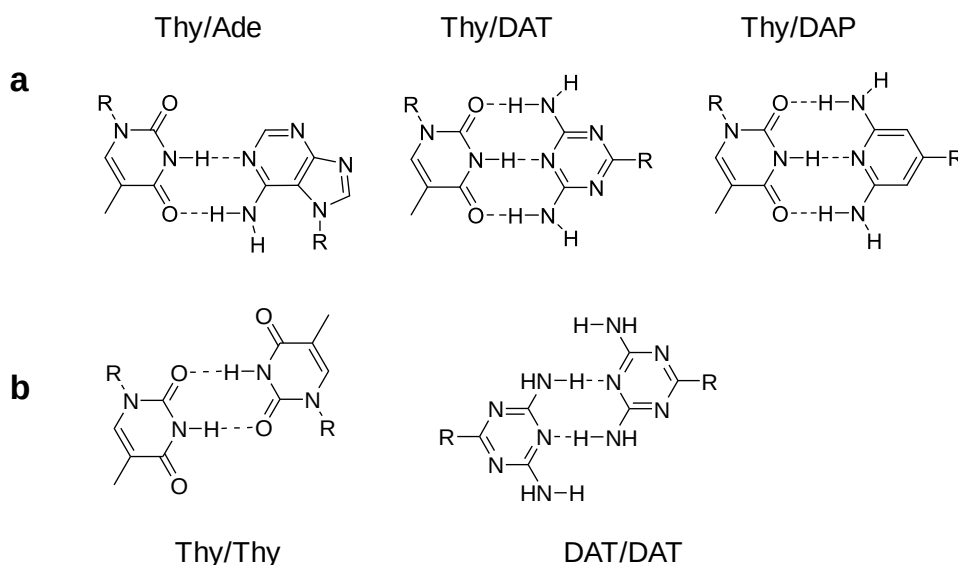


Figure 23. (a) Associations complémentaires entre thymine/adenine, thymine/diaminotriazine et thymine/diaminopyridine, (b) Auto-association (dimérisation) de la thymine et de la diaminotriazine.

Le choix du couple Thy/DAT repose non seulement sur sa sélectivité mais aussi sur la valeur moyenne de sa constante d'association et le temps de vie de la paire associée assez long. En effet, les stabilités thermodynamique et cinétique de la paire associée Thy/DAT sont suffisantes pour permettre la formation de systèmes stables à température ambiante mais pouvant être dissociés à des températures raisonnables ou par ajout d'un solvant sélectif. A l'opposé, les unités supramoléculaires présentant de très fortes stabilités thermodynamique et cinétique, par exemple UPy ($K_{\text{UPy-UPy}} \sim 10^6 \text{ M}^{-1}$),²⁷ nécessitent (i) des températures très importantes pour la dissociation, ce qui peut entraîner une décomposition thermique du polymère et/ou de l'unité

supramoléculaire, (ii) une sensibilité ralentie aux stimuli (stabilité cinétique). De plus, la constante d'auto-association de UPy est tellement élevée qu'il est difficile d'obtenir en présence de l'unité complémentaire Napy ($K_{UPy-Napy} \sim 10^7 \text{ M}^{-1}$) une association sélective UPy/Napy.²⁸

Enfin, comme nous le montrerons dans le paragraphe suivant, le greffage des unités Thy ou DAT peut être réalisé en peu d'étapes réactionnelles, ce qui est un avantage certain au développement de ces systèmes supramoléculaires.

2. Synthèse des polymères supramoléculaires

Le greffage de la thymine sur les chaînes PPG, PDMS et PEG est réalisé par une amidification assistée par un agent de couplage (TBTU, O-(Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluronium tetrafluoroborate) des fonctions amines terminales (Figure 24A). Les réactions sont quantitatives après 24 h (voir détails en annexe 2) et donnent des polymères fonctionnalisés thymine par un lien amide. Le greffage de la thymine par un lien ester est réalisé par une réaction d'addition de Michaël de la thymine sur les fonctions acrylates terminales de chaînes PPG (Figure 24B). La réaction est également quantitative après 24 h (voir détails en annexe 2).

Le greffage du DAT sur les chaînes PPG consiste en une substitution nucléophile aromatique comme décrit par Cortese *et al.*²⁰ (Figure 24C). Les conversions sont typiquement de 90% après 24 h de réaction (voir détails en annexe 2).

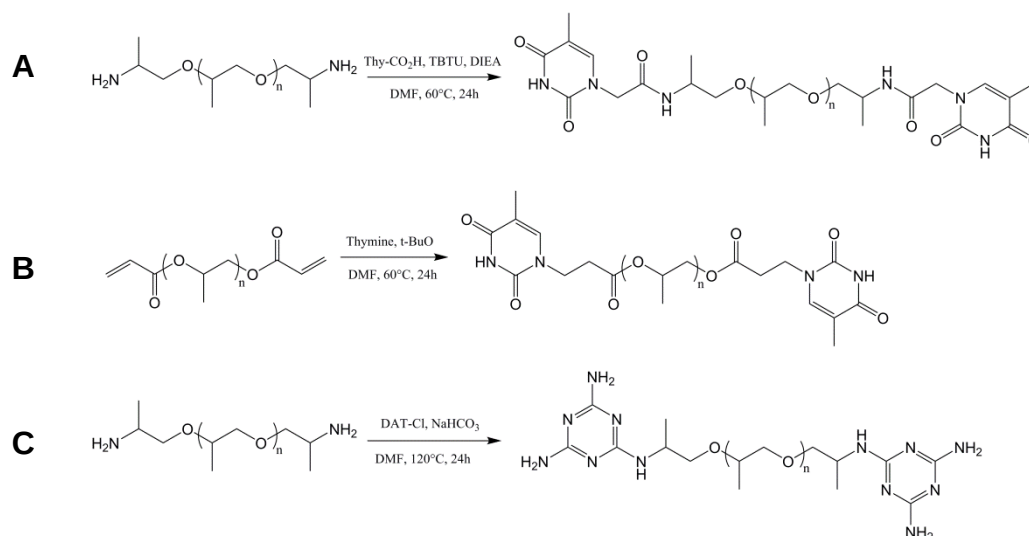


Figure 24. Schéma de synthèse de Thy-PPG-Thy avec un lien amide (A) et avec un lien ester (B) et DAT-PPG-DAT (C).

La modification de la thymine greffée sur une chaîne PPG est réalisée par une alkylation (méthyle et *tert*-butyle) de la fonction imide (Figure 25). La méthylation est quantitative en 15 h et la *tert*-butylation en 74 h (voir détails en annexe 2).

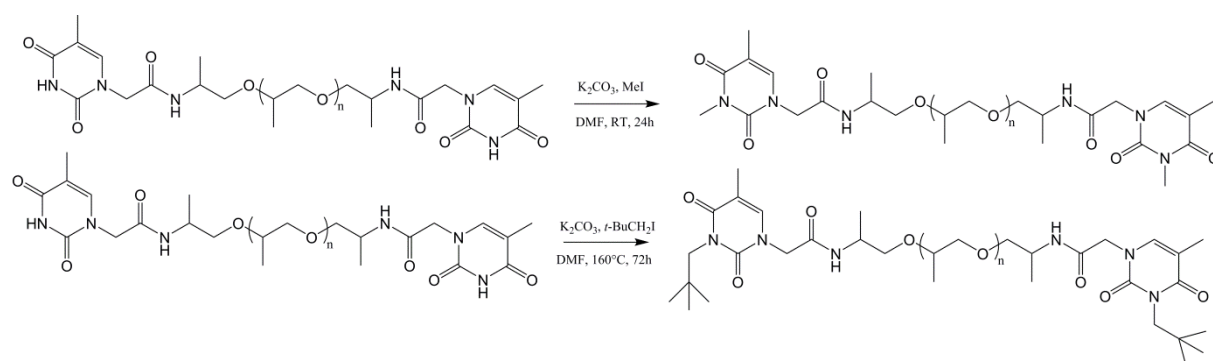


Figure 25. Schéma de la méthylation et *tert*-butylation de Thy-PPG-Thy.

II. Influence de la fraction volumique d'unités supramoléculaires sur l'organisation mésoscopique

Une grande majorité des polymères supramoléculaires étudiés dans la littérature possèdent des masses molaires importantes.^{29–33} Seuls des polymères de petites masses, typiquement inférieures à 5000 g/mol, et fonctionnalisés à leurs extrémités ont présentés des organisations à longue portée, comme par exemple les PPG téléchéliques fonctionnalisés thymine décrit par Cortese *et al.*² Si l'on se réfère à l'analogie avec les copolymères à blocs, on peut alors regarder l'influence de la fraction volumique d'unités moléculaires sur l'apparition de l'organisation. Les motifs supramoléculaires étant limités à une seule unité, cette fraction volumique dépendra donc de leur nombre (1 ou 2) et de la taille de la chaîne polymère qui les porte.

1. Influence de la taille des chaînes polymères

Les chaînes téléchéliques de polypropylène glycol fonctionnalisées thymine par un lien amide s'organisent en phase lamellaire à longue portée. Cette organisation très régulière, alternance de plans cristallins de thymines et de couches amorphes de PPG, est pilotée par la cristallisation des thymines.² La morphologie lamellaire résulte de l'interface rigide formée par les plans cristallins de thymines. On cherche à étudier l'influence de la longueur de la chaîne PPG téléchélique, et donc de la fraction volumique en thymine, sur l'organisation nanoscopique.

Pour cela, des chaînes PPG difonctionnelles thymine de 460, 2050 et 4000 g/mol ont été synthétisées et étudiées. Leurs grandeurs thermiques et structurales sont rassemblées dans la Table 1.

Contrairement aux PPG non greffés qui sont liquides, les trois composés sont solides et d'autant plus cassants que la chaîne PPG est petite. Leur analyse thermique révèle la présence d'un endotherme au-delà de la température ambiante, associé à la fusion de plans cristallins de thymine.² Comme on peut le constater sur la Figure 26, lorsque la masse molaire du PPG diminue de 4000 à 460 g/mol, la température de fusion des thymines augmente de 51°C à 130°C. Cette augmentation de température de fusion avec la fraction volumique de thymines reflète des domaines cristallins plus grands et/ou plus réguliers.³⁴ L'enthalpie de fusion

augmente également avec des chaînes PPG plus petites (de 5 J/g à 43 J/g). Cependant, en prenant en compte la proportion massique de thymine dans chaque composé, on constate que l'enthalpie de fusion des thymines est constante pour les chaînes de 460 et 2050 g/mol (environ 90-100 J/g). En revanche, pour le PPG de 4000 g/mol, l'enthalpie corrigée n'est que de 66 J/g, ce qui suggère une cristallisation incomplète des extrémités des chaînes.

Table 1. Données thermiques et structurales pour Thy-PPG-Thy de différentes masses molaires.

échantillon	vol% sticker (ThyCH ₂ CONH)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _m (J/g) ^a	d _{SAXS} (Å)
Thy-PPG ₄₆₀ -Thy	38	130	43	91	28
Thy-PPG ₂₀₅₀ -Thy	10	80	15	99	61
Thy-PPG ₄₀₀₀ -Thy	5	51	5	66	83

^aEnthalpie de fusion des thymines en prenant en compte la fraction massique du groupe thymine + lien amide dans le polymère.

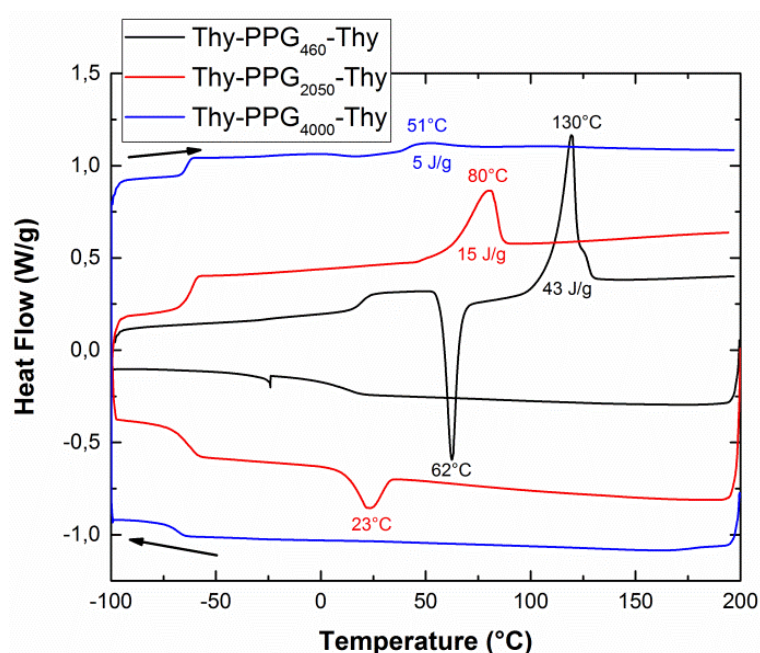


Figure 26. DSC de Thy-PPG-Thy de 460, 2050 et 4000 g/mol à 10°C/min (exo down).

On observe également que la cinétique de cristallisation des thymines est ralentie lorsque leur fraction volumique est soit trop importante (PPG 460 g/mol) soit trop faible (PPG 4000 g/mol). En effet, dans ces deux cas, aucune cristallisation n'est observée au refroidissement indiquant que le système a besoin de temps pour atteindre son état d'équilibre thermodynamique. Pourtant, ces deux observations résultent de deux phénomènes distincts. Lorsque la fraction volumique de thymine est importante (PPG 460 g/mol), l'absence de cristallisation au refroidissement est due à une T_g élevée (20°C) qui réduit fortement la mobilité des chaînes en dessous de cette température. Au chauffage, une fois que la T_g est passée, les chaînes ont suffisamment de mobilité pour cristalliser (cristallisation froide). Lorsque la fraction volumique de thymine est faible, la lente cinétique de cristallisation est due cette fois à la faible probabilité

des thymines de s'agréger dans le fondu de polymère. En un mot, les unités thymines sont trop dispersées (diluées) dans la phase de PPG amorphe et leur diffusion est fortement ralentie.

L'analyse en SAXS des trois polymères montrent qu'ils sont organisés à température ambiante en lamelles très régulières, caractérisées par la présence d'ordres de diffraction pour les nombres d'onde q_0 , q_1 , q_2 , q_3 et vérifiant $q_1/q_0 = 2$, $q_2/q_0 = 3$, $q_3/q_0 = 4$ (Figure 27). Comme attendu, la distance interlamellaire augmente avec la longueur de la chaîne (de 28 Å pour 460 g/mol à 83 Å pour 4000 g/mol). En effet, pour une structuration lamellaire, la distance interlamelles s'obtient à partir de q_0 avec la relation suivante :

$$d = \frac{2\pi}{q_0}$$

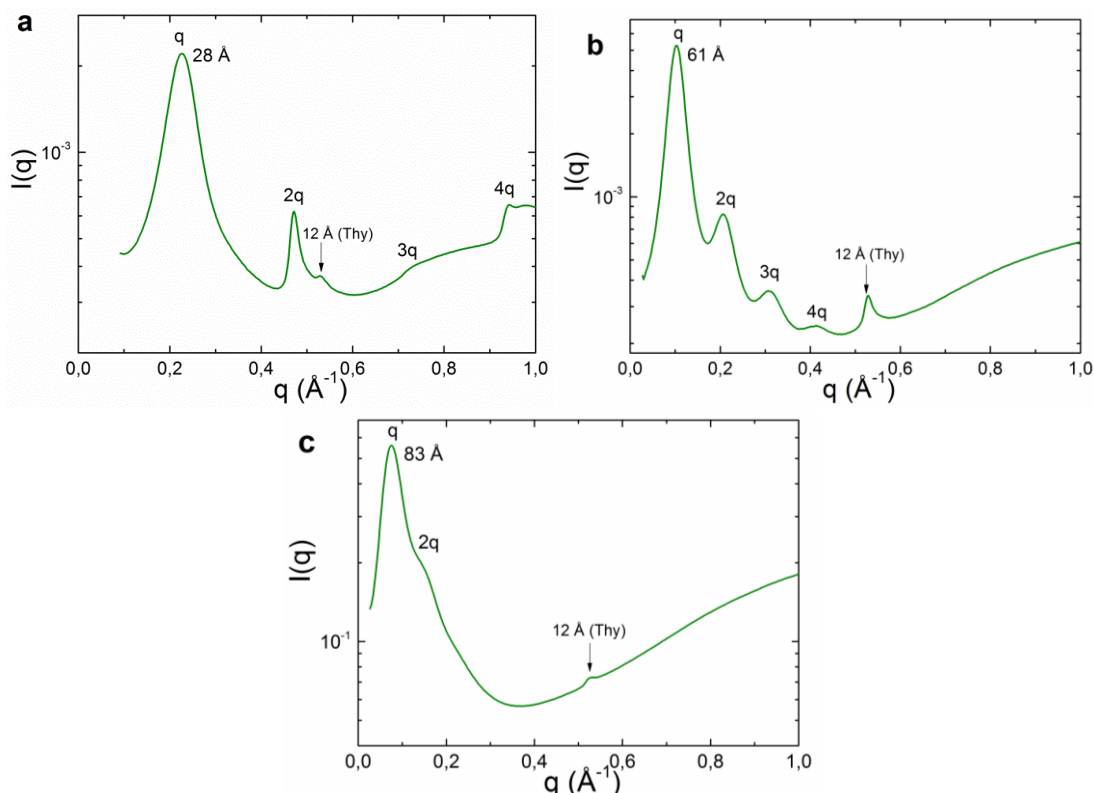


Figure 27. SAXS de Thy-PPG-Thy de (a) 460 g/mol, (b) 2050 g/mol et (c) 4000 g/mol. Le pic à 12 Å est caractéristique des cristaux de thymine.

On constate cependant que la régularité de l'organisation diminue avec l'augmentation de la taille des chaînes : alors que quatre ordres de diffraction sont observés pour le composé à 2050 g/mol, on n'en observe plus que deux avec le composé à 4000 g/mol (Figure 27b,c). L'organisation étant induite par la cristallisation en plans des thymines, on peut penser que lorsque la « concentration » en thymine dans le polymère amorphe est trop faible, ces plans se forment difficilement et de façon éparse (comme observé avec la plus faible enthalpie de cristallisation), limitant leur longueur de corrélation.

En conclusion, les organisations supramoléculaires dépendent fortement de la fraction volumique en unité supramoléculaire. Au-dessous d'un certain seuil, inférieur à 5 vol% pour

Thy-PPG-Thy (Table 1), il ne devrait plus y avoir d'organisation. Ce résultat a été observé par Meijer *et al.* pour des chaînes PDMS monodisperses téléchéliques fonctionnalisées UPy.³² En augmentant la taille de la chaîne PDMS (diminution de la fraction volumique de UPy), les auteurs observent les morphologies lamellaire (300 g/mol, $f_{UPy} = 52\%$), hexagonale (600 g/mol, $f_{UPy} = 35\%$), cubique centrée (1200 g/mol, $f_{UPy} = 15\%$), puis la disparition de l'organisation dès 1800 g/mol ($f_{UPy} = 8\%$). De la même façon, Chazeau *et al.* ont observé une organisation des poly(n-butyl acrylate) fonctionnalisés tris-urée jusqu'à 23000 g/mol, correspondant à une fraction volumique de 1,5 vol%.³⁵ La fraction volumique seuil est donc caractéristique de l'unité supramoléculaire.

2. Influence de la fonctionnalité du polymère

Afin d'étudier l'impact de la fonctionnalité du polymère, nous avons comparé deux chaînes présentant la même fraction volumique de thymine (5%) mais une fonctionnalité différente, Thy-PPG₄₀₀₀-Thy et PPG₂₀₀₀-Thy.

On constate en DSC que la température de fusion de la thymine des deux échantillons est comparable mais que les enthalpies correspondantes sont très différentes (Figure 28). En effet, l'enthalpie de fusion de la thymine du composé difonctionnel Thy-PPG₄₀₀₀-Thy est 12 fois plus importante que celle de composé monofonctionnel PPG₂₀₀₀-Thy (3,8 J/g contre 0,3 J/g). Ce résultat suggère que les thymines cristallisent davantage dans l'échantillon bifonctionnel que dans le monofonctionnel. Les T_g étant comparables (à peine plus de 3°C pour le bifonctionnel), la mobilité des chaînes n'est pas responsable de ce résultat.

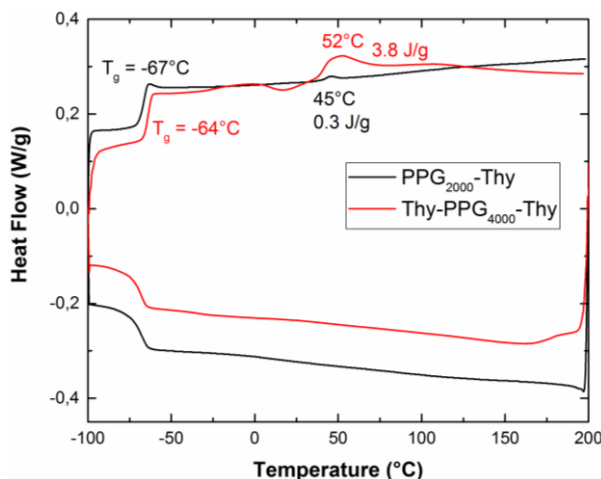


Figure 28. DSC de PPG₂₀₀₀-Thy et Thy-PPG₄₀₀₀-Thy à 10°C/min (exo down).

En SAXS, on observe que les deux échantillons possèdent une structure lamellaire. Leur fraction volumique en PPG étant identique, les spectres ont été normalisés par rapport au pic de l'amorphe apparaissant à $q \sim 1,4 \text{ Å}^{-1}$ (Figure 29). Le premier ordre de diffraction est bien plus intense pour Thy-PPG₄₀₀₀-Thy que pour PPG₂₀₀₀-Thy, ce qui est compatible avec les enthalpies mesurées par DSC. Comme nous l'avons montré précédemment, plus la proportion de thymine qui cristallise est importante, plus l'organisation est marquée. Pour le composé monofonctionnel PPG₂₀₀₀-Thy, on observe la superposition d'un trou de corrélation (pic large

et de faible intensité vers $0,15 \text{ \AA}^{-1}$) et des 4 ordres de diffraction de la structure lamellaire. Ce résultat suggère que l'échantillon est inhomogène avec une majorité de l'échantillon amorphe et une minorité organisé en lamelles assez régulières et pourrait indiquer que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint.

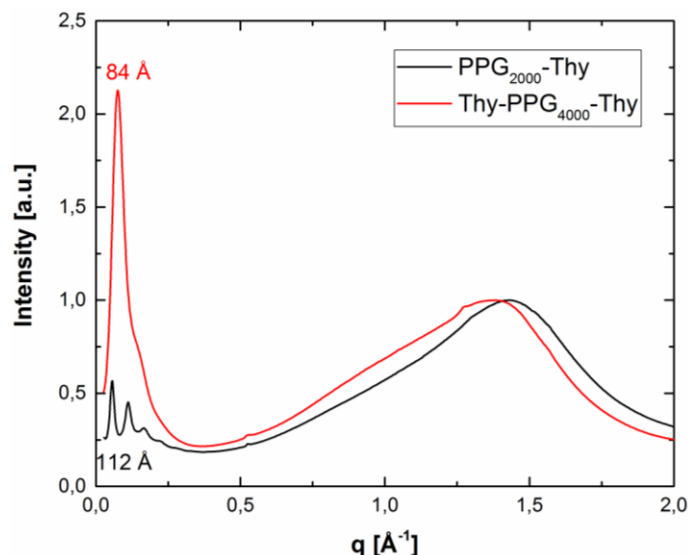


Figure 29. SAXS de Thy-PPG₄₀₀₀-Thy et PPG₂₀₀₀-Thy à température ambiante.

Ainsi, à même fraction volumique, l'organisation lamellaire sera d'autant plus à longue portée que la fonctionnalité des chaînes sera importante. Dans le cas des polymères téléchéliques, les deux extrémités de la chaîne sont ancrées dans des lamelles cristallines et forment une monocouche de PPG dans une lamelle. Les chaînes PPG sont confinées entre deux plans cristallins de thymine. A l'inverse, dans le cas des polymères monofonctionnels, une seule extrémité de la chaîne est ancrée dans des lamelles de thymine et la structure est plutôt de type bicouche interdigitée. En effet, la distance interlamellaire pour Thy-PPG₂₀₀₀-Thy est environ deux fois plus faible que celle de PPG₂₀₀₀-Thy (61 Å *versus* 112 Å). Les chaînes PPG sont donc moins confinées et douées de plus de mobilité à une extrémité, ce qui limite la régularité de l'organisation lamellaire.

III. Influence de la nature de la chaîne polymère

D'après ce qui précède, on voit que l'organisation lamellaire à longue portée de polymères supramoléculaires greffés thymine est induite par la cristallisation de ces dernières en plans cristallins, avec une efficacité d'autant plus marquée que leur fraction volumique est importante. Pourtant, bien que répondant à ces critères ($f_{\text{Thy}} = 5,0 \text{ vol\%}$), le polymère Thy-PIB₃₅₀₀-Thy ne montre aucune organisation.³ On peut alors s'interroger sur le rôle et l'impact de la chaîne polymère (polarité, T_g , T_m) sur le phénomène de structuration. Pour les mettre en évidence, nous avons choisi des chaînes téléchéliques PDMS, amorphes et moins polaires que les chaînes PPG, et des chaînes PEG, faiblement cristallines et plus polaires.

1. PDMS téléchéliques fonctionnalisés thymine

Trois polymères téléchéliques PDMS (1130, 1660 et 3040 g/mol) fonctionnalisés thymine par un lien amide ont été synthétisés selon le même protocole que les homologues PPG (annexe 2). Tout comme la série des PPG greffés thymine décrite précédemment, cette série de PDMS supramoléculaires est solide (Figure 30b), et le polymère d'autant plus cassant que la fraction volumique de thymine est importante (les polymères non greffés correspondants sont liquides, Figure 30a).

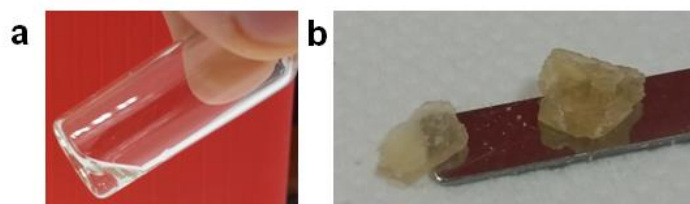


Figure 30. Photos de a) $\text{H}_2\text{N-PDMS}_{1660}\text{-NH}_2$ et b) $\text{Thy-PDMS}_{1660}\text{-Thy}$.

Leur analyse thermique révèle la présence d'un endotherme 120-140°C et d'un exotherme vers 120-110°C (Figure 31a). La microscopie optique polarisée montre que les Thy-PDMS-Thy sont biréfringents jusqu'à la fusion ($\sim 140^\circ\text{C}$ pour PDMS_{1660} , Figure 31b) et isotropes au-delà (Figure 31c). Au refroidissement, la biréfringence ré-apparaît vers 110°C. Par analogie avec les PPG greffés thymine, la thymine cristallise dans la série Thy-PDMS-Thy .

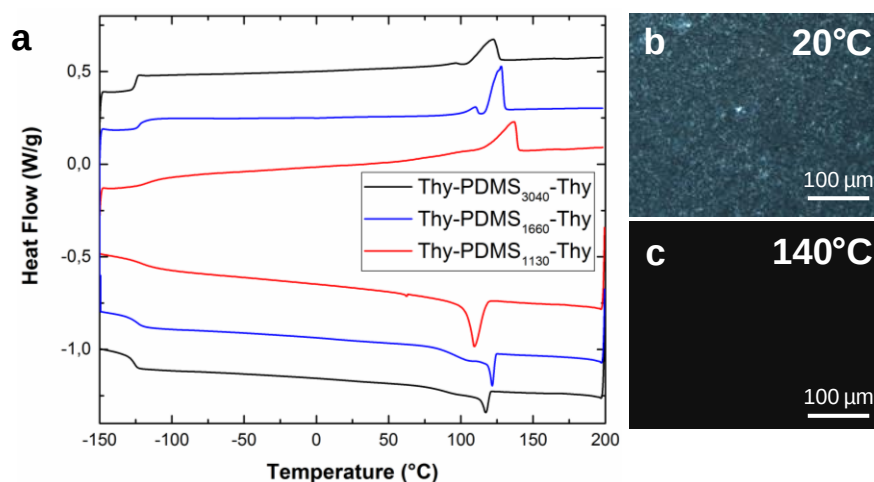


Figure 31. a) DSC de Thy-PDMS-Thy pour 1130, 1660 et 3040 g/mol à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (exo down). b) Microscopie optique polarisée de $\text{Thy-PDMS}_{1660}\text{-Thy}$ à b) 20°C et c) 140°C .

Pour les trois composés de la série, on note au chauffage la présence d'un petit endotherme juste avant celui de la fusion de la thymine (Figure 31a), traduisant un phénomène de fusion-recristallisation. En effet, les cristaux de petites tailles ou avec des défauts, formés au refroidissement, fondent puis recristallisent en cristaux de tailles plus importantes et/ou avec moins de défauts qui fondent à leur tour à une température plus élevée. Pour confirmer ce phénomène, un recuit a été réalisé pour $\text{Thy-PDMS}_{1660}\text{-Thy}$ à une température intermédiaire des deux endothermes (120°C pendant 30 minutes, annexe 2). Après refroidissement, on

constate que l'enthalpie de fusion du premier endotherme est fortement diminuée alors que celle du second a augmenté.

Comme pour la série Thy-PPG-Thy, la température et l'enthalpie de fusion des thymines augmentent avec leur fraction volumique (chaines PDMS plus courtes) (Table 2). En prenant en compte la fraction massique des thymines dans le polymère, on obtient une enthalpie corrigée qui ne varie pas significativement avec la masse de la chaîne PDMS (75 – 85 J/g). Ce résultat suggère donc que toutes les thymines cristallisent.

Table 2. Données thermiques et structurales pour la série Thy-PDMS-Thy.

échantillon	vol% sticker (ThyCH ₂ CONH)	T _m (°C)	ΔH _m (J/g)	ΔH _{m,w} ^a (J/g)	d _{SAXS} à 40°C (Å)
Thy-PDMS ₁₁₃₀ -Thy	18,5	137	18,5	76	45
Thy-PDMS ₁₆₆₀ -Thy	13,1	128	13,4	75	52
Thy-PDMS ₃₀₄₀ -Thy	7,3	122	9,1	85	71

^aEnthalpie de fusion des thymines en prenant en compte la fraction massique du groupe thymine + lien amide dans le polymère.

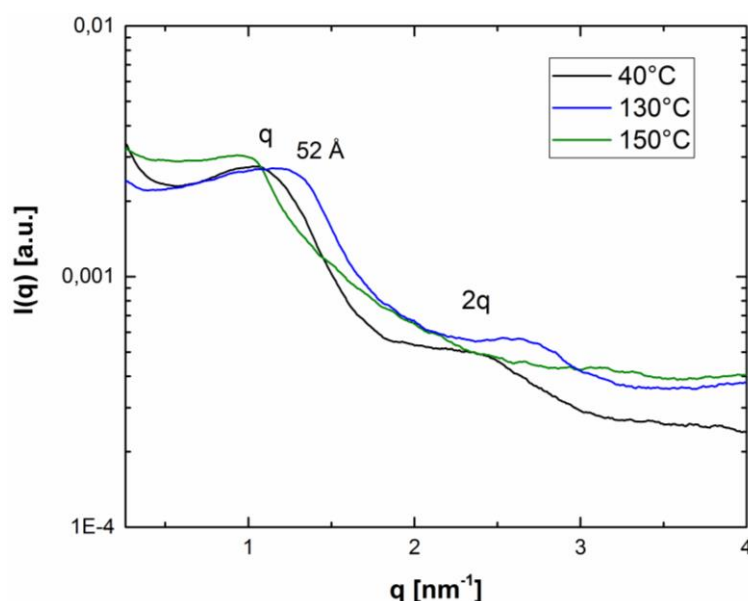


Figure 32. SAXS de Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy à 40°C, 130°C et 150°C au chauffage.

En SAXS, les Thy-PDMS-Thy présentent une organisation lamellaire dont la taille caractéristique croît avec la longueur de la chaîne PDMS (45, 52 et 71 Å pour des chaînes de 1130, 1660 et 3040 g/mol respectivement). Sur le diagramme du Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy on observe deux ordres de diffraction à température ambiante (Figure 32). Au-delà de la température de fusion des thymines, à 150°C, la structure lamellaire est perdue, et seul un trou de corrélation vers 1 nm⁻¹ est présent. Au refroidissement, la structure lamellaire ré-apparaît dès la cristallisation des thymines (110°C). Comme avec la série des Thy-PPG-Thy, la structure lamellaire est donc induite par la cristallisation des thymines et il existe une transition ordre-désordre correspondant à la fusion des clusters de thymine.

On note cependant que les pics sont plus larges et moins intenses que ceux observés pour les polymères de la série PPG, ce qui suggère que l'organisation est moins régulière avec les chaînes PDMS, peut-être du fait de leur grande flexibilité. De plus, ce résultat peut aussi être dû à la différence de densité électronique entre les chaînes polymères et la thymine cristallisée (densité estimée à $0,51 \text{ e}/\text{\AA}^3$), plus importante pour le PPG que pour le PDMS ($0,33$ et $0,39 \text{ e}/\text{\AA}^3$ respectivement), ce qui se traduit par un meilleur contraste en SAXS.

2. PEG téléchéliques fonctionnalisés thymine

Il n'existe pas de chaînes poly(éthylène glycol) terminées par une fonction amine commercialisées à des prix raisonnables. Nous avons donc utilisé la Jeffamine ED-2003, copolymère tribloc $\text{H}_2\text{N-PPG}_x\text{-PEG}_y\text{-PPG}_z\text{-NH}_2$ avec $y = 43,4$ et $x + z = 5,6$ (^1H RMN, annexe 2), qui peut être assimilé à une chaîne PEG téléchélique diamine. En effet, on peut considérer que les groupes tri(propylène glycol) terminaux jouent le rôle d'espaceur entre l'unité supramoléculaire et la chaîne PEG. Le greffage de la thymine par un lien amide est réalisé selon le même protocole que pour les polymères de la série PPG (annexe 2) et la fraction volumique en thymine est de 6,6 %. Le Thy-PEG₁₉₀₀-Thy obtenu est un liquide visqueux qui cristallise lentement à température ambiante en 24 h.

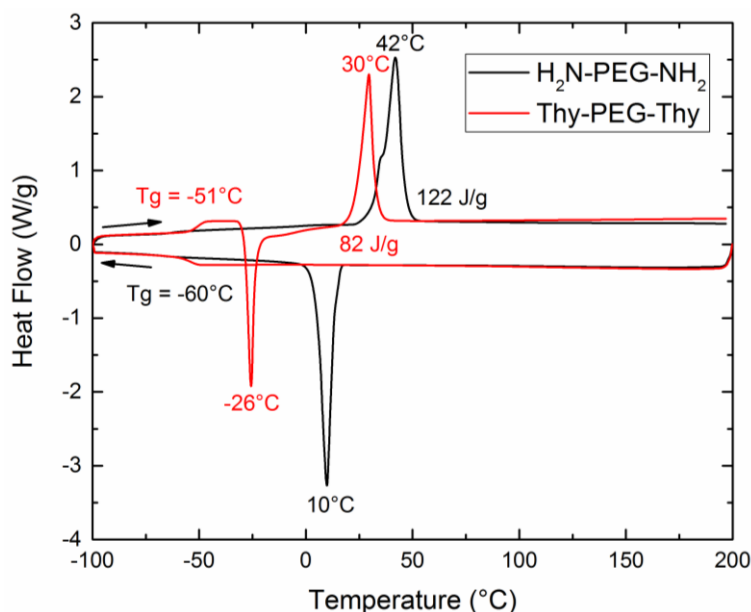


Figure 33. DSC de $\text{H}_2\text{N-PEG}_{1900}\text{-NH}_2$ (ED-2003) et de $\text{Thy-PEG}_{1900}\text{-Thy}$ à $10^\circ\text{C}/\text{min}$ (exo down).

Le thermogramme de $\text{Thy-PEG}_{1900}\text{-Thy}$ est comparé à celui de la Jeffamine ED-2003 initiale (Figure 33). On observe que l'exotherme (cristallisation froide des chaînes PEG) et l'endotherme de fusion des chaînes PEG sont abaissés respectivement à -26°C et 30°C après greffage des thymines (non greffés : 10°C et 42°C). De plus, l'enthalpie de fusion est très importante (82 J/g) et ne peut être attribuée à la fusion des thymines (de l'ordre de 5 J/g pour les homologues PPG et PDMS de fractions volumiques en thymine comparables).

En microscopie optique polarisée, on observe des cristaux qui disparaissent vers 30-40°C pour les deux échantillons (annexe 2). Au-delà de cette température, ils sont parfaitement amorphes. Les cristallites sont plus petits pour Thy-PEG-Thy suggérant qu'après le greffage des Thy, la cristallisation de la chaîne PEG est difficile.

Contrairement aux séries Thy-PPG-Thy et Thy-PDMS-Thy, on n'observe aucun autre endotherme à plus haute température, ce qui indique que les thymine ne cristallisent pas (PPG₂₀₅₀, $T_m = 120^\circ\text{C}$; PDMS₁₆₆₀, $T_m = 128^\circ\text{C}$). Cependant, le greffage des thymine n'est pas sans effet sur les chaînes PEG : leur température de fusion diminue de 12°C et l'enthalpie associée de 33%. La cinétique de cristallisation est également ralentie comme en témoigne l'apparition d'une cristallisation froide. Ainsi, même si les thymine ne cristallisent pas, elles restreignent la mobilité des chaînes PEG et perturbent leur cristallisation. Les liaisons hydrogènes entre thymine³⁶ mais aussi la rigidité des unités supramoléculaires peuvent être à l'origine de ce phénomène.

La non cristallisation des thymine greffées sur une chaîne PEG résulte de leur trop faible différence de polarité avec le polymère. En effet, les chaînes PPG et PDMS sont peu polaires et donc peu, voire pas, miscibles avec les thymine, ce qui résulte en une ségrégation de phase des unités supramoléculaires propice à leur cristallisation et, par suite, à l'organisation lamellaire. La chaîne PEG est par nature polaire, et comme les éthers-couronne, connue pour solvater les molécules polaires et les ions.³⁷ Les thymine, unités très polaires, peuvent donc être « solvatées » par les chaînes PEG, ce qui limite, voire empêche, leur agrégation/cristallisation et par conséquent l'apparition d'une organisation lamellaire.

Pour vérifier l'absence d'agrégation, Thy-PEG₁₉₀₀-Thy a été analysé en SAXS (Figure 34). Au-delà de la fusion de la chaîne PEG (30°C), l'échantillon est parfaitement isotrope. L'absence de trou de corrélation, comme celui observé pour les séries Thy-PPG-Thy et Thy-PDMS-Thy en fondu, confirme que les thymine ne s'agrègent pas dans le fondu de PEG. A l'ambiante, deux pics apparaissent qui correspondent à une structure lamellaire peu marquée de taille caractéristique 92 Å ($q_0 = 0,68 \text{ nm}^{-1}$ et $q_1 = 1,42 \text{ nm}^{-1}$), pouvant être attribuée à une chaîne PEG pliée en deux. En effet, le PEG est connu pour former des structures lamellaires avec une chaîne étendue ou repliée en une taille fraction entière de la chaîne étendue.³⁸ La taille de Thy-PEG₁₉₀₀-Thy peut être estimée à 182 Å selon l'expression :

$$d = a.N + 2.d_{\text{Thy}}$$

avec a la taille d'une unité monomère PEG (3,7 Å),³⁹ N le nombre d'unités monomères (43,4) et d_{Thy} la taille du motif thymine avec un lien amide (11 Å⁴⁰). Ainsi, la distance mesurée en SAXS correspond bien à environ la moitié de la chaîne PEG étendue, suggérant son repliement. Cependant, puisque ce repliement est un phénomène classique pour les chaînes PEG, nous pouvons conclure que l'organisation observée à 30°C n'est pas induite par les unités supramoléculaires.

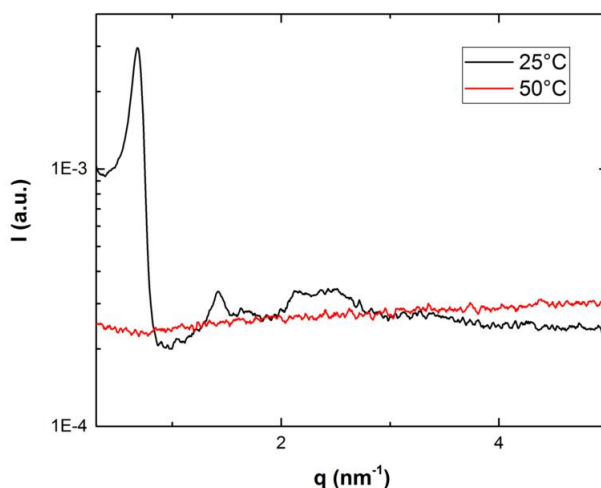


Figure 34. SAXS de Thy-PEG₁₉₀₀-Thy au chauffage à 25°C et 50°C.

L'absence d'agrégation des unités supramoléculaires greffées sur des chaînes polaires a déjà été rapportée dans la littérature. Par exemple, Baskaran *et al.* ont mis en évidence l'agrégation d'unités UPy lorsqu'elles sont greffées sur du polybutadiène mais pas lorsqu'elles le sont sur du poly(n-butyl acrylate) bien plus polaire.⁴¹ Krutyeva *et al.* ont montré par une analyse SANS l'absence d'agrégation des unités Thy et DAT greffées sur des chaînes PEG.³⁶

L'ajout de segments apolaires entre unités supramoléculaires et chaîne polaire peut permettre de restaurer la ségrégation de phase. En effet, Chen *et al.* ont observé la cristallisation de motifs U-DPy greffés sur du PEG avec un espaceur alkyle en C₁₀ et l'apparition d'une micro-séparation de phase lamellaire.³³ Il semble cependant que dans le cas du Thy-PEG₁₉₀₀-Thy, l'espaceur tri(propylène glycol) entre la thymine et la chaîne PEG ne soit pas suffisamment long et/ou apolaire pour induire une agrégation des unités terminales.

Pour conclure, l'organisation lamellaire très régulière résulte d'une agrégation des unités supramoléculaires qui induit leur cristallisation. Pour que celle-ci ait lieu, la différence de polarité entre la chaîne et l'unité supramoléculaire doit être suffisamment importante. Cette condition est également vérifiée même si les unités supramoléculaires ne sont pas cristallisables. C'est le cas du système de chaînes monodisperses PDMS téléchéliques fonctionnalisées UPy qui, selon la fraction volumique de UPy, forment des organisations très régulières (lamellaire, hexagonale ou cubique centrée).³²

A la lumière de ces résultats, l'absence d'organisation du polymère Thy-PIB₃₅₀₀-Thy, point de départ de notre étude, apparaît donc comme une anomalie, les conditions étant remplies (différence de polarité et fraction volumique suffisantes). Dans ce polymère, la thymine est greffée par une cycloaddition azoture-alcyne de Huisgen (réaction click) créant un lien 1,2,3-triazole entre la thymine et la chaîne PIB, alors que dans le cas de nos polymères, le greffage est réalisé par amidification créant un lien amide. On a donc cherché à montrer comment ce lien peut induire la cristallisation des thymines et par conséquent l'organisation lamellaire.

IV. Organisation lamellaire des polymères supramoléculaires : une structure secondaire nécessaire pour pré-organiser

1. Identification des interactions supramoléculaires responsables de la cristallisation des thymines

Pour les polymères supramoléculaires organisés par la cristallisation des unités associatives, on peut se demander quel rôle jouent les liaisons hydrogène dans les phénomènes d'agrégation et de cristallisation de ces dernières. Pour le mettre en évidence, nous avons comparé les propriétés du Thy-PPG₄₆₀-Thy, capable d'auto-association Thy/Thy par deux liaisons hydrogène, à celles d'homologues thymine-alkylés ne pouvant plus former de liaisons hydrogène Thy/Thy.

Les liaisons hydrogène thymine-thymine ont été sélectivement supprimées par une alkylation du NH imide des thymines de Thy-PPG₄₆₀-Thy. Pour suivre l'influence de l'encombrement stérique de ce substituant, les groupes méthyle et *tert*-butyle ont été introduits. La ¹H RMN et l'infrarouge indiquent que l'alkylation de la thymine est quantitative et sélective (annexe 2). En effet, le NH amide n'est pas alkylé, probablement à cause de son pKa plus important par rapport au proton imide (25 contre 14 dans le DMSO^{42,43}). L'infrarouge confirme également ce résultat : après alkylation, la bande d'élongation du NH imide de la thymine à 3206 cm⁻¹ disparaît alors que celle du NH amide à 3300 cm⁻¹, est toujours présente (annexe 2).

De manière inattendue, le dérivé MeThy-PPG-ThyMe est solide, tout comme Thy-PPG-Thy (Figure 35b). En microscopie optique polarisée, on observe une biréfringence avec des croix de Malte suggérant une cristallisation des thymines, comme pour Thy-PPG-Thy (Figure 35c). L'analyse thermique de MeThy-PPG-ThyMe révèle la présence d'un endotherme et d'un exotherme à 130°C et 118°C (Figure 35a). Cela confirme que les thymines méthylées cristallisent (malgré une légère diminution de 14% de leur cristallinité), et même plus rapidement que les thymines. En effet, on observe la cristallisation des unités MeThy au refroidissement (118°C) alors que celle des unités Thy n'a lieu qu'au chauffage (cristallisation froide). Cette accélération de la cinétique de cristallisation peut résulter d'une mobilité accrue des chaînes favorable à la formation des plans de thymines cristallins, traduite ici par une T_g plus basse (-7°C pour ThyMe contre 20°C pour Thy). Les thymines méthylées ne pouvant interagir par liaisons H et en supposant que la rigidité et le volume moléculaire de MeThy sont comparables à ceux de Thy, on peut penser que cette différence de T_g de 27°C reflète la contribution des liaisons hydrogène dans la diminution de mobilité des chaînes de PPG.

L'analyse SAXS du composé MeThy révèle une structuration de taille caractéristique 29 Å à 40°C (Figure 36a). Le second pic large centré sur 12 Å peut correspondre à la superposition du deuxième ordre de diffraction de la structuration lamellaire de 29 Å (attendu à 4,3 nm⁻¹) et du pic de diffraction caractéristique des cristaux de thymines (attendu à 5,2 nm⁻¹, cf. Figure 27). A 140°C, au-delà de la fusion des domaines de ThyMe, la structuration disparaît et un très léger trou de corrélation est observé.

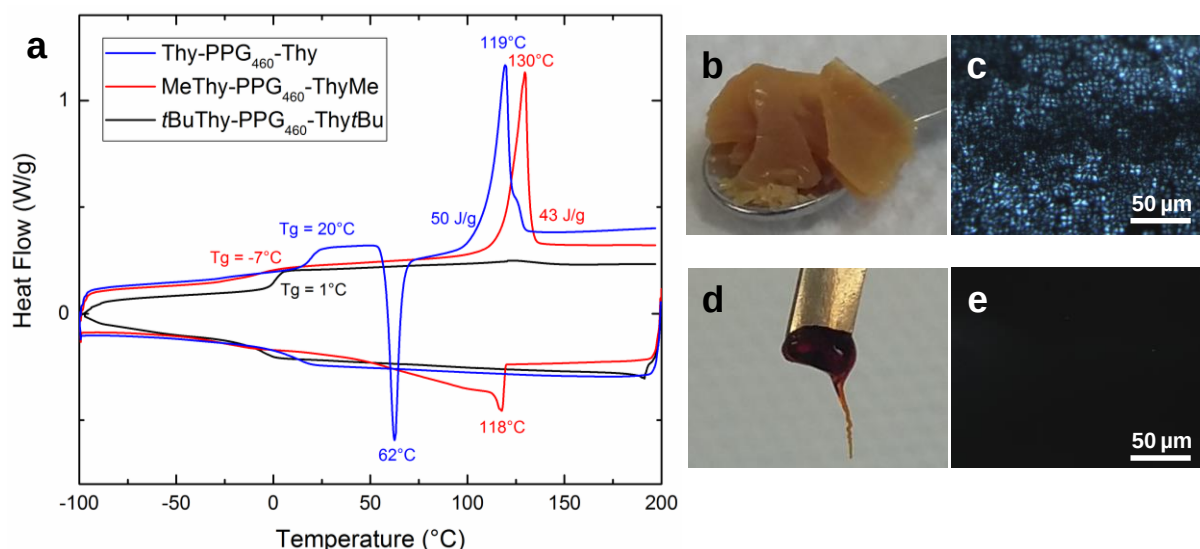


Figure 35. a) DSC de Thy-PPG₄₆₀-Thy, MeThy-PPG₄₆₀-ThyMe et tBuThy-PPG₄₆₀-ThytBu à 10°C/min (exo down). Photos des échantillons b) MeThy-PPG₄₆₀-ThyMe et d) tBuThy-PPG₄₆₀-ThytBu et en microscopie optique polarisée à 20°C de c) MeThy-PPG₄₆₀-ThyMe et e) tBuThy-PPG₄₆₀-ThytBu.

Le dérivé tBuThy-PPG₄₆₀-ThytBu est un liquide visqueux qui ne présente ni endotherme ni exotherme en DSC (Figure 35a). L'absence de cristallisation des unités tBuThy peut s'expliquer par l'encombrement stérique du groupe *tert*-butyle qui empêche l'empilement compact des thymine. L'analyse SAXS confirme l'absence d'organisation dans cet échantillon (Figure 36b). Un résultat similaire a déjà été observé dans la littérature par Van Beek *et al.* avec des chaînes téléchéliques PCL greffées UPy modifiées par une unité adamantane.⁴⁴ Tout comme avec le *tert*-butyle, les auteurs mettent en évidence la perte de la cristallisation des unités UPy du fait de l'encombrement stérique des motifs adamantane. On notera également que le groupe *tert*-butyle réduit la polarité de l'unité thymine et pourrait par conséquent limiter l'agrégation des fonctions terminales.

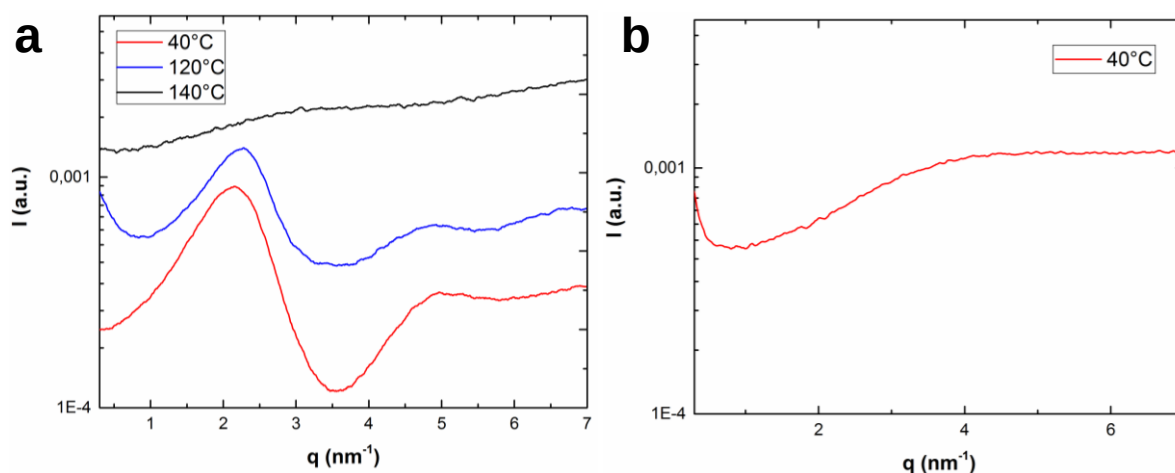


Figure 36. SAXS à différentes températures de (a) MeThy-PPG₄₆₀-ThyMe et (b) tBuThy-PPG₄₆₀-ThytBu.

Cortese *et al.* avaient émis l'hypothèse que le lien amide entre la thymine et la chaîne PPG pouvait interagir par liaisons hydrogène et participer à la cristallisation des unités thymines.² Les dérivés de thymines alkylées donnent la possibilité d'étudier leur contribution puisqu'ils sont les seuls capables de faire des liaisons hydrogène. On peut notamment suivre en infrarouge l'évolution des bandes amides avec la température (Figure 37). En refroidissant depuis le fondu, les bandes d'élongation du NH amide (vers 3350 cm⁻¹) et C=O amide I (vers 1640 cm⁻¹) se déplacent vers de plus faibles nombres d'onde, alors que les bandes amide II (caractéristiques de la liaison C-N, vers 1550 cm⁻¹) se déplacent vers des nombres d'onde plus grands. La diminution des fréquences de vibration NH et C=O avec la baisse de température indique que les liaisons hydrogène auxquelles elles participent sont progressivement renforcées. L'augmentation de fréquence de la bande amide II peut se rationaliser en considérant que la liaison hydrogène établie avec le C=O amide stabilise la délocalisation de la charge de la forme tautomère de la liaison amide ($\text{-HN-C=O} \leftrightarrow \text{-HN}^+=\text{C-O}^-$). Ainsi, la liaison C-N est plus courte (type double liaison) alors que la liaison C=O est plus longue (type liaison simple).⁴⁵ Par conséquent, l'augmentation de la force des liaisons H (au refroidissement) stabilise la délocalisation et mène à une fréquence plus basse pour C=O et plus haute pour la bande amide II.⁴⁶

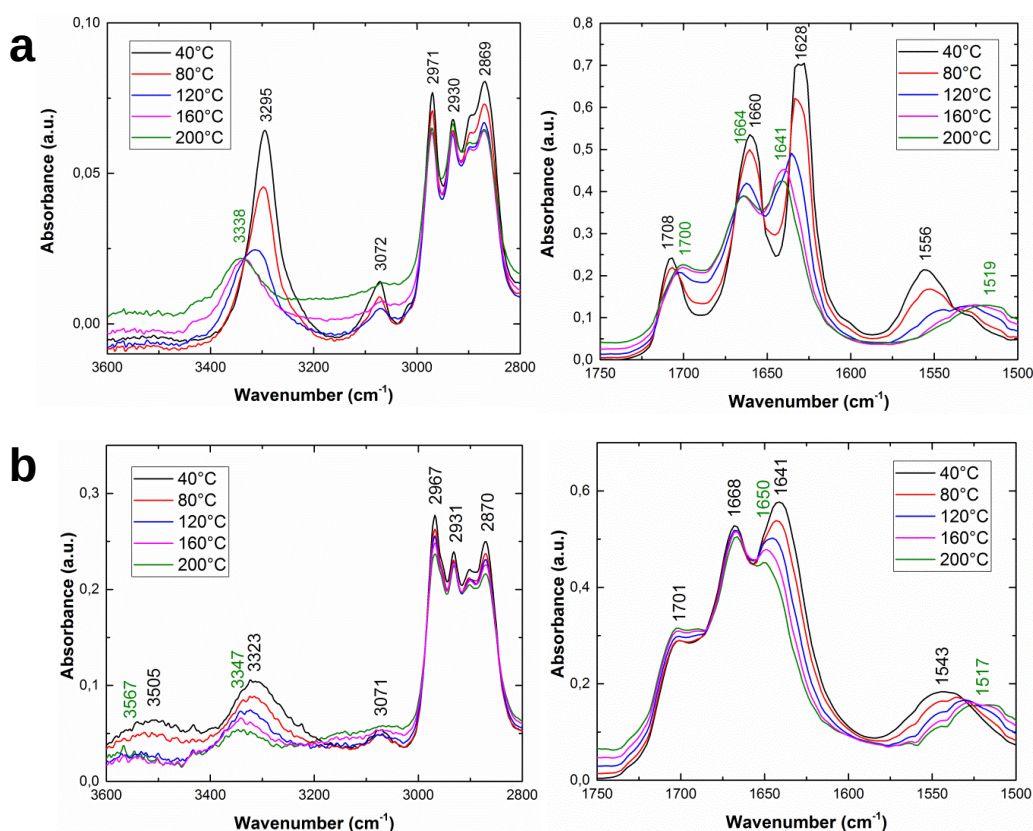


Figure 37. FT-IR en mode ATR de a) MeThy-PPG460-ThyMe et b) tBuThy-PPG460-ThytBu à différentes températures.

Les C=O amide étant impliquées dans des liaisons hydrogène avec les NH amide d'une autre molécule, la position de la bande amide I (élongation C=O) et dans une moindre mesure de la bande amide II sont des indications de la longueur et de la force de ces liaisons H. Cela donne

notamment de précieuses informations sur les réseaux de liaisons hydrogène formés par les liens amides par analogie avec la *structure secondaire* des protéines (hélice α , feuillet β , aléatoire) définissant ceux formés entre liens peptides (amides). En masse, les protéines ayant une structure en hélice α présentent une bande amide I à 1662-1645 cm^{-1} , celles ayant une structure en feuillet β l'ont à 1637-1613 cm^{-1} et celles ayant une structure aléatoire l'ont à 1645-1637 cm^{-1} .⁴⁷

Pour nos dérivés alkylés en fondu à 160°C, les liens amides présentent une structure aléatoire (1640 et 1649 cm^{-1}). A 120°C, la bande amide I du dérivé méthylé se déplace à 1635 cm^{-1} (région des feuillets β), ce qui indique que les liens amides s'alignent juste avant la cristallisation des unités MeThy à 118°C, c'est-à-dire juste avant la transition désordre-ordre (Figure 37a). Cette bande atteint 1628 cm^{-1} à température ambiante lorsque toutes les unités MeThy ont cristallisé en plans. En revanche, quelle que soit la température, la bande amide I du dérivé tBuThy reste dans la région aléatoire (diminution de 1650 à 1641 cm^{-1}) démontrant ainsi que les liens amides restent désordonnés (Figure 37b). La diminution des fréquences caractéristiques du lien amide est plus important pour le dérivé MeThy que pour le dérivé tBuThy. Ceci suggère que les liaisons hydrogène amide/amide y sont plus fortes (+43 vs +24 cm^{-1} pour la bande d'élongation NH, +13 vs +9 cm^{-1} pour la bande amide I et -37 vs -26 cm^{-1} pour la bande amide II). Le renforcement de ces liaisons hydrogène est rendu possible par l'alignement (pré-organisation en « feuillet ») des liens amides, réalisable par l'empilement compact des unités MeThy peu encombrées, mais impossible avec les unités tBuThy trop encombrées. Enfin, il faut noter que les liaisons C=O de la thymine (1670-1660 cm^{-1}) ne se déplacent pas avec la température, ce qui indique clairement que les thymines ne sont pas impliquées dans des liaisons hydrogène avec les NH amide.

Pour le composé non alkylé Thy-PPG₄₆₀-Thy, la région des carbonyles vers 1700 cm^{-1} est moins claire, les bandes C=O de la thymine (dans le plan et en dehors du plan) se superposant à la bande amide I (annexe 2). Cependant, l'organisation lamellaire de Thy-PPG-Thy et MeThy-PPG-ThyMe étant similaire, on suppose que les liens amides se pré-organisent de la même manière avec la thymine et la thymine méthylée.

Ainsi, on a mis en évidence que le lien amide joue un rôle majeur dans l'organisation mésoscopique des polymères supramoléculaires étudiés : alignés par des liaisons hydrogène, ceux-ci induisent une pré-organisation et un empilement des unités supramoléculaires qui permet leur cristallisation (pour Thy et ThyMe). Avec des unités trop encombrées (tBuThy), la ségrégation a lieu (mise en évidence en infrarouge de l'existence de liaisons hydrogène) mais sans pré-organisation. Ce sont donc les interactions secondaires, ici entre amides, qui sont responsables de la cristallisation des thymines, et donc de l'organisation, et non leurs interactions supramoléculaires « frontales » Thy/Thy.

2. Nécessité de la structure secondaire pour la pré-organisation

Pour confirmer que l'organisation lamellaire résulte de la pré-organisation des unités supramoléculaires en une structure de type feuillet β formée par liaisons hydrogène entre liens

amides, des thymine ont été greffées avec un lien ester sur une chaîne téléchélifique de PPG-diacrylate de 800 g/mol (cf. I et protocole expérimental en annexe 2).

Thy-COO-PPG₈₀₀-OOC-Thy est un liquide visqueux qui ne présente aucun endotherme ou exotherme en DSC (Figure 38). Ainsi, les thymine greffées par un lien ester ne cristallisent pas, ce qui confirme que les liaisons hydrogène « frontales » Thy/Thy ne sont pas responsables de leur cristallisation. La température de transition vitreuse de ce composé est significativement supérieure à celle de la chaîne initiale (-24°C *versus* -72°C pour le PPG₈₀₀-diacrylate), ce qui indique une réduction de la mobilité de la chaîne PPG, probablement due à l'agrégation des unités thymine comme déjà observé pour la série des Thy-PPG-Thy avec un lien amide.

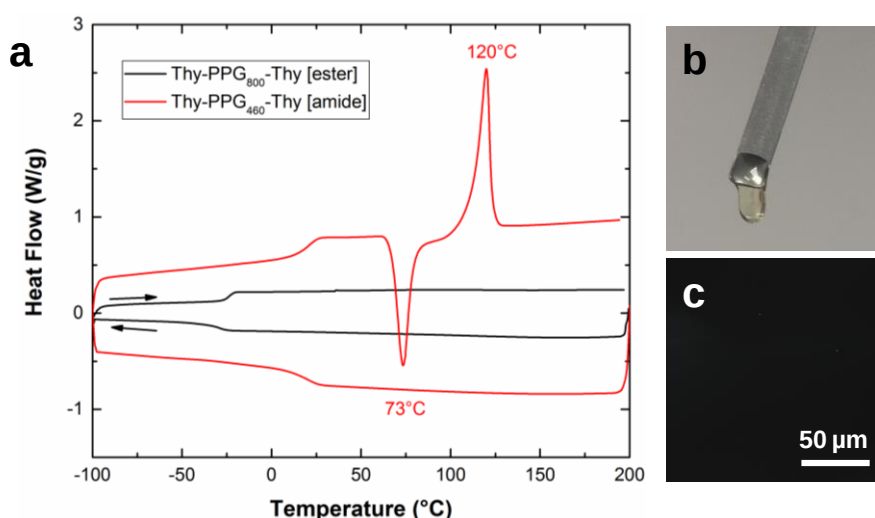


Figure 38. a) DSC de Thy-COO-PPG₈₀₀-OOC-Thy et de Thy-CONH-PPG₄₆₀-NHCO-Thy à 10°C/min (exo down), b) photo macroscopique et c) en microscopique optique polarisée de Thy-COO-PPG₈₀₀-OOC-Thy.

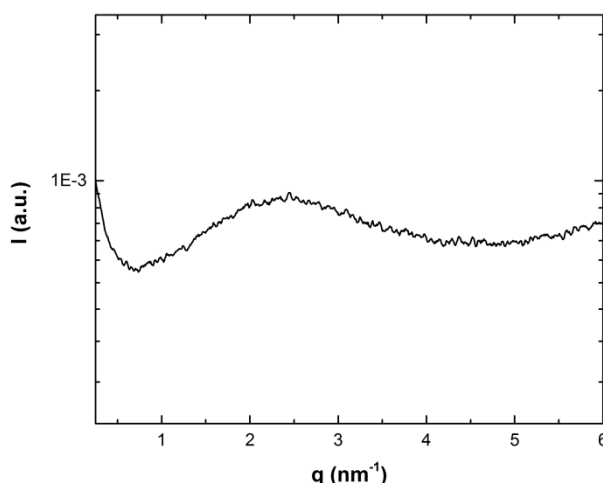


Figure 39. SAXS de Thy-COO-PPG₈₀₀-OOC-Thy à 30°C.

Le spectre de SAXS de ThyCOO-PPG₈₀₀-OCOThy à 30°C ne montre aucune organisation mais un trou de corrélation vers 2,4 nm⁻¹ (Figure 39). Comme pour la série Thy-PPG-Thy avec un lien amide au-delà de la fusion des thymine, ce trou de corrélation manifeste la

ségrégation/agrégation des unités thymine dans le fondu de PPG, due à leur forte différence de polarité avec la chaîne.

En infrarouge, on note au chauffage un déplacement de la bande C=O thymine (1673 cm^{-1}) vers les hauts nombres d'onde en chauffant ($+19\text{ cm}^{-1}$), ce qui traduit un relâchement des liaisons hydrogène entre unités thymine (Figure 40). En revanche, on remarque que la vibration de la liaison C=O ester à 1727 cm^{-1} ne varie pas avec la température, ce qui indique que le lien ester ne forme aucune liaison hydrogène avec la thymine (même si la fonction C=O est en théorie un accepteur de liaison hydrogène). Ce résultat, de même que l'absence d'interaction des C=O thymine avec les liens amide dans les dérivés PPG alkyles (cf. Figure 37), montre qu'il n'y a pas d'interaction « croisée » entre ces différents fragments. Ainsi, les liaisons hydrogène sont en quelque sorte sélectives, soit « frontales » (Thy/Thy) soit « latérales » (amide/amide). Ceci résulte probablement du volume moléculaire et de la rigidité des unités thymine qui limitent les configurations permettant des interactions thymine/liens.

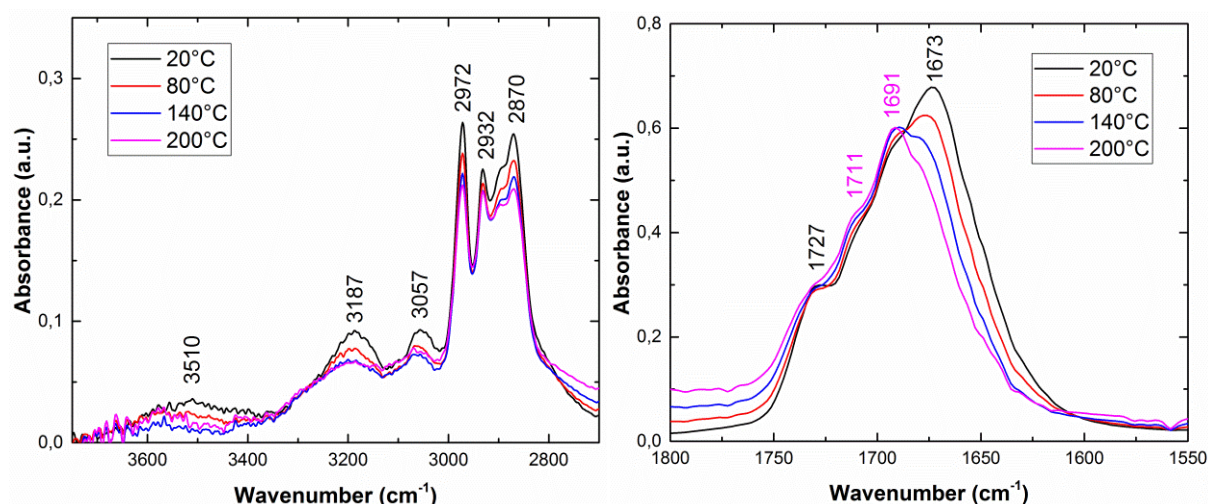


Figure 40. FT-IR en ATR mode à différentes températures au chauffage pour Thy-COO-PPG₈₀₀-OOC-Thy.

Ce sont donc bien les interactions secondaires entre les liens amides qui provoquent la cristallisation des thymines. Dans la littérature, Kautz *et al.* ont montré que l'unité UPy greffée sur des chaînes apolaires nécessite la présence d'un lien urée ou uréthane pour s'aligner et former des domaines cristallins.^{48,49}

Ayant ainsi mis en évidence le rôle primordial du lien entre la chaîne et l'unité supramoléculaire dans l'organisation des polymères, certains résultats de la littérature *a priori* contradictoires, par exemple l'absence d'organisation de Thy-PIB₃₅₀₀-Thy,³ peuvent s'expliquer. Bien que les conditions d'organisation soient favorables (forte différence de polarité PIB/Thy et fraction volumique de thymine suffisante), les interactions entre liens triazoles, introduits par le greffage des thymines, peuvent au mieux être de type π - π . Ces interactions, directionnelles et à très courte distance, sont trop faibles en comparaison des liaisons hydrogène et échouent à pré-organiser les thymines.

De la même façon, Cortese *et al.* ont montré qu'un PPG téléchélifique fonctionnalisé DAT par un lien amine est un liquide visqueux non organisé.²⁰ A l'opposé, Binder et collaborateurs ont observé une structure cubique centrée (bcc) pour un poly(isobutylène) fonctionnalisé DAT par un lien triazole.^{3,30} Cette différence de comportement peut s'expliquer de nouveau par des interactions secondaires des liens et des unités DAT. En effet, Baskaran *et al.* ont mis en évidence des interactions π - π entre le lien triazole et la fonction DAT⁴¹ qui doivent être suffisantes pour induire la structuration cubique centrée de PIB-DAT. Pour le DAT-PPG-DAT, le lien amine n'interagit pas avec DAT et les interactions secondaires NH/NH sont trop faibles pour favoriser une pré-organisation des DAT.

Pour conclure, la structure chimique du polymère supramoléculaire téléchélifique (ou monofonctionnel) doit être choisie avec soin pour induire une organisation mésoscopique très régulière. En premier lieu, la différence de polarité entre la chaîne et l'unité associative est un pré-requis à leur séparation de phase, notamment à l'agrégation des unités supramoléculaires. Cette condition nécessaire n'est cependant pas suffisante... l'organisation mésoscopique repose sur des interactions secondaires des liens entre chaîne et unités supramoléculaires (liaison hydrogène, π - π , dipôle-dipôle). Lorsqu'elles sont suffisamment fortes (amide/amide, triazole/DAT), elles permettent de pré-organiser les unités supramoléculaires menant à une structuration régulière. Trop faibles ou trop peu directionnelles (ester/ester, amine/amine, triazole/triazole), bien qu'agrégées, les unités supramoléculaires ne sont pas pré-organisées (Figure 41).

Dans le cas de nos systèmes téléchélifiques, PPG et PDMS, nous suggérons que les liens amides définissent un arrangement régulier dans lequel ils sont alignés et forment une structure secondaire de type feuillet β , comme observé pour les protéines. Cet arrangement permet d'optimiser leurs interactions, la compacité des unités thymine nécessaire à leur cristallisation et par conséquent leur micro-séparation de phase avec les chaînes de polymères.

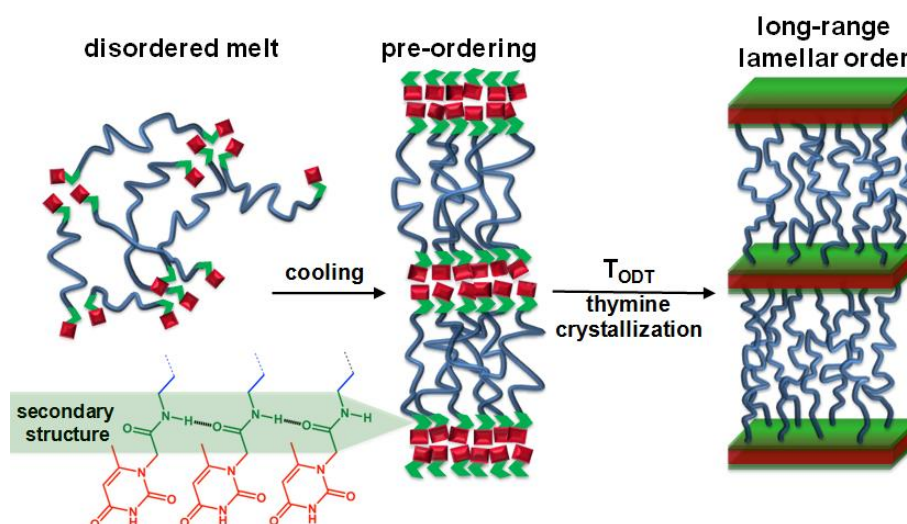


Figure 41. Schéma de la pré-organisation induite par les liens amides à l'origine de la structure lamellaire de Thy-PPG-Thy et Thy-PDMS-Thy.

Enfin, même si la structure chimique du polymère supramoléculaire est favorable à son organisation mésoscopique, la fraction volumique des unités associatives doit être suffisante. En deçà d'une certaine valeur, propre à l'unité supramoléculaire, l'agrégation/cristallisation n'est plus suffisamment efficace pour induire l'organisation. Les polymères supramoléculaires organisés appartiennent donc au domaine des oligomères, ce qui transparaît dans les données de la littérature où presque aucune structuration n'est reportée pour des polymères de masses supérieures à 5000 g/mol.

L'analyse thermique de nos systèmes, structurés ou non, montre que la température de transition vitreuse des chaînes polymères est fortement affectée par l'introduction des unités thymine, même lorsque ces dernières sont alkylées ou lorsque les liens sont incapables de liaisons hydrogène. On a donc cherché à identifier la contribution des unités supramoléculaires et des liens sur la mobilité des chaînes.

V. Polymères supramoléculaires et transition vitreuse

L'évolution de la transition vitreuse des chaînes de polymère après le greffage d'unités supramoléculaires est peu étudiée dans la littérature. De plus, la dépendance de la T_g avec la masse molaire de la chaîne polymère semble, en regard des résultats précédents, ne pas suivre les modèles utilisés pour les polymères classiques. Dans un premier temps, nous présenterons l'impact des unités supramoléculaires sur la T_g puis nous identifierons les phénomènes à l'origine de ces modifications (liaisons hydrogène, rigidité des unités supramoléculaires...).

1. T_g des polymères supramoléculaires

Plusieurs auteurs ont observé l'augmentation de la transition vitreuse de différentes chaînes polymères après greffage d'unités supramoléculaires : PDMS bifonctionnel UPy,³² poly(éther cétones) fonctionnalisés DAT,²¹ poly(n-butyl acrylate) bifonctionnel thymine ou DAT,¹⁹ PS (et PI) monofonctionnels Upy.⁵⁰

Dans ce qui précède, nous avons également observé à plusieurs reprises l'augmentation de la T_g avec le greffage d'une unité supramoléculaire. Son évolution en fonction de l'inverse de la masse de la chaîne est présentée pour les PPG téléchéliques non fonctionnalisés (NH_2) et fonctionnalisés Thy et DAT (Figure 42).

Pour les chaînes PPG diamine, on constate que la T_g suit une loi linéaire avec l'inverse de la masse molaire de la chaîne : la transition vitreuse augmente avec la taille de la chaîne, comme attendu pour un polymère classique. En effet, la transition vitreuse est atteinte lorsque le volume libre pour les mouvements moléculaires devient très faible. Les extrémités des chaînes ayant un volume libre supérieur à celui des unités monomères de la chaîne, le volume libre total est d'autant plus important que la chaîne est courte (effet des bouts de chaîne), et la T_g d'autant plus faible. Ce résultat est modélisé par l'équation de Flory-Fox qui relie la température de transition vitreuse à la masse molaire M_n du polymère :⁵¹

$$T_g = T_{g\infty} - \frac{k}{M_n}$$

avec $T_{g\infty}$ la température de transition vitreuse pour une taille de chaîne infinie et k un paramètre empirique relié au volume libre du polymère (caractéristique du polymère).

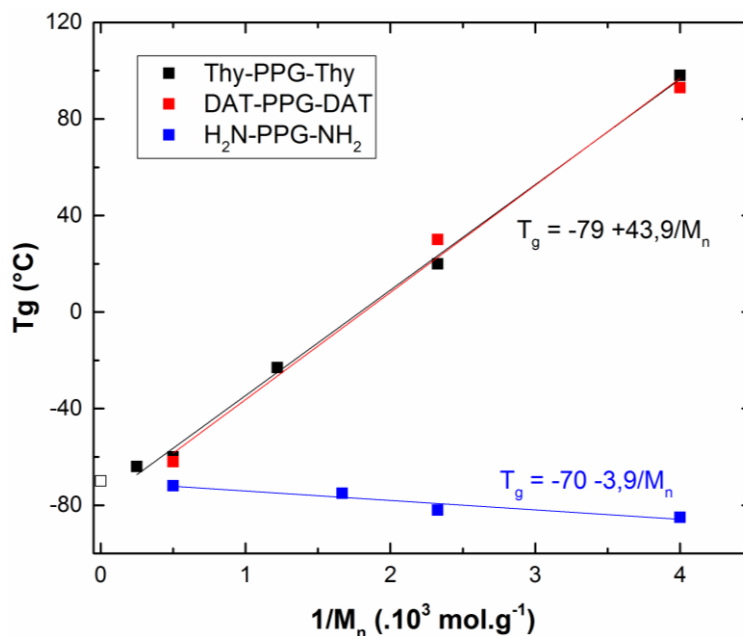


Figure 42. Evolution de la température de transition vitreuse en fonction de l'inverse de la masse molaire de la chaîne polymère pour les séries Thy-PPG-Thy, DAT-PPG-DAT et H_2N -PPG- NH_2 . Pour Thy-PPG-Thy, on a reporté les données des dérivés avec lien amide et ester. Le point à l'abscisse 0 correspond à la $T_{g\infty}$ du PPG (-70°C).

Pour le PPG diamine, on constate que celle loi est parfaitement valide avec $T_{g\infty} = -70^\circ\text{C}$ et $k = 3,9 \cdot 10^3 \text{ K.g/mol}$. Ces valeurs expérimentales sont conformes à celles relevées dans la littérature : $T_g = -70^\circ\text{C}$ pour une chaîne de 10^6 g/mol ,⁵² et $k = 2,4 \cdot 10^3 \text{ K.g/mol}$.⁵³

Pour les polymères supramoléculaires Thy-PPG-Thy et DAT-PPG-DAT, on constate une déviation importante par rapport à l'équation de Flory-Fox. En effet, la température de transition vitreuse augmente en diminuant la taille des chaînes, c'est-à-dire en augmentant la fraction volumique des unités associatives. L'évolution identique de la T_g , quelque soit l'unité supramoléculaire, suggère un comportement universel qui ne dépend pas de la force des interactions ou de la cristallisation des unités (Thy cristallise mais pas DAT). Enfin, on remarque que la T_g des PPG diamine et supramoléculaires converge vers la même valeur (autour de $T_{g\infty} = -70^\circ\text{C}$) pour des masses molaires supérieures à 2000 g/mol , ce qui indique que l'impact des unités supramoléculaires sur la mobilité des chaînes est alors très faible. Dans ce cas, la dilution des unités supramoléculaires dans le fondu de PPG est suffisamment importante pour limiter les interactions pouvant induire un effet significatif sur la mobilité des chaînes.

La Figure 42 met cependant en évidence une relation linéaire entre la T_g des PPG supramoléculaires et l'inverse de la masse molaire de la chaîne polymère. Ainsi, la théorie de Flory-Fox pourrait s'y appliquer en prenant un paramètre k négatif. Pour déterminer le sens

physique d'une telle valeur, on s'appuie sur le modèle développé par Bueche⁵⁴ pour interpréter le paramètre k . Dans cette approche, le volume libre à la transition vitreuse ne dépend pas de la masse molaire de la chaîne. En considérant que chaque extrémité de chaîne contribue à un excès de volume libre θ , l'auteur propose que cet excès soit compensé par l'expansion thermique de la chaîne. Il en résulte la relation suivante :

$$k = \frac{2\theta\rho N_a}{\Delta\alpha}$$

avec ρ la densité du polymère, N_a le nombre d'Avogadro et $\Delta\alpha = \alpha_a - \alpha_g$ les coefficients de dilatation thermique du polymère amorphe et vitreux. Nous pouvons en déduire que le seul paramètre susceptible d'être négatif, du point de vue physique, est l'excès de volume libre θ des bouts de chaîne. Ainsi, contrairement aux polymères classiques, les polymères supramoléculaires seraient caractérisés par un volume libre des extrémités plus faible. Connaissant les coefficients de dilatation volumétrique du PPG à l'état vitreux et à l'état amorphe, nous pouvons déterminer l'excès de volume libre θ des extrémités des PPG diamine et des PPG supramoléculaires à l'aide de la formule précédente. A partir de la relation empirique de Simha et Boyer,⁵⁵ on estime la valeur de $\Delta\alpha$ à $5,7 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ en prenant comme T_g une valeur de -70°C pour le PPG.

Pour le PPG diamine, on estime $\theta = 1,8 \text{ \AA}^3$. L'ordre de grandeur du volume d'une unité monomère de PPG valant $M_0/N_a = 97 \text{ \AA}^3$, l'excès de volume libre pour chaque extrémité amine représente environ 2% du volume d'une unité monomère. Cette valeur, significativement plus faible que celle reportée dans la littérature par Pezzin *et al.* pour des chaînes PPG avec des extrémités hydroxyle ($\theta = 11 \text{ \AA}^3$ ⁵⁶), pourrait s'expliquer par des liaisons hydrogène entre fonctions amines terminales. Cependant, ces valeurs confirment la tendance selon laquelle les extrémités des chaînes de PPG ont un excès de volume libre plus faible que d'autres chaînes polymères.⁵⁶

Pour les chaînes PPG supramoléculaires (Thy ou DAT), on trouve $\theta = -20,1 \text{ \AA}^3$ soit une diminution du volume libre terminal d'environ 20% du volume d'une unité monomère. Ce phénomène n'est possible que si les interactions entre les unités supramoléculaires, et éventuellement entre liens amide, sont suffisantes pour les compacter et donc réduire le volume libre des extrémités des chaînes. Interactions et compaction des unités associatives terminales seraient donc responsables de la diminution de la mobilité des chaînes PPG, et ce d'autant plus efficacement que les chaînes sont courtes (concentration élevée des unités associatives + degrés de liberté moindres de la chaîne).

2. Phénomènes à l'origine de l'augmentation de la T_g des polymères supramoléculaires

Dans la littérature, les auteurs observent l'augmentation de la T_g des chaînes polymères lorsque des unités supramoléculaires y sont fixées mais ne discutent que très succinctement de l'origine du phénomène. Généralement, ils considèrent que la mobilité des chaînes est restreinte par les liaisons hydrogène entre unités supramoléculaires, mais sans pour autant le démontrer.

Cependant, les phénomènes de ségrégation de phase, d'interactions secondaires, de l'éventuelle cristallisation des unités, de leur rigidité moléculaire (ce sont souvent des cycles aromatiques condensés ou non) sont autant de facteurs qui peuvent avoir un impact important. On cherche donc ici à estimer leurs contributions dans le phénomène d'augmentation de la T_g .

En partant de l'hypothèse communément admise que, les liaisons hydrogène entre les unités supramoléculaires terminales sont responsables de la restriction de mobilité des chaînes polymère, on n'explique pas l'augmentation de T_g observée pour des polymères de thymine alkylées. En effet, MeThy-PPG₄₆₀-ThyMe présente une T_g à -7°C, c'est-à-dire 75°C plus haute que celle de son équivalent H₂N-PPG₄₆₀-NH₂ (T_g = -82°C). Avec le dérivé non méthylé capable de liaisons hydrogène, la T_g passe à 20°C. Cette différence de 27°C entre les deux dérivés montre bien l'influence des liaisons hydrogène entre unités supramoléculaires mais surtout démontre que leur contribution au phénomène est relativement modeste.

On pourrait alors penser que si les interactions sont plus fortes, leur effet est plus marqué. Or, les mélanges équimolaires de Thy-PPG-Thy et DAT-PPG-DAT présentent des T_g identiques aux Thy-PPG-Thy et DAT-PPG-DAT de même masse molaire (Table 3) (la constante d'association Thy/DAT est environ 100 fois supérieure aux auto-associations Thy/Thy et DAT/DAT). Ce résultat montre bien que la constante d'association des unités supramoléculaires n'est pas directement responsable de l'augmentation des T_g obtenue.

L'impact des interactions entre liens amide n'est également pas significatif : la T_g du dérivé ThyCOO-PPG-OOCThy suit la même tendance que celle des Thy-PPG-Thy avec un lien amide (Figure 42).

Table 3. Température de transition vitreuse des polymères téléchéliques PPG supramoléculaires de différentes tailles.

	T_g (°C) (M_n = 460 g/mol)	T_g (°C) (M_n = 2050 g/mol)
H ₂ N-PPG-NH ₂	-82	-72
Thy-PPG-Thy	20	-60
DAT-PPG-DAT	30	-62
Thy-PPG-Thy + DAT-PPG-DAT (1:1)	30	-55
MeThy-PPG-ThyMe	-7	-
<i>t</i> BuThy-PPG-Thy <i>t</i> Bu	1	-
Ph-PPG-Ph	-31	-

Dans le même ordre d'idée, on pourrait avancer que la cristallisation ou vitrification des unités supramoléculaires induit une forte réduction de la mobilité des chaînes, notamment au voisinage proche des domaines cristallins ou vitreux. En effet, ce phénomène a déjà été observé pour des polymères semi-cristallins, pour lesquels il a été montré l'existence d'une phase dite *rigide-amorphe*, à l'interface entre les phases amorphes et les phases cristallines, caractérisée par des chaînes avec une mobilité réduite.^{57,58} L'existence d'une telle phase permettrait d'expliquer pourquoi on observe des T_g identiques que l'unité associative cristallise (Thy-PPG-Thy avec un lien amide) ou pas (DAT-PPG-DAT, DAT pouvant former des verres^{59,60}).

Cependant, cela ne permet pas d'expliquer pourquoi le mélange équimolaire Thy-PPGThy/DAT-PPG-DAT présente la même T_g que les polymères seuls sans présenter de domaines rigides (Thy/DAT est non cristallin et non vitreux).

La formation des agrégats supramoléculaires très polaires est propice aux interactions supplémentaires non spécifiques (dipôle-dipôle, π - π , hydrophobe...) entre les unités associatives. Ainsi, Long *et al.* ont montré que l'augmentation de T_g de PS et PI monofonctionnels UPy ne pouvait s'expliquer par un simple doublement de la masse molaire via un dimère de UPy, mais par la formation d'agrégats supramoléculaires.⁵⁰ Pour vérifier la contribution de la ségrégation de phase sur le phénomène de restriction de mobilité des chaînes, H_2N -PPG₄₆₀-NH₂ a été greffé avec des unités phényles par un lien amide (détails en annexe 2). Le groupe phényle étant très peu polaire, on s'attend à l'absence de séparation de phase, ce qui est confirmé en SAXS par l'absence de trou de corrélation (annexe 2).

Ph-PPG₄₆₀-Ph présente une température de transition vitreuse de -31°C. Si l'on compare cette valeur à celle du dérivé MeThy-PPG₄₆₀-ThyMe pour lequel l'unité MeThy est incapable de liaisons hydrogène mais suffisamment polaire pour s'agréger, la T_g est 24°C plus basse. Ce résultat suggère que l'agrégation contribue, dans une même proportion que les liaisons hydrogène entre unités supramoléculaires, à la restriction de mobilité des chaînes.

Cependant, comparé à l'oligomère initial, l'unité phényle - peu polaire, non agrégée et capable de seules interactions π - π - induit une augmentation de 51°C de la T_g . Il apparaît donc que c'est plutôt sa rigidité (conférée par son aromaticité), très importante par rapport à celle de la chaîne PPG, qui contribue principalement à la restriction de mobilité des chaînes, par un effet d'ancrage.⁶¹ La thymine et la 2,6-diaminotriazine, également aromatiques et rigides, ont donc le même effet sur les extrémités des chaînes PPG, en plus des effets d'agrégation et de liaisons hydrogène.

Enfin, on a noté que le dérivé *t*BuThy-PPG₄₆₀-Thy*t*Bu, qui ne présente pas non plus d'agrégation (Figure 36b) ni de liaisons hydrogène, présente une T_g de 1°C, supérieure de 8°C à celle du MeThy-PPG₄₆₀-ThyMe micro-séparé et de 32°C à celle du Ph-PPG₄₆₀-Ph. On peut considérer que l'effet d'ancrage est ici renforcé par la présence des groupes *tert*-butyle, très volumineux qui réduisent encore d'avantage la mobilité de l'unité rigide thymine, et par conséquent celle de la chaîne PPG.

Pour conclure, nous avons montré que la T_g des polymères supramoléculaires téléchéliques suit une loi de Flory-Fox mais avec un volume libre réduit aux extrémités, ce qui n'a jamais été reporté dans la littérature. Cette réduction de volume libre terminal résulte des caractéristiques chimiques des unités supramoléculaires : leur polarité et donc leur capacité à s'agréger/cristalliser, leur capacité à former des liaisons hydrogène, leur rigidité et leur volume moléculaire et donc leur capacité agir comme une ancre aux extrémités des chaînes. Parmi toutes ces contributions, c'est l'effet d'ancrage qui contribue principalement à la restriction des chaînes.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les paramètres qui concourent à l'organisation mésoscopique de polymères supramoléculaires téléchéliques. Nous avons montré que la cristallisation des unités supramoléculaires, moteur de ces nanostructurations, n'est possible que s'il existe en fondu une ségrégation de phase entre les unités associatives et les chaînes et, surtout, une pré-organisation des unités à l'intérieur des agrégats supramoléculaires par l'établissement de réseaux de liaisons hydrogène des liens les attachant aux chaînes. Ainsi, les liens amide forment une structure secondaire en feuillets β , comparable à celle des protéines, qui résulte en un arrangement compact cristallisable des thymines.

Nous avons également montré que l'agrégation, et par suite la structure secondaire, sont limitées par la concentration des unités supramoléculaires. En deçà d'une certaine fraction volumique d'unités, il n'est plus possible de former des réseaux étendus de liaisons hydrogène, le matériau ne se structure plus.

Enfin, nous avons montré que le greffage d'unités, supramoléculaires ou non, impacte fortement la mobilité des chaînes et se traduit par une augmentation importante de la T_g . L'effet d'ancre des unités terminales, essentiellement dû à leur rigidité et à leur volume moléculaire, est la première contribution à ce phénomène d'anti-plastification. Pour les polymères supramoléculaires proprement dits, le phénomène est amplifié par la polarité des unités qui permet la formation d'agrégats (ségrégation de phase) et l'existence d'interactions supramoléculaires (liaisons hydrogène, π - π , dipôle-dipôle, ...). Comme pour l'organisation mésoscopique, l'effet des unités supramoléculaires sur la mobilité des chaînes diminue avec leur fraction volumique.

Dans le chapitre suivant, nous allons nous intéresser à des polyéthylènes supramoléculaires mono et difonctionnels, dont la structure chimique a été choisie pour assurer leur organisation mésoscopique (différence de polarité, fraction volumique des unités associatives). Néanmoins, à l'inverse des systèmes PPG décrits dans ce chapitre, les chaînes de PE sont cette fois cristallines. On étudiera donc l'impact de l'agrégation/cristallisation des unités supramoléculaires sur leurs propriétés thermiques, structurales et mécaniques.

Références

- (1) Lacombe, J.; Soulié-Ziakovic, C. Lamellar Mesoscopic Organization of Supramolecular Polymers: A Necessary Pre-Ordering Secondary Structure. *Polym Chem* **2017**, 8 (38), 5954–5961.
- (2) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Cloitre, M.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. Order–Disorder Transition in Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (49), 19672–19675.
- (3) Herbst, F.; Schröter, K.; Gunkel, I.; Gröger, S.; Thurn-Albrecht, T.; Balbach, J.; Binder, W. H. Aggregation and Chain Dynamics in Supramolecular Polymers by Dynamic Rheology: Cluster Formation and Self-Aggregation. *Macromolecules* **2010**, 43 (23), 10006–10016.
- (4) Nowick, J. S.; Chen, J. S.; Noronha, G. Molecular Recognition in Micelles: The Roles of Hydrogen Bonding and Hydrophobicity in Adenine-Thymine Base-Pairing in SDS Micelles. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115 (17), 7636–7644.
- (5) Shimizu, T.; Iwaura, R.; Masuda, M.; Hanada, T.; Yase, K. Internucleobase-Interaction-Directed Self-Assembly of Nanofibers from Homo- and Heteroditopic 1, ω -Nucleobase Bolaamphiphiles. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123 (25), 5947–5955.
- (6) Rowan, S. J.; Suwanmala, P.; Sivakova, S. Nucleobase-Induced Supramolecular Polymerization in the Solid State. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2003**, 41 (22), 3589–3596.
- (7) Lutz, J.-F.; Thünemann, A. F.; Rurack, K. DNA-like “Melting” of Adenine- and Thymine-Functionalized Synthetic Copolymers. *Macromolecules* **2005**, 38 (20), 8124–8126.
- (8) Lutz, J.-F.; Pfeifer, S.; Chanana, M.; Thünemann, A. F.; Bienert, R. H-Bonding-Directed Self-Assembly of Synthetic Copolymers Containing Nucleobases: Organization and Colloidal Fusion in a Noncompetitive Solvent. *Langmuir* **2006**, 22 (17), 7411–7415.
- (9) Michas, J.; Paleos, C. M.; Skoulios, A.; Weber, P. Structural Study of Recognizable Adenine and Thymine Nucleobases Functionalized with Long Aliphatic Chains. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 239 (1), 245–255.
- (10) Itahara, T.; Yokogawa, Y. Self-Organization of Adenine and Thymine Derivatives in Thermotropic Liquid Crystal. *J. Mol. Struct.* **2007**, 827 (1–3), 95–100.
- (11) Cheng, S.; Zhang, M.; Dixit, N.; Moore, R. B.; Long, T. E. Nucleobase Self-Assembly in Supramolecular Adhesives. *Macromolecules* **2012**, 45 (2), 805–812.
- (12) Karikari, A. S.; Mather, B. D.; Long, T. E. Association of Star-Shaped Poly(-Lactide)s Containing Nucleobase Multiple Hydrogen Bonding. *Biomacromolecules* **2007**, 8 (1), 302–308.
- (13) Sivakova, S.; Rowan, S. J. Fluorescent Supramolecular Liquid Crystalline Polymers from Nucleobase-Terminated Monomers. *Chem Commun* **2003**, No. 19, 2428–2429.
- (14) Sartorius, J.; Schneider, H.-J. A General Scheme Based on Empirical Increments for the Prediction of Hydrogen-Bond Associations of Nucleobases and of Synthetic Host–Guest Complexes. *Chem. Eur. J.* **1996**, 2 (11), 1446–1452.
- (15) Burd, C.; Weck, M. Self-Sorting in Polymers. *Macromolecules* **2005**, 38 (17), 7225–7230.
- (16) Thibault, R. J.; Hotchkiss, P. J.; Gray, M.; Rotello, V. M. Thermally Reversible Formation of Microspheres through Non-Covalent Polymer Cross-Linking. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125 (37), 11249–11252.
- (17) Nandwana, V.; Fitzpatrick, B.; Liu, Q.; Solntsev, K. M.; Yu, X.; Tonga, G. Y.; Eymur, S.; Tonga, M.; Cooke, G.; Rotello, V. M. Fluorescence Resonance Energy Transfer in Recognition-Mediated Polymer-Quantum Dot Assemblies. *Polym. Chem.* **2012**, 3 (11), 3072.

- (18) Uzun, O.; Frankamp, B. L.; Sanyal, A.; Rotello, V. M. Recognition-Mediated Assembly of Nanoparticle-Diblock Copolymer Micelles with Controlled Size. *Chem. Mater.* **2006**, *18* (23), 5404–5409.
- (19) Herbst, F.; Binder, W. H. Comparing Solution and Melt-State Association of Hydrogen Bonds in Supramolecular Polymers. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (12), 3602.
- (20) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. Suppression of Mesoscopic Order by Complementary Interactions in Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (8), 3671–3674.
- (21) Kunz, M. J.; Hayn, G.; Saf, R.; Binder, W. H. Hydrogen-Bonded Supramolecular Poly (Ether Ketone) S. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2004**, *42* (3), 661–674.
- (22) Ostas, E.; Schröter, K.; Beiner, M.; Yan, T.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H. Poly(ϵ -Caprolactone)-Poly(isobutylene): A Crystallizing, Hydrogen-Bonded Pseudo-Block Copolymer. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49* (15), 3404–3416.
- (23) Ostas, E.; Yan, T.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H. Crystallization of Supramolecular Pseudoblock Copolymers. *Macromolecules* **2013**, *46* (11), 4481–4490.
- (24) Allgaier, J.; Hövelmann, C. H.; Wei, Z.; Staropoli, M.; Pyckhout-Hintzen, W.; Lühmann, N.; Willbold, S. Synthesis and Rheological Behavior of poly(1,2-Butylene Oxide) Based Supramolecular Architectures. *RSC Adv* **2016**, *6* (8), 6093–6106.
- (25) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. Binding and Supramolecular Organization of Homo- and Heterotelechelic Oligomers in Solutions. *Polym Chem* **2014**, *5* (1), 116–125.
- (26) Beijer, F. H.; Sijbesma, R. P.; Vekemans, J. A.; Meijer, E. W.; Kooijman, H.; Spek, A. L. Hydrogen-Bonded Complexes of Diaminopyridines and Diaminotriazines: Opposite Effect of Acylation on Complex Stabilities. *J. Org. Chem.* **1996**, *61* (18), 6371–6380.
- (27) Sijbesma, R. P.; Beijer, F. H.; Brunsveld, L.; Folmer, B. J. B.; Hirschberg, J. H. K. K.; Lange, R. F.; Lowe, J. K. L.; Meijer, E. W. Reversible Polymers Formed from Self-Complementary Monomers Using Quadruple Hydrogen Bonding. *Science* **1997**, *278* (5343), 1601–1604.
- (28) Ligthart, G. B. W. L.; Ohkawa, H.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. Complementary Quadruple Hydrogen Bonding in Supramolecular Copolymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (3), 810–811.
- (29) Sivakova, S.; Bohnsack, D. A.; Mackay, M. E.; Suwanmala, P.; Rowan, S. J. Utilization of a Combination of Weak Hydrogen-Bonding Interactions and Phase Segregation to Yield Highly Thermosensitive Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (51), 18202–18211.
- (30) Yan, T.; Schröter, K.; Herbst, F.; Binder, W. H.; Thurn-Albrecht, T. Nanostructure and Rheology of Hydrogen-Bonding Telechelic Polymers in the Melt: From Micellar Liquids and Solids to Supramolecular Gels. *Macromolecules* **2014**, *47* (6), 2122–2130.
- (31) Lillya, C. P.; Baker, R. J.; Hutte, S.; Winter, H. H.; Lin, Y. G.; Shi, J.; Dickinson, L. C.; Chien, J. C. Linear Chain Extension through Associative Termini. *Macromolecules* **1992**, *25* (8), 2076–2080.
- (32) Zha, R. H.; de Waal, B. F. M.; Lutz, M.; Teunissen, A. J. P.; Meijer, E. W. End Groups of Functionalized Siloxane Oligomers Direct Block-Copolymeric or Liquid-Crystalline Self-Assembly Behavior. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (17), 5693–5698.
- (33) Cheng, C.-C.; Lin, I.-H.; Yen, Y.-C.; Chu, C.-W.; Ko, F.-H.; Wang, X.; Chang, F.-C. New Self-Assembled Supramolecular Polymers Formed by Self-Complementary Sextuple Hydrogen Bond Motifs. *RSC Adv.* **2012**, *2* (26), 9952.
- (34) Hilger, C.; Stadler, R. Cooperative Structure Formation by Directed Noncovalent Interactions in an Unpolar Polymer Matrix. 7. Differential Scanning Calorimetry and Small-Angle X-Ray Scattering. *Macromolecules* **1992**, *25* (24), 6670–6680.

- (35) Véchambre, C.; Callies, X.; Fonteneau, C.; Ducouret, G.; Pensec, S.; Bouteiller, L.; Creton, C.; Chenal, J.-M.; Chazeau, L. Microstructure and Self-Assembly of Supramolecular Polymers Center-Functionalized with Strong Stickers. *Macromolecules* **2015**, *48* (22), 8232–8239.
- (36) Krutyeva, M.; Brás, A. R.; Antonius, W.; Hövelmann, C. H.; Poulos, A. S.; Allgaier, J.; Radulescu, A.; Lindner, P.; Pyckhout-Hintzen, W.; Wischniewski, A.; Richter, D. Association Behavior, Diffusion, and Viscosity of End-Functionalized Supramolecular Poly(ethylene Glycol) in the Melt State. *Macromolecules* **2015**, *48* (24), 8933–8946.
- (37) Yoshio, M.; Noguchi, H. Crown Ethers for Chemical Analysis: A Review. *Anal. Lett.* **1982**, *15* (15), 1197–1276.
- (38) Dosiere, M. Lamellar Structure of Poly (Ethylene Oxide) Molecular Complexes. In *Macromolecular Symposia*; Wiley Online Library, 1997; Vol. 114, pp 51–62.
- (39) Fernandes, N. J.; Akbarzadeh, J.; Peterlik, H.; Giannelis, E. P. Synthesis and Properties of Highly Dispersed Ionic Silica–Poly(ethylene Oxide) Nanohybrids. *ACS Nano* **2013**, *7* (2), 1265–1271.
- (40) German, I.; D’Agosto, F.; Boisson, C.; Tencé-Girault, S.; Soulié-Ziakovic, C. Microphase Separation and Crystallization in H-Bonding End-Functionalized Polyethylenes. *Macromolecules* **2015**, *48* (10), 3257–3268.
- (41) Bobade, S.; Wang, Y.; Mays, J.; Baskaran, D. Synthesis and Characterization of Ureidopyrimidone Telechelics by CuAAC “Click” Reaction: Effect of Tg and Polarity. *Macromolecules* **2014**, *47* (15), 5040–5050.
- (42) Bordwell, F. G.; Harrelson Jr, J. A.; Lynch, T. Y. Homolytic Bond Dissociation Energies for the Cleavage Of. Alpha.-Nitrogen-Hydrogen Bonds in Carboxamides, Sulfonamides, and Their Derivatives. The Question of Synergism in Nitrogen-Centered Radicals. *J. Org. Chem.* **1990**, *55* (10), 3337–3341.
- (43) Bausch, M. J.; Gostowski, R.; Jirka, G.; Selmarten, D.; Winter, G. Dimethyl Sulfoxide Phase C-H Bond Dissociation Energies for Phenalene and Benzanthrene. *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5806–5808.
- (44) van Beek, D. J. M.; Spiering, A. J. H.; Peters, G. W. M.; te Nijenhuis, K.; Sijbesma, R. P. Unidirectional Dimerization and Stacking of Ureidopyrimidinone End Groups in Polycaprolactone Supramolecular Polymers. *Macromolecules* **2007**, *40* (23), 8464–8475.
- (45) Milner-White, E. J. The Partial Charge of the Nitrogen Atom in Peptide Bonds. *Protein Sci.* **1997**, *6* (11), 2477–2482.
- (46) Mikhonin, A. V.; Ahmed, Z.; Ianoul, A.; Asher, S. A. Assignments and Conformational Dependencies of the Amide III Peptide Backbone UV Resonance Raman Bands. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108* (49), 19020–19028.
- (47) Goormaghtigh, E.; Cabiaux, V.; Ruyschaert, J.-M. Secondary Structure and Dosage of Soluble and Membrane Proteins by Attenuated Total Reflection Fourier-Transform Infrared Spectroscopy on Hydrated Films. *Eur. Polym. J.* **1990**, *193* (2), 409–420.
- (48) Kautz, H.; van Beek, D. J. M.; Sijbesma, R. P.; Meijer, E. W. Cooperative End-to-End and Lateral Hydrogen-Bonding Motifs in Supramolecular Thermoplastic Elastomers. *Macromolecules* **2006**, *39* (13), 4265–4267.
- (49) Botterhuis, N. E.; van Beek, D. J. M.; van Gemert, G. M. L.; Bosman, A. W.; Sijbesma, R. P. Self-Assembly and Morphology of Polydimethylsiloxane Supramolecular Thermoplastic Elastomers. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2008**, *46* (12), 3877–3885.
- (50) Yamauchi, K.; Lizotte, J. R.; Hercules, D. M.; Vergne, M. J.; Long, T. E. Combinations of Microphase Separation and Terminal Multiple Hydrogen Bonding in Novel Macromolecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (29), 8599–8604.
- (51) Fox, T. G.; Flory, P. J. Second-Order Transition Temperatures and Related Properties of Polystyrene. I. Influence of Molecular Weight. *J. Appl. Phys.* **1950**, *21* (6), 581–591.

- (52) McCammon, R. D.; Work, R. N. Measurement of the Dielectric Properties and Thermal Expansion of Polymers from Ambient to Liquid Helium Temperatures. *Rev. Sci. Instrum.* **1965**, 36 (8), 1169–1173.
- (53) Johari, G. P.; Hallbrucker, A.; Mayer, E. Calorimetric Relaxation and Glass Transition in Poly(Propylene Glycols) and Its Monomer. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1988**, 26, 1923–1930.
- (54) Bueche, F. *Physical Properties of Polymers*; Interscience Publ: New York, 1962.
- (55) Simha, R.; Boyer, R. F. On a General Relation Involving the Glass Temperature and Coefficients of Expansion of Polymers. *J. Chem. Phys.* **1962**, 37 (5), 1003–1007.
- (56) Pezzin, G.; Zilio-Grandi, F.; Sanmartin, P. The Dependence of the Glass Transition Temperature on Molecular Weight for Polyvinylchloride. *Eur. Polym. J.* **1970**, 6 (7), 1053–1061.
- (57) Wunderlich, B. Reversible Crystallization and the Rigid–amorphous Phase in Semicrystalline Macromolecules. *Prog. Polym. Sci.* **2003**, 28, 383–450.
- (58) Montes, H.; Lequeux, F.; Berriot, J. Influence of the Glass Transition Temperature Gradient on the Nonlinear Viscoelastic Behavior in Reinforced Elastomers. *Macromolecules* **2003**, 36 (21), 8107–8118.
- (59) Wang, R.; Pellerin, C.; Lebel, O. Role of Hydrogen Bonding in the Formation of Glasses by Small Molecules: A Triazine Case Study. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19 (18), 2747.
- (60) Plante, A.; Mauran, D.; Carvalho, S. P.; Pagé, J. Y. S. D.; Pellerin, C.; Lebel, O. Tg and Rheological Properties of Triazine-Based Molecular Glasses: Incriminating Evidence Against Hydrogen Bonds. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113 (45), 14884–14891.
- (61) Cowie, J. M. G.; Arrighi, V. *Polymers: Chemistry and Physics of Modern Materials*, 3rd ed.; CRC Press: Boca Raton, 2008.

Chapitre 3

Polyéthylènes supramoléculaires : synthèse, propriétés structurales et mécaniques

Chapitre 3 : Polyéthylènes supramoléculaires : synthèse, propriétés structurales et mécaniques

Introduction.....	73
I. Synthèse de polyéthylènes supramoléculaires monofonctionnels et bifonctionnels.....	73
1. Polymérisation du PE par croissance de chaîne catalysée par un métal.....	73
2. Polyéthylènes mono et bifonctionnalisés amine.....	77
3. Polyéthylènes supramoléculaires fonctionnalisés Thy et DAT.....	78
II. Organisation induite par la cristallisation de l'unité supramoléculaire.....	79
1. Modèle de la dodécyl-thymine	79
2. Polyéthylènes monofonctionnels thymine.....	82
3. Polyéthylènes difonctionnels thymine.....	90
4. Distance interlamellaire contrôlée par la fraction volumique en Thy	94
III. Organisation induite par la cristallisation de la chaîne.....	95
1. Modèle du dodécyl-DAT.....	95
2. Polyéthylènes monofonctionnels DAT.....	97
3. Polyéthylènes difonctionnels DAT.....	101
4. Mélange PE ₁₇₀₀ -Thy/DAT-PE ₁₇₀₀	104
5. Conclusion.....	105
IV. Influence de la structuration sur les propriétés mécaniques de PE de faible masse molaire	106
1. PE non supramoléculaires	106
2. DAT-PE ₁₂₀₀ -DAT	109
3. Thy-PE ₁₂₀₀ -Thy.....	110
Conclusion	110
Références.....	112

Introduction

Les polyéthylènes sont des matériaux, dits *de commodité*, utilisés dans de très nombreux produits du quotidien, comme les sacs et flacons souples pour le PEBD (basse densité) ou les tuyaux, jouets, ustensiles ménagers et boîtes de conservation pour le PEHD (haute densité). Le PEHD, constitué de longues chaînes cristallines, présente d'excellentes propriétés mécaniques, de résistances thermique et chimique. Cependant, son fondu étant très visqueux (typiquement entre 1000 et 100000 Pa.s), sa mise en forme nécessite une énergie importante. Pour remédier à ce problème, on peut imaginer utiliser des oligomères PE ($M < 3000$ g/mol) fonctionnalisés à leur(s) extrémité(s) par des unités associatives. Ainsi, à haute température, ces unités sont dissociées et les PE supramoléculaires se comportent comme de petites molécules avec de faibles viscosités et à température d'usage, les oligomères s'associent pour former des PE cristallins de hautes masses moléculaires.

Dans ce chapitre, nous présentons la synthèse de polyéthylènes mono et difonctionnels modifiés à leurs extrémités par des unités associatives Thy et DAT. Leurs propriétés thermiques et structurales sont ensuite analysées montrant notamment comment les unités supramoléculaires peuvent impacter la cristallinité des chaînes PE. Enfin, les propriétés mécaniques de ces matériaux sont étudiées et expliquées en fonction de leurs propriétés structurales.

I. Synthèse de polyéthylènes supramoléculaires monofonctionnels et bifonctionnels

Parce qu'il ne comporte aucune fonction chimique réactive, le polyéthylène présente une inertie chimique, désirable pour les applications, mais problématique si l'on souhaite le modifier chimiquement... Pour introduire des fonctions chimiques réactives, on pourrait envisager une copolymérisation de l'éthylène avec un monomère polaire, mais il n'existe aucun système connu permettant de contrôler la taille et la structure des chaînes. La stratégie de synthèse des PE fonctionnels à une ou deux extrémités repose sur la polymérisation du PE par croissance de chaînes catalysée par un métal suivie de réactions de post-fonctionnalisation. Cette stratégie a été développée au Laboratoire Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) de Lyon.

1. Polymérisation du PE par croissance de chaîne catalysée par un métal

La polymérisation par croissance de chaîne catalysée par un métal est un cas particulier de polymérisation par chimie de coordination et a été décrite pour la première fois par Gibson.¹ Elle utilise un couple de métaux qui permet le transfert rapide et réversible des chaînes entre le métal actif M^1 et le métal dormant M^2 (Figure 43).

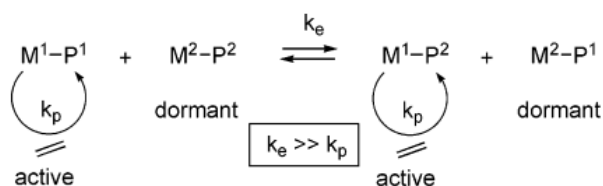


Figure 43. Polymérisation de l'éthylène par échange rapide et réversible de la chaîne de polymère entre un métal dormant et un métal actif.¹

Ici, chaque étape d'addition de l'éthylène se fait sur une liaison M^1-C . La chaîne est ensuite transférée au métal dormant M^2 en un échange rapide et réversible. La constante d'échange étant bien plus importante que la constante de propagation, la croissance des chaînes est bien contrôlée et conduit à des distributions étroites de masses moléculaires (distributions de Poisson). Au final, tout se passe comme si la croissance des chaînes avait lieu sur le métal dormant du groupe principal (agent de transfert, M^2), réaction catalysée par le métal actif (catalyseur, M^1). En fin de réaction, le produit est une structure macromoléculaire dont les chaînes polyoléfiniques sont liées au métal dormant M^2 .

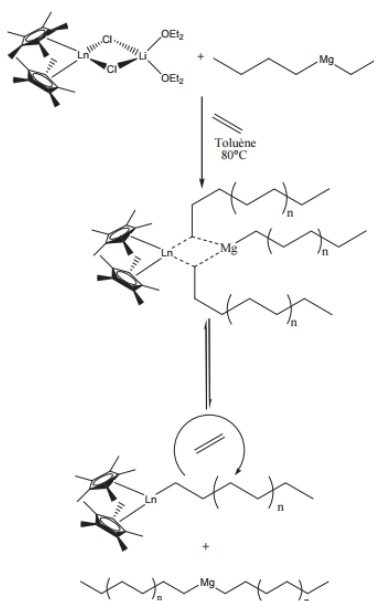


Figure 44. Mécanisme de formation de PE-Mg-PE avec l'agent de transfert $R-Mg-R'$ et le catalyseur $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2$.²

Les couples métalliques sont constitués de zinc, magnésium ou aluminium comme agents de transfert réversible M^1 et de métaux de transition (titane, zirconium, chrome, fer, néodyme...) comme catalyseurs M^2 . En particulier, Mortreux *et al.*³ ont décrit un système, magnésium/lanthanide, capable de synthétiser un dialkylmagnésium avec de longues chaînes alkyles dans des conditions douces (pression peu élevée) et limitant fortement la réaction secondaire d'élimination $\beta-H$ formant un vinyle terminal. L'alkylation *in situ* d'un complexe lanthanidocène de type $Cp^*_2LnCl_2Li(OEt_2)_2$ ($Ln = Nd, Sm$ ou Y) par le butyl-éthyl magnésium produit une espèce active capable de polymériser l'éthylène par croissance de chaîne catalysée

sur le Mg. Avec un rapport Mg/Ln élevé, le dialkylmagnésium transfère réversiblement les chaînes en croissance entre le lanthanide et le magnésium de façon très efficace (Figure 44).

La principale limitation de cette méthode est que la polymérisation n'est contrôlée que pour des masses moléculaires relativement faibles. En effet, les polyoléfines de masses supérieures à 5000 g/mol précipitent, réduisant fortement la mobilité de la chaîne PE : la réaction de transfert au groupe métallique principal M^2 n'est alors plus possible. L'obtention de PE de grandes masses nécessiterait d'augmenter la température de réaction pour conserver le polymère soluble. Cependant, la réaction d'élimination β -H devient plus importante avec la température, conduisant à la génération de chaînes terminées par un groupement vinyle (Figure 45).

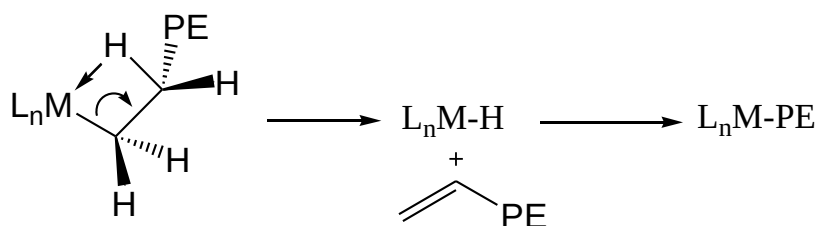


Figure 45. Schéma de la réaction d'élimination β -H : le métal capte un atome d'hydrogène sur le carbone en β de la chaîne en croissance.

Les conditions opératoires typiques (80°C, 3 bars) mènent à des PE de masses moléculaires de l'ordre de 500 à 5000 g/mol et à des indices de polydispersité inférieurs à 1,2.

Dans le cadre de notre étude, c'est le système constitué d'un catalyseur de néodyme $Cp^*_2NdCl_2Li(OEt)_2$ et d'un agent de transfert dialkylmagnésium qui a été utilisé. Les chaînes de PE croissent sur le complexe de néodyme et sont échangées avec l'agent de transfert au magnésium. Les chaînes sont stockées sur le magnésium et ne grandissent plus jusqu'à un nouvel échange avec le complexe de néodyme (Figure 46).

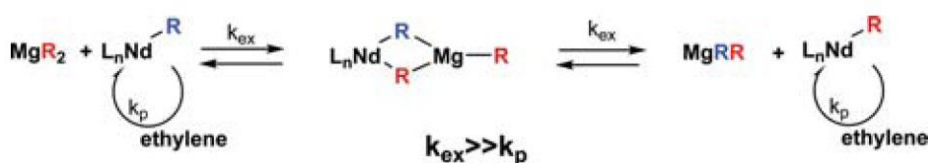


Figure 46. Schéma de la croissance de chaîne PE catalysée par le Nd et transfert au Mg.⁴

La nucléophilie du carbone terminal lié au magnésium de l'espèce dormante PE-Mg-PE peut être exploitée pour introduire une fonctionnalité à l'extrémité de la chaîne PE. Par exemple, l'addition de diiode I_2 sur un équivalent de PE-Mg-PE permet de donner deux équivalents de PE-I avec une fonctionnalisation jusqu'à 97% (Figure 47). Pour des masses moléculaires importantes ($M_n > 2000$ g/mol), la fonctionnalisation est plus faible (73%). En effet, la polymérisation est alors moins contrôlée et favorise la β -élimination qui forme des fonctions vinyloxy terminales.⁵

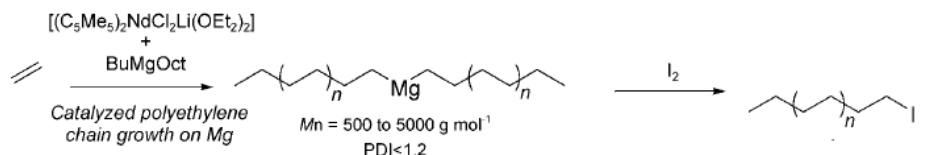


Figure 47. Schéma réactionnel de la synthèse d'un PE-I monofonctionnel.⁵

En utilisant un agent de transfert possédant une fonctionnalité terminale non réactive vis-à-vis du système catalytique ou protégée, on obtient *in fine* un PE téléchélique. L'intérêt d'un tel agent de transfert est que chaque chaîne en croissance possède cette fonctionnalité (sauf en cas de réaction d'élimination β -H). A titre d'exemple, un bis(alkenyl) magnésium permet d'introduire une fonction vinyle terminale sur une chaîne polyéthylène qui, après traitement à le diiode, donne une chaîne α,ω -hétérodifonctionnelle vinyl-PE-I (Figure 48).

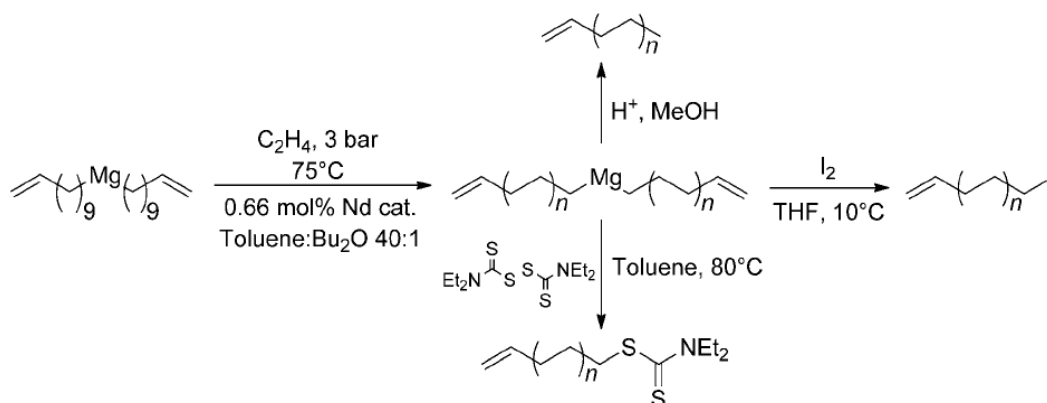


Figure 48. Schéma réactionnel de la synthèse d'un PE α,ω -hétérodifonctionnel en partant d'un agent de transfert possédant une fonctionnalité vinyle.⁶

En présence d'un agent de transfert non fonctionnel, la réaction de β -élimination donne des chaînes PE non fonctionnelles et terminées par une fonction vinyle. En présence d'un agent de transfert fonctionnel, elle conduit à des chaînes hétérodifonctionnelles terminées par une fonction vinyle et par la fonction de l'agent ainsi qu'à des chaînes PE non fonctionnelles (Figure 49).

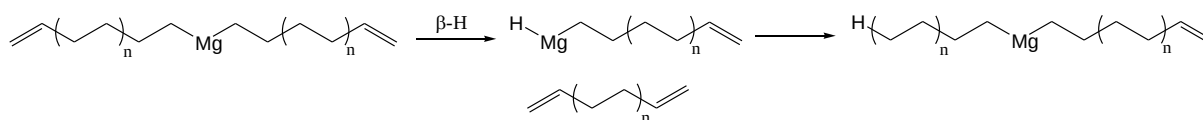


Figure 49. Produits secondaires obtenus par β -élimination en présence d'un agent de transfert fonctionnel bis(exo-alkenyl) magnésium.

2. Polyéthylènes mono et bifonctionnalisés amine

Sur la base de nos connaissances sur les PPG supramoléculaires pour lesquels les unités supramoléculaires sont introduites par greffage sur les fonctions amine terminales de chaînes PPG, on a cherché à obtenir des PE terminés par une ou deux fonctions amine.

Pour introduire une fonction amine terminale en fin de polymérisation, on utilise un agent de transfert porteur d'une fonction amine protégée. A l'issue de l'étape de polymérisation, un lavage acide permet d'obtenir une extrémité CH₃ au niveau de carbone lié au Mg et, à l'autre extrémité, la fonction amine primaire déprotégée quantitativement (Figure 50). Cette synthèse, développée récemment au laboratoire C2P2, permet d'obtenir en une étape et quantitativement du PE-NH₂.^{7,8}

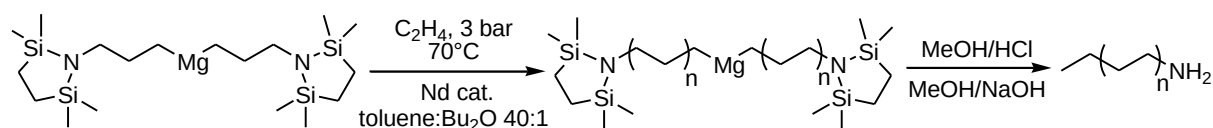


Figure 50. Schéma de la synthèse d'un PE-NH₂ avec 100% de fonctionnalité.⁷

Le polyéthylène téléchélique homobifonctionnel amine a été obtenu par post-fonctionnalisation de Vin-PE-I dont la synthèse a été présentée sur la Figure 48. Dans une première étape, l'iode terminal est éliminé pour donner Vin-PE-Vin. Les fonctions amine sont introduites par une réaction thiol-ène avec la cystémine protégée Boc. Après déprotection en milieu acide et neutralisation, le PE diamine est obtenu (Figure 51).

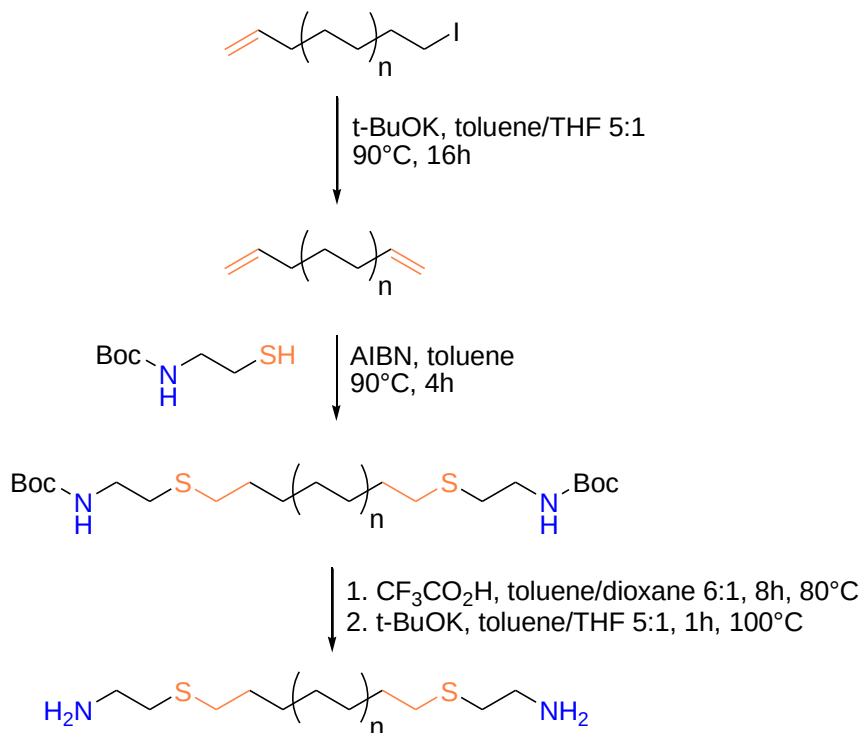


Figure 51. Schéma de synthèse de PE téléchélique diamine.

La réaction d'élimination de l'iode est quantitative mais génère environ 1-2% d'impuretés issues de l'attaque nucléophile de *t*-BuOK sur l'iode. La réaction thiol-ène permet de greffer la cystéamine protégée sur 98% des extrémités vinyles du PE. Enfin, la réaction de déprotection est quantitative.

Le taux de greffage est limité par la difficulté d'obtenir le Vin-PE-I avec un taux élevé de fonctionnalité en iode, c'est-à-dire supérieur à 90%. A basse température, la réaction de l'iode sur le dialkylmagnésium est lente et peu efficace, la fonctionnalité est donc faible. A plus haute température, la fonctionnalité en iode devient importante mais le diiode peut également s'additionner sur la fonction vinyle à l'autre extrémité du polymère. Les conditions optimales ont été obtenues à une température de 10°C permettant d'avoir 75% de Vin-PE-I, 12,2% de Vin-PE-Vin et 12,3% de H₃C-PE-I. La réaction suivante d'élimination de l'iode donne donc au mieux 87% de Vin-PE-Vin pouvant ensuite être fonctionnalisé par des unités supramoléculaires.

3. Polyéthylènes supramoléculaires fonctionnalisés Thy et DAT

Le greffage de l'unité thymine peut être réalisé selon deux protocoles. Le premier, analogue à celui utilisé pour les chaînes PPG,⁹ utilise la thymine acétique acide avec le TBTU (*O*-(Benzotriazol-1-yl)-*N,N,N',N'*-tetramethyluronium tetrafluoroborate) comme agent de couplage en présence d'une base encombrée (DIEA, *N,N*-diisopropyléthylamine) (Figure 52). Pour des PE de masse moléculaire 1000-2000 g/mol les taux de greffage sont d'environ 80%.

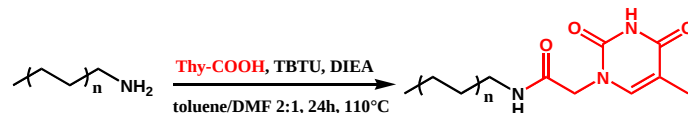


Figure 52. Synthèse de PE-Thy par amidification avec TBTU comme agent de couplage.

Le second protocole utilise la thymine acétique acide activée avec un pentafluorophénol, synthétisée en présence de DCC (dicyclohexylcarbodiimide) comme agent de couplage. Le greffage de cette thymine activée sur un PE terminé amine est ensuite quantitatif à 80°C en 3h (Figure 53, détails en annexe 2).

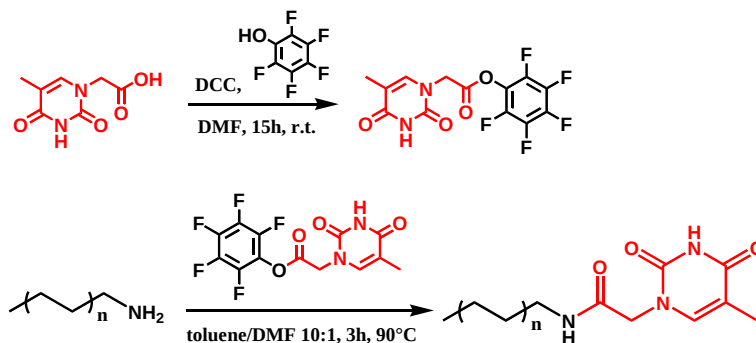


Figure 53. Synthèse de la thymine activée pentafluorophénol et de son greffage sur PE-NH₂.

Le greffage de l'unité supramoléculaire DAT sur un PE terminé amine est plus difficile et nécessite 3 jours de réaction à 110°C. Le protocole est adapté de celui utilisé pour des chaînes poly(propylène glycol) (Figure 54).¹⁰ Le greffage est de l'ordre de 90% et peu d'impuretés sont générées pendant les 3 jours de réaction (détails en annexe 2).

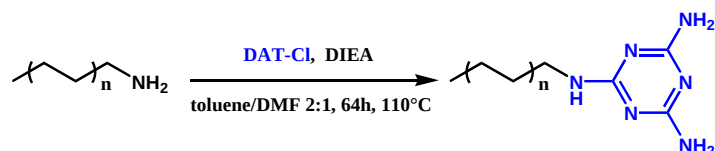


Figure 54. Greffage du DAT sur PE-NH₂ par substitution nucléophile aromatique.

Les réactions de greffage de la thymine et du DAT sur H₂N-PE-NH₂ sont ensuite les mêmes que celles réalisées avec les PE monofonctionnels. Pour des masses moléculaires en PE de 1000 à 2200 g/mol, DAT-PE-DAT et Thy-PE-Thy ont été obtenus avec une fonctionnalité d'environ 85% (RMN en annexe 2).

II. Organisation induite par la cristallisation de l'unité supramoléculaire

Au laboratoire, il a été mis en évidence que l'organisation lamellaire de polypropylène glycols (PPG) téléchéliques fonctionnalisés Thy est pilotée par la cristallisation des thymine en feuillets.⁹ Cette cristallisation résulte de la ségrégation de phase des chaînes PPG apolaires et des unités supramoléculaires thymine polaires et de la pré-organisation de celles-ci par un réseau de liaisons hydrogène entre liens amide (cf chapitre 2).

On s'intéresse ici aux polymères supramoléculaires pour lesquels la chaîne PE est cristalline. Nous étudions notamment l'impact de la fonctionnalisation par la thymine sur la cristallisation des chaînes PE et sur l'organisation mésoscopique qui peut en découler.

1. Modèle de la dodécyl-thymine

Afin de mieux appréhender le comportement d'un PE supramoléculaire porteur d'une fonction terminale thymine, nous avons synthétisé une dodécyl-thymine par amidification de la dodécylamine (annexe 2).

L'analyse thermique de C₁₂-Thy est présentée et comparée à celle du C₁₂-NH₂ initial sur la Figure 55. La dodécylamine présente un endotherme et un exotherme à 27°C et 19°C correspondant respectivement à la fusion et à la cristallisation des chaînes C₁₂.¹¹ Pour C₁₂-Thy, le petit endotherme à 106°C peut avoir deux origines : il peut s'agir soit d'une transition cristal-cristal comme observée pour des alkyles thymine avec un lien uréthane¹² ; soit de la fusion des chaînes C₁₂. L'analyse infrarouge en température permet de trancher (annexe 2). En effet, alors qu'à 110°C on observe une bande large centrée sur 1472 cm⁻¹, on constate au refroidissement l'apparition de bandes à 1480 et 1468 cm⁻¹, caractéristiques des vibrations de déformation

symétriques et antisymétriques des CH₂ cristallisés. Ainsi, l'endotherme à 106°C et l'exotherme à 104°C correspondent respectivement à la fusion et à la cristallisation des chaînes C₁₂.

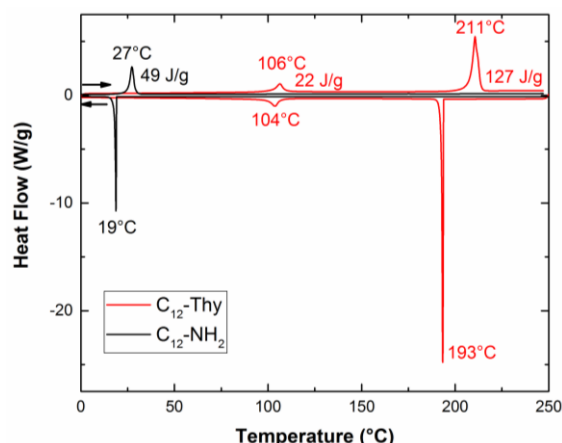


Figure 55. DSC de C₁₂-NH₂ et C₁₂-Thy (exo down, 10°C/min).

On observe également une fusion et une cristallisation à 211°C et 193°C qui, par analogie avec les séries PPG thymine, doivent correspondre à la fusion et la cristallisation des thymines. La microscopie optique polarisée confirme cette hypothèse : au refroidissement depuis le fondu, une biréfringence uniforme indiquant la présence de cristaux de très grande taille apparaît (Figure 56). En dessous de 100°C, de nombreuses craquelures apparaissent dans le cristal, suggérant une dilatation ou une compression de la structure cristalline formée, induite par la cristallisation des chaînes dodécyles.

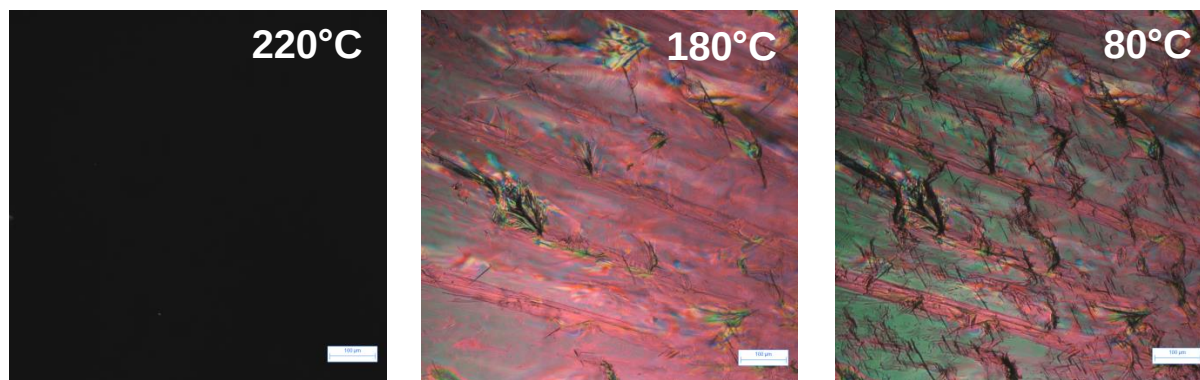


Figure 56. Microscopie optique polarisée de C₁₂-Thy à différentes températures. Refroidissement depuis le fondu à 10°C/min (échelle 100 µm).

L'augmentation très importante de la température de fusion des chaînes C₁₂ de 27°C à 106°C pourrait s'expliquer par une stabilisation de la structure cristalline des chaînes induite par la cristallisation des thymines.¹² En effet, celle-ci pourrait jouer le rôle de *template* en positionnant les chaînes C₁₂ dans une orientation favorable à leur cristallisation.

L'analyse structurale de C₁₂-Thy a été réalisée en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). On constate la présence de deux pics de Bragg très intenses à 3,42 et 6,84 nm⁻¹ (Figure 57). En notant q₀ le vecteur d'onde associé au premier, le deuxième pic correspond à exactement 2,00.q₀, révélant une organisation lamellaire de taille caractéristique 18,4 Å. A 5,7 nm⁻¹ (11 Å),

on retrouve le pic caractéristique de la thymine cristallisée (comme observé pour Thy-PPG-Thy⁹). On remarque également une augmentation légère (3%) mais régulière de la taille des lamelles entre 40 et 200°C ($d_{20^\circ\text{C}} = 18,4 \text{ \AA}$; $d_{200^\circ\text{C}} = 18,9 \text{ \AA}$). Cette faible dilatation des lamelles peut résulter de la fusion des chaînes alkyles. A 240°C, la structure lamellaire est perdue. Les thymines étant fondues à cette température, on peut en déduire que, comme pour la série PPG thymine, la cristallisation des thymines est responsable de l'organisation lamellaire du matériau. Il apparaît un pic large, centré sur $2,4 \text{ nm}^{-1}$, associé à un trou de corrélation. Ainsi, la distance typique entre les unités supramoléculaires Thy polaires séparées des chaînes alkyles fondues est de $26 \text{ \AA}$.¹³

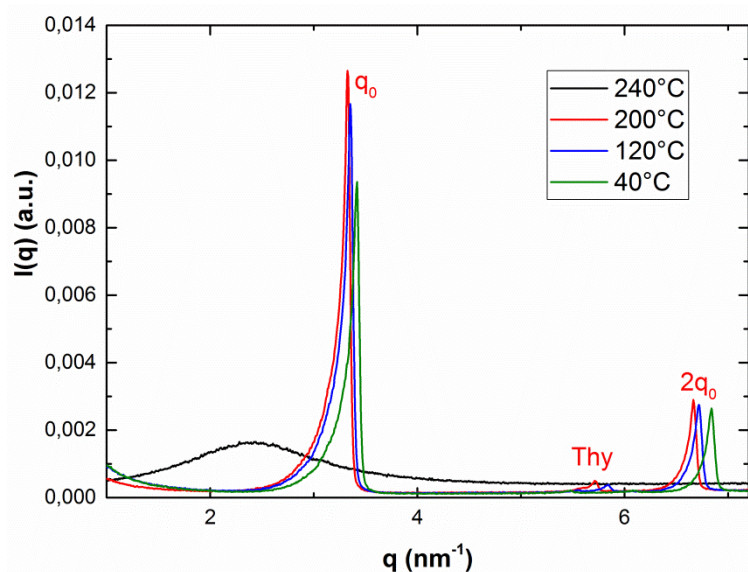


Figure 57. SAXS de C₁₂-Thy au chauffage à différentes températures.

L'estimation de la taille moléculaire d'une chaîne C₁₂ pourrait permettre de modéliser l'organisation des molécules au sein des lamelles. La taille d'une chaîne alkyle complètement étirée (conformation zig-zag plan) constituée de n_c carbones a été modélisée par Tandford par la formule suivante :¹⁴

$$l_{\text{ext}} = 1,265n_c + 1,5$$

Pour une chaîne C₁₂, la longueur étirée est de $16,7 \text{ \AA}$. En prenant pour la thymine une taille d'environ $5,5 \text{ \AA}$,¹⁵ on obtient pour C₁₂-Thy $22,2 \text{ \AA}$. Ainsi, l'écart interlamellaire déterminé expérimentalement est inférieur ($18,4 \text{ \AA}$), ce qui pourrait suggérer que les thymines sont orientées parallèlement aux interfaces Thy/C₁₂ comme mis en évidence pour C₁₀-Thy avec un lien uréthane (Figure 58). Cependant, lors de la cristallisation des thymines les chaînes C₁₂ sont fondues et ne sont donc pas en conformation zig-zag plan. Nous verrons dans la suite de ce chapitre un modèle pour rendre compte de la distance interlamellaire pour des oligomères fonctionnalisés thymine.

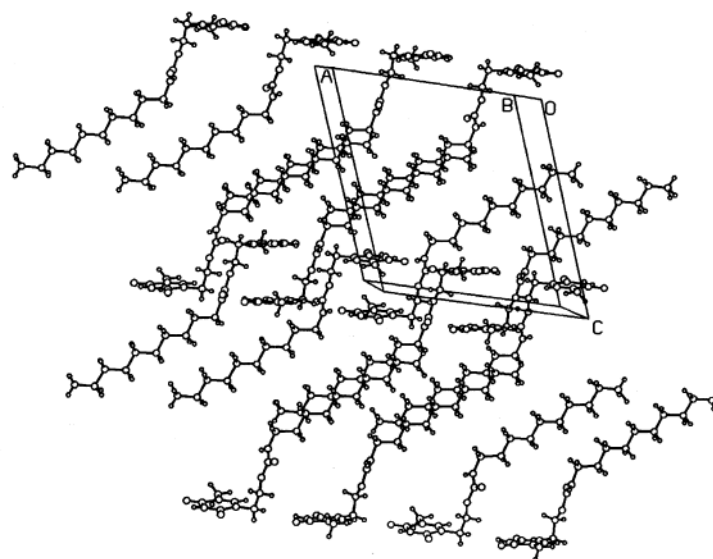


Figure 58. Structure cristalline de C₁₀-Thy avec un lien uréthane.¹²

En conclusion, C₁₂-Thy avec un lien amide est structuré en lamelles avec une alternance de feuillets de thymines cristallisées et de lamelles de chaîne C₁₂ cristallisées et interdigitées. Ce type de structure a déjà été observée pour des chaînes alkyles fonctionnalisées thymines avec un lien uréthane,¹² ester¹⁶ ou alkyle.¹⁷

On cherche maintenant à savoir si cette organisation évolue avec la taille de la chaîne alkyle, notamment pour des chaînes oligomères de PE d'au moins 80 carbones (masse moléculaire >1000 g/mol).

2. Polyéthylènes monofonctionnels thymine

L'analyse thermique de PE₁₇₀₀-Thy (fonctionnalité > 95%) est présentée en Figure 59. On observe une fusion à 183°C, température sensiblement plus élevée que celle de la fusion du polyéthylène (au maximum 141°C pour des chaînes de 100 kg/mol et plus¹⁸). Par ailleurs, la faible enthalpie associée (24 J/g) suggère également qu'il s'agit plutôt de la fusion des thymines, par analogie avec les PPG fonctionnalisés Thy.⁹ Plus vraisemblablement, la fusion du polyéthylène correspond à l'endotherme à 111°C (au second chauffage, 121°C au premier) qui présente une enthalpie assez élevée de 125 J/g.

La microscopie optique entre polariseurs et analyseurs croisés à différentes températures permet de confirmer cette hypothèse (Figure 60). A 200°C, aucune biréfringence n'est visible, indiquant que la totalité de l'échantillon est isotrope (état fondu). Au refroidissement, des croix de Malte apparaissent vers 170°C, caractéristiques de sphérolites cristallines, de tailles importantes (jusqu'à 300 µm de diamètre), alors que les sphérolites du PE-NH₂, qui n'apparaissent qu'en dessous de 120°C, ne font que quelques micromètres. La grande taille des sphérolites de PE-Thy indique une cristallisation lente et/ou un nombre faible de sites de nucléation. Il semble en effet logique que le nombre de site de nucléation des cristaux de thymines soit plus faible dans PE-Thy que le nombre de site de nucléation des cristaux de PE dans PE-NH₂ (fraction volumique en thymine estimée à 4,3 % pour PE₁₇₀₀-Thy).

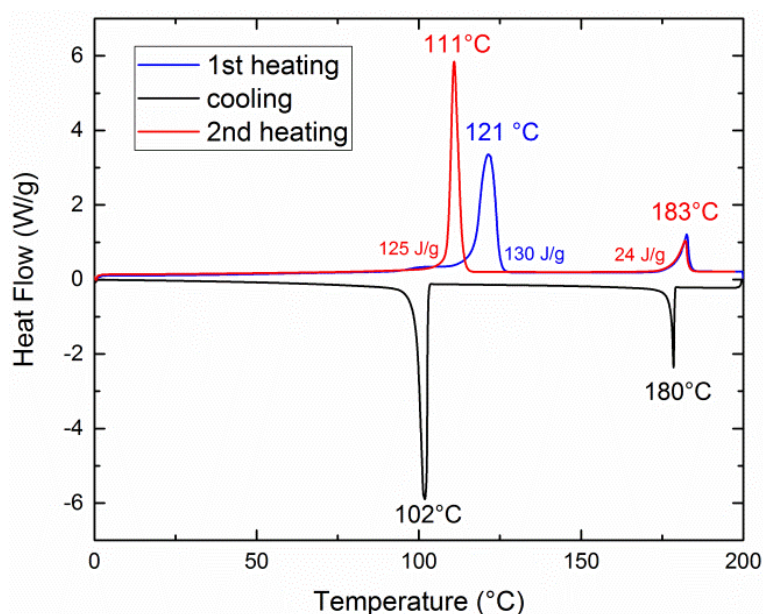


Figure 59. DSC de PE₁₇₀₀-Thy (exo down, vitesse 10°C/min).

En refroidissant PE-Thy, on observe un premier exotherme à 180°C qui correspond à la cristallisation des thymine puis un second à 102°C qui correspond à la cristallisation des chaînes PE. Ces cristallisations successives sont visibles sur les images de microscopie optique polarisée : on note une augmentation de la biréfringence entre 170°C (cristallisation des thymine) et 80°C (cristallisation du PE) (Figure 60).

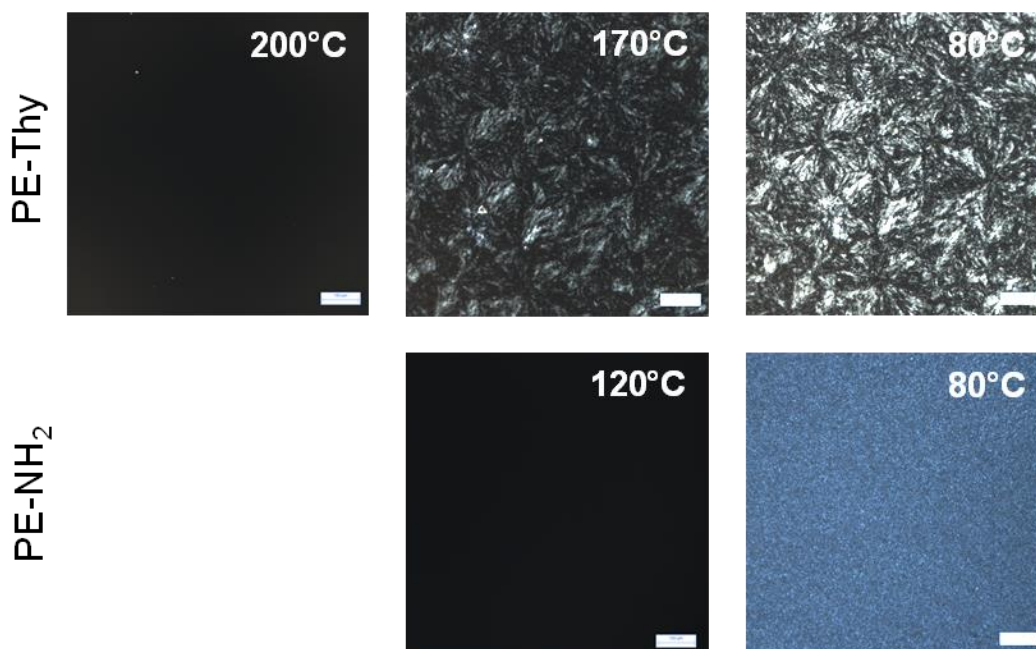


Figure 60. Images en microscopie optique polarisée de PE₁₇₀₀-Thy (haut) et PE₁₇₀₀-NH₂ (bas) à différentes températures obtenues lors du refroidissement de l'échantillon depuis 200°C à 10°C/min (échelle 100 µm).

On notera également que la température de fusion du PE passe de 121°C à 111°C entre le premier et le second chauffage, tout en conservant une même enthalpie (Figure 59). Cette

différence provient de l'histoire thermique de l'échantillon : au premier chauffage, il est issu de la précipitation de PE₁₇₀₀-Thy en fin de synthèse après refroidissement du milieu réactionnel, alors qu'au second chauffage, il est issu de la recristallisation depuis le fondu.

En comparaison, PE₁₇₀₀-NH₂ présente une température de fusion et de cristallisation du PE à 117°C et 108° respectivement (cf. annexe 2). La température de fusion est proche de la valeur estimée par Broadhurst pour un PE de 1700 g/mol (120°C).¹⁸ On observe également un petit endotherme à 113°C précédant la fusion, pouvant caractériser des phénomènes de fusion-recristallisation,¹⁹ la présence de deux populations de cristaux de tailles différentes ou une transition cristal/cristal comme la transition orthorhombique/hexagonale observée pour les paraffines.²⁰

Les taux de cristallinité du PE₁₇₀₀-NH₂ et du PE₁₇₀₀-Thy sont respectivement de 67% et 46% contre 82% pour un PE non fonctionnel de masse moléculaire voisine (détails des calculs en annexe 3). Ainsi, l'introduction d'une fonction terminale, même modeste comme NH₂, perturbe la cristallisation de la chaîne et encore plus significativement après greffage de la thymine. Cette altération montre que les chaînes ont plus de difficultés à s'organiser dans le fondu, ce qui pourrait s'expliquer par une restriction de mobilité due aux liaisons hydrogène entre fonctions terminales et/ou à leur ségrégation et/ou à leur cristallisation (avec les thymines).

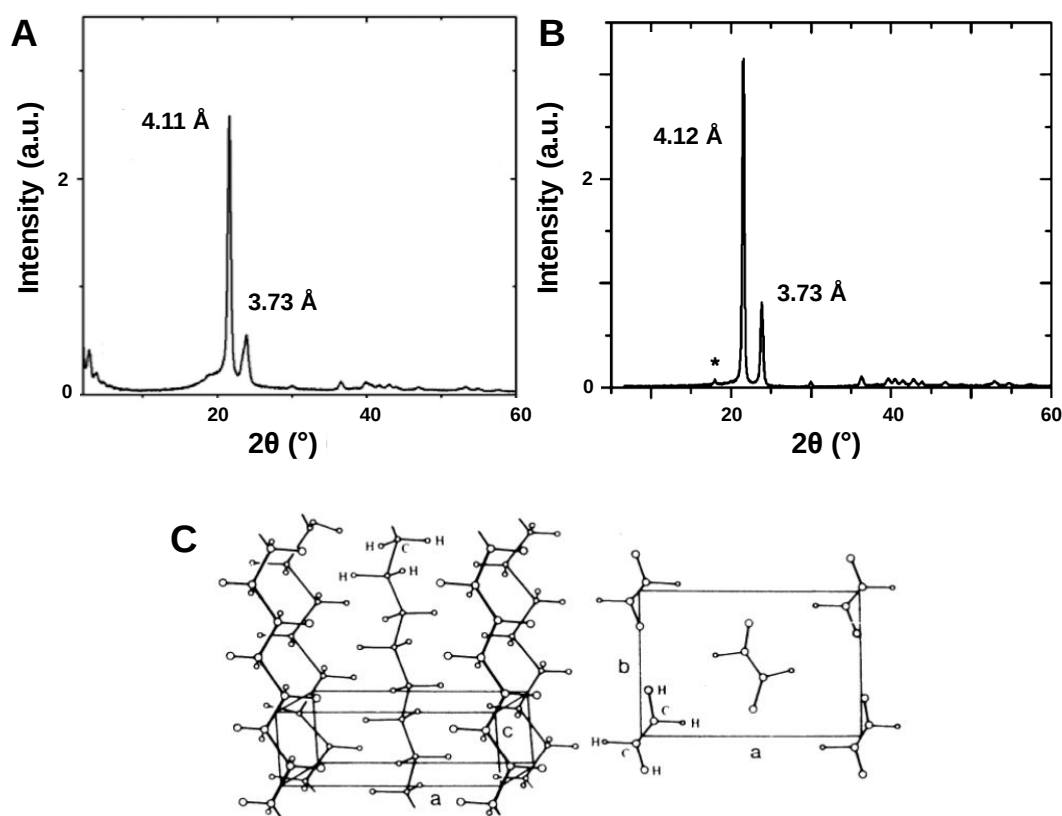


Figure 61. WAXS de (A) PE₁₇₀₀-Thy, (B) PE₁₇₀₀-NH₂ à 20°C et (C) maille cristalline du polyéthylène (l'axe c correspond à l'orientation des chaînes macromoléculaires).²¹

Pour mieux comprendre les résultats précédents, les structures cristallines de PE-NH₂ et PE-Thy ont été déterminées par diffraction de rayons X. Aux grands angles (WAXS), on observe

pour les deux composés deux pics de Bragg intenses à $2\theta = 21,5^\circ$ et $23,8^\circ$, associés aux distances de 4,12 et 3,73 Å respectivement (Figure 61). Ces distances correspondent aux réflexions (110) et (200) d'un réseau orthorhombique classique de PE ($a = 7,42$ Å, $b = 4,95$ Å, $c = 2,55$ Å).²¹ On peut donc en conclure que la présence d'unités supramoléculaires aux extrémités du PE ne modifie pas la maille cristalline orthorhombique du polyéthylène.

Pour PE₁₇₀₀-Thy, on observe des pics de diffraction à des angles inférieurs à 5° , suggérant une organisation à des distances de l'ordre de la dizaine de nanomètres (Figure 61A). L'analyse aux petits angles (SAXS) a donc été réalisée (Figure 62A). On constate que PE₁₇₀₀-Thy a une structure lamellaire caractérisée par des pics de diffraction à des vecteurs d'onde définis selon la suite suivante : $q_0, q_1 = 2q_0, q_2 = 3q_0, \dots, q_8 = 9q_0$. Le nombre très important d'ordres de diffraction visibles indique que l'organisation est très régulière et à très longue portée. A partir du vecteur d'onde q_0 , on déduit une distance interlamellaire de 102 Å à 120°C .

Au delà de 180°C , après la fusion des thymine, la morphologie lamellaire est perdue. Au refroidissement, elle réapparaît avec la même taille caractéristique dès que la thymine cristallise (vers 180°C). La structure lamellaire de PE₁₇₀₀-Thy est donc induite par la cristallisation des thymine, tout comme la série PPG-Thy. Comparativement, le PE₁₇₀₀-NH₂ n'est que très faiblement organisé, même si, juste avant la fusion du PE, on distingue deux épaulements pouvant correspondre à une structure lamellaire de taille caractéristique 117 Å à 100°C (Figure 62B). Cette augmentation de la régularité de la structuration juste avant la fusion des chaînes a déjà été mise en évidence dans la littérature.²² Elle résulte d'une plus grande mobilité des chaînes avant leur fusion complète.

Etonnamment, entre 40°C et 110°C (système tout cristallin), le premier pic q_0 est absent (Figure 62A). En effet, si on suppose que le pic observé à $1,35\text{ nm}^{-1}$ est le pic q_0 et que le second à $2,02\text{ nm}^{-1}$ est le pic q_1 alors le ratio q_1/q_0 vaut exactement 1,5. Cela montre qu'il manque en fait le pic principal q_0 situé à $q_0 = q_1/2 = 0,67\text{ nm}^{-1}$ (correspondant à une distance interlamellaire de 93 Å). L'absence du premier pic d'une structure lamellaire a déjà été reportée dans la littérature pour des copolymères triblocs.^{23,24} Dans ces systèmes, le premier pic disparaît pour une gamme de température (comme c'est le cas avec PE₁₇₀₀-Thy). L'explication proposée est qu'il peut exister, sur une certaine gamme de température, une configuration dans laquelle la densité électronique et la taille de chaque bloc soient telles que l'intensité diffractée est nulle pour q_0 .²³ Il s'agit donc d'une extinction fortuite et non d'un changement notable de l'organisation du matériau. On peut donc en déduire que la structure de PE-Thy reste lamellaire sur toute la gamme de température étudiée, avec une distance interlamellaire de 93 Å à 40°C .

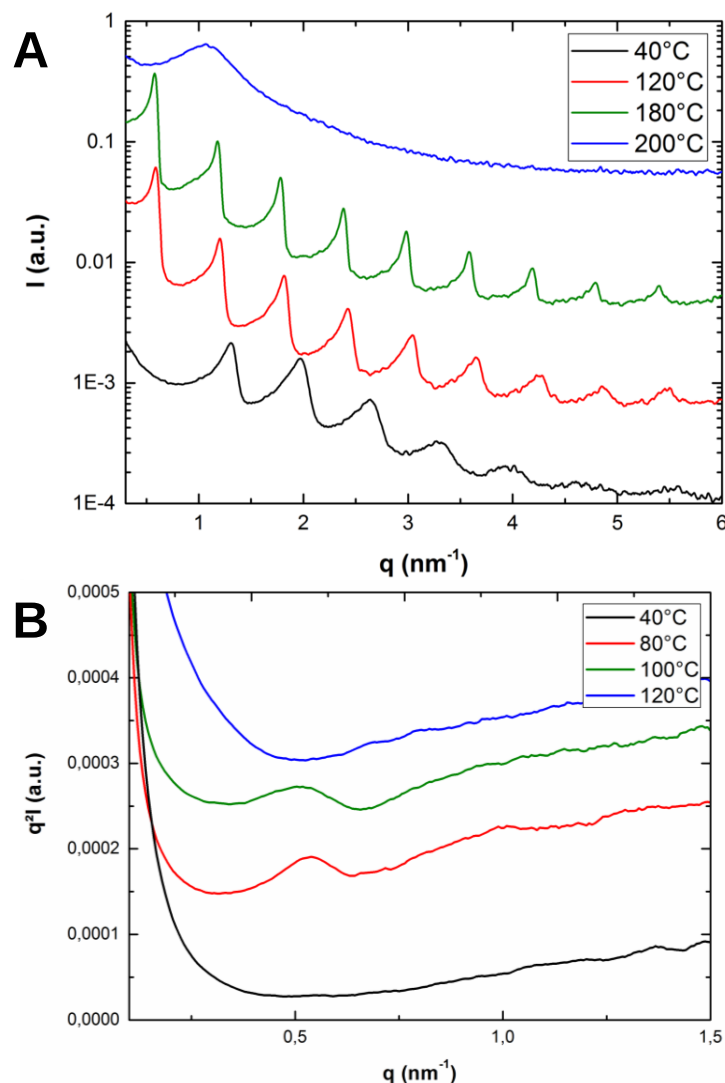


Figure 62. SAXS à différentes températures au chauffage de (A) PE₁₇₀₀-Thy et (B) PE₁₇₀₀-NH₂ (q^2I en fonction de q représenté pour mettre en évidence les pics de faibles intensités).

Enfin, on peut noter qu'au moment de la fusion des chaînes de PE, la distance interlamellaire augmente brusquement d'environ 10%, passant de 93 Å à 102 Å, ce qui doit résulter de la densité plus importante de la phase cristalline du PE par rapport à sa phase amorphe (1,00 contre 0,85²⁵). Ainsi, une même masse de polymère occupe un volume plus faible à l'état cristallin qu'à l'état amorphe. De la même façon, la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg est plus faible après la fusion du PE (au-delà de 120°C), traduisant une distribution plus étroite des distances interlamellaires. Ce résultat pourrait s'expliquer par une meilleure régularité de l'empilement des lamelles, facilité par une plus grande mobilité des chaînes PE en fondu.

On constate sur la Figure 62A en fondu (à 200°C), l'apparition d'un pic élargi vers 1 nm^{-1} correspondant à un trou de corrélation traditionnellement observé pour les copolymères à blocs.¹³ Ce pic reflète la distance typique (63 Å) entre les unités supramoléculaires Thy polaires fortement diffusantes séparées par les chaînes PE amorphes.

On a également cherché à estimer l'épaisseur des lamelles de thymines cristallisées en utilisant le modèle mathématique du spectre diffracté d'une structure lamellaire. Ce modèle permet de calculer le facteur de structure $S(q)$ et le facteur de forme $P(q)$ dont le produit permet de déduire l'intensité diffusée (annexe 5).²⁶ Les paramètres définissant la structure lamellaire sont la distance interlamellaire L et son écart type σ_D , l'épaisseur d'une lamelle cristalline l_c et son écart type σ_c . La variation du paramètre σ_c ne jouant pas significativement sur l'intensité diffractée, ce dernier a été fixé à 0,1 nm (annexe 5). La Figure 63A présente les facteurs de forme obtenus pour des épaisseurs variables de lamelles cristallines l_c . On note que ce paramètre change drastiquement l'allure de $P(q)$: le facteur de forme s'annule pour des vecteurs d'onde q d'autant plus faibles que l_c est élevé. De même, le facteur de structure $S(q)$ pour $L = 10,0$ nm (distance interlamellaire mesurée en SAXS) tends d'autant plus vite vers 1 que son écart-type σ_D est important (Figure 63B). Ainsi, le nombre de réflexions observées est d'autant plus grand que la distribution de distances interlamellaires est étroite dans l'échantillon et que l'épaisseur des lamelles de thymines est faible.

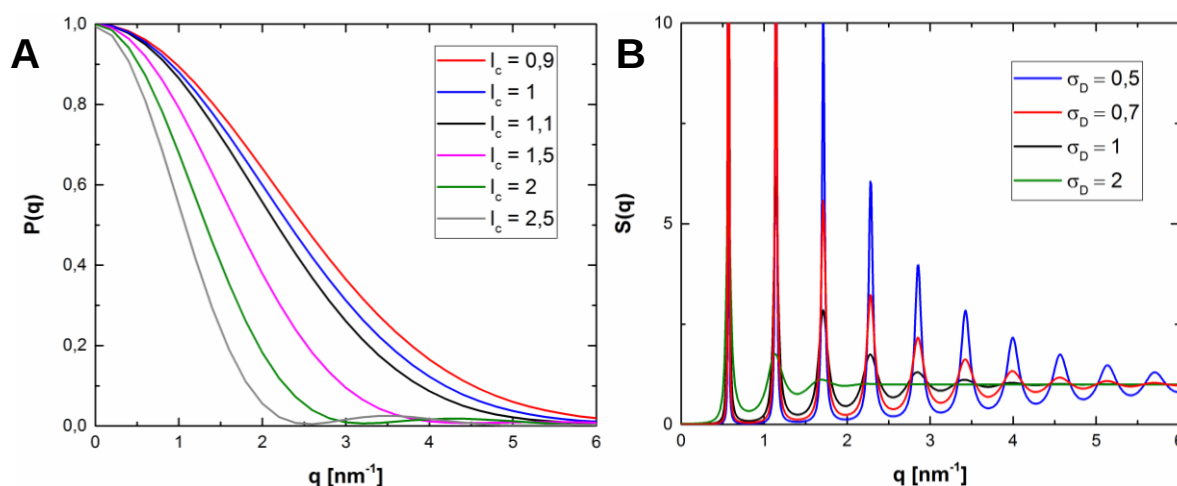


Figure 63. Evolution (A) du facteur de forme P pour différentes valeurs de l_c (avec $\sigma_c = 0,1$ nm) et (B) du facteur de structure S pour différentes valeurs de σ_D (avec $L = 10,0$ nm).

En ajustant les deux principaux paramètres du modèle, $l_c = 0,9$ nm et $\sigma_D = 0,35$ nm, on obtient une bonne approximation des pics de Bragg expérimentaux pour la distance interlamellaire $L = 10,0$ nm (σ_c fixé à 0,1 nm) (Figure 64). Enfin, l'épaisseur des lamelles de thymines ajustée dans ce modèle à 9 Å est proche de la dimension de deux thymines liées par des liaisons hydrogène minimisée par MM2 qui est de 11 Å.¹⁵

Pour comprendre la forte intensité des pics diffractés en SAXS, on a déterminé la densité électronique de PE₁₇₀₀-Thy dans une lamelle. En effet, le contraste en SAXS est directement lié aux différences de densités électroniques dans l'échantillon. Le volume molaire de la thymine et du lien amide étant estimé à 111,5 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ²⁵ et le nombre d'électrons de ce groupement étant de 95, sa densité électronique est de 0,51 $\text{e}/\text{\AA}^3$. Concernant la chaîne de PE, compte tenu de son taux de cristallinité (46%) et des volumes molaires de l'unité monomère $\text{CH}_2\text{-CH}_2$ cristalline et amorphe (respectivement 33 et 28 $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ²⁷), sa densité électronique est estimée à 0,31 $\text{e}/\text{\AA}^3$. La Figure 65A présente le profil de densité électronique selon un axe x perpendiculaire aux lamelles.

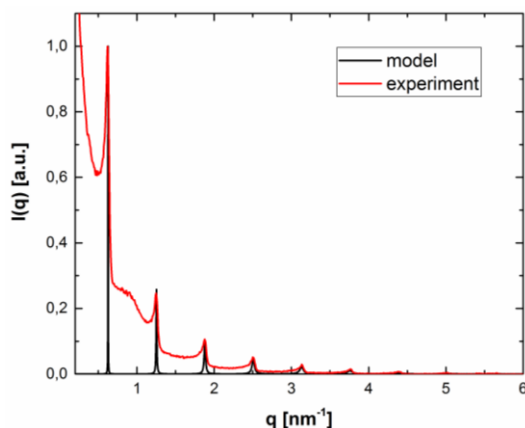


Figure 64. Modélisation du signal SAXS de PE₁₇₀₀-Thy à 180°C avec $l_c = 0,9$ nm, $\sigma_D = 0,35$ nm $L = 10,0$ nm et $\sigma_c = 0,1$ nm.

La différence de densité électronique entre les phases 1 et 2 d'un échantillon est directement proportionnelle à l'intensité diffractée selon la formule :²⁸

$$I \propto (\rho_1 - \rho_2)^2$$

On peut en conclure que la forte différence de densité électronique entre les thymine polaires et les chaînes de PE apolaires est à l'origine du signal SAXS intense. Pour vérifier la validité du profil de densité électronique calculé ci-dessus, on le compare à celui extrait du spectre de diffraction SAXS expérimental, ce calcul étant rendu possible par le nombre important d'ordres diffractés (Figure 62A). La densité électronique dépend alors de l'intensité de chacun des ordres de diffraction I_n selon la formule²⁹ :

$$\rho(x) \propto \sum_n (-1)^{\alpha_n} \sqrt{I_n} \cos\left(\frac{2\pi nx}{L}\right)$$

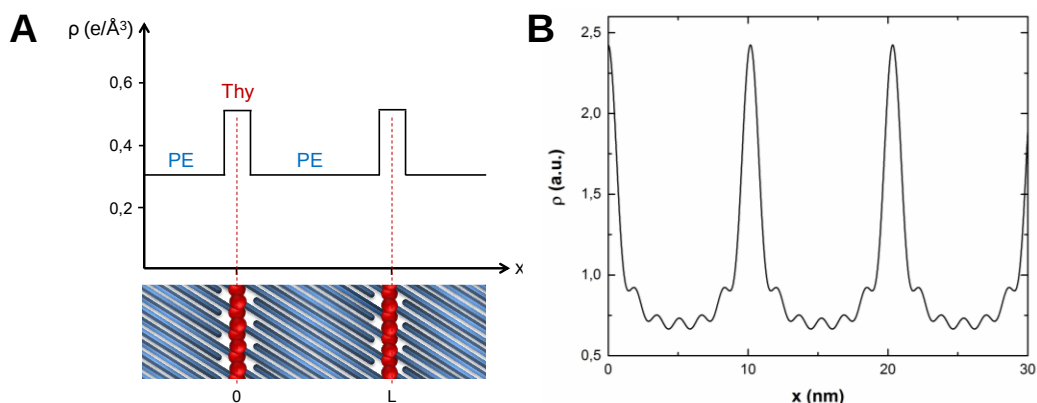


Figure 65. Profil de densité électronique de PE₁₇₀₀-Thy à température ambiante (A) théorique et (B) calculé à partir du spectre diffracté expérimental.

avec L la distance interlamellaire déterminée en SAXS et α_n un coefficient valant 0 ou 1 représentant les phases relatives des ordres de diffraction. L'épaisseur d'une lamelle cristalline étant faible devant la distance interlamellaire, on peut supposer que les premiers ordres de diffraction sont de même signe.³⁰ Dans ces conditions, on obtient le profil de densité

électronique (Figure 65B), en accord avec le profil théorique (Figure 65A). Le modèle pourrait être amélioré en distinguant les chaînes de PE amorphes près des lamelles cristallines de thymine des chaînes cristallines du reste de la lamelle.

Relation nanostructure-propriétés thermiques

Lorsque le PE₁₇₀₀-Thy est recristallisé depuis son fondu, nous avons montré qu'il est organisé en alternant lamelles de thymine cristallisées et couches de PE cristallisés. La diminution de la température de fusion des chaînes PE par rapport à l'échantillon obtenu par précipitation s'explique par leur confinement à une dimension par les lamelles de thymine. Ce phénomène a déjà été reporté dans la littérature : le confinement de chaînes polymères dans des domaines nanométriques induit leur cristallisation à des températures plus faibles.³¹ La cristallinité du PE étant également altérée (46%), on peut supposer qu'au voisinage des lamelles de thymine, les chaînes PE sont trop peu mobiles pour s'arranger dans leur maille orthorhombique, ce qui empêche leur cristallisation. Il y aurait donc une nucléation homogène des chaînes PE et non une nucléation aux interfaces comme observé pour d'autres systèmes.³¹

Pour confirmer l'effet de confinement des chaînes PE, on s'intéresse à un échantillon PE₁₅₀₀-Thy ayant une fonctionnalité de seulement 80%. L'analyse thermique de cet échantillon révèle une fusion/cristallisation à 174°C/167°C attribuées aux lamelles de thymine (annexe 2). Pour les chaînes PE, on observe une fusion bimodale à 110°C et 118°C. La température de fusion de 118°C est compatible avec la prédiction de Broadhurst pour une chaîne PE de 1500 g/mol, elle correspondrait donc à la fusion de chaînes PE non fonctionnalisées et non confinées (20 % environ). L'endotherme à 110°C serait alors associé à la fusion des chaînes PE fonctionnalisées Thy et confinées entre les lamelles cristallines de thymine. De ce résultat, nous pouvons en déduire que la précipitation du PE₁₇₀₀-Thy ne permet pas aux thymine de cristalliser en lamelles avant la cristallisation des chaînes PE : celles-ci ne sont donc pas confinées, expliquant leur fusion à 121°C.

L'organisation de l'échantillon PE₁₇₀₀-Thy précipité ne peut pas être caractérisée par SAXS, la préparation du capillaire nécessitant de fondre l'échantillon. On peut supposer néanmoins que l'échantillon précipité a une structure de type micellaire avec un agrégat de thymine cristallisées au centre et en périphérie des chaînes de PE cristallisées. En effet, la précipitation de PE₁₇₀₀-Thy se produit en fin de réaction dans le toluène, bon solvant des chaînes PE mais mauvais solvant des fonctions polaires Thy. Ainsi, par analogie avec le comportement de PPG fonctionnalisés thymine dans le toluène,³² on peut penser que la structure micellaire formée en solution est préservée lors du refroidissement et du séchage à 80°C, température inférieure à la fusion des thymine. Sur la Figure 66 est récapitulée l'organisation de PE-Thy en fondu, après précipitation et cristallisation depuis le fondu.

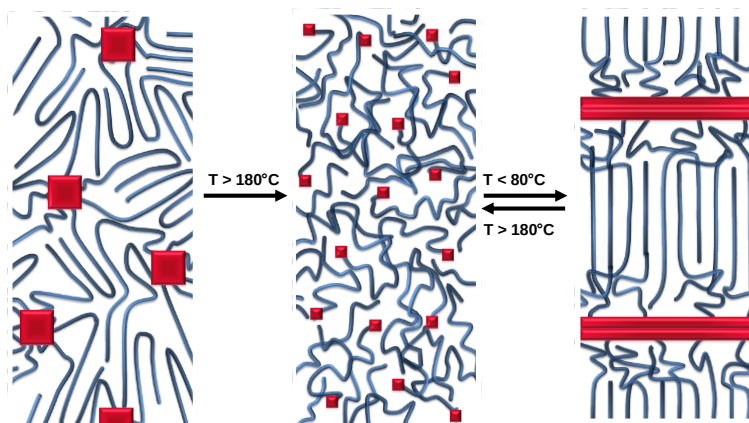


Figure 66. Schéma présentant la structure de PE-Thy après précipitation (à gauche), en fondu à 180°C (au milieu) et après cristallisation du fondu (à droite).

3. Polyéthylènes difonctionnels thymine

Dans cette partie, on étudie un polyéthylène téléchélique thymine (fonctionnalisé à 85%, ^1H RMN en annexe 2), son organisation mésoscopique et les conséquences qui en découlent pour la chaîne PE. Comme pour le dérivé monofonctionnel, les résultats sont comparés à ceux du polyéthylène parent $\text{H}_2\text{N-PE-NH}_2$.

L'analyse thermique des deux polymères est présentée Figure 67. Pour $\text{H}_2\text{N-PE}_{1200}\text{-NH}_2$, on observe un endotherme à 108°C et un exotherme à 101°C correspondant respectivement à la fusion et à la cristallisation du PE. Le taux de cristallinité est estimé à 67%, similaire à celui d'un PE non fonctionnel de même masse (71%) (annexe 2).

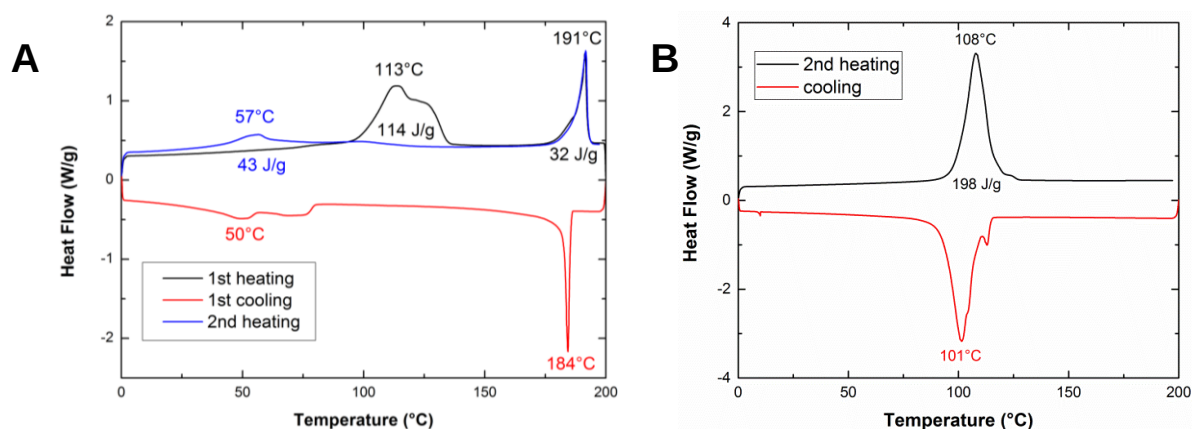


Figure 67. DSC de Thy-PE₁₂₀₀-Thy (A) et H₂N-PE₁₂₀₀-NH₂ (B) (exo down, 10°C/min).

Pour Thy-PE₁₂₀₀-Thy, un endotherme à 191°C et un exotherme à 184°C sont obtenus, qui par analogie avec PE₁₇₀₀-Thy correspondent respectivement à la fusion et la cristallisation des thymines. La microscopie optique polarisée permet de confirmer ce résultat, des sphérolites de très grande taille (certaines supérieures à 1 mm) apparaissant dès 180°C au refroidissement (Figure 68). Comme pour les dérivés monofonctionnels, le composé parent $\text{H}_2\text{N-PE-NH}_2$ ne

présente que des sphérolites de très petite taille (quelques micromètres), confirmant une très lente cristallisation des thymine comparée à celle du PE.

Comme pour le composé monofonctionnel PE₁₇₀₀-Thy (Figure 60), mais de façon encore plus marquée, on observe pour Thy-PE₁₂₀₀-Thy un comportement différent entre les deux premiers cycles de chauffage (Figure 67A). Ainsi, au premier chauffage, on obtient un endotherme large à 113°C associé à la fusion des chaînes PE, d'enthalpie 114 J/g, équivalant à un taux de cristallinité de 50%. Au refroidissement, la cristallisation des chaînes PE est très ralentie et s'étale de 75°C à 10°C, avec une enthalpie très faible de 43 J/g. Au second chauffage, la fusion des chaînes PE s'étale entre 30 et 70°C avec un taux de cristallinité de seulement 19%. Les cycles de température suivants montrent que le taux de cristallinité reste ensuite constant à 19%. La différence de comportement entre les premier et second chauffages est ici encore expliquée par le fait que l'échantillon précipité a une structure différente de l'échantillon recristallisé depuis le fondu du fait d'une histoire thermique différente. Cette faible cristallinité du PE est également confirmée en microscopie optique polarisée (Figure 68) : entre 180°C (cristallisation des thymine) et 20°C (PE cristallisé), on n'observe aucune évolution de la biréfringence, alors qu'elle augmentait pour PE₁₇₀₀-Thy (Figure 60).

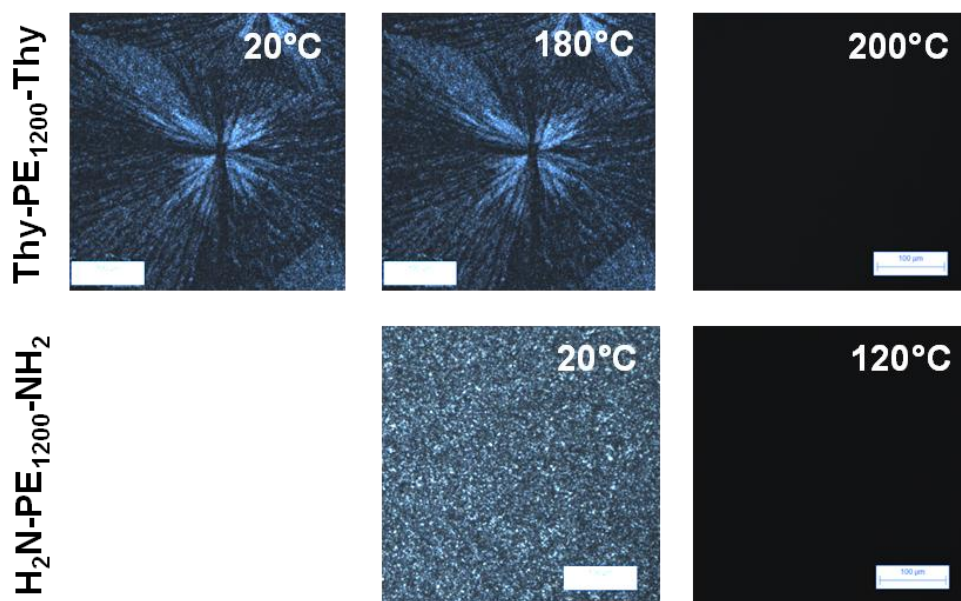


Figure 68. Images en microscopie optique polarisée de Thy-PE₁₂₀₀-Thy (haut) et H₂N-PE₁₂₀₀-NH₂ (bas) à différentes températures au refroidissement de l'échantillon depuis 200°C à 10°C/min (échelle 100 µm).

Pour mieux comprendre l'altération des propriétés thermiques des chaînes PE du Thy-PE₁₂₀₀-Thy, on étudie son organisation en SAXS (Figure 69A). On observe une structure lamellaire dont la taille caractéristique vaut 51 Å à 40°C et augmente légèrement à 57 Å après la fusion du PE à 100°C. Comme pour PE₁₇₀₀-Thy, l'augmentation de la distance interlamellaire est due à la densité plus importante de la phase cristalline du PE par rapport à celle de la phase amorphe. On note également que la distance interlamellaire de Thy-PE₁₂₀₀-Thy est moitié de celle de PE₁₇₀₀-Thy, ce qui permet d'expliquer le très faible taux de cristallinité du PE difonctionnel. En effet, pour PE₁₇₀₀-Thy, les chaînes polyéthylène ne peuvent pas cristalliser à l'interface des

lamelles de Thy. Pour Thy-PE₁₂₀₀-Thy, la mobilité des chaînes est réduite à ses deux extrémités puisque celles-ci sont ancrées aux lamelles de Thy cristallines.

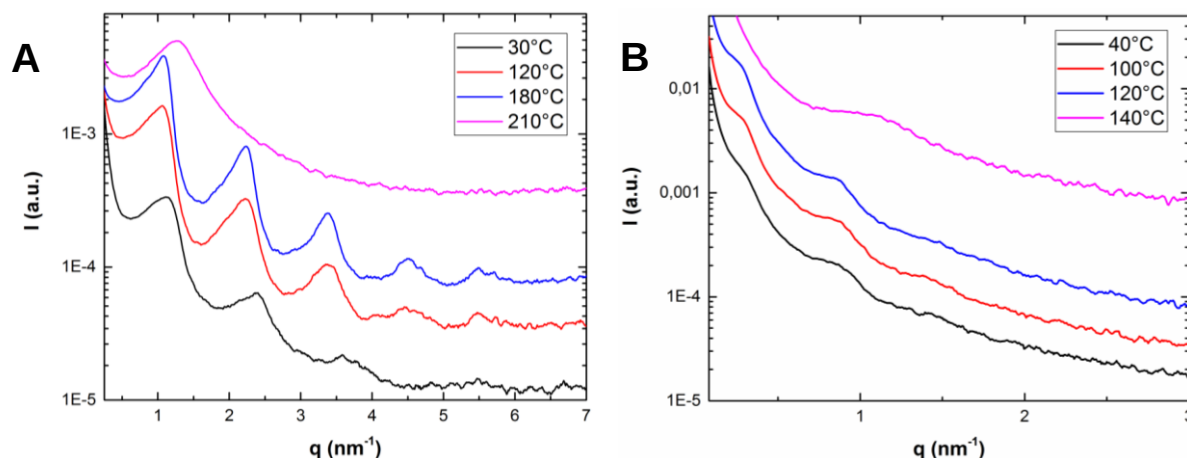


Figure 69. SAXS Thy-PE₁₂₀₀-Thy (A) et H₂N-PE₁₂₀₀-NH₂ (B) au chauffage.

En comparaison, le polymère parent H₂N-PE₁₂₀₀-NH₂ présente une structure lamellaire peu régulière de taille caractéristique 84 Å (2 réflexions de faible intensité, Figure 69B). On remarque que cette organisation est plus marquée à 120°C juste avant la fusion du PE. Il peut s'agir d'une conséquence de la plus grande la mobilité des chaînes juste avant leur fusion (fusion graduelle caractéristique d'une augmentation des conformations gauche dans les chaînes³³). Ainsi, une petite fonction polaire, même capable de former des liaisons hydrogène, n'est pas suffisante pour induire une organisation lamellaire régulière et à longue portée.

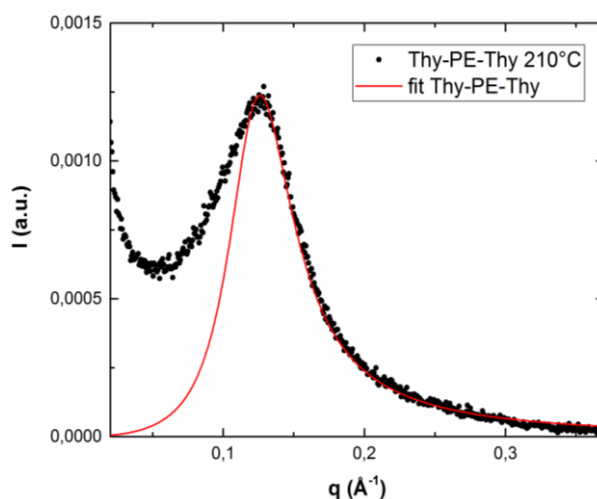


Figure 70. Modélisation du trou de corrélation de Thy-PE₁₂₀₀-Thy à 210°C ($f_{\text{Thy}} = 0,045$, $N = 43$, paramètres ajustés : $R_g = 21,6$ Å et $\chi_{\text{PE/Thy}} = 7,2$).

La modélisation du trou de corrélation observé en fondu à 210°C peut être faite en utilisant le modèle correspondant à des copolymères à blocs (annexe 4, Figure 70).¹³ On obtient un rayon de giration de 21,6 Å et un paramètre d'interaction de Flory entre les blocs $\chi_{\text{PE/Thy}} = 7,2$, valeur comparable à celle calculée à partir des paramètres de Fedor (8,5).¹⁵ Ce résultat traduit la forte

incompatibilité, même à haute température, entre les fonctions thymines polaires et les chaînes de polyéthylènes apolaires.

D'après les résultats de DSC, la structure lamellaire ne se forme pas lors de la précipitation en fin de réaction, la température de fusion (113°C) et le taux de cristallinité (50%) indiquant que les chaînes PE ne sont pas confinées. La structure micellaire de type cœur (Thy) / écorce (PE) probablement formée en solution dans le toluène est conservée après séchage. Ce n'est qu'après fusion des thymines que le matériau atteint son organisation d'équilibre (lamellaire).

Le profil de densité électronique de Thy-PE₁₂₀₀-Thy calculé à partir de l'intensité diffractée correspond bien au modèle théorique déterminé à partir des densités du PE et de la thymine avec un lien amide (Figure 71). Ce profil de densité électronique est similaire à celui de PE₁₇₀₀-Thy (Figure 65) même si la cristallinité du PE est très faible.

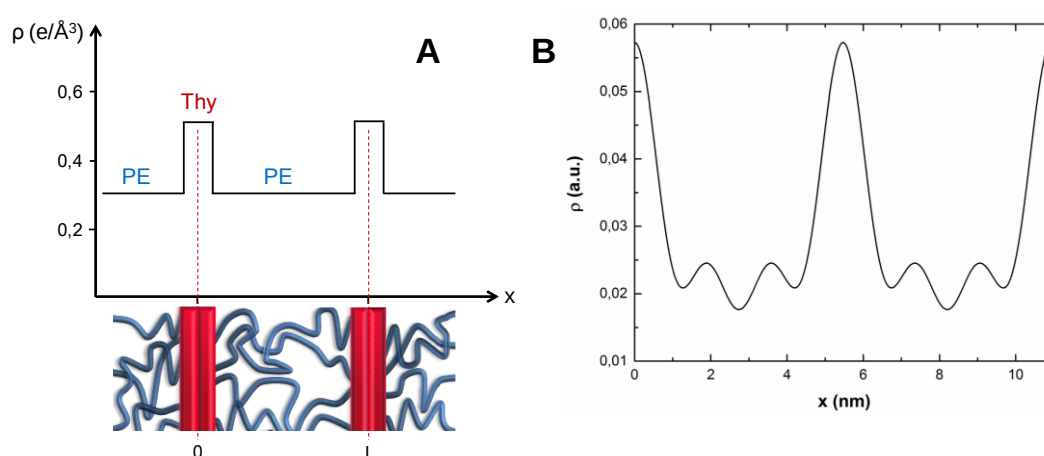


Figure 71. Profil de densité électronique de Thy-PE₁₂₀₀-Thy à température ambiante (A) théorique et (B) calculé à partir du spectre diffracté expérimental.

En conclusion, Thy-PE₁₂₀₀-Thy présente également une morphologie lamellaire, très régulière et à longue distance (Figure 72). Le confinement des chaînes PE à chaque extrémité par les lamelles cristallines de thymine est tel que la température de cristallisation et le taux de cristallinité du PE chutent de façon spectaculaire.

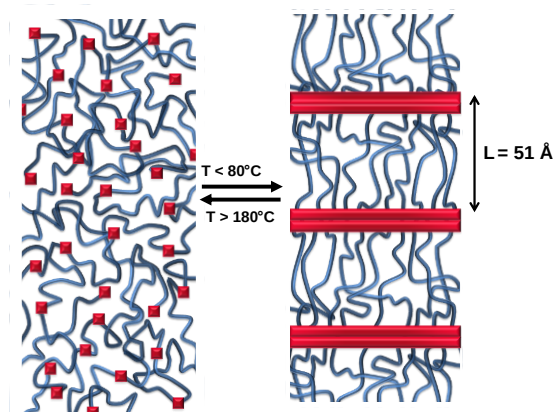


Figure 72. Schéma de la structure lamellaire supramoléculaire de Thy-PE₁₂₀₀-Thy en fondu et à température ambiante.

4. Distance interlamellaire contrôlée par la fraction volumique en Thy

Quand la structure lamellaire est formée (à 180°C en refroidissant), les chaînes de PE sont fondues. Ainsi, la comparaison de la distance interlamellaire avec la taille d'une chaîne de PE étirée n'a pas de sens. La cristallisation des thymine étant à l'origine de l'organisation mésoscopique, il est raisonnable de penser que c'est leur fraction volumique qui peut en contrôler la distance interlamellaire L . Dans le modèle suivant, deux hypothèses sont faites : (i) toutes les thymine cristallisent et (ii) l'épaisseur des plans cristallins de thymine est constante et vaut d_{Thy} . On exprime la fraction volumique de thymine f_{Thy} en fonction du volume de la thymine V_{Thy} et le volume total V_{Tot} selon :

$$f_{Thy} = \frac{V_{Thy}}{V_{Tot}}$$

On a alors :

$$V_{Tot} = \frac{V_{Thy}}{f_{Thy}}$$

Or, les lamelles sont isotropes dans les deux directions y et z de leur plan donc on peut simplifier l'expression précédente en :

$$L = \frac{d_{Thy}}{f_{Thy}}$$

On a reporté sur la Figure 73 les distances interlamellaires des PE mono et bifonctionnels thymine et des alkyl-thymine (C_{12} -Thy et C_{18} -Thy). Le modèle précédent est en bonne adéquation avec les données expérimentales pour une épaisseur de lamelles de thymine d_{Thy} de 7 Å (proche des 9 Å modélisés pour PE_{1700} -Thy, Figure 64). Cette valeur, plus faible que les 11 Å estimés pour la longueur de deux thymine associées par liaisons hydrogène, suggère que les thymine sont inclinées par rapport aux chaînes, comme il a été mis en évidence pour les alkyl-thymine (Figure 58).

Pour aller plus loin, le modèle est également valide pour les dérivés PPG et PDMS mono et bifonctionnels thymine étudiés au chapitre précédent : tous les points suivent la même courbe maitresse. Il apparaît que quelle que soit la chaîne amorphe (ou fondue), la distance interlamellaire de la morphologie dépend principalement de la fraction volumique en thymine. Ainsi, une chaîne difonctionnelle de masse moléculaire M présentera la même distance interlamellaire qu'une chaîne monofonctionnelle de masse moléculaire $2M$. Enfin, le modèle confirme la conclusion établie au chapitre précédent : en deçà d'une certaine fraction volumique de thymine (environ 5 vol%), c'est-à-dire au delà d'une certaine longueur de chaîne polymère, la distance interlamellaire diverge indiquant que la morphologie lamellaire est peu à peu perdue.

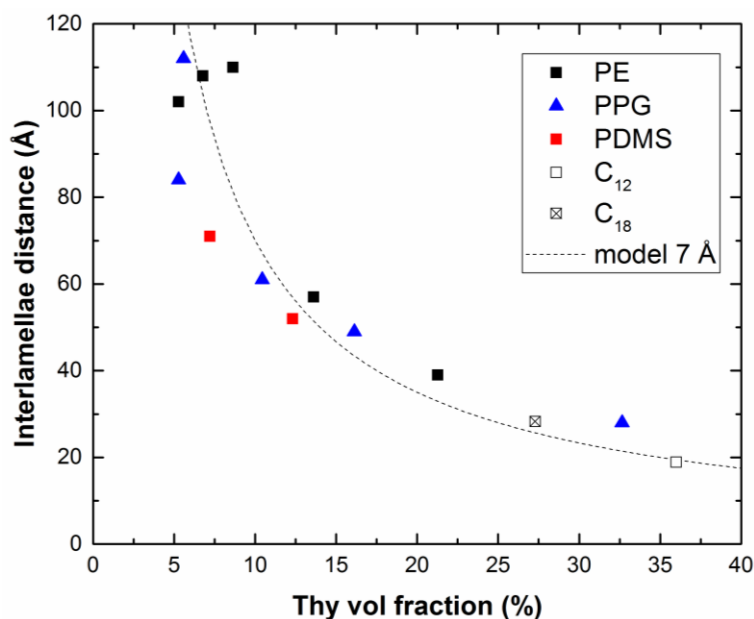


Figure 73. Evolution de la distance interlamellaire en fonction de la fraction volumique de thymine pour des chaînes PE, PPG et PDMS mono et bifonctionnelles. Les points correspondant au C₁₂-Thy et C₁₈-Thy ont aussi été ajoutés. Le modèle proposé en fixant l'épaisseur des lamelles de Thy à 7 Å est tracé en pointillés.

III. Organisation induite par la cristallisation de la chaîne

Pour la série des PPG fonctionnalisés DAT, l'unité supramoléculaire étant non cristallisable, aucune organisation mésoscopique n'est observée et seul un trou de corrélation est visible en SAXS.¹⁰ Jusqu'à présent, nous n'avons décrit que des systèmes organisés par la cristallisation de la thymine. On peut donc s'interroger sur l'éventuelle existence d'une organisation supramoléculaire sans la cristallisation de l'unité supramoléculaire. Pour cela, on étudie une chaîne de polyéthylène fonctionnalisée DAT, la chaîne PE étant cristalline contrairement au PPG totalement amorphe.

1. Modèle du dodécyl-DAT

Afin de mieux appréhender le comportement d'un PE supramoléculaire porteur d'une fonction terminale DAT, nous avons synthétisé une dodécyl-DAT en utilisant la dodécylamine (annexe 2).

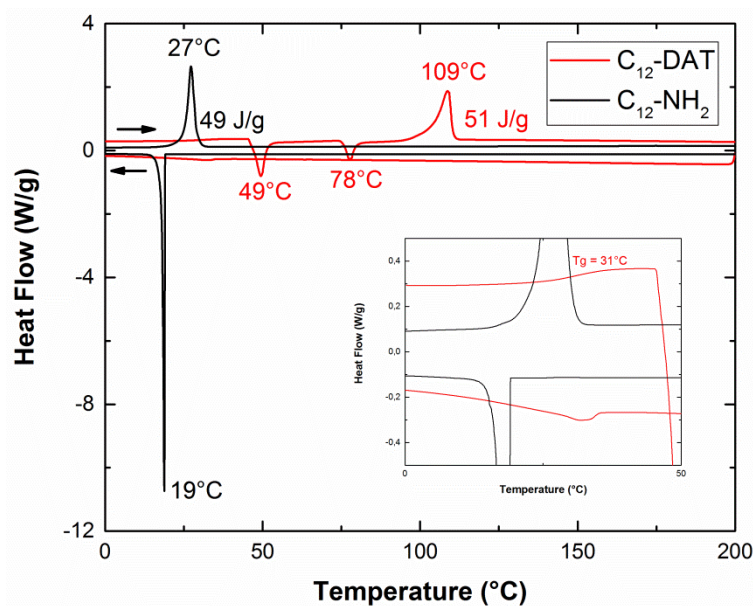


Figure 74. DSC de C₁₂-DAT et de C₁₂-NH₂ (exo down, 10°C/min).

En DSC, un seul endotherme correspondant à la fusion des chaînes C₁₂ à 109°C apparaît (Figure 74). Comme avec C₁₂-Thy, l'augmentation conséquente de cette température de fusion par rapport au composé parent C₁₂-NH₂ (+82°C) trouve son origine dans l'effet *template* des DAT. Les unités DAT permettent une organisation favorable des chaînes qui conduit à une structure cristalline très stable. Au refroidissement, on constate que la cinétique de cristallisation des chaînes est si lente, que ce n'est qu'au chauffage qu'on l'observe à 49°C et 78°C (cristallisations froides). Pour l'expliquer, on suppose que la mobilité des chaînes alkyles est fortement réduite par les interactions DAT/DAT qui ne cristallisent pas mais peuvent former des verres.^{34,35} L'observation d'un saut de capacité calorifique vers 30°C, traditionnellement associé à une transition vitreuse, semble confirmer cette hypothèse.

En microscopie optique polarisée, on observe que C₁₂-DAT est isotrope au-delà de 110°C (annexe 2). Au refroidissement, des sphérolites apparaissent de taille significativement plus petite que celles de C₁₂-NH₂ (micro et millimétriques respectivement), ce qui suggère une organisation différente à l'échelle nanométrique.

Pour le confirmer, on réalise une analyse en température de l'échantillon C₁₂-DAT en SAXS (Figure 75). A 40°C, on observe une organisation lamellaire de taille caractéristique 23 Å ($q_0 = 2,7$ et $q_1 = 5,4 \text{ nm}^{-1}$). L'unité supramoléculaire DAT étant non cristalline, c'est probablement les chaînes alkyles cristallisées qui fixent l'organisation. A 40°C, on observe également un pic large à $1,5 \text{ nm}^{-1}$ correspondant aux chaînes alkyles amorphes (les cristallisations froides n'ont pas encore eu lieu). A partir de 80°C, la structure lamellaire de taille 23 Å disparaît au profit d'une nouvelle organisation lamellaire de taille caractéristique 32 Å (mise en évidence par 3 ordres de diffraction q_0 , $2q_0$ et $3q_0$). Le pic vers $1,5 \text{ nm}^{-1}$ a presque disparu confirmant les cristallisations froides des chaînes alkyles (49 et 78°C). Enfin, au-delà 120°C, la structure lamellaire est perdue avec la fusion des chaînes alkyles, et un trou de corrélation centré sur $2,1 \text{ nm}^{-1}$ (30 Å) apparaît.

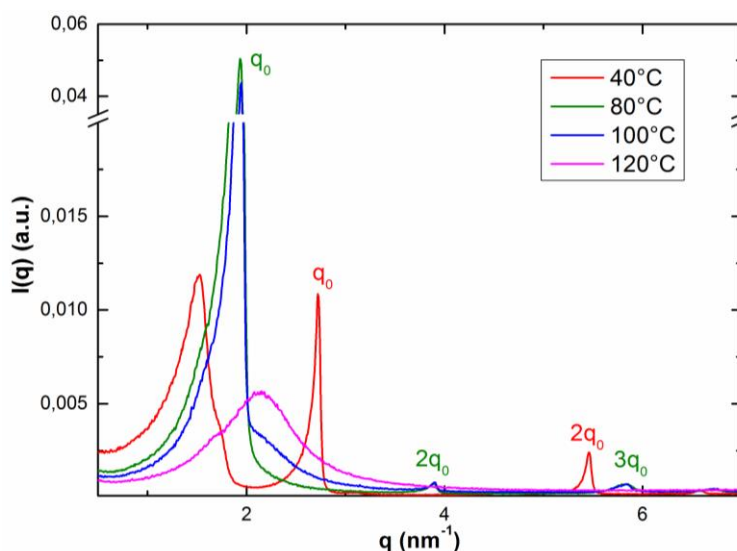


Figure 75. SAXS de C₁₂-DAT à différentes températures au chauffage.

Au refroidissement, la structure lamellaire de taille 32 Å réapparaît vers 80°C mais le pic des chaînes amorphes est très important, même à 40°C, indiquant que les chaînes C₁₂ n'ont pas encore cristallisé.

La longueur moléculaire de C₁₂-DAT, avec une chaîne alkyle totalement étirée (zig-zag plan), peut être estimée à 22,2 Å (avec un calcul identique à C₁₂-Thy). On peut en déduire qu'à 80°C, il se produit vraisemblablement une transition entre une structure lamellaire monocouche (chaînes interdigitées) et une structure bicouche partiellement interdigitée. Il semble cependant que la morphologie d'équilibre soit plutôt la morphologie bicouche puisqu'en cas de refroidissement suffisamment lent, une bicouche devrait être observée à température ambiante.

On cherche maintenant à savoir si cette organisation évolue avec la taille de la chaîne alkyle, notamment pour des chaînes oligomères de PE d'au moins 80 carbones (masse moléculaire >1000 g/mol).

2. Polyéthylènes monofonctionnels DAT

L'étude de PE₁₇₀₀-DAT fonctionnalisé à plus de 95% (¹H RMN annexe 2) a été réalisée.

Son analyse thermique révèle un seul endotherme à 119°C et un seul exotherme à 115°C (Figure 76A). Ces transitions sont associées respectivement à la fusion et à la cristallisation des chaînes PE. La cristallinité du PE est de 59%, ce qui est assez proche de celle de son parent PE₁₇₀₀-NH₂ (67%). Ainsi, une unité supramoléculaire non cristallisable ne perturbe que peu la cristallisation du PE. En microscopie optique polarisée, aucune biréfringence n'est observée à 120°C lorsque les chaînes PE sont fondues (Figure 76C), ce qui confirme que l'unité supramoléculaire DAT ne cristallise pas. Après cristallisation du PE, la taille des sphérolites est identique pour le PE₁₇₀₀-DAT et son parent PE₁₇₀₀-NH₂, indiquant que les phénomènes de nucléation/croissance des cristaux de PE sont similaires.

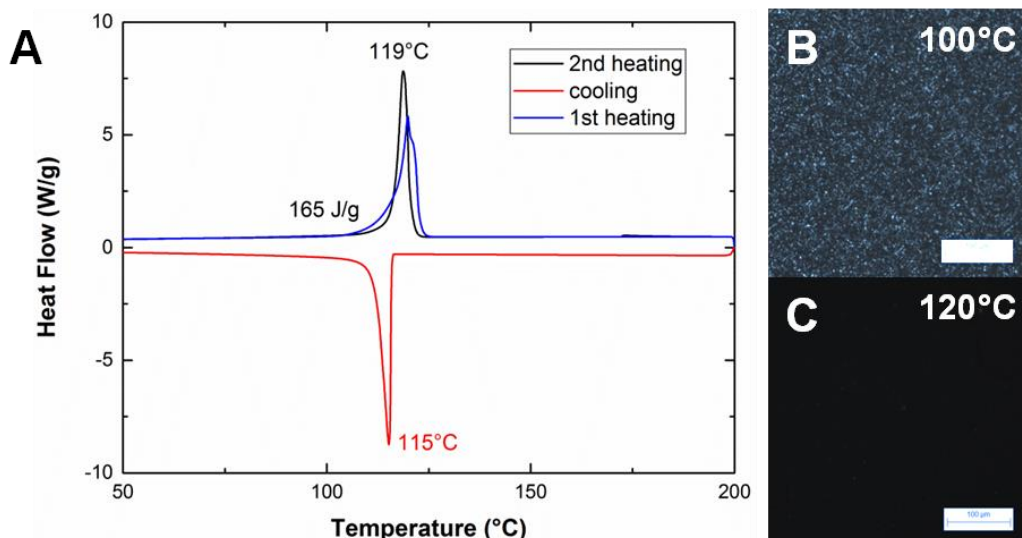


Figure 76. (A) DSC de PE₁₇₀₀-DAT (exo down, vitesse 10°C/min), (B) Images en microscopie optique polarisée de PE₁₇₀₀-DAT à différentes températures obtenues lors du refroidissement de l'échantillon depuis 200°C à 10°C/min (échelle 100 μm).

La température de fusion du PE de 119°C correspond à celle prédite par Broadhurst¹⁸ pour une chaîne PE de cette taille. On en conclut que l'oligomère supramoléculaire se comporte comme une molécule individuelle et non comme un oligomère de masse double. On n'observe pas de différence significative entre le premier chauffage (échantillon précipité) et le deuxième chauffage (fondu cristallisé). L'endotherme de fusion est cependant plus fin et de forme monomodale au deuxième chauffage, suggérant que la structure de l'échantillon est plus régulière.

A 30°C, l'analyse SAXS de PE₁₇₀₀-DAT révèle la présence de pics à 0,29, 0,87, 1,47, 2,06 et 2,68 nm⁻¹ (Figure 78). En indexant le premier pic à q_0 , les suivants correspondent à $3,0q_0$, $5,1q_0$, $7,1q_0$ et $9,2q_0$. Il s'agit donc d'une structure lamellaire de taille caractéristique 215 Å. La longueur moléculaire de PE₁₇₀₀-DAT, dans une structure lamellaire, peut être modélisée en prenant en compte le taux de cristallinité de la chaîne (59%) selon l'expression :

$$d = d_{PE,c} + d_{PE,a} + d_{DAT} = n_c \frac{c_{PE}}{2} \cos(\varphi_{PE}) + n_a l_{PE,a} + d_{DAT}$$

avec n_c et n_a le nombre d'unités CH₂ cristallisées et amorphes, c_{PE} le paramètre de la maille orthorhombique du PE, $l_{PE,a}$ l'épaisseur par carbone pour du PE amorphe, φ_{PE} l'angle formé par des chaînes PE par rapport aux lamelles (fixé à 35°, valeur classique pour du PE^{22,36}) et d_{DAT} la longueur d'une unité DAT estimée à 5,5 Å.¹⁵ On trouve 116 Å, ce qui suggère que PE₁₇₀₀-DAT est arrangé en bicouche.

L'extinction des ordres pairs de diffraction conforte ce résultat. En effet, celle-ci est la conséquence d'une symétrie particulière de la densité électronique de l'échantillon. En effet, d'après Ungar *et al.*,³⁰ en notant x un axe perpendiculaire aux lamelles, la densité électronique est impaire par rapport aux points d'origine $x = L/4$ et $3L/4$. Cela signifie que l'excès de densité électronique à l'interface DAT est exactement compensé par le défaut de densité électronique à l'interface CH₃. Ce résultat expérimental peut être retrouvé en estimant les densités

électroniques des blocs PE et des interfaces DAT et H₃C/CH₃. A partir des volumes molaires de DAT (estimé à 91,3 cm³.mol⁻¹²⁵) et de CH₃ (33,5 cm³.mol⁻¹³⁷), et du nombre d'électrons de ces groupes (65 et 9 respectivement), on estime la densité électronique de DAT-NH à 0,43 e/Å³ et celle du CH₃ à 0,16 e/Å³. En prenant en compte son taux de cristallinité, la densité électronique de la chaîne PE est estimée à 0,32 e/Å³. Le profil de densité électronique calculé pour une lamelle est bien en accord avec les résultats expérimentaux : la densité électronique est impaire par rapport aux points $x = L/4$ et $3L/4$ (Figure 77).

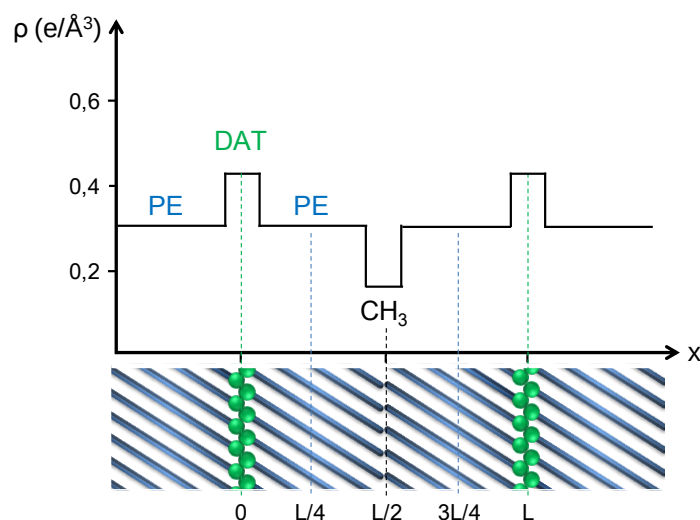


Figure 77. Modélisation de la densité électronique de PE₁₇₀₀-DAT à température ambiante.

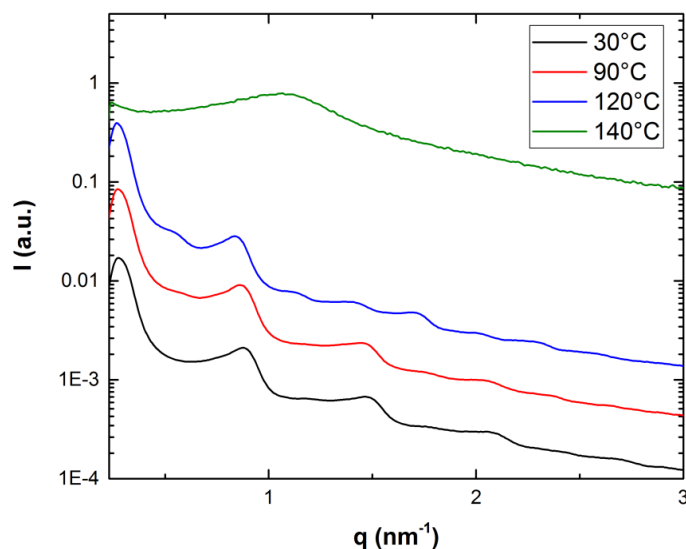


Figure 78. SAXS de PE₁₇₀₀-DAT au chauffage à différentes températures.

Ce type d'organisation bicouche a déjà été reporté pour un PE₂₆₈₀-COOH monodisperse.³⁰ Les auteurs observent que les ordres impairs de diffraction sont bien plus intenses que les ordres pairs, indiquant la présence de lamelles bicouches et monocouches dans l'échantillon. De façon intéressante, c'est ce qu'on observe juste avant la fusion du PE (à 120°C) avec l'émergence d'ordres pairs de faible intensité, pouvant indiquer l'apparition d'une structure lamellaire monocouche de taille caractéristique 114 Å. Ainsi, juste avant la fusion du PE, la mobilité des

chaines leur permet de se réorganiser en monocouche puis de se désorganiser complètement lorsque la fusion est complète.

Pour déterminer le phénomène à l'origine de l'organisation lamellaire de PE₁₇₀₀-DAT, on a enregistré ses spectres infrarouge à différentes températures en refroidissant depuis le fondu (Figure 79). A 200°C, on constate la présence d'une bande à 1569 cm⁻¹ qui correspond aux vibrations d'élongation quadrant du cycle triazine (essentiellement composées de la vibration d'élongation de la liaison C=N).³⁸ Au refroidissement, on observe une diminution de l'intensité de cette bande ainsi que l'apparition d'une deuxième à 1552 cm⁻¹ dont l'intensité augmente. Cette dernière correspond à des liaisons C=N plus courtes du fait de leur participation dans des liaisons H avec des groupes amine du DAT. Son intensité croît juste avant la cristallisation du PE (124°C), ce qui suggère la formation d'agrégats de DAT dans le fondu de PE. Après la cristallisation du PE et l'apparition de l'organisation lamellaire, son intensité est encore plus forte, ce qui indique que les unités DAT sont encore plus confinées et s'associent donc plus fortement.

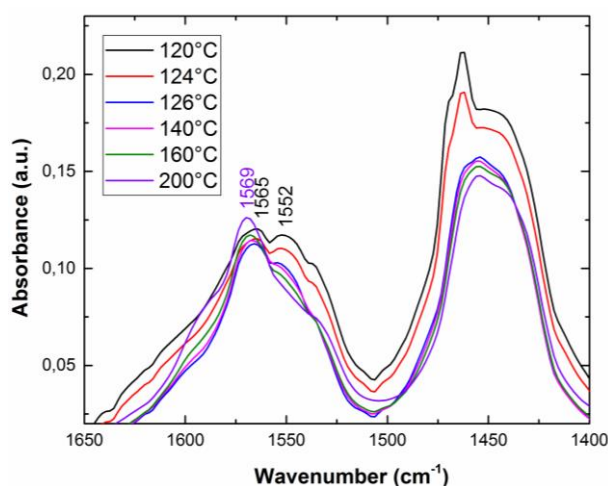


Figure 79. FT-IR de PE₁₇₀₀-DAT à différentes températures en refroidissant depuis 200°C.

Ainsi, l'organisation bicouche très régulière semble résulter de la combinaison de deux phénomènes. En premier lieu, la différence de polarité entre les fonctions DAT et les chaines de PE fondu est suffisante pour induire la ségrégation des unités supramoléculaires et par conséquent leur association par liaisons hydrogène (comme pour les chaines fonctionnalisées thymine). En second lieu, la cristallisation du PE implique un empilement des chaines formant une structure lamellaire très régulière. Celle-ci est possible du fait de la très faible polydispersité des chaines utilisées (< 1,2). En effet, si la distribution de masse des chaines était très polydisperse, l'organisation lamellaire ne serait pas si régulière.

On peut penser que l'association des DAT est plus favorable en « frontal » (2 liaisons H parallèles et complémentaires) plutôt qu'en « latéral » (« empilement » des cycles aromatiques DAT). En effet, dans ce dernier cas, on devrait plutôt observer une structure monocouche, comme décrit pour des chaines PE greffées à une extrémité par une fonction acide carboxylique.³⁰

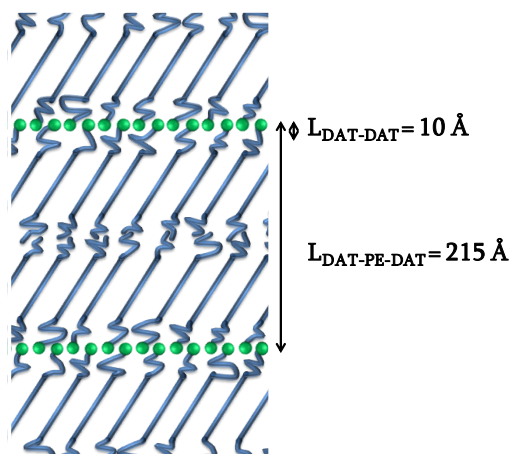


Figure 80. Structure lamellaire bicouche de PE₁₇₀₀-DAT à température ambiante.

En conclusion, bien que l'unité DAT ne soit pas cristallisable, PE₁₇₀₀-DAT s'organise en bicouche dans lesquelles les chaînes PE sont inclinées par rapport aux lamelles de DAT. Cette organisation résulte de la cristallisation des chaînes PE qui confine les unités DAT dans des lamelles régulières. La Figure 80 propose une structure de PE₁₇₀₀-DAT faisant apparaître les zones où le PE ne peut cristalliser : proche des lamelles de DAT et au niveau des CH₃.

3. Polyéthylènes difonctionnels DAT

Dans cette partie, on étudie un polyéthylène téléchélique DAT-PE₁₂₀₀-DAT (fonctionnalisé à 85%, ¹H RMN en annexe 2) et en particulier son organisation mésoscopique. Comme pour le dérivé monofonctionnel, les résultats sont comparés à ceux du polyéthylène parent H₂N-PE₁₂₀₀-NH₂.

L'analyse thermique de DAT-PE₁₂₀₀-DAT révèle une fusion monomodale du PE à 121°C pour l'échantillon obtenu après précipitation (premier chauffage) et une fusion bimodale à 113°C et 121°C pour l'échantillon recristallisé depuis le fondu (deuxième chauffage) (Figure 81). Par analogie avec ce qui a été observé précédemment avec PE₁₇₀₀-Thy fonctionnalisé à 80%, les chaînes difonctionnelles sont confinées entre des lamelles de DAT et fondent plus tôt (113°C) que celles non fonctionnalisées et non confinées (fusion à 121°C).

Le taux de cristallinité de DAT-PE₁₂₀₀-DAT est très légèrement inférieur à celui de son parent H₂N-PE₁₂₀₀-NH₂ (62% vs 67%). La cristallisation des chaînes PE est donc peu perturbée par le greffage des unités DAT non cristallisables, contrairement au greffage des thymine cristallines. En microscopie optique polarisée, les sphérolites qui apparaissent à 110°C sont de même taille (micrométrique) pour le dérivé DAT et son parent amine (annexe 2). Ainsi, on n'observe aucune cristallisation du DAT même avec une fraction volumique importante (11,4 % pour DAT-PE₁₂₀₀-DAT).

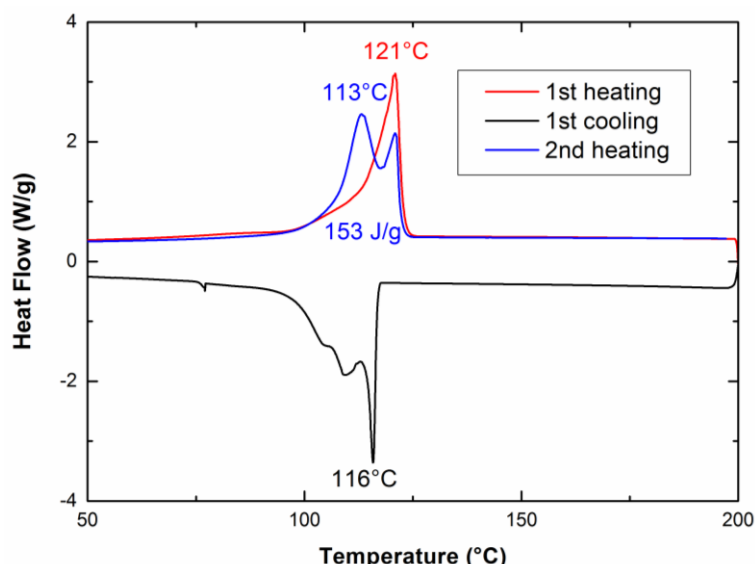


Figure 81. DSC de DAT-PE₁₂₀₀-DAT (exo down, vitesse 10°C/min).

En SAXS, une structuration lamellaire de taille caractéristique 85 Å est observée (Figure 82). Les chaînes étant bifonctionnelles, on aurait pu s'attendre à une organisation à plus longue distance que pour le PE₁₇₀₀-DAT. Cependant, le taux de greffage étant plus faible (85% vs 95%), l'organisation est perturbée par les chaînes non greffées. L'organisation lamellaire est aussi moins régulière que celle de son homologue greffé thymine, également fonctionnel à 85%. C'est ici l'effet de la rigidité des lamelles polaires qui se manifeste : alors que les lamelles de thymine sont cristallines et donc très rigides, les lamelles de DAT, même formées par agrégation des unités, sont plus molles.

A la fusion des chaînes, la structure lamellaire est perdue (140°C) et on n'observe plus qu'un trou de corrélation centré sur 1,27 nm⁻¹ (distance associée 49 Å). Sa modélisation permet d'en déduire une valeur de $\chi_{\text{PE/DAT}} = 7,2$ et un rayon de giration des chaînes PE en fondu de 20,5 Å, deux valeurs comparables à celles estimées pour l'homologue thymine (courbe en annexe 4). Le paramètre d'interaction de Flory entre PE et DAT est plus élevée que la valeur estimée par la méthode de Fedor (3,0),¹⁵ mais on peut en déduire que, même en fondu, les blocs DAT et PE sont incompatibles. Ainsi, les incompatibilités de Thy et DAT avec le PE semblent qualitativement similaires.

Au refroidissement, la même structure lamellaire apparaît à la cristallisation du PE (100°C), avec une taille de 89 Å, mettant en évidence la réversibilité de l'organisation avec la fusion/cristallisation du PE. Contrairement à son homologue thymine, la distance interlamellaire de DAT-PE₁₂₀₀-DAT ne varie pas avec la température, la densité du PE ne variant pas après sa cristallisation.

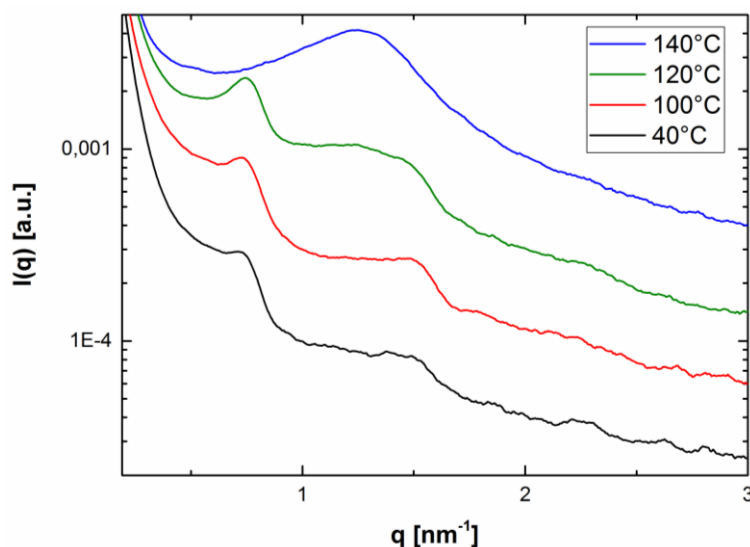


Figure 82. SAXS de DAT-PE₁₂₀₀-DAT à différentes températures au chauffage.

Comme pour PE₁₇₀₀-DAT, on peut estimer la longueur moléculaire de DAT-PE₁₂₀₀-DAT dans une structure lamellaire en prenant en compte le taux de cristallinité de la chaîne et un angle d'inclinaison de 35° par rapport aux lamelles polaires de DAT. On trouve une valeur de 90 Å tout à fait comparable à la distance interlamellaire mesurée en SAXS de 89 Å.

La modélisation de la densité électronique d'une lamelle de DAT-PE₁₂₀₀-DAT est comparable à celles de PE₁₇₀₀-Thy et Thy-PE₁₂₀₀-Thy (Figure 83). On remarquera cependant que l'écart de densité électronique entre le bloc PE et le bloc supramoléculaire est plus faible avec DAT qu'avec Thy, pouvant expliquer les intensités plus faibles obtenues en SAXS.

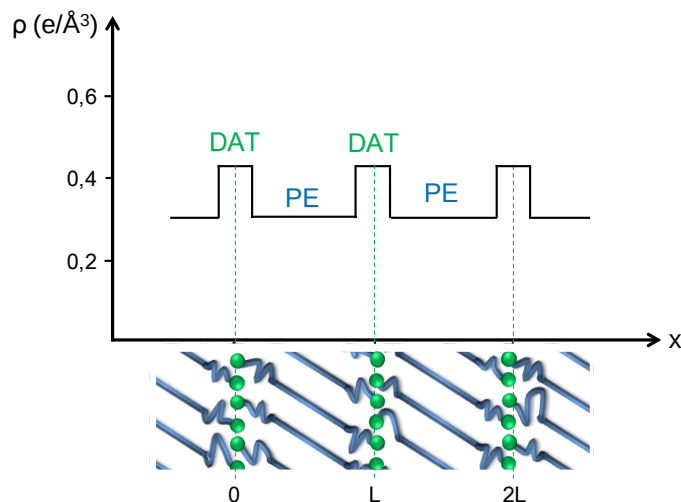


Figure 83. Modélisation de la densité électronique de DAT-PE₁₂₀₀-DAT à température ambiante.

4. Mélange PE₁₇₀₀-Thy/DAT-PE₁₇₀₀

On a établi que l'association Thy/DAT est favorisée par rapport aux auto-associations Thy/Thy et DAT/DAT.¹⁰ Dans cette section, nous étudions les associations sélectives de PE supramoléculaires monofonctionnels PE₁₇₀₀-DAT et PE₁₇₀₀-Thy. Des mélanges équimolaires en fonctions Thy et DAT ont été réalisés dans le toluène à chaud, puis les solutions ont été évaporées.

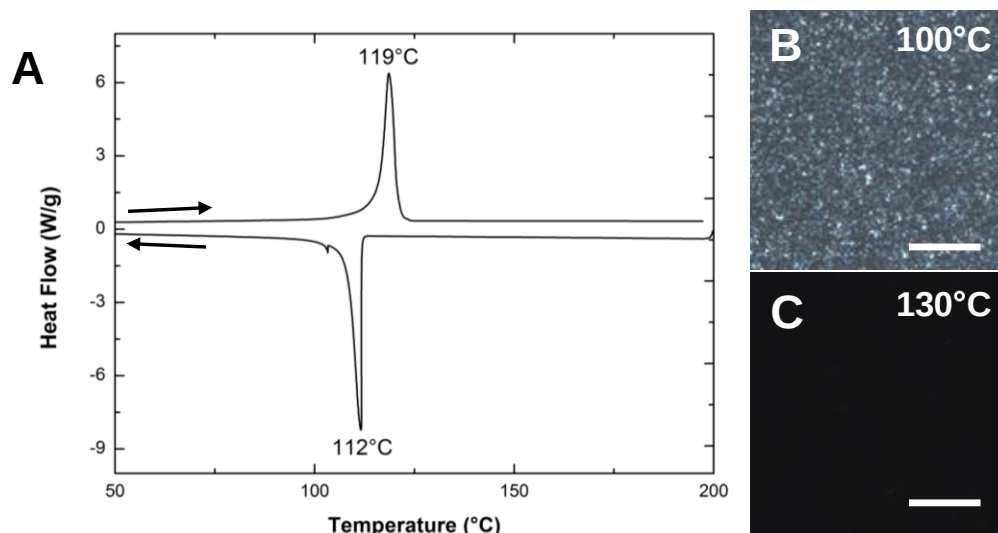


Figure 84. (A) DSC du mélange équimolaire de PE₁₇₀₀-Thy/DAT-PE₁₇₀₀ (exo down, 10°C/min) et microscopie optique polarisée à (B) 100 °C et (C) 130°C (échelle 50 µm).

Le thermogramme du mélange PE₁₇₀₀-Thy/DAT-PE₁₇₀₀ présente uniquement un endotherme à 119°C et un exotherme à 112°C, correspondant respectivement à la fusion et à la cristallisation du PE (Figure 84A). L'association Thy/DAT n'étant pas cristalline,¹⁰ l'absence d'endotherme aux hautes températures indique que toutes les thymine sont associées sélectivement avec les DAT. De plus, le fait que la température de fusion du PE corresponde à celle prédite pour une chaîne de 1700 g/mol,¹⁸ confirme qu'elles ne sont pas (ou peu) confinées entre lamelles rigides. Cela a également pour conséquence la faible diminution de cristallinité du PE, tout comme PE₁₇₀₀-DAT (56% vs 59%). L'absence de cristallites au-delà de la fusion du PE est par ailleurs confirmée en microscopie optique polarisée (Figure 84C).

L'analyse SAXS en température du mélange est présentée sur la Figure 85. A 30°C, on observe trois pics à 0,28 nm⁻¹, 0,86 nm⁻¹ et 1,44 nm⁻¹, indexés en q_0 , $3,1q_0$ et $5,1q_0$. Par comparaison avec les résultats SAXS de PE₁₇₀₀-DAT, on peut conclure que le mélange PE₁₇₀₀-Thy/DAT-PE₁₇₀₀ s'organise en lamelles bicouches de taille 224 Å. A 140°C, au-delà de la fusion du PE, la structure lamellaire est perdue, et on n'observe qu'un trou de corrélation, identique à celui de PE₁₇₀₀-DAT et PE₁₇₀₀-Thy fondus. Au refroidissement depuis le fondu, la structure réapparaît avec la cristallisation des chaînes PE.

La similitude entre les structures de PE₁₇₀₀-DAT et du mélange PE₁₇₀₀-Thy/DAT-PE₁₇₀₀ indique que la constante d'association n'a aucune influence sur l'organisation ($K_{\text{DAT/DAT}} = 4 \text{ M}^{-1}$; $K_{\text{Thy/DAT}} = 835 \text{ M}^{-1}$ à 24°C³²). Ainsi, ce sont principalement les forces de dispersion entre les

chaines et leurs extrémités fonctionnalisées ainsi que la possibilité des unités supramoléculaires de cristalliser qui induisent l'organisation.

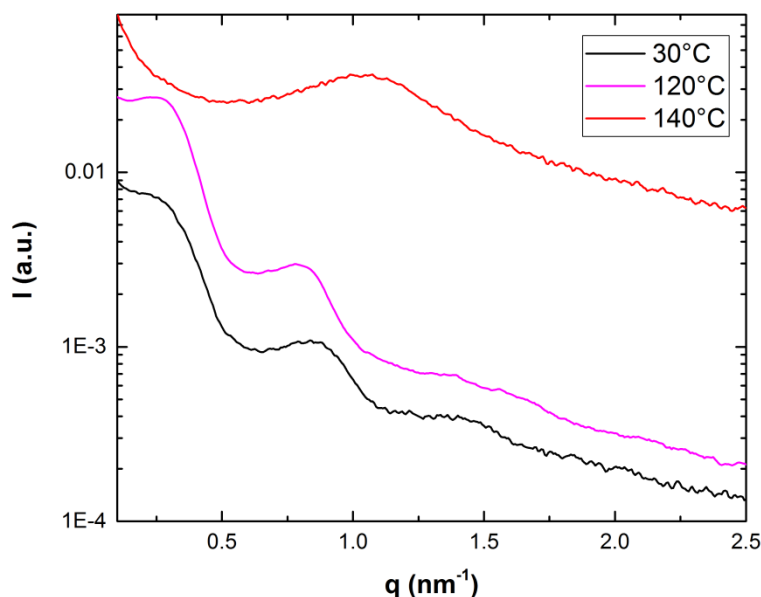


Figure 85. SAXS du mélange équimolaire de PE₁₇₀₀-Thy/DAT-PE₁₇₀₀ à différentes températures au chauffage.

5. Conclusion

Les polyéthylènes fonctionnalisés avec des unités terminales non cristallines (DAT/DAT et Thy/DAT) s'organisent en lamelles avec une transition ordre-désordre correspondant à la fusion/cristallisation du PE. Contrairement aux systèmes ayant une unité terminale cristallisable (Thy/Thy), l'organisation est induite par la cristallisation des chaînes PE. Avec les oligomères monofonctionnels, la ségrégation de phase favorise des structures bicouches, tandis qu'avec les bifonctionnels, des structures monocouche sont formées. Enfin, les lamelles non cristallisables étant moins rigides que les lamelles cristallines de thymine, le taux de cristallinité du PE est moins perturbé même lorsque la chaîne est attachée aux lamelles aux deux extrémités (PE téléchéliques). Cependant, les organisations lamellaires obtenues avec des unités terminales non cristallines sont moins régulières qu'avec des unités terminales cristallines. Cela doit résulter de la rigidité de l'interface qui est beaucoup plus importante avec une interface cristalline (avec Thy). De plus, puisque la taille des lamelles correspond à la taille d'une chaîne de PE étendue pour des extrémités DAT/DAT et Thy/DAT, on peut penser que la polydispersité non négligeable des chaînes (1,1-1,2) contribue à apporter un certain désordre dans l'organisation.

III. Influence de la structuration sur les propriétés mécaniques de PE de faible masse molaire

On s'intéresse dans cette partie à l'influence de la structuration mésoscopique sur les propriétés mécaniques des polyéthylènes supramoléculaires.

Les poudres de polyéthylènes ont été mises en forme sous presse en fondu (3T, 20°C au dessus de leur température de fusion). Les échantillons de faibles masses molaires étant très fragiles, nous avons choisi la méthode de flexion 3 points afin d'analyser leurs propriétés mécaniques.

1. PE non supramoléculaires

Dans un premier temps, nous avons étudié un polyéthylène haute densité classique, c'est-à-dire ayant une masse moléculaire importante (environ 100.000 g/mol d'après une GPC dans le toluène à chaud), qui nous servira de référence pour l'étude des PE supramoléculaires.

Cet échantillon n'étant pas fragile, il a été étudié en traction uniaxiale (10 mm/min). On obtient une courbe contrainte-déformation typique d'un PEHD (Figure 86). Le module d'Young est de 0,5 GPa en prenant des déformations inférieures à 1%. La déformation à la rupture et la contrainte à la rupture valent respectivement 17,8 MPa et 1400%. La zone A correspond au régime d'élasticité linéaire pour lequel la contrainte varie linéairement avec la déformation, la zone B correspond au régime anélastique pour lequel la déformation ne varie plus linéairement avec la déformation. A partir du point C, le régime est plastique, c'est-à-dire qu'il y a une déformation résiduelle en cas de relâchement de la déformation. Il apparaît un phénomène de striction, c'est-à-dire que la section de l'échantillon se réduit localement.

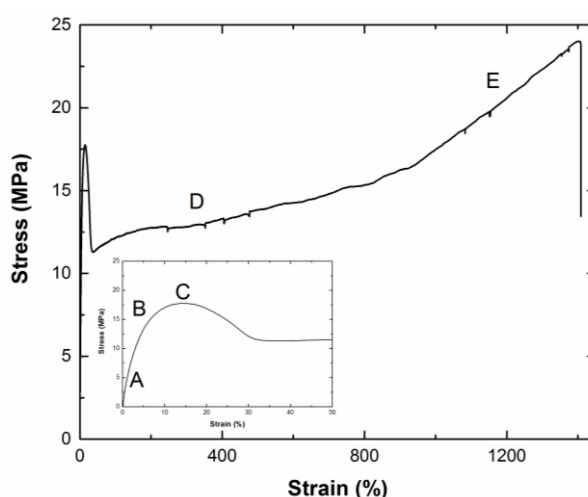


Figure 86. Evolution de la contrainte en fonction de la déformation lors de l'application d'une déformation à une vitesse de 10 mm/min pour un PEHD de 100.000 g/mol.

L'apparition de la striction induit une diminution de la contrainte avec la déformation et se traduit par un adoucissement de la courbe. La zone D correspond à un étirement à contrainte quasi-constante : la striction se propage sur toute la longueur de l'échantillon. Lorsque celle-ci

s'est entièrement propagée, une zone de durcissement apparaît (zone E) pour laquelle la contrainte augmente de manière conséquente avec la déformation jusqu'à la rupture de l'échantillon.

Nous avons ensuite étudié un PEHD de faible masse moléculaire obtenu par polymérisation par croissance de chaîne catalysée sur un métal (1030 g/mol). Le matériau, fragile, est étudié en flexion 3 points. Sur la Figure 87, on a reporté différentes courbes de contrainte-déformation obtenues pour trois barreaux de ce matériau.

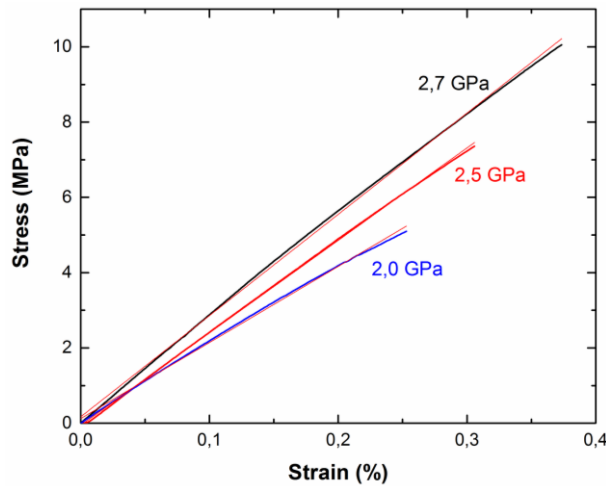


Figure 87. Evolution de la contrainte en fonction de la déformation lors de l'application d'une rampe de déformation de 0,05%/min à 20°C pour H₃C-PE₁₀₃₀-CH₃.

On observe une certaine variabilité des résultats, attribuable aux petits défauts internes aux échantillons (microbulles d'air par exemple). Les courbes sont classiques de matériaux fragiles, c'est-à-dire qu'il y a rupture dans le domaine linéaire (avant la limite de plasticité). Un module de flexion de $2,4 \pm 0,3$ GPa, une déformation à la rupture de $0,31 \pm 0,06\%$ et une contrainte à la rupture $7,5 \pm 2,5$ MPa sont obtenus. L'augmentation significative du module par rapport au PEHD de haute masse moléculaire est à relier à la cristallinité plus importante du PE (71% pour PE₁₀₃₀ vs 59% pour PE₁₀₀₀₀₀). Même si la contrainte à la rupture n'est diminuée que de moitié par rapport à celle de PE₁₀₀₀₀₀, la déformation à la rupture est 4500 fois plus faible. Pour comprendre ces résultats, il faut considérer la microstructure d'un polyéthylène de haute masse moléculaire.

Le polyéthylène PEHD est semi-cristallin avec une alternance de lamelles cristallines et amorphes (Figure 88). Dans une lamelle cristalline, les chaînes se replient et s'organisent en maille orthorhombique. Les lamelles cristallines sont connectées entre elles, via la phase amorphe, par des chaînes qui cristallisent dans différentes lamelles (*chaînes de liaison*). Certaines chaînes ont une extrémité se terminant dans la phase amorphe (*cils*), d'autres cristallisent dans la même lamelle avec un passage intermédiaire dans la phase amorphe (*boucles*).³⁹ La proportion de chaînes boucles et de chaînes de liaison dépend notamment de la masse moléculaire.

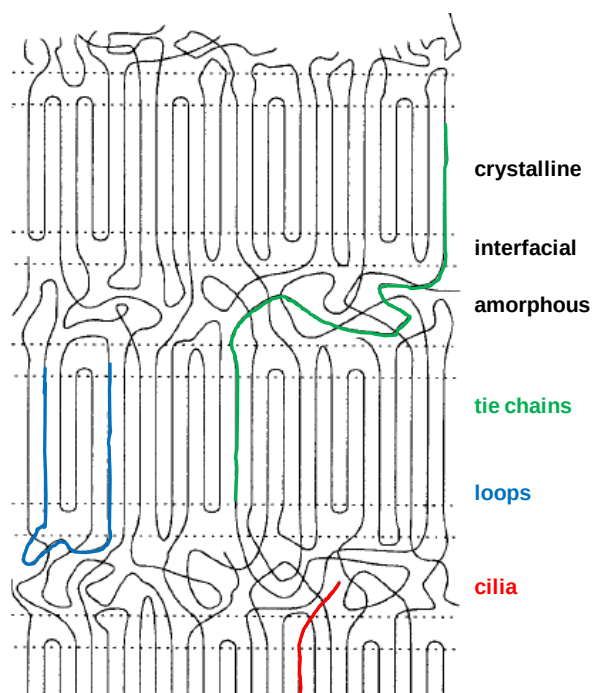


Figure 88. Représentation de la morphologie du polyéthylène avec les 3 types de chaînes possibles : chaînes de liaison entre deux lamelles cristallines, avec des boucles dans une même lamelle cristalline et avec une extrémité dans la phase amorphe (cils).

Brown et Ward ont étudié des échantillons de PE de différentes masses moléculaires et ont proposé que plus leur masse est importante, plus le nombre de chaînes de liaison entre cristallites est important. Pour des chaînes de faible masse (6100 g/mol), les matériaux sont fragiles, alors que pour des masses importantes (28000 g/mol), le nombre de chaînes de liaison rend les matériaux ductiles.⁴⁰

Du fait de sa très faible masse, le PE₁₀₃₀ n'a que très peu de chaînes de liaison entre les lamelles cristallines et ne peut subir de déformations importantes. De plus, sa masse moléculaire étant plus faible que la masse entre enchevêtrements ($M_e = 1850$ g/mol⁴¹), la phase amorphe n'est pas enchevêtrée, ce qui est nuisible aux propriétés du matériau, les enchevêtrements agissant comme des liens entre les cristallites.

L'évolution du module de PE₁₀₃₀ avec la température est présentée Figure 89. Le module est globalement constant jusqu'à 0°C puis chute à 50°C. A partir de 100°C, l'échantillon fond et son module diminue très fortement ($\tan\delta$ augmente alors fortement). La transition observée à 50°C correspond à la transition α qui est observée pour tous les polymères semi-cristallins. Elle est associée aux mouvements des unités de la chaîne dans les zones cristallines et est traditionnellement observée entre 0 et 100°C.³⁹ La transition β qui correspond à la relaxation des branchements n'est pas visible, ce qui est classique pour le PEHD dont les molécules sont strictement linéaires (celle-ci apparaît entre -100 et 0°C).³⁹ Enfin, la transition γ qui selon certains auteurs (Stehling *et al.*,⁴² Alberola *et al.*⁴³) correspond à la transition vitreuse du polyéthylène, n'est pas observée ici puisque celle-ci est attendue entre -100 et -140°C (limite de température de -100°C avec la DMA du laboratoire).

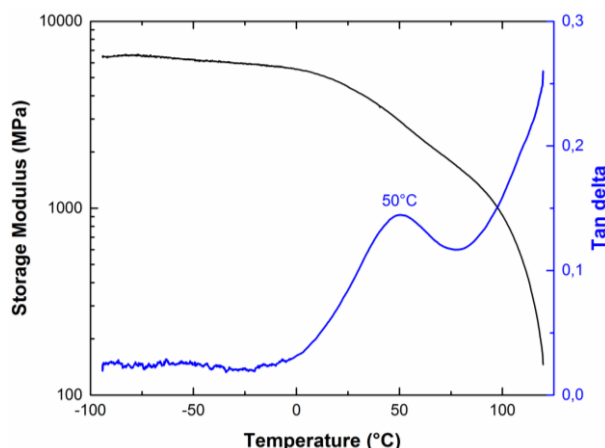


Figure 89. Evolution du module de conservation et du facteur d'amortissement $\tan\delta$ en fonction de la température (application d'une déformation de $4\ \mu\text{m}$ à une fréquence de 1 Hz, chauffage à $3^\circ\text{C}/\text{min}$) pour $\text{H}_3\text{C-PE}_{1030}\text{-CH}_3$.

2. DAT-PE₁₂₀₀-DAT

La courbe contrainte-déformation de DAT-PE₁₂₀₀-DAT est présentée Figure 90. La contrainte est parfaitement linéaire avec la déformation (régime élastique) et l'échantillon casse dans ce régime : le matériau a un comportement fragile. On mesure un module de 3,3 GPa, supérieur au PE₁₀₃₀ non supramoléculaire. La déformation et la contrainte à la rupture sont respectivement de 0,24% et 7,9 MPa, valeurs proches de celle du PE₁₀₃₀. Ces résultats confirment que le PE supramoléculaire ne se comporte pas comme un PE de grande masse. Bien que nous ayons montré que les interactions DAT/DAT existaient (par IR notamment) et maintenaient entre elles les couches de PE, les oligomères téléchéliques se comportent comme de petites molécules. Dans le matériau, tout se passe comme si chaque lamelle de PE de la structure mésoscopique était isolée du fait de la présence des lamelles de DAT. Il n'y a pas de chaînes de liaison ni de chaînes ni d'enchevêtrements pour donner des propriétés analogues au PEHD.

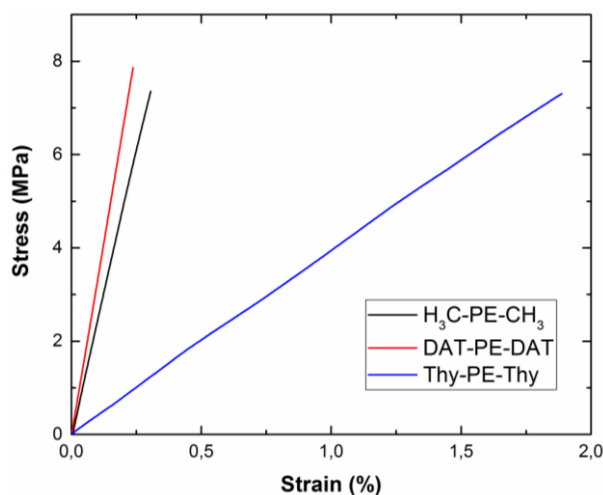


Figure 90. Evolution de la contrainte en fonction de la déformation lors de l'application d'une rampe de déformation de 0,05%/min à 20°C pour H₃C-PE₁₂₀₀-CH₃, Thy-PE₁₂₀₀-Thy et DAT-PE₁₂₀₀-DAT.

3. Thy-PE₁₂₀₀-Thy

Ce matériau a été particulièrement difficile à mettre en forme, cassant dans le moule lors de sa cristallisation. La Figure 90 présente sa courbe contrainte-déformation, linéaire et donc, caractéristique d'un matériau fragile. Son module est de 390 MPa, sa déformation à la rupture de 1,89 % et sa contrainte à la rupture de 7,3 MPa. Ainsi, le module est 6 fois plus faible et la déformation à la rupture est 6 fois plus importante que son équivalent non supramoléculaire PE₁₀₃₀. Ces résultats ont la même origine, la cristallinité très faible du PE de Thy-PE₁₂₀₀-Thy (17% vs 71% pour PE₁₀₃₀), qui donne un matériau moins rigide et plus déformable. Il apparaît également que les lamelles cristallines de thymine ne compensent pas cette forte diminution de la cristallinité du PE.

En conclusion, en plus de la structuration mésoscopique qui confine les chaînes de PE à leur propre lamelle, la cristallisation des thymine induit une diminution significative des propriétés mécaniques du matériau en impactant la cristallinité des chaînes.

Conclusion

Pour les PE supramoléculaires, l'idée initiale était de pouvoir obtenir des polymères de grandes masses en associant des oligomères téléchéliques par des liaisons hydrogène. Cependant, la ségrégation qui s'opère entre les chaînes PE apolaires et les unités supramoléculaires résultent en une structuration lamellaire figée par la cristallisation du PE si les unités ne sont pas cristallisables (DAT/DAT ou Thy/DAT) ou déclenchée par la cristallisation des unités terminales (Thy/Thy). Dans ce dernier cas, la cristallinité du PE est très fortement impactée réduisant la rigidité du matériau. Cependant, même si la cristallinité du PE est peu altérée avec les unités supramoléculaires non cristallisables, les chaînes PE restent confinées dans leurs lamelles, il n'y a pas de chaînes de liaison, donc pas de formation de chaînes PE de grandes masses !

Pour améliorer les propriétés mécaniques des PE supramoléculaires, on pourrait penser augmenter la taille des chaînes oligomères, au moins au-delà du double de la masse moléculaire entre enchevêtrement du PE, c'est-à-dire 3700 g/mol. Comme nous l'avons mis en évidence au Chapitre 2, plus la chaîne est longue, plus la fraction volumique de l'unité supramoléculaire est faible. Cette diminution induit une perte de la micro-séparation de phase, ce qui serait favorable pour limiter le confinement des chaînes PE dans les lamelles. Cependant, l'augmentation de la taille des chaînes réduit surtout la probabilité des interactions entre les unités terminales, donc celle de former de longues chaînes.

Si on admet que les propriétés mécaniques des PE supramoléculaires nécessitent à la fois un taux de cristallinité élevé (module élevé, unités non cristallisables) et une phase amorphe

capable de conférer une grande flexibilité au matériau, on peut penser au concept des copolymères à blocs supramoléculaires. Dans cette idée, le mélange d'une chaîne PE téléchélique fonctionnalisée DAT et d'une chaîne téléchélique amorphe fonctionnalisée Thy, devrait donner un matériau micro-séparé avec des nano-domaines liés par des interactions supramoléculaires Thy/DAT non cristallisables. Les résultats obtenus avec des oligomères supramoléculaires PDMS sont présentés dans le chapitre suivant.

Références

- (1) Gibson, V. C. Shuttling Polyolefins to a New Materials Dimension. *Science* **2006**, 312, 702–703.
- (2) Chenal, T.; Olonde, X.; Pelletier, J.-F.; Bujadoux, K.; Mortreux, A. Controlled Polyethylene Chain Growth on Magnesium Catalyzed by Lanthanidocene: A Living Transfer Polymerization for the Synthesis of Higher Dialkyl-Magnesium. *Polymer* **2007**, 48 (7), 1844–1856.
- (3) Pelletier, J.-F.; Mortreux, A.; Olonde, X.; Bujadoux, K. Synthesis of New Dialkylmagnesium Compounds by Living Transfer Ethylene Oligo- and Polymerization with Lanthanocene Catalysts. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35 (16), 1854–1856.
- (4) Mazzolini, J.; Espinosa, E.; D'Agosto, F.; Boisson, C. Catalyzed Chain Growth (CCG) on a Main Group Metal: An Efficient Tool to Functionalize Polyethylene. *Polym. Chem.* **2010**, 1 (6), 793.
- (5) Briquel, R.; Mazzolini, J.; Le Bris, T.; Boyron, O.; Boisson, F.; Delolme, F.; D'Agosto, F.; Boisson, C.; Spitz, R. Polyethylene Building Blocks by Catalyzed Chain Growth and Efficient End Functionalization Strategies, Including Click Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (48), 9311–9313.
- (6) German, I.; Kelhifi, W.; Norsic, S.; Boisson, C.; D'Agosto, F. Telechelic Polyethylene from Catalyzed Chain-Growth Polymerization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52 (12), 3438–3441.
- (7) Norsic, S.; D'Agosto, F.; Boisson, C. Polyoléfine Fonctionnelle Ou Téléchélique, Ses Dérivés, et Son Procédé de Préparation. WO 2016/092227 A1, 2016.
- (8) Nzahou Ottou, W.; Norsic, S.; Belaid, I.; Boisson, C.; D'Agosto, F. Amino End-Functionalized Polyethylenes and Corresponding Telechelics by Coordinative Chain Transfer Polymerization. *Macromolecules* **2017** DOI: 10.1021/acs.macromol.7b01396.
- (9) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Cloitre, M.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. Order–Disorder Transition in Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (49), 19672–19675.
- (10) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L. Suppression of Mesoscopic Order by Complementary Interactions in Supramolecular Polymers. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134 (8), 3671–3674.
- (11) Kong, Y.-X.; Di, Y.-Y.; Zhang, Y.-Q.; Yang, W.-W.; Tan, Z.-C. Crystal Structure and Thermochemical Properties of 1-Dodecylamine Hydrochloride (C₁₂H₂₈NCl)(s). *Thermochim. Acta* **2009**, 495 (1–2), 33–37.
- (12) Sugiki, T.; Tohnai, N.; Yuhua, W.; Takehiko, W.; Yoshiaki, I. Photodimerization and Crystal Structures of Thymine Derivatives Having a Long Alkyl Chain Connected with a Carbamate Bond. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, 69, 1777–1786.
- (13) Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, 13 (6), 1602–1617.
- (14) Tanford, C. *The Hydrophobic Effect: Formation of Micelles and Biological Membranes*, 2d ed.; Wiley: New York, 1980.
- (15) German, I.; D'Agosto, F.; Boisson, C.; Tencé-Girault, S.; Soulié-Ziakovic, C. Microphase Separation and Crystallization in H-Bonding End-Functionalized Polyethylenes. *Macromolecules* **2015**, 48 (10), 3257–3268.
- (16) Mochizuki, E.; Yasui, N.; Kai, Y.; Inaki, Y.; Yuhua, W.; Saito, T.; Tohnai, N.; Miyata, M. Crystal Structure of Long Alkyl 3-(Thymin-1-Yl) Propionates. Style of Hydrogen Bonding and Dependence on the Alkyl Chain Length. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2001**, 74 (1), 193–200.

- (17) Mochizuki, E.; Yasui, N.; Kai, Y.; Inaki, Y.; Tohnai, N.; Miyata, M. Structures and Photodimerizations of 1-Alkylthymine Crystals Obtained from N,N-Dimethylformamide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2000**, 73, 1035–1041.
- (18) Broadhurst, M. G. Extrapolation of the Orthorhombic N-Paraffin Melting Properties to Very Long Chain Lengths. *J. Chem. Phys.* **1962**, 36 (10), 2578.
- (19) Alamo, R.; Mandelkern, L. Origins of Endothermic Peaks in Differential Scanning Calorimetry. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1986**, 24 (9), 2087–2105.
- (20) Broadhurst, M. G. An Analysis of the Solid Phase Behavior of the Normal Paraffins. *J. Res. Natl. Bur. Stand. - A* **1962**, 66A, 241–249.
- (21) Bunn, C. W. The Crystal Structure of Long-Chain Normal Paraffin Hydrocarbons. The “shape” of The < CH₂ Group. *Trans. Faraday Soc.* **1939**, 35, 482–491.
- (22) Sun, L.; Liu, Y.; Zhu, L.; Hsiao, B. S.; Avila-Orta, C. A. Self-Assembly and Crystallization Behavior of a Double-Crystalline Polyethylene-Block-Poly(ethylene Oxide) Diblock Copolymer. *Polymer* **2004**, 45 (24), 8181–8193.
- (23) Gobius du Sart, G.; Vukovic, I.; Alberda van Ekenstein, G.; Polushkin, E.; Loos, K.; ten Brinke, G. Self-Assembly of Supramolecular Triblock Copolymer Complexes. *Macromolecules* **2010**, 43 (6), 2970–2980.
- (24) Chang, C.-J.; Lee, Y.-H.; Chen, H.-L.; Chiang, C.-H.; Hsu, H.-F.; Ho, C.-C.; Su, W.-F.; Dai, C.-A. Effect of Rod–rod Interaction on Self-Assembly Behavior of ABC π -Conjugated Rod–coil–coil Triblock Copolymers. *Soft Matter* **2011**, 7 (22), 10951.
- (25) Krevelen, D. W. van; Nijenhuis, K. te. *Properties of Polymers Their Correlation with Chemical Structure ; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions*; Elsevier: Amsterdam; Boston, 2009.
- (26) Sun, Y.-S. Temperature-Resolved SAXS Studies of Morphological Changes in Melt-Crystallized Poly(hexamethylene Terephthalate) and Its Melting upon Heating. *Polymer* **2006**, 47 (23), 8032–8043.
- (27) Barton, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters*, 2nd ed.; CRC Press: Boca Raton, 1991.
- (28) *Small Angle X-Ray Scattering*; Glatter, O., Kratky, O., Eds.; Academic Press: London ; New York, 1982.
- (29) Guinier, A. *X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*; Dover: New York, 1994.
- (30) Ungar, G.; Zeng, X. Crystalline Bilayers in the Very Long Chain N -Alkanoic Acid C₁₉₁H₃₈₃COOH. *Macromolecules* **1999**, 32 (10), 3543–3545.
- (31) Michell, R. M.; Blaszczyk-Lezak, I.; Mijangos, C.; Müller, A. J. Confinement Effects on Polymer Crystallization: From Droplets to Alumina Nanopores. *Polymer* **2013**, 54 (16), 4059–4077.
- (32) Cortese, J.; Soulié-Ziakovic, C.; Leibler, L. Binding and Supramolecular Organization of Homo- and Heterotelechelic Oligomers in Solutions. *Polym Chem* **2014**, 5 (1), 116–125.
- (33) Kim, Y.; Strauss, H. L.; Snyder, R. G. Conformational Disorder in Crystalline N-Alkanes prior to Melting. *J. Phys. Chem.* **1989**, 93 (21), 7520–7526.
- (34) Wang, R.; Pellerin, C.; Lebel, O. Role of Hydrogen Bonding in the Formation of Glasses by Small Molecules: A Triazine Case Study. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19 (18), 2747.
- (35) Plante, A.; Mauran, D.; Carvalho, S. P.; Pagé, J. Y. S. D.; Pellerin, C.; Lebel, O. Tg and Rheological Properties of Triazine-Based Molecular Glasses: Incriminating Evidence Against Hydrogen Bonds. *J. Phys. Chem. B* **2009**, 113 (45), 14884–14891.
- (36) Ungar, G.; Zeng, X. B.; Spells, S. J. Non-Integer and Mixed Integer Forms in Long N-Alkanes Observed by Real-Time LAM Spectroscopy and SAXS. *Polymer* **2000**, 41 (25), 8775–8780.

- (37) Harper, P. E.; Mannoek, D. A.; Lewis, R. N.; McElhaney, R. N.; Gruner, S. M. X-Ray Diffraction Structures of Some Phosphatidylethanolamine Lamellar and Inverted Hexagonal Phases. *Biophys. J.* **2001**, 81 (5), 2693–2706.
- (38) Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2011.
- (39) Peacock, A. J. *Handbook of Polyethylene: Structures, Properties, and Applications*; Plastics engineering; Marcel Dekker: New York, 2000.
- (40) Brown, N.; Ward, I. M. The Influence of Morphology and Molecular Weight on Ductile-Brittle Transitions in Linear Polyethylene. *J. Mater. Sci.* **1983**, 18 (5), 1405–1420.
- (41) Raju, V. R.; Smith, G. G.; Marin, G.; Knox, J. R.; Graessley, W. W. Properties of Amorphous and Crystallizable Hydrocarbon Polymers. I. Melt Rheology of Fractions of Linear Polyethylene. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1979**, 17 (7), 1183–1195.
- (42) Stehling, F. C.; Mandelkern, L. The Glass Temperature of Linear Polyethylene. *Macromolecules* **1970**, 3 (2), 242–252.
- (43) Alberola, N.; Cavaille, J. Y.; Perez, J. Mechanical γ and β Relaxations in polyethylene—I. Glass Transitions of Polyethylene. *Eur. Polym. J.* **1992**, 28 (8), 935–948.

Chapitre 4

Copolymères supramoléculaires à blocs de polyéthylène

Chapitre 4 : Copolymères supramoléculaires à blocs polyéthylène

Introduction.....	117
I. Copolymères à blocs supramoléculaires – une courte revue	118
1. Copolymères à blocs supramoléculaires avec des polymères amorphes.....	118
a. Copolymères diblocs supramoléculaires.....	118
b. Copolymères triblocs supramoléculaires	122
2. Copolymères à blocs supramoléculaires avec un bloc semi-cristallin	124
a. Copolymères diblocs supramoléculaires.....	125
b. Copolymères multiblocs supramoléculaires	127
II. Copolymères triblocs PE-supra-PDMS-supra-PE	128
1. Mélange de chaines fonctionnalisées par des unités auto-associatives Thy/Thy	129
2. Mélange de chaines fonctionnalisées par des unités hétéro-complémentaires Thy/DAT	130
3. Influence de la fraction volumique en PE	138
4. Influence de la taille des blocs.....	140
III. Copolymères multiblocs –PDMS-supra-PE-supra-PDMS-supra-PE-	140
1. Mélange de chaines téléchéliques fonctionnalisées Thy	140
2. Mélange de chaines téléchéliques fonctionnalisées par des motifs complémentaires et sélectifs Thy/DAT	141
3. Propriétés mécaniques des copolymères multiblocs supramoléculaires	143
Conclusion	144
Références.....	146

Introduction

Les polymères sont généralement immiscibles entre eux, leur entropie de mélange étant trop faible pour compenser les pénalités enthalpiques de leur incompatibilité chimique. Dans le cas des copolymères à blocs, pour lesquels les blocs incompatibles sont liés les uns aux autres par des liaisons covalentes, cette immiscibilité peut conduire à une micro-séparation de phase selon la fraction volumique de chaque bloc et le produit χN .¹ Bien que les différentes morphologies résultantes (lamellaire, gyroïde, cylindrique...) permettent d'obtenir de nouveaux matériaux intéressants (membranes filtrantes, matériaux nanoporeux...), il subsiste certaines limitations, notamment dans leur mise en forme. Ainsi, parce que les blocs sont généralement de grandes masses moléculaires, les viscosités de fondus (état désordonné) sont très élevées. De plus, pour obtenir des structurations bien ordonnées, il est nécessaire de les recuire longuement pour permettre la diffusion de chaque bloc.

La chimie supramoléculaire peut être un outil pour palier ces problèmes. Dans ce cadre, à partir d'une bibliothèque d'oligomères supramoléculaires, il serait possible de former des copolymères autrement inaccessibles par les voies de synthèse classiques. Le concept peut être étendu à toute architecture complexe, comme les brosses, les étoiles... En particulier, il deviendrait possible d'obtenir des multiblocs alternés $(A-B)_n$ en mélangeant deux polymères A et B fonctionnalisés aux deux extrémités par des unités hétéro-complémentaires. En effet, ce type de copolymère est très difficile à réaliser car cela nécessite des polymérisations itératives de chaque bloc, parfois suivies par une étape de purification.^{2,3} Par ailleurs, ces synthèses, longues et coûteuses, ne peuvent être faites qu'avec des monomères utilisant des voies de polymérisation similaires (par exemple acrylates/acrylamides).

Enfin, la réversibilité des liaisons supramoléculaires pourrait apporter des propriétés supplémentaires comme la possibilité d'obtenir des systèmes déclenchables par un stimulus. Par exemple, il est possible de contrôler la distance caractéristique d'une morphologie lamellaire⁴ ou de moduler la conductivité d'un copolymère en jouant sur la température.⁵ Les liaisons hydrogène pouvant être formées et rompues dans des conditions douces, le recyclage de ces matériaux serait assez aisé. De surcroît, la dynamique des liaisons hydrogène pourrait donner des morphologies très régulières, les défauts générés lors de la micro-séparation de phase pouvant alors être « corrigés ».

Les copolymères supramoléculaires semblent prometteurs dans diverses applications : photovoltaïque organique,⁶ membranes nanométriques,^{7,8} matériaux aux propriétés auto-cicatrisantes⁹ ou encore conducteurs ioniques.¹⁰ De tels systèmes pourraient également permettre d'encapsuler des principes actifs (polymersomes, vésicules) et de les libérer de manière contrôlée.¹¹ Enfin, les copolymères supramoléculaires à liaisons de coordination pourraient permettre d'obtenir des matériaux luminescents, aux propriétés catalytiques ou encore des capteurs, par complexation de métaux.

Dans une première partie, nous établirons l'état de l'art sur les copolymères à blocs supramoléculaires, en s'intéressant notamment aux copolymères possédant un bloc cristallisable. Puis, nous présenterons les propriétés thermiques et structurales de copolymères

supramoléculaires, tri- et multiblocs, constitués de blocs cristallins polyéthylène et de blocs amorphes PDMS. Enfin, nous nous intéresserons à leurs propriétés mécaniques.

I. Copolymères à blocs supramoléculaires – une courte revue

Comme nous l'avons mentionné précédemment, la structuration des copolymères à blocs classiques résulte de leur entropie de mélange et des pénalités enthalpiques de leur incompatibilité chimique. Pour les copolymères à blocs supramoléculaires, les changements entropiques et enthalpiques induits par l'association des unités supramoléculaires aux extrémités des chaînes viennent compliquer cet équilibre délicat. L'emploi d'unités supramoléculaires hétéro-complémentaires fonctionnalisées sur les chaînes incompatibles est un pré-requis. En effet, l'étude théorique, basée sur un modèle en champ moyen, pour des polymères supramoléculaires téléchéliques a montré que les unités homo-complémentaires favorisent la formation de mélanges biphasiques (séparation de phase macroscopique) tandis que des unités hétéro-complémentaires favorisent la formation de mélange monophasiques (polymères miscibles ou micro-séparés).¹² Dans la littérature, on trouve essentiellement des copolymères supramoléculaires avec des chaînes amorphes et plus rarement avec un bloc cristallin.

1. Copolymères à blocs supramoléculaires avec des polymères amorphes

Par analogie avec les copolymères à blocs traditionnels, la plupart des copolymères supramoléculaires sont constitués de blocs fonctionnalisés à une ou deux de leurs extrémités par des unités supramoléculaires. Dans ces conditions, et en utilisant un couple d'unités hétéro-complémentaires, on peut en théorie obtenir des copolymères diblocs, triblocs et multiblocs. D'autres systèmes existent comme le mélange de deux chaînes immiscibles à unités pendantes hétéro-complémentaires qui conduisent à un système supramoléculaire miscible.^{13,14}

a. Copolymères diblocs supramoléculaires

Feng *et al.* ont développé un modèle pour des copolymères à blocs supramoléculaires constitués de deux chaînes monofonctionnalisées par des unités hétéro-complémentaires.¹⁵ A partir de celui-ci, un diagramme de phase peut être tracé sous la forme $1/\chi N$ en fonction de $h/\chi N$ avec h la diminution d'énergie induite par la formation d'une liaison supramoléculaire. χ dépendant de T et h étant proportionnel à $1/T$, il apparaît que $h/\chi N$ est indépendant de la température et qu'une augmentation de température résulte en une augmentation proportionnelle de $1/\chi N$.

Pour le dibloc *A-supra-B* avec des blocs de même taille ($N_A = N_B = N$), le diagramme de phase de la Figure 91A est obtenu. Celui-ci traduit l'équilibre entre l'énergie libre d'association, l'incompatibilité chimique des blocs polymères et la perte d'entropie translationnelle liée à la formation du copolymère (liaison supramoléculaire). Trois phases apparaissent : une région avec une macro-séparation de phase, une région avec une micro-séparation de phase lamellaire et une région monophasique désordonnée. Le diagramme suggère que pour obtenir la phase lamellaire, l'énergie de liaison h doit être du même ordre de grandeur que χN . En d'autres

termes, la diminution d'énergie liée à l'association supramoléculaire compense le coût énergétique lié à l'incompatibilité des blocs polymères. Plus précisément, la phase lamellaire est prédite pour $1/\chi N < 0,1$ et $h/\chi N > 0,5$. Ainsi, pour une association supramoléculaire de 50 kJ.mol^{-1} , il faut une gamme de $10 < \chi N < 100$ et pour une association de 20 kJ.mol^{-1} (comme Thy/DAT), la gamme se réduit à $10 < \chi N < 40$. Pour de grandes valeurs de N , un système biphasique est attendu. En effet, la fraction d'unités supramoléculaires étant faible, peu de diblocs se forment sauf si l'énergie d'association est très importante. Pour de faibles valeurs de N , un système monophasique est attendu, le coût enthalpique d'immiscibilité étant trop faible.

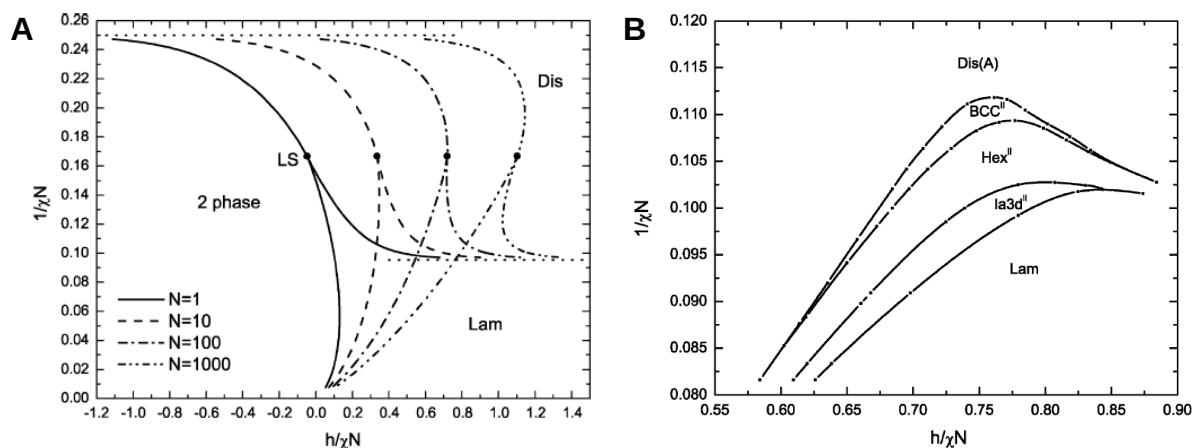


Figure 91. Diagramme de phase correspondant à l'équilibre thermodynamique pour un copolymère dibloc supramoléculaire symétrique ($N_A = N_B = N$) avec (A) $\phi_A = \phi_B$ et (B) des fractions volumiques différentes.¹⁵

Dans le cas de blocs symétriques ($N_A = N_B$) et lorsque l'association supramoléculaire compense l'incompatibilité des blocs, les morphologies dépendent, comme les copolymères à blocs classiques, de la fraction volumique de chaque bloc. Ainsi, pour des fractions volumiques identiques ($\phi_A = \phi_B$), la morphologie est lamellaire, mais pour des fractions volumiques différentes, les morphologies cubique face centrée, cylindrique ou encore gyroïde bicontinue apparaissent (Figure 91B). On peut penser que des copolymères supramoléculaires diblocs non symétriques conduisent aux mêmes morphologies.

Un des premiers exemples de copolymères diblocs supramoléculaires a été décrit en 2004 avec des chaînes PS et PEG monofonctionnalisées par un brin oligamide interagissant par six liaisons hydrogène parallèles.¹⁶ Une micro-séparation de phase cylindrique, analogue à celle de copolymères PS-PEG covalents de mêmes masses molaires, a pu être observée par AFM (Figure 92).

Différentes micro-séparations de phase ont ensuite été reportées, comme la phase lamellaire d'un mélange poly(4-triméthylsilylstyrène)/PS¹⁷ ou poly(D, L lactique)/PDMS¹⁸ ou la phase cylindrique d'un mélange PS/PI.¹⁹ Ces morphologies ont été identifiées en TEM et/ou en SAXS (Figure 93).

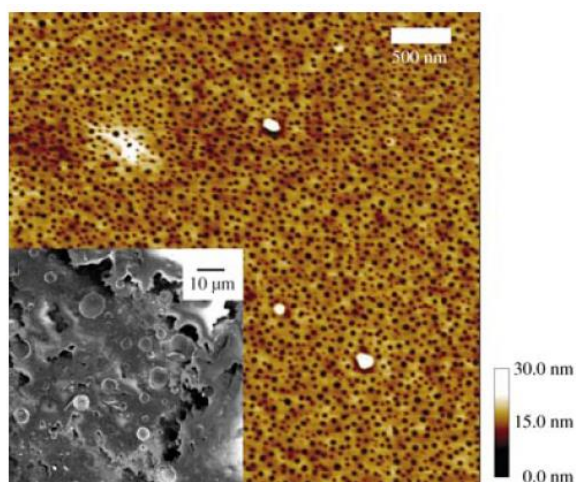


Figure 92. Image AFM (mode *tapping*, hauteur) du mélange PS_{20k}/PEG_{5k} supramoléculaires. En insert, une image cryo-TEM du mélange.¹⁶

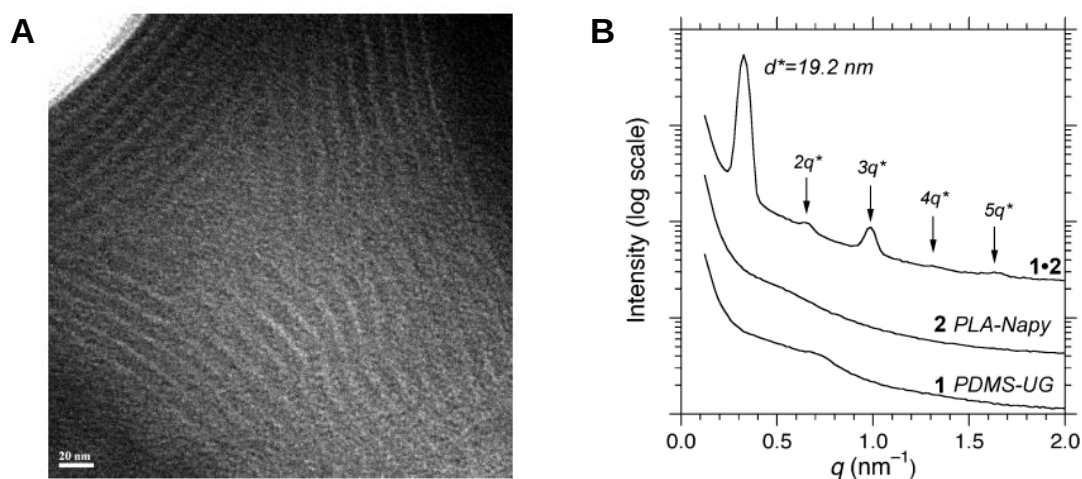


Figure 93. A) Image TEM du mélange PDMS_{5,5k}-UG/Napy-PLA_{4,5k}. B) SAXS du mélange et des polymères initiaux.¹⁸

Binder *et al.* ont étudié l'influence de la constante d'association des unités associatives sur la structuration de copolymères à blocs supramoléculaires constitués de poly(éthercétone) (PEK) et de PIB monofonctionnalisés soit avec le couple acide barbiturique/récepteur Hamiltonien ($K \sim 10^6 \text{ M}^{-1}$) soit avec le couple thymine/DAT ($K \sim 10^3 \text{ M}^{-1}$).²⁰ Dans les deux cas, une micro-séparation de phase lamellaire est observée. Avec le système Thy/DAT, une macro-séparation de phase apparaît au-delà de la T_g du PEK (155°C), alors qu'avec le système acide barbiturique/récepteur Hamiltonien, elle n'est observée qu'à partir de 230°C, bien au-delà de la T_g du PEK. Ce résultat illustre l'importance de la constante d'association supramoléculaire : plus elle est élevée, plus la macro-séparation de phase est retardée. De plus, cette macro-séparation est irréversible : en refroidissant le mélange reste macro-séparé (Figure 94).

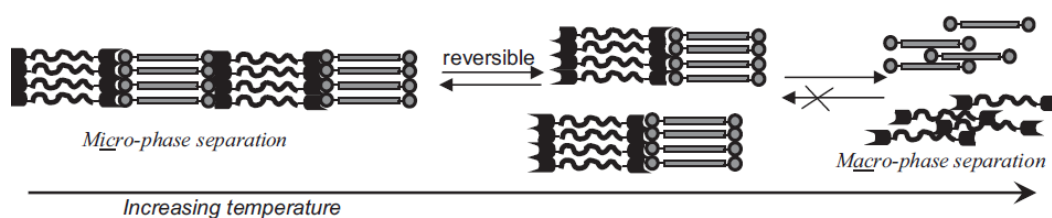


Figure 94. Effet de la température sur l'auto-assemblage de polymères supramoléculaires PEK/PIB à unités hétéro-complémentaires.²⁰

Plus récemment, Montarnal *et al.* ont observé pour la première fois différentes morphologies pour un copolymère supramoléculaire PS/PMMA avec un lien oligoamide à 6 liaisons hydrogène, en fonction des fractions volumiques des blocs.⁷ PS_{30k}-supra-PMMA_{30k} et PS_{30k}-supra-PMMA_{15k} présentent des micro-séparations de phase respectivement lamellaire et cylindrique (Figure 95). De manière intéressante, PS_{15k}-supra-PMMA_{30k} n'est pas organisé, ce qui peut s'expliquer par la courbure de l'interface plus favorable vers le bloc PMMA que vers le bloc PS, le lien oligoamide du PMMA étant moins encombré que celui du PS. Ce résultat montre l'importance de l'interface, paramètre supplémentaire à considérer dans les systèmes supramoléculaires par rapport aux copolymères à blocs classiques.

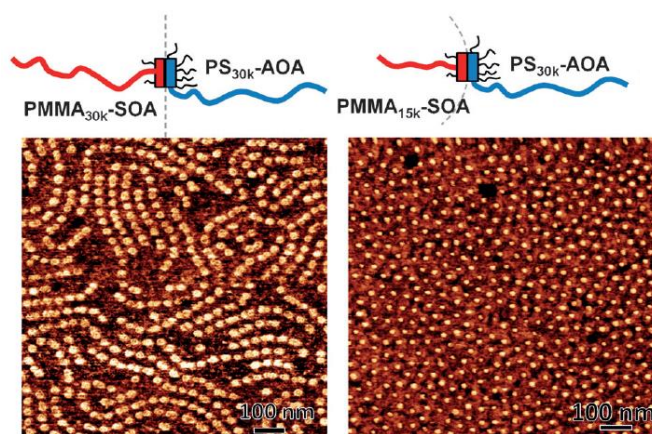


Figure 95. Images (phase) AFM de copolymères à blocs supramoléculaires PS et PMMA pour différentes tailles de blocs.⁷

Certains auteurs ont observé une miscibilité totale de blocs supramoléculaires incompatibles (sans aucune micro-séparation de phase), comme par exemple le mélange de poly(benzyl méthacrylate) fonctionnalisé UPy et de poly(butyl acrylate) fonctionnalisé Napy. En chauffant, une macro-séparation de phase apparaît, montrant que la constante d'association UPy/Napy est trop faible pour se placer dans la zone de micro-séparation de phase lamellaire de la Figure 91.²¹

Enfin, l'homo-association de l'unité supramoléculaire peut conduire à un mélange de copolymères A-supra-A et A-supra-B, comme par exemple avec le système poly(butyl acrylate)-Napy/UPy-poly(benzyl méthacrylate).²² Il est donc préférable d'utiliser des unités associatives dont les constantes d'homo-association sont les plus faibles possibles, de sorte que l'association supramoléculaire soit sélective.

b. Copolymères triblocs supramoléculaires

Lee *et al.* ont théorisé le comportement de copolymères triblocs supramoléculaires en utilisant un modèle en champ moyen²³ (les notations sont identiques à celles utilisées pour les copolymères diblocs de la référence¹⁵). Dans ces systèmes, un bloc difonctionnel B et un bloc monofonctionnel A, équipés chacun d'unités associatives hétéro-complémentaires, sont mélangés. Le système à l'équilibre peut être constitué de blocs non associés A et B, de copolymères diblocs A-*supra*-B et de copolymères triblocs A-*supra*-B-*supra*-A. En plus de la phase désordonnée et de la macro-séparation de phase (2ϕ), il apparaît des phases lamellaire (Lam), cylindrique à empilement hexagonal (Hex) et cylindrique à empilement hexagonal inversé (Hex_{II}) (Figure 96). Une des particularités de ce diagramme de phase est la transition ordre-désordre à deux lobes (contrairement aux copolymères diblocs traditionnels qui ne présentent qu'un seul lobe). Le lobe de faible intensité, vers $\phi_A = 1/3$, correspond à la situation où les diblocs A-*supra*-B sont formés majoritairement, la proportion de blocs A étant trop faible pour former des triblocs. Le deuxième lobe, centré vers $\phi_A = 2/3$, correspond à la situation inverse, la formation de triblocs est favorisée. En changeant les masses moléculaires des différents blocs (c'est à dire le rapport N_A/N_B), la taille relative des deux lobes varie. Ainsi, pour $N_A = N_B$, les copolymères diblocs sont favorisés et le lobe vers $\phi_A = 1/3$ est plus important que celui à $2/3$ (Figure 96B), alors qu'avec $N_B = 2N_A$, les triblocs sont symétriques et le lobe à $\phi_A = 2/3$ est plus intense (Figure 96A).

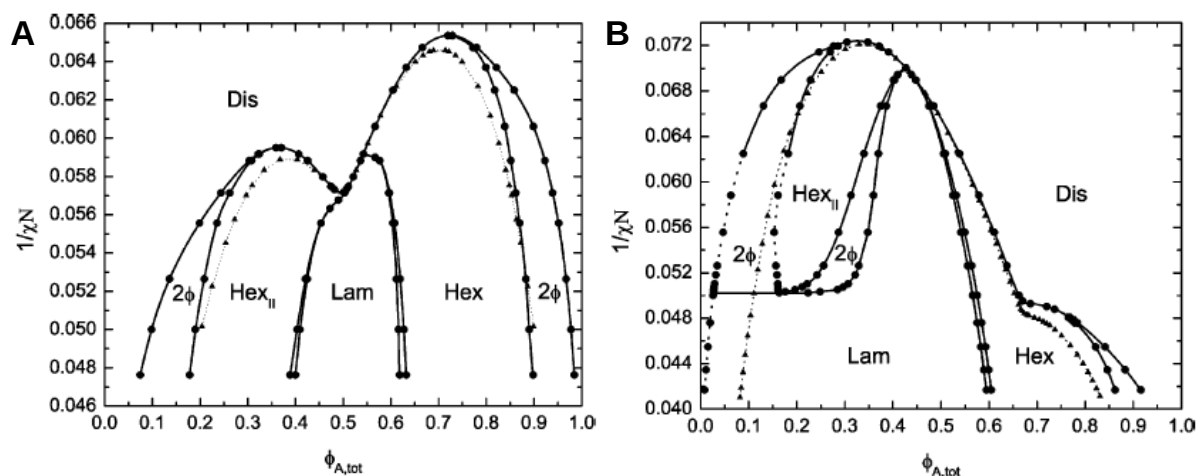


Figure 96. Diagrammes de phase en champ moyen représentés sous la forme $1/\chi N$ en fonction de la fraction volumique totale en A pour le copolymère supramoléculaire ABA dans le cas A) $N_B = 2N_A$ et B) $N_B = N_A$ (il faut noter que pour simplifier les calculs, les morphologies calculées ont été faites en 1D et 2D uniquement, mettant de côté les structures de type cubique, gyroïde...). $N = N_{ABA} = 300$ et $h/\chi N = 0,63$ (forte association).²³

Afin de mieux comprendre les diagrammes de phase, les auteurs ont également représenté les fractions respectives en blocs non associés A et B, diblocs AB et triblocs ABA en fonction de la fraction volumique en A. Pour les faibles fractions volumiques en A, le système est désordonné et principalement constitué de B. En augmentant la proportion de A, les fractions de AB et de ABA augmentent jusqu'à un maximum de diblocs vers $\phi_A = 1/3$. En poursuivant l'augmentation de A dans le mélange, la proportion de diblocs diminue tandis que celle des

triblocs continue de croître jusqu'à un maximum vers $\phi_A = 2/3$. Enfin, pour les fractions volumiques en A très importantes, il n'y a plus assez de B et la proportion en triblocs diminue conduisant à un système désordonné (Figure 97).

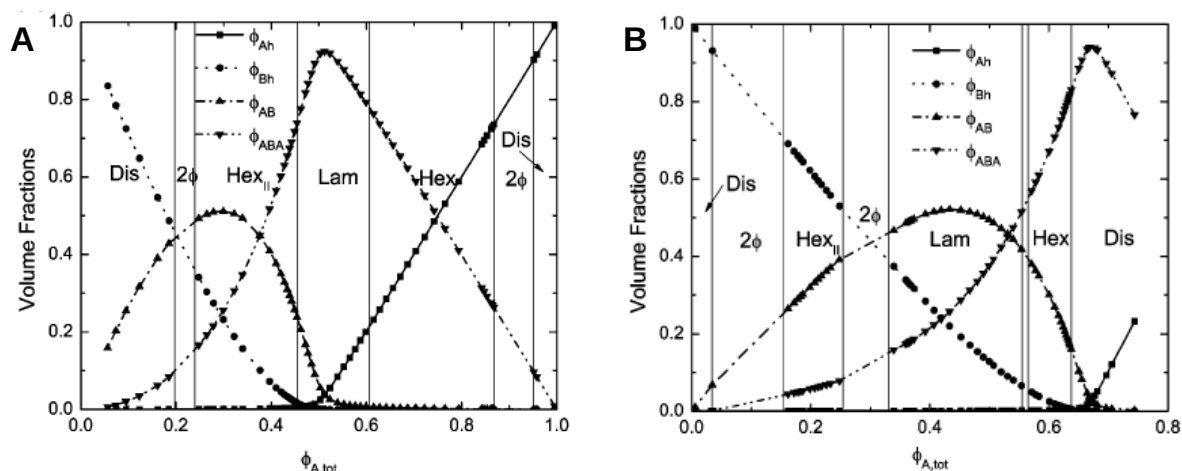


Figure 97. Fractions volumiques de blocs non associés A et B, dibloc AB et tribloc ABA en fonction de la fraction volumique en A A) pour $N_B = 2N_A$ et B) pour $N_B = N_A$.²³

Les auteurs ont également montré que l'association entre unités supramoléculaires doit être suffisamment importante pour permettre la formation de tribloc et ainsi obtenir des mésophases. En changeant la force de l'association, on s'attend à un changement drastique des diagrammes de phases, les populations relatives des blocs non associés et des copolymères di et triblocs évoluant.

Ainsi, outre la dépendance des morphologies avec χN et ϕ analogue à celle des copolymères à blocs traditionnels, la taille du copolymère N est également un paramètre de contrôle. Ceci résulte de la variation de la concentration en unités associatives selon la taille du copolymère (fraction volumique des unités supramoléculaires, comme définie au chapitre 2). De plus, les morphologies adoptées par les triblocs dépendent également du rapport N_A/N_B (Figure 96).

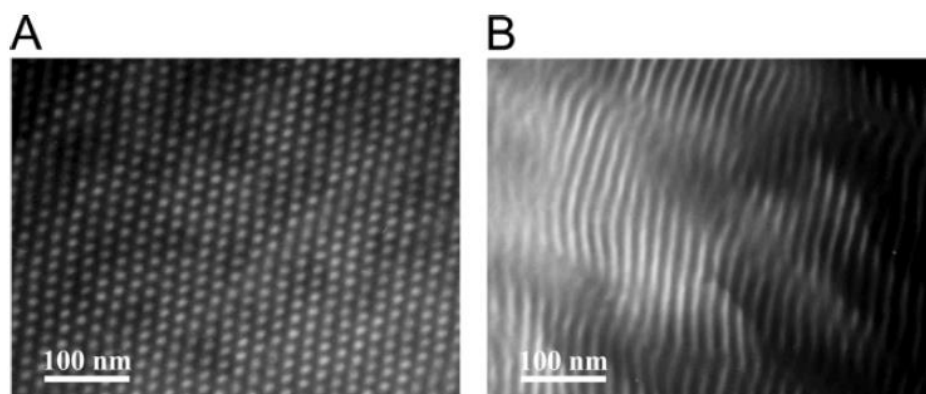


Figure 98. Images TEM de mélanges $PI_{14k}-NH_2/HO_3S-PS_{14k}-SO_3H$ avec A) 70 wt% de PI et B) 60 wt% de PI.⁴

Huh et collaborateurs ont étudié un mélange de PS difonctionnalisé acide sulfonique et de PI monofonctionnalisé amine.⁴ Dans ce système, les interactions entre les blocs sont ioniques. A la stœchiométrie des blocs PI/PS, on observe une morphologie cylindrique alors qu'en s'éloignant de la stœchiométrie, la morphologie est lamellaire (Figure 98). En chauffant de 110°C à 190°C, la distance interlamellaire croît de 20 nm à 55 nm. Cela peut s'expliquer par la dissociation des interactions ioniques à haute température qui conduit à la formation de blocs non associés qui gonflent la structure lamellaire.

Un mélange de Thy-PI-Thy et de PS-DAP montre en AFM que la présence des unités supramoléculaires stoppe la séparation de phase macroscopique observée pour un mélange de PI et PS non fonctionnalisés. Les auteurs n'ont cependant pas déterminé si les mélanges PI/PS sont micro-séparés ou parfaitement miscibles.²⁴

Enfin, des triblocs supramoléculaires plus complexes de type ABC pourraient être envisagés en utilisant deux couples d'unités associatives hétéro-complémentaires orthogonales. Par exemple, Weck *et al.* ont synthétisé des copolymères supramoléculaires triblocs ABC en utilisant d'une part le couple acide barbiturique/récepteur Hamiltonien (liaisons hydrogène) et d'autre part, un couple métal/ligand (liaisons de coordination).²⁵

2. Copolymères à blocs supramoléculaires avec un bloc semi-cristallin

La compétition entre la cristallisation d'un bloc et la micro-séparation de phase a été étudiée pour les copolymères à blocs covalents. Selon le degré de perturbation de la micro-séparation de phase, la cristallisation d'un bloc peut être confinée, *templated* ou éclatée (*breakout*). La *cristallisation confinée* correspond à une cristallisation restreinte au sein des micro-domaines d'une morphologie, comme nous l'avons observé pour les PE supramoléculaires au chapitre précédent. La *cristallisation éclatée* correspond à l'autre cas extrême pour lequel la cristallisation détruit la micro-séparation de phase (Figure 99). Son mécanisme n'est pas encore totalement compris. Cependant, une étude récente suggère que les chaînes diffusent entre les micro-domaines et s'ajoutent à un cristal en croissance dans un micro-domaine au détriment des autres.²⁶ Enfin, la *cristallisation templated* correspond à un régime intermédiaire dans lequel la cristallisation induit le *soudage* local de certains micro-domaines.

Dans le cas de copolymères à blocs avec un bloc cristallisable et un bloc amorphe, trois températures caractéristiques vont permettre de prédire le type de cristallisation : la transition ordre-désordre de la micro-séparation de phase T_{ODT} , la température de cristallisation du bloc cristallin T_c et la transition vitreuse du bloc amorphe T_g . Selon l'enchaînement de ces différentes transitions au refroidissement depuis le fondu, plusieurs cas peuvent être distingués :

- (i) $T_{ODT} \leq T_c$: cristallisation à partir d'un état désordonné, induisant une structuration lamellaire avec une alternance de lamelles semi-cristallines et amorphes.²⁷
- (ii) $T_{ODT} > T_c > T_g$: cristallisation à partir d'un état micro-séparé. Le confinement est dit *flexible* puisque l'un des blocs est amorphe lorsque l'autre cristallise.²⁸ Dans ce cas, il peut y avoir différentes situations en fonction de la ségrégation entre les chaînes en fondu. Si trop faible, la cristallisation du bloc semi-cristallin détruit la

micro-séparation de phase.^{29,30} Si très forte, il y a cristallisation confinée par la micro-séparation de phase.^{27,31}

- (iii) $T_{ODT} > T_g > T_c$: cristallisation à partir d'un état micro-séparé. Le confinement est dit *dur* puisque le bloc amorphe est vitreux lorsque l'autre cristallise. Il y a conservation de la micro-séparation de phase obtenue dans le fondu.³²⁻³⁴

Le type de cristallisation dépend également de la morphologie en fondu. En effet, contrairement à ce qu'ils ont observé avec une morphologie hexagonale, Loo *et al.* n'ont pas observé de cristallisation *templated* avec une morphologie sphérique en fondu.³⁵ De plus, une cristallisation confinée est d'autant moins probable qu'elle se produit dans une phase $bcc > Hex > Lam$. Cette tendance résulte des différences d'inter-connectivité des micro-domaines dans chacune de ces micro-séparations de phase.

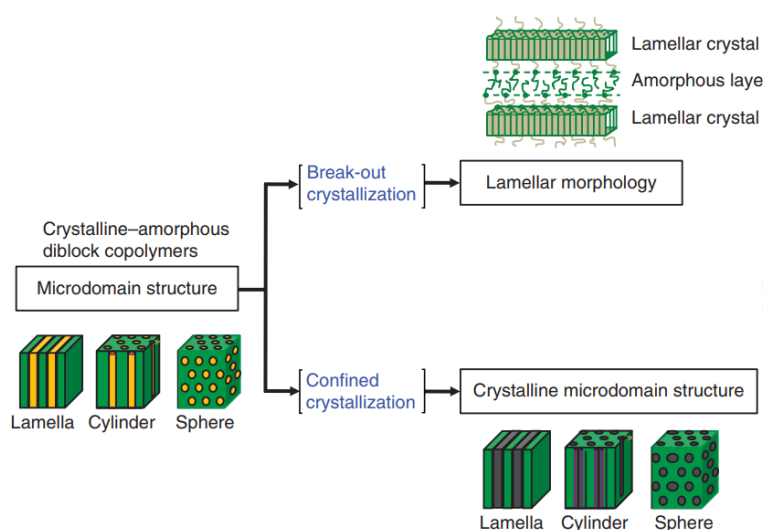


Figure 99. Schéma illustrant les morphologies possibles pour des copolymères diblocs amorphe-cristallin lors de la cristallisation d'un des blocs. Adapté de la référence.³⁶

Lorsque le lien supramoléculaire entre les blocs est dynamique et dépend de la température, la situation est encore plus complexe et il est difficile de déterminer *a priori* le type de cristallisation. En effet, les unités supramoléculaires peuvent jouer le rôle de nucléi ou bien restreindre la cristallisation du bloc. Une macro-séparation de phase entre blocs semi-cristallin et amorphe peut également avoir lieu.

a. Copolymères diblocs supramoléculaires

Ostas *et al.* ont étudié des mélanges de PCL monofonctionnel Thy et de PIB monofonctionnel DAT.^{37,38} Aucune micro-séparation de phase n'a été mise en évidence en SAXS, ce qui résulte de la miscibilité partielle des blocs PCL et PIB, dont les tailles sont relativement petites (< 10000 g/mol). Toutefois, l'association des blocs est avérée par la présence d'un trou de corrélation, traditionnellement observé pour des copolymères à blocs dans l'état désordonné. La cristallisation du PCL a donc lieu à partir d'un état désordonné, sans confinement. Cependant, le trou de corrélation persiste même après la cristallisation du PCL, ce qui suggère que les liens entre blocs restent intacts et qu'il n'y a pas de phénomène de macro-séparation de phase.

Dans le cas précédent, la cristallisation du PCL intervient bien avant la transition vitreuse du PIB. Avec le mélange PCL/PS, pour lequel la transition vitreuse du PS se produit préalablement à la cristallisation, les auteurs s'attendaient à une cristallisation confinée du PCL.³⁹ En DSC, les T_g de chaque bloc sont visibles indiquant une séparation de phase, même si la T_g du PS est légèrement abaissée et celle du PCL légèrement augmentée (miscibilité partielle). De plus, la fusion du PCL est bimodale : l'une associée au PCL confiné par des micro-domaines de PS et l'autre associée au PCL non confiné. Ainsi, le bloc PS induit un confinement partiel des chaînes PCL lors de leur cristallisation mais sans induire d'organisation régulière (Figure 100).

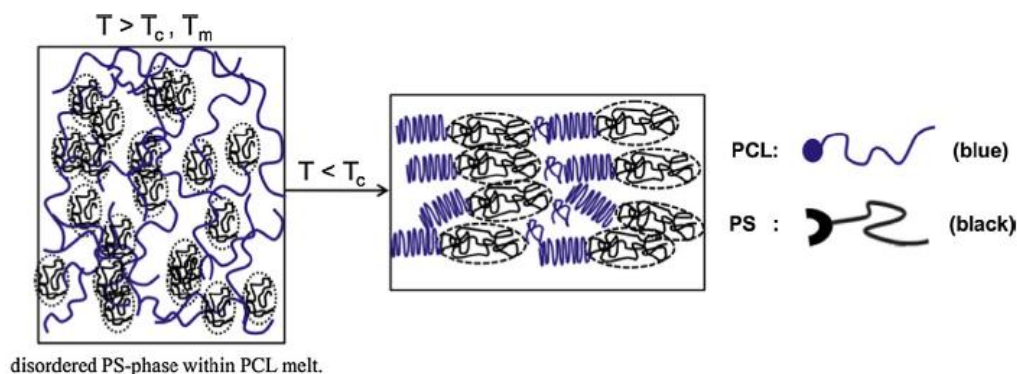


Figure 100. Concept de la cristallisation des blocs PCL au sein du copolymère dibloc supramoléculaire PCL-Thy/DAT-PS.³⁹

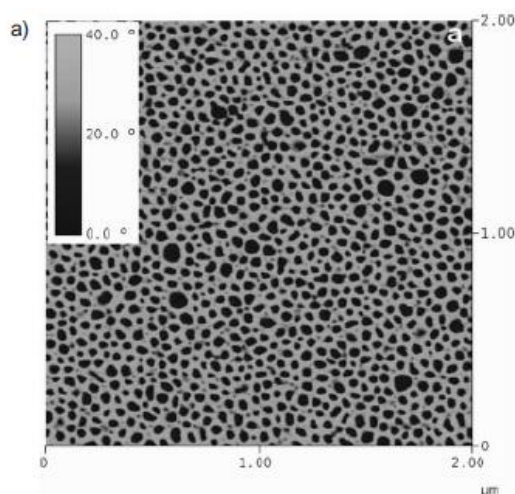


Figure 101. AFM de PS_{39k}-[Ru]-PEO_{10k}. Morphologie cylindrique avec les cylindres orientés perpendiculairement au substrat.⁸

Fustin *et al.* ont obtenu des copolymères diblocs PS-*supra*-PEO en utilisant des chaînes monofonctionnalisées par le ligand terpyridine et en ajoutant du Ruthénium (II).⁸ Les auteurs ont mis en évidence en AFM la formation, selon la taille respective des blocs, des morphologies cylindriques ou sphériques (Figure 101).⁴⁰

Enfin, Inomata et collaborateurs ont étudié l'impact de la constante d'association des unités supramoléculaires pour un mélange de PEO et PS monofonctionnels interagissant via des liaisons ioniques.⁴¹ Des unités faiblement associées (H_2N/CO_2H , $K \sim 50 M^{-1}$) conduisent à une

macro-séparation de phase, alors que des unités fortement associées ($\text{H}_2\text{N}/\text{SO}_3\text{H}$, $K \sim 700 \text{ M}^{-1}$) conduisent à une micro-séparation de phase lamellaire (Figure 102b). Dans ce cas, la cristallisation du PEO est confinée par les blocs vitreux de PS dans des micro-domaines durs.

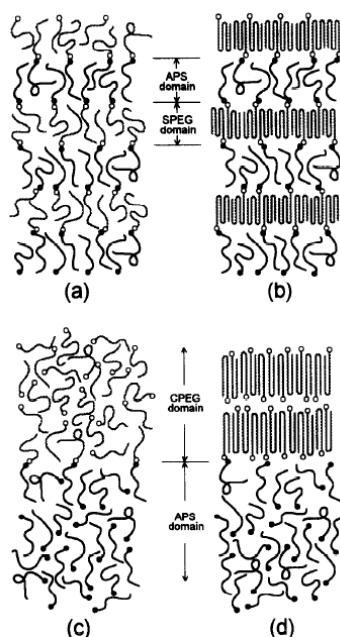


Figure 102. Mélanges PEO- $\text{SO}_3\text{H}/\text{H}_2\text{N}$ -PS a) à l'état fondu et b) à température ambiante et PEO- $\text{CO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{N}$ -PS c) à l'état fondu et d) à température ambiante.⁴¹

b. Copolymères multiblocs supramoléculaires

Bien que la synthèse de copolymères multiblocs classiques soit difficile et que la chimie supramoléculaire offre une alternative, les copolymères supramoléculaires multiblocs ont été jusqu'ici assez peu étudiés.

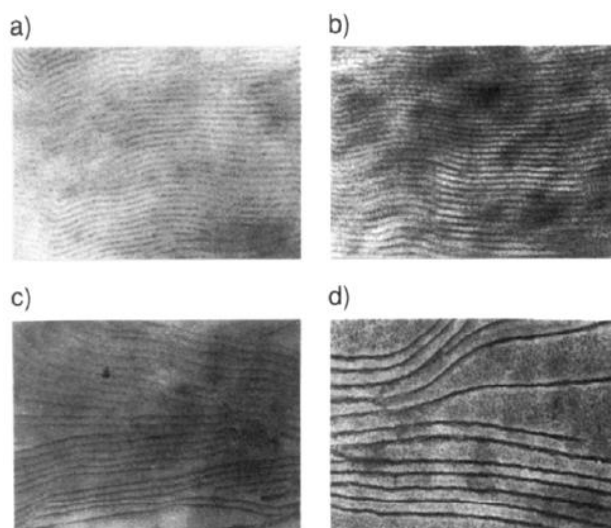


Figure 103. TEM du mélange $\text{HO}_2\text{C-PEO}_{8,6\text{k}}\text{-CO}_2\text{H}/\text{H}_2\text{N-PS-NH}_2$ pour différentes tailles de chaînes PS a) 5,8k, b) 19k, c) 30k et d) 76k.⁴²

Nakahama *et al.* ont étudié un mélange de PS bifonctionnel amine et de PEO bifonctionnel acide carboxylique.⁴² Par infrarouge, ils ont mis en évidence la réaction acide/base, les blocs PS et PEG interagissant par liaisons ioniques entre groupes ammonium et carboxylates. Les analyses en SAXS et en TEM révèlent que les mélanges sont micro-séparés en une phase lamellaire, dont la distance caractéristique augmente avec la taille des chaînes de PS (Figure 103).

Des copolymères multiblocs supramoléculaires associés par liaisons hydrogène ont été obtenus par Park *et al.* avec un mélange de PEG bifonctionnel 2,7-diamido-1,8-naphthyridine (DAN) et de poly(n-butyl méthacrylate) bifonctionnel guanosine urée (UG).⁴³ La cristallisation de la chaîne PEG révèle une séparation de phase, mais aucune étude n'a été conduite pour identifier une éventuelle organisation en masse des multiblocs formés.

A partir des exemples de la littérature, on voit que pour limiter la propension des blocs à macro-séparer du fait de leur incompatibilité chimique, il est essentiel que les associations supramoléculaires soient sélectives et fortes. Nous avons donc choisi deux blocs incompatibles, PE et PDMS, équipés chacun des unités complémentaires thymine (Thy) et diaminotriazine (DAT), dont l'association est sélectivement plus forte que leur auto-association. Les résultats obtenus pour des mélanges triblocs et multiblocs sont maintenant présentés.

II. Copolymères triblocs PE-supra-PDMS-supra-PE

On cherche à déterminer si le mélange de deux polymères incompatibles fonctionnalisés à une ou deux extrémités par des unités supramoléculaires homo ou hétéro-complémentaires mène à un système monophasique (miscibilité des chaînes) ou à un système biphasique. Un mélange biphasique pourrait alors être micro-séparé comme pour les copolymères à blocs covalents, ou macro-séparé puisque les liaisons entre blocs sont non covalentes. Nous nous sommes particulièrement intéressés à l'impact de la température, de la fraction volumique et de la taille de chaque bloc, Fredrickson *et al.* ayant prédit numériquement que ces paramètres ont un rôle prédominant sur l'organisation des copolymères à blocs supramoléculaires,^{15,23} sans que cela ait été confirmé expérimentalement. De plus, la présence d'un bloc cristallin complexifie encore plus ce modèle théorique, la cristallisation de ce bloc pouvant détruire la micro-séparation de phase comme observé pour certains copolymères à blocs traditionnels.

Nous avons étudié des mélanges de PE-DAT (ou PE-Thy) et de Thy-PDMS-Thy pour former un copolymère supramoléculaire tribloc PE-*supra*-PDMS-*supra*-PE. Dans la littérature, parce que les méthodes de polymérisation du PE et du PDMS sont très différentes et incompatibles, le premier étant obtenu par polymérisation de coordination et le second par condensation ou polymérisation par ouverture de cycle, les copolymères triblocs PE-PDMS-PE sont obtenus par polymérisation anionique successive du butadiène (bloc PB) et siloxanes (bloc PDMS) suivie d'une hydrogénation du bloc PB. Dans ce cas, les blocs PE résultant ne sont pas du polyéthylène linéaire mais du poly(éthylène-co-butène) avec des unités éthyles pendantes le long de la chaîne.⁴⁴ Pour une fraction volumique en PE de 0,55, une morphologie lamellaire a été reportée, alors qu'il n'y a pas de micro-séparation pour des fractions de 0,58 et 0,23. Un copolymère

dibloc PE-PDMS a également été synthétisé par condensation d'une chaîne PE linéaire terminée acide carboxylique et d'une chaîne PDMS fonctionnalisée alcool. Une morphologie sphérique est observée en TEM.⁴⁵

Dans un premier temps, nous avons vérifié l'incompatibilité chimique des polymères PE et PDMS, dans la gamme de masses moléculaires utilisée (1000-3000 g/mol). Un mélange équimolaire de $\text{H}_3\text{C-PE}_{1000}\text{-CH}_3$ et de $\text{H}_2\text{N-PDMS}_{1660}\text{-NH}_2$ a été réalisé en solution dans du toluène à chaud puis évaporé (voir détails en annexe 1). En microscopie optique polarisée, on observe clairement une macro-séparation de phase (PE en blanc et PDMS en noir) prouvant que les chaînes sont incompatibles même à faibles masses moléculaires (Figure 104).

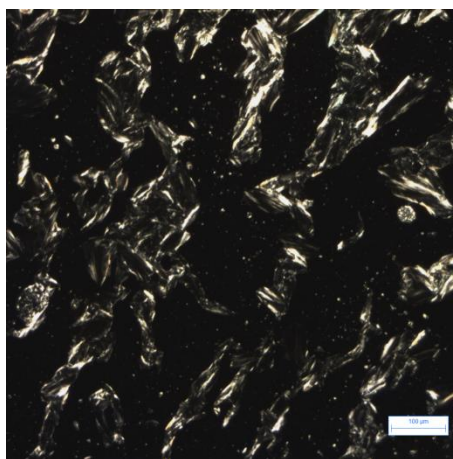


Figure 104. Microscopie optique polarisée du mélange $\text{H}_3\text{C-PE}_{1000}\text{-CH}_3$ et $\text{H}_2\text{N-PDMS}_{1660}\text{-NH}_2$ à 20°C après refroidissement depuis le fondu (130°C).

1. Mélange de chaînes fonctionnalisées par des unités auto-associatives Thy/Thy

Un premier mélange $\text{PE}_{1500}\text{-Thy/Thy-PDMS}_{1660}\text{-Thy}$, en proportion 2 pour 1, a été réalisé pour déterminer s'il est possible de former un copolymère à blocs supramoléculaire sous l'action de la cristallisation des thymine. En effet, les thymine de chaque chaîne pourraient co-cristalliser, permettant l'obtention d'un copolymère à bloc.

Le thermogramme du mélange est comparé à celui du $\text{PE}_{1500}\text{-Thy}$ sur la Figure 105. On retrouve la température de transition vitreuse caractéristique du PDMS à -123°C et la fusion/cristallisation du PE à 110°C et 96°C respectivement. Un endotherme à 189°C et un exotherme à 181°C confirment la fusion/cristallisation des thymine. Pour déterminer l'éventuelle co-cristallisation des thymine du PE et du PDMS, on compare les enthalpies de fusion des deux endothermes à haute température. Pour $\text{PE}_{1700}\text{-Thy}$ et son mélange, celles-ci sont identiques (24 J/g), ce qui suggère que les thymine de chaque bloc co-cristallisent. On note par ailleurs une légère augmentation de cette température de fusion dans le mélange (+ 9°C). Or, nous avons montré au Chapitre 2 que celle-ci est d'autant plus haute que leur fraction volumique est importante (ici, 5,3 % pour $\text{PE}_{1700}\text{-Thy}$ et 8,8 % pour le mélange).

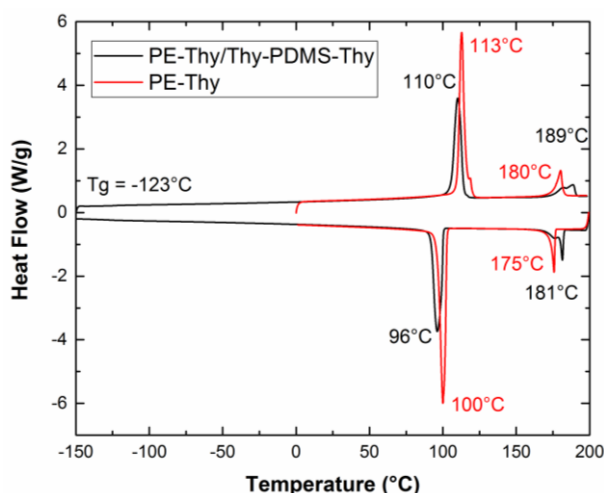


Figure 105. DSC du mélange PE₁₅₀₀-Thy/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy à 10°C/min (exo down).

En microscopie optique, le mélange apparaît fortement macro-séparé (Figure 106). A 200°C, la démixtion du PE fondu et du PDMS est nette. Au refroidissement, les thymine cristallisent et figent le mélange macro-séparé.

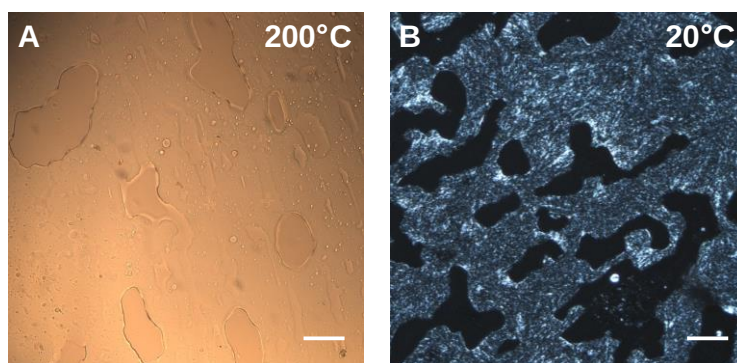


Figure 106. Microscopie optique du mélange PE₁₅₀₀-Thy/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy A) à 200°C sans polariseurs et B) à 20°C entre polariseurs croisés. Echelle 100 μ m.

En conclusion, même s'il peut y avoir co-cristallisation des thymine du PE et du PDMS, les interactions entre thymine de deux chaînes incompatibles ne suffisent pas à compenser l'incompatibilité chimique de ces dernières. Ainsi, comme les modélisations théoriques le suggèrent, il est préférable d'utiliser des interactions sélectives.

2. Mélange de chaînes fonctionnalisées par des unités hétéro-complémentaires Thy/DAT

Le mélange de PE₁₅₀₀-DAT et de Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy a été réalisé avec une stœchiométrie Thy/DAT (détails de préparation en annexe 1). Comme nous l'avons décrit déjà, l'association Thy/DAT est sélective et plus forte que les auto-associations Thy/Thy et DAT/DAT, elle pourrait permettre de contrebalancer l'incompatibilité chimique des chaînes PE et PDMS.

Macroscopiquement, le matériau obtenu est homogène et cassant (Figure 107A). En microscopie optique polarisée, à 130°C après la fusion des chaînes PE, le mélange est

parfaitement isotrope (Figure 107B). En poursuivant le chauffage jusqu'à 200°C, des gouttelettes apparaissent dans le mélange, traduisant une séparation de phase macroscopique entre le PE et le PDMS fondus (Figure 107C). Contrairement aux systèmes de Binder,²⁰ le phénomène est réversible : au refroidissement, le mélange redevient homogène, et aucune macro-séparation de phase n'est observée après la cristallisation du PE (Figure 107D).

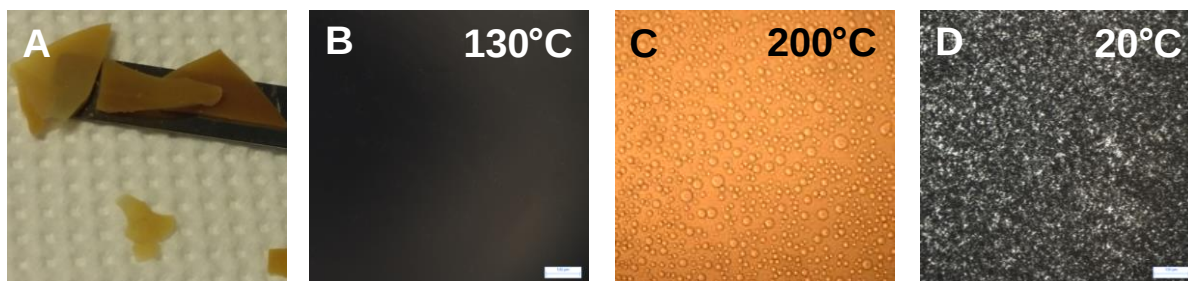


Figure 107. A) Aspect macroscopique du mélange PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy. Microscopie optique B) à 130°C entre polariseurs, C) à 200°C sans polariseurs et D) à 20°C entre polariseurs après refroidissement depuis 200°C. Echelle 100 μ m.

Ce phénomène réversible de macro-séparation de phase a été suivi au chauffage et au refroidissement à partir de 170°C (Figure 108). A 220°C, la macro-séparation est bien visible avec des gouttelettes de 20 μ m de diamètre. A cette température, on observe la coalescence des gouttelettes dont la taille augmente au cours du temps. Au refroidissement, la taille des gouttelettes diminue progressivement jusqu'à ce que le mélange redevienne homogène à 160°C (Figure 108F). Ces résultats pourraient traduire la rupture progressive des liaisons hydrogène entre unités Thy et DAT au cours du cycle de chauffage. Les chaînes PE et PDMS, incompatibles, n'étant plus liées entre elles, macro-séparent comme nous l'avons observé pour des chaînes non fonctionnelles (Figure 104). Au refroidissement, les interactions Thy/DAT se reforment et lient de nouveau les chaînes entre elles, diminuant la macro-séparation de phase. *In fine*, ces ré-associations permettent la suppression de celle-ci à 160°C, bien avant la cristallisation du PE. Ainsi, si l'échantillon n'est pas maintenu trop longtemps à haute température (quelques minutes seulement), la séparation de phase macroscopique est réversible. En effet, cette expérience reproduite plusieurs fois sur le même échantillon montre toujours la même réversibilité de la macro-séparation de phase à haute température.

Ce résultat est particulièrement inédit puisque, à notre connaissance, aucune séparation de phase macroscopique réversible n'a jamais été reportée pour des copolymères à blocs supramoléculaires, et il est communément admis que la macro-séparation de phase est un phénomène irréversible. En effet, pour Fredrickson *et al.*, la macro-séparation induit une séparation physique entre les polymères qui empêche la réapparition d'une micro-séparation de phase.¹⁵ Ainsi, au refroidissement les copolymères à blocs supramoléculaires ne pourraient plus que se former aux interfaces des deux phases, du fait de la difficile diffusion des chaînes au cœur des zones démixées. Expérimentalement, c'est ce qui est observé par Binder *et al.* pour ses copolymères PIB-*supra*-PEK.²⁰ On peut donc supposer que dans notre système, la diffusion des chaînes (et donc des unités Thy et DAT) est suffisamment rapide pour permettre la ré-

association bien avant la cristallisation des chaînes PE. Il est très probable que la petite taille des chaînes et la grande flexibilité des chaînes PDMS soient à l'origine du phénomène.

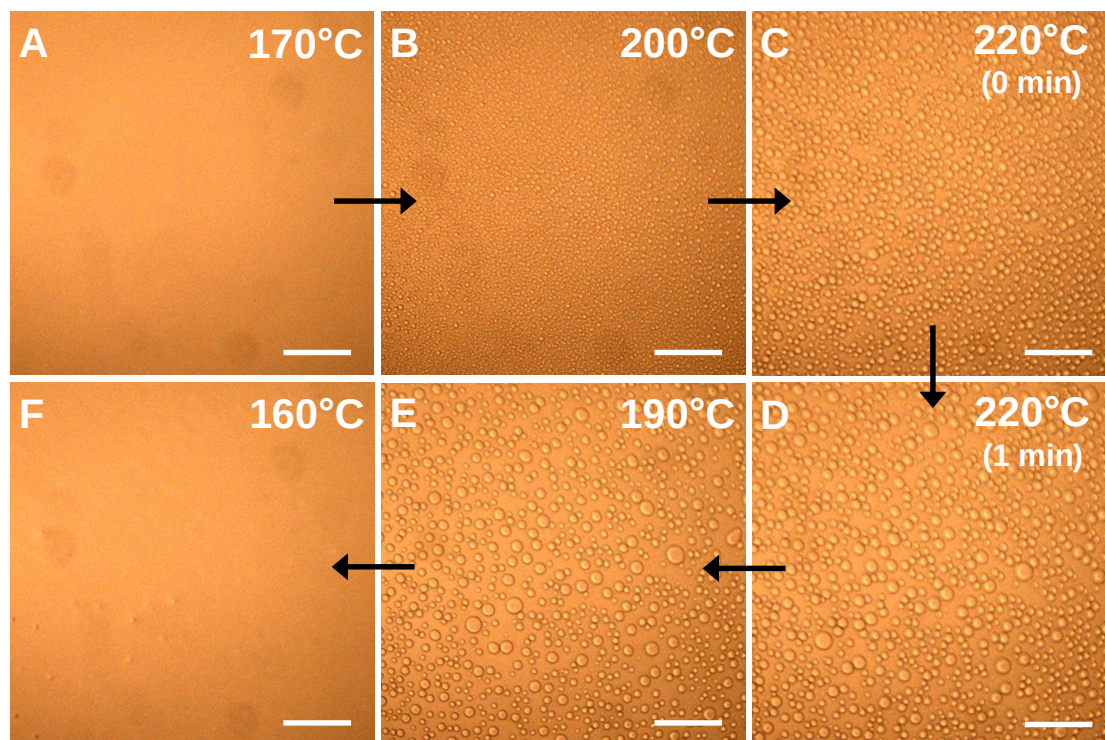


Figure 108. Microscopie optique du mélange $\text{PE}_{1500}\text{-DAT/Thy-PDMS}_{1660}\text{-Thy}$ à différentes températures en chauffant jusqu'à 220°C (température maintenue 1 minute) puis en refroidissant à 160°C (chauffage et refroidissement à 30°C/min , sans polariseurs). Echelle $100\ \mu\text{m}$.

Pour mieux comprendre la réversibilité de la macro-séparation de phase, le mélange a été étudié en infrarouge à différentes températures (Figure 109). On retrouve à 1568 , 1551 et $1536\ \text{cm}^{-1}$, les bandes caractéristiques des vibrations d'élongation *quadrant* du cycle triazine, résultant du couplage des différentes vibrations des atomes du cycle.⁴⁶ A haute température, notamment à 200°C , ces bandes sont plus intenses, ce qui pourrait traduire la rupture des liaisons hydrogène ($\text{N}_{\text{DAT}}\cdots\text{HN}_{\text{Thy}}$). Entre 1650 et $1750\ \text{cm}^{-1}$, on observe plusieurs bandes associées à la thymine et au lien amide (le DAT n'absorbe que dans la gamme $1500\text{-}1650\ \text{cm}^{-1}$). L'intensité de la bande $\text{C}=\text{O}_{\text{amide liée}}$ à $1666\ \text{cm}^{-1}$ diminue avec la température, et surtout notablement à la fusion du PE (vers 120°C), signe d'une rupture de liaisons hydrogène impliquant les liens amides. Au-delà de la fusion du PE, les vibrations d'élongation $\text{C}=\text{O}_{\text{Thy}}$ (dans le plan et en dehors du plan à 1702 et $1688\ \text{cm}^{-1}$ respectivement) se déplacent vers les plus hautes fréquences, montrant là encore la rupture des liaisons hydrogène ($\text{DATNH}_2\cdots\text{O}=\text{C}_{\text{Thy}}$).

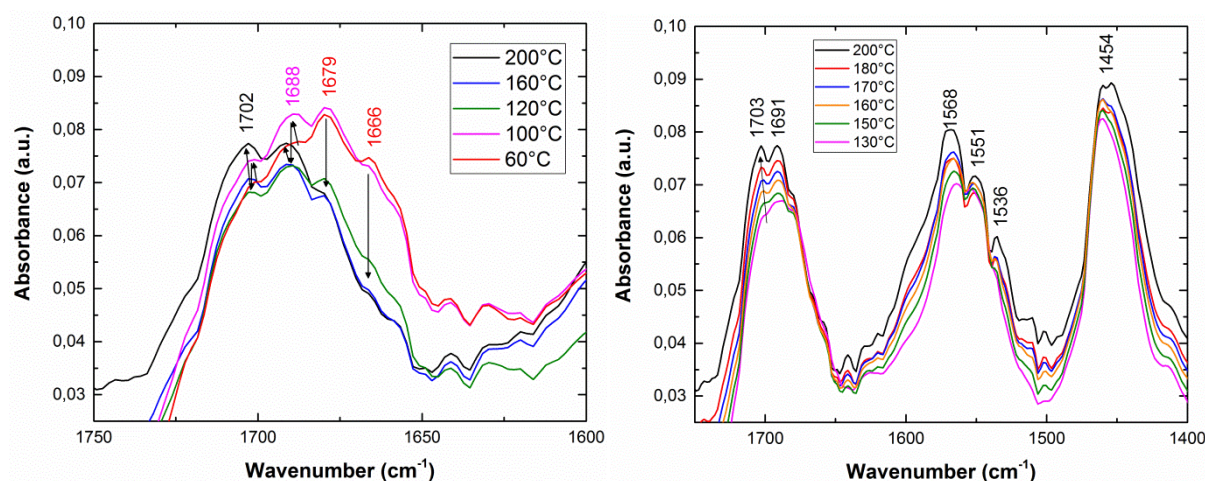


Figure 109. Infrarouge à différentes températures du mélange PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy au chauffage.

L'évolution des bandes d'élongation C=O de la thymine (1688 et 1702 cm⁻¹) a été suivie plus précisément sur un cycle chauffage/refroidissement 170-200-170°C (Figure 110), gamme de températures où la macro-séparation de phase est observée en microscopie (Figure 108). On note une nette augmentation de leur intensité dès 190°C, traduisant la rupture des liaisons hydrogène et correspondant exactement à la température à partir de laquelle les gouttelettes apparaissent. Au refroidissement, les bandes sont presque superposables à celles enregistrées au chauffage, ce qui montre que le phénomène est réversible et cinétiquement comparable.

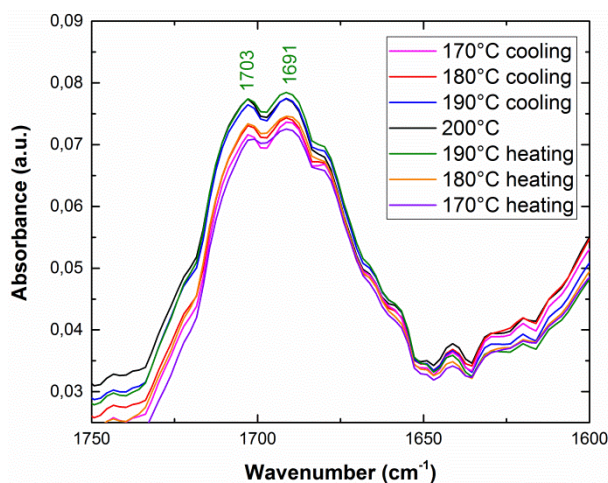


Figure 110. Infrarouge à différentes températures du mélange PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy au chauffage et au refroidissement (environ 10°C/min).

L'analyse thermique du mélange PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy révèle la présence d'une transition vitreuse peu marquée vers -125°C qui correspond au PDMS (Figure 111). Le PE dans le mélange fond et cristallise à des températures similaires à celle du PE₁₅₀₀-DAT initial (respectivement 120 et 113°C, annexe 6). L'enthalpie de fusion du PE dans le mélange est de 148 J/g. En ramenant au pourcentage massique de PE dans l'échantillon (62%), l'enthalpie de

fusion des blocs PE est de 239 J/g, soit un taux de cristallinité de 87%, très supérieur à celui du PE₁₅₀₀-DAT seul (72%). On a montré au Chapitre 3 que le PE₁₇₀₀-DAT et le PE₁₇₀₀-Thy/DAT-PE₁₇₀₀ s'organisent en phase lamellaire et que cette structuration, en confinant les chaînes PE entre couches amorphes de DAT ou de DAT/Thy, induit une légère diminution de leur cristallinité. Dans le cas du copolymère tribloc, les chaînes PE ne sont pas confinées, ce qui suggère que l'enchaînement PE/PDMS supprime le confinement, peut-être du fait d'interfaces plus molles. On notera enfin qu'il est difficile de déterminer si la thymine cristallise ou non dans le mélange PE/PDMS, sa température de fusion dans Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy étant dans la même gamme de température que la fusion du PE.

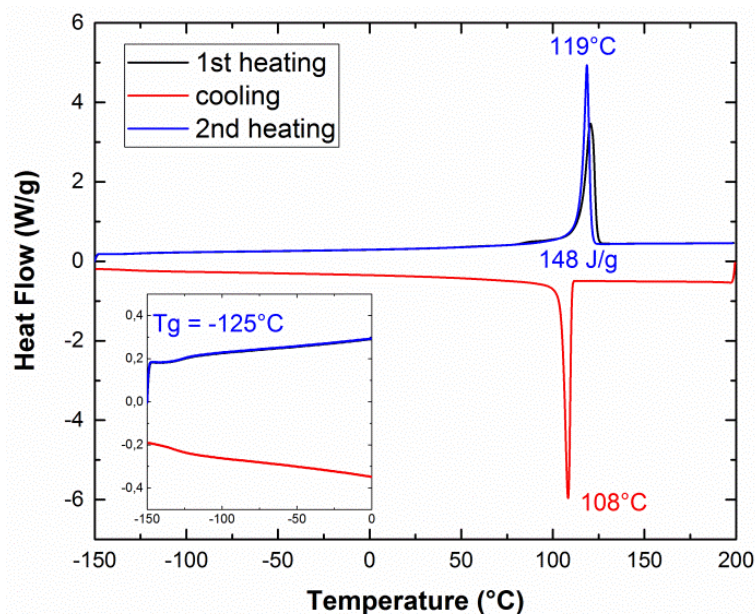


Figure 111. DSC du mélange PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy à 10°C/min (exo down).

Le matériau PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy a également été analysé en microscopie optique en transmission (TEM). Le marquage n'est ici *a priori* pas nécessaire car la différence d'absorption des électrons entre le PDMS et le PE doit être suffisante pour obtenir un bon contraste. En effet, les atomes lourds de silicium doivent permettre de faire apparaître le PDMS plus foncé que le PE. L'image TEM révèle une morphologie lamellaire régulière avec une alternance de lamelles blanches (PE) et noires (PDMS) (Figure 112A). Cette morphologie est représentative de l'échantillon, l'image au plus faible grossissement montrant une multitude de lamelles (Figure 112B). Ce résultat suggère que le mélange PE/PDMS est micro-séparé à température ambiante et résulte de la cristallisation confinée du polyéthylène. Cependant, l'image au plus faible grossissement montre également une structure fibrillaire de lamelles, caractéristique des sphérolites. Or, ce type de superstructure ne se forme que lors de la cristallisation non confinée d'un bloc semi-cristallin dans des copolymères à blocs amorpho-cristallin.^{26,47}

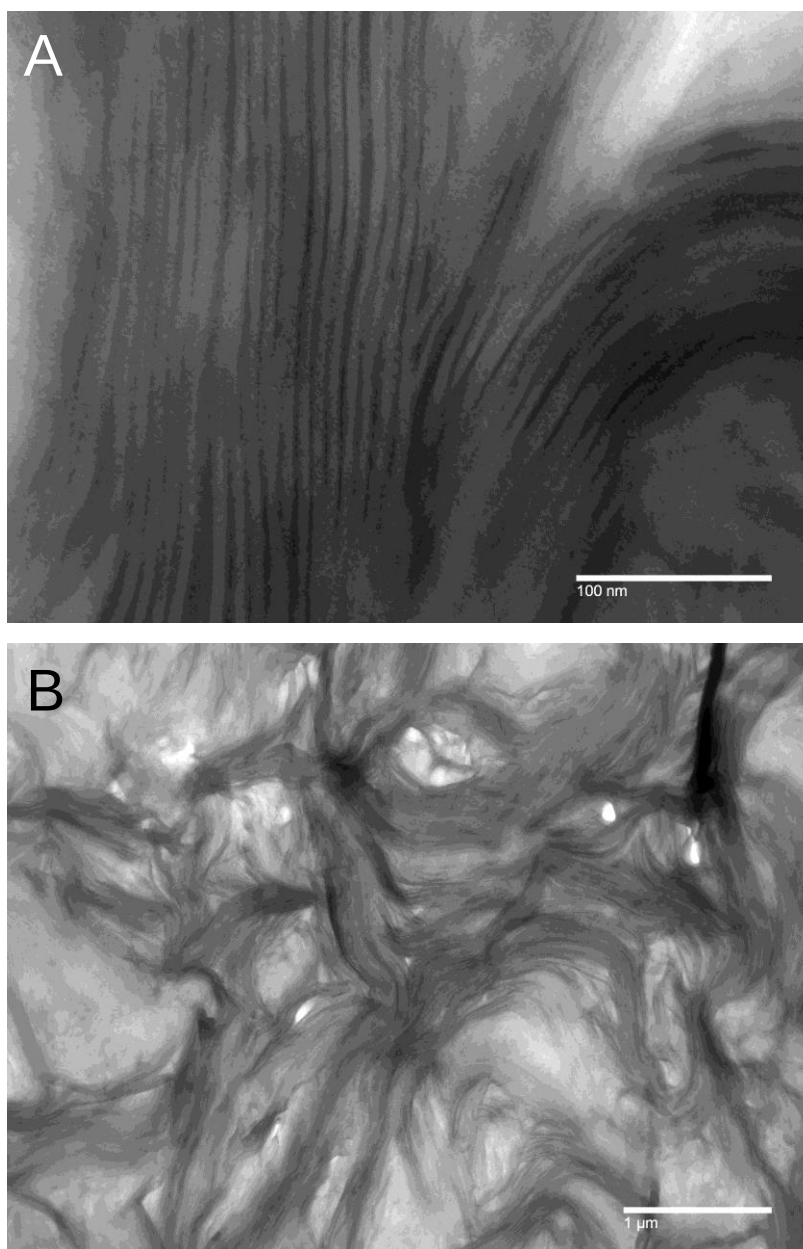


Figure 112. Microscopie optique en transmission (TEM) du mélange PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy à un grossissement de A) $\times 85000$ et B) $\times 7000$.

A partir du cliché de la Figure 112A, on détermine la taille des lamelles à $109 \pm 27 \text{ \AA}$. Les épaisseurs des blocs PE et PDMS valent respectivement $79 \pm 20 \text{ \AA}$ et $35 \pm 19 \text{ \AA}$. Le bloc PE représente environ 73% des lamelles, ce qui est comparable à la fraction volumique de PE dans le mélange (69%). On remarque toutefois que la variabilité de la taille des lamelles est plus grande que celles obtenues pour des copolymères à blocs classiques. Ces observations sont probablement à rapprocher de la nature des liens entre les blocs, plus faibles que des liens covalents mais également réversibles. Dans ce cas, l'association Thy/DAT étant dynamique, équilibrée et la stœchiométrie difficile à contrôler avec exactitude, des chaînes non associées de PE et de PDMS doivent exister, menant à un gonflement local plus ou moins important des différents domaines.

Pour déterminer plus précisément la structuration du mélange, une analyse SAXS en température a été réalisée (Figure 113). A 30°C, on observe un pic à $0,35 \text{ nm}^{-1}$ et une bosse large vers $0,8\text{-}0,9 \text{ nm}^{-1}$, caractéristique des cristallites de PE.^{30,35,48} Le mélange ne semble pas organisé de manière régulière et pourrait être constitué de plusieurs structures (dont la structure lamellaire observée en TEM). Dès la fusion du PE à 130°C, une structure lamellaire devient clairement visible avec des pics $q_0 = 0,47 \text{ nm}^{-1}$ et $q_1 = 0,97 \text{ nm}^{-1}$ ($2,0q_0$) et dont la distance interlamellaire associée de 134 Å . Cette structure persiste jusqu'à 170°C , où apparaît un trou de corrélation. Au refroidissement, la même structure lamellaire ré-apparaît à 160°C , puis disparaît à la cristallisation du PE (120°C). La variation discontinue de la position du pic q_0 au moment de la cristallisation du bloc PE est l'indication de sa cristallisation non confinée.⁴⁷

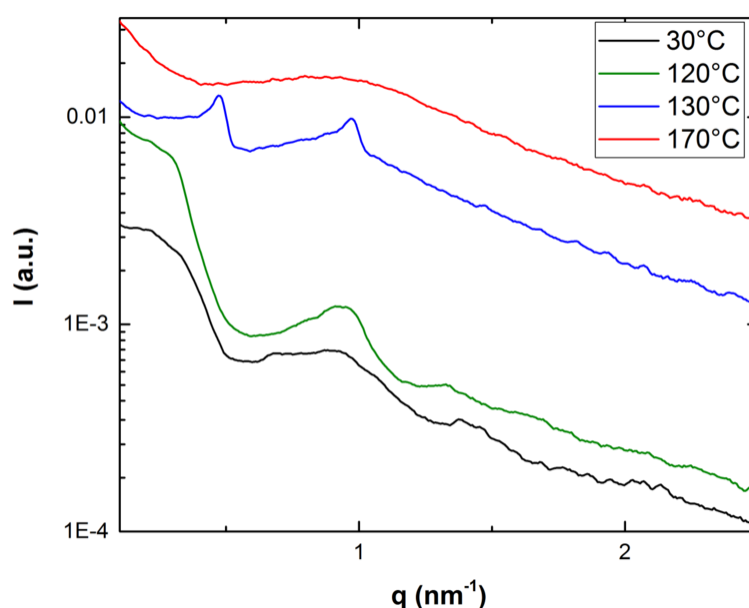


Figure 113. SAXS de $\text{PE}_{1500}\text{-DAT/Thy-PDMS}_{1660}\text{-Thy}$ ($\Phi_{\text{PE}} = 0,69$, Thy/DAT = 1) à différentes températures au chauffage.

Pour expliquer l'apparition d'une structure lamellaire au-delà de la fusion du PE deux hypothèses peuvent être faites. La première est que les thymine du PDMS cristallisent et ne fondent que vers 170°C . Cependant, aucun endotherme n'est observé en DSC sur cette gamme de températures. De plus, au chauffage, la structure lamellaire régulière est perdue de façon progressive, ce qui n'est pas cohérent avec ce qui a été observée avec les PE-Thy étudiés au Chapitre 3, dont la structure disparaît de façon soudaine à la fusion des plans de thymine. La seconde hypothèse est l'existence d'une micro-séparation de phase entre le PE fondu et le PDMS amorphe. La perte progressive de l'organisation semble cohérente avec les observations en microscopie optique et infrarouge qui montrent une rupture progressive des liaisons hydrogène entre unités Thy et DAT, jusqu'à la macro-séparation de phase. On a donc une transition ordre-désordre autour de 160°C . Ainsi, pour le copolymère PE-*supra*-PDMS-*supra*-PE, on a la relation $T_{\text{ODT}} > T_{\text{c(PE)}} > T_{\text{g(PDMS)}}$ avec un fondu faiblement ségrégué, la T_{ODT} n'étant que 40°C au dessus de la température de cristallisation du PE. Comme nous l'avons exposé au début de ce chapitre, dans ce cas, le confinement est flexible²⁸ et la cristallisation non confinée du bloc semi-cristallin détruit la micro-séparation de phase.^{29,30} De plus, dans la littérature une

cristallisation non confinée à été obtenue à chaque fois que la micro-séparation de phase était lamellaire en fondu.^{47,49} Cela vient du confinement à seulement une dimension avec une morphologie lamellaire.

Afin de rationaliser la taille des lamelles de la micro-séparation de phase du fondu, on calcule la taille d'une chaîne PE₁₅₀₀ fondue, avec l'expression $n \times l_{PE,a}$, n étant le nombre de carbones de la chaîne et $l_{PE,a}$ l'épaisseur par carbone pour du PE amorphe (0,712 Å). On obtient 76 Å. La dimension de la chaîne PDMS₁₆₆₀ est approximée à la distance interlamellaire expérimentale de Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy de 52 Å. Ainsi, en considérant que les chaînes PE externes sont interdigitées, la taille d'une lamelle PE-PDMS vaut 128 Å, en bon accord avec la valeur expérimentale (134 Å).

On cherche ensuite à quantifier la ségrégation entre les blocs PE et PDMS. Pour cela, le produit $\chi_{PE/PDMS} \times N$ est calculé pour le copolymère PE-*supra*-PDMS-*supra*-PE avec N le nombre total de monomères du copolymère, ici égal à 129. On utilise la valeur du paramètre d'interaction de Flory déterminée par Almdal *et al.* à différentes températures :⁵⁰

$$\chi_{PE,PDMS}(T) = \frac{90,7}{T} - 0,0946$$

A 130°C, température à laquelle la micro-séparation de phase est observée, χN vaut 16,8. A 200°C, température à laquelle la macro-séparation de phase est observée en microscopie optique, χN vaut 12,5. Ainsi, en s'appuyant sur la théorie de Mayes *et al.* qui prédit une micro-séparation pour des copolymères triblocs A-B-A pour $\chi N > 16-18$,⁵¹ les résultats suggèrent que la micro-séparation de phase observée à 130°C résulte bien de la formation d'un copolymère tribloc PE-*supra*-PDMS-*supra*-PE.

On cherche enfin à comprendre la structuration du matériau aux températures inférieures à la cristallisation non confinée du PE, notamment pour expliquer l'origine des lamelles observées en TEM. L'allure du diagramme SAXS à 30°C suggère le mélange de plusieurs organisations. Dans la littérature, il est reportée qu'on observe une alternance de lamelles semi-cristallines et amorphes après une cristallisation non confinée.^{30,48,52} Cependant, la taille du bloc PE (77 Å) est significativement plus faible que celle d'une chaîne étirée (cristalline) de 1500 g/mol (estimée à 106 Å). Une explication serait que les chaînes PE ne sont pas orientées perpendiculairement à l'interface PE/PDMS mais parallèlement (Figure 114), résultat déjà mis en évidence pour des copolymères à blocs amorphe-cristallin.^{53,54} Il faut alors noter que l'alignement parallèle des chaînes PE avec l'interface des lamelles contraste avec celui perpendiculaire dans les structures semi-cristallines d'homopolymères.

Ainsi, il semble que le copolymère PE-*supra*-PDMS-*supra*-PE formé en fondu n'est pas détruit lors de la cristallisation du PE même si la micro-séparation de phase est perdue.

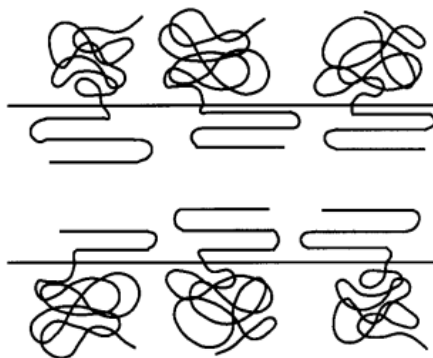


Figure 114. Schéma d'un repliement des chaînes cristallines parallèlement à l'interface des lamelles pour un copolymère dibloc amorphe-cristallin après cristallisation non confinée, adapté de la référence.⁵²

3. Influence de la fraction volumique en PE

Comme nous l'avons exposé précédemment, la théorie de Fredrickson *et al.* prédit une dépendance de la morphologie avec la fraction volumique des blocs pour les copolymères supramoléculaires, comme les copolymères à blocs covalents.²³ Pour le vérifier, nous avons réalisé de nouveaux mélanges PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy à stœchiométrie Thy/DAT variable. Les ratio Thy/DAT de 0,24 à 2,00 correspondent à une variation de la fraction volumique en PE de 0,90 à 0,52 respectivement. Une fraction volumique de PE plus faible implique un fort excès de thymine par rapport au DAT (> 2), amené à cristalliser (Thy/Thy) et donc à compliquer le système. Nous avons choisi de ne pas étudier ces mélanges.

On constate que si la fraction volumique de PE est trop importante ($\Phi_{PE} > 0,80$), les mélanges sont macro-séparés. Ce résultat traduit le fait qu'il n'y a pas suffisamment de liaisons supramoléculaires Thy/DAT entre blocs PE et PDMS pour compenser leur forte incompatibilité chimique. Ceci est en accord avec la modélisation qui prévoit une macro-séparation de phase au-delà d'une fraction volumique de 0,8-0,9 pour un mélange polymères monofonctionnel A/difonctionnel B ayant le même nombre d'unités monomères ($N_A = N_B$, Figure 96B).²³

Pour $\Phi_{PE} = 0,77$, on observe une structure lamellaire de taille caractéristique 131 Å au-delà de la fusion du PE, qui disparaît à la cristallisation du PE. Avec $\Phi_{PE} = 0,60$, une structure hexagonale après la fusion du PE est obtenue, caractérisée par trois pics à $0,50 \text{ nm}^{-1}$ (q_0), $0,88 \text{ nm}^{-1}$ ($\sqrt{3}q_0$) et $1,00 \text{ nm}^{-1}$ ($\sqrt{4}q_0$) (Figure 115A). Sa taille caractéristique vaut 145 Å en utilisant la formule suivante :

$$a = \frac{4\pi}{\sqrt{3}q_0}$$

Cette structure disparaît à 170°C et réapparaît au refroidissement vers 160°C. Tout comme les mélanges précédents, celle-ci est détruite après la cristallisation du PE.

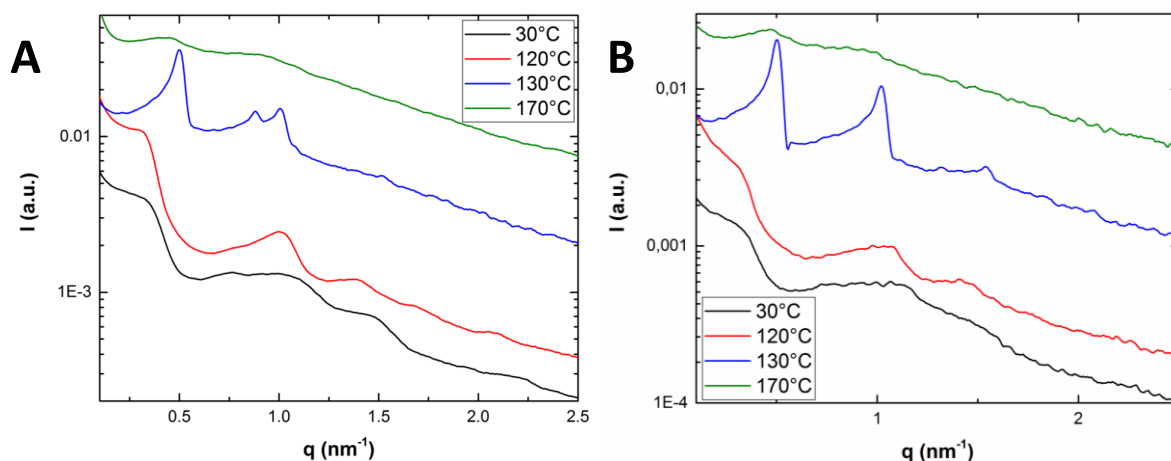


Figure 115. SAXS à différentes températures au chauffage de PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy (A) $\Phi_{PE} = 0,60$, Thy/DAT = 1,46 et (B) $\Phi_{PE} = 0,52$, Thy/DAT = 2,00.

Par ailleurs, Loo *et al.* ont déterminé le type de cristallisation du bloc semi-cristallin pour une micro-séparation hexagonale en fondu selon la valeur du rapport $(\chi N)_{TC}/(\chi N)_{ODT}$.³⁵ La cristallisation est *templated* pour des valeurs $(\chi N)_{TC}/(\chi N)_{ODT}$ comprises entre 1,5 et 4. En dessous 1,5, celle-ci est non confinée. Pour le mélange précédent, $(\chi N)_{TC}/(\chi N)_{ODT}$ vaut 1,3, ce qui confirme que la cristallisation de PE est non confinée car la ségrégation des fondus de PE et de PDMS n'est pas suffisamment forte.

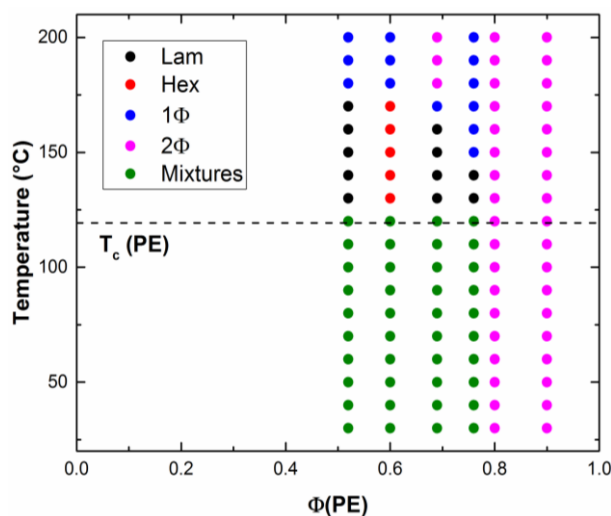


Figure 116. Diagramme de phase expérimental pour le mélange PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy pour différentes fractions volumiques en PE et températures. La température de cristallisation du PE (environ 120°C) est représentée en pointillés.

Enfin, avec $\Phi_{PE} = 0,52$, on retrouve une micro-séparation lamellaire au-delà de la fusion du PE de taille caractéristique 126 Å (Figure 115B). On a représenté sur la Figure 116 le diagramme de phase (partiel) du mélange PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy. En fondu, la variation de la fraction volumique de PE permet d'accéder à différentes morphologies, comme pour les copolymères à blocs covalents. En effet, si le volume d'un bloc est très supérieur à celui de l'autre, leur interface se courbe et conduit à des structures hexagonale (cylindres) ou cubique

(sphères). Au delà de la fusion du PE (120°C), ce diagramme expérimental est qualitativement assez proche du diagramme théorique de Fredrickson. Cependant, le report des mélanges étudiés dans celui-ci ne correspond pas exactement aux prédictions. Cela résulte de l'asymétrie importante des blocs puisque $N_{PE} = 21$ et $N_{PDMS} = 54$.

4. Influence de la taille des blocs

Pour des copolymères à blocs covalents, la structuration des blocs est uniquement déterminée par la valeur de la fraction volumique d'un des blocs et du produit χN .¹ Pour les copolymères à blocs supramoléculaires, la taille des blocs est importante (Figure 96 avec $N_B/N_A = 1$ et 2).²³ On a réalisé des mélanges de PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS_x-Thy avec $x = 1130, 1660$ et 3040 g/mol correspondant aux cas $N_B/N_A = 1/4, 2/5$ et $3/4$. Thy/DAT étant à la stoechiométrie, les fractions volumiques de PE correspondantes sont de 0,77, 0,70 et 0,54.

Au-delà de la fusion du PE, le mélange avec le PDMS de 1130 g/mol est monophasique (annexe 6), celui avec le PDMS de 1660 g/mol est lamellaire (taille 134 Å, mélange étudié dans le paragraphe 2.) et celui avec le PDMS 3040 g/mol est macro-séparé (annexe 6). Pour ce dernier mélange, la trop faible concentration en unités associatives doit rendre les associations entre les chaînes incompatibles moins probables.

III. Copolymères multiblocs –PDMS-supra-PE-supra-PDMS-supra-PE-

Avec des copolymères multiblocs, on s'attend à une micro-séparation de phase plus régulière et/ou pour de plus larges conditions expérimentales. Dans un premier temps, nous avons étudié des mélanges de chaînes téléchéliques fonctionnalisées Thy puis des mélanges de chaînes téléchéliques équipées de motifs hétéro-complémentaires (Thy/DAT).

1. Mélange de chaînes téléchéliques fonctionnalisées Thy

Le mélange, équimolaire en thymine, de deux polymères bifonctionnels thymine (Thy-PE₁₂₀₀-Thy et Thy-PDMS₁₆₀₀-Thy) est macroscopiquement hétérogène. Son analyse thermique, Figure 117, révèle un endotherme et un exotherme à 186/175°C correspondant à la fusion et à la cristallisation des domaines de thymines greffées sur le PE (valeurs comparables à celles de Thy-PE₁₂₀₀-Thy pur, 191/184°C). L'endotherme à 124°C doit correspondre à la fusion des thymines greffées sur le PDMS (137/117°C pour Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy pur). Enfin, les chaînes PE cristallisent difficilement (petit endotherme élargi vers 50°C, environ 20 J/g), comme déjà observé pour Thy-PE₁₂₀₀-Thy (Chapitre 3). Pour résumer, le thermogramme du mélange correspond à la superposition de celui de chaque polymère, ce qui confirme la macro-séparation de phase entre le PE et le PDMS.

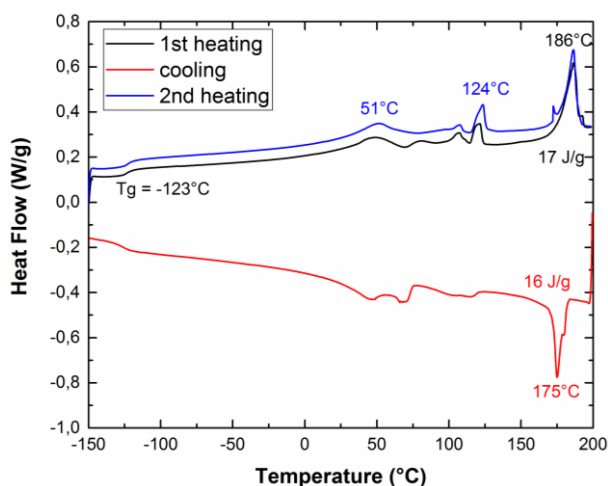


Figure 117. DSC du mélange Thy-PE₁₂₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy (10°C/min, exo down).

La macro-séparation de phase est confirmée également en microscopie optique polarisée (Figure 118). Au-delà de la fusion des thymines greffées sur le PE (à 200°C), la séparation de phase macroscopique est très importante. Au refroidissement, on observe en dessous de 180°C la cristallisation de sphérolites, identiques à celles observées pour Thy-PE₁₂₀₀-Thy et le figement de la macro-séparation de phase.

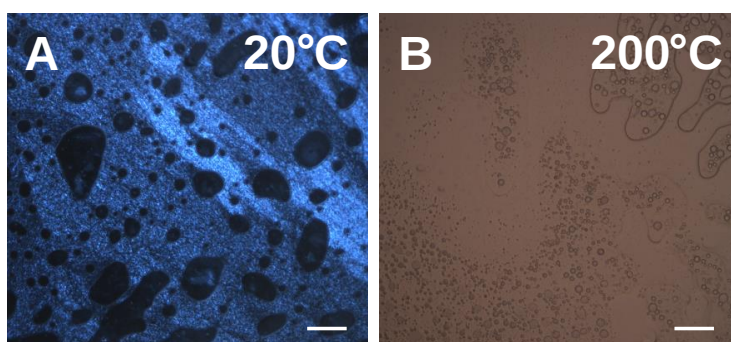


Figure 118. Microscopie optique du mélange Thy-PE₁₂₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy A) à 20°C entre polariseurs et B) à 200°C sans polariseurs. Echelle 100 μ m.

En conclusion, aucun copolymère multibloc supramoléculaire ne peut être obtenu en mélangeant Thy-PE₁₂₀₀-Thy et Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy. Il est probable qu'en fondu, les interactions entre Thy soient trop faibles pour compenser l'incompatibilité des chaînes PE et PDMS. Pour palier ce problème, on mélange des chaînes porteuses de motifs complémentaires Thy/DAT, dont l'association est forte et non cristallisable.

2. Mélange de chaînes téléchéliques fonctionnalisées par des motifs complémentaires et sélectifs Thy/DAT

On a réalisé le mélange, équimolaire en Thy/DAT, de DAT-PE₁₂₀₀-DAT et Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy). On obtient un solide cassant macroscopiquement homogène. Son analyse thermique, Figure 119, révèle la présence d'une T_g à -123°C caractéristique du PDMS. L'endotherme à 116°C et l'exotherme à 102°C correspondent à la fusion/cristallisation du PE, par analogie avec

ce qui est observé pour DAT-PE₁₂₀₀-DAT seul (Chapitre 3). Bien que la fusion des thymine du Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy pur soit observée entre 117 et 137°C (proche de la fusion du PE), l'analyse de l'enthalpie de l'endotherme à 116°C suggère qu'il n'y a pas de cristallisation des thymine dans le mélange. En effet, cette enthalpie vaut 71 J/g, mais 170 J/g en ramenant à la fraction volumique du PE dans le mélange (42 wt%). Cette valeur correspond à un taux de cristallinité de 68% comparable aux 62% du DAT-PE₁₂₀₀-DAT. Comme pour les copolymères triblocs, la légère augmentation de la cristallinité dans le mélange pourrait résulter d'une micro-séparation de phase entre les chaînes PE et PDMS. On peut donc conclure que les thymine sont associées aux DAT.

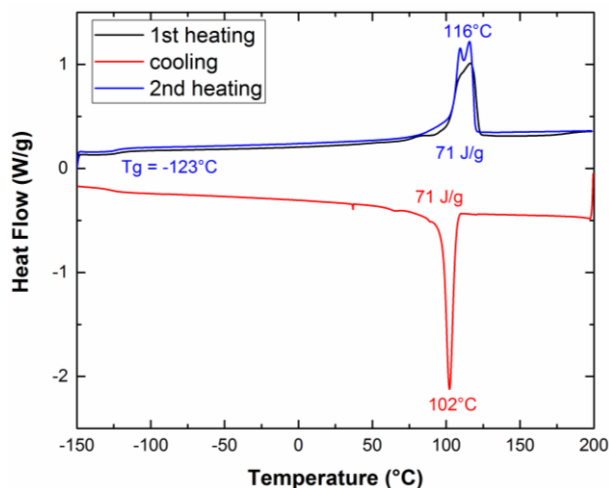


Figure 119. DSC du mélange DAT-PE₁₂₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy (10°C/min, exo down).

La microscopie optique polarisée confirme les résultats de DSC puisqu'aucune séparation de phase macroscopique n'est observée même à 160°C (annexe 6). La microscopie optique en transmission (TEM) montre une structuration lamellaire (Figure 120). Il n'a pas été possible d'obtenir de meilleurs clichés, l'échantillon étant trop fragile pour permettre des coupes très fines. La taille caractéristique de la structure est de 73 ± 3 Å avec un bloc PE de 53 ± 6 Å et un bloc PDMS de 20 ± 5 Å. La proportion du bloc PE dans la totalité de lamelle est de 73 %, ce qui est significativement plus élevé que la fraction volumique du PE dans le mélange (47 %). Il apparaît donc que le mélange n'est pas homogène à température ambiante.

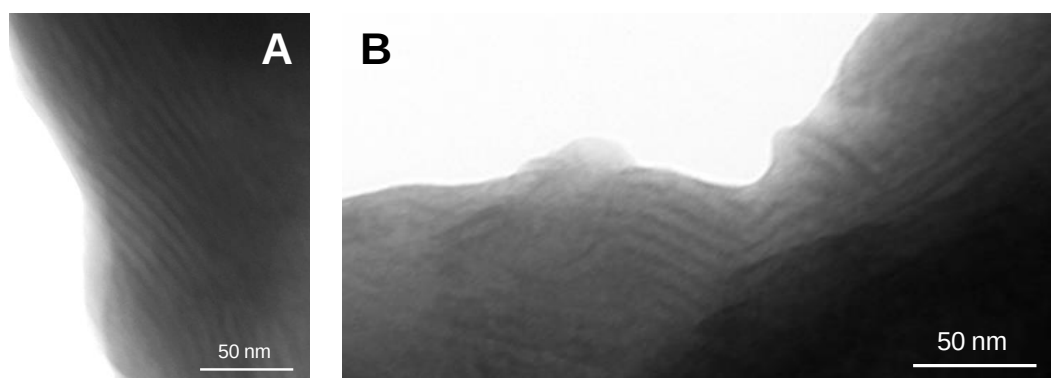


Figure 120. Microscopie optique en transmission (TEM) du mélange DAT-PE₁₂₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy à un grossissement $\times 85000$.

L'analyse du mélange en SAXS à différentes températures est présentée Figure 121. A 30°C, on observe des pics larges et peu définis. Le pic de plus grande intensité est à $0,88 \text{ nm}^{-1}$ (71 Å) en accord avec la distance mesurée sur le cliché TEM à température ambiante. Après la fusion du PE, un pic fin apparaît à $1,15 \text{ nm}^{-1}$, correspondant à 55 Å dans l'hypothèse d'une micro-séparation de phase lamellaire. Cependant, l'absence du second ordre de diffraction sur le spectre à 130°C ne permet pas de déterminer le type de morphologie de la micro-séparation de phase. A 140°C, celle-ci disparaît au profit d'un trou de corrélation. La même évolution est observée au refroidissement. Il semblerait que la température de transition ordre-désordre soit proche de 140°C, soit inférieure à celle des copolymères supramoléculaires triblocs. Le fait d'avoir un mélange de chaînes difonctionnelles induit donc une diminution de la ségrégation des oligomères PE et PDMS.

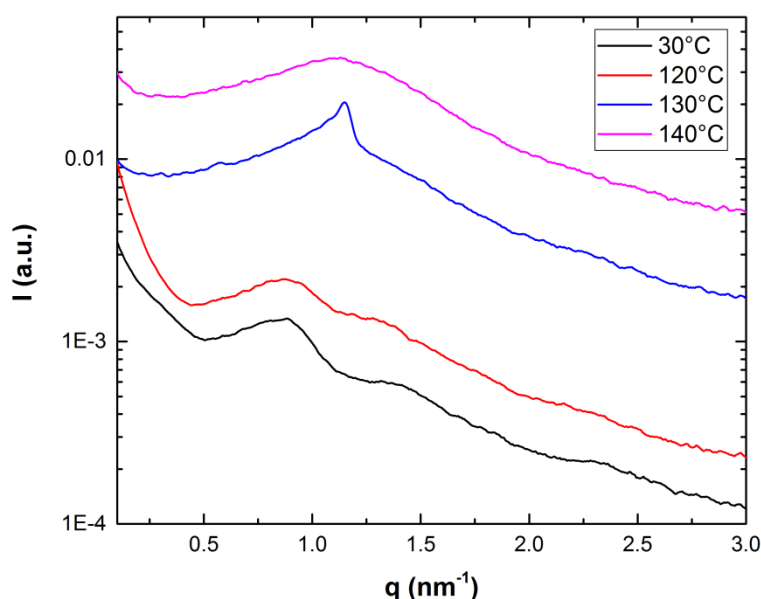


Figure 121. SAXS de DAT-PE₁₂₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy à différentes températures au chauffage.

Ainsi, comme pour les copolymères supramoléculaires triblocs, la micro-séparation de phase est formée dans le fondu et est détruite par la cristallisation non confinée du PE.

3. Propriétés mécaniques des copolymères multiblocs supramoléculaires

Les propriétés mécaniques du copolymère multiblocs DAT-PE₁₂₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy ont été étudiées en DMA en flexion 3 points (Figure 122). La contrainte et la déformation à la rupture du mélange valent respectivement 0,21 MPa et 1,5% et le module de flexion est de 15 MPa. Il y a donc une diminution *catastrophique* du module de flexion par rapport à celui DAT-PE₁₂₀₀-DAT (3,3 GPa) et seulement une très légère amélioration de la déformation à la rupture (0,24%). L'absence de cristallisation confinée du PE dans le mélange explique ces résultats. Si la cristallisation du PE était confinée par une micro-séparation, il pourrait y avoir à la fois un module et une déformation à la rupture importants. En effet, Mohajer et collaborateurs ont obtenu un matériau au comportement de type caoutchouc renforcé pour des copolymères triblocs polyéthylène-poly(éthylène propylène)-polyéthylène, propriétés résultant de la micro-

séparation sphérique du PE cristallin dans une phase continue de PEP amorphe.⁵⁵ Dans notre cas, pour forcer une cristallisation confinée, il faudrait avoir une ségrégation plus forte entre les deux polymères fondus.

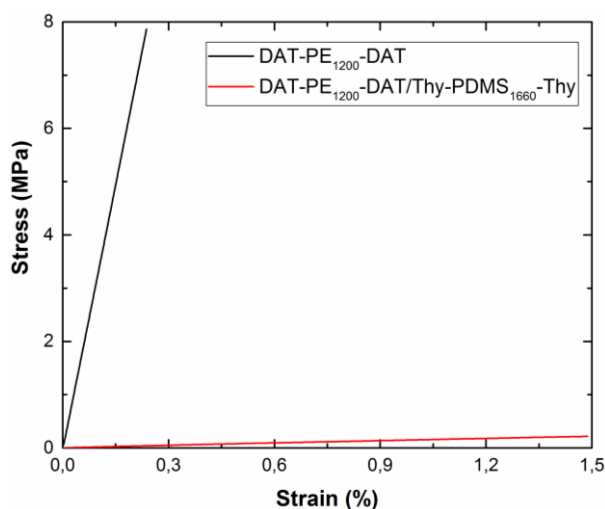


Figure 122. Evolution de la contrainte en fonction de la déformation pour le mélange DAT-PE₁₂₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy et DAT-PE₁₂₀₀-DAT à 25°C.

Conclusion

Nous avons mis en évidence que la micro-séparation de phase de mélanges de polymères supramoléculaires ne peut être obtenue que si l'association supramoléculaire compense l'incompatibilité chimique des blocs. Il est donc essentiel, dans nos systèmes, d'introduire des associations Thy/DAT.

Dans cette restriction, nous avons retrouvé certaines prédictions faites par des modèles théoriques construits par Fredrickson pour des copolymères triblocs supramoléculaires. Certains mélanges présentent au-delà de la fusion des chaînes PE, une micro-séparation de phase. La morphologie, lamellaire ou hexagonale, dépend alors de la fraction volumique de chaque bloc et de la valeur de χN tout comme les copolymères à blocs covalents, mais aussi de la taille respective des blocs.

Nous avons également montré que la micro-structuration en fondu repose sur les interactions supramoléculaires entre unités thymine et DAT. A haute température, ces liaisons se rompent et la macro-séparation de phase apparaît. En refroidissant, les liaisons se reforment et permettent la restauration de la micro-séparation de phase, phénomène inédit dans la littérature. Cette réversibilité s'explique par la facilité des chaînes macro-séparées à diffuser dans l'échantillon fondu.

Lorsque les chaînes PE cristallisent, les micro-séparations de phase sont détruites par la cristallisation non confinée du PE. Le non confinement est due à une trop faible ségrégation entre les domaines fondus de PE et de PDMS. Ces propriétés structurales expliquent les pauvres propriétés mécaniques de ces copolymères à blocs : les chaînes de PE cristallisées ne sont pas

suffisamment confinées dans les nano-domaines pour apporter la rigidité et la flexibilité recherchées.

Pour observer une cristallisation confinée, et donc une conservation des micro-structures depuis le fondu, il faudrait renforcer l'incompatibilité des monomères, par exemple en utilisant des blocs plus longs ou d'autres blocs amorphes avec une T_g supérieure à la cristallisation du PE, comme le polystyrène. Cependant, augmenter l'incompatibilité des chaînes nécessite d'augmenter également les associations supramoléculaires pour les compenser, il faudrait donc choisir une autre paire d'unités complémentaires et sélectives.

Références

- (1) Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602–1617.
- (2) Boyer, C.; Soeriyadi, A. H.; Zetterlund, P. B.; Whittaker, M. R. Synthesis of Complex Multiblock Copolymers via a Simple Iterative Cu(0)-Mediated Radical Polymerization Approach. *Macromolecules* **2011**, *44* (20), 8028–8033.
- (3) Martin, L.; Gody, G.; Perrier, S. Preparation of Complex Multiblock Copolymers via Aqueous RAFT Polymerization at Room Temperature. *Polym Chem* **2015**, *6* (27), 4875–4886.
- (4) Huh, J.; Park, H. J.; Kim, K. H.; Kim, K. H.; Park, C.; Jo, W. H. Giant Thermal Tunability of the Lamellar Spacing in Block-Copolymer-Like Supramolecules Formed from Binary-End-Functionalized Polymer Blends. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (5), 624–629.
- (5) Ruokolainen, J.; Mäkinen, R.; Torkkeli, M.; Mäkelä, T.; Serimaa, R.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. Switching Supramolecular Polymeric Materials with Multiple Length Scales. *Science* **1998**, *280*, 557–560.
- (6) Lin, Y.-H.; Darling, S. B.; Nikiforov, M. P.; Strzalka, J.; Verduzco, R. Supramolecular Conjugated Block Copolymers. *Macromolecules* **2012**, *45* (16), 6571–6579.
- (7) Montarnal, D.; Delbosc, N.; Chamignon, C.; Virolleaud, M.-A.; Luo, Y.; Hawker, C. J.; Drockenmuller, E.; Bernard, J. Highly Ordered Nanoporous Films from Supramolecular Diblock Copolymers with Hydrogen-Bonding Junctions. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (38), 11117–11121.
- (8) Fustin, C.-A.; Lohmeijer, B. G. G.; Duwez, A.-S.; Jonas, A. M.; Schubert, U. S.; Gohy, J.-F. Nanoporous Thin Films from Self-Assembled Metallo- Supramolecular Block Copolymers. *Adv. Mater.* **2005**, *17* (9), 1162–1165.
- (9) Hentschel, J.; Kushner, A. M.; Ziller, J.; Guan, Z. Self-Healing Supramolecular Block Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51* (42), 10561–10565.
- (10) Kosonen, H.; Valkama, S.; Ruokolainen, J.; Knaapila, M.; Torkkeli, M.; Serimaa, R.; Monkman, A. P.; ten Brinke, G.; Ikkala, O. Processible Conducting Nanoscale Cylinders due to Self-Organized Polyaniline Supramolecules. *Synth. Met.* **2003**, *137* (1–3), 881–882.
- (11) Ishihara, Y.; Bazzi, H. S.; Toader, V.; Godin, F.; Sleiman, H. F. Molecule-Responsive Block Copolymer Micelles. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13* (16), 4560–4570.
- (12) Anthamatten, M. Phase Behavior Predictions for Polymer Blends Containing Reversibly Associating Endgroups. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2007**, *45* (24), 3285–3299.
- (13) Kuo, S.-W.; Hsu, C.-H. Miscibility Enhancement of Supramolecular Polymer Blends through Complementary Multiple Hydrogen Bonding Interactions. *Polym. Int.* **2010**, *59* (7), 998–1005.
- (14) Park, T.; Zimmerman, S. C. Formation of a Miscible Supramolecular Polymer Blend through Self-Assembly Mediated by a Quadruply Hydrogen-Bonded Heterocomplex. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128* (35), 11582–11590.
- (15) Feng, E. H.; Lee, W. B.; Fredrickson, G. H. Supramolecular Diblock Copolymers: A Field-Theoretic Model and Mean-Field Solution. *Macromolecules* **2007**, *40* (3), 693–702.
- (16) Yang, X.; Hua, F.; Yamato, K.; Ruckenstein, E.; Gong, B.; Kim, W.; Ryu, C. Y. Supramolecular AB Diblock Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (47), 6471–6474.
- (17) Noro, A.; Nagata, Y.; Takano, A.; Matsushita, Y. Diblock-Type Supramacromolecule via Biocomplementary Hydrogen Bonding. *Biomacromolecules* **2006**, *7* (6), 1696–1699.

- (18) Pitet, L. M.; van Loon, A. H. M.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J.; Meijer, E. W. Nanostructured Supramolecular Block Copolymers Based on Polydimethylsiloxane and Polylactide. *ACS Macro Lett.* **2013**, 2 (11), 1006–1010.
- (19) Rao, J.; Păunescu, E.; Mirmohades, M.; Gadwal, I.; Khaydarov, A.; Hawker, C. J.; Bang, J.; Khan, A. Supramolecular Mimics of Phase Separating Covalent Diblock Copolymers. *Polym. Chem.* **2012**, 3 (8), 2050.
- (20) Binder, W. H.; Bernstorff, S.; Kluger, C.; Petraru, L.; Kunz, M. J. Tunable Materials from Hydrogen-Bonded Pseudo Block Copolymers. *Adv. Mater.* **2005**, 17 (23), 2824–2828.
- (21) Feldman, K. E.; Kade, M. J.; Meijer, E. W.; Hawker, C. J.; Kramer, E. J. Phase Behavior of Complementary Multiply Hydrogen Bonded End-Functional Polymer Blends. *Macromolecules* **2010**, 43 (11), 5121–5127.
- (22) Feldman, K. E.; Kade, M. J.; de Greef, T. F. A.; Meijer, E. W.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. Polymers with Multiple Hydrogen-Bonded End Groups and Their Blends. *Macromolecules* **2008**, 41 (13), 4694–4700.
- (23) Lee, W. B.; Elliott, R.; Katsov, K.; Fredrickson, G. H. Phase Morphologies in Reversibly Bonding Supramolecular Triblock Copolymer Blends. *Macromolecules* **2007**, 40 (23), 8445–8454.
- (24) Bertrand, A.; Chen, S.; Souharce, G.; Ladavière, C.; Fleury, E.; Bernard, J. Straightforward Preparation of Telechelic H-Bonding Polymers From Difunctional Trithiocarbonates and Supramolecular Block Copolymers Thereof. *Macromolecules* **2011**, 44 (10), 3694–3704.
- (25) Ambade, A. V.; Yang, S. K.; Weck, M. Supramolecular ABC Triblock Copolymers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48 (16), 2894–2898.
- (26) Zhang, P.; Huang, H.; Yan, D.; He, T. *In Situ* Study of the Breakout Crystallization in the Poly(butadiene)-Block-Poly(ϵ -Caprolactone) Thin Film. *Langmuir* **2012**, 28 (15), 6419–6427.
- (27) Quiram, D. J.; Register, R. A.; Marchand, G. R.; Ryan, A. J. Dynamics of Structure Formation and Crystallization in Asymmetric Diblock Copolymers. *Macromolecules* **1997**, 30 (26), 8338–8343.
- (28) Rohadi, A.; Tanimoto, S.; Sasaki, S.; Nojima, S. Morphological Difference between Solution-Cast and Melt-Quenched Crystalline-Amorphous Diblock Copolymers. *Polym. J.* **2000**, 32, 859–865.
- (29) Nojima, S.; Kato, K.; Yamamoto, S.; Ashida, T. Crystallization of Block Copolymers. 1. Small-Angle X-Ray Scattering Study of A. Epsilon.-Caprolactone-Butadiene Diblock Copolymer. *Macromolecules* **1992**, 25 (8), 2237–2242.
- (30) Ryan, A. J.; Hamley, I. W.; Bras, W.; Bates, F. S. Structure Development in Semicrystalline Diblock Copolymers Crystallizing from the Ordered Melt. *Macromolecules* **1995**, 28, 3860–3868.
- (31) Quiram, D. J.; Register, R. A.; Marchand, G. R. Crystallization of Asymmetric Diblock Copolymers from Microphase-Separated Melts. *Macromolecules* **1997**, 30, 4551–4558.
- (32) Zhu, L.; Cheng, S. Z. D.; Calhoun, B. H.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Thomas, E. L.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Lotz, B. Crystallization Temperature-Dependent Crystal Orientations within Nanoscale Confined Lamellae of a Self-Assembled Crystalline–Amorphous Diblock Copolymer. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122 (25), 5957–5967.
- (33) Cohen, R. E.; Cheng, P. L.; Douzinas, K.; Kofinas, P.; Berney, C. V. Path-Dependent Morphologies of a Diblock Copolymer of Polystyrene/Hydrogenated Polybutadiene. *Macromolecules* **1990**, 23 (1), 324–327.
- (34) Zhu, L.; Huang, P.; Chen, W. Y.; Ge, Q.; Quirk, R. P.; Cheng, S. Z. D.; Thomas, E. L.; Lotz, B.; Hsiao, B. S.; Yeh, F.; Liu, L. Nanotailored Crystalline Morphology in

- Hexagonally Perforated Layers of a Self-Assembled PS- *B* -PEO Diblock Copolymer. *Macromolecules* **2002**, 35 (9), 3553–3562.
- (35) Loo, Y.-L.; Register, R. A.; Ryan, A. J. Modes of Crystallization in Block Copolymer Microdomains: Breakout, Templated, and Confined. *Macromolecules* **2002**, 35 (6), 2365–2374.
- (36) *Polymer Morphology: Principles, Characterization, and Processing*; Guo, Q., Ed.; Wiley: Hoboken, New Jersey, 2016.
- (37) Ostas, E.; Schröter, K.; Beiner, M.; Yan, T.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H. Poly(ϵ -Caprolactone)-Poly(isobutylene): A Crystallizing, Hydrogen-Bonded Pseudo-Block Copolymer. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, 49 (15), 3404–3416.
- (38) Ostas, E.; Yan, T.; Thurn-Albrecht, T.; Binder, W. H. Crystallization of Supramolecular Pseudoblock Copolymers. *Macromolecules* **2013**, 46 (11), 4481–4490.
- (39) Appiah, C.; Akbarzadeh, J.; Peterlik, H.; Binder, W. H. Crystallization in Segregated Supramolecular Pseudoblock Copolymers. *Eur. Polym. J.* **2015**, 64, 138–146.
- (40) Lohmeijer, B. G. G.; Wouters, D.; Yin, Z.; Schubert, U. S. Block Copolymer Libraries: Modular Versatility of the Macromolecular Lego System. *Chem Commun* **2004**, No. 24, 2886–2887.
- (41) Inomata, K.; Haraguchi, M.; Nose, T. Morphology of Associated Polymer Blends: One-End-Aminated Polystyrene/One-End-Carboxylated or Sulfonated Poly (Ethylene Glycol). *Polymer* **1996**, 37 (19), 4223–4228.
- (42) Iwasaki, K.; Hirao, A.; Nakahama, S. Morphology of Blends Of. Alpha.,. Omega.-Diaminopolystyrene With. Alpha.,. Omega.-Dicarboxypoly (Ethylene Oxide). *Macromolecules* **1993**, 26 (8), 2126–2131.
- (43) Park, T.; Zimmerman, S. C. A Supramolecular Multi-Block Copolymer with a High Propensity for Alternation. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (43), 13986–13987.
- (44) Petzetakis, N.; Stone, G. M.; Balsara, N. P. Synthesis of Well-Defined Polyethylene-Polydimethylsiloxane-Polyethylene Triblock Copolymers by Diimide-Based Hydrogenation of Polybutadiene Blocks. *Macromolecules* **2014**, 47 (13), 4151–4159.
- (45) Xu, Z.; Jie, S.; Li, B.-G. Well-Defined PE -PDMS Diblock Copolymers via the Combination of Thiol-Ene Click and Esterification Reactions: Facile Synthesis and Compatibilization for HDPE/Silicone Oil Blends. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2014**, 52 (22), 3205–3212.
- (46) Larkin, P. *Infrared and Raman Spectroscopy: Principles and Spectral Interpretation*; Elsevier: Amsterdam ; Boston, 2011.
- (47) Xu, J.-T.; Turner, S. C.; Fairclough, J. P. A.; Mai, S.-M.; Ryan, A. J.; Chaibundit, C.; Booth, C. Morphological Confinement on Crystallization in Blends of Poly(oxyethylene-*B* Lock -Oxybutylene) and Poly(oxybutylene). *Macromolecules* **2002**, 35 (9), 3614–3621.
- (48) Rangarajan, P.; Register, R. A.; Fetters, L. J. Morphology of Semicrystalline Block Copolymers of Ethylene-(Ethylene-Alt-Propylene). *Macromolecules* **1993**, 26 (17), 4640–4645.
- (49) Xu, J.-T.; Fairclough, J. P. A.; Mai, S.-M.; Ryan, A. J.; Chaibundit, C. Isothermal Crystallization Kinetics and Melting Behavior of Poly(oxyethylene)- *B* -Poly(oxybutylene)/Poly(oxybutylene) Blends. *Macromolecules* **2002**, 35 (18), 6937–6945.
- (50) Almdal, K.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. Influence of Conformational Asymmetry on Polymer-Polymer Interactions: An Entropic or Enthalpic Effect? *Macromolecules* **2002**, 35 (20), 7685–7691.
- (51) Mayes, A. M.; Olvera de la Cruz, M. Microphase Separation in Multiblock Copolymer Melts. *J. Chem. Phys.* **1989**, 91 (11), 7228–7235.

- (52) Hamley, I. W. Crystallization in Block Copolymers. In *Interfaces Crystallization Viscoelasticity*; Springer, 1999; pp 113–137.
- (53) Fairclough, J. P. A.; Mai, S.-M.; Matsen, M. W.; Bras, W.; Messe, L.; Turner, S. C.; Gleeson, A. J.; Booth, C.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J. Crystallization in Block Copolymer Melts: Small Soft Structures That Template Larger Hard Structures. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114* (12), 5425–5431.
- (54) DiMarzio, E. A.; Guttman, C. M.; Hoffman, J. D. Calculation of Lamellar Thickness in a Diblock Copolymer, One of Whose Components Is Crystalline. *Macromolecules* **1980**, *13* (5), 1194–1198.
- (55) Mohajer, Y.; Wilkes, G. L.; Wang, I. C.; McGrath, J. E. Hydrogenated Linear Block Copolymers of Butadiene and Isoprene: Effects of Variation of Composition and Sequence Architecture on Properties. *Polymer* **1982**, *23* (10), 1523–1535.

PARTIE 2

Structuration spontanée à la surface de films acrylates photopolymérisés

Chapitre 5

Phénomène d'auto-texturation de films acrylates photopolymérisés

Chapitre 5 : Phénomène d'auto-texturation de films acrylates photopolymérisés

Introduction.....	155
I. Photopolymérisation radicalaire conventionnelle.....	155
1. Amorçage photochimique	156
2. Propagation.....	157
3. Terminaison et transfert	157
4. Effet de l'oxygène sur la polymérisation	158
II. Phénomènes de texturation induits par le gonflement en solvant	161
1. Gonflement d'un hydrogel	161
2. Gonflement par un solvant de films acrylates photopolymérisés	162
3. Auto-gonflement de films acrylates photopolymérisés.....	164
III. Importance de la cinétique de photopolymérisation dans l'auto-texturation.....	165
1. Quantification de l'inhibition par l'oxygène	165
2. Relation entre cinétique de polymérisation et auto-texturation	166
IV. Etude de la formation et de la stabilité des texturations	171
V. Paramètres contrôlant les texturations	174
1. Influence de l'épaisseur des films et du taux de réticulation	174
2. Mise en évidence de réactions de transfert au polymère.....	177
3. Gamme commune du taux de réticulant.....	178
4. Texturations orientées	180
Conclusion	181
Références.....	182

Introduction

Il a été observé de manière fortuite que la photopolymérisation de certains monomères acrylates sous atmosphère ambiante conduit à des films présentant spontanément des morphologies bien définies en surface (lamelles, hexagones...). Dans ce chapitre, on cherche à comprendre ce phénomène et à identifier les paramètres qui contrôlent les morphologies. Dans une première partie, nous présenterons la photopolymérisation radicalaire et les phénomènes de texturation induits par le gonflement par un solvant. Nous mettrons ensuite en évidence le rôle de la cinétique de photopolymérisation dans le phénomène d'auto-texturation. Enfin, nous montrerons comment contrôler la taille, le type et l'orientation des texturations. Une partie de ces résultats a été publiée dans l'article :¹

Controlling Self-Patterning of Acrylate Films by Photopolymerization, J. Lacombe, C. Soulié-Ziakovic, *Polym Chem* **2017**, 8 (7), 1129–1137

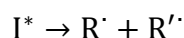
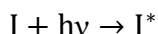
I. Photopolymérisation radicalaire conventionnelle

La photopolymérisation est une polymérisation, généralement radicalaire mais aussi cationique, amorcée par irradiation lumineuse. Le principal avantage de la photopolymérisation comparé à la polymérisation à amorçage thermique ou rédox est qu'elle est très rapide et qu'il est possible de la contrôler avec l'intensité lumineuse. De plus, elle est réalisée sans solvant et sans chauffage, ce qui la rend intéressante d'un point de vue économique et environnemental. Enfin, elle permet un contrôle spatial et temporel de la polymérisation, la réaction ne se produisant qu'au niveau des zones éclairées et pouvant être suspendue et redémarrée en éteignant/rallumant la lampe, ce que ne permet pas une polymérisation amorcée par voie thermique. La principale limitation de la photopolymérisation est la relative faible pénétration de l'énergie lumineuse au travers d'une épaisseur importante. C'est pourquoi ce procédé est essentiellement utilisé dans l'industrie pour des applications de surface comme les revêtements (vernis sur métal, papier, bois et plastiques), les adhésifs ou encore en photolithographie pour fabriquer des circuits imprimés.

La polymérisation radicalaire, qu'elle soit amorcée par irradiation ou thermiquement, se décompose en trois étapes principales. La première étape, dite d'*amorçage*, permet la formation de radicaux à partir d'un amorceur. Ces radicaux réagissent avec des monomères et permettent la croissance des chaînes à l'étape de *propagation*. Enfin, la croissance des chaînes s'arrête à l'étape de *termination*. Nous allons plus particulièrement nous intéresser aux spécificités de la photopolymérisation, notamment à l'étape d'amorçage. Nous mettrons en particulier l'accent sur l'effet de l'oxygène sur la cinétique de photopolymérisation, le phénomène d'auto-texturation n'étant observé que lorsque la réaction est conduite en présence d'air.

1. Amorçage photochimique

Différents type d'amorceurs existent et sont classés selon leur mode de dégradation : amorceurs thermiques (peroxydes ou dialkyldiazènes), redox ou photochimiques. Pour un amorçage photochimique, le photo-amorceur absorbe des photons lumineux, et passe dans un état excité I^* par promotion d'un électron vers une orbitale de haute énergie. Pour se faire, la bande d'émission de la source lumineuse et la bande d'absorption du photo-amorceur doivent se superposer sur une certaine gamme de longueur d'onde (la plupart du temps dans l'ultraviolet). L'état excité I^* se désexcite ensuite pour redonner I en émettant un photon ou de la chaleur, ou bien en formant des radicaux par rupture homolytique. Souvent, la photolyse du photo-amorceur génère deux radicaux différents :



Parce qu'elles absorbent fortement dans l'UV et que leurs rendements quantiques sont élevés (nombre de chaînes en croissance générées par photon absorbé), les cétones aromatiques sont communément utilisées. Sous irradiation, il y a rupture homolytique de la liaison entre le carbone du carbonyle et le carbone en α . Par exemple, la 2,2-diméthoxy-2-phényl acétophénone (DMPA) forme un radical méthyle et un radical benzoyle qui peuvent tous deux réagir avec un monomère et amorcer la propagation (Schéma 1).²

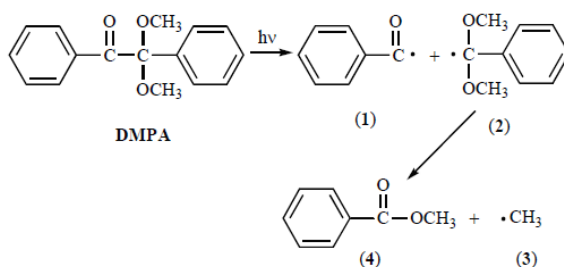
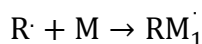


Schéma 1. Photolyse de la DMPA conduisant à la formation de radicaux méthyle et benzoyle.²

Dans la deuxième étape de l'amorçage, les radicaux générés réagissent avec la fonction vinyloxy d'un monomère selon :



La loi de vitesse de l'amorçage photochimique est donnée par la relation suivante³ :

$$R_i = 2\Phi I_a \quad (1)$$

avec I_a l'énergie absorbée et Φ le rendement quantique. Le facteur 2 correspond aux deux radicaux formés à partir de l'amorceur (comme avec la DMPA). En utilisant la loi de Beer-Lambert, on peut relier l'énergie absorbée I_a à l'énergie de la lumière incidente I :

$$I_a = \epsilon I C_l e^{-\epsilon C_l D} \quad (2)$$

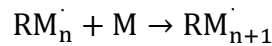
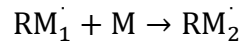
avec D l'épaisseur de l'échantillon traversée par la lumière incidente d'intensité I , ε le coefficient d'absorption molaire et C_I la concentration en amorceur. La vitesse d'amorçage peut être ré-exprimée selon :

Dans l'hypothèse où l'épaisseur du système irradié et la concentration en amorceur sont faibles, l'exponentielle peut être approximée par 1. La vitesse d'amorçage s'exprime donc proportionnellement à l'intensité lumineuse et à la concentration en amorceur³ :

$$R_i = 2\Phi\varepsilon IC_I \quad (3)$$

2. Propagation

La réaction de propagation consiste en la croissance de la chaîne polymère par réactions successives du radical formé $RM_1^\cdot$ avec des monomères :



Classiquement, on fait l'hypothèse que la réactivité du radical ne dépend pas de la taille de la chaîne. Ainsi, chaque étape de propagation a la même constante de vitesse k_p . La vitesse de propagation s'exprime alors :

$$R_p = k_p[M] \left(\frac{R_i}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \sim k_p[M] \left(\frac{\Phi\varepsilon IC_I}{2k_t} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

avec k_t la constante de terminaison et $[M]$ la concentration en monomère.

3. Terminaison et transfert

La réaction de terminaison correspond à l'arrêt de la croissance d'une chaîne et peut se produire selon deux mécanismes : la *recombinaison* ou la *dismutation*. La recombinaison consiste en la formation d'une liaison covalente entre deux macro-radicaux. La dismutation consiste au transfert d'un hydrogène entre deux macro-radicaux menant à une chaîne avec une extrémité insaturée et une autre avec une extrémité saturée (Schéma 2). On notera que, pour les acrylates, la terminaison se fait essentiellement par recombinaison alors que, pour les méthacrylates, c'est essentiellement par dismutation.

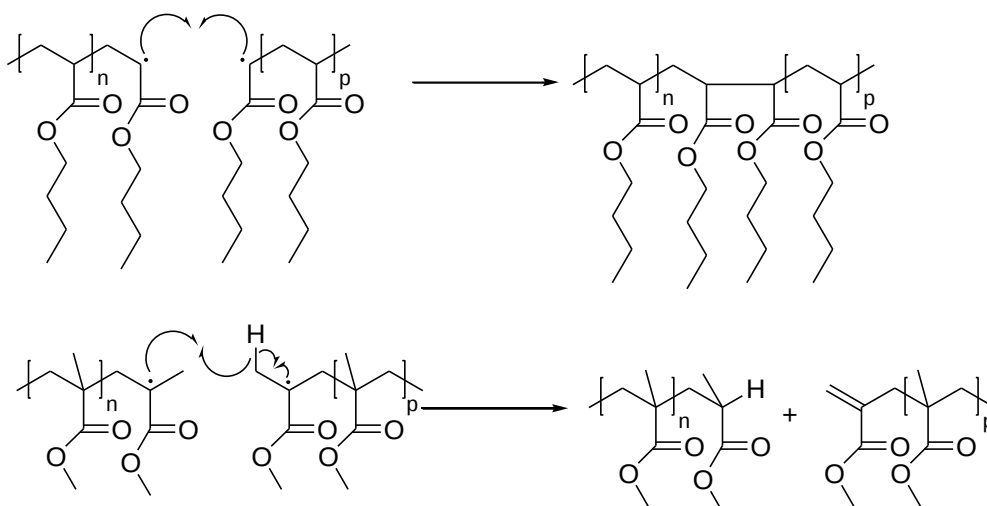


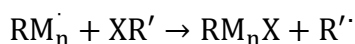
Schéma 2. Mécanismes des réactions de terminaison par recombinaison (haut) et dismutation (bas) pour l'acrylate de butyle et le méthacrylate de méthyle.

La vitesse de terminaison s'exprime en fonction de la constante de terminaison k_t :

$$R_t = 2k_t[M\cdot]^2 \quad (5)$$

avec $k_t = k_{tc} + k_{td}$; k_{tc} et k_{td} étant respectivement les constantes de terminaison par recombinaison et dismutation.

Des réactions de transfert peuvent également avoir lieu : le transfert d'un groupe labile (hydrogène, halogène...) conduit à la terminaison de la chaîne en croissance et à la formation d'un nouveau radical duquel peut croître une nouvelle chaîne :



Les réactions de transfert peuvent se faire avec le solvant, le monomère, l'amorceur ou le polymère. Dans ce dernier cas, le transfert d'un proton d'une chaîne polymère terminée forme un radical propageant qui conduit à un point de réticulation entre deux chaînes polymère. Les réactions de transfert induisent une diminution de la taille des chaînes mais, si la constante de réamorçage est du même ordre de grandeur que celle de propagation, il n'y a pas d'effet sur la vitesse de propagation.³

4. Effet de l'oxygène sur la polymérisation

Jusqu'à présent, la polymérisation radicalaire a été décrite dans le cas limite où on travaille en l'absence totale d'oxygène (atmosphère inerte). En présence d'oxygène (atmosphère ambiante notamment), la situation est plus complexe. Tout d'abord, l'oxygène peut désactiver l'état photo-excité I^* de l'amorceur (*quenching* en anglais). Néanmoins, les photo-amorceurs traditionnellement utilisés donnent des états excités de durée de vie suffisamment courte (10^{-6} s⁴) pour que l'impact de l'oxygène soit limité.

Son effet le plus important est d'inhiber la propagation par réaction avec les carboradicaux. La constante d'inhibition étant extrêmement élevée ($k_{O_2} \sim 10^9 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁵), c'est la diffusion de l'oxygène jusqu'aux radicaux qui contrôle la cinétique de la réaction d'inhibition. Il se forme des radicaux peroxydes peu réactifs vis-à-vis des doubles liaisons, ce qui réduit, voire empêche, le réamorçage de la chaîne. A titre d'exemple, la constante de réaction de $\text{ROO}^\bullet$ avec un monomère méthacrylate de méthyle est de $0,24 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ contre $515 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ pour un carboradical (Schéma 4).⁶ Les deux principales réactions des radicaux peroxydes sont : (1) la recombinaison avec un carboradical avec une constante de réaction de l'ordre de $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁷ et (2) l'extraction d'un hydrogène sur une petite molécule ou sur une chaîne de polymère (notée D-H sur le Schéma 4), générant un radical réactif (constante de réaction également de l'ordre de $10^8 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$ ⁷).

En début d'irradiation, la concentration en oxygène dissout dans la formulation est importante (environ 10^{-3} M ⁸). La polymérisation est alors inhibée, la probabilité de réaction des radicaux générés avec l'oxygène étant importante. On observe donc une *période d'induction* de la polymérisation le temps que tout l'oxygène dissout soit consommé. On notera que la réaction d'extraction d'un hydrogène par des radicaux peroxydes permet une consommation accélérée de l'oxygène. En effet, le radical généré peut réagir avec une molécule d'oxygène et donner un nouveau radical peroxyde. Ainsi, un mécanisme dit de *peroxydation de chaîne* a lieu : à partir d'un seul radical initial, plusieurs molécules d'oxygène sont consommées (Schéma 3). Decker et Jenkins ont montré que, par radical amorcé, jusqu'à 8 molécules d'oxygène peuvent être consommées.⁹

Selon Bowman *et al.*, le temps d'induction dépend principalement de la concentration en oxygène dissout $[O_2]_{\text{dissous}}$ et de la vitesse d'amorçage R_i et peut être exprimé selon la formule suivante :¹⁰

$$t_{\text{induction}} = \frac{[O_2]_{\text{dissous}}}{R_i} \quad (6)$$

Ainsi, pour diminuer le temps d'induction, on pourra augmenter la concentration en amorceur et/ou l'intensité lumineuse. De plus, en dégazant les formulations avec un gaz inerte, on s'attend également à une diminution plus importante du temps d'induction.

Dans un système fermé, la polymérisation ne démarre que si la concentration en oxygène dissout est suffisamment faible. Dans un système ouvert où l'oxygène est présent en quantité « infinie » et diffuse à partir de la surface de la formulation, la polymérisation n'a lieu que si les radicaux sont formés plus rapidement que l'oxygène ne diffuse. Dans ce cas, une concentration stationnaire en oxygène dissout est atteinte lorsque la consommation de l'oxygène est compensée par sa diffusion. On a alors la relation suivante :

$$k_{O_2}[O_2]_{\text{stationnaire}} \sim k_p[M] \quad (7)$$

Decker et Jenkins ont déterminé que la concentration d'oxygène stationnaire est de l'ordre de 5.10^{-6} M pour des monomères acrylates.⁹ Ainsi, la polymérisation ne commence que lorsque la concentration en oxygène dissout a diminué de plus de 99%.

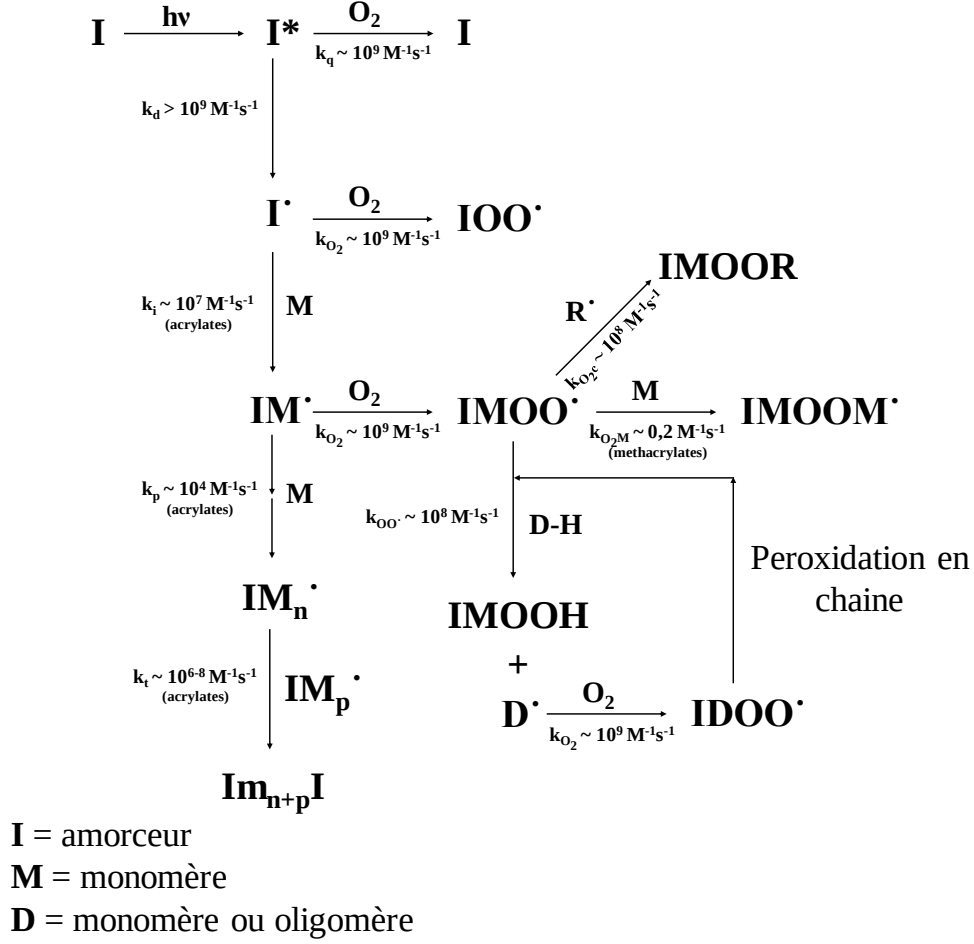


Schéma 4. Schéma réactionnel de la photopolymérisation radicalaire avec les étapes d'amorçage, propagation et terminaison en présence d'oxygène (inspiré de la référence ¹¹).

Pour une photopolymérisation à l'air, en faisant l'hypothèse que le mécanisme principal de terminaison des chaînes est l'inhibition par l'oxygène (puisque $k_{O_2} \gg k_p$), la vitesse de propagation dépend alors de la vitesse d'amorçage R_i et de la vitesse d'inhibition de l'oxygène R_{O_2} selon la relation suivante : ^{3,12}

$$R_p = \frac{k_p[M]R_i}{R_{O_2}} \quad (8)$$

La vitesse d'inhibition de l'oxygène dépend de la constante de réaction de l'oxygène avec des radicaux k_{O_2} et de la concentration en oxygène dissous dans la formulation $[O_2]$:

$$R_{O_2} = k_{O_2}[O_2] \quad (9)$$

La vitesse de propagation s'exprime alors par :

$$R_p \sim \frac{k_p[M]\Phi\epsilon I C_I}{k_{O_2}[O_2]} \quad (10)$$

Pour conclure, nous avons mis en évidence que les principaux paramètres qui contrôlent la cinétique de photopolymérisation sont la concentration en amorceur et l'intensité lumineuse. Nous avons également montré le rôle majeur de l'inhibition de l'oxygène lorsque la photopolymérisation est réalisée en atmosphère non inerte. Nous verrons comment cette inhibition est à l'origine du phénomène d'auto-texturation des films acrylates photopolymérisés à l'air ambiant.

II. Phénomènes de texturation induits par le gonflement en solvant

La texturation de la surface de films ou gels polymères peut être induite par gonflement d'un bon solvant du polymère (gonflement *externe*) ou par son monomère (gonflement *interne*).

1. Gonflement d'un hydrogel

Tanaka *et al.* ont été les premiers à observer l'apparition de morphologies à la surface d'hydrogels de polyacrylamide gonflés par l'eau.¹³ Les gels de polyacrylamide sont des polyélectrolytes qui gonflent fortement en présence d'eau du fait de la pression osmotique exercée par les contre-ions du gel. Au début du gonflement, les auteurs observent des textures uniformes d'hexagones déformés et dont la taille caractéristique augmente au cours du temps, à mesure que l'eau gonfle l'hydrogel (Figure 123). Lorsque la taille des textures avoisine celle de l'échantillon, la surface du film retrouve son aspect lisse : le gel est alors gonflé de façon homogène sur toute son épaisseur.

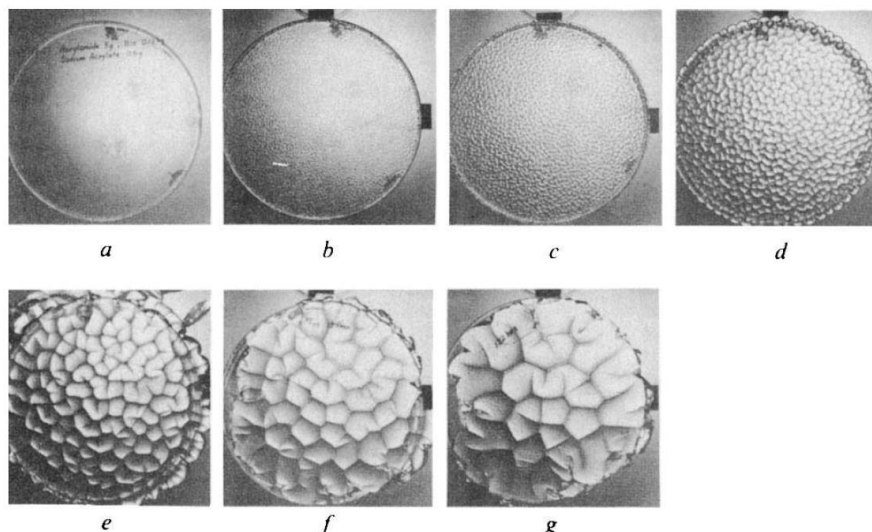


Figure 123. Apparition de textures à la surface d'un film de polyacrylamide lors de son gonflement par de l'eau et évolution dans le temps de ces morphologies.

Tanaka *et al.* ont expliqué la formation de ces structures de la manière suivante. La cinétique de gonflement du gel est gouvernée par la diffusion du réseau polymère dans le solvant. Au début du gonflement, seule une très fine couche de gel à la surface est gonflée. Cette couche subit deux contraintes opposées : sa surface extérieure est libre de gonfler alors que sa surface

inférieure ne le peut pas puisque celle-ci est attachée au reste du gel non gonflé. Si la pression osmotique est faible, ces deux contraintes s'accommodent par un étirement de la surface du gel perpendiculairement à sa surface. En revanche, si la pression osmotique est importante, ces deux contraintes ne peuvent plus s'accommoder et la surface du gel flambe faisant apparaître une texture. La taille caractéristique des textures est proportionnelle à l'épaisseur de la couche gonflée, seule grandeur caractéristique du système. Avec le temps, le gonflement augmente, tout comme l'épaisseur de la couche gonflée, ce qui explique que la taille des textures augmente.

Le modèle théorique développé par Tanaka s'appuie sur la logique introduite par Euler¹⁴ pour décrire l'instabilité mécanique d'un cylindre soumis à une force de compression. Les calculs mènent aux résultats suivants :

1. la condition nécessaire à l'apparition d'une instabilité de surface est que la pression osmotique due au gonflement P soit supérieure à une pression osmotique critique P_c . Cette pression osmotique critique dépend du module de la surface du gel E_t et de celui de la partie non gonflée E_b :

$$\text{texturation} \Leftrightarrow P > P_c$$
$$P_c = \frac{2}{3} (E_t E_b)^{1/2} \quad (11)$$

2. la taille caractéristique des texturations est alors liée au rapport des modules en surface et en dessous du gel et à l'épaisseur du film :

$$\lambda = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \left(\frac{E_t}{E_b} \right)^{1/4} h_{\text{film}} \quad (12)$$

3. à la limite d'apparition des texturations, les auteurs prédisent une texture parfaitement hexagonale. Lorsque le gonflement est plus important, c'est-à-dire $P > P_c$, les hexagones se déforment et coalescent comme observé sur la Figure 123.

2. Gonflement par un solvant de films acrylates photopolymérisés

L'observation de nouvelles morphologies a été faite par Guvendiren *et al.* lors du gonflement par l'eau de films de poly(2-hydroxéthyl méthacrylate) (poly(HEMA)) photopolymérisés à l'air.¹⁵

L'inhibition par l'oxygène des radicaux à la surface du film pendant la photopolymérisation conduit à un gradient de réticulation dans l'épaisseur du film. En effet, le taux de réticulation est plus faible en surface que dans le reste du film, l'oxygène ne pouvant diffuser profondément dans la formulation. L'ajout d'une goutte d'eau (bon solvant du poly(HEMA)) sur ces films à gradient de réticulation, fait apparaître des texturations à l'endroit où la goutte a été déposée. Après que la goutte d'eau a diffusée dans le film, les texturations restent présentes. Guvendiren *et al.* ont également mis en évidence que l'inhomogénéité du film est cruciale pour le phénomène de texturation : un film homogène (sans gradient de réticulation) ne texture pas par gonflement avec de l'eau.

Différentes morphologies peuvent être obtenues en changeant le taux de réticulation des films acrylates (variation du pourcentage du réticulant éthylène glycol diméthacrylate, EGDMA, Figure 124). Ainsi, en faisant varier le taux de réticulation de 0 à 2 wt% en EGDMA, des morphologies aléatoire, lamellaire, *cacahuète* (*peanut*) et hexagonale apparaissent successivement. A 4 wt%, les films sont lisses.

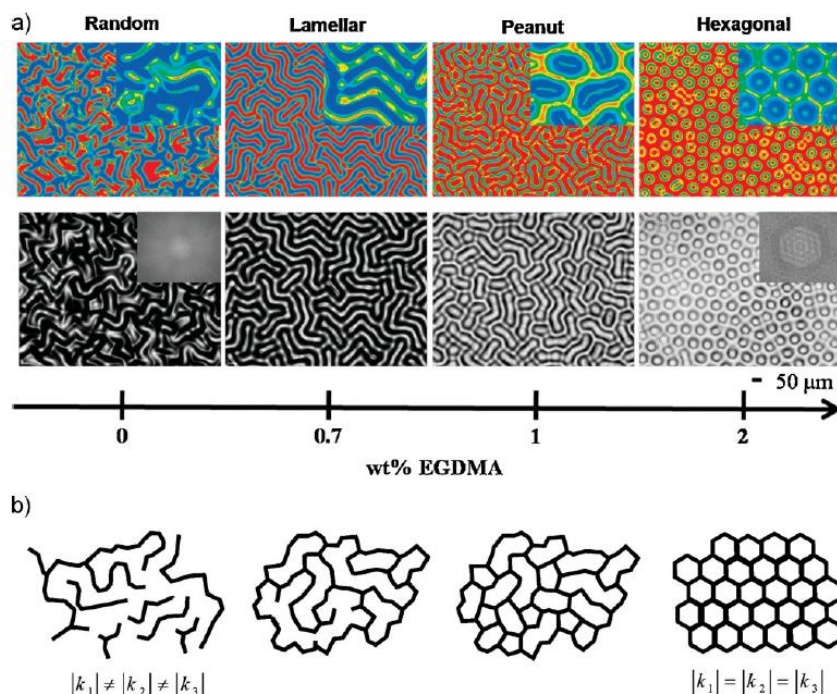


Figure 124. a) Images au microscope optique de la surface de films de poly(HEMA) gonflés par l'eau. Les images au dessus sont colorées RGB, b) schémas des différentes morphologies et de leurs trois vecteurs d'onde k_1 , k_2 et k_3 correspondants.

L'origine de ces morphologies est expliquée sur la base des conclusions de Tanaka *et al.* L'épaisseur de film gonflé en surface subit des contraintes opposées : sa partie supérieure est libre de s'étendre alors que sa partie inférieure ne l'est pas, attachée à la partie non gonflée du film. Pour des taux de réticulant supérieurs à 4 wt%, le module du film est élevé, ce qui traduit d'après la formule (11), une pression osmotique critique P_c supérieure à la pression osmotique due au gonflement P ; les films sont donc lisses. En diminuant le taux de réticulant, la pression critique P_c diminue, menant à la condition $P = P_c$, la morphologie hexagonale apparaît comme prédit par Tanaka *et al.* En diminuant d'avantage le taux de réticulant, la condition $P \gg P_c$ est remplie et les hexagones se déforment et coalescent pour former successivement les morphologies *cacahuète*, lamellaire et aléatoire.

Il est intéressant de noter que, bien que le polymère poly(HEMA) soit vitreux à température ambiante ($T_g = 57^\circ\text{C}$), il peut se déformer au cours du gonflement par un bon solvant. En effet, le solvant joue ici le rôle de plastifiant et permet de donner aux chaînes du réseau suffisamment de mobilité pour le flambage de la surface. Après que la goutte a diffusée dans le film, la plastification diminue et le polymère redevient vitreux, figeant ainsi les texturations de surface.

3. Auto-gonflement de films acrylates photopolymérisés

Il a été reporté par Crosby et Chandra que le 2-phénoxyéthyl acrylate (PEA) photopolymérisé sous atmosphère ambiante, donne spontanément un film texturé en surface (pas de gonflement externe).¹⁶ Les auteurs ont appelé ce phénomène l'*auto-texturation*. Pour en comprendre l'origine, ils ont mis en évidence que la photopolymérisation sous atmosphère inerte du même monomère donne un film lisse et ont proposé le mécanisme suivant : lors de l'irradiation, l'oxygène présent dans l'air piège des radicaux à la surface du film inhibant ainsi la polymérisation à la surface. Il se forme alors une couche liquide de monomères non réagis au dessus du film réticulé. En effet, la diffusion de l'oxygène étant limitée à une faible épaisseur de la formulation (environ $15\text{ }\mu\text{m}$ ¹²), un film bien réticulé est obtenu aux épaisseurs plus importantes. Par analogie avec les travaux de Tanaka *et al.*, la couche liquide en surface (monomères = bon solvant du polymère) gonfle alors le film en dessous et génère des texturations si la pression osmotique du gonflement est suffisamment importante (Figure 125).

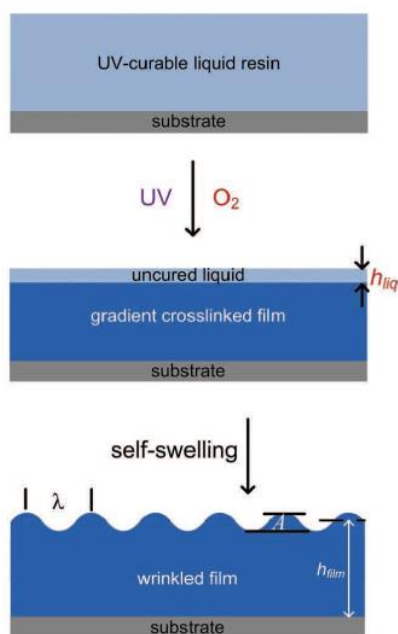


Figure 125. Mécanisme d'auto-texturation des films acrylates photopolymérisés proposé par Crosby *et al.*¹⁶

Dans les conditions de leur étude, les auteurs n'ont observé qu'une morphologie aléatoire (Figure 126) et dont la taille caractéristique varie linéairement avec l'épaisseur du film.

Ces résultats appellent beaucoup de questions. Le mécanisme proposé par Crosby suggère que l'auto-texturation est un phénomène universel pour tout monomère photopolymérisable. Dans ce cas, est-il possible de l'observer avec d'autres monomères, acrylates, méthacrylates ou autres ? En effet, malgré l'apparente simplicité du mécanisme de texturation (photopolymérisation d'un monomère sous air) et l'utilisation industrielle de cette technique, aucune autre observation n'a jamais été reportée. On peut donc se demander quels sont les paramètres de la photopolymérisation qui peuvent permettre l'apparition de l'auto-texturation et s'il est possible en les ajustant de contrôler les morphologies afin d'obtenir des textures régulières comme des hexagones ou des lamelles.

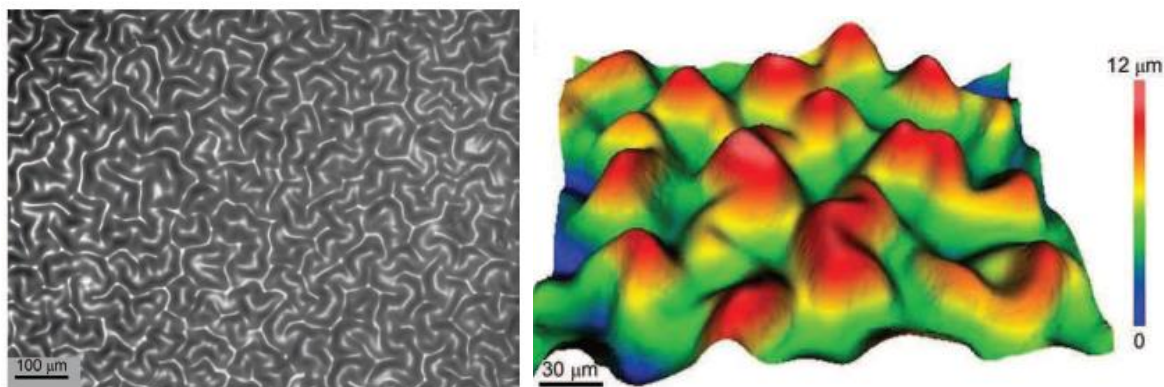


Figure 126. Image en microscopie optique et en profilométrie optique de la texturation aléatoire formée par auto-texturation.

III. Importance de la cinétique de photopolymérisation dans l'auto-texturation

Selon Crosby *et al.* la photopolymérisation résulte de l'inhibition de la polymérisation par l'oxygène ambiant.¹⁶ Cependant, cette inhibition n'a pas été quantifiée par ces auteurs et l'on peut se demander quelles sont les conséquences d'une inhibition plus ou moins importante par l'oxygène sur le phénomène d'auto-texturation.

1. Quantification de l'inhibition par l'oxygène

Nous avons utilisé l'infrarouge en mode ATR (*Attenuated Total Reflectance*) pour mesurer la conversion au-dessus et en dessous d'un film photopolymérisé sous atmosphère ambiante. L'inhibition de la polymérisation par l'oxygène de l'air doit logiquement diminuer la conversion à la surface supérieure du film. On cherche ainsi à mettre en évidence le gradient de réticulation sur l'épaisseur du film.

La conversion est mesurée en suivant la disparition de la bande de torsion (*twisting*) du $\text{CH}_2=\text{CH}$ à 809 cm^{-1} de la fonction acrylate par rapport à la vibration d'élongation (*stretching*) acrylate $\text{C}=\text{O}$ à 1722 cm^{-1} choisie comme référence.¹⁷ La conversion est déterminée à partir de la formule suivante :

$$\alpha_{\text{acrylate}} = 1 - \frac{\overline{A_{809}^t}}{\overline{A_{809}^0}} \quad (13)$$

avec $\overline{A_{809}^0} = A_{809}^0/A_{1722}^0$ et $\overline{A_{809}^t} = A_{809}^t/A_{1722}^t$ les absorbances normalisées de la fonction acrylate avant irradiation et après une irradiation d'un temps t respectivement.

Des films de PEA (2-phénoxyéthyl acrylate) avec 0,4 mol% d'amorceur (2,2-diméthoxy-2-phénylacétophénone, DMPA) et 2 mol% de réticulant (tripropylène glycol diacrylate) sont obtenus après une irradiation de 30 s avec une lampe UV d'irradiance UVA 53 mW/cm². La

photopolymérisation est réalisée sous atmosphère inerte (N₂, tableau 1, gauche) ou sous atmosphère ambiante (air, tableau 1, milieu).

Sous atmosphère ambiante, la surface du film est texturée. La conversion en surface est significativement plus faible (61%) que la conversion en dessous du film (97%). La conversion quasi-totale en dessous du film s’explique par la forte épaisseur de la formulation (1 mm), trop importante pour que l’oxygène ambiant puisse y diffuser sur le temps de l’irradiation. Sous atmosphère inerte, en revanche, la surface du film est lisse et les conversions sont identiques au-dessus et en dessous du film (97%). Ces résultats montrent bien que l’oxygène ambiant inhibe la polymérisation en surface.

Il faut noter que la concentration en oxygène dissous dans les monomères acrylates (typiquement 10⁻³ mol.L⁻¹ ⁸) ne joue pas un rôle important dans le phénomène d’auto-texturation. En effet, la photopolymérisation sous air d’une formulation dégazée à l’azote donne un film texturé de la même façon et avec les mêmes conversions que la formulation non dégazée.

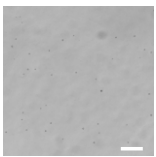
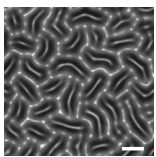
monomère	phenoxyethyl acrylate	phenoxyethyl acrylate	lauryl acrylate
atmosphère	N ₂	air	air
Image de la surface			
dessus – dessous conversions	97% - 97%	61% - 97%	34% - 97%

Tableau 4. Images en microscopie optique de la surface des films et leurs conversions au-dessus et en dessous pour le PEA sous atmosphère inerte (N₂), à l’air et pour l’acrylate de lauryle à l’air (0,4 mol% d’amorceur, 1 mm d’épaisseur, 30 s d’irradiation). Echelle 200 µm.

Comme observé par Crosby *et al.*, la photopolymérisation doit être réalisée en présence d’oxygène pour faire apparaître l’auto-texturation.¹⁶ Cependant, la photopolymérisation dans ces conditions d’une formulation d’acrylate de lauryle (LA) donne un film lisse et collant en surface, avec des conversions au-dessus et en dessous de 34% et 97% respectivement (tableau 1, droite). Ainsi, si l’inhibition par l’oxygène de l’air est une condition nécessaire à l’auto-texturation, elle n’en est pas une condition suffisante et d’autres paramètres doivent être identifiés, notamment la vitesse de polymérisation du monomère.

2. Relation entre cinétique de polymérisation et auto-texturation

Pour différents monomères acrylates et méthacrylates, la cinétique de photopolymérisation pendant l’irradiation est suivie par infrarouge en mode ATR. Une goutte de formulation (monomère, réticulant et amorceur) est placée sur le cristal de diamant et irradiée sous UV pendant 15 s. Un spectre infrarouge est acquis toutes les 0,4 s. Pour permettre cette cadence de mesure, un détecteur MCT (*Mercury Cadmium Telluride*) refroidi à l’azote liquide a été utilisé.

On a reporté sur la Figure 127 les conversions mesurées en dessous du film pendant l'irradiation. Pour toutes les formulations, on observe une période d'induction d'environ 4 s, due à la présence d'inhibiteurs dans les monomères (dérivés d'hydroquinone) et d'oxygène dissous. Ainsi, les premiers radicaux formés par la dissociation de l'amorceur sont piégés par l'oxygène dissous et les inhibiteurs jusqu'à la consommation totale de ces derniers. La polymérisation des monomères peut alors commencer. Selon le type de monomère, les profils cinétiques sont assez différents et peuvent être classés en trois catégories. Les monomères PEA et HEA (2-hydroxyéthyl acrylate) polymérisent très rapidement (conversions en dessous de 98% en 5-7 s) et forment des films texturés en surface. Les monomères acrylates LA (lauryl acrylate), EHA (2-éthylhexyl acrylate) et n-BA (n-butyl acrylate) polymérisent plus lentement (conversions en dessous entre 40% et 80%) et donnent des films lisses et collants en surface. Enfin, les deux monomères méthacrylates, HEMA (hydroxyéthyl méthacrylate) et PEMA (2-phénoxyéthyl méthacrylate) polymérisent très lentement (conversions en dessous vers 10%) et ne forment pas de films après 15 secondes d'irradiation.

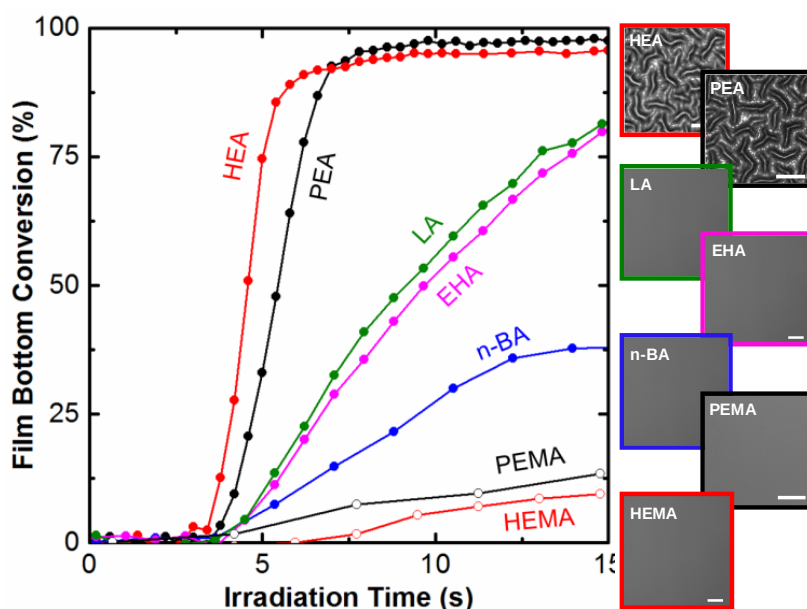


Figure 127. Profils de polymérisation pour différents monomères (méth)acrylates. La conversion en dessous du film est mesurée pendant la photopolymérisation par IR-ATR (amorceur 0,4 mol%, réticulant 4,5 mol%). Images des surfaces après 15 s d'irradiation. Echelle 200 μm .

En augmentant la concentration d'amorceur à 2 mol%, la cinétique de polymérisation des monomères acrylates LA, EHA et n-BA s'accélère (Figure 128). Après 15 s d'irradiation, les conversions en dessous des films sont supérieures à 90%. On constate également que leurs surfaces sont texturées alors qu'elles étaient lisses avec 0,4 mol% d'amorceur. En revanche, il n'a pas été possible d'accélérer suffisamment la cinétique de polymérisation des monomères méthacrylates HEMA et PEMA pour obtenir des conversions importantes en 15 s d'irradiation.

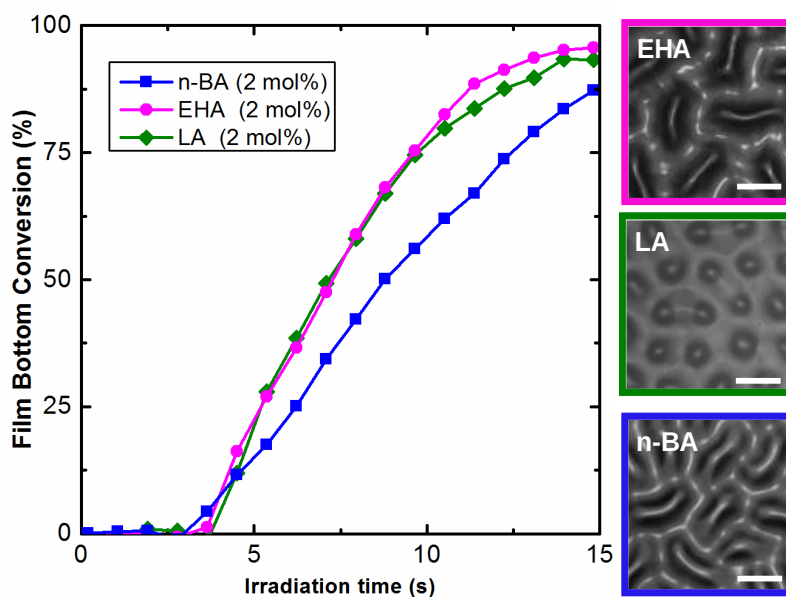


Figure 128. Profils de polymérisation pour différents monomères acrylates. La conversion en dessous du film est mesurée pendant la photopolymérisation par IR-ATR (amorceur 2 mol%, réticulant 4,5 mol%). Images obtenues après 15 s d'irradiation. Echelle 200 μm .

Ces résultats montrent que le phénomène d'auto-texturation dépend de la cinétique de photopolymérisation. Comme exposé dans la première partie, la vitesse de polymérisation R_p en présence d'oxygène dépend de la vitesse d'inhibition de l'oxygène et de la vitesse d'amorçage (équation (10)).

La photopolymérisation étant réalisée sous air ambiant et les monomères ayant des propriétés chimiques proches, la vitesse d'inhibition en surface est considérée comme constante dans toutes les expériences.

Les constantes de propagation k_p des différents monomères sont données à 20°C et 1 atm dans le tableau 2. En accord avec l'équation (10), plus la constante de propagation est élevée, plus la cinétique de polymérisation est rapide (Figure 127). De même, plus la concentration en amorceur est importante, plus la polymérisation est rapide. Ainsi, les deux monomères ayant les constantes de propagation les plus élevées texturent dès 0,4 mol% d'amorceur alors que les autres monomères acrylates de k_p plus faibles ne texturent que pour 2 mol% d'amorceur. Il est donc possible d'accélérer la cinétique de polymérisation en augmentant la quantité d'amorceur. Les acrylates étant une famille de monomères caractérisés par des constantes de propagation élevées, les vitesses de polymérisation sont très rapides et il est possible d'auto-texturer leurs films en optimisant les conditions expérimentales (Tableau 5). En revanche, les méthacrylates ont des constantes de propagation environ 10 fois plus faibles impliquant des cinétiques de polymérisation bien trop lentes, même avec de forts taux d'amorceur (limite de solubilité de DMPA d'environ 10 mol%), pour générer de l'auto-texturation.

Surface film	PEMA	HEMA	n-BA	t-BA	EHA	LA	PEA	HEA
λ [μm]	-	-	166 ± 11	99 ± 5	192 ± 7	187 ± 16	81 ± 7	98 ± 12
k_p [$\text{L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$] ^{a)}	~ 1000	1100	13000	14300	16700	16700	~ 17000	17500
référence	Figure 127 ^{b)}	18	19	20	21	21	Figure 127 ^{b)}	22
T_g ($^{\circ}\text{C}$)	32	57	-49	43	-50	-3	5	-16

^{a)}Valeurs à 20°C et 1 atm. ^{b)}Valeurs extrapolées à 20°C et 1 atm à partir des données de la littérature et des résultats de la Figure 127.

Tableau 5. Surface de film pour différents monomères (méth)acrylates (amorceur 2 mol%, réticulant 4,5 mol%, épaisseur 0,4 mm, irradiation 60 s). La taille caractéristique des texturations, la constante de propagation ainsi que la température de transition vitreuse sont aussi ajoutées. Echelle 200 μm .

On voit donc que la cinétique de photopolymérisation doit être suffisamment rapide pour contrebalancer l'inhibition très importante par l'oxygène en surface. Si elle est trop lente, l'oxygène diffuse profondément dans la formulation. Il en résulte que le gonflement par les monomères non réagis en surface est plus faible, le reste du film étant déjà gonflé par des monomères inhibés.

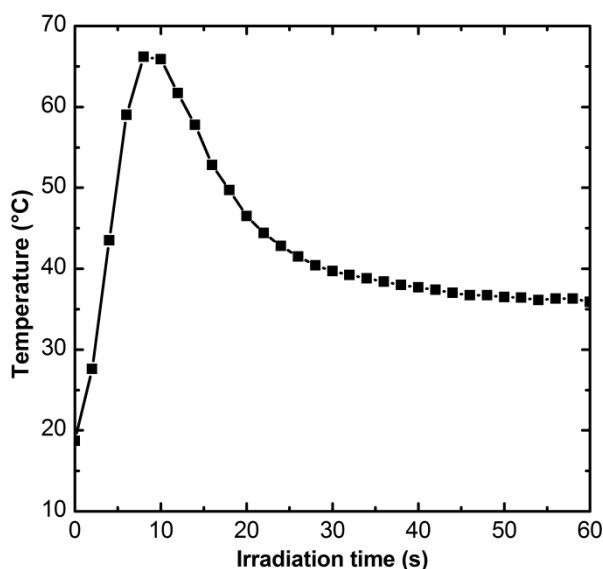


Figure 129. Profil de température pour la photopolymérisation du *tert*-butyl acrylate (2 mol% amorceur, 4,5 mol% réticulant, épaisseur 0,5 mm), mesuré avec un thermocouple.

La texturation du film de *tert*-butyle acrylate peut paraître surprenante car, contrairement aux autres acrylates de l'étude, son polymère a une température de transition vitreuse supérieure à la température ambiante (43°C). Cependant, la photopolymérisation est une réaction très exothermique et la texturation apparaît alors que la température est localement élevée (67 °C au maximum, Figure 129), ce qui donne aux chaînes du réseau polymère suffisamment de mobilité pour plisser le film.

Enfin, d'après l'équation (10), l'intensité des UV est aussi un paramètre de contrôle de la vitesse de polymérisation. Pour le confirmer, l'intensité des UV a été augmentée et l'on constate qu'une formulation qui texture sous 53 mW/cm² donne des films lisses pour des intensités UV plus importantes (855 mW/cm²) et plus faibles (0,4 mW/cm²) (Figure 130). Il semble donc qu'il existe une gamme d'intensité UV pour laquelle l'auto-texturation apparaît (de l'ordre de 10 à 600 mW/cm² pour le PEA dans les conditions de la Figure 130). Ce résultat montre que si la cinétique de photopolymérisation est extrêmement rapide, il n'y a plus d'auto-texturation, car la diffusion de l'oxygène devient négligeable. Dans ces conditions, la couche liquide de monomères non réagis en surface est trop fine pour induire une contrainte de gonflement suffisante pour faire flamber la surface du film. Le film s'étire alors perpendiculairement à sa surface.¹³

De la même façon, on constate qu'il existe une gamme de concentration en amorceur qui mène à des films auto-texturés. En effet, toutes choses égales par ailleurs une formulation de PEA à 0,4 mol% d'amorceur texture, tandis qu'à 0,05 mol% le film est lisse (Figure 130). A 8 mol%, une texturation hexagonale très peu marquée est observée, indiquant la limite supérieure film texturé/film lisse.

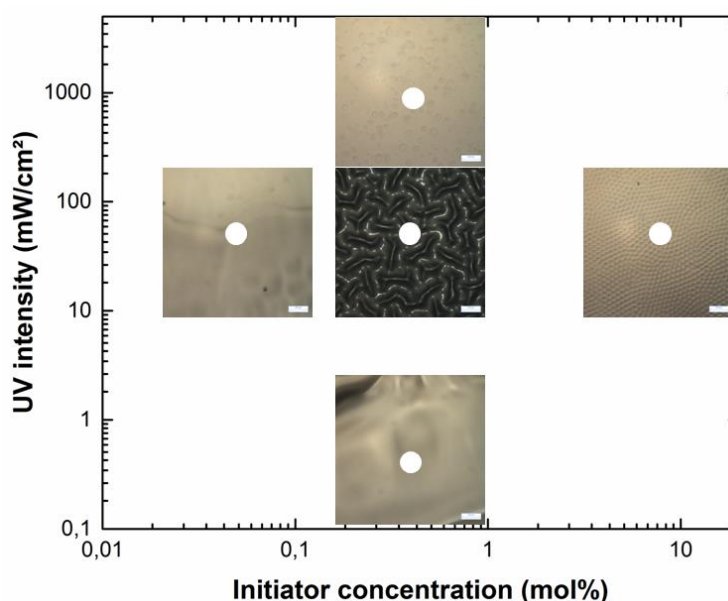


Figure 130. Influence de l'intensité des UV et de la concentration en amorceur sur le phénomène de texturation (PEA, réticulant 2 mol%, irradiation 30 s). Echelle 200 μ m.

Pour conclure, la cinétique de photopolymérisation, contrôlable notamment par l'intensité des UV et la concentration en amorceur (équation (10)) doit être suffisamment rapide pour générer de l'auto-texturation. On peut supposer que cette gamme cinétique est centrée sur une vitesse R_p proche de la vitesse inhibition de l'oxygène en surface. Pour faire varier la vitesse d'inhibition, il faudrait contrôler la concentration en oxygène dans l'atmosphère, comme l'ont fait Crosby et Chandra. Dans ce cas, pour une formulation donnée (vitesse de polymérisation R_p fixée), si la quantité d'oxygène dans l'atmosphère est trop importante ou trop faible, le phénomène d'auto-texturation diminue, voire disparaît.¹⁶ Ce résultat confirme que la vitesse

d'inhibition de l'oxygène en surface fixe la gamme de vitesses de polymérisation qui permet de générer des films auto-texturés.

On a résumé sur la Figure 131 les 4 situations possibles. Sans inhibition de l'oxygène (irradiation sous atmosphère inerte), il ne reste aucun monomère non réagis en surface pour gonfler le film, ce dernier reste lisse (cas A). En présence d'oxygène, si la cinétique de polymérisation est extrêmement rapide, la diffusion de l'oxygène à la surface de la formulation est négligeable. Le gonflement est alors insuffisant pour générer une auto-texturation (cas B). Si la polymérisation est trop lente, l'inhibition domine et le film, déjà gonflé de monomères non réagis, ne peut gonfler davantage : la surface du film est lisse et collante (cas D). Enfin, si les cinétiques de polymérisation et d'inhibition par l'oxygène sont similaires, la couche liquide de monomères non réagis à la surface des films est suffisante pour induire, en gonflant le film, une contrainte conduisant à l'auto-texturation.

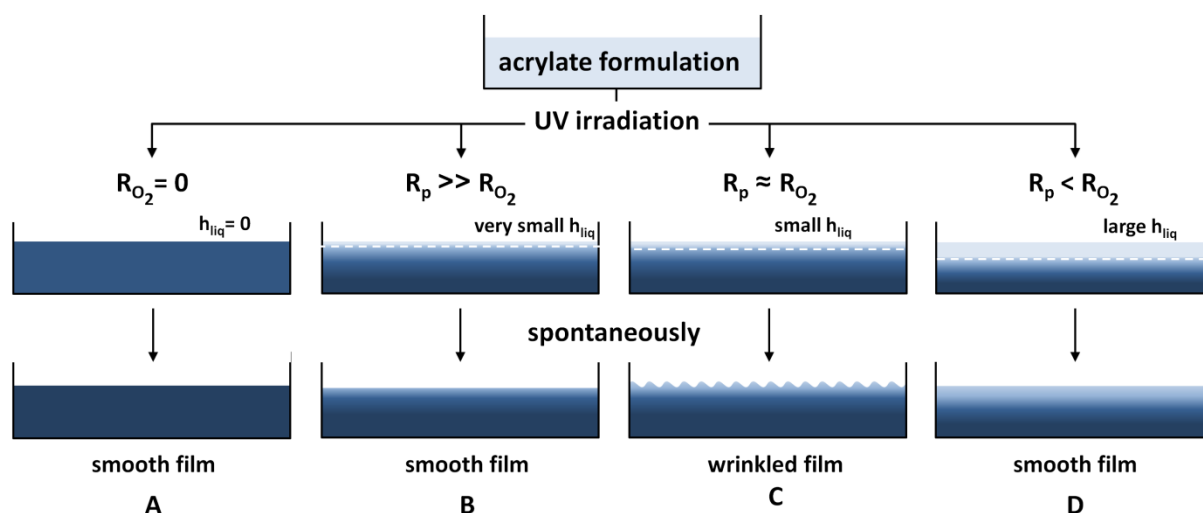


Figure 131. Différentes situations lors de la photopolymérisation d'une formulation acrylate en fonction de la vitesse de polymérisation R_p , et de la vitesse d'inhibition de l'oxygène R_{O_2} . (A) irradiation sous atmosphère inerte, le film est lisse, (B) à l'air mais avec R_p extrêmement important par rapport à l'inhibition de l'oxygène, le film est lisse, (C) à l'air avec un R_p élevé adapté à la vitesse d'inhibition, une couche liquide de monomères inhibés permet d'auto-texturer. (D) avec un faible R_p , le film est lisse et collant.

IV. Etude de la formation et de la stabilité des texturations

L'auto-texturation apparaissant en surface du film au cours de la photopolymérisation et ayant mis en évidence que l'inhibition de l'oxygène joue un rôle crucial dans ce phénomène, il serait intéressant de quantifier les conversions à cette surface supérieure pendant l'irradiation. On pourrait alors déterminer à quel moment les textures apparaissent. Nous avons donc mesuré les conversions sur les faces inférieure et supérieure de films réalisés pour différents temps d'irradiation par infrarouge en mode ATR. Les mesures sont effectuées immédiatement à la fin de l'irradiation afin de limiter les effets de post-polymérisation. En effet, à la fin de l'irradiation,

des radicaux continuent de propager, ce qui augmente la conversion.⁷ Ce phénomène de post-polymérisation est mis en évidence sur la Figure 132. On constate qu'après 10 s d'irradiation, la conversion de la face supérieure du film est très faible (environ 20%) et croît lentement jusqu'à atteindre une valeur de 76% après 24 h, quand tous les radicaux résiduels se sont propagés ou ont été piégés.

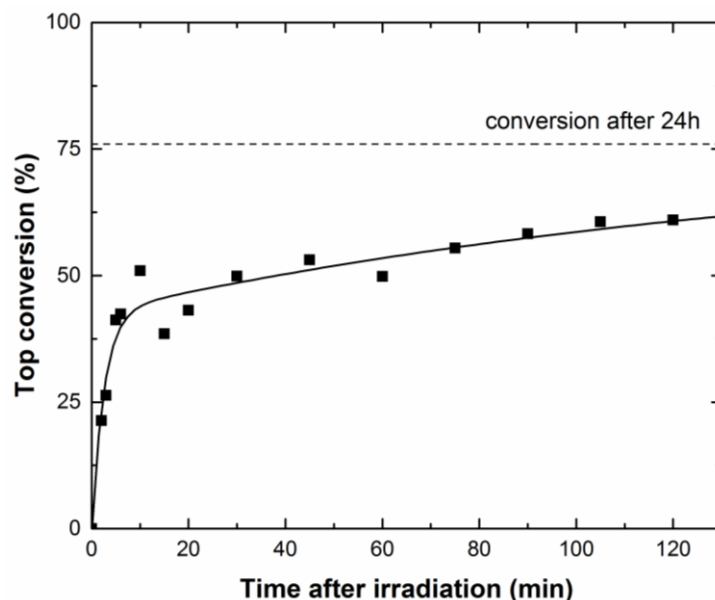


Figure 132. Mise en évidence de la post-polymérisation : évolution de la conversion à la surface du film en fonction du temps après une irradiation de 10 s. La conversion après 24 h est constante et vaut 76%.

Les conversions des faces supérieure et inférieure de films obtenus pour différents temps d'irradiation sont présentées Figure 133A. La Figure 133B montre les texturations correspondantes et leur évolution dans le temps. La ligne en pointillés indique l'apparition des textures. En dessous de 5 s d'irradiation, le film est totalement lisse. A 10 s, une morphologie hexagonale apparaît. A partir de 15 s d'irradiation, la morphologie est de type *cacahouète* et se déforme pour des irradiations plus longues. La conversion maximale en dessous du film est atteinte après 10 s (98%) et correspond exactement à l'apparition des texturations. A la surface du film, la conversion est plus faible et plus lente : elle atteint un maximum de 60% après environ 30 s d'irradiation. De plus, les morphologies évoluent avec elle : hexagonale pour 30%, *cacahouète* pour 40% et *cacahouète déformé* pour 60%. Au-delà de 30 s d'irradiation, lorsque la conversion en surface atteint son palier, les texturations n'évoluent plus.

La moindre conversion et la cinétique de polymérisation ralentie en surface du film traduisent l'inhibition par l'oxygène, très importante du fait de l'apport constant d'oxygène pendant l'irradiation. En supposant que l'épaisseur de la couche liquide de monomères inhibés en surface h est d'environ 15 μm (correspondant à l'épaisseur pouvant être parcourue par l'oxygène sur le temps d'irradiation),¹² et en prenant un coefficient de diffusion D de $5.10^{-7} \text{ cm}^2.\text{s}^{-1}$,²³ le gonflement prend environ 5 s en utilisant la formule suivante :

$$t \sim \frac{h^2}{D} \quad (14)$$

Ce temps est qualitativement en accord avec l'observation : les textures apparaissent après 10 s d'irradiation (Figure 133). L'existence d'un gradient de réticulation dans l'épaisseur du film explique probablement pourquoi le phénomène d'auto-gonflement est si rapide, notamment en comparaison du gonflement des gels polyacrylamides de Tanaka *et al.* (les morphologies apparaissent après 30 min de gonflement ²⁴).

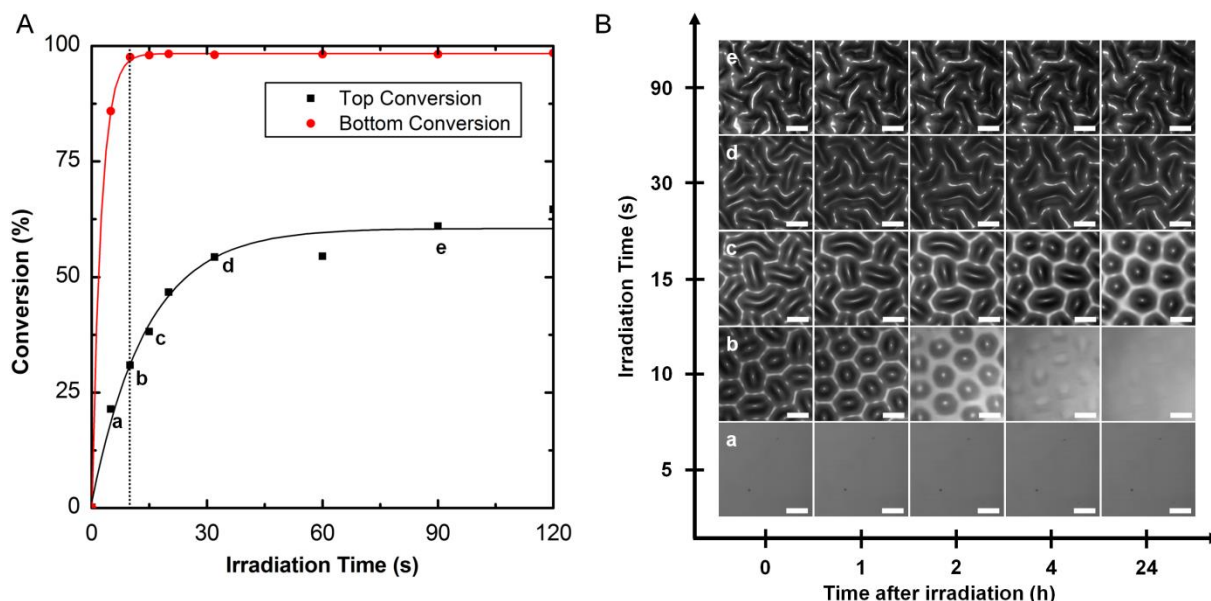


Figure 133. (A) Conversions sur les faces supérieure et inférieure de films de PEA pour différents temps d'irradiation mesurées juste après irradiation. La ligne en pointillés correspond à l'apparition des texturations. (B) Evolution dans le temps, après irradiation, de la surface des films obtenus pour différents temps d'irradiation (0,4 mol% amorceur, réticulant 2 mol%, épaisseur 1 mm). Echelle 200 μm .

Enfin, dans les 24 heures qui suivent la fin de l'irradiation, la surface de certains films évolue. Au-delà de ce temps, les morphologies n'évoluent plus (même après 3 ans de conservation !). La morphologie hexagonale obtenue après 10 s d'irradiation disparaît progressivement jusqu'à mener à un film lisse (Figure 133B-b). La morphologie *caca-houète* obtenue après 15 s d'irradiation évolue vers une morphologie hexagonale (Figure 133B-c). Au-delà de 30 s d'irradiation, les morphologies n'évoluent pas significativement. Ainsi, plus le temps d'irradiation est important, et par conséquent la conversion en surface proche de son maximum, moins la texturation des films évolue. Ce phénomène pourrait s'expliquer par la post-polymérisation, d'autant plus importante que le temps d'irradiation est faible. Si ce temps est trop faible, les monomères non réagis continuent à diffuser plus profondément dans le film puisque la cinétique de post-polymérisation est bien plus lente que la cinétique de polymérisation. Le gonflement devient alors homogène sur une grande épaisseur du film qui ne texture plus (équilibre des contraintes).

V. Paramètres contrôlant les texturations

Nous avons montré précédemment que différentes morphologies peuvent être obtenues en changeant le monomère acrylate (cf. Tableau 5) ou le temps d'irradiation (Figure 133). Cependant, d'autres paramètres peuvent également influencer sur le type et la taille des morphologies comme l'épaisseur des films ou le taux de réticulant.

1. Influence de l'épaisseur des films et du taux de réticulation

Des films de PEA avec 0,4 mol% d'amorceur (DMPA), différents taux de réticulant SR306 (0-16 mol%) et d'épaisseurs variables (0,4-2,2 mm) ont été préparés. La durée de l'irradiation a été fixée à 30 s afin d'obtenir des texturations stables comme montré sur la Figure 133. Dans ces conditions, la taille caractéristique λ des texturations varie de 50 à 300 μm et leur amplitude A (déterminée à l'aide d'un profilomètre optique) varie entre 1 et 50 μm . Des exemples de morphologies hexagonale et lamellaire en trois dimensions sont présentées sur la Figure 134.

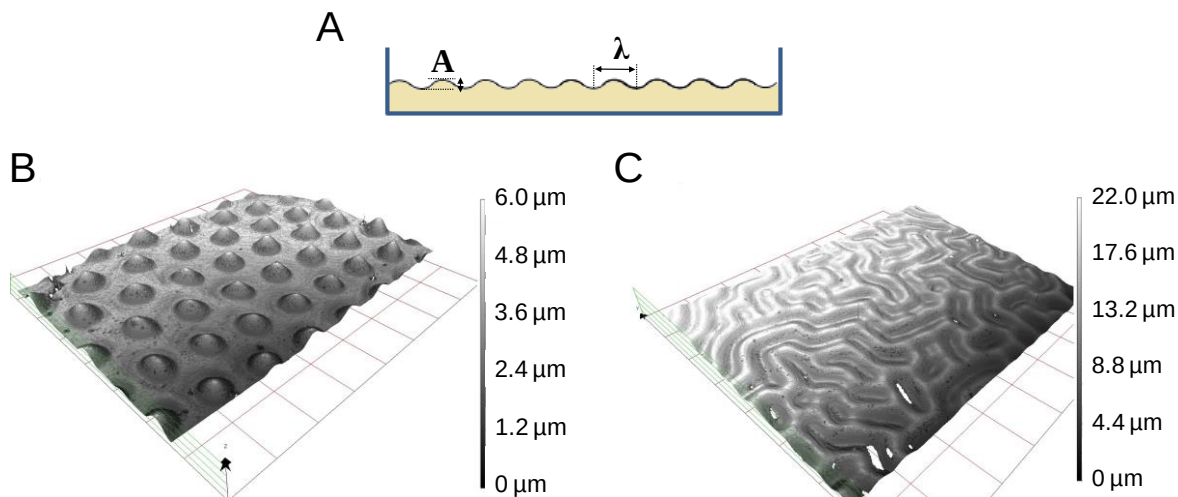


Figure 134. (A) Caractéristiques des texturations : λ longueur d'onde et A amplitude. Images en profilométrie optique de films de PEA avec (B) 10 mol% de réticulant et (C) sans réticulant (0,4 mol% d'amorceur, épaisseur 1 mm, irradiation 30 s).

On observe que les texturations de surface sont des *wrinkles* (rides) caractérisées par des ondulations faibles et peu profondes, contrairement aux *creases* qui sont des plis marqués comme pour les texturations observées par Tanaka *et al.* (Figure 123).²⁵ De manière générale, les déformations induites par un gonflement de l'ordre de 1-2 % sont des *wrinkles* alors que pour des déformations plus larges (au-delà de 33 %), ce sont des *creases*.²⁶

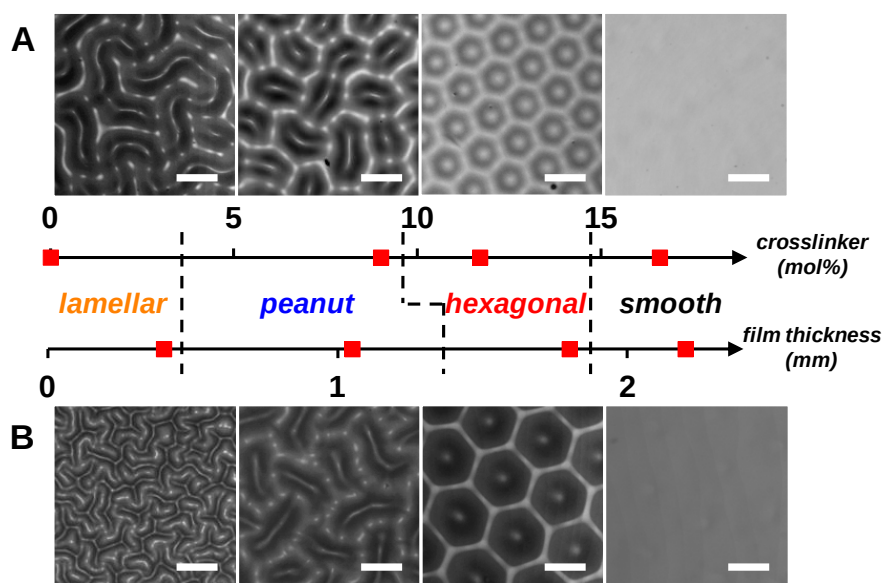


Figure 135. Morphologies de films de PEA (amorceur 0,4 mol%, irradiation 30 s), (A) pour différents taux de réticulant avec une épaisseur de 1 mm, (B) pour différentes épaisseurs avec un taux de réticulant de 2 mol%. Echelle 200 μm .

L'augmentation du taux de réticulant modifie le type de morphologie en surface : lamellaire à 0 mol%, *cacahouète* à 9 mol% et enfin hexagonale à 12 mol% (Figure 135A). Cette évolution est comparable à celle de films de HEMA de taux de réticulation variable gonflés par l'eau.¹⁵ Pour des taux de réticulant supérieurs à 16 mol%, les films ne texturent plus (6 mol% pour les films de HEMA). On constate que la taille caractéristique λ des texturations ne varie pas significativement avec le taux de réticulant (Figure 136A) mais augmente linéairement avec l'épaisseur des films (Figure 136B). Ce comportement a déjà été reporté dans la littérature avec PEA¹⁶ ou pour des films polymères texturés par gonflement externe.^{13,15,27,28} Ces deux résultats sont qualitativement en accord avec les équations (11) et (12) de la théorie de Tanaka *et al.*¹³ En effet, le module élastique augmentant avec le taux de réticulant, la pression osmotique critique P_c augmente également jusqu'à ce que la condition $P > P_c$ ne soit plus vérifiée. Ainsi, au-delà de 16 mol% en réticulant, le module du film est suffisamment élevé pour qu'il n'y ait plus de texturation. En supposant qu'avec l'augmentation du taux de réticulant le rapport E_t/E_b reste constant (E_t module de la couche supérieure gonflée et E_b module de la couche inférieure non gonflée), la taille caractéristique λ est constante d'après l'équation (12), ce qui est observé expérimentalement. A un taux de réticulant constant, le modèle donne une taille λ des texturations variant linéairement avec l'épaisseur des films. En estimant le module de la couche inférieure à 10 MPa (classique pour un élastomère), le module de la couche supérieure peut être évalué à environ 30 Pa à partir de la pente de la Figure 136B. Cette valeur, très faible, sous-estime probablement les propriétés mécaniques de la surface du film. En effet, le modèle de Tanaka a été établi pour des hydrogels homogènes alors que les films acrylates photopolymérisés ne le sont pas, compte tenu du gradient de conversion/réticulation dans leur épaisseur.

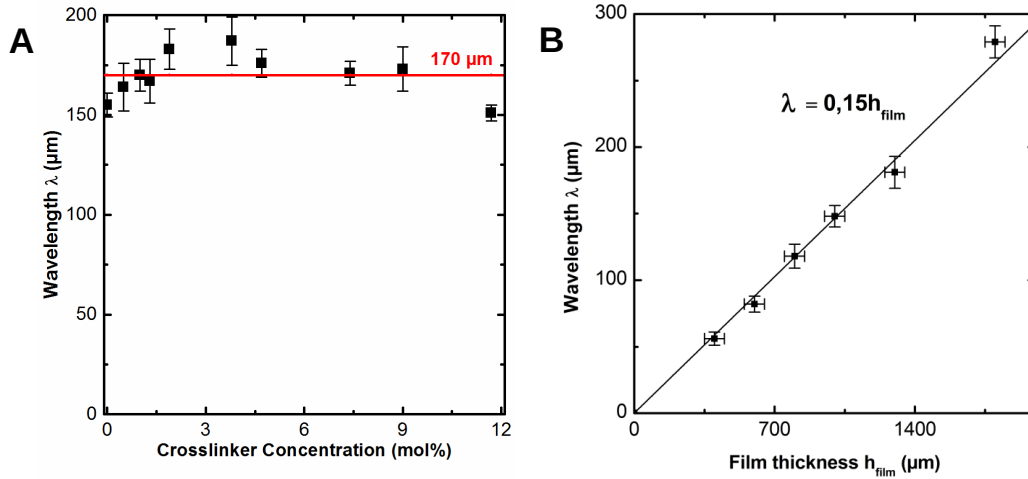


Figure 136. Evolution de la taille caractéristique λ des texturations (A) en fonction du taux de réticulant et (B) en fonction de l'épaisseur des films (monomère PEA, amorceur 0,4 mol%, épaisseur 1 mm, irradiation 30 s).

Le type de morphologie dépend également de l'épaisseur des films (Figure 135B). Par exemple, en augmentant l'épaisseur de 0,4 à 1,8 mm, les textures passent d'une morphologie lamellaire à hexagonale en passant par *cacahuète*. Cette dépendance du type de morphologie avec l'épaisseur du film n'a été observée dans la littérature que pour des films de γ -butyrolactone photopolymérisés en présence d'un pigment absorbant. Selon les auteurs, un gradient de modules dans l'épaisseur est généré du fait de l'absorption des UV par le pigment.²⁸ Ce gradient est inversé par rapport à nos films acrylates : les modules les plus importants sont situés en surface et sont plus faibles en dessous du film. En augmentant l'épaisseur du film, il a été observé que les morphologies évoluent de *cacahuète* à lamellaire, c'est-à-dire dans l'ordre inverse de nos observations. Cette similitude de comportement démontre que les morphologies formées par auto-texturation sont universelles et résultent directement du gradient de réticulation des films photopolymérisés.

Sur la Figure 135B, on note que les films dont l'épaisseur dépasse 2 mm ne texturent plus. Ce résultat peut s'expliquer par le modèle de Crosby *et al.* qui exprime la déformation compressive ε induite par le gonflement d'une couche d'épaisseur h_{liq} d'un film d'épaisseur h_{film} ¹⁶ :

$$\varepsilon \sim \frac{h_{\text{liq}}}{h_{\text{film}}} \quad (15)$$

Il vient alors que la contrainte compressive σ induite par le gonflement peut s'écrire sous la forme suivante, E_b étant le module du film :

$$\sigma \sim \frac{E_b h_{\text{liq}}}{h_{\text{film}}} \quad (16)$$

Ainsi, l'augmentation de l'épaisseur du film h_{film} résulte en la diminution de la contrainte compressive σ . Par analogie avec $P < P_c$, lorsque σ devient plus faible que σ_c , les texturations

disparaissent comme observé au-delà de 2 mm pour PEA. Il faut noter que cette épaisseur-seuil change légèrement selon le monomère acrylate. Par exemple, pour HEA, les morphologies ne sont plus observées au-delà de 1 mm. On note enfin que pour de très faibles épaisseurs ($< 0,5$ mm) et faibles taux de réticulant (< 1 mol%), la morphologie est *aléatoire* (Figure 137). Selon la théorie de Tanaka, la première morphologie à apparaître pour $P = P_c$ est hexagonale. Les autres sont des déformations de cette morphologie originelle, due au gonflement lorsque $P > P_c$. La texture aléatoire doit donc correspondre au cas $P \gg P_c$ (gonflement très important), la symétrie hexagonale étant totalement perdue.¹³

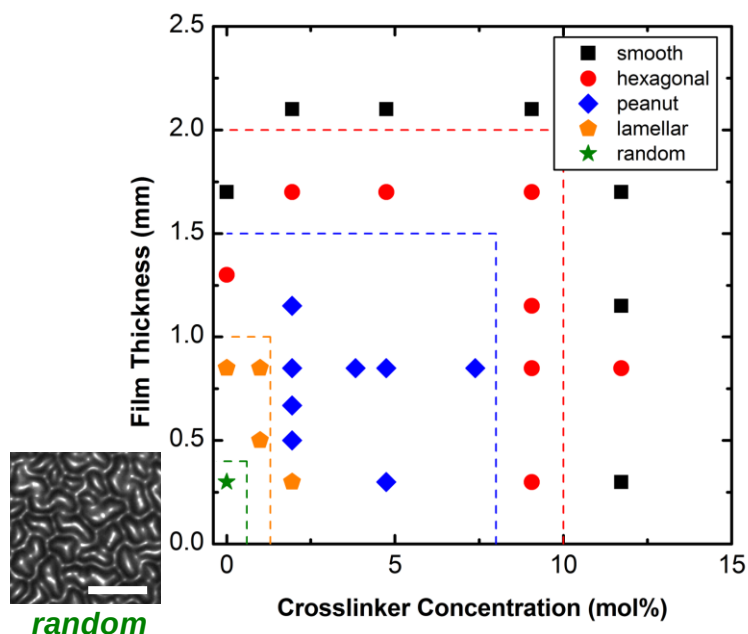


Figure 137. Diagramme de phase d'existence des morphologies en fonction de la concentration en amorceur et de l'épaisseur du film (monomère PEA, amorceur 0,4 mol%, irradiation 30 s). Echelle 50 μ m.

Le type de morphologie peut donc être contrôlé à la fois par le taux de réticulant et l'épaisseur des films. Le diagramme des domaines d'existence des morphologies en fonction de ces deux paramètres est présenté sur la Figure 137. Ce diagramme peut être utilisé pour cibler une morphologie donnée : à une épaisseur de film donnée pour laquelle la taille des texturations λ est fixée, on peut choisir une morphologie particulière en réglant le taux de réticulation.

2. Mise en évidence de réactions de transfert au polymère

On peut noter que même sans réticulant (0 mol%, Figure 135A), un film de PEA se forme avec une morphologie lamellaire. Ce film est insoluble dans le toluène ce qui, de façon inattendue, montre qu'il est réticulé. L'analyse ^1H RMN du monomère PEA n'a pas permis de mettre en évidence la présence d'acrylate difonctionnels. On suspecte alors que la réticulation est due à des réactions de transfert au polymère pendant la polymérisation.²⁹ Pour vérifier cette hypothèse, un agent de transfert, le dodécane-thiol, est ajouté à une formulation de PEA sans réticulant. En effet, les agents de transfert sont connus pour transférer leur proton au radical

généralisé sur la chaîne de polymère, empêchant ainsi la propagation d'une nouvelle chaîne à partir de ce site.³⁰ A 2 mol% de dodécane-thiol, la formulation est un liquide visqueux après irradiation, indiquant que la réticulation a été drastiquement réduite. Pour vérifier que le dodécane-thiol agit bien comme agent de transfert et non comme plastifiant, la même expérience est réalisée en présence de décanol. A 2 mol% de décanol, la formulation irradiée donne un film insoluble, confirmant ainsi que ce sont bien des réactions de transfert qui sont responsables de la réticulation non contrôlée du PEA (Figure 138). On pourrait alors utiliser l'agent de transfert comme un paramètre supplémentaire pour contrôler la morphologie. Par exemple, une formulation de PEA avec 2 mol% de réticulant donne un film texturé. Cependant, si on ajoute 2 mol% d'agent de transfert le film obtenu est lisse. Dans ce cas, on suppose que le film est insuffisamment réticulé et que les contraintes générées en surfaces sont relaxées rapidement, supprimant l'auto-texturation.

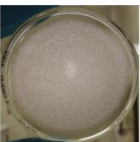
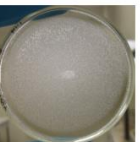
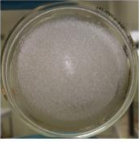
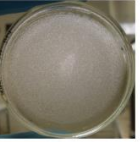
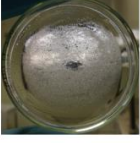
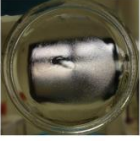
additive concentration (mol%)	no crosslinker		with 2 mol% of crosslinker	
	dodecanethiol	decanol	dodecanethiol	decanol
0				
0,5				
1	Soluble viscous liquid			
2	Soluble viscous liquid			

Figure 138. Photos de la surface de films de PEA obtenus en présence de dodécane-thiol (agent de transfert) ou du décanol (référence), avec 2 mol% ou sans réticulant (amorceur 0,4 mol%, épaisseur 1 mm, irradiation 60 s).

3. Gamme commune du taux de réticulant

Il apparaît que la gamme de taux de réticulation pour laquelle les monomères acrylates de l'étude forment des films texturés est quasiment toujours la même, 2-8 mol% (Figure 139). Ce résultat met en évidence que l'auto-texturation ne peut apparaître que pour des gammes de modules similaires, et montre l'universalité du phénomène malgré les différences de polarité, d'hydrophilie ou de densité des monomères. Pour le n-BA, LA et EHA, il existe un taux de réticulation minimal en dessous duquel il n'y a aucune auto-texturation. En effet, contrairement au PEA, leurs réactions de transfert au polymère sont moins importantes. Ainsi, si le taux de réticulation est trop faible et ne peut être augmenté par ces réactions de transfert, le film relaxe

ses contraintes en surface et ne plisse pas. Proche des limites supérieures et inférieures de texturation, (respectivement 2 mol% et 11 mol% pour n-BA), le film a une morphologie hexagonale, correspondant à $P = P_c$ (Figure 140). Entre ces deux limites, $P > P_c$ et les hexagones coalescent pour former une morphologie *cacahuète*.

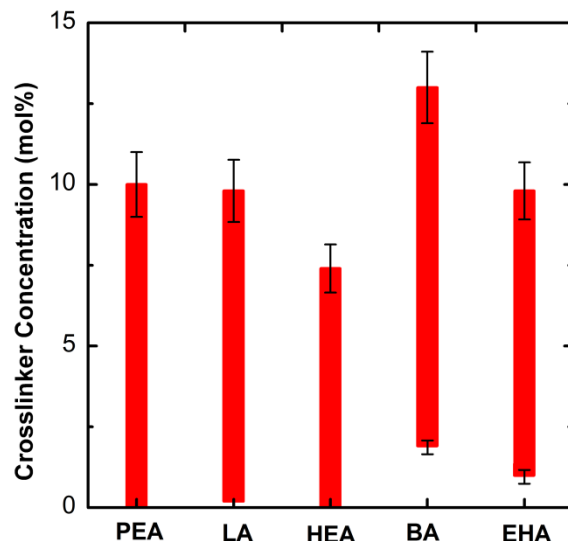


Figure 139. Gamme des taux de réticulation permettant l'auto-texturation pour différents monomères acrylates (amorceur 2 mol%, épaisseur 0,3 mm, irradiation 60 s).

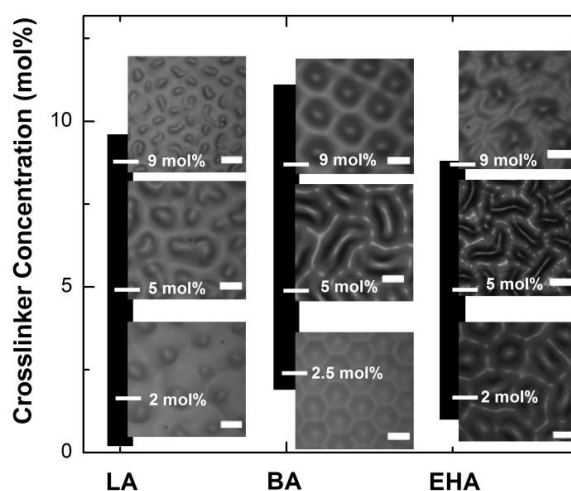


Figure 140. Morphologies des films acrylates pour différents taux de réticulant (amorceur 2 mol%, épaisseur 0,3 mm, irradiation 60 s). Les barres noires correspondent à la gamme de réticulant permettant l'auto-texturation. Echelle 100 μ m.

Avec PEA, la réticulation involontaire due aux réactions de transfert ne permet pas d'observer la morphologie hexagonale à faible taux de réticulant. Avec HEA, on obtient aussi un film réticulé en l'absence de réticulant. Pour ce monomère, l'analyse ^1H RMN révèle la présence

d'acrylate bifonctionnel résiduel (environ 1 mol%), sous-produit de la réaction de synthèse du HEA.

4. Texturations orientées

Dans ce qui précède, les texturations obtenues ne sont pas orientées. Cela résulte du fait que les contraintes générées à la surface du film sont biaxiales et d'intensité similaires dans ce plan. Pour les orienter, des films *pré-polymérisés* sont soumis à une contrainte uniaxiale.

La pré-polymérisation consiste à irradier une formulation (PEA, 0,5 mol% d'amorceur, 2 mol% de réticulant) pendant 5 s. D'après la courbe de la Figure 133, à ce temps d'irradiation, les conversions en surface et en dessous du film sont loin de leur valeur-plateau et le film est lisse (Figure 133). Ce film pré-polymérisé est alors démoulé de la coupelle et irradié pendant 60 s sous une déformation uniaxiale (estimée à environ 20-30%) (Figure 141).

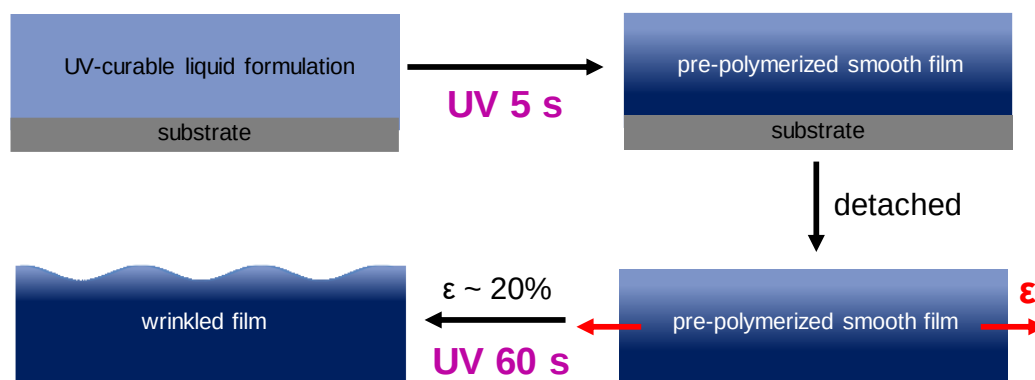


Figure 141. Etapes pour générer des texturations orientées : pré-polymérisation du film suivie d'une irradiation sous déformation uniaxiale (appliquée manuellement et estimée à 20%).

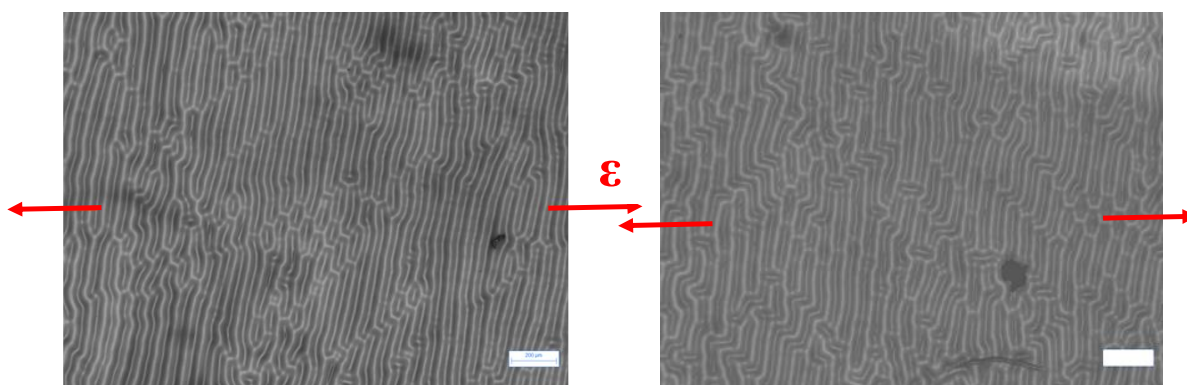


Figure 142. Image de la surface des films après irradiation sous déformation uniaxiale. Les texturations forment des lamelles orientées perpendiculairement à la direction de déformation.

Les texturations obtenues sont des lamelles orientées perpendiculairement à la direction de déformation (Figure 142). Un résultat similaire est reporté dans la littérature avec un substrat souple précontraint avant dépôt d'une couche rigide en surface (couche métallique ou silice

obtenue par oxydation du PDMS).³¹ Lorsque la déformation du substrat est relâchée, l'inadéquation des modules d'Young des deux couches induit des ondulations lamellaires perpendiculaires à la direction de déformation. On peut noter que les morphologies n'ont pas une très grande régularité. Puisque la déformation est appliquée manuellement, celle-ci n'est probablement pas homogène sur la totalité du film.

Conclusion

L'existence d'un gradient de réticulation dans l'épaisseur du film a été mise en évidence en mesurant les conversions de la surface et du bas de films photopolymérisés à l'air. Ce résultat confirme l'inhibition de la polymérisation en surface du film. Les monomères non réagis à la surface du film forment alors une couche liquide qui gonfle spontanément le réseau polymère en dessous, et génère des contraintes relâchées par flambement de la surface du film lorsque la pression osmotique est suffisante. Nous avons montré que pour obtenir ces conditions d'auto-texturation, il faut une adéquation entre la vitesse d'inhibition de l'oxygène en surface et la vitesse de polymérisation de la formulation. Sous atmosphère ambiante, quand l'oxygène peut diffuser en continu dans la formulation acrylate, l'auto-texturation ne peut apparaître que si la vitesse de polymérisation est très importante. C'est le cas pour les monomères acrylates, caractérisés par des constantes de polymérisation très élevées. Néanmoins, dans une certaine limite, une cinétique de polymérisation moyenne peut être accélérée par augmentation de la concentration en amorceur ou de l'intensité des UV. Si la vitesse de polymérisation est extrêmement rapide (intensité UV très importante), l'inhibition de l'oxygène en surface devient négligeable et l'auto-texturation n'a pas lieu.

Différentes morphologies très régulières, hexagonale, *cacahuète*, lamellaire, sont obtenues. Nous avons identifié que l'épaisseur du film contrôle à la fois le type et la taille caractéristique des texturations et que le taux de réticulant ne contrôle que le type de morphologie. Comme prédit par la théorie de Tanaka,¹³ le gonflement génère d'abord une morphologie hexagonale qui, avec des gonflements plus importants, se déforme en textures *cacahuète* puis lamellaire et enfin aléatoire.

Cette génération de morphologies de surface, spontanée et rapide, semble adaptable à tous monomères polymérisables par voie radicalaire et caractérisés par des constantes de propagation très importantes, comme par exemple l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle ou encore les acrylamides.

Enfin, la photopolymérisation étant la technique la plus répandue industriellement pour fabriquer des revêtements (films minces de quelques micromètres d'épaisseur), et en se souvenant que le type et la taille des morphologies dépendent de l'épaisseur du film, on peut se demander quelle est l'épaisseur limite en dessous de laquelle l'auto-texturation cesse d'exister. Les résultats de cette étude, en collaboration avec Saint-Gobain Recherche, sont présentés dans le dernier chapitre.

Références

- (1) Lacombe, J.; Soulié-Ziakovic, C. Controlling Self-Patterning of Acrylate Films by Photopolymerization. *Polym Chem* **2017**, 8 (7), 1129–1137.
- (2) Kaczmarek, H.; Galka, P. Effect of Irgacure 651 Initiator on Poly (Methyl Methacrylate) Photostability Studied by UV-Vis Spectroscopy. *Open Process Chem. J.* **2008**, 1 (1).
- (3) Odian, G. G. *Principles of Polymerization*, 4th ed.; Wiley-Interscience: Hoboken, N.J, 2004.
- (4) Kaur, M.; Srivastava, A. K. Photopolymerization: A Review. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **2002**, 42 (4), 481–512.
- (5) Maillard, B.; Ingold, K. U.; Scaiano, J. C. Rate Constants for the Reactions of Free Radicals with Oxygen in Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5095–5099.
- (6) Kerber, V. R.; Serini, V. Bestimmung Der Wachstums-Und Abbruchskonstanten Bei Der Copolymerisation von Styrol, α -Methylstyrol Und Methylmethacrylat Mit Molekularem Sauerstoff. *Macromol. Chem. Phys.* **1970**, 140 (1), 1–19.
- (7) Andrzejewska, E.; Bogacki, M. B.; Andrzejewski, M.; Janaszczuk, M. Termination Mechanism during the Photo-Induced Radical Cross-Linking Polymerization in the Presence and Absence of Oxygen. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 5, 2635–2642.
- (8) Gou, L.; Coretsopoulos, C. N.; Scranton, A. B. Measurement of the Dissolved Oxygen Concentration in Acrylate Monomers with a Novel Photochemical Method. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2004**, 42, 1285–1292.
- (9) Decker, C.; Jenkins, A. D. Kinetic Approach of Oxygen Inhibition in Ultraviolet-and Laser-Induced Polymerizations. *Macromolecules* **1985**, 18, 1241–1244.
- (10) O'Brien, A. K.; Bowman, C. N. Impact of Oxygen on Photopolymerization Kinetics and Polymer Structure. *Macromolecules* **2006**, 39, 2501–2506.
- (11) Andrzejewska, E. Photopolymerization Kinetics of Multifunctional Monomers. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, 605–665.
- (12) O'Brien, A. K.; Bowman, C. N. Modeling the Effect of Oxygen on Photopolymerization Kinetics. *Macromol. Theory Simul.* **2006**, 15, 176–182.
- (13) Tanaka, T.; Sun, S.; Hirokawa, Y.; Katayama, S.; Kucera, J.; Hirose, Y.; Amiya, T. Mechanical Instability of Gels at the Phase-Transition. *Nature* **1987**, 325, 796–798.
- (14) Landau, L. D.; Lifshitz, E. M. *Theory of Elasticity*; Course of Theoretical Physics; Pergamon Press, 1959; Vol. 7.
- (15) Guvendiren, M.; Yang, S.; Burdick, J. A. Swelling-Induced Surface Patterns in Hydrogels with Gradient Crosslinking Density. *Adv. Funct. Mater.* **2009**, 19, 3038–3045.
- (16) Chandra, D.; Crosby, A. J. Self-Wrinkling of UV-Cured Polymer Films. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3441–3445.
- (17) Decker, C. The Use of UV Irradiation in Polymerization. *Polym. Int.* **1998**, 45, 133–141.
- (18) Buback, M.; Kurz, C. H. Free-Radical Propagation Rate Coefficients for Cyclohexyl Methacrylate, Glycidyl Methacrylate and 2-Hydroxyethyl Methacrylate Homopolymerizations. *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, 199, 2301–2310.
- (19) Lyons, R. A.; Hutovic, J.; Piton, M. C.; Christie, D. I.; Clay, P. A.; Manders, B. G.; Kable, S. H.; Gilbert, R. G. Pulsed-Laser Polymerization Measurements of the Propagation Rate Coefficient for Butyl Acrylate. *Macromolecules* **1996**, 29, 1918–1927.
- (20) Dervaux, B.; Junkers, T.; Schneider-Baumann, M.; Du Prez, F. E.; Barner-Kowollik, C. Propagation Rate Coefficients of Isobornyl Acrylate, *Tert* -Butyl Acrylate and 1-Ethoxyethyl Acrylate: A High Frequency PLP-SEC Study. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2009**, 47, 6641–6654.

- (21) Beuermann, S.; Buback, M. Rate Coefficients of Free-Radical Polymerization Deduced from Pulsed Laser Experiments. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, 191–254.
- (22) Mavrouidakis, E.; Liang, K.; Moscatelli, D.; Hutchinson, R. A. A Combined Computational and Experimental Study on the Free-Radical Copolymerization of Styrene and Hydroxyethyl Acrylate. *Macromol. Chem. Phys.* **2012**, 213, 1706–1716.
- (23) Guvendiren, M.; Burdick, J. A.; Yang, S. Kinetic Study of Swelling-Induced Surface Pattern Formation and Ordering in Hydrogel Films with Depth-Wise Crosslinking Gradient. *Soft Matter* **2010**, 6, 2044–2049.
- (24) Tanaka, H.; Tomita, H.; Takasu, A.; Hayashi, T.; Nishi, T. Morphological and Kinetic Evolution of Surface Patterns in Gels during the Swelling Process: Evidence of Dynamic Pattern Ordering. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, 68, 2794–2797.
- (25) Guvendiren, M.; Burdick, J. A.; Yang, S. Solvent Induced Transition from Wrinkles to Creases in Thin Film Gels with Depth-Wise Crosslinking Gradients. *Soft Matter* **2010**, 6, 5795–5801.
- (26) Trujillo, V.; Kim, J.; Hayward, R. C. Creasing Instability of Surface-Attached Hydrogels. *Soft Matter* **2008**, 4 (3), 564.
- (27) Chen, C.-M.; Reed, J. C.; Yang, S. Guided Wrinkling in Swollen, Pre-Patterned Photoresist Thin Films with a Crosslinking Gradient. *Soft Matter* **2013**, 9, 11007–11013.
- (28) Breid, D.; Crosby, A. J. Effect of Stress State on Wrinkle Morphology. *Soft Matter* **2011**, 7, 4490–4496.
- (29) Agirre, A.; Santos, J. I.; Etxeberria, A.; Sauerland, V.; Leiza, J. R. Polymerization of N-Butyl Acrylate with High Concentration of a Chain Transfer Agent (CBr₄): Detailed Characterization and Impact on Branching. *Polym. Chem.* **2013**, 4, 2062–2079.
- (30) Junkers, T.; Koo, S. P.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. Mapping Poly (Butyl Acrylate) Product Distributions by Mass Spectrometry in a Wide Temperature Range: Suppression of Midchain Radical Side Reactions. *Macromolecules* **2007**, 40, 8906–8912.
- (31) Lin, P.-C.; Vajpayee, S.; Jagota, A.; Hui, C.-Y.; Yang, S. Mechanically Tunable Dry Adhesive from Wrinkled Elastomers. *Soft Matter* **2008**, 4, 1830–1835.

Chapitre 6

Vers des revêtements auto-texturés aux propriétés optiques intéressantes

Chapitre 6 : Vers des revêtements auto-texturés aux propriétés optiques intéressantes

Introduction.....	187
I. Auto-texturation de films minces et irradiation en dynamique	187
1. Obtention de films minces – Contrôle de l'épaisseur.....	188
2. Photopolymérisation avec un convoyeur UV	189
II. Propriétés optiques de revêtements auto-texturés aléatoirement.....	191
1. Incertitudes de mesure des propriétés optiques	191
2. Influence de l'épaisseur du film	191
3. Influence du temps d'irradiation et des paramètres cinétiques	192
a. Temps d'irradiation	192
b. Paramètres cinétiques	194
III. Propriétés optiques de revêtements à morphologies très régulières.....	197
1. Etude de la morphologie.....	197
2. Etude des propriétés optiques	200
Conclusion	201
Références.....	202

Introduction

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Saint-Gobain Recherche. L'ensemble des résultats est confidentiel.

Les films acrylates auto-texturés ont des propriétés optiques intéressantes. En effet, comme on peut le constater sur la Figure 143, alors qu'un film lisse est parfaitement transparent, un film texturé est mat. On peut alors penser à utiliser des films acrylates auto-texturés comme revêtements, de verre par exemple, pour leur conférer des propriétés optiques bien définies. Ayant identifié les paramètres qui contrôlent l'auto-texturation dans le chapitre précédent, il pourrait être possible de moduler ces propriétés, comme le flou ou la clarté.

Industriellement, les verres mats sont obtenus par sablage ou par attaque chimique à l'acide fluorhydrique HF de leur surface. Néanmoins, ces deux techniques ne permettent pas de contrôler le degré de flou, sans parler de la manipulation et du recyclage de HF, acide extrêmement corrosif et dangereux.

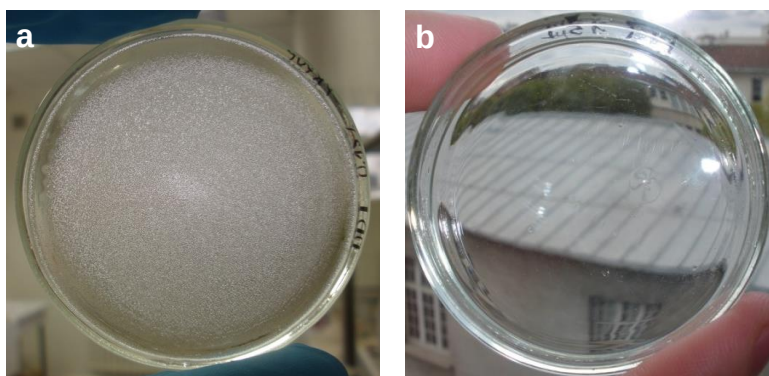


Figure 143. Photos en transparence de films de PEA texturé (à gauche) et lisse (à droite). Epaisseur 1 mm, irradiation 60 s, amorceur 0,4 mol%, taux de réticulation a) 2 et b) 12 mol%.

Dans une première partie, nous étudierons l'auto-texturation de films minces et l'adaptation du procédé à une échelle industrielle utilisant un convoyeur UV (procédé mobile avec des intensités UV très élevées). Les propriétés optiques de revêtements texturés HEA (morphologie aléatoire) et PEA (morphologies régulières) seront ensuite présentées.

I. Auto-texturation de films minces et irradiation en dynamique

Les revêtements industriels classiques ont des épaisseurs maximales de 20 μm et sont réalisés avec un convoyeur : les formulations sont placées sur un tapis mobile et sont polymérisées sous un faisceau UV statique. Dans le chapitre précédent, notre étude se limitait à des films de 400 μm minimum, l'irradiation était réalisée dans un four, c'est-à-dire en statique et sous une irradiation modérée. Nous avons cherché dans un premier temps à transposer nos connaissances des films « épais » obtenu en statique au procédé industriel.

1. Obtention de films minces – Contrôle de l'épaisseur

Afin d'obtenir des films d'épaisseur de l'ordre de 20 μm sur des plaques en verre, nous avons utilisé une barre de Mayer de 26 μm . Il s'agit d'une barre métallique entourée d'un fil d'un certain diamètre (Figure 144). L'épaisseur du film liquide après application de la barre est directement proportionnelle à celle du fil de la barre de Mayer. En effet, les rainures entre les spires de fil déterminent précisément la quantité de liquide qui va passer au travers de la barre.

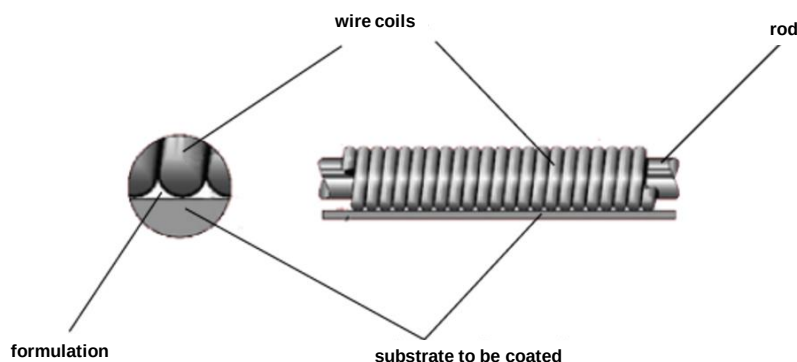


Figure 144. Schéma d'une barre de Mayer constituée d'un fil de diamètre défini enroulé autour d'une barre métallique. La quantité de formulation qui passe entre les rainures permet de contrôler l'épaisseur du film obtenu.

La formulation acrylate est déposée en ligne à une extrémité du substrat en verre et étalée avec la barre. La formulation est ensuite rapidement (< 10 s) polymérisée sous irradiation UV.

Les films obtenus sont auto-texturés de façon homogène sur des surfaces d'environ 15x15 cm^2 (Figure 145a). La microscopie optique révèle des texturations aléatoires de taille caractéristique $15,5 \pm 1,2$ μm , significativement plus faible que celles des films « épais » étudiés au Chapitre 5 (Figure 145b). Ce résultat est en accord avec le fait que la taille des texturations est proportionnelle à l'épaisseur du film.

L'épaisseur de ces films auto-texturés a été mesurée avec précision à 18 μm à l'aide d'un profilomètre à stylet. La différence entre les épaisseurs théorique et expérimentale résulte de deux phénomènes. D'une part, la réaction étant très exothermique, une petite fraction de la formulation s'évapore au cours de la photopolymérisation (perte de masse déterminée expérimentalement à environ 7%). D'autre part, la polymérisation radicalaire s'accompagne d'un retrait.^{1,2} En effet, la formation de liaisons covalentes au cours de la réaction rapproche les unités monomères (compacité plus importante qu'entre monomères interagissant par liaisons faibles type Van der Waals ou dipolaires). L'ordre de grandeur du retrait pour des monomères acrylates est de 10% en volume.²

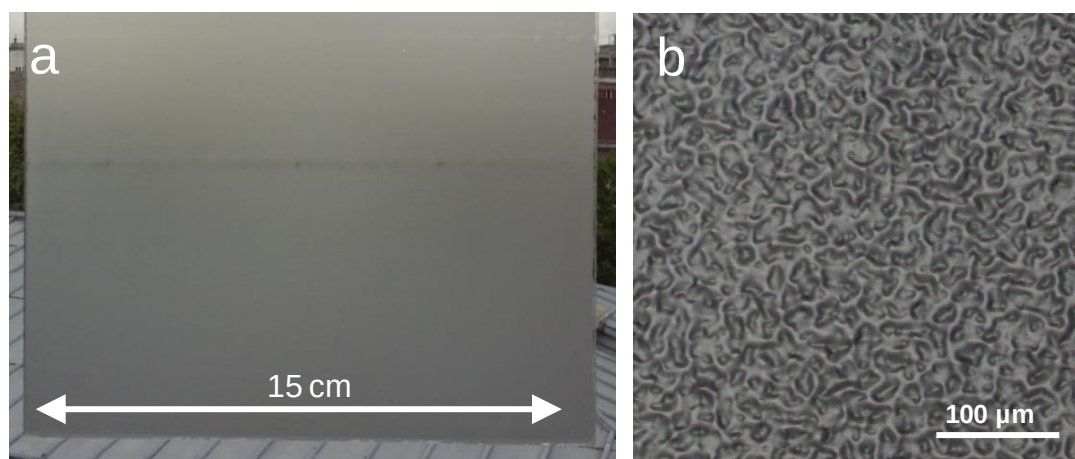


Figure 145. a) Photo macroscopique et b) microscopique de films de HEA (1 mol% amorceur, 2 mol% réticulant, 10 s d'irradiation à 200 mW/cm² obtenus avec une barre de Mayer de 26 µm).

On peut s'interroger sur la limite inférieure de l'épaisseur du film à partir de laquelle l'auto-texturation disparaît. En effet, l'inhibition par l'oxygène de la formulation en surface crée un gradient de réticulation dans l'épaisseur du film. On comprend alors que plus le film sera mince, moins le gradient sera marqué dans son épaisseur (inhibition sur toute l'épaisseur possible) et par conséquent moins la surface pourra texturer (contraintes dues au gonflement trop faibles, chapitre 5). Néanmoins, avec une barre de Mayer de 6 µm, les revêtements sont toujours texturés, bien qu'inhomogènes sur la surface de verre du fait d'un démouillage rapide de la formulation avant sa photopolymérisation. Il faudrait dans ce cas traiter le substrat en verre (greffage chimique par exemple) afin d'améliorer le mouillage de la formulation acrylate.

2. Photopolymérisation avec un convoyeur UV

La photopolymérisation est une technique largement utilisée en milieu industriel pour obtenir des revêtements. Elle fait appel à un convoyeur UV, dans lequel la formulation photosensible est placée sur un tapis mobile qui amène le film sous la lampe UV. On peut alors modifier des surfaces importantes à une cadence élevée. Nous avons cherché à adapter le procédé d'auto-texturation que nous avons étudié dans un four UV (statique) à ce procédé d'irradiation dynamique.

Comme nous l'avons vu au chapitre 5, le temps d'irradiation de la formulation est un paramètre important qui contrôle l'apparition et la stabilité de la texturation. Dans le cas du PEA dans un four UV avec une intensité de 200 mW/cm², nous avons établi que les texturations apparaissent dès 10 s et sont considérées comme stable à 30 s.

On a cherché à relier les temps d'irradiation aux vitesses du convoyeur UV. Pour cela, un radiomètre mesurant la puissance maximale UV (l'irradiance) et l'énergie UV totale reçue a été placé sur le tapis du convoyeur. On fait l'hypothèse, qu'en un point, l'irradiance passe de 0 à $P_{\max}$ puis repasse à 0, sur un temps qui correspond au temps d'irradiation. Dans ces conditions, le temps d'irradiation en ce point peut s'exprimer selon la formule :

$$t_{\text{irradiation}} = \frac{E_{\text{reçue}}}{P_{\text{lampe}}}$$

Sur la Figure 146, on a reporté l'inverse du temps d'irradiation déterminé par la formule précédente en fonction de la vitesse du convoyeur. La relation est linéaire, ce qui indique que la détermination du temps d'irradiation avec le radiomètre a du sens. La pente de la droite a la dimension de l'inverse d'une distance, distance qui correspond à la largeur de la zone irradiée dans la direction de déplacement du convoyeur et estimée ici à 4,2 cm. On le voit donc, les UV sont fortement focalisés dans le convoyeur utilisé.

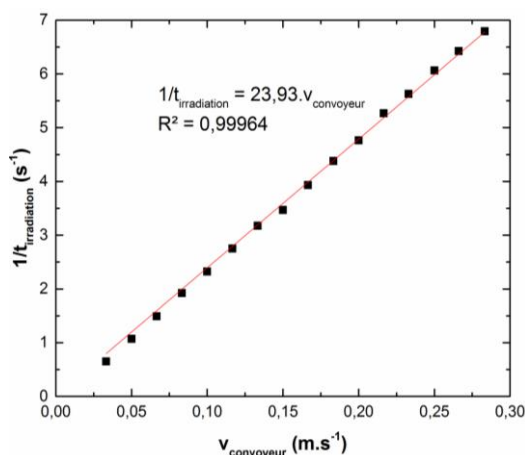


Figure 146. Evolution de l'inverse du temps d'irradiation en fonction de la vitesse du convoyeur.



Figure 147. Photo d'un film de HEA (2 mol% réticulant, 1 mol% amorceur, épaisseur 20 µm) obtenu dans un convoyeur UV à 2 m/min et 600 mW/cm².

De la courbe précédente, on quantifie le temps d'irradiation en fonction de la vitesse du convoyeur, ce qui nous permet de revenir à un paramètre connu de l'auto-texturation. Par exemple, à la vitesse minimale du convoyeur de 2 m/min, le temps d'irradiation d'une bande de largeur 4,2 cm est de 1,3 s. Ainsi, les temps d'irradiation dans le convoyeur sont bien plus faibles que ceux utilisés dans le four UV (minimum 10 s). Pour compenser ce temps d'exposition, on augmente l'intensité des UV au-delà de 600 mW/cm² (contre 200 mW/cm² pour le four UV statique). Dans ces conditions (Figure 147), les films texturent aussi bien que ceux réalisés en statique (Figure 145a) pendant 10 s avec une intensité de 200 mW/cm².

Ce résultat prouve qu'augmenter la cinétique de polymérisation en augmentant la puissance des UV permet d'obtenir des revêtements auto-texturés pour des temps d'irradiation plus courts.

II. Propriétés optiques de revêtements auto-texturés aléatoirement

Nous avons cherché à quantifier précisément les propriétés optiques des films auto-texturés réalisés avec le convoyeur UV, notamment la transmittance, le flou (*haze*) et la clarté (*clarity*). Le flou est défini comme la lumière diffusée à des angles supérieurs à $2,5^\circ$. Un flou important entraîne une atténuation de contraste et une image d'apparence terne et voilée. La clarté est définie comme la lumière diffusée à des angles inférieurs à $2,5^\circ$. Une clarté élevée permet de voir de fins détails à travers l'échantillon et correspond à une image nette. Le flou et la clarté ne sont donc pas liés : un flou important n'implique pas une faible clarté et inversement. Plus de détails concernant la mesure des propriétés optiques peuvent être trouvés en annexe 7. L'objectif de cette partie et de la suivante est de pouvoir faire le lien entre la morphologie de surface des revêtements (longueur d'onde λ , amplitude A, type de texturations...) et leurs propriétés optiques.

1. Incertitudes de mesure des propriétés optiques

Des incertitudes de plusieurs natures quant à la mesure des propriétés optiques doivent être prises en compte : incertitude liée à l'appareil (Hazemeter®), incertitude liée à l'homogénéité du flou sur toute la surface du film, incertitude liée à la reproductibilité des films.

L'incertitude liée à l'appareil de mesure a été estimée à 0,5% en mesurant le flou trois fois à un même endroit du film. L'incertitude liée à l'homogénéité du flou a été déterminée par une mesure en 5 points différents d'un film de $15 \times 15 \text{ cm}^2$ (la surface sondée est de $3 \times 3 \text{ cm}^2$). Pour l'ensemble des films réalisés dans différentes conditions (vitesse du convoyeur, puissance UV), l'incertitude est de l'ordre de 3-4%, ce qui est non négligeable et tient principalement aux inhomogénéités d'épaisseur du revêtement (dépôt manuel). En effet, nous verrons dans la suite que les propriétés optiques dépendent de l'épaisseur du film.

Enfin, la reproductibilité des propriétés optiques a été évaluée à 2-3% par des mesures faites sur des films différents obtenus dans les mêmes conditions. Cette valeur caractérise une bonne reproductibilité de la texturation des films et donc de leurs propriétés optiques.

L'incertitude globale des propriétés optiques mesurées (flous et clarté) est donc de l'ordre de 5%.

2. Influence de l'épaisseur du film

La variation du flou en fonction de l'épaisseur du film est reportée sur la Figure 148. Les formulations ont été déposées avec des barres de Mayer de 6 à 60 μm . Au-delà de 50 μm d'épaisseur, les films ne sont plus texturés, le flou est nul. Dans ce cas, la contrainte due au

gonflement est inférieure à la contrainte critique du film, comme nous l'avons observé au chapitre 5 avec des films de PEA de 2 mm d'épaisseur ou plus. L'épaisseur-seuil au-delà de laquelle les films ne texturent plus dépend donc du monomère mais également de la puissance UV (50 mW/cm² utilisée pour PEA et 800 mW/cm² pour HEA).

Le flou dépend de l'épaisseur du film : à 35 μm , celui-ci est deux fois plus faible qu'à 15 μm . Plus précisément, on observe une courbe avec une forme « en cloche ». L'explication de cette allure peut être faite en s'appuyant sur les résultats de Chandra et Crosby avec du PEA qui ont étudié l'évolution de l'amplitude des texturations en fonction de l'épaisseur des films.³ Ils ont obtenu une courbe similaire, montrant que l'amplitude des texturations diminue lorsque l'épaisseur des films est trop importante ou trop faible. Il semble donc que c'est l'amplitude des morphologies qui contrôle le flou.

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les films très fins, en deçà de 10 μm , texturent. Cependant, le phénomène de démouillage est important et ce, d'autant plus que le film est plus mince. Il n'a donc pas été possible de mettre en évidence une épaisseur limite, celle-ci étant inférieure à 6 μm .

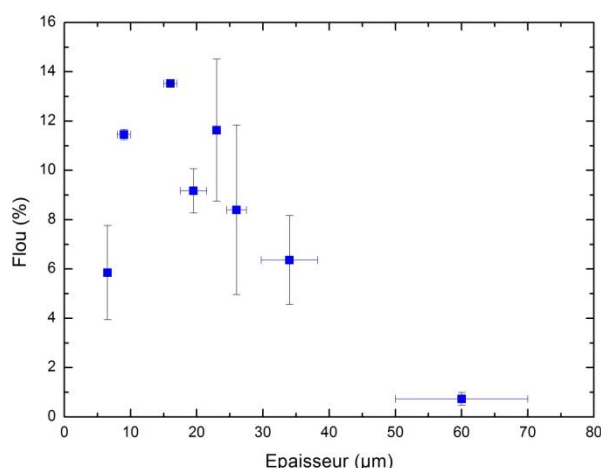


Figure 148. Influence de l'épaisseur du film sur le flou pour des formulations de HEA, 1 mol% amorceur, 2 mol% réticulant, à 4 m/min et 800 mW/cm².

3. Influence du temps d'irradiation et des paramètres cinétiques

a. Temps d'irradiation

La variation du flou des revêtements en fonction de la vitesse du convoyeur (inversement proportionnelle au temps d'irradiation) est présentée Figure 149. On constate que le flou diminue avec une vitesse de convoyeur plus rapide, ce qui peut s'expliquer par une diminution de l'amplitude des texturations. En effet, dans le Chapitre 5, nous avons mis en évidence que les texturations sont d'autant moins marquées que le temps d'irradiation est faible (faible conversion en surface). Pour des vitesses de convoyeur faibles (temps d'irradiation long), le flou atteint une valeur constante : les texturations n'évoluent plus.

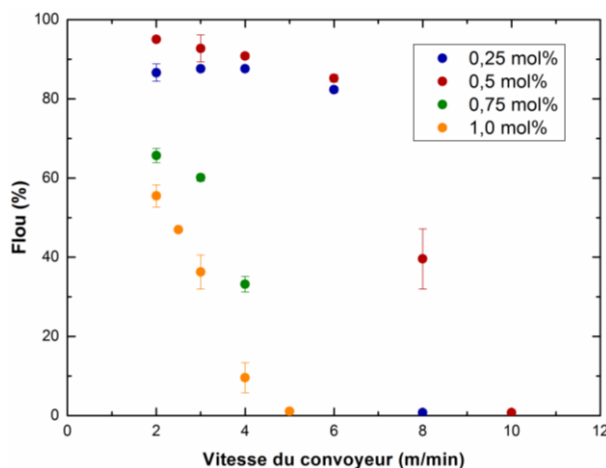


Figure 149. Influence de la vitesse du convoyeur sur le flou à différentes concentrations en amorceur pour des films de HEA, 2 mol% réticulant, 800 mW/cm², épaisseur 20 μ m.

On observe également que la variation du flou dépend de la concentration en amorceur. Ainsi, à 0,5 mol% en amorceur, le flou peut varier de 95% à 1% en faisant varier la vitesse du convoyeur de 2 à 10 m/min, alors qu'il ne varie que de 55% à 1% pour 1 mol% d'amorceur. D'un point de vue industriel, ce résultat est très intéressant, car il devient possible d'obtenir, à partir d'une même formulation, une gamme de flou par simple modification de la vitesse du convoyeur. De plus, les vitesses de convoyeur typiquement utilisées en industrie (> 5 m/min) permettent d'obtenir une gamme complète de flou.

Les flous les plus importants et la gamme de flou la plus étendue sont obtenus pour une concentration en amorceur de 0,5 mol%. Autour de cette valeur, le flou diminue et la gamme accessible se réduit. Pour expliquer ces résultats, il faut se rappeler que le phénomène d'auto-texturation nécessite un équilibre entre l'inhibition par l'oxygène en surface et la cinétique de photopolymérisation (Chapitre 5). Ainsi, pour des concentrations en amorceur inférieures à 0,5 mol%, l'inhibition par l'oxygène devient plus importante que la cinétique de polymérisation ; et au-delà de 0,5 mol c'est l'inverse.

La modulation des propriétés optiques est également visible à l'échelle macroscopique, comme on peut l'observer sur la Figure 150. L'augmentation du flou s'accompagne d'une diminution importante du contraste : la barre noire ne peut plus être distinguée du fond gris pour des flous supérieurs à 55%. La clarté augmente avec la vitesse du convoyeur et se traduit par plus grande netteté des images : les écritures derrière le revêtement peuvent être lues pour des clartés supérieures à 75%. On notera enfin que la transmittance des revêtements est constante et élevée (> 90%) quelques soient les conditions de réalisation des revêtements et les propriétés optiques qui en découlent. Il n'y a donc qu'une très faible absorption de la lumière incidente par le revêtement. Pour mémoire, un substrat de verre standard possède une transmittance de 94% de la lumière incidente due à 5% de réflexion et 1% d'absorption.

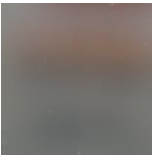
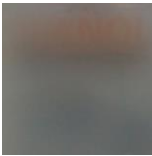
Vitesse convoyeur (m/min)	2	3	4	5
Image en transmission				
Flou (%)	55	36	10	1
Clarté (%)	10	15	75	97
Transmittance (%)	90	91	92	92

Figure 150. Photos en transmission et propriétés optiques des revêtements pour différentes vitesses de convoyeur pour des films de HEA, 1 mol% amorceur, 2 mol% réticulant, 800 mW/cm².

b. Paramètres cinétiques

Comme nous l'avons montré dans le Chapitre 5, la vitesse de polymérisation dépend du monomère mais également de la puissance de la lampe UV et de la concentration en amorceur, qui régissent la vitesse d'amorçage.

L'influence de la puissance de la lampe UV et de la concentration en amorceur sur le flou des revêtements est reportée sur la Figure 151. Pour les faibles concentrations en amorceur (0,25 et 0,5 mol%), le flou est constant sur presque toute la gamme de puissances UV accessible. Sa valeur très élevée (90%) indique que les conditions d'auto-texturation sont optimales (équilibre inhibition par l'oxygène et cinétique de polymérisation). Pour des concentrations en amorceur plus élevées, le flou présente un maximum pour une intensité UV de 1000 mW/cm² (puissance 65%). Si l'intensité UV est plus importante ou plus faible, le flou diminue. En effet, dans ces deux cas, la cinétique de polymérisation devient respectivement plus rapide ou plus lente que l'inhibition par l'oxygène. A partir de 1,5 mol% d'amorceur, les revêtements sont lisses et non texturés, la cinétique de polymérisation étant bien trop rapide.

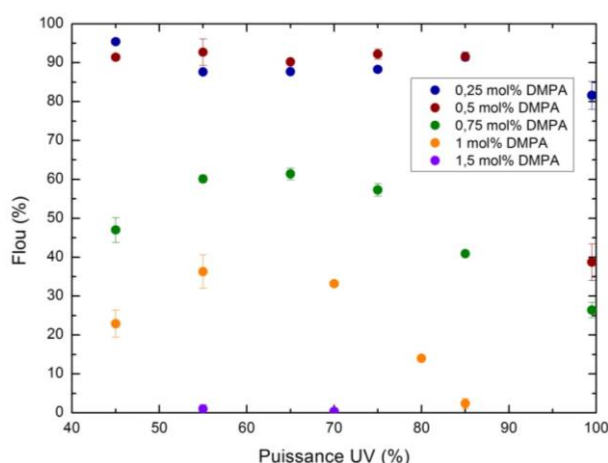


Figure 151. Influence de la puissance UV sur le flou de films de HEA, 2 mol% réticulant, 3 m/min, épaisseur 20 µm pour différentes concentrations en amorceur (100% de puissance correspond à 1,5 W/cm²).

On note cependant, que les variations autour du flou maximal sont faibles (gamme UV de 55-70%, « plateau de flou »), ce qui est intéressant à l'échelle industrielle, les lampes UV des convoyeurs pouvant présenter de faibles différences d'intensité (maximum 10%) au cours du temps ou sur leur longueur.

La variation du flou avec la concentration en amorceur a ensuite été étudiée (Figure 152). Comme pour l'intensité UV, les courbes présentent un maximum à 0,5 mol% en amorceur, quelle que soit la vitesse du convoyeur entre 2 et 4 m/min, qui traduit l'équilibre entre l'inhibition de l'oxygène et la vitesse de polymérisation. Autour de cette valeur de 0,5 mol%, le flou diminue puisque l'on s'éloigne de la situation d'équilibre. On peut noter que les propriétés optiques des films sont très dépendantes de la concentration en amorceur : à 0,5 et 1,25 mol% de DMPA, le flou passe de 95% à 15%.

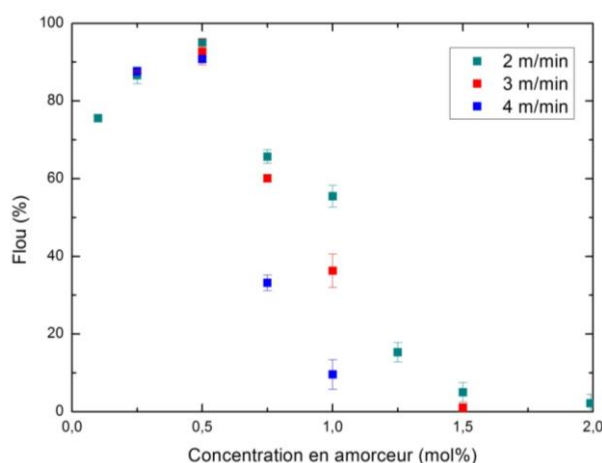


Figure 152. Influence de la concentration en amorceur sur le flou pour des films de HEA, 2 mol% réticulant, 800 mW/cm², épaisseur 20 µm à différentes vitesses du convoyeur.

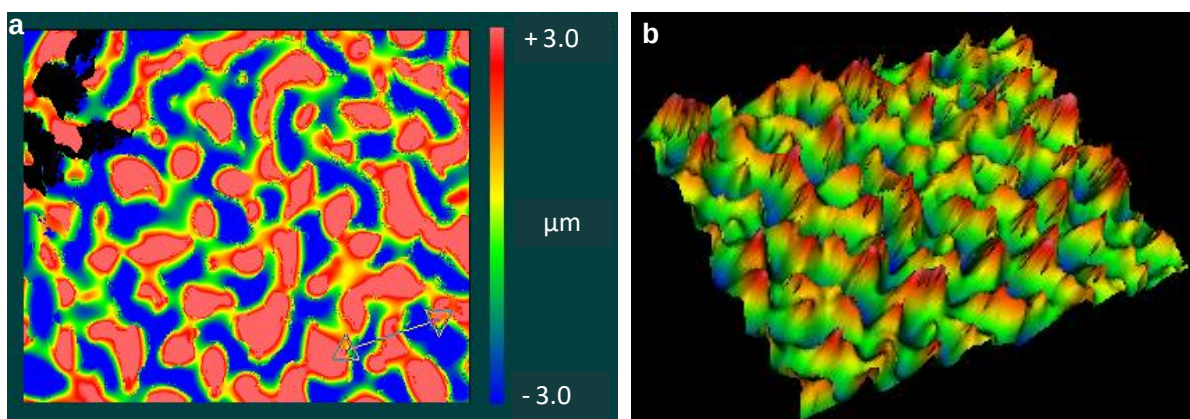


Figure 153. Images en profilométrie optique pour un film de HEA (1% mol en amorceur, 2% mol en réticulant, épaisseur 20 µm, intensité 600 mW/cm²) a) en 2D et b) en 3D.

Les paramètres cinétiques qui contrôlent la vitesse de polymérisation, tels que le temps d'irradiation, l'intensité des UV et la concentration en amorceur, permettent donc également de

contrôler les propriétés optiques des revêtements auto-texturés. On a donc cherché à relier les caractéristiques de la texturation aux propriétés optiques. En profilométrie optique, on peut observer l'image en 3 dimensions de la surface des revêtements de HEA auto-texturés (Figure 153). La morphologie est aléatoire et n'évolue pas avec les paramètres expérimentaux étudiés.

L'état de la surface peut être caractérisé par le facteur de rugosité R_a qui rend compte de l'amplitude des texturations :

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx$$

avec L la longueur de l'échantillon selon l'axe x (dans le plan du film), et $z(x)$ l'altitude du point à l'abscisse x . La fonction R_a est calculée à partir de l'image 3D obtenue en profilométrie optique, et permet de caractériser de manière reproductible l'amplitude des texturations sur une zone de l'échantillon.

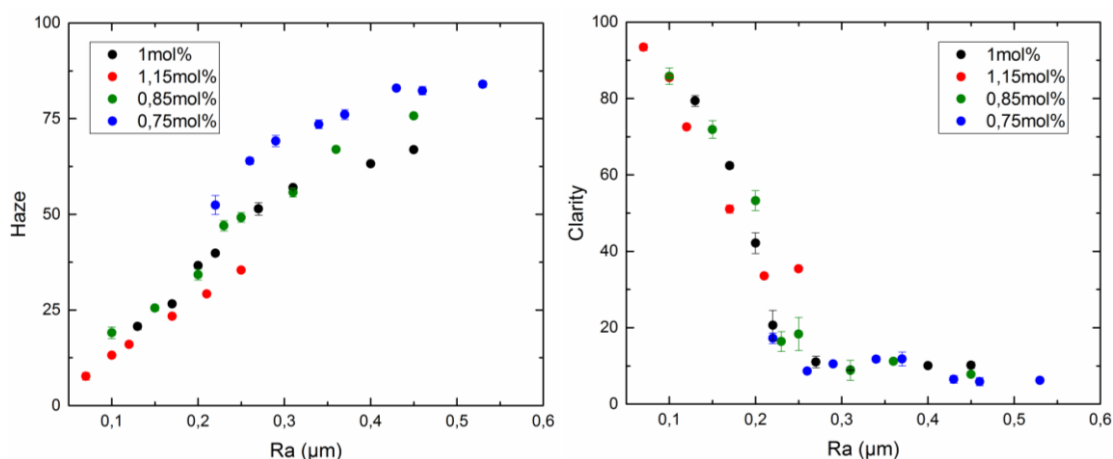


Figure 154. Evolution du flou et de la clarté en fonction du paramètre de rugosité R_a pour des films de HEA (20 μm , 2 mol% réticulant) obtenus avec des concentrations en amorceur et intensités UV variables.

On a reporté Figure 154 l'évolution du flou et de la clarté en fonction de la rugosité des revêtements. On constate que le flou augmente avec la rugosité (et donc l'amplitude des texturations) pendant que la clarté diminue. Ce résultat montre clairement que l'amplitude des texturations contrôle le flou et la clarté des films de HEA. La variation du flou est plutôt linéaire avec la rugosité et semble tendre vers 0% pour des rugosités plus faibles que 0,05 μm et vers 95-100% pour des rugosités supérieures à 0,5 μm . L'évolution de la clarté avec la rugosité se décompose en deux régimes. De 0,1 à 0,25 μm , la clarté diminue rapidement de 95% à 10%, puis semble stable au-delà de 0,25 μm .

Pour finir, nous avons reporté l'évolution du flou en fonction de la clarté pour les revêtements de HEA (Figure 155). On constate que les deux paramètres sont liés : lorsque l'un augmente, l'autre diminue, ce qui peut se traduire par : une augmentation de contraste entraîne une diminution de la netteté. Intuitivement, on serait tenté de dire que c'est logique, cependant, ces deux paramètres ne sont théoriquement pas directement reliés. Cette dépendance apparente

pourrait être due au caractère aléatoire des texturations de films de HEA (Figure 153). Nous avons donc cherché à obtenir des films avec des morphologies régulières.

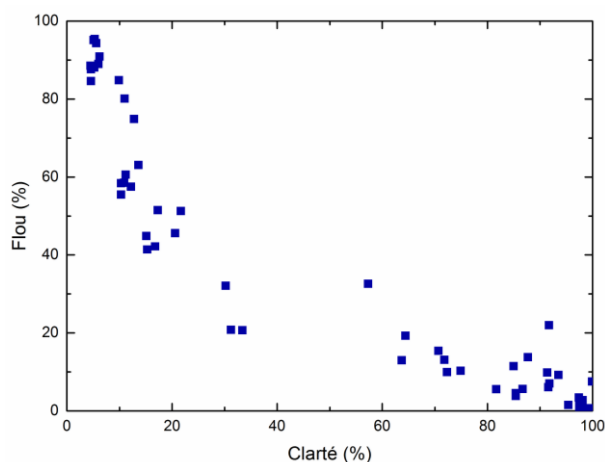


Figure 155. Evolution du flou en fonction de la clarté pour des revêtements de HEA d'épaisseur 20 μm avec un taux de réticulant de 1 mol% pour différents taux d'amorceur et intensités UV.

III. Propriétés optiques de revêtements à morphologies très régulières

1. Etude de la morphologie

En appliquant les mêmes conditions expérimentales qu'avec HEA, les films minces de PEA ne texturent pas et leur surface est collante, signe que la vitesse de polymérisation de PEA est trop faible par rapport à l'inhibition de l'oxygène. Après une première irradiation avec une vitesse de convoyeur de 3 m/min et une puissance très importante de 1,5 W/cm², le film est collant et lisse mais texture après un second passage.

En microscopie optique, les films de PEA présentent une morphologie très régulière, lamellaire avec 4 mol% en réticulant et 1,5 mol% en amorceur (Figure 156a). La taille caractéristique λ des texturations est déterminée sur l'image de microscopie à $7 \pm 0,5 \mu\text{m}$. La régularité de la morphologie peut être mise en évidence par sa transformée de Fourier réalisée avec le logiciel ImageJ (Figure 156b). On observe un premier anneau dont le rayon q est inversement proportionnel à λ et un second situé à $2q$, ce qui est cohérent avec une texturation lamellaire (analogue à la diffraction des rayons X d'une structure lamellaire, Chapitres 2, 3 et 4). En faisant passer un laser au travers des revêtements, on observe également un cercle parfaitement défini correspondant aussi à la transformée de Fourier de la texturation (Figure 156c). En mesurant le rayon du cercle projeté sur l'écran et connaissant la distance entre le film et l'écran, on peut remonter à la taille caractéristique des texturations. En effet, la diffraction d'une ouverture circulaire d'une source monochromatique génère une tache centrale avec des anneaux de diffraction. Le rayon du premier anneau de diffraction est relié au diamètre de l'ouverture que l'on note ici ρ selon la formule :⁴

$$\rho = 1,63 \frac{D\lambda_{\text{laser}}}{R_{\text{tâche}}}$$

avec D la distance film-écran (ici, 30 cm), λ_{laser} la longueur d'onde du laser (633 nm) et $R_{\text{tâche}}$ le rayon de la tâche principale (3 cm). Expérimentalement, on trouve une longueur caractéristique des texturations de 10 μm , proche de la valeur $\lambda = 7 \mu\text{m}$ mesurée sur la Figure 156a.

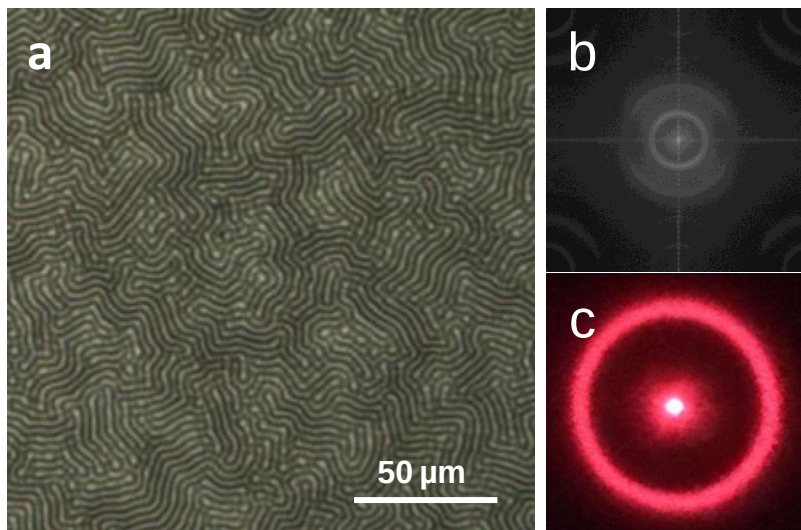


Figure 156. Film de PEA a) en microscopie optique, b) transformée de Fourier par Image J et c) transformée de Fourier avec un laser en transmission (1,5 mol% amorceur, 4 mol% réticulant, 3 m/min, 2 passages à 1,5 W/cm², épaisseur 20 μm).

L'amplitude de la texturation lamellaire a été évaluée par AFM. L'image de la surface des revêtements révèle une amplitude d'environ 500 nm, très régulière sur l'ensemble de l'échantillon (Figure 157).

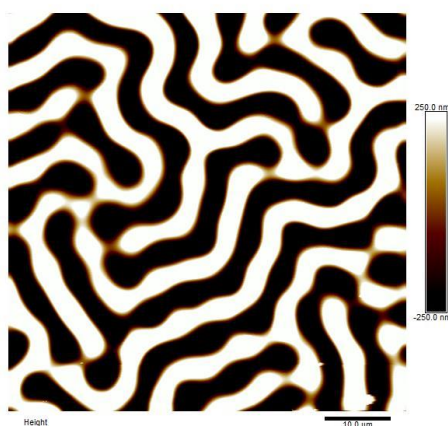


Figure 157. Surface observée par AFM du film de PEA, 1,5 mol% amorceur, 4 mol% réticulant, 3 m/min, épaisseur 20 μm , 2 passages à 1,5 W/cm².

Comme nous l'avons montré pour des films « épais » (Chapitre 5), il est possible, à épaisseur de film constante, d'accéder à d'autres morphologies en faisant varier le taux de réticulation.

Pour les films minces de PEA (20 μm), la variation du taux de réticulation entre 2 et 25 mol% de réticulant n'induit pas de changement de morphologie, mais s'accompagne d'une augmentation significative de la taille caractéristique des texturations lamellaires (Figure 158). Ce résultat contredit ce qui a été observé pour les films « épais » au Chapitre 5. Cela pourrait résulter du fait qu'avec des films minces, la couche liquide de monomères non réagis est particulièrement importante par rapport à l'épaisseur du film.

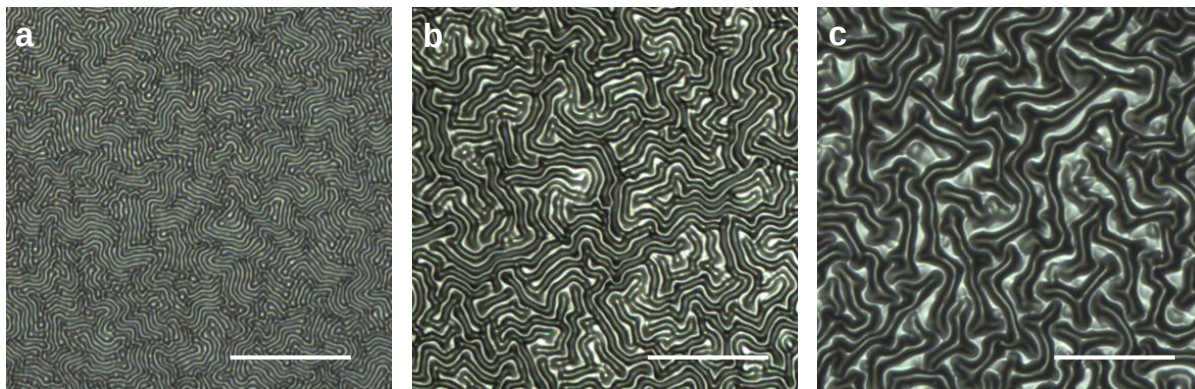


Figure 158. Morphologies de films de PEA (1,5 mol% amorceur, 3 m/min, 2 passages 1,5 W/cm², épaisseur 20 μm) pour différentes concentrations en réticulant a) 2 mol%, b) 10 mol% et c) 25 mol%. Echelle 100 μm .

En faisant varier la concentration en amorceur, on accède cette fois à d'autres morphologies : lamellaire à 1,50 mol%, la texturation évolue vers l'hexagonale à 2,00 mol%, devient totalement hexagonale à 2,25 mol% avant de disparaître à 2,40 mol% (Figure 159). On notera que la taille caractéristique des morphologies ne varie pas. Cette évolution des texturations avec le taux d'amorceur s'explique par une cinétique de polymérisation de plus en plus rapide par rapport à l'inhibition de l'oxygène.

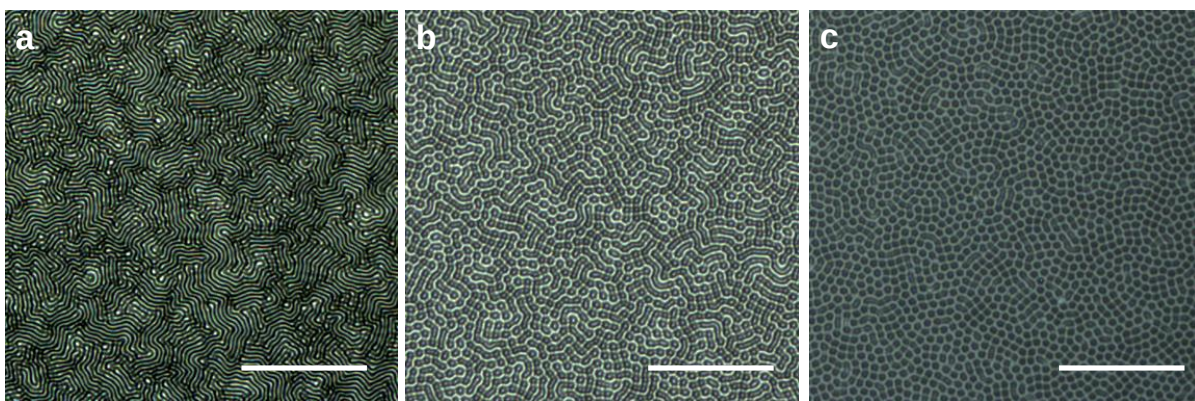


Figure 159. Morphologies de films de PEA (4 mol% réticulant, 3 m/min, 2 passages à 1,5 W/cm², épaisseur 20 μm) en fonction de la concentration en amorceur a) 1,5 mol%, b) 2,0 mol% et c) 2,25 mol%. Echelle 100 μm .

2. Etude des propriétés optiques

Contrairement à ce qui a été observé pour les films de HEA de morphologie aléatoire, le film de PEA à morphologie lamellaire (Figure 156a) présente la particularité de présenter à la fois un flou et une clarté élevés (92% et 87% respectivement). L'étude de plusieurs films de PEA révèle qu'il n'y a pas de dépendance entre le flou et la clarté : des films avec un flou important peuvent présenter indistinctement une clarté faible ou élevée (Figure 160). On suppose que ces propriétés optiques originales résultent de la grande régularité des morphologies en surface. Ces résultats sont très prometteurs car il n'existe actuellement aucune technique classique permettant d'avoir un verre mat avec un flou et une clarté importants simultanément. Les propriétés optiques des revêtements de PEA sont donc nouvelles.

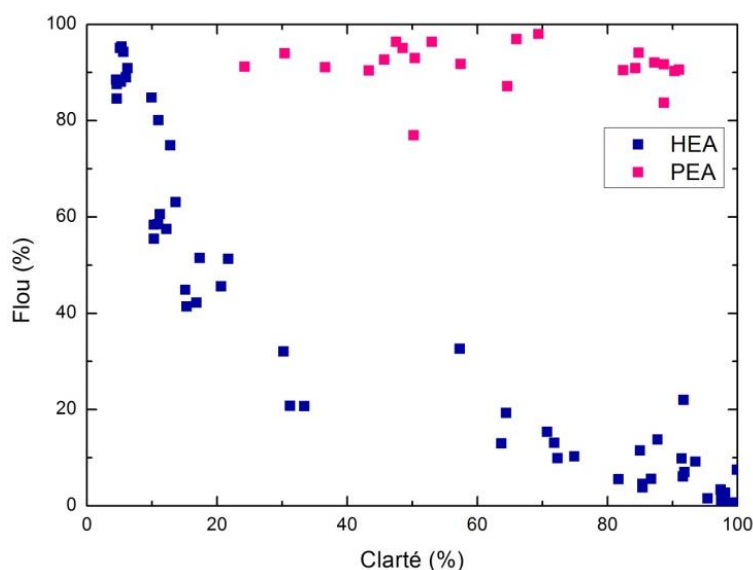


Figure 160. Evolution du flou en fonction de la clarté pour divers films minces auto-texturés de HEA et de PEA.

L'observation au travers de ces films aux propriétés optiques particulières permet de visualiser plus facilement la différence entre les notions de flou et de clarté. Un film avec un flou élevé et une clarté faible est voilé : on ne peut pas voir net à travers (Figure 161a). Un film avec un flou et une clarté élevés permet de lire nettement les lettres de la bouteille derrière le film voilé (Figure 161b). Un film avec un flou faible et une forte clarté permet de voir nette la bouteille en arrière-plan et sans voile (Figure 161c). Le flou est donc bien relié au contraste de l'image et la clarté à sa netteté.

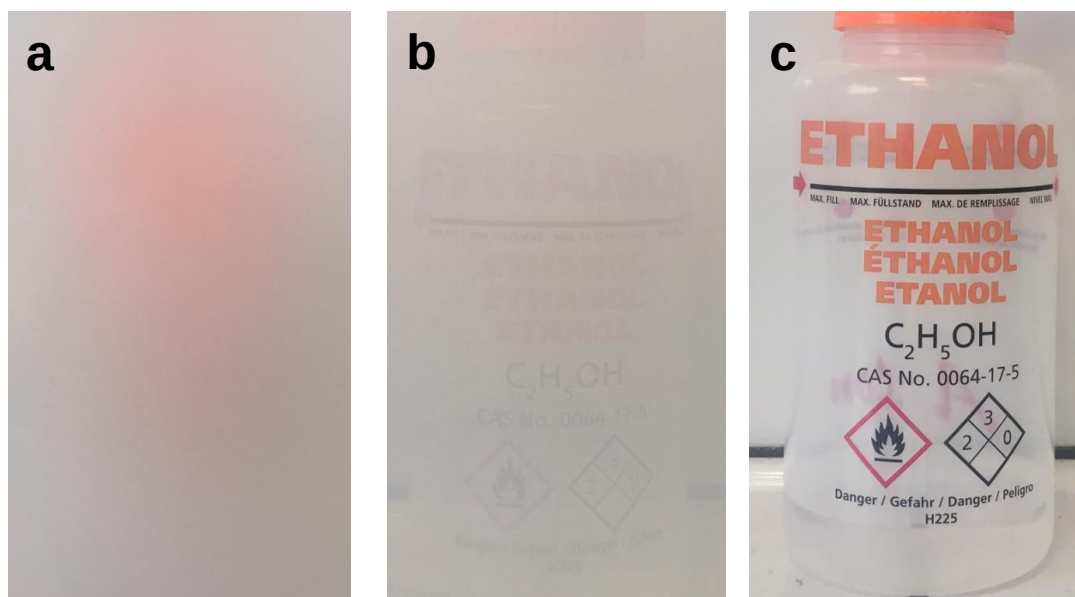


Figure 161. a) film de HEA avec $H = 90\%$ et $C = 10\%$, b) film de PEA avec $H = 92\%$ et $C = 87\%$, c) film de PEA avec $H = 15\%$ et $C = 99\%$.

Conclusion

De la même façon que les films « épais », les films minces acrylates de monomères très réactifs (HEA, PEA) peuvent texturer entre 6 et 50 μm d'épaisseur de manière très homogène (surfaces de 15x15 cm^2). Leurs propriétés optiques (flou et clarté) peuvent être modulées en changeant des paramètres internes à la formulation (taux d'amorceur) et des paramètres externes (puissance UV, vitesse du convoyeur). Les gammes de flou et de clarté accessibles sont de 1% à 95%. Cette variation est liée à la taille des morphologies mais surtout à leur amplitude. Alors que pour les films de HEA ces deux paramètres sont liés et évoluent en sens contraire, pour les films de PEA, il est possible de les faire évoluer de façon indépendante. Cette différence de comportement est attribuée à la régularité des morphologies : aléatoire pour HEA, lamellaire ou hexagonale pour PEA.

Ainsi, les propriétés optiques de ces revêtements sont particulièrement intéressantes. Leurs propriétés mécaniques et d'adhésion sont actuellement à l'étude.

Références

- (1) Jian, Y.; He, Y.; Zhao, L.; Kowalczyk, A.; Yang, W.; Nie, J. Effect of Monomer Structure on Real-Time UV-Curing Shrinkage Studied by a Laser Scanning Approach. *Adv. Polym. Technol.* **2013**, 32 (1), 21331.
- (2) Koseki, K.; Sakamaki, H.; Jeong, K. In Situ Measurement of Shrinkage Behaviour of Photopolymers. *J. Photopolym. Sci. Technol.* **2013**, 26, 567–572.
- (3) Chandra, D.; Crosby, A. J. Self-Wrinkling of UV-Cured Polymer Films. *Adv. Mater.* **2011**, 23, 3441–3445.
- (4) Hecht, E. *Optics*, 4th ed.; Addison-Wesley: Reading, Mass, 2002.

Conclusion et Perspectives

Les matériaux structurés, organisés à l'échelle nano ou micrométrique, possèdent des propriétés remarquables pour de nombreuses applications, par exemple pour contrôler la porosité ou les propriétés barrière d'une membrane ou conférer un flou ajustable à un revêtement. Ces organisations, qu'elles soient surfaciques ou volumiques, sont gouvernées par les interfaces qui s'établissent pendant la synthèse ou la mise en forme du matériau. Dans ce travail de thèse, nous avons utilisé la chimie supramoléculaire pour contrôler les interfaces de structures nanométriques homo et copolymères et la chimie radicalaire pour contrôler la cinétique à l'interface air/acrylate de films auto-texturés.

Dans la partie sur les polymères supramoléculaires, nous avons démontré que, contrairement à ce qui est communément admis, les liaisons supramoléculaires ne peuvent induire seules une nano-structuration, mais que celle-ci résulte de nombreux paramètres, liées à la nature chimique des chaînes polymères et des unités supramoléculaires, tels que la ségrégation et la cristallisation. Il apparaît ainsi que la ségrégation chaînes/motifs supramoléculaires en fondu est un pré-requis à l'organisation mésoscopique, et que la cristallisation, de la chaîne ou du motif, permet la formation d'organisations lamellaires très régulières. Il y a donc des transitions ordre-désordre liées aux températures de fusion/cristallisation d'une des parties du polymère supramoléculaire. Nous avons également montré que les unités supramoléculaires ne cristallisent pas du fait des liaisons hydrogène entre elles mais de la formation d'une structure secondaire de liaisons hydrogène entre les liens latéraux qui les attachent à la chaîne (amide dans notre étude). Ces interactions latérales permettent alors d'aligner et de rapprocher les unités, capables ou non de former des liaisons supramoléculaires, qui forment des plans cristallins à l'origine de l'organisation lamellaire.

Nous avons également montré que les propriétés thermiques et structurales des polymères supramoléculaires dépendent fortement de la fraction volumique des unités supramoléculaires. En deçà d'une certaine fraction, propre à chaque motif supramoléculaire, les matériaux ne sont plus organisés, la concentration des motifs étant trop faible pour induire une ségrégation efficace. Pour l'unité thymine cristallisable, nous avons montré que, quelque soit la nature de la chaîne polymère dans son état amorphe ou fondu, les dimensions de l'organisation lamellaire sont contrôlées par la fraction volumique de l'unité. De même, la fraction volumique impacte la mobilité des chaînes, ce qui peut être observé par une augmentation spectaculaire de la T_g (anti-plastification). Contrairement à ce qui est généralement avancé, l'effet d'ancrage apporté par les unités supramoléculaires en bout de chaîne n'est pas due aux liaisons hydrogène (contribution modeste au phénomène) mais surtout à leur rigidité (motifs le plus souvent aromatiques).

Parmi les polymères supramoléculaires, les polyéthylènes que nous avons étudiés ont la particularité d'être semi-cristallins. Leurs caractéristiques chimiques leur permettent de s'organiser en lamelles, mais la cristallisation de la chaîne PE est perturbée par les unités supramoléculaires, et de façon encore plus marquée avec la cristallisation préalable de la

thymine. Dans tous les cas, les chaînes PE sont confinées entre les lamelles supramoléculaires et ne peuvent former de grandes chaînes. La diminution de cristallinité et l'absence de chaînes de liaison entre lamelles de PE cristallin expliquent les propriétés mécaniques de ces matériaux, peu déformables et avec un faible module pour les dérivés thymine.

A partir de notre *bibliothèque* de polymères supramoléculaires mono et difonctionnels, nous avons réalisé des mélanges PE/PDMS pour former des copolymères tribloc et multibloc supramoléculaires. Nous avons montré que les mélanges sont micro-structurés dans le fondu (au-delà de la fusion du PE) grâce aux interactions supramoléculaires Thy/DAT qui compensent l'incompatibilité des blocs PE/PDMS. Au-delà d'une certaine température, les paires se dissocient provoquant une macro-séparation de phase, mais celle-ci est réversible puisque les paires se réassocient en refroidissant, induisant la réapparition de la nano-structuration. Cependant, la cristallisation du PE détruit la micro-séparation de phase obtenue en fondu. Nous avons montré que la cristallisation non confinée du PE est induite par une insuffisante incompatibilité entre les chaînes PE et PDMS. Cette insuffisance est attribuée à la petite taille des chaînes (~ 1700 g/mol) et pourrait être corrigée par des chaînes plus longues, par l'emploi de chaînes à polarité plus contrastée ou de chaînes ayant une T_g supérieure à la cristallisation du PE comme par exemple le poly(vinyl cyclohexane). On serait alors dans le cas $T_{ODT} > T_g > T_{c(PE)}$ et, la cristallisation du PE devrait être confinée par les nano-domaines vitreux et ainsi préserver la nanostructure. Bien que les exemples de copolymères à blocs supramoléculaires soient rares dans la littérature, nous avons pu nous reporter à des études théoriques prédisant leur comportement. Ainsi, en faisant varier la fraction volumique de PE, soit en jouant sur la stœchiométrie Thy/DAT lorsque les blocs ont la même taille, soit en jouant sur la taille des blocs quand la stœchiométrie est 1/1, nous avons obtenu des nano-structurations (lamellaire, hexagonale) ou des macro-séparations de phase conformément aux prédictions.

L'idée première de ce travail était de pouvoir former des polymères de grandes masses par association supramoléculaires d'oligomères à leurs extrémités. On espérait ainsi pouvoir faciliter la mise en forme à haute température, les viscosités des fondus étant faibles quand les liaisons sont rompues, mais retrouver de bonnes propriétés mécaniques à température ambiante, quand les interactions supramoléculaires sont restaurées. La nano-structuration en lamelles est en réalité un frein à cette approche. Le greffage d'unités supramoléculaires sur du PE n'améliore pas ses propriétés mécaniques justement parce les chaînes sont confinées dans les lamelles et qu'il n'y a pas formation de grandes chaînes permettant des liaisons entre lamelles ou des enchevêtrements dans les domaines amorphes. Comme nous l'avons montré, la ségrégation entre chaînes polymères et unités supramoléculaires est le pré-requis de la nano-structuration. Il faudrait donc concevoir un autre système pour lequel les unités en bout de chaînes ont une polarité comparable à celle de la chaîne et pouvant régir de façon réversible, par exemple avec la température. Dans cette perspective, la chimie covalente réversible pourrait être particulièrement prometteuse, notamment la fonction imine issue de la réaction réversible d'une amine et d'un aldéhyde, groupe peu volumineux, peu rigide et peu polaire comparativement à Thy et DAT. Cette fonction est échangeable, sans catalyseur, avec une amine, un aldéhyde ou une imine et peut également être rompue (équilibre fortement déplacé) par exemple en présence d'eau (catalyse acide).

Dans la seconde partie de ce travail, nous avons étudié un phénomène qui permet de générer rapidement (en quelques secondes) des morphologies micrométriques très régulières en surface de films polymères par simple photopolymérisation en présence d'air : *l'auto-texturation*. Son mécanisme n'était que partiellement compris dans la littérature. Ainsi, nous avons montré la nécessité d'un équilibre entre cinétiques de polymérisation et d'inhibition par l'oxygène à la surface des films. La photopolymérisation étant réalisée à l'air, l'inhibition est en permanence très importante, il est donc nécessaire d'utiliser des systèmes photopolymérisables très réactifs, en ajustant des paramètres cinétiques tels que l'intensité des UV ou la concentration en amorceur. Nous avons également mis en évidence que le phénomène d'auto-texturation peut être obtenu pour une large gamme d'épaisseurs de films allant de 2 mm jusqu'à moins de 6 μm (sans parvenir à identifier une épaisseur minimale). Enfin, les films minces (20 μm) auto-texturés présentent des propriétés optiques singulières qu'il est possible de contrôler en jouant sur les mêmes paramètres cinétiques, dont certains très simples à mettre en application dans l'industrie (temps d'irradiation, intensité UV). On peut ainsi décliner tout une gamme de flou et de clarté (1-95%), soit de façon opposée (fort flou, clarté faible) soit de façon concomitante (flou et clarté élevés), ce qui n'avait jamais été décrit. L'utilisation de films acrylates auto-texturés comme revêtements sur du verre semble très intéressante d'un point de vue industriel puisque l'obtention de verres mats se faisant actuellement par sablage ou utilisation d'acide fluorhydrique très toxique.

Les propriétés mécaniques et d'adhésion au verre restent néanmoins à améliorer. En effet, l'adhésion au verre et la résistance à la rayure de nos revêtements sont moyennes. Une possibilité serait de les insérer dans un système de verres feuilletés ou bien de faire un dépôt en surface d'une couche dure et transparente ayant un indice optique plus important que celui du polymère. On pourrait également penser à ajouter des nanoparticules pour renforcer les films. Celles-ci pourraient aussi leur conférer de nouvelles propriétés (catalytique, antimicrobienne, de captage) tout en conservant leurs propriétés optiques originales.

Enfin, il pourrait être intéressant d'étudier d'autres monomères de constantes de réactivité très importantes comme l'acrylonitrile, l'acétate de vinyle ou encore les acrylamides. Étendre le phénomène d'auto-texturation à d'autres monomères ayant des propriétés chimiques et physiques différentes pourrait être prometteur afin d'exploiter l'auto-texturation au niveau industriel.

Annexes

Annexes

Annexe 1 : Matériels et Méthodes	209
Annexe 2 : Synthèses et caractérisations	212
Annexe 3 : Calcul du taux de cristallinité du PE	238
Annexe 4 : Modélisation du trou de corrélation	239
Annexe 5 : Modélisation du signal SAXS d'une structure lamellaire	241
Annexe 6 : Copolymères supramoléculaires PE/PDMS	242
Annexe 7 : Mesure du flou, de la clarté et de la transmittance...	244

Annexe 1 : Matériels et Méthodes

Réactifs et solvants

Les réactifs et les solvants ont été achetés chez Sigma-Aldrich, Alfa Aesar ou TCI et utilisés sans aucune purification. En particulier, les inhibiteurs présents dans les monomères (méth)acrylates n'ont pas été éliminés.

Auto-texturation

Les films d'acrylates ont été obtenus par polymérisation amorcée par les UV (photopolymérisation) d'une formulation composée d'un monomère acrylate, un réticulant (tri(propylène) glycol diacrylate, SR306) et d'un amorceur photochimique (2,2-dimethoxy-2-phenylacetophenone, DMPA). La concentration en DMA est variée de 0,4 à 2 mol% et la concentration en réticulant est variée entre 0 et 16 mol%. Les formulations sont irradiées dans une boîte de Pétri en verre (50 mm diamètre, lavée à l'acétone) avec un four UV (Dymax 2000-EC) d'intensité UVA de 53 mW.cm⁻² (mesurée avec un radiomètre EIT Power Puck II) pour une durée variable (5 – 120 s). Les épaisseurs des films ont été variées de 0,3 à 2,5 mm et mesurées avec un pied à coulisse (erreur ± 5%) dans le chapitre 5. Dans le chapitre 6, les films fins obtenus ont des épaisseurs de l'ordre de 20 µm (mesurés avec un profilomètre à stylet Dektak de Bruker) et ont été irradiés à une intensité variable. Les profils de température pendant la polymérisation ont été mesurés avec un thermocouple.

Le test de polymérisation sous atmosphère inerte a été réalisé en utilisant un sac à gant Atmosbag[®] de Sigma-Aldrich gonflé à l'azote.

IR-ATR

Les cinétiques de polymérisation des formulations acrylates ont été suivies en infrarouge Bruker-Tensor 37 équipé avec un accessoire ATR SPECAC Goldengate. Les mesures ont été réalisées à une cadence importante (un spectre tous les 0,4 s, résolution 4 cm⁻¹) en utilisant un détecteur Mercure Cadmium Tellure (MCT) refroidit à l'azote liquide. Une goutte d'une formulation photosensible est déposée sur le diamant de l'ATR et est irradiée par des UV.

La conversion est mesurée en suivant la disparition de la bande de torsion (*twisting*) du CH₂=CH à 809 cm⁻¹ de la fonction acrylate (815 cm⁻¹ pour les méthacrylates) et en prenant comme référence la vibration d'élongation (*stretching*) acrylate C=O à 1722 cm⁻¹.¹ La conversion est déterminée à partir de la formule suivante :

$$\alpha_{\text{acrylate}} = 1 - \frac{\overline{A_{809}^t}}{\overline{A_{809}^0}}$$

avec $\overline{A_{809}^0} = A_{809}^0/A_{1722}^0$ et $\overline{A_{809}^t} = A_{809}^t/A_{1722}^t$ les absorbances normalisées de la fonction acrylate avant irradiation et après une irradiation d'un temps *t* respectivement.

Les conversions au dessus et en dessous du film ont été mesurées juste après la fin de l'irradiation (afin d'éviter que la post-polymérisation soit trop importante) en enlevant les films

de leur boîte de Pétri et en plaçant chaque surface du film sur le diamant ATR. Il faut noter que du fait de la faible pénétration des ondes évanescentes infrarouge dans l'échantillon, les conversions mesurées correspondent à une moyenne de conversion sur une couche de quelques micromètres au niveau de la surface analysée.

Observation des texturations

La surface des films texturés a été imagée avec un microscope optique Zeiss en mode réflexion. Les tailles de texturations ont été déterminées à l'aide du logiciel ImageJ® en faisant une moyenne des distances entre 2 maxima d'intensité (15 mesures à deux endroits de l'échantillon). Les images en 3D des morphologies ont été réalisées avec un profilomètre (Microsurf 3D Fogale Nanotech) par interférométrie en lumière blanche.

Synthèse des copolymères à blocs supramoléculaires

Les polymères à mélanger sont dissous dans différentes proportions (0,02-0,1 mmol) dans du toluène à chaud (100°C environ) à une concentration d'environ $1,0 \cdot 10^{-2}$ M. Puis le toluène est évaporé lentement à 70°C en utilisant une atmosphère saturée en toluène. Une fois le toluène évaporé, les mélanges sont séchés sous vide une nuit à 80°C.

SAXS

L'équipement consiste en une caméra SAXSess (Anton Paar, Graz) connectée à un générateur de Rayons X Debyeflex 3003 (GE-Electric) opérant à 40 kV et 50 mA avec un tube de cuivre scellé. Un faisceau collimaté en ligne est obtenu. Les radiations diffusées sont mesurées en mode transmission et enregistrées avec un détecteur une dimension MYTHEN-1k (Dectris) dans une gamme de nombre d'onde q de 0,1 à 7 nm^{-1} . Des capillaires de diamètre 1,0 mm sont utilisés et une exposition de 60 s a été réalisée 5 fois. Pour chaque température, un temps d'équilibration de 15 min est fixé avant le début de l'irradiation.

POM

La microscopie optique polarisée a été faite à différentes températures en mode transmission en utilisant un microscope Leica Leitz DMR et une platine chauffante Linkam Scientific LTS350.

DSC

Les expériences ont été réalisées sous hélium (25 mL/min) sur un instrument TA Q1000. Tous les échantillons sont d'abord chauffés au-delà de leur fusion (jusqu'à 200°C) pendant 2 min pour éliminer leur histoire thermique puis un cycle de refroidissement (jusqu'à -100 ou -150°C) et de chauffage à 10°C/min ont été réalisés.

^1H RMN

Les spectres ont été réalisés à 297 K avec un spectromètre Bruker ADVANCE 400 à 400 MHz et les déplacements chimiques ont été référencés par rapport au pic de solvant résiduel. Pour l'analyse des polyéthylènes, un spectromètre DRX 400 opérant à 400 MHz à 363 K est utilisé. Dans ce cas, le solvant est un mélange tétrachloroéthylène/benzène deutérés (2/1 v/v).

DMA

Les échantillons de PE testés en DMA ont été préparés par compression/moulage en chauffant les poudres 20°C au-delà de leur température de fusion préalablement mises dans un moule de forme parallélépipédique et en appliquant 3 T. Les tests en DMA ont été réalisés en flexion 3 points sur un instrument TA Q800 : une rampe de déformation à 0,05%/min est appliquée à 20°C et la contrainte est mesurée.

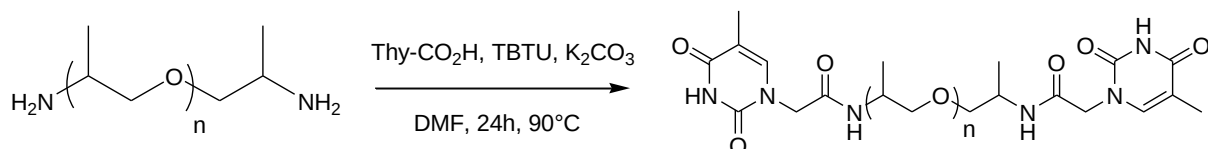
TEM

Les échantillons ont été coupés en fines sections à -100°C en utilisant un ultra-cryomicrotome (Leica Ultracut). Ceux-ci n'ont pas été marqués. En effet, les chaînes de PDMS étant constituées d'atomes de Silicium qui sont bien plus lourds que le Carbone ou l'Hydrogène, un contraste naturel entre le PDMS et le PE est obtenu. Le microscope utilisé est un CEM 902 Zeiss opérant sous une tension d'accélération de 80 kV.

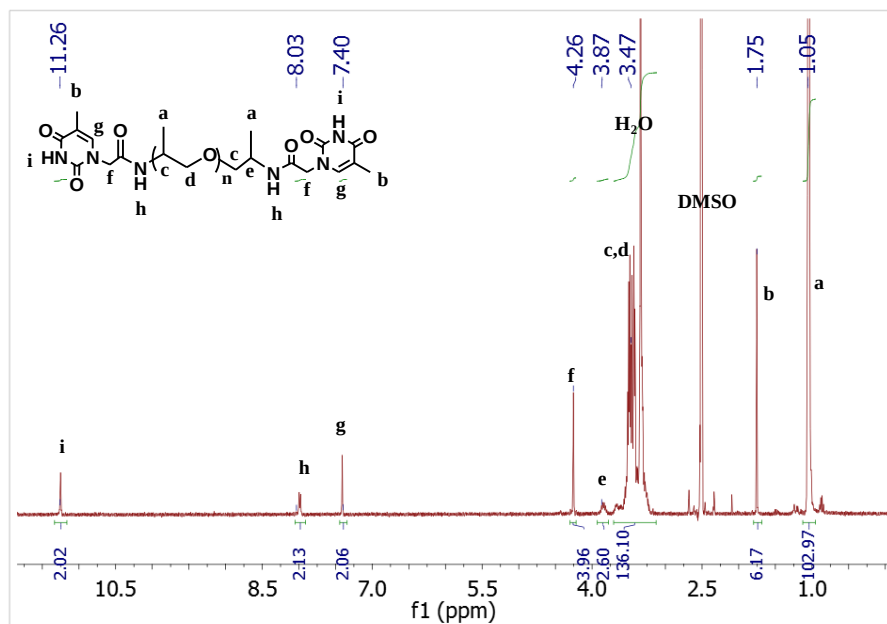
Annexe 2 : Synthèses et caractérisations

I. PPG, PEG et PDMS supramoléculaires

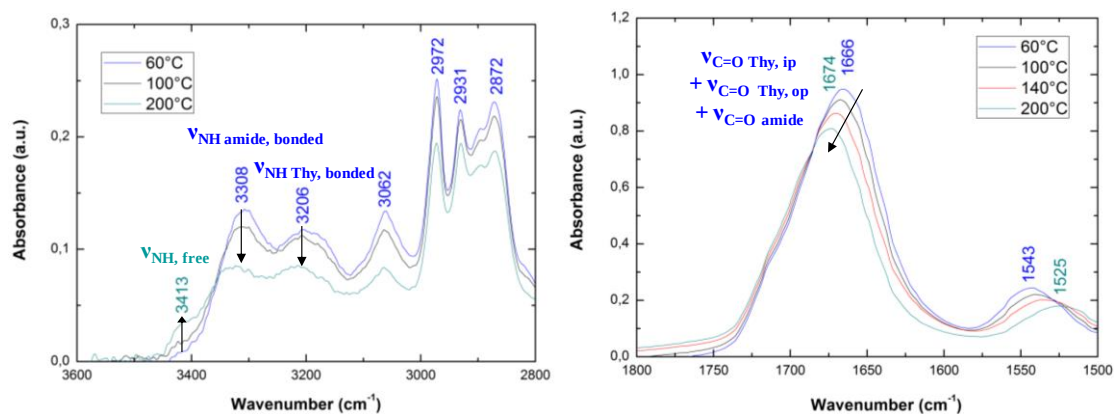
Synthèse de Thy-PPG-Thy



Dans un ballon de 250 mL, 0,40 g (2,2 mmol) de thymine acide acétique sont dissous dans 50 mL de DMF. 2,0 g (1,0 mmol) de $\text{H}_2\text{N}-\text{PPG}-\text{NH}_2$ (Jeffamine D-2000) suivis de 0,80 g (2,5 mmol) de O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium tetrafluoroborate (TBTU) et 1,1 g de carbonate de potassium (8,0 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est chauffé 24 heures à 90°C sous agitation en utilisant un condenseur. En fin de réaction, le ballon est refroidi puis 100 mL d'eau distillée sont ajoutés. Le polymère est extrait avec 3 x 100 mL de chloroforme et les phases organiques sont lavées avec 2 x 100 mL d'eau distillée. Les phases organiques sont ensuite séchées avec du sulfate de magnésium anhydre MgSO_4 , filtrées et évaporées à l'évaporateur rotatif. Enfin, le produit est séché sous vide une nuit à 120°C . Un solide cassant de couleur jaune est obtenu. La fonctionnalité est estimée à 100% en ^1H RMN dans le $\text{DMSO}-d_6$.

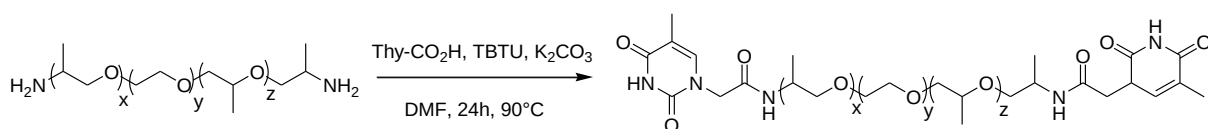


^1H RMN de Thy-PPG₂₀₀₀-Thy ($\text{DMSO}-d_6$ 297 K).

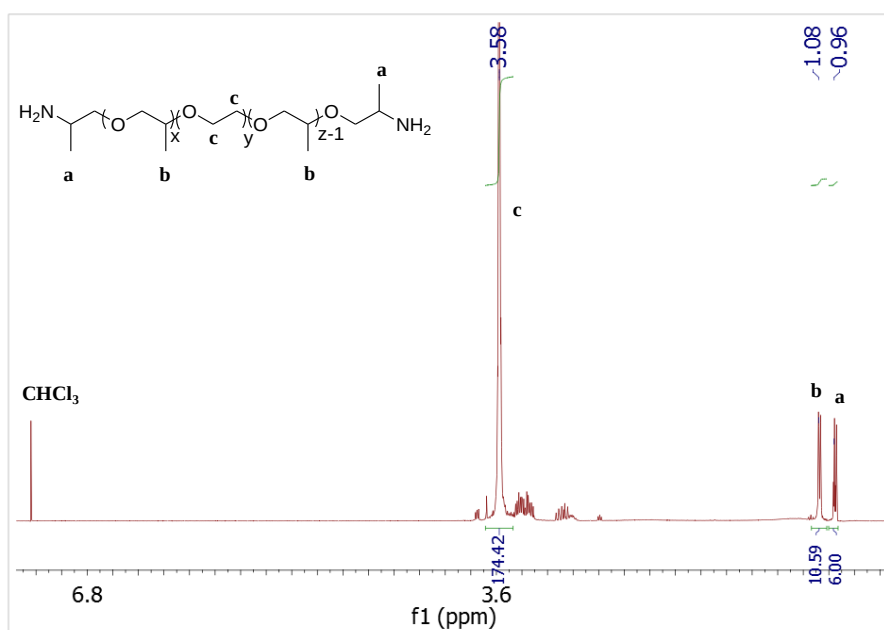
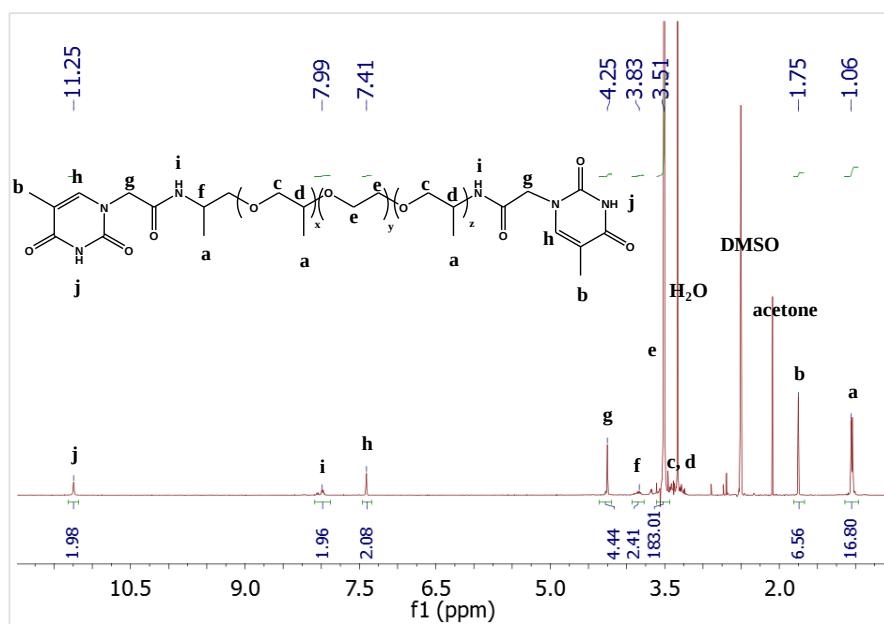


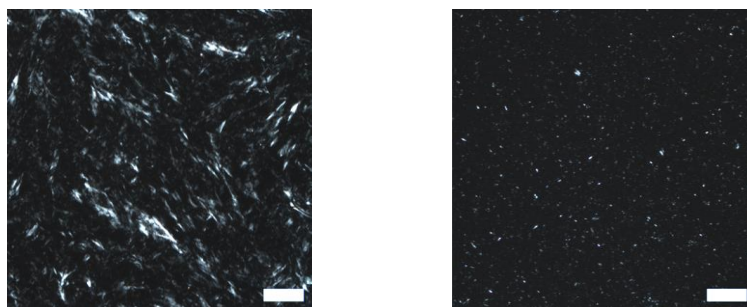
IR-ATR de Thy-PPG₄₆₀-Thy à différentes températures.

Synthèse de Thy-PEG-Thy



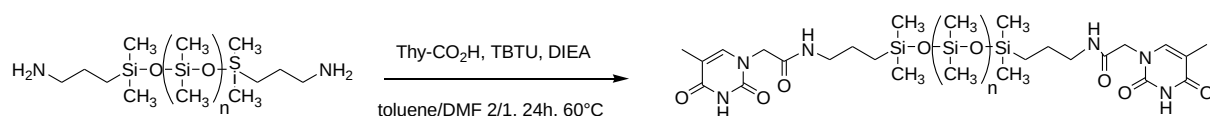
Dans un ballon de 250 mL, 0,40 g (2,2 mmol) de thymine acide acétique sont dissous dans 50 mL de DMF. 2,0 g (1,0 mmol) de H₂N-PPG_x-PEG_y-PPG_z-NH₂ (Jeffamine ED-2000, annoncé $x + z = 6$ et $y = 39$) suivis de 0,80 g (2,5 mmol) de O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium tetrafluoroborate (TBTU) et 1,1 g de carbonate de potassium (8,0 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est chauffé 24 heures à 90°C sous agitation en utilisant un condenseur. En fin de réaction, le ballon est refroidi puis 100 mL d'eau distillée sont ajoutés. Le polymère est extrait avec 3 x 100 mL de dichlorométhane et les phases organiques sont lavées avec 2 x 100 mL d'eau distillée. Les phases organiques sont ensuite séchées avec du sulfate de magnésium anhydre MgSO₄, filtrées et évaporées à l'évaporateur rotatif. Enfin, le produit est séché sous vide une nuit à 120°C. Un solide cassant de couleur légèrement jaune est obtenu (qui cristallise lentement à température ambiante). La fonctionnalité est estimée à 100% en ¹H RMN dans le DMSO-d₆.



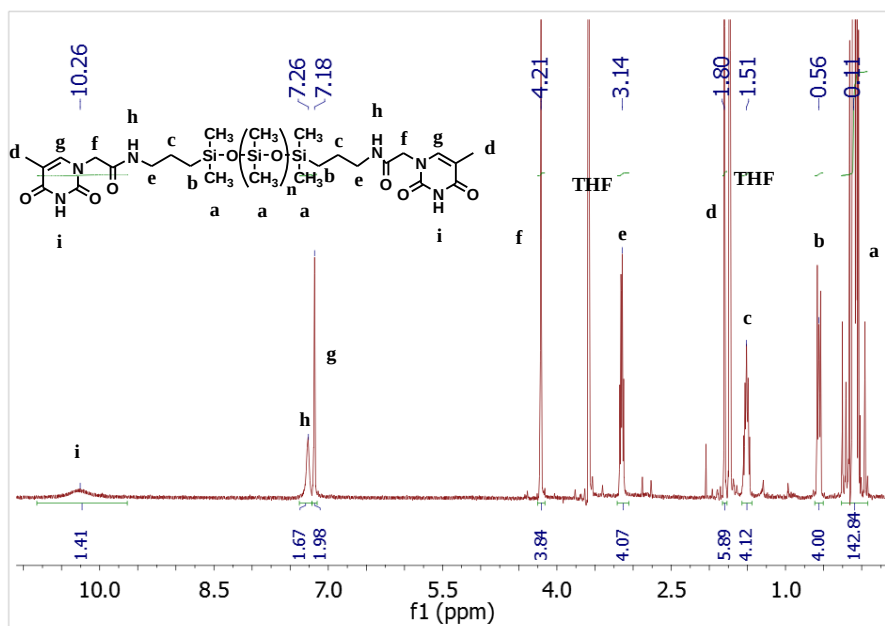


Photos en microscopie optique polarisée à 20°C (x10) de H₂N-PEG-NH₂ (ED-2003) (à gauche) et Thy-PEG₁₉₀₀-Thy (à droite).

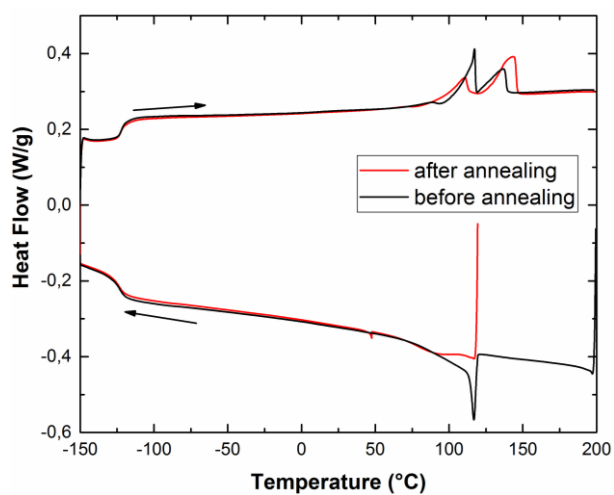
Synthèse de Thy-PDMS-Thy



Dans un ballon de 250 mL, 0,80 g (4,4 mmol) de thymine acide acétique sont dissous dans un mélange de 25 mL de DMF et 25 mL de toluène. 2,0 g (2,0 mmol) de H₂N-(CH₂)₃-PDMS-(CH₂)₃-NH₂ (Gelest, AM-12) suivis de 1,6 g (5,0 mmol) de O-(Benzotriazol-1-yl)-N,N,N',N'-tetramethyluronium tetrafluoroborate (TBTU) et 2,1 g de N,N-diisopropyléthylamine (16,0 mmol) sont ajoutés. Le mélange réactionnel est chauffé 24 heures à 60°C sous agitation en utilisant un condenseur. En fin de réaction, le ballon est refroidi puis 100 mL d'eau distillée sont ajoutés. Le polymère est extrait avec 3 x 100 mL de chloroforme et les phases organiques sont lavées avec 2 x 100 mL d'eau distillée. Les phases organiques sont ensuite séchées avec du sulfate de magnésium anhydre MgSO₄, filtrées et évaporées à l'évaporateur rotatif. Enfin, le produit est séché sous vide une nuit à 120°C. Un solide cassant de couleur jaune est obtenu. La fonctionnalité est estimée à 100% en ¹H RMN dans le THF-d₈.

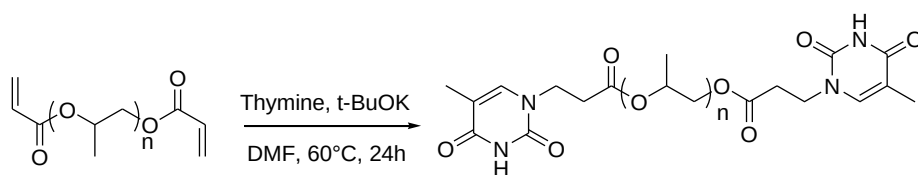


¹H RMN de Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy (THF-d8 297 K).

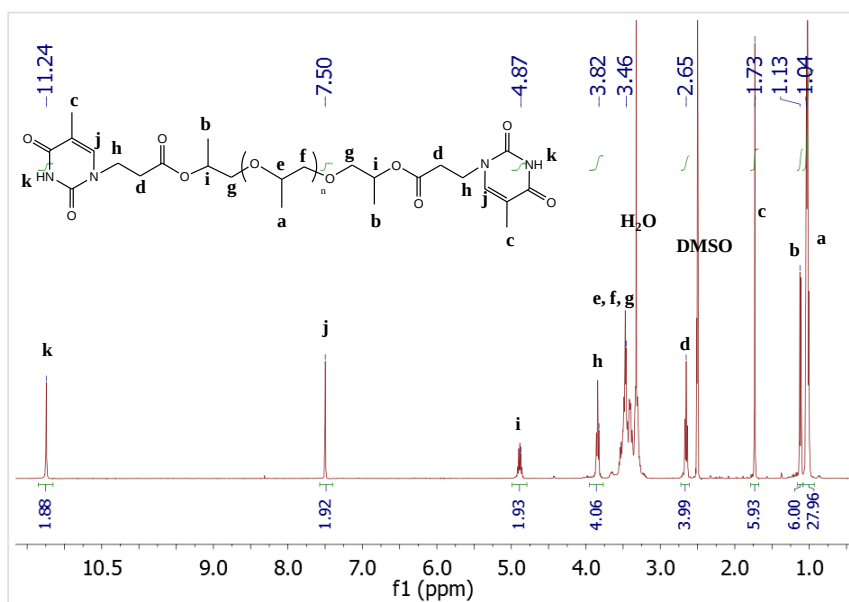


DSC de Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy recuit 30 min à 120°C (exo down, 10°C/min).

Synthèse de Thy-PPG-Thy avec un lien ester

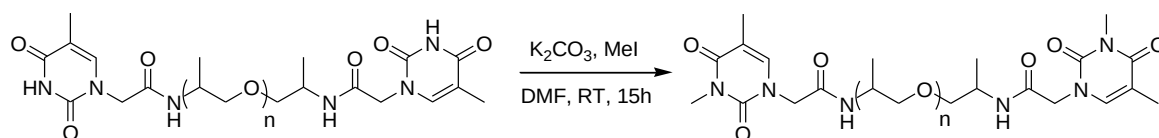


Dans un ballon de 250 mL, 0,95 g (7,5 mmol) de thymine sont dissous dans 50 mL de DMF anhydre. Une solution de *tert*-butoxide de potassium dans du THF à 1 M est ensuite ajoutée (0,03 g, 0,25 mmol) suivie du poly(propylène glycol) diacrylate (2,0 g, 2,5 mmol). La réaction est réalisée à 60°C sous agitation pendant 24 heures. En fin de réaction, le ballon est refroidi puis 100 mL d'eau distillée sont ajoutés. Le polymère est extrait avec 3 x 100 mL de chloroforme et les phases organiques sont lavées avec 2 x 100 mL d'eau distillée. Les phases organiques sont ensuite séchées avec du sulfate de magnésium anhydre MgSO_4 , filtrées et évaporées à l'évaporateur rotatif. Enfin, le produit est séché sous vide une nuit à 120°C. Un liquide marron visqueux est obtenu. La fonctionnalité est estimée à 100% en ^1H RMN dans le DMSO- d_6 .

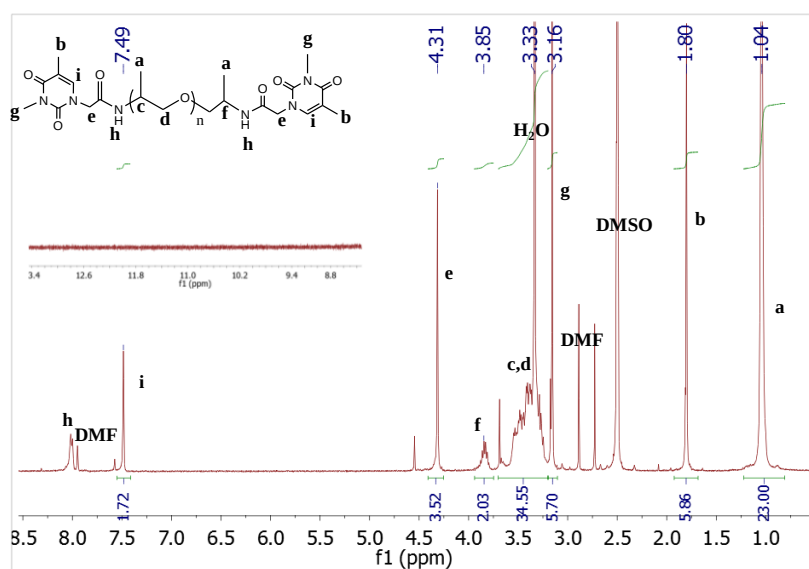


^1H RMN de Thy-PPG₈₀₀-Thy (lien ester) (DMSO- d_6 297 K).

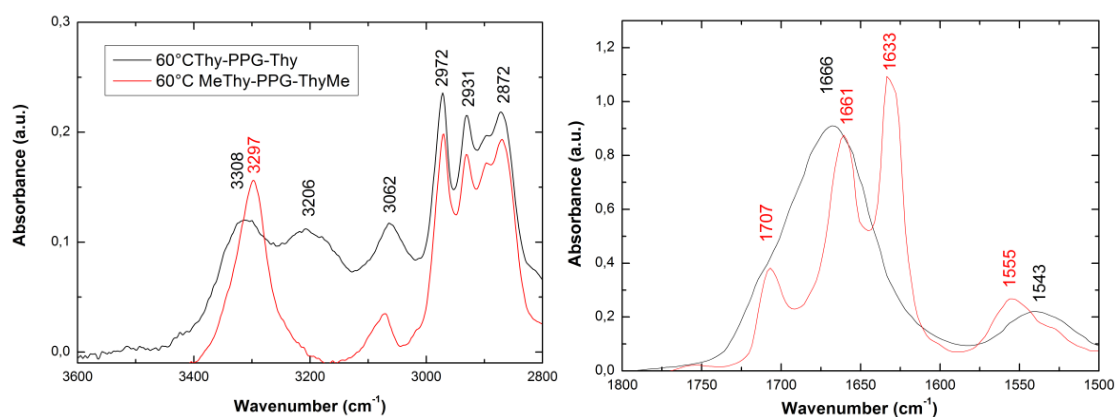
Synthèse de (MeThy)₂-PPG



Dans un ballon de 250 mL, 1,0 g de Thy-PPG₄₆₀-Thy (1,3 mmol) sont dissous dans 200 mL de DMF anhydre. 7,0 g de carbonate de potassium (50,6 mmol) sont ensuite ajoutés et le milieu réactionnel est ensuite dégazé 30 min sous azote. Enfin, 3,6 g (25,3 mmol) d'iodométhane sont ajoutés dans le ballon sous azote. Le milieu réactionnel est agité pendant une nuit à température ambiante. 100 mL d'eau distillée sont ajoutés et le polymère est extrait avec 3 x 100 mL de chloroforme et les phases organiques sont lavées avec 2 x 100 mL d'eau distillée. Les phases organiques sont ensuite séchées avec du sulfate de magnésium anhydre MgSO₄, filtrées et évaporées à l'évaporateur rotatif. Enfin, le produit est séché sous vide une nuit à 120°C. Un solide cassant de couleur jaune est obtenu. La fonctionnalisation est estimée à 100% en ¹H RMN dans le DMSO-d₆.

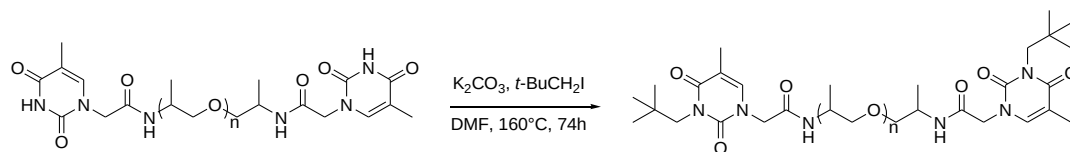


¹H RMN de MeThy-PPG₄₆₀-ThyMe (DMSO-d₆ 297 K).

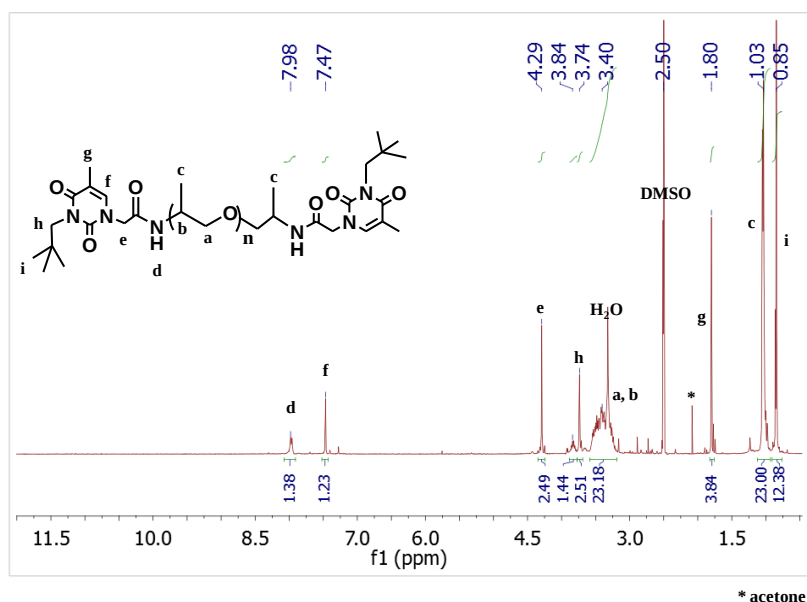


IR-ATR de MeThy-PPG₄₆₀-ThyMe à différentes températures.

Synthèse de (t-BuThy)₂-PPG

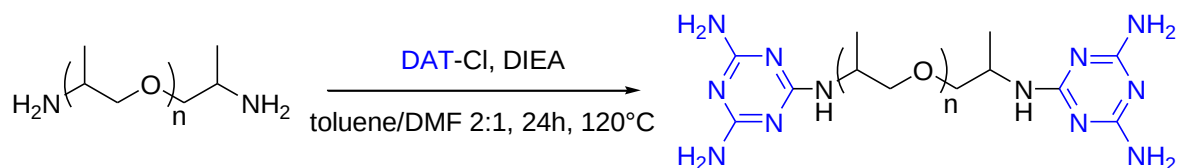


Dans un ballon de 250 mL, 0,5 g de Thy-PPG₄₆₀-Thy (0,6 mmol) sont dissous dans 50 mL de DMF anhydre. 0,22 g de carbonate de potassium (1,6 mmol) sont ensuite ajoutés et le milieu réactionnel est ensuite dégazé 30 min sous azote. Enfin, 0,25 g (1,3 mmol) de 1-iodo-2,2-diméthylpropane sont ajoutés dans le ballon sous azote. Le milieu réactionnel est agité pendant 74 h à 160°C (en utilisant un condenseur). 100 mL d'eau distillée sont ajoutés et le polymère est extrait avec 3 x 100 mL de chloroforme et les phases organiques sont lavées avec 2 x 100 mL d'eau distillée. Les phases organiques sont ensuite séchées avec du sulfate de magnésium anhydre MgSO₄, filtrées et évaporées à l'évaporateur rotatif. Enfin, le produit est séché sous vide une nuit à 120°C. Un liquide marron visqueux est obtenu. La fonctionnalisation est estimée à 100% en ¹H RMN dans le DMSO-d₆.

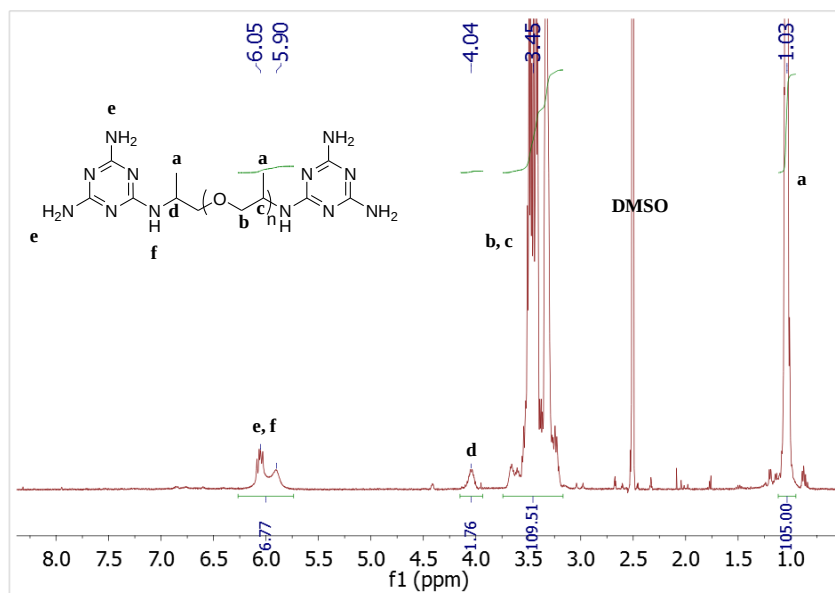


¹H RMN de tBuThy-PPG₄₆₀-ThytBu (DMSO-d₆ 297 K).

Synthèse de DAT-PPG-DAT

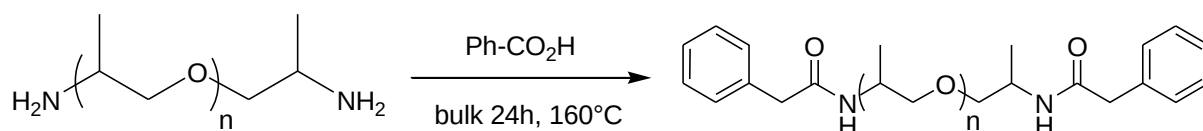


Dans un ballon de 250 mL, 0,59 g (3,9 mmol) de carbonate de potassium, 2,0 g (1 mmol) de $\text{H}_2\text{N-PPG-NH}_2$ (Jeffamine D-2000) et 0,57 g (3,9 mmol) de 2-chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine sont dissous dans 50 mL de DMF. Le milieu réactionnel est agité pendant 24 h à 120°C (en utilisant un condenseur). 100 mL d'eau distillée sont ajoutés et le polymère est extrait avec 3 x 100 mL de chloroforme et les phases organiques sont lavées avec 2 x 100 mL d'eau distillée. Les phases organiques sont ensuite séchées avec du sulfate de magnésium anhydre MgSO_4 , filtrées et évaporées à l'évaporateur rotatif. Enfin, le produit est séché sous vide une nuit à 120°C. Un liquide légèrement jaune visqueux est obtenu. La fonctionnalisation est estimée à 88% en ^1H RMN dans le DMSO-d_6 .

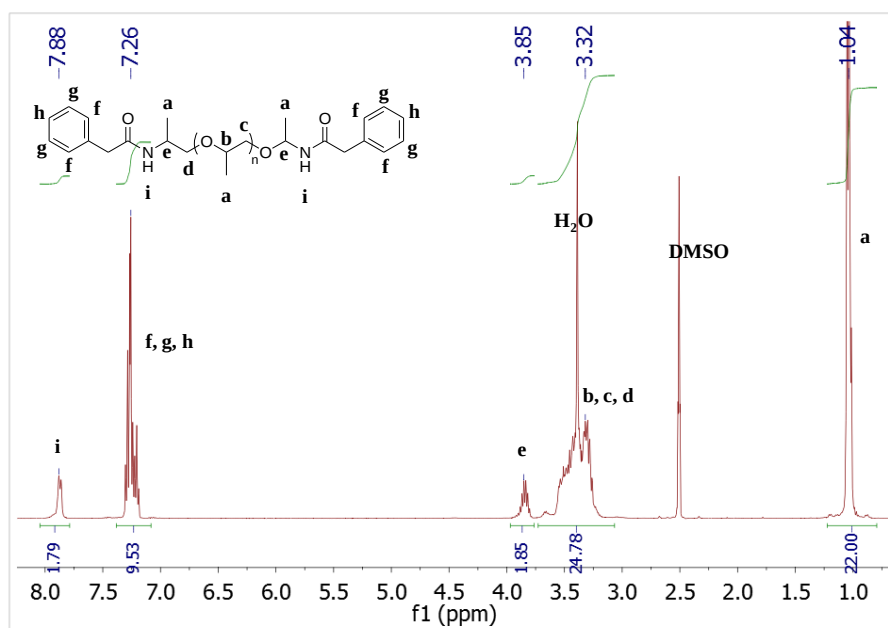


^1H RMN de DAT-PPG₂₀₀₀-DAT (DMSO-d_6 297 K).

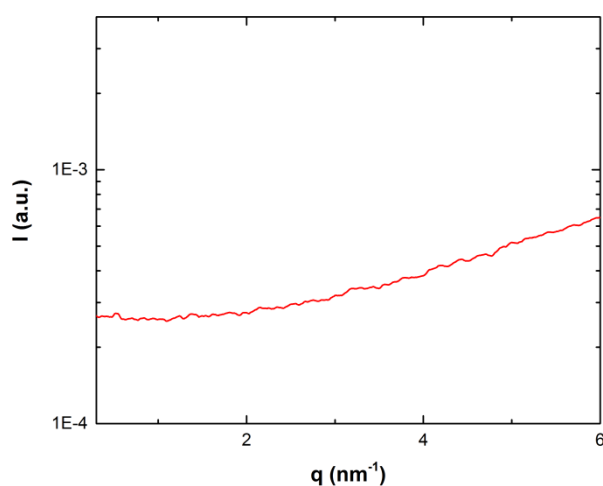
Synthèse de Ph-PPG-Ph



La réaction du greffage du phényle sur un PPG diamine 460 g/mol est réalisée en masse. Le PPG diamine (2,0 g, 4,7 mmol) est chauffé à 160°C sous un flux d'azote. Puis l'acide phénylacétique (1,39 g, 10,2 mmol) est ajouté et le milieu réactionnel est agité à 160°C pendant 24 heures sous un flux d'azote. En fin de réaction, l'échantillon est récupéré sans purification. La réaction est quantitative (¹H RMN).



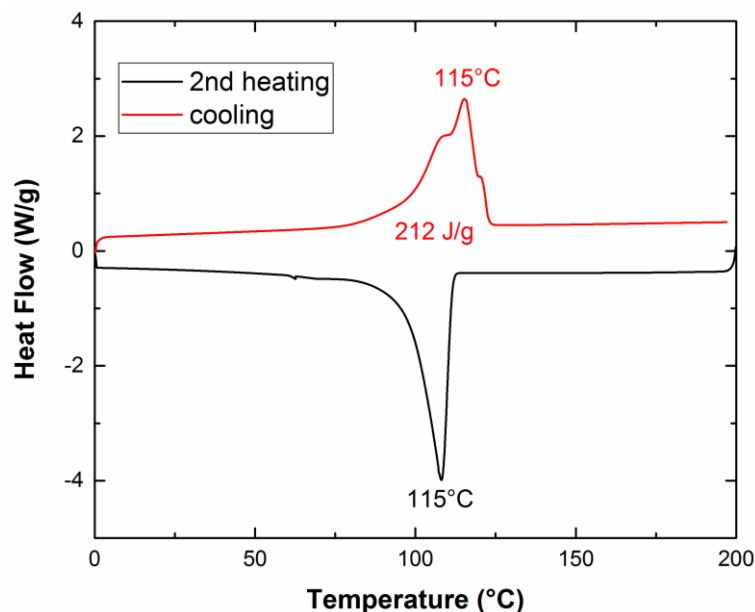
¹H RMN de Ph-PPG₄₆₀-Ph (DMSO-d₆ 297 K).



SAXS de Ph-PPG₄₆₀-Ph à 30°C.

II. Polyéthylènes supramoléculaires

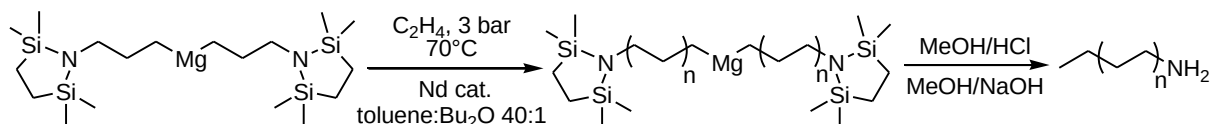
$H_3C-PE_{1200}-CH_3$



DSC de $H_3C-PE_{1200}-CH_3$ (exo down, 10°C/min).

Polymérisation du $PE-NH_2$

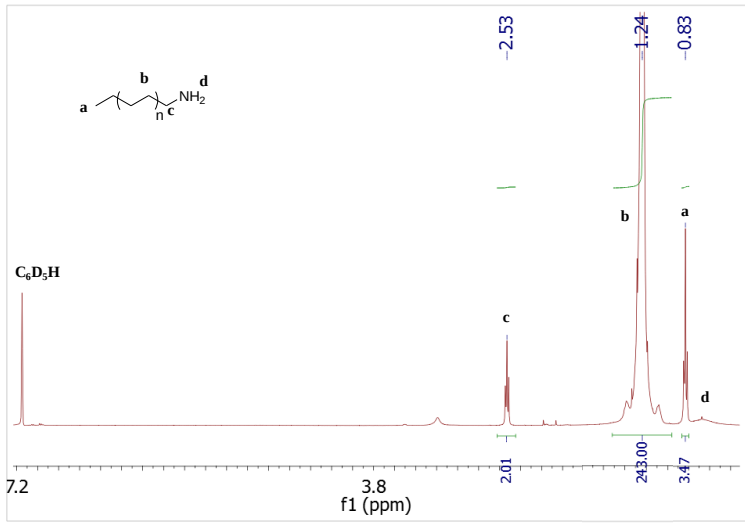
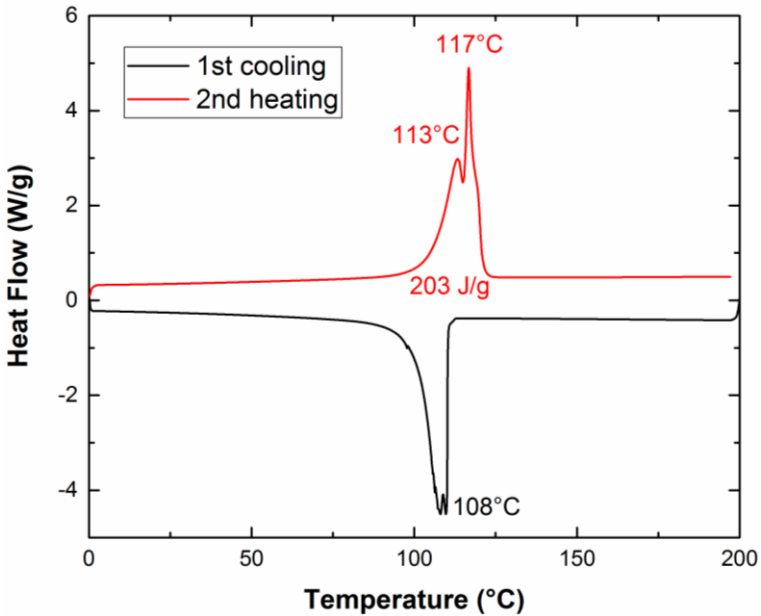
La polymérisation est similaire à celle décrite avec vin-PE-I mais en utilisant un autre agent de transfert MgR_2 , avec R étant le N,N-bis(triméthylsilyl)propan-1-amine (voir ci-dessous).



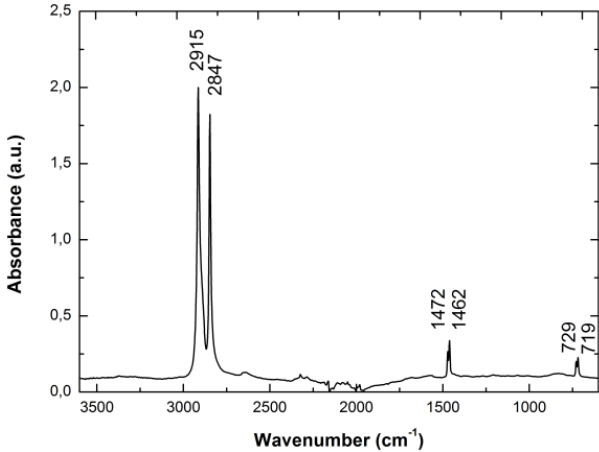
Dans un ballon contenant 400 mL de toluène sec, on introduit 21,7 mL (4,77 mmol) de MgR_2 (à 0,22 M dans le dibuyl-éther). La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL et on transfère ensuite dans celui-ci une solution de 21,4 mg de catalyseur de Nd (33 μ mol). L'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars d'éthylène à 70°C. La pression est maintenue constante dans le réacteur à l'aide d'un réservoir. Quand la quantité d'éthylène désirée a été consommée, le réacteur est dégazé et la température est ramenée à 20°C.

Une solution de méthanol/HCl est ajoutée et le milieu est agité pendant 1 heure. La suspension résultante est versée dans une solution de méthanol/NaOH à 1 M et agitée pendant 1 heure. Le polymère est ensuite filtré, lavé au méthanol puis séché.

Une masse de 15,0 g de polymère est récupérée avec une fonctionnalité de 100% (^1H RMN).

 ^1H RMN de PE₁₅₀₀-NH₂ (TCE/C₆D₆ 363 K).

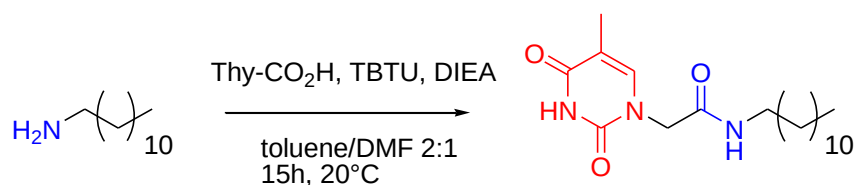
DSC de PE₁₇₀₀-NH₂ (exo down, vitesse 10°C/min).

IR-ATR de PE₁₇₀₀-NH₂ à 20°C.

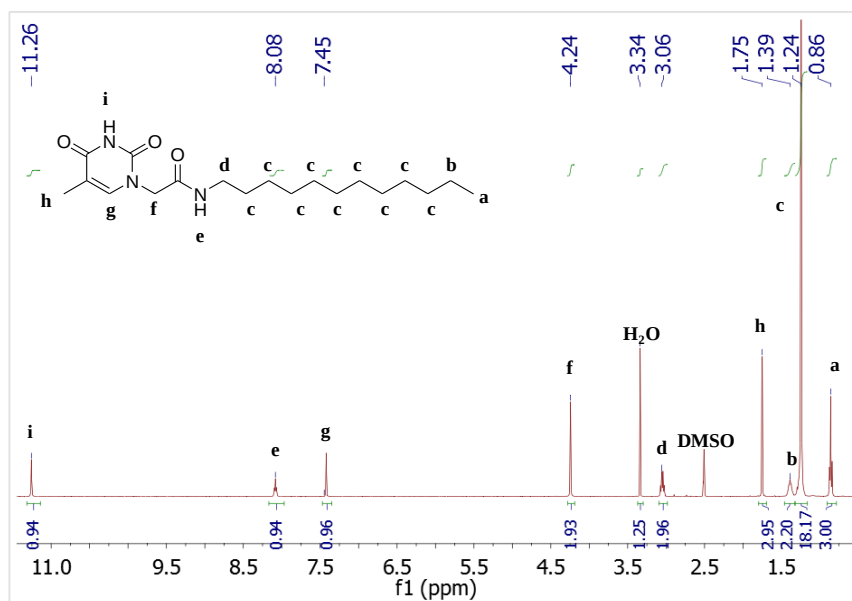
On n'observe que les bandes caractéristiques du PE :

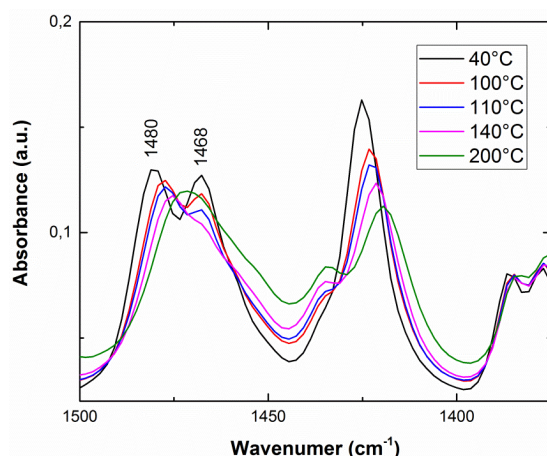
- 2915 et 2847 cm^{-1} : CH_2 *stretching* antisymétrique et symétrique.
- 1472 et 1462 cm^{-1} : CH_2 *bending* antisymétrique et symétrique.
- 729 et 719 cm^{-1} : CH_2 *rocking* antisymétrique et symétrique.

Synthèse C_{12} -Thy



La thymine-1-acétique acide (2,07 g, 11 mmol) a été dissoute dans du DMF (100 mL). La n-dodecylamine (1,89 g, 10 mmol), du TBTU (4,54 g, 14 mmol) et de la DIEA (5,2 mL, 30 mmol) sont ensuite ajoutés. Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 15 heures. 50 mL d'eau sont ajoutés et le milieu réactionnel est extrait avec du toluène (2 x 30 mL), lavé avec de l'eau (2 x 30 mL), séché avec du sulfate de magnésium, filtré puis séché sous vide une nuit à 120°C. Une poudre blanche est obtenue. Le greffage est total d'après la ^1H RMN.

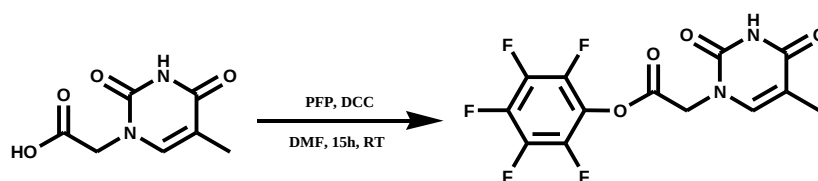




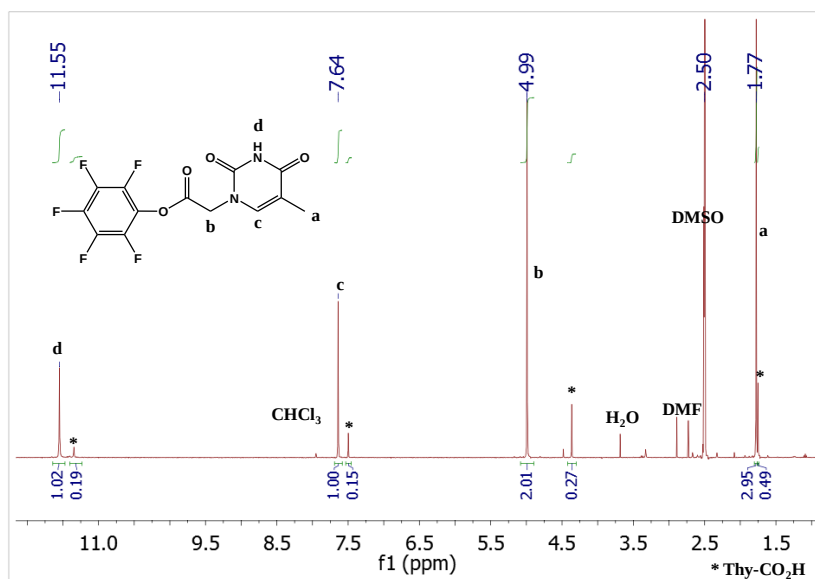
IR-ATR de Thy-C₁₂ à différentes températures.

Synthèse de Thy-PFP

La synthèse est adaptée de celle décrite par Egholm *et al.*²

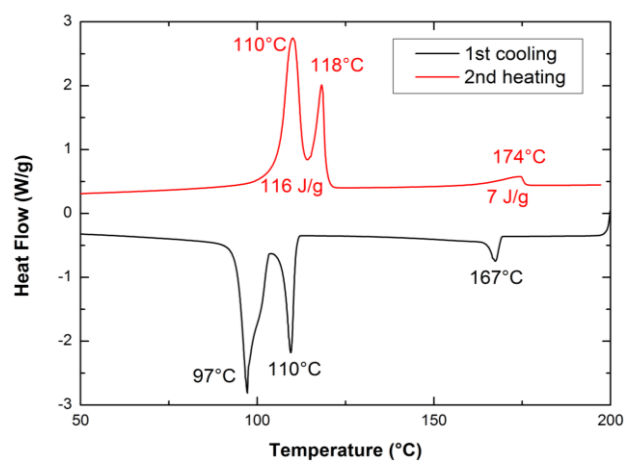


Dans un bicol de 100 mL, 5.0 g (27.15 mmol) de thymine acétique acide et 5,0 g (27,15 mmol) de pentafluorophénol sont dissous dans 40 mL de DMF sec. Puis, une solution de 6,72 g de N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (32,58 mmol) dans 20 mL de DMF sont ajoutés sous argon au goutte à goutte dans le ballon refroidi à 0°C. La réaction est ensuite laissée une nuit à température ambiante sous bonne agitation. Puis le ballon est mis 1 heure à -18°C puis la dicyclohexylurée est filtrée. Le filtrat est récupéré et placé dans un ballon de 2 L dans lequel sont ajoutés 700 mL d'éther puis 700 mL d'éther de pétrole. Le ballon est enfin placé 24 h à -18°C afin de faire cristalliser un solide blanc. Celui-ci est récupéré par filtration, lavé avec de l'éther de pétrole puis séché sous vide 3 h à 100°C. On obtient 7,6 g d'un solide blanc (rendement 76%). En ¹H RMN, on note la présence de 12 mol% de thymine acétique acide.



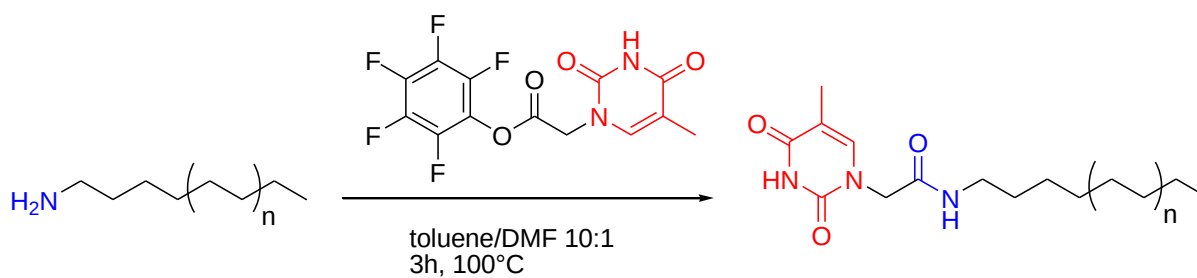
¹H RMN de Thy-PFP (DMSO-d₆ 297 K).

*PE*₁₅₀₀-Thy *F* = 80%

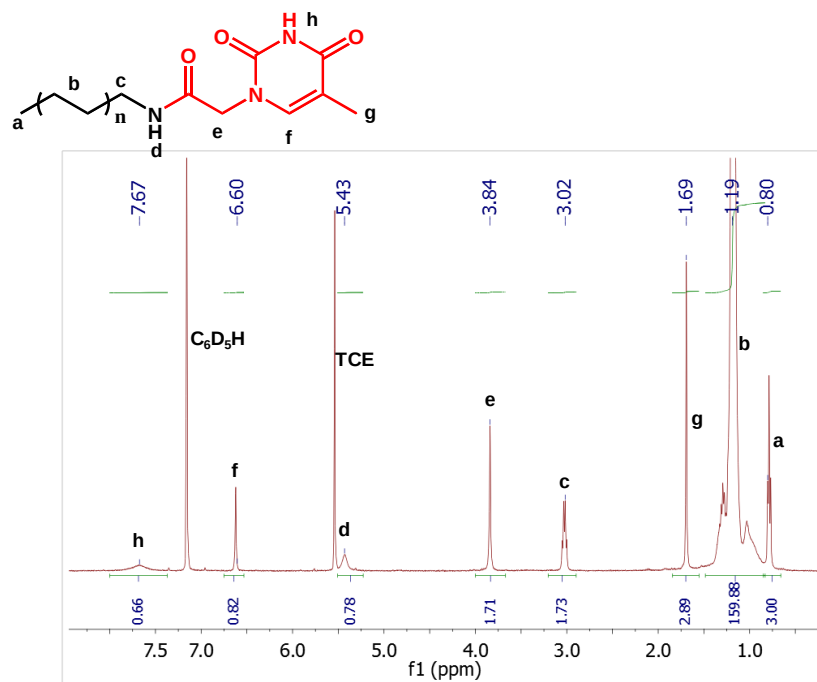


DSC de *PE*₁₅₀₀-Thy avec une fonctionnalité de 80% (exo down, vitesse 10°C/min).

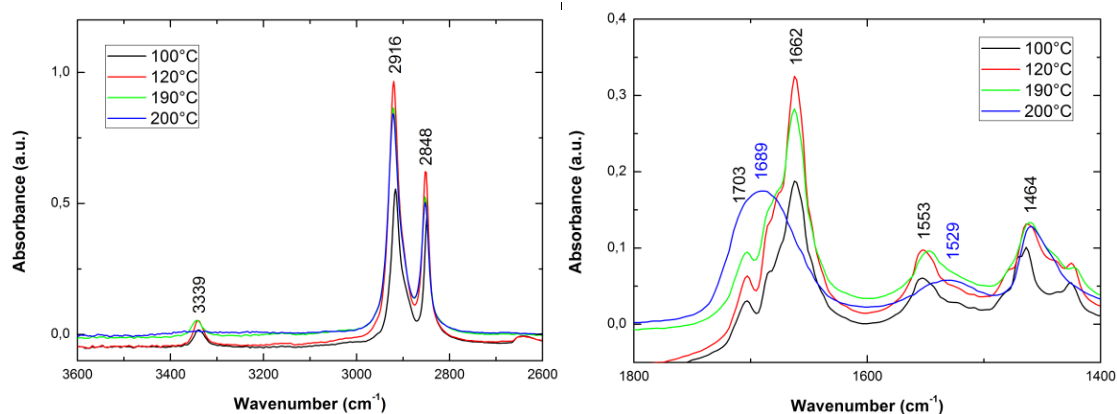
Synthèse de *PE*-Thy



Dans un bicol de 250 mL équipé d'un réfrigérant à eau, 2,74 g (1,6 mmol) de PE₁₇₀₀-NH₂ ont été dissous sous argon dans 150 mL de toluène à 100°C. Une solution de 1,13 g (3,2 mmol) de Thy-PFP dans 10 mL de DMF sec sont ajoutés dans le ballon. Le milieu réactionnel est agité à 100°C pendant 3 h puis celui-ci est refroidi et dilué avec 300 mL de méthanol. La suspension obtenue est filtrée et le solide récupéré est lavé avec du méthanol (3 x 100 mL) puis séché sous vide une nuit à 80°C pour donner une poudre blanche. La fonctionnalité est estimée en ¹H RMN à environ 100%.



¹H RMN de PE₁₇₀₀-Thy (TCE/C₆D₆ 363 K).



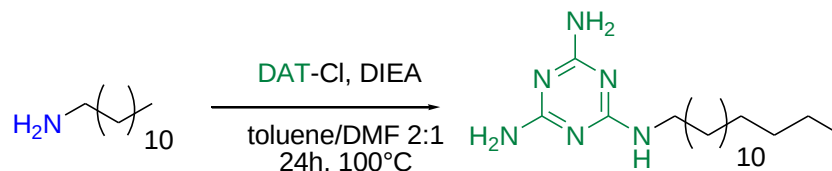
IR-ATR de PE₁₇₀₀-Thy à différentes températures.

- 3339 cm⁻¹ : vibration d'élongation NH amide.
- 1703 cm⁻¹ : vibration d'élongation C=O dans le plan de la thymine (celle en dehors du plan est cachée entre ce pic et le suivant).

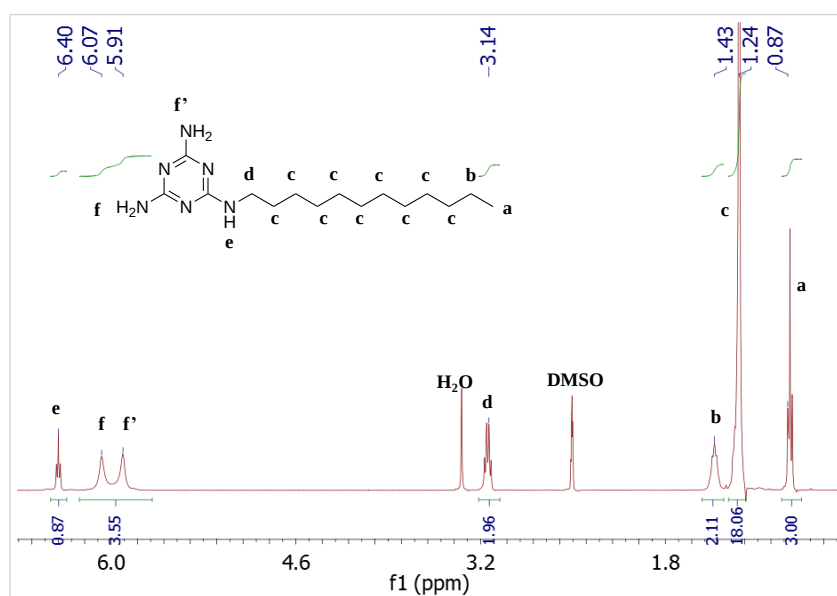
- 1662 cm^{-1} : vibration d'élongation C=O amide.

-1553 cm^{-1} : bande amide II.

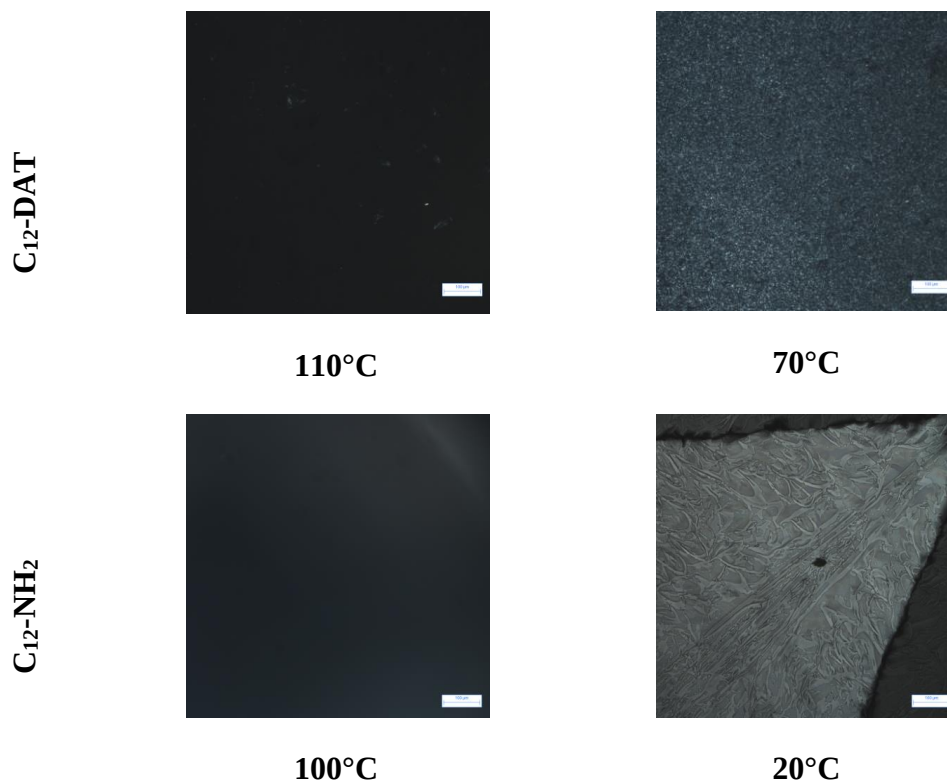
Synthèse C_{12} -DAT



La n-dodecylamine (1,89 g, 10 mmol) a été dissoute dans 80 mL d'un mélange eau/éthanol (50/50 v/v). NaHCO_3 (1,01 g, 12 mmol) et du 2-chloro-4,6-diaminotriazine (DAT-Cl, 1,65 g, 11 mmol) sont ajoutés et la suspension obtenue est agitée à 100°C pendant 24 heures. En fin de réaction, le milieu réactionnel est devenu transparent indiquant la réaction du DAT. Le milieu réactionnel est refroidi et le précipité obtenu est filtré, lavé à l'eau et séché sous vide une nuit à 120°C . Le greffage est total d'après la ^1H RMN.

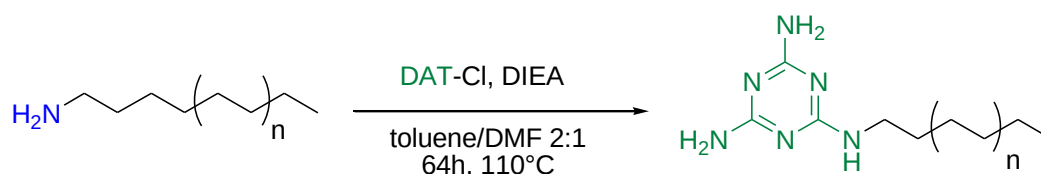


^1H RMN de C_{12} -DAT (DMSO- d_6 297 K).

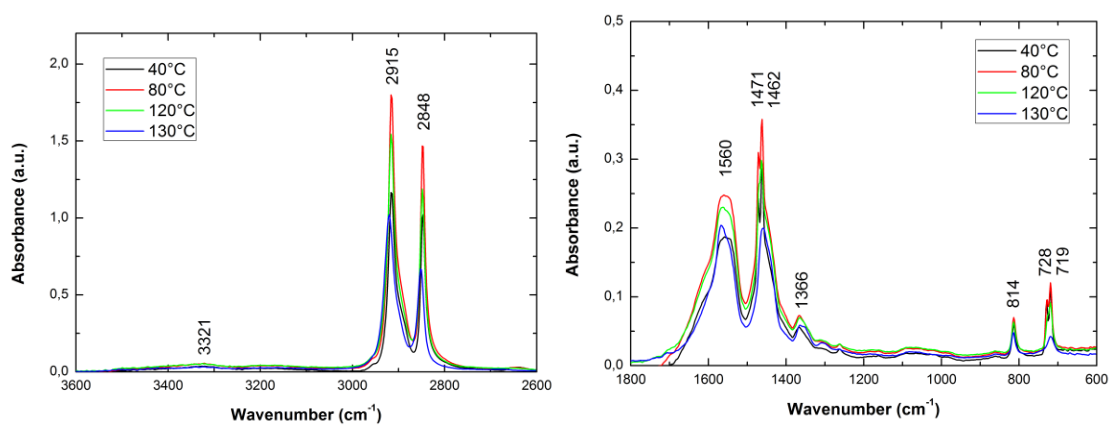
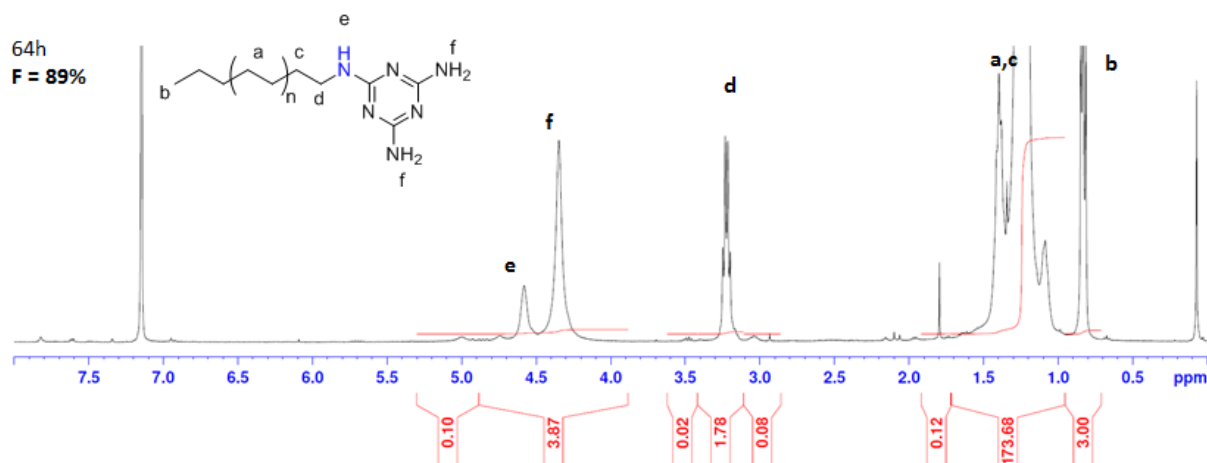


Images en microscopie optique polarisée de C_{12} -DAT et de C_{12} -NH₂ à différentes températures. Refroidissement depuis le fondu à $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ (échelle $100\ \mu\text{m}$).

Synthèse de PE-DAT

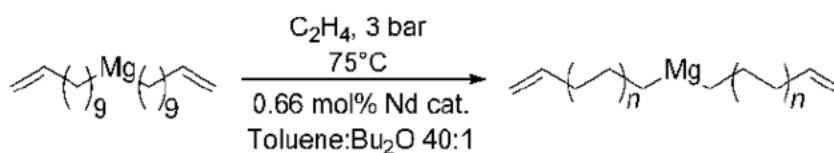


Dans un bicol de 1 L équipé avec un réfrigérant à eau, 5,66 g (3,33 mmol) de $\text{PE}_{1700}\text{-NH}_2$, 0,97 g (6,67 mmol) de DAT-Cl sont dissous sous argon dans un mélange de 300 mL de toluène et 150 mL de DMF à 110°C . 5,8 mL (33,3 mmol) de DIEA sont ensuite ajoutés et la solution est agitée à 110°C pendant 64 h. Le milieu réactionnel est refroidi puis dilué avec du méthanol (300 mL) et la suspension obtenue est filtrée. Le solide blanc obtenu est ajouté dans 250 mL de toluène et la suspension est chauffée à 90°C puis filtrée à cette température. Le filtrat est ensuite refroidi, dilué avec 300 mL de méthanol puis filtré. Le solide récupéré est ensuite lavé avec du méthanol ($3 \times 100\ \text{mL}$) et séché pour donner une poudre blanche. La fonctionnalité est estimée d'après la ^1H RMN à 89%.



- 3321 cm⁻¹ : vibration d'élongation NH du DAT.
- 1550 cm⁻¹ : vibrations d'élongation *quadrant* du cycle triazine.
- 1366 cm⁻¹ : vibration de déformation C-N aromatique.
- 814 cm⁻¹ : vibrations d'élongation *sextant* hors du plan du cycle triazine.

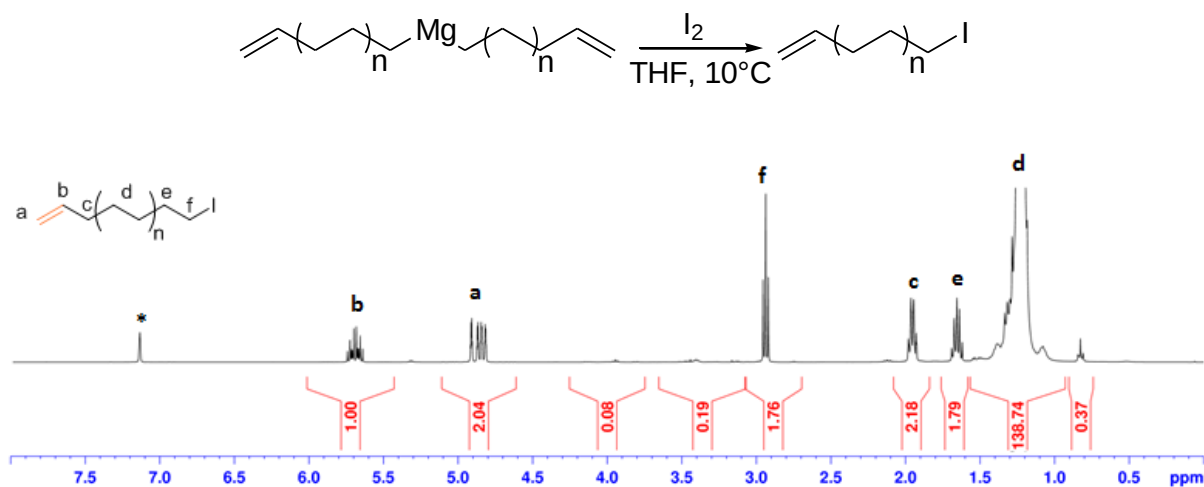
Polymérisation du vin-PE-I



Une solution de (di(10-undecyl)magnésium) dans de l'éther dibutylique (concentration 0,24 M – vérifié par titrage colorimétrique) est diluée dans 400 mL de toluène sec (ratio toluène/Bu₂O 40/1). La solution est transférée sous atmosphère d'argon dans un réacteur de 500 mL et on transfère ensuite dans celui-ci une solution de catalyseur de Nd ((C₅Me₅)₂NdCl₂Li(OEt)₂) tel que [Mg]/[Nd] = 150 dans 10 mL de toluène. L'argon est éliminé sous vide et le réacteur est pressurisé à 3 bars d'éthylène à 75°C. On observe une légère augmentation (5°C environ) de la température en début de polymérisation du fait de l'exothermie de la réaction. Il est possible de contrôler la taille des chaînes en suivant la diminution de pression de l'éthylène dans le ballast qui fournit l'éthylène au réacteur. Ainsi, en notant la pression initiale et en visant une certaine masse molaire de PE, on peut savoir à quelle pression il faut arrêter la polymérisation. On observe une diminution linéaire avec le temps de la pression en éthylène dans le ballast. Lorsque la pression a atteint la pression finale calculée pour avoir la masse de PE voulue, l'éthylène est remplacé par de l'argon dans le réacteur et le système est refroidit jusqu'à 20°C avec une circulation d'eau. Le PE précipite alors rapidement vers 60°C.

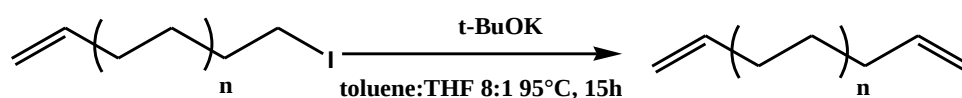
La deuxième étape consiste en la fonctionnalisation *in-situ* dans le réacteur par l'iode du polymère.

Une fois le réacteur à 10°C, une solution concentrée de diiode (0,8 M) dans du THF (telle que [I]/[Mg] = 4) est ajoutée dans le réacteur sous argon puis agitée pendant 1 heure. La réaction est exothermique car on observe une augmentation de 5°C de la température du réacteur. En fin de réaction, du méthanol est ajouté pour faire précipiter le PE. Celui-ci est filtré et lavé avec beaucoup de méthanol afin d'éliminer le diiode non réagis. Le PE est ensuite séché sous vide à 50°C pendant une nuit. D'après l'intégration ¹H RMN, on obtient 75,5 % vin-PE-I, 12,3% vin-PE-vin et 12,3% I-PE-CH₃.

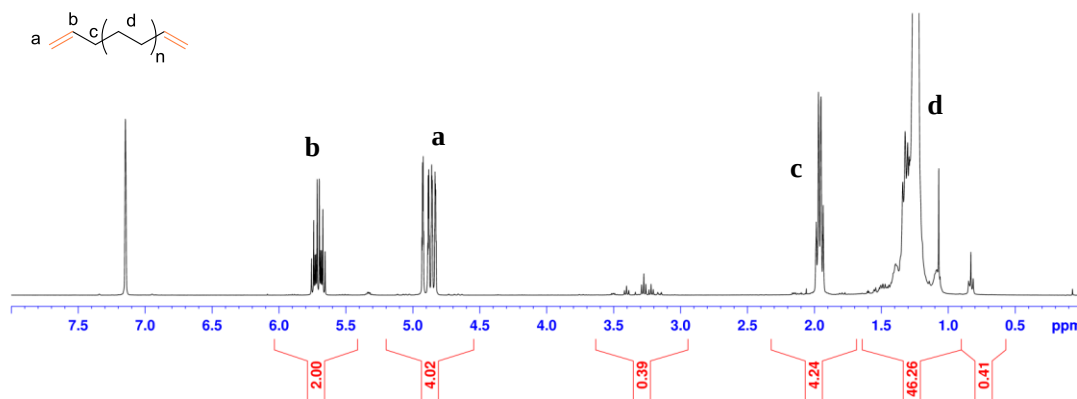


¹H RMN Vin-PE₁₂₀₀-I (TCE/C₆D₆ 363 K).

Synthèse du vin-PE-vin

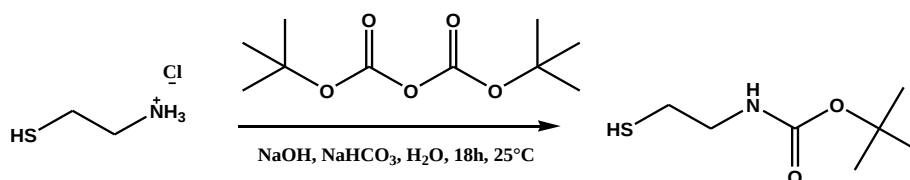


Une solution de 1 g de vin-PE-I est dissoute dans 40 mL de toluène avec 10 équivalents de t-BuOK (1 M dans le THF). Le milieu réactionnel est dégazé sous argon et chauffé à 95°C pendant 12 heures. Le ballon est ensuite refroidi à température ambiante. Le PE est précipité avec du méthanol, filtré, lavé avec du méthanol puis séché sous vide une nuit à 80°C. D'après l'intégration en ^1H RMN on obtient 86,2% de vin-PE-vin et 12,0% de vinyl-PE-CH₃.

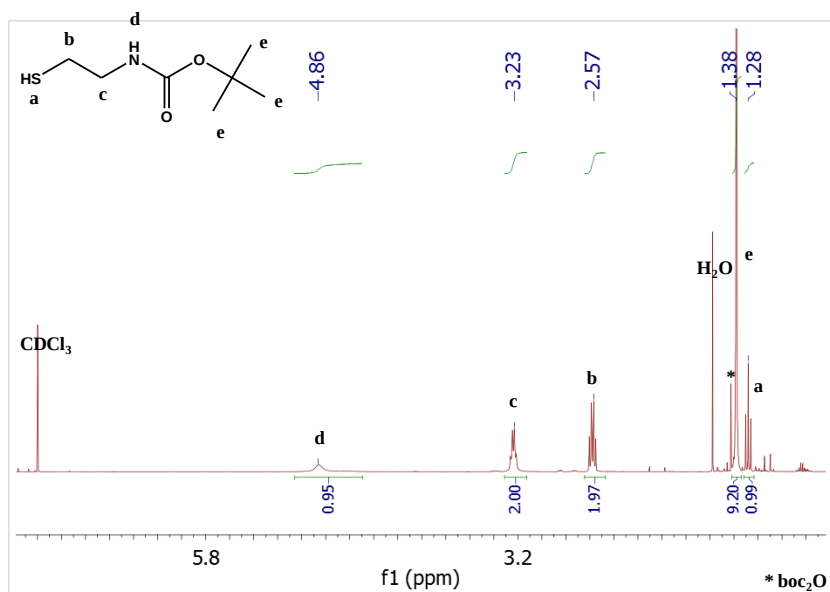


^1H RMN de Vin-PE₁₂₀₀-Vin (TCE/C6D6 363 K).

Synthèse de la boc-cystéamine

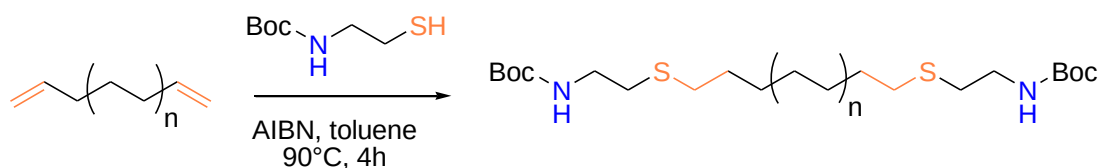


Dans un ballon de 500 mL, 90 mL d'eau distillée sont dégazé à l'argon puis la cystéamine hydrochloride (10 g, 88 mmol), NaOH (3,52 g, 88 mmol) et NaHCO₃ (8,87 g, 105,6 mmol) sont ajoutés. Le ditert-butyl dicarbonate est ensuite ajouté au goutte à goutte (19,21 g, 88 mmol) puis la réaction est laissée 4 h à température ambiante sous argon. Le produit est extrait avec de l'acétate d'éthyle (2 x 50 mL), séché avec MgSO₄ et concentré à l'évaporateur rotatif. Le liquide obtenu est purifié sur colonne de silice avec 1:3 éther/éther de pétrole comme éluant pour donner un liquide incolore.



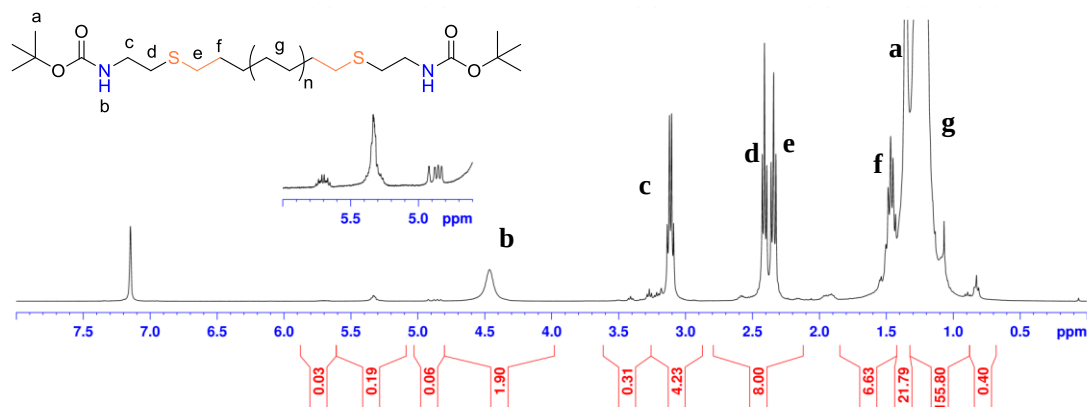
^1H RMN de la boc-cystéamine (CDCl_3 297 K).

Synthèse du bocNH-PE-NHboc



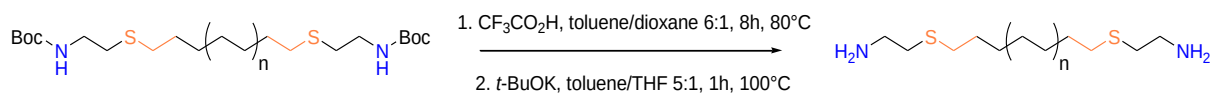
Une solution de 0,2 g de vin-PE-vin dans 8 mL de toluène contenant 10 équivalents de boc-cystéamine et 0,5 équivalents d'AIBN est dégazée sous argon et chauffée à 90°C. Après 4 h de réaction. Le ballon est ensuite refroidit à température ambiante. Le PE est précipité avec du méthanol, filtré, lavé avec du méthanol puis séché sous vide une nuit à 80°C.

D'après l'intégration ^1H RMN, on obtient 84,9% de bocNH-PE-NHboc et 11,8% de bocNH-PE- CH_3 .



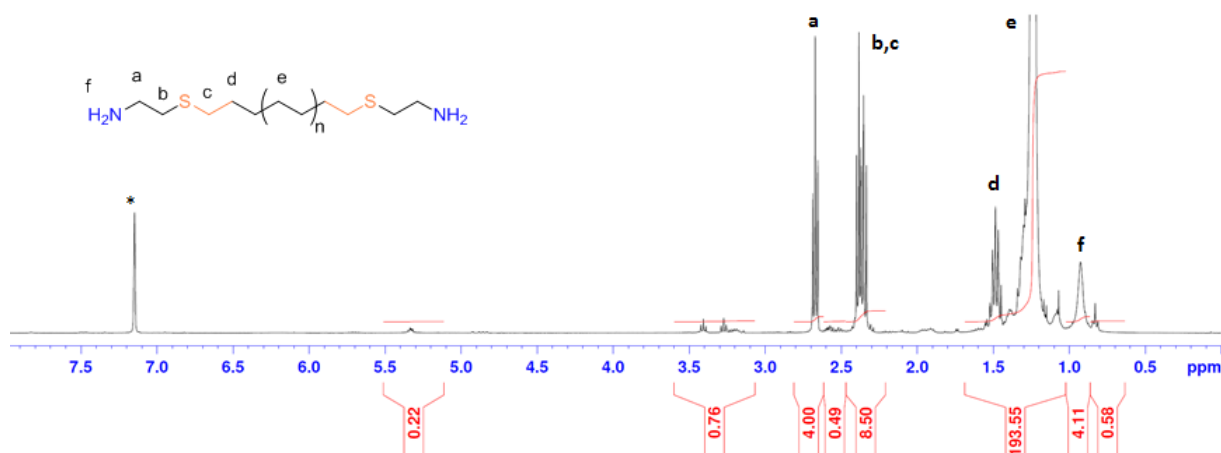
^1H RMN de bocNH-PE₁₂₀₀-NHboc (TCE/ C_6D_6 363 K).

Synthèse de H_2N -PE- NH_2

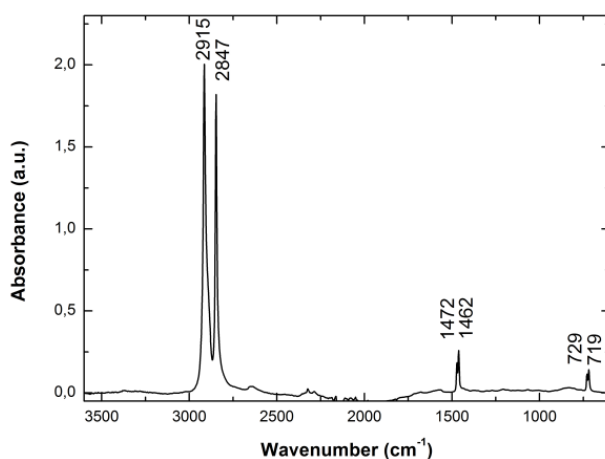


Dans un bicol de 1 L, 9,3 g (3,655 mmol) de bocNH-PE-NHboc sont ajoutés à 750 mL de toluène. Après avoir dégazé le milieu sous argon, le ballon est chauffé à 100°C puis 65 mL de dioxane sec et 56 mL (730,9 mmol) d'acide trifluoroacétique sont ajoutés. Le milieu réactionnel est chauffé à 80°C pendant 8 heures avec un léger flux d'argon. Après refroidissement à température ambiante, le PE est précipité avec du méthanol, filtré, lavé avec du méthanol puis séché sous vide une nuit à 80°C.

Puis le PE récupéré précédemment est mis dans un bicol de 1L avec 700 mL de toluène et 20 équivalents de *t*-BuOK (1M dans le THF). Après avoir dégazé à l'argon, la réaction est réalisée à 95°C pendant 1 heure. Après refroidissement à température ambiante, le PE est précipité avec du méthanol, filtré, lavé avec du méthanol puis séché sous vide une nuit à 80°C. D'après l'intégration ^1H RMN, il y a 84,9% de H_2N -PE- NH_2 et 11,8% de H_2N -PE- CH_3 .

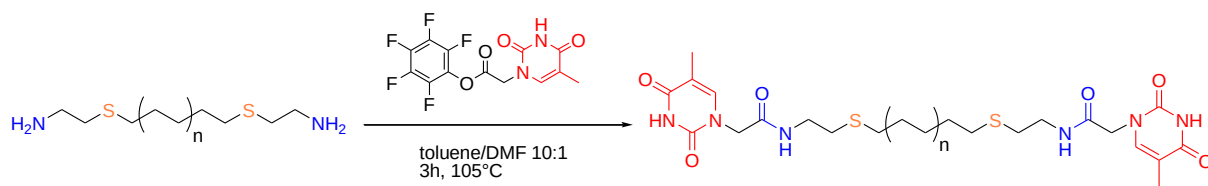


^1H RMN de H_2N -PE₁₂₀₀- NH_2 (TCE/ C_6D_6 363 K).

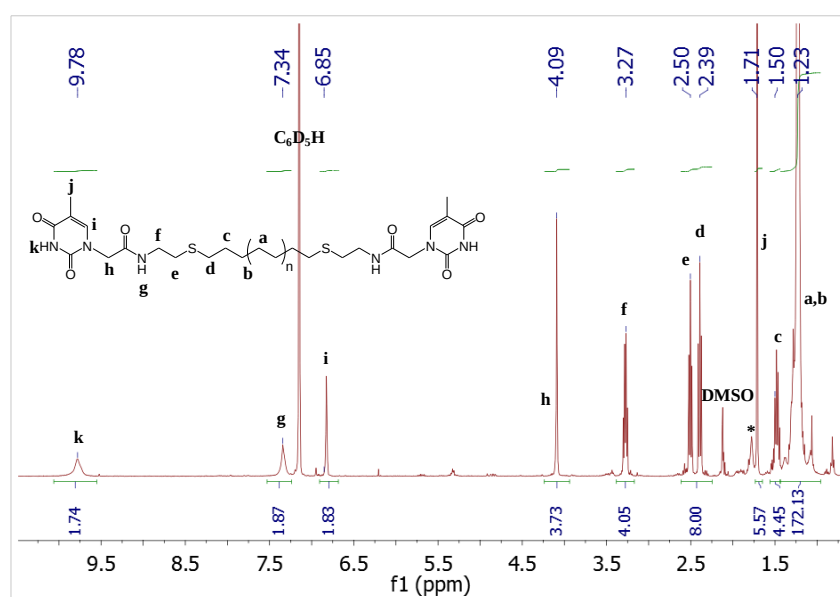


IR ATR de H_2N -PE₁₂₀₀- NH_2 à 20°C.

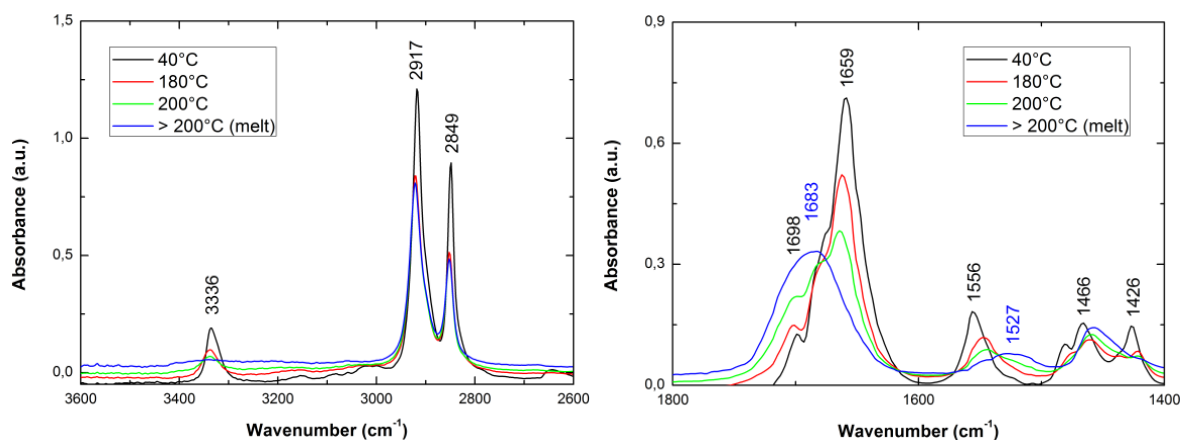
Synthèse de Thy-PE-Thy



Dans un bicol de 500 mL, 4,0 g (1,70 mmol) de $\text{H}_2\text{N-PE-NH}_2$ sont dissous dans du toluène à 105°C sous argon. Une solution de 1,19 g (3,40 mmol) de Thy-PFP dans 20 mL de DMF sec sont ajoutés. Le milieu réactionnel est mis sous agitation 3h à 105°C sous argon. Après refroidissement à température ambiante, le PE est précipité avec du méthanol, filtré, lavé avec du méthanol puis séché sous vide une nuit à 80°C. D'après l'intégration en ^1H RMN, il y a 84,9% de Thy-PE-Thy et 11,8% de Thy-PE- CH_3 .



^1H RMN de Thy-PE₁₂₀₀-Thy (TCE/ C_6D_6 363 K).

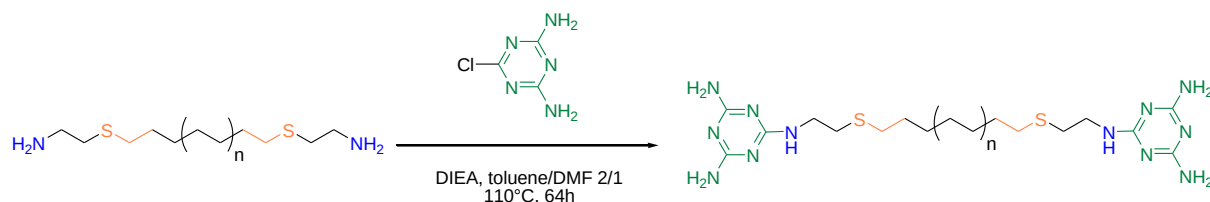


IR-ATR de Thy-PE₁₂₀₀-Thy à différentes températures.

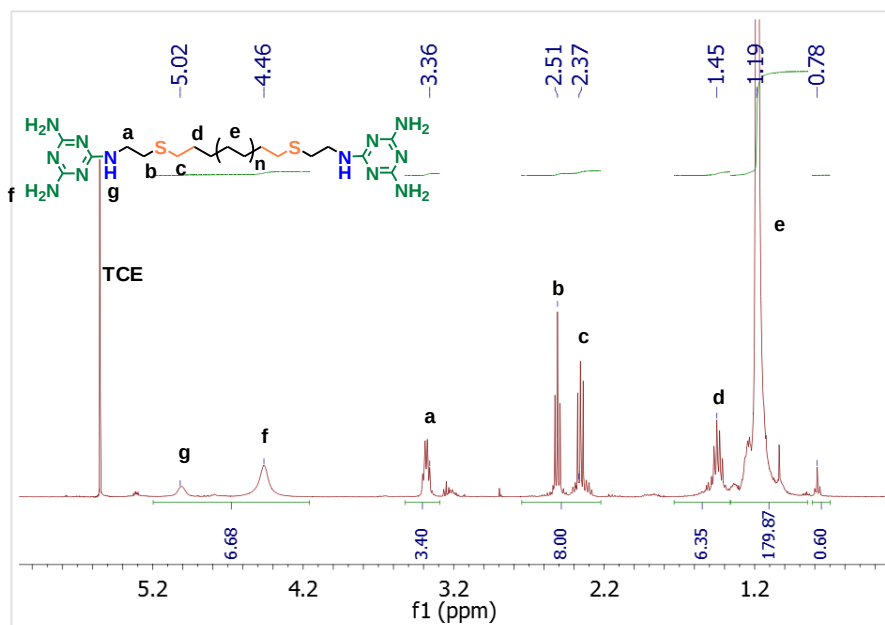
- 3336 cm^{-1} : bande d'élongation NH amide.

- 1698 cm^{-1} : vibration d'élongation C=O dans le plan de la thymine.
- 1659 cm^{-1} : vibration d'élongation C=O amide.
- 1556 cm^{-1} : bande amide II.

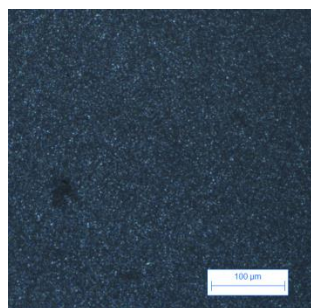
Synthèse de DAT-PE-DAT



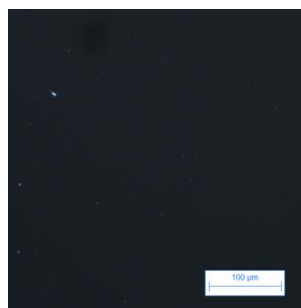
Dans un bicol de 1 L, 3,9 g (1,66 mmol) de $\text{H}_2\text{N}-\text{PE}-\text{NH}_2$, 0,96 g (6,63 mmol) de 2-chloro-4,6-diamino-1,3,5-triazine sont dissous dans 310 mL de toluène sec et 160 mL de DMF sec. Le ballon est dégazé sous argon et chauffé à 110°C. 4,28 g (33,15 mmol) de N,N-diisopropylethylamine sont ajoutés et la réaction est laissée 64 h à 110°C avec un léger flux d'argon. Après refroidissement à température ambiante, le PE est précipité avec du méthanol, et filtré. Le solide récupéré est ajouté dans 250 mL de toluène et la suspension est chauffée à 90°C puis filtrée à cette température. Le filtrat est refroidi, dilué avec du méthanol (3 x 100 mL), filtré puis séché sous vide une nuit à 80°C. D'après l'intégration en ^1H RMN, il y a 84,9% de DAT-PE-DAT et 11,8% de DAT-PE- CH_3 .



^1H RMN de DAT-PE₁₂₀₀-DAT (TCE/ C_6D_6 363 K).

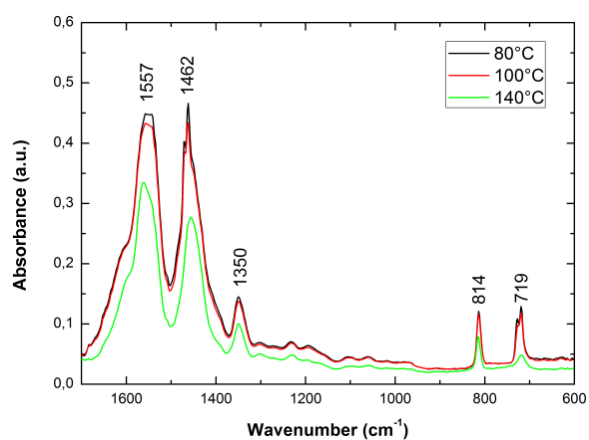
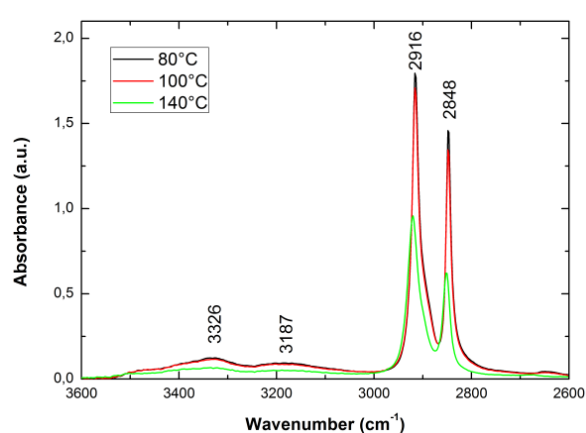


110°C



135°C

Images en microscopie optique polarisée de DAT-PE₁₂₀₀-DAT à différentes températures obtenues lors du refroidissement de l'échantillon depuis 200°C à 10°C/min (échelle 100 μm).



IR-ATR de DAT-PE₁₂₀₀-DAT à différentes températures.

- 3326 et 3187 cm^{-1} : vibrations NH et NH_2 du DAT.
- 1557 cm^{-1} : vibrations d'élongation *quadrant* du cycle triazine.
- 1350 cm^{-1} : vibration de déformation C-N aromatique.
- 814 cm^{-1} : vibrations d'élongation *sextant* hors du plan du cycle triazine.

Annexe 3 : Calcul du taux de cristallinité du PE

Il est possible de calculer le taux de cristallinité du polyéthylène en prenant en compte l'enthalpie de fusion du PE 100% cristallin $\Delta H_m^{100\%}$ et avec la fraction massique en PE φ dans l'échantillon :

$$\chi_c = \frac{\Delta H_m}{\varphi \cdot \Delta H_m^{100\%}}$$

Enfin, l'enthalpie de fusion d'un PE 100% cristallin dépend de la température de fusion du PE avec la formule suivante :¹

$$\Delta H_m^{100\%} = 93.22 + 4.249 \cdot 10^{-3} \cdot T_m^2 - 7.413 \cdot 10^{-6} \cdot T_m^3$$

D'après Broadhurst, la température de fusion d'un PE ayant x d'unités méthylène CH₂-CH₂ par chaîne est défini par la formule suivante :²

$$T_m(x) = 414.3 \frac{x - 1.5}{x + 5.0}$$

Annexe 4 : Modélisation du trou de corrélation

La théorie de micro-séparation de phase de copolymères à bloc explique l'origine du trou de corrélation.³

-Cette théorie prédit qu'il y a un maximum pour la fonction de corrélation $S(q)$ qui est proportionnelle à l'intensité $I(q)$.

-La visibilité du trou de corrélation dépend de la différence de densité électronique entre les 2 blocs : plus elle est importante, plus le pic est important.

$$S(q) = \frac{1}{F(x) - 2\chi N}$$

Avec χ le paramètre d'interaction de Flory entre les blocs A et B et N le nombre d'unité monomère total du copolymère ($N = N_A + N_B$).

avec :

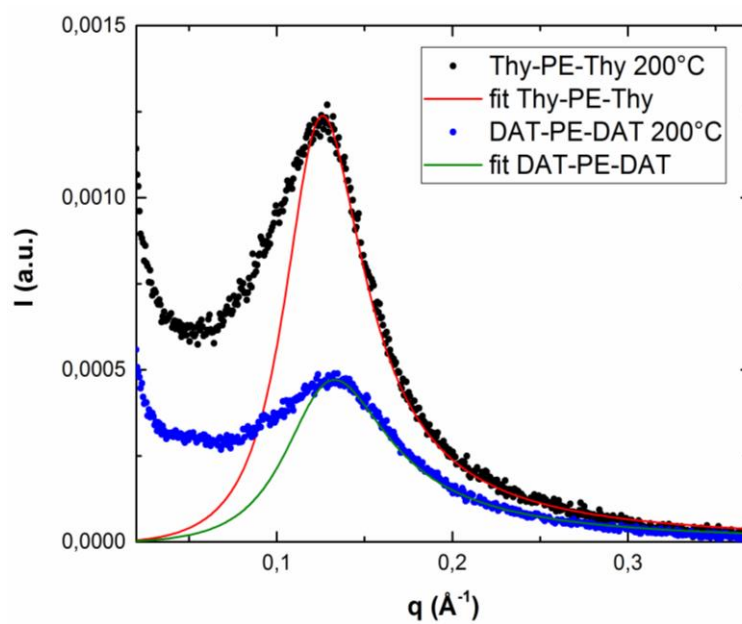
$$F(x) = \frac{g(1, x)}{g(f, x)g(1 - f, x) - \frac{1}{4} [g(1, x) - g(f, x) - g(1 - f, x)]^2}$$

et :

$$g(f, x) = 2 \frac{fx + e^{-fx} - 1}{x^2}$$

$$x = q^2 R_g^2$$

R_g étant le rayon de giration correspondant à une chaîne de N monomères et f la fraction en bloc A ($f = N_A/N$).



Modélisation du trou de corrélation de Thy-PE₁₂₀₀-Thy et DAT-PE₁₂₀₀-DAT à 200°C ($f_{\text{Thy/DAT}} = 0,045$, $N = 43$) Paramètres ajustés : $R_g = 21,6 \text{ \AA}$ et $\chi_{\text{PE/Thy}} = 7,2$ pour Thy-PE₁₂₀₀-Thy et $R_g = 20,5 \text{ \AA}$ et $\chi_{\text{PE/DAT}} = 7,1$ pour DAT-PE₁₂₀₀-DAT.

Annexe 5 : Modélisation du signal SAXS d'une structure lamellaire

$P(q)$ est le facteur de forme moyen résultant de cristaux lamellaires isolés avec comme hypothèse une distribution gaussienne de l'épaisseur des lamelles cristallines centrées sur l_c et avec σ_c comme écart type :⁴

$$P(q) = \frac{\int_0^{+\infty} p_c^2(q) \cdot h_c(z) dz}{\int_0^{+\infty} h_c(z) dz}$$

avec $h_c(z)$ la distribution gaussienne des épaisseurs :

$$h_c(z) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma_c^2}} e^{-\frac{(z-l_c)^2}{2\sigma_c^2}}$$

et $p_c^2(q)$ le facteur de forme d'une lamelle unique :

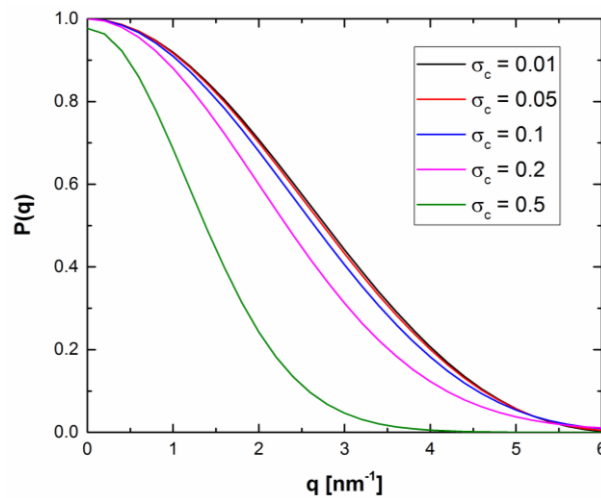
$$p_c^2(q) = \left(\frac{\sin(\frac{qz}{2})}{\frac{qz}{2}} \right)^2 e^{-q^2\sigma_c^2}$$

Le facteur de structure $S(q)$ d'un empilement de lamelles avec une distance interlamellaire suivant une distribution gaussienne centrée sur L et d'écart type σ_D vaut :

$$S(q) = \frac{\sinh\left(\frac{q^2\sigma_D^2}{4}\right)}{\cosh\left(\frac{q^2\sigma_D^2}{4}\right) - \cos(qL)}$$

On en déduit enfin l'intensité diffusée par :

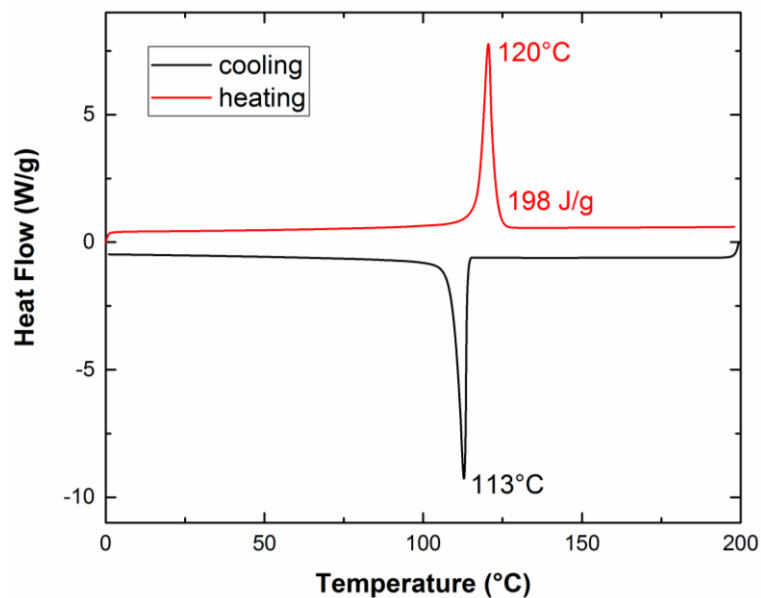
$$I(q) = P(q)S(q)$$



Evolution de $P(q)$ pour différentes valeurs de σ_c avec $l_c = 1$ nm.

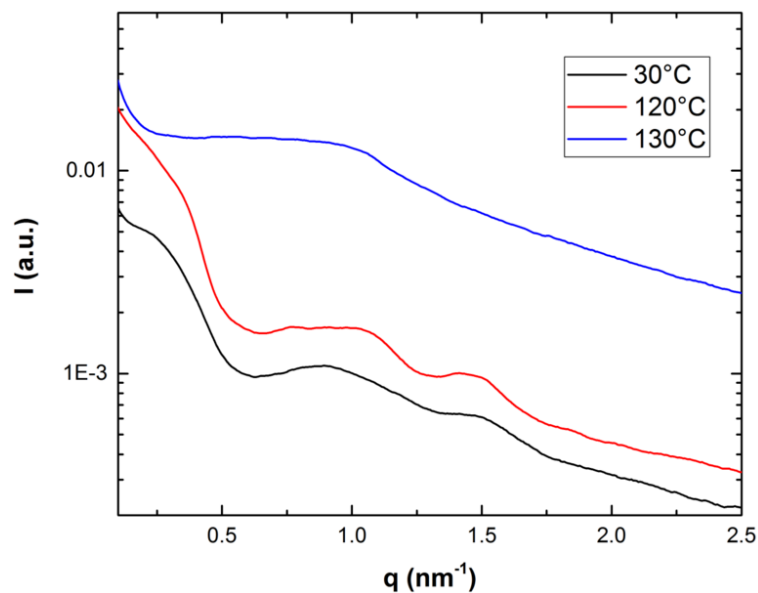
Annexe 6 : Copolymères supramoléculaires PE/PDMS

PE₁₅₀₀-DAT

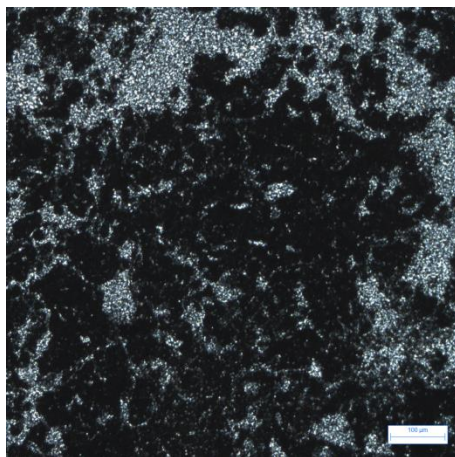


DSC de *PE₁₅₀₀-DAT* à 10°C/min, exo down.

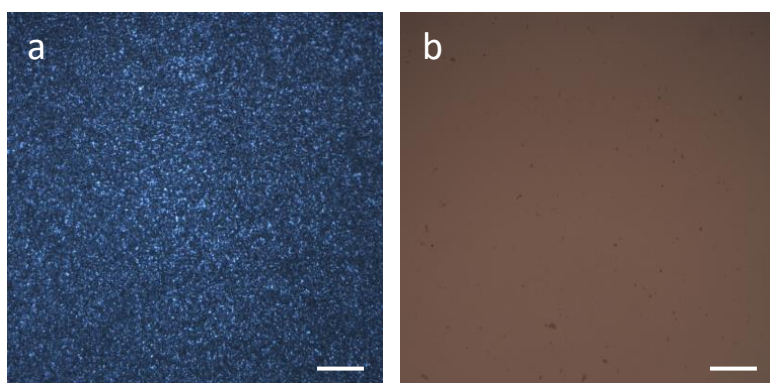
PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₁₃₀-Thy 1/1



SAXS à différentes températures au chauffage.

PE₁₅₀₀-DAT/Thy-PDMS₃₀₄₀-Thy 1/1

Microscopie optique polarisée à 20°C après refroidissement depuis le fondu.

DAT-PE₁₂₀₀-DAT/Thy-PDMS₁₆₆₀-Thy 1/1

Microscopie optique polarisée a) à 20°C après refroidissement depuis le fondu entre polariseurs et b) à 160°C sans polariseurs. Echelle 100 µm.

Annexe 7 : Mesure du flou, de la clarté et de la transmittance

Ces trois propriétés optiques sont mesurées à l'aide d'un *hazemeter*® sur des zones homogènes de 3x3 cm². Le flou et la clarté sont définies dans deux normes ASTM D1003 et ASTM D1746. En considérant un rayon incident, une partie de sa puissance est transmise et l'autre est réfléchie. A cause de la rugosité de la surface, la lumière incidente est diffusée dans toutes les directions. La clarté est définie comme la lumière diffusée sur les petits angles (< 2,5°) alors que le flou est défini comme la lumière diffusée pour les grands angles (> 2,5°).

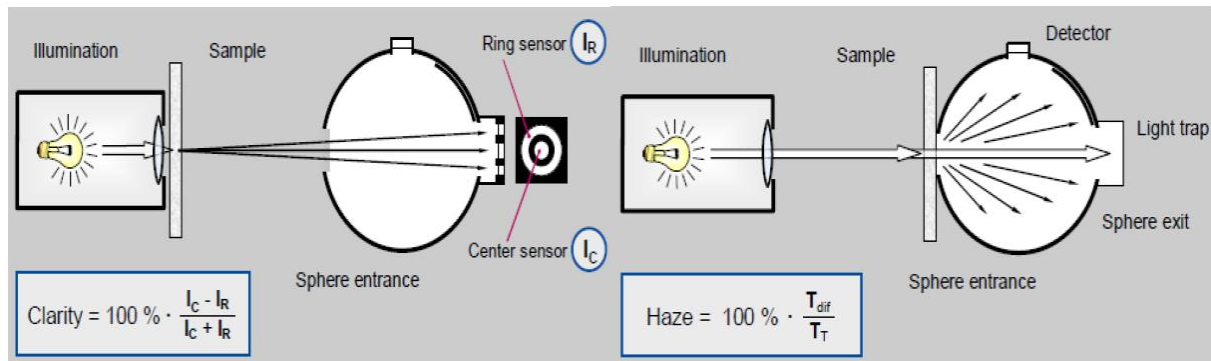


Schéma présentant comment les mesures de flou et de clarté sont déterminées d'après les normes ASTM.

Enfin, la transmittance T correspond au ratio de l'intensité transmise I_t sur l'intensité initiale I_0 :

$$T = \frac{I_t}{I_0}$$

Les propriétés de flou et de clarté dépendent donc de l'état de la surface, et notamment de la rugosité. Malgré ce que tendent à montrer la figure précédente, ces deux données ne sont pas corrélées : un flou important n'implique pas une faible clarté et inversement.

Références

- (1) Decker, C. The Use of UV Irradiation in Polymerization. *Polym. Int.* **1998**, *45*, 133–141.
- (2) Egholm, M.; Buchardt, O.; Nielsen, P. E.; Berg, R. H. Peptide Nucleic Acids (PNA). Oligonucleotide Analogs with an Achiral Peptide Backbone. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114* (5), 1895–1897.
- (3) Wunderlich, B. Crystal Melting. In *Macromolecular Physics*; Academic Press: New York, 1980; Vol. 3, p 44.
- (4) Broadhurst, M. G. Extrapolation of the Orthorhombic N-Paraffin Melting Properties to Very Long Chain Lengths. *J. Chem. Phys.* **1962**, *36* (10), 2578.
- (5) Leibler, L. Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602–1617.
- (6) Sun, Y.-S. Temperature-Resolved SAXS Studies of Morphological Changes in Melt-Crystallized Poly(hexamethylene Terephthalate) and Its Melting upon Heating. *Polymer* **2006**, *47* (23), 8032–8043.

Résumé

Les propriétés des matériaux découlent en partie de leur organisation à l'échelle nano ou microscopique. Dans cette thèse, on montre qu'en contrôlant la chimie aux interfaces, des organisations très régulières peuvent être obtenus spontanément dans divers matériaux polymères.

Dans une première partie, la chimie supramoléculaire a été utilisée pour contrôler l'organisation en masse de polymères greffés à une ou deux de leurs extrémités par la thymine (Thy) ou la 2,6-diamino-1,3,5-triazine (DAT), deux unités supramoléculaires complémentaires s'associant par liaisons hydrogène. Quelque soit la nature de la chaîne polymère (PE, PDMS, PPG), les matériaux présentent des organisations lamellaires nanoscopiques très régulières lorsque l'unité terminale (Thy) et/ou la chaîne (PE) cristallisent. Les contributions respectives à ces organisations de la ségrégation de phase, de la cristallisation, des liaisons supramoléculaires et des interactions secondaires ont été déterminées. Il a été montré que le confinement des chaînes polymères dans les lamelles empêche la formation de chaînes de grandes masses molaires. Cependant, les interactions supramoléculaires Thy/DAT permettent de former des copolymères à blocs supramoléculaires en mélangeant des chaînes incompatibles fonctionnalisées par ces unités.

Dans une seconde partie, nous avons montré que la texturation spontanée de films acrylates photopolymérisés à l'air est gouvernée à l'interface formulation/air par l'équilibre des cinétiques de polymérisation et d'inhibition par l'oxygène. Des morphologies microscopiques très régulières, hexagonales, lamellaires ou *cacahuètes*, sont obtenues en contrôlant différents paramètres expérimentaux et ce pour une large gamme d'épaisseur de film (6 μm – 2 mm). L'auto-texturation confère aux films des propriétés optiques singulières (flou, clarté) qui peuvent être modulées en ajustant les caractéristiques de la morphologie.

Mots Clés

Chimie supramoléculaire, liaisons hydrogène, organisation nanoscopique, copolymères à blocs, photopolymérisation, auto-texturation

Abstract

Materials properties very often derive from their nano or micro-scale organization. In this thesis, we evidence that controlling the chemistry at the interfaces allows obtaining spontaneously very regular organizations in various polymer materials.

In the first part, supramolecular chemistry has been used to control the organization in the bulk of polymer grafted at one or both extremities by thymine (Thy) or 2,6-diamino-1,3,5-triazine (DAT), two self-complementary supramolecular units interacting via hydrogen bonds. Whatever the polymer nature (PE, PDMS, PPG), materials present very regular nanoscale long-range ordered lamellar organizations if the end group crystallize (Thy) and/or the chain crystallize (PE). Respective contributions to these organizations of phase segregation, crystallization, supramolecular interactions and secondary interactions have been determined. It was shown that the confinement of chains in lamellae prevent the formation of high molecular weight chains, resulting in poor mechanical properties. However, Thy/DAT interactions allow creating supramolecular block copolymers by mixing incompatible chains functionalized with these units.

In the second part, we have studied the spontaneous formation of patterns at the film surface of acrylate film during their photopolymerization under air. This phenomenon occurs if there is a balance at the film surface between the polymerization and the oxygen inhibition rates. Very regular microscale patterns (hexagons, lamellae, *peanuts*) have been generated by controlling some experimental parameters (UV intensity, initiator concentration) for a wide range of film thicknesses (6 μm – 2 mm). Self-patterning gives interesting optical properties to the films (haze, clarity) which can be modulated by adjusting the patterns wavelength and amplitude.

Keywords

Supramolecular chemistry, hydrogen bonds, nanoscale organization, block copolymers, photopolymerization, self-patterning