



# Étude de la chimie d'échange des phénoxytriazines et application à la conception de polymères fonctionnels

Clément Desvaux

## ► To cite this version:

Clément Desvaux. Étude de la chimie d'échange des phénoxytriazines et application à la conception de polymères fonctionnels. Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2024. Français. ⟨NNT : 2024UP-SLS014⟩. ⟨tel-04860622⟩

**HAL Id: tel-04860622**

**<https://pastel.hal.science/tel-04860622v1>**

Submitted on 1 Jan 2025

**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 PSL**

Préparée à L'École Supérieure de Physique et Chimie  
Industrielles de la ville de Paris (ESPCI Paris – PSL)

**Étude de la chimie d'échange des phénoxytriazines et  
application à la conception de polymères fonctionnels**

Soutenue par

**Clément DESVAUX**

Le 26 mars 2024

Ecole doctorale n° 397

**Physique et chimie des  
matériaux**

Spécialité

**Chimie des matériaux**

**UMR 7167 – C3M**

**Composition du jury :**

Yohann GUILLANEUF  
Chargé de recherche CNRS  
ICR, Université d'Aix-Marseille

*Président du Jury*

Stéphane CARLOTTI  
Professeur  
LCPO, Université de Bordeaux

*Rapporteur*

Éric DROCKENMULLER  
Professeur  
Université Claude Bernard Lyon 1

*Rapporteur*

Amandine GUERINOT  
Maître de conférence  
C3M, ESPCI Paris - PSL

*Examinatrice*

Renaud NICOLAÏ  
Professeur  
C3M, ESPCI Paris - PSL

*Directeur de thèse*

Nathan VAN ZEE  
Chargé de recherche CNRS  
C3M, ESPCI Paris - PSL

*Co-encadrant de thèse*

# Remerciements

---

J'aimerais en premier lieu remercier mes directeurs de thèse qui ont permis que celle-ci aboutisse. Je te remercie Renaud pour les échanges scientifiques, ta bienveillance, ta patience et ton investissement dans le projet. Merci de m'avoir aidé à rester le plus concentré possible sur les objectifs fixés. Nathan, je te remercie pour les échanges que nous avons eus, et les nombreuses idées, exploitées ou non qui ont permis d'avancer dans ce projet et d'explorer de nouvelles perspectives.

Je voudrais remercier l'ensemble du jury pour la lecture attentive de ma thèse et la discussion riche que cela a donné. Plus spécifiquement, je remercie Pr. Carlotti et Pr. Drockenmuller pour leur rapport de thèse qui m'a permis de me préparer au mieux pour la soutenance et Amandine Guérinot pour les questions plus pointues de chimie organique. Enfin j'aimerais remercier Yohann Guillaneuf et Jean-Jacques Flat pour les différents échanges durant la thèse et leur accueil à Marseille et Serquigny.

Je tenais à remercier les membres de mon comité de suivi de thèse qui s'est malheureusement rétréci à la suite du décès du Pr. Hélène Montes. Merci à Christophe Meyer et Thomas le Saux pour vos retours durant ces 3 CSTs.

Je voulais remercier l'ensemble de l'équipe admin/technique et particulièrement Thomas Aubineau avec qui nous avons beaucoup travaillé sur les échanges en RMN, la DOSY. Bien que l'ensemble de tout cela ne figure pas dans ma thèse cela m'a permis d'affiner très concrètement la direction de recherche. Merci pour ton temps, ta réactivité. Gaëlle, Isabelle, Mickael, Aroul pour l'ensemble de votre travail qui nous permet aussi de réaliser notre thèse.

Je tenais à remercier le Pr. Michel Cloître, directeur du laboratoire durant la quasi-intégralité de ma thèse pour l'accueil bienveillant ainsi que les idées et suggestions concernant l'analyse rhéologique de

mes matériaux. J'aimerais du même coup remercier les autres enseignants-chercheurs et chercheurs avec qui j'ai eu la possibilité de travailler.

Je voulais remercier l'ensemble des doctorants et post-doctorants, qui étaient là lorsque je suis arrivé, qui sont là quand je pars. Quel plaisir d'avoir passé ces années avec vous. Une génération est passée mais la cohésion du labo reste. Je suis énormément redevable de votre bienveillance, de votre écoute au moment plus difficile, de l'énergie, de la joie que vous avez tous qui ont fait que j'ai pu finir ma thèse dans les meilleures conditions. Plus particulièrement j'aimerais remercier Georges Formon pour l'aide en tout point de vue, ta rigueur, ta créativité. Je ne doute pas que tu feras un excellent chercheur. Thomas Vialon pour l'ensemble de l'aide au laboratoire et en dehors, pour l'écoute, ton temps passé à répondre à l'ensemble de mes questions sur les triazines, pour ta générosité, ta force de caractère. Bonne continuation pour ton futur de pilote. Violette, du fond du cœur, merci pour tout, ta générosité, ton humour, ta détermination. C'est grâce aussi à ces séances à la bibliothèque que cette thèse s'est écrite. Merci pour le soutien, particulièrement sur les derniers mois d'écriture. Aies plus confiance en toi et tu réaliseras de grandes choses. Jonathan, merci pour la bonne humeur, ton intelligence sociale, ta capacité à comprendre les autres, les écouter, les remettre dans le droit chemin. Merci pour tous ces fous rires dans ce fameux labo D419. Diego, je te souhaite le meilleur dans ta carrière. Tu es un très bon scientifique. J'espère que tu arriveras à trouver ton équilibre entre la recherche et ta vie à côté. Merci pour l'ensemble des réponses aux questions que j'ai eu et ta disponibilité constante. Estelle, tu as été là au moment le plus dur. Un soutien, une épaule. Merci de m'avoir autant soutenu alors que je me voyais abandonner. J'espère que trouveras un équilibre dans ta vie. J'espère qu'on continuera à prendre des nouvelles l'un de l'autre. Arnaud, celui qui reste lorsque les lumières s'éteignent. Merci pour l'ensemble des discussions qu'on a eu, scientifique, pas scientifique, les découvertes (techno, théâtre). Merci pour ta bienveillance et ton écoute. Tu m'as permis de mieux regarder le monde autour de moi. Tu as entrouvert des portes derrière lesquelles j'ai vu la possibilité d'un avenir meilleur. Tu feras sans aucun doute un chercheur talentueux.

Merci à tous les autres désormais docteurs du labo : Alexis, Alexi, Arnaud, Henrique, Jakob, Imed, Bruno, Larissa, Alvaro, Sélène, Phung-Anh, Arnaud, Maxime, Mailie et à tous les prochains : Andréa, Pierre, Briec, Chiara, Abygail, Huidi, Iannis, Louanne, Salomé, Gonzalo, Matteo. Je ne doute pas un instant de vos qualités et de la réussite de votre thèse.

Je voudrais remercier mes deux stagiaires arrivés à deux moments différents. Tout d'abord Nathan, j'espère que tu t'éclates maintenant, merci d'avoir été là à un moment pas évident, d'avoir été aussi pro-actif, d'avoir été autant investi. Un plaisir de t'avoir fait découvrir ce monde de la recherche académique. Lucas, je suis ravi que tu aies continué en recherche. Je te souhaite le meilleur pour ta thèse. Je ne doute pas qu'elle sera excellente. Merci aussi pour l'ensemble des discussions que nous

avons eu. Tu as contribué pour une bonne part à mon éveil au monde autour de moi, et à la possibilité de le changer.

Merci à l'ensemble des personnes que j'ai pu rencontrer à l'ESPCI avec qui j'ai pu échanger notamment lors des journées de l'ED que j'ai eu le plaisir d'organiser 2 fois.

Les relations en dehors de la thèse ça compte. Les amis qui étaient là avant, ceux qui sont arrivés en cours de route, les gens avec qui on part en voyage à l'autre bout du monde, vous ouvrez des possibles et m'aidez constamment à trouver ma place dans ce monde.

J'aimerais aussi remercier Gaëlle avec qui j'ai eu le plaisir de partager ma vie durant une bonne partie de ma thèse. Tu es une personne incroyable, forte de convictions. Je te suis extrêmement reconnaissant d'avoir été là même au moment où ça allait plus mal. Ton engagement, ta force m'impressionne. Continue à défendre ce en quoi tu crois.

J'aimerais remercier mes amis de longue date. Ceux qui viennent de prépa, qui ont tous à leur manière contribué positivement à cette thèse. Vous me supportez depuis déjà tant d'années. Many more to come. Merci de m'avoir soutenu au long de ces 3 ans. La force de notre amitié me rend chaque jour heureux. Une pensée à Thibault qui aurait été fier des relations que nous avons maintenues. Vincent, Alexis, Quentin, trio gagnant, c'est chaque fois un plaisir de passer du temps avec vous. Vous êtes d'incroyables amis.

Il reste mes amis de Pacé, Alexandre, Thibaut, Antoine, Martin, Mathieu, 15 ans qu'on se connaît par cœur, qu'on a grandi, évolué ensemble. Pas besoin de se voir forcément souvent mais lorsque c'est le cas tout redevient facile. Merci pour le soutien, de m'aider à ne pas tomber ou à me relever, de supporter mes avis sur tout. On a construit quelque chose de fort et d'unique. Je serais toujours éternellement reconnaissant de vous avoir comme amis.

Enfin j'aimerais remercier ma famille au sens large, vous qui me connaissez depuis tout petit et m'avez vu grandir, et cela est aussi grâce à vous. Merci.

Coline, tu feras une grande chirurgienne. Tu es généreuse, pleine d'attention, à l'écoute. Tu t'affirmes de plus en plus. Il te reste à avoir un équilibre de vie que je sais tu trouveras un jour. Merci pour tout.

Papa, Maman, je vous aime. Nos relations n'ont pas toujours été évidentes. Nos avis divergent parfois. Sachez que je vous remercie du fond du cœur de l'éducation que vous nous avez donnée, du temps que vous avez investi dans nos activités extra-scolaires, de l'aide durant les études, du soutien sans faille à tout moment. Soyez fiers. Il est temps pour moi de prendre mon envol. Sachez que je n'oublie rien de ce que vous nous avez transmis et que je suis toujours heureux de revenir à la maison.



# Table des Matières Générale

|                                                                                              |            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>                                                           | <b>7</b>   |
| <br><b>CHAPITRE 1. STRATÉGIES DE DESIGN MACROMOLÉCULAIRE À L'AIDE DE LA CHIMIE COVALENTE</b> |            |
| <b>DYNAMIQUE OU DU GROUPE TRIAZINE .....</b>                                                 | <b>11</b>  |
| 1.1 LA CHIMIE COVALENTE DYNAMIQUE .....                                                      | 15         |
| 1.2 PLASTIQUES ET CHIMIE DURABLE.....                                                        | 17         |
| 1.3 LES TRIAZINES DANS LES POLYMERES.....                                                    | 35         |
| 1.4 VERS DES MATERIAUX A BASE DE PHENOL BIOSOURCE.....                                       | 48         |
| 1.5 CONCLUSION.....                                                                          | 54         |
| 1.6 REFERENCES.....                                                                          | 55         |
| <br><b>CHAPITRE 2. SYNTHESIS OF A LIBRARY OF PHENOXYTRIAZINE DERIVATIVE.....</b>             |            |
| 2.1 INTRODUCTION.....                                                                        | 71         |
| 2.2 MATERIALS AND METHODS.....                                                               | 72         |
| 2.3 SYNTHESIS OF PHENOXYTRIAZINES AND PRECURSORS.....                                        | 74         |
| 2.4 RESULTS AND DISCUSSION .....                                                             | 102        |
| 2.5 CONCLUSION.....                                                                          | 116        |
| 2.6 BIBLIOGRAPHY .....                                                                       | 118        |
| <br><b>CHAPITRE 3.STUDY OF THE KINETICS OF PHENOXYTRIAZINE DEGENERATE EXCHANGE.....</b>      |            |
| 3.1 INTRODUCTION.....                                                                        | 125        |
| 3.2 MATERIALS AND METHODS.....                                                               | 126        |
| 3.3 DISCUSSION .....                                                                         | 130        |
| 3.4 CONCLUSION.....                                                                          | 144        |
| 3.5 BIBLIOGRAPHY.....                                                                        | 145        |
| 3.6 SUPPLEMENTARY INFORMATION .....                                                          | 149        |
| <br><b>CHAPITRE 4. RÉTICULATION DU POLY(STYRÈNE-CO-HYDROXYSTYRÈNE) PAR LA CHIMIE DES</b>     |            |
| <b>TRIAZINES .....</b>                                                                       | <b>175</b> |
| 4.1 INTRODUCTION.....                                                                        | 179        |
| 4.2 MATERIELS ET METHODES .....                                                              | 180        |
| 4.3 RESULTATS ET DISCUSSION.....                                                             | 183        |
| 4.4 CONCLUSION.....                                                                          | 203        |
| 4.5 REFERENCES.....                                                                          | 205        |
| 4.6 ANNEXES .....                                                                            | 206        |
| <br><b>CHAPITRE 5. FONCTIONNALISATION D'UN POLYAMIDE 11 DE FAIBLE MASSE MOLAIRE PAR DES</b>  |            |
| <b>TRIAZINES .....</b>                                                                       | <b>207</b> |
| 5.1 INTRODUCTION.....                                                                        | 211        |
| 5.2 GENERALITES SUR LE PA11.....                                                             | 211        |
| 5.3 MATERIELS ET METHODES .....                                                              | 217        |
| 5.4 RESULTATS ET DISCUSSION.....                                                             | 229        |
| 5.5 CONCLUSION.....                                                                          | 252        |
| 5.6 RÉFÉRENCES.....                                                                          | 254        |

|     |                                  |            |
|-----|----------------------------------|------------|
| 5.7 | ANNEXES .....                    | 257        |
|     | <b>CONCLUSION GÉNÉRALE .....</b> | <b>263</b> |

# Introduction générale

---

La chimie covalente dynamique constitue une avancée importante des dernières décennies dans le domaine des polymères. À la base des procédés de polymérisation radicalaire contrôlée, elle a aussi été appliquée à la réticulation dynamique de polymères. Ces réseaux polymères sont réticulés chimiquement. Ils se comportent comme des solides élastiques aux températures d'utilisation mais peuvent s'écouler et donc être remis en forme à haute température. Ceci permet d'envisager le recyclage mécanique de polymères réticulés, qui, avec la prise de conscience de la pollution plastique et de l'épuisement des ressources fossiles est devenu un enjeu majeur de notre siècle. Ces réseaux covalents adaptables sont prometteurs et leur synthèse s'est largement développée depuis une vingtaine d'année. De nombreuses voies ont été étudiées pour moduler la réactivité des liaisons covalentes dynamiques. Différentes chimies d'échange ont ainsi été testées, ainsi que différentes méthodes de contrôle de la dynamique d'échange. Il reste cependant à développer des chimies robustes dont la vitesse d'échange peut être modulée de plusieurs ordres de grandeurs sans changer fondamentalement les propriétés d'usage des matériaux. Cette thèse vise ainsi à étudier la modularité d'une nouvelle réaction d'échange dégénérée, la chimie d'échange des phénoxytriazines, en solvant, puis d'utiliser celle-ci pour la réticulation et la fonctionnalisation de polymères.

Le Chapitre 1 consiste en une revue bibliographie des différentes stratégies de design macromoléculaire à l'aide de la chimie covalente dynamique (CCD) ou du groupe triazine. L'apport de la CCD pour la synthèse de réseaux dynamiques est particulièrement souligné. Différentes méthodes de contrôle de la vitesse d'échange dans ces matériaux sont discutées. Une distinction est notamment effectuée entre les approches catalytiques, anchimériques et l'activation électrostatique à proximité de la liaison covalente. Dans un second temps, l'intérêt de la chimie des triazines pour le design macromoléculaire est présenté. La possibilité de contrôler cinétiquement la réactivité du dérivé 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (TCT) permet l'élaboration de stratégies complexes de synthèse et de fonctionnalisation de polymères. Enfin, une ouverture sur l'utilisation de polymères biosourcés, notamment la lignine, est réalisée.

Dans le Chapitre 2, la synthèse d'une librairie de phénoxytriazines est réalisée. Différents substituants sont introduits à partir de la TCT. Les composés sont caractérisés par spectroscopie et chromatographie gazeuse. Particulièrement, la synthèse de phénoxytriazines comportant des groupements mésomères-donneurs est étudiée.

L'étude de la réaction d'échange dégénéré des phénoxytriazine est décrite dans le Chapitre 3. Cette étude a été réalisée par spectroscopie RMN, en solvant, grâce à la librairie de phénoxytriazines synthétisée précédemment. Les études cinétiques réalisées sur les différentes phénoxytriazines ont permis de montrer l'influence des substituants sur la vitesse d'échange. Des activations d'énergies ont été calculées. L'influence du solvant sur la vitesse d'échange a aussi été montrée.

Le Chapitre 4 présente l'étude de la réticulation d'un polymère, le poly(styrène-co-hydroxystyrène) par la chimie des triazines. La synthèse du polymère est réalisée. Différents paramètres sont étudiés pour aboutir à la réticulation du polymère grâce à la réaction d'échange des phénoxytriazines. Les réseaux ont été ensuite étudiés par DMA.

Dans le Chapitre 5, une méthode de fonctionnalisation d'un polyamide 11 de faible masse molaire est décrite. Cette méthode repose également sur l'utilisation de la chimie des triazines. Plus particulièrement, des alcoxytriazines ont été utilisées pour obtenir un polyamide fonctionnalisé par des triazines à ses deux extrémités. Une méthode de caractérisation par RMN est développée et l'étude de la viscosité du fondu de polymère est réalisée.

Ces travaux de thèse ont été menés dans le cadre de l'ANR PRCE PARadIsiac (ANR- 19-CE06-0016), conduite en collaboration avec l'institut de chimie radicalaire (ICR) de Marseille et Arkema. Ces travaux ont été réalisés grâce à l'aide plusieurs personnes : Thomas Aubineau (ESPCI-C3M) pour la RMN ainsi que Lucas Dalmaso et Nathan Dumortier (étudiants supervisés lors de leur stage de M1).



Chapitre 1.    Stratégies de design  
macromoléculaire à l'aide de la chimie  
covalente dynamique ou du groupe  
triazine

---



## Table des matières

|            |                                                                           |           |
|------------|---------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1.1</b> | <b>LA CHIMIE COVALENTE DYNAMIQUE .....</b>                                | <b>13</b> |
| <b>1.2</b> | <b>PLASTIQUES ET CHIMIE DURABLE .....</b>                                 | <b>15</b> |
| 1.2.1      | STRATEGIES DE RECYCLAGE .....                                             | 16        |
| 1.2.2      | CANS - RESEAUX COVALENTS ADAPTABLES .....                                 | 18        |
| 1.2.3      | DES CANS AUX VITRIMERES .....                                             | 20        |
| 1.2.3.1    | PROCEDES DE PREPARATION DES VITRIMERES .....                              | 20        |
| 1.2.3.2    | APERÇU DES DIFFERENTES CHIMIES DYNAMIQUES .....                           | 22        |
| 1.2.3.2.1  | CONTROLE CATALYTIQUE DE L'ÉCHANGE .....                                   | 23        |
| 1.2.3.2.2  | PARTICIPATION DES GROUPES VOISINS OU ASSISTANCE ANCHIMERIQUE .....        | 26        |
| 1.2.3.2.3  | ACTIVATION ELECTROSTATIQUE A PROXIMITE DE LA LIAISON COVALENTE .....      | 28        |
| 1.2.4      | CONCLUSION ET PERSPECTIVES SUR LES CANS ET VITRIMERES .....               | 32        |
| <b>1.3</b> | <b>LES TRIAZINES DANS LES POLYMÈRES .....</b>                             | <b>33</b> |
| 1.3.1      | MATERIAUX POLYMERES A BASE DE TRIAZINE .....                              | 35        |
| 1.3.1.1    | LES RESINES POLYCYANURATES .....                                          | 35        |
| 1.3.1.1.1  | RECYCLAGE DES RESEAUX POLYARYLCYANURATES ET FORMATION DE VITRIMERES ..... | 39        |
| 1.3.1.2    | DES RESINES TRIAZINES AMORPHES AUX RESEAUX TRIAZINE CRISTALLINS .....     | 40        |
| 1.3.2      | LA S-TRIAZINE POUR L'INGENIERIE MACROMOLECULAIRE .....                    | 42        |
| 1.3.2.1    | FONCTIONNALISATION DES POLYMERES PAR LA TRIAZINE .....                    | 42        |
| 1.3.2.2    | DENDRIMERES ET POLYMERES A SEQUENCE DETERMINEE A BASE DE TRIAZINE .....   | 44        |
| <b>1.4</b> | <b>VERS DES MATÉRIAUX À BASE DE PHÉNOL BIOSOURCÉ.....</b>                 | <b>46</b> |
| 1.4.1      | UTILISATION DE MATIERES PREMIERES RENOUVELABLES .....                     | 46        |
| 1.4.2      | MATERIAUX A BASE DE LIGNINE .....                                         | 48        |
| 1.4.2.1    | APPLICATIONS DE LA LIGNINE AUX RESINES PHENOLIQUES .....                  | 50        |
| 1.4.2.2    | LA LIGNINE POUR DES VITRIMERES BIOSOURCES .....                           | 50        |
| <b>1.5</b> | <b>CONCLUSION .....</b>                                                   | <b>52</b> |
| <b>1.6</b> | <b>RÉFÉRENCES .....</b>                                                   | <b>53</b> |



## 1.1 La chimie covalente dynamique

Les réactions développées en chimie organique sont traditionnellement sous contrôle cinétique et mènent à la formation de liaisons covalentes irréversibles. Les produits formés ne peuvent revenir à l'état initial. Le ratio des différents produits est fonction de leur vitesse de formation. Cette vitesse dépend de la différence d'énergie libre de Gibbs entre chacun des états de transition et l'état initial.<sup>1</sup>

Dans un second temps, le concept de chimie supramoléculaire s'est développé, notamment sous l'impulsion de Jean-Marie Lehn. La chimie supramoléculaire a pour but de construire des « systèmes complexes fonctionnels unis par des forces intermoléculaires ». <sup>2</sup> Ces molécules et systèmes sont bâtis sur des liaisons non-covalentes dont l'une des caractéristiques fondamentales est la nature réversible. Le développement de cette chimie a été extrêmement important au cours des 50 dernières années et a donné lieu à des avancées remarquables dans des domaines variés comme la biologie,<sup>3</sup> la science des matériaux et de l'information.<sup>4</sup> L'apport de la chimie supramoléculaire à la chimie covalente s'est traduit par le développement de la chimie covalente dynamique (CCD). Celle-ci apparaît comme la possibilité de lier le caractère réversible à la base de la chimie supramoléculaire à la force des liaisons covalentes. Ces deux chimies font parties de ce que l'on nomme la chimie dynamique constitutionnelle<sup>2</sup> et l'ensemble de ces briques élémentaires forment la bibliothèque combinatoire dynamique (Figure 1.1).

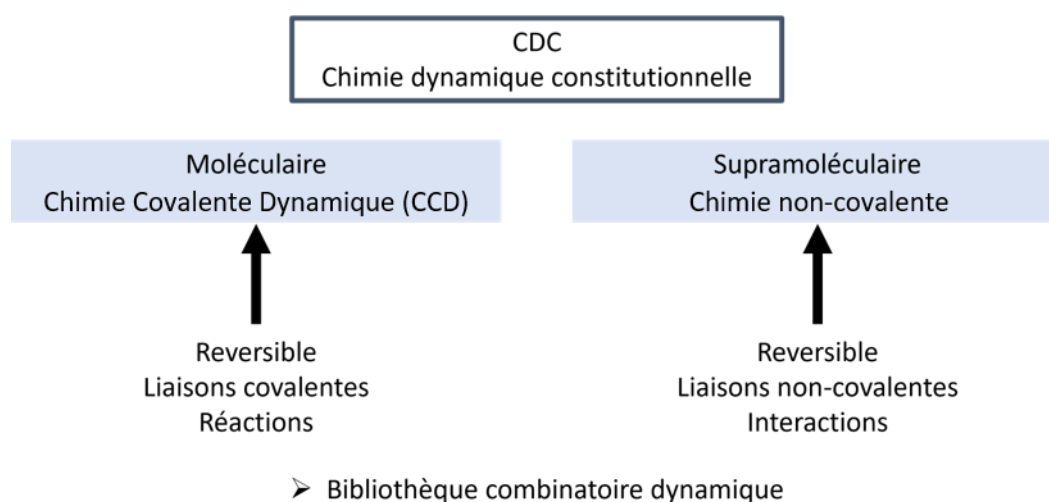


**Figure 1.1.** La chimie dynamique constitutionnelle, tiré de Lehn.<sup>2</sup>

La CCD présente des similitudes avec la chimie supramoléculaire : les réactions sont réversibles et peuvent être sous contrôle thermodynamique. Cependant, elles affichent des différences importantes. Les réactions d'échange dynamique nécessitent dans bien des cas l'utilisation de stimuli pour arriver à

l'équilibre. Ce caractère n'est cependant pas totalement propre à la CCD. On peut notamment citer les polyélectrolytes en masse qui sont un exemple de système hors équilibre et non dynamique à température ambiante. De tels systèmes nécessitent un fort apport d'énergie pour que les interactions ioniques soient réversibles.<sup>5</sup> Ces stimuli externes nécessaires à la réversibilité de la réaction d'échange des chimies covalentes dynamique sont typiquement la température, la lumière ou le pH. Elles nécessitent aussi bien souvent des catalyseurs.

La CCD peut être divisée en deux types de systèmes. Dans le premier cas, les réactifs et les produits sont de natures différentes, comme dans le cas de la réaction de Diels-Alder. La formation préférentielle des produits ou des réactifs est fonction de l'enthalpie libre de réaction  $\Delta_r G$  selon l'Équation 1.1, avec  $\Delta_r H$  l'enthalpie de la réaction,  $T$  la température et  $\Delta_r S$  l'entropie de la réaction. Si  $\Delta_r G$  est négatif, la réaction procède majoritairement vers la formation des produits. A l'inverse, lorsque  $\Delta_r G$  est positif, les réactifs sont les espèces majoritaires.

**Équation 1.1**

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S$$

Dans le second cas, les réactifs et les produits sont de natures similaires. La constante d'équilibre thermodynamique de la réaction est alors égale à 1. La réaction est énergétiquement neutre. La position de l'équilibre thermodynamique est donc indépendante de la température alors que la vitesse d'échange est fonction de la température selon la loi d'Arrhenius (Équation 1.2), avec  $k$  la constante de vitesse de la réaction,  $E_a$  l'énergie d'activation de la réaction,  $R$  la constante des gaz parfaits,  $T$  la température en K et  $A$  le facteur pré-exponentiel.

**Équation 1.2**

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

La CCD a notamment joué un rôle central dans le développement de la polymérisation radicalaire par désactivation réversible.<sup>6</sup> Différents types de polymérisations contrôlées ont ainsi été développées, notamment la NMP (« polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxyde. »),<sup>7</sup> l'ATRP (polymérisation radicalaire par transfert d'atome)<sup>8</sup> ou la RAFT (« polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation »).<sup>9</sup> Ces différentes techniques ont permis la synthèse de (co)polymères de dimensions, topologies et compositions variées et contrôlées via la mise en place d'un équilibre rapide entre chaînes polymères en croissance et chaînes polymères dormantes lors de la (co)polymérisation.<sup>6</sup>

Parmi les nombreuses autres applications de la CCD, on peut citer la conception de matériaux autoréparants. L'autoréparation est définie comme la capacité d'un matériau à se réparer de manière

autonome après un endommagement. L'autoréparation est une propriété recherchée dans de nombreux domaines, comme la robotique,<sup>10</sup> les adhésifs ou l'ingénierie tissulaire.<sup>11</sup>

Dans le cas des matériaux autoréparants, la CCD permet d'améliorer l'adhésion au niveau de l'endommagement, voire de complètement restaurer le matériau. Par exemple, Guo *et al.*<sup>12</sup> ont développé un élastomère auto-réparant à partir de liaisons ester boroniques et de liaisons supramoléculaires  $\text{Zn}^{2+}$ -O. La présence de ces deux types de liaisons permet d'obtenir de bonnes propriétés mécaniques sans sacrifier l'autoréparabilité. Plus généralement, aucune chimie ne permet de répondre à toutes les applications possibles de la CCD. Un des enjeux est donc de développer des chimies covalentes dynamiques présentant des caractéristiques différentes et complémentaires, voire modulables, et potentiellement de les combiner pour répondre à des besoins spécifiques.

Dans le domaine des polymères, la CCD est en premier lieu à la base des techniques de polymérisations radicalaires contrôlées. Dans un second temps, la CCD a été appliqué à la réticulation de polymères. La présence de liaisons covalentes dynamiques a ainsi permis d'envisager le recyclage mécanique ou chimique de polymères réticulés. Dans cette première partie nous nous intéresserons tout d'abord à l'apport de la CCD dans le domaine des matériaux polymères pour l'obtention de réseaux covalents adaptables (CANs), et détaillerons des stratégies de modulation de la vitesse d'échange dans ces matériaux. Ensuite, nous développerons l'utilisation des triazines dans les polymères, comme monomère de base pour la synthèse de réseaux covalents ou pour la fonctionnalisation de polymères. En dernier lieu, des perspectives sur l'utilisation de matériaux à base de phénol biosourcés seront discutées. Bien que ces matériaux n'aient pas été étudiés durant cette thèse, ils constituent un prolongement intéressant de ceux-ci. Enfin, cela nous permettra de conclure sur l'intérêt de l'étude de la chimie des triazines pour la conception de matériaux polymères.

## 1.2 Plastiques et chimie durable

Au cours du XXème siècle, les plastiques se sont progressivement imposés comme une classe de matériaux essentiels, transformant notre quotidien et nos manières de consommer. Leur bas coût et facilité de transformation, ainsi que leurs propriétés variées et ajustables, (légèreté, rigidité ou flexibilité, transparence, isolation thermique, ...) en ont fait des candidats de choix pour des applications dans des domaines aussi divers que les emballages, la construction, l'automobile, le sport et les loisirs, l'énergie ou le domaine médical. En a résulté une croissance exponentielle de la production qui atteint désormais 460 millions de tonnes et pourrait dépasser 1 milliard de tonnes d'ici à 2060.<sup>13</sup> Cette production intense s'accompagne désormais aussi d'inquiétudes concernant leur éco-

toxicité,<sup>14–17</sup> notamment en raison de la mauvaise gestion de leur fin de vie. Ces considérations sur l'impact des produits et procédés chimiques sur l'homme et l'environnement sont désormais au cœur de la recherche en chimie. Elles ont donné lieu à l'établissement des 12 principes de chimie durable formalisés par Anastas et Warner en 1998.<sup>18</sup> Par cet ensemble de directives, il s'agit de réduire l'impact de la chimie et des procédés industriels sur la santé humaine et l'environnement. De nouveaux concepts ont été impulsés comme l'économie d'atomes ou le E-factor,<sup>19</sup> défini comme le ratio de masse de déchet par masse de produits. En chimie organique, cela s'est traduit par le développement de la catalyse, des réactions sans solvants et plus récemment de la mécanochemie.<sup>20</sup> Pour le domaine des plastiques, il est évident que la grande quantité de plastiques utilisés pour les emballages, et donc voués à être jetés, est un problème majeur de notre siècle. Le concept de E-factor peut dès lors être appliqué aux polymères de commodité.<sup>21</sup> S'attacher à le réduire nécessite de porter une attention particulière aux procédés de production, aux quantités de matières produites, ainsi qu'à la fin de vie de ces plastiques. Deux principaux domaines d'amélioration ont donc concentré les efforts de la communauté scientifique : la fin de vie des plastiques et l'utilisation de matières issues de la biomasse.

### 1.2.1 Stratégies de recyclage

La majorité des plastiques produits finissent en décharge, enfouis ou incinérés pour de la valorisation énergétique. Des moyens importants continuent d'être mis en place pour améliorer la collecte, le tri et l'utilisation de matières recyclés dans la production de produits plastiques. Cependant, seulement 10% des plastiques produits proviennent actuellement de matières recyclés en Europe.<sup>22</sup> La valorisation des plastiques en fin de vie prend différentes formes incluant le recyclage mécanique et chimique. Bien que le recyclage mécanique soit le plus développé, il souffre encore de limitations qui réduisent significativement les propriétés des flux de matières recyclés. Cette détérioration des propriétés reflète notamment la dégradation des chaînes de polymères, la présence de nombreux additifs ou contaminants, ou les difficultés de tri des matières plastiques. De nouvelles stratégies de recyclage sont actuellement étudiées. Certaines, comme le recyclage chimique, se développent progressivement.<sup>23</sup> Bien qu'il soit plus coûteux énergétiquement que le recyclage mécanique, il permet dans certains cas de revenir aux monomères de base que l'on peut alors "repolymériser" pour obtenir des plastiques de même valeur que le plastique vierge.<sup>24,25</sup> Cette méthode de recyclage est particulièrement adaptée aux polyesters. D'autres méthodes restent encore à l'état de recherche en laboratoire. On peut citer les nouvelles stratégies de dépolymérisation,<sup>26</sup> qui reposent sur l'utilisation de conditions de pression et de température suffisantes pour pousser l'équilibre de la polymérisation vers la reformation des monomères. Dans le cas de Matyjaszewski et *al.*, la polymérisation radicalaire contrôlée (CRP) est la clé pour permettre la dépolymérisation, car elle

permet de facilement générer facilement et sélectivement les espèces radicalaires indispensables à la dépolymérisation. Étant donné la faible quantité de polymères synthétisés par CRP, d'autres réactions chimiques doivent être développées afin que la dépolymérisation puisse s'appliquer aux polymères de commodité.

Récemment, une nouvelle approche s'est développée, l'upcycling, qui consiste à utiliser les déchets plastiques pour fabriquer de nouveaux produits à forte valeur ajoutée (Figure 1.2). Ceux-ci peuvent être de nouveaux polymères, de nouvelles molécules, comme des additifs ou des monomères complexes, ou bien directement de nouveaux matériaux, comme des compatibilisants de mélanges de polymères. Les stratégies d'upcycling sont encore en développement et sont confrontées à plusieurs défis. En particulier, la disponibilité et la qualité des matériaux est variable selon les lots. Les stratégies d'obtention de monomères ou molécules d'intérêts sont aussi souvent limitées par l'étape de purification. Reisner *et al.* ont par exemple proposé de dépolymériser le polystyrène par une réaction d'oxydation de la liaison C-H en conditions photocatalytiques et ont pu obtenir l'acide benzoïque avec des rendements de 40 %.<sup>27</sup> Enfin, ces stratégies de fonctionnalisation des déchets polymères ou de dégradation en petites molécules se heurtent aux besoins minimes, ou encore peu développés, pour ces nouveaux matériaux et monomères.

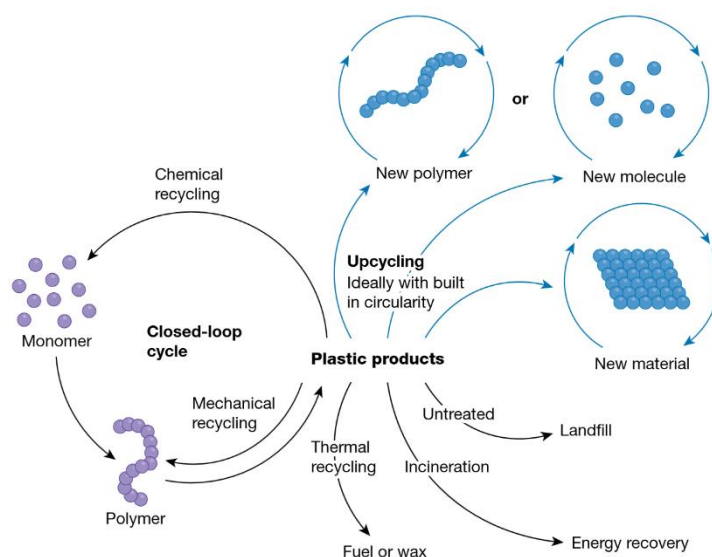


**Figure 1.2.** Les différents scénarios de fins de vie des matières plastiques tiré de Jehanno *et al.*<sup>28</sup>

Les polymères sont souvent classifiés en deux grandes catégories reliées à l'évolution de leurs propriétés viscoélastiques avec la température. Les thermoplastiques s'écoulent au-dessus de leur  $T_g$  (température de transition vitreuse) pour les polymères amorphes, ou  $T_f$  (température de fusion) pour les polymères semi-cristallins. Au contraire, les thermodurcissables, dont les élastomères, possèdent des liaisons covalentes entre les chaînes de polymères et ne s'écoulent donc pas lorsqu'ils sont

chauffés au-dessus de leur  $T_g$  ou  $T_f$  pour les polymères semi-cristallins. Alors que les thermoplastiques peuvent être remis en forme plusieurs fois, permettant un recyclage mécanique, la forme définitive des thermodurcissables est celle qui leur a été donnée lors de l'étape de réticulation. Cependant, les thermoplastiques ont des résistances aux solvants et au fluage plus faibles. L'absence de liens entre les chaînes permet la déformation plastique de ceux-ci. À l'inverse, les thermodurcissables sont par définition insolubles à chaud dans un bon solvant et leur réponse aux déformations est majoritairement élastique et fonction du nombre de points de réticulation. Cette tenue au fluage est importante dans de nombreuses applications. On peut penser aux pneus qui sont obtenus par vulcanisation de polydiènes, tels le polyisoprène ou le polybutadiène.<sup>29</sup> Cette durabilité mécanique est le résultat de la réticulation du matériau par des liaisons covalentes irréversibles. Dans le cas où une réticulation covalente dynamique est utilisée, le matériau acquiert des propriétés très différentes. Sous l'effet d'un stimulus, les réactions d'échanges se produisent. Le matériau peut alors s'écouler à haute température sous l'effet de la réorganisation topologique de son réseau. Ces matériaux dénommés CANS visent ainsi à combiner les propriétés mécaniques et la résistance chimique des thermodurcissables avec l'aptitude à la (re)mise en forme des thermoplastiques.

### 1.2.2 CANS - réseaux covalents adaptables

Les premiers CANS reposaient sur des liaisons covalentes réversibles telles que celles que l'on trouve dans les cycloadduits de Diels-Alder.<sup>30</sup> À basse température, le réseau est réticulé mais à haute température, l'équilibre est déplacé vers l'état dissocié. Au-dessus d'une température critique de dissociation, on observe une chute importante de la viscosité due à la perte de connectivité du matériau (Figure 1.3-A-B). Ces CANS sont dits dissociatifs du fait de l'échange dissociatif permettant la reconfiguration topologique du matériau. En complément de ces réseaux basés sur un échange dissociatif, des réseaux basés sur un échange associatif dégénéré ont été développés. Ceci permet la reconfiguration topologique du matériau sans diminution de la connectivité (Figure 1.3). Ils ont tout d'abord été introduits par Bowman et *col.*,<sup>31</sup> puis Matyjaszewski et *col.*<sup>32</sup> À la suite de ces travaux, Leibler et *col.* ont également préparé des CANS reposant sur un échange associatif dégénéré, et ont proposé le terme « vitrimères » pour cette catégorie de CANS.<sup>33</sup> Dans cette étude, ils ont montré la recyclabilité d'une résine époxy par l'introduction d'un catalyseur au zinc qui permet l'activation de la réaction de transestérification entre un alcool et un ester. À basse température, la réaction d'échange est très lente, le matériau ne s'écoule pas et se comporte comme un thermodurcissable. Cependant, à haute température les réactions d'échange permettent le réarrangement topologique du réseau et le matériau peut alors s'écouler. Dans le cas de cet échange dégénéré, la constante d'équilibre de la

réaction est toujours égale à 1 étant donné que les espèces chimiques sont similaires avant et après l'échange.

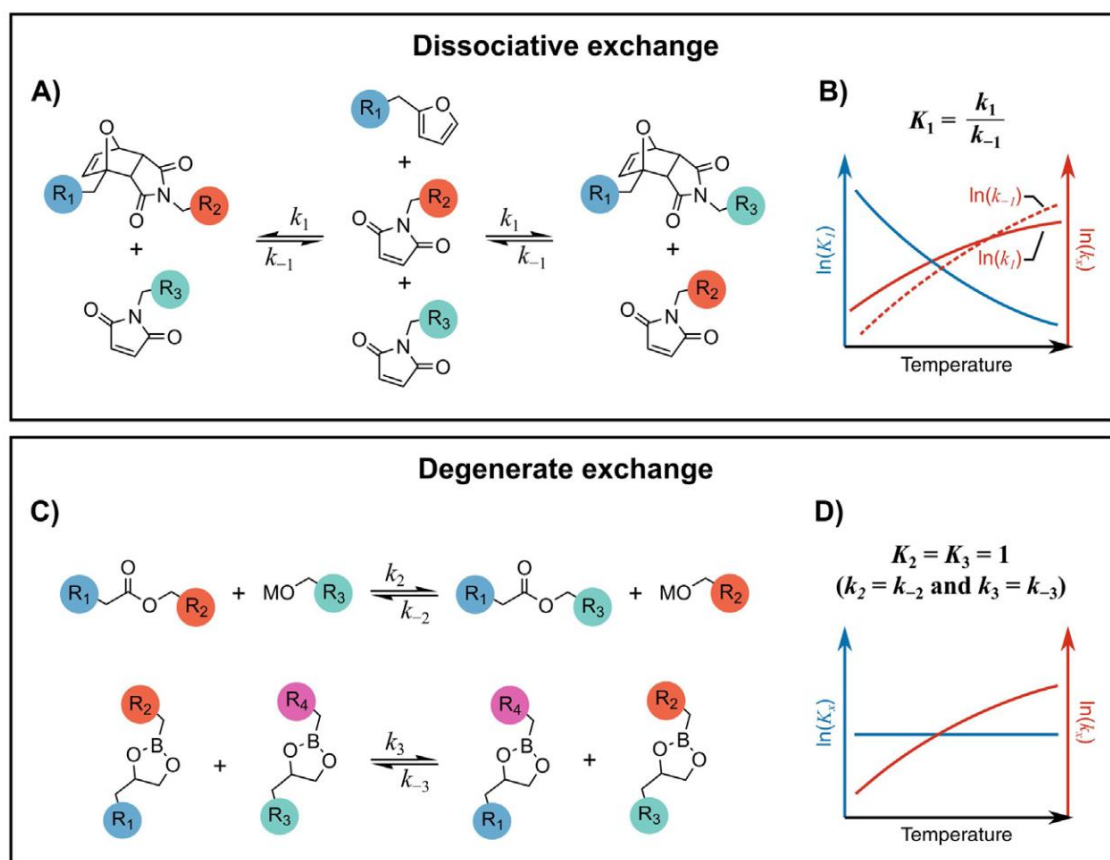


**Figure 1.3.** Exemples d'échanges dissociatifs (A) et associatifs dégénérés (C) et les modèles respectifs de la variation de la constante d'équilibre thermodynamique et des constantes de vitesse d'échange en fonction de la température (B) et (D), tiré de Nicolaÿ et van Zee.<sup>34</sup>

La connectivité constante indépendamment de la température confère au matériau des caractéristiques d'écoulement particulières. En effet, au-dessus de la  $T_g$ , la réticulation statique des thermodurcissables empêche la relaxation du réseau placé sous contrainte. Au contraire, les thermoplastiques relaxent le stress suivant le modèle de William, Landel et Ferry entre leur  $T_g$  et  $T_g + 100$  °C environ, puis selon une loi d'Arrhenius au-dessus. Pour les CANs reposant sur un échange dégénéré, l'écoulement dépend de la  $T_g$  mais aussi de la vitesse d'échange des liaisons dynamiques. On peut dès lors définir la température de figeage du réseau,  $T_v$ , qui est définie comme la température à laquelle la viscosité du fondu de polymère est de  $10^{12}$  Pa.s.<sup>33</sup> Pour être mesurable, la  $T_v$  doit être supérieure à la  $T_g$ , sans quoi la topologie du réseau n'est pas figée par la cinétique d'échange des liaisons dynamiques mais par la nature vitreuse de la matrice polymère (lorsque  $T < T_g$ ). Lorsque la température est comprise entre la  $T_g$  et la  $T_v$  d'un vitrimère, les réactions d'échange dégénéré sont inexistantes ou trop lentes pour que le matériau s'écoule. Il se comporte alors comme un élastomère.

Au-dessus de la  $T_v$ , les échanges sont suffisamment rapides pour que le matériau puisse s'écouler. La viscosité évolue alors avec la température suivant une loi d'Arrhenius. Dans le cas où les échanges pourraient théoriquement être rapides à une température inférieure la  $T_g$ , le matériau adopte un comportement viscoélastique particulier. À haute température, le matériau est un liquide visqueux dont la viscosité suit une loi d'Arrhenius en fonction de la température du fait des échanges dégénérés. Lorsque la température se rapproche de la  $T_g$ , la vitesse des échanges est ralentie par le mouvement des chaînes entre elles. La viscosité suit alors une loi WLF proche de la  $T_g$ .<sup>35</sup> Ces propriétés d'écoulement sont à rapprocher des propriétés d'écoulement du verre en fusion, ce qui a été l'inspiration de la dénomination de ces matériaux par le terme de vitrimère.<sup>36</sup>

Cette distinction stricte entre les CANs associatifs et dissociatifs doit cependant être nuancée.<sup>37</sup> Les CANs dissociatifs peuvent également conduire à des systèmes dont la viscosité en fondu suit une loi d'Arrhenius sur une gamme de températures plus ou moins étroite. Ce comportement Arrhénien est observé lorsque les échanges sont possibles sans que la variation de la connectivité des CANs soit prononcée dans la gamme de température considérée. Cependant, au-delà de cette gamme de température, l'équilibre est généralement fortement déplacé vers l'état dissocié et le nombre de points de réticulation chute drastiquement. Le matériau s'écoule alors comme un thermoplastique. Cette perte de connectivité peut être défavorable pour certaines applications où une trop faible viscosité complique la mise en forme du matériau comme pour les composites. Néanmoins, cette caractéristique peut être un avantage par rapport aux vitrimères dans d'autres procédés où une faible viscosité facilite la mise en forme du matériau.

### 1.2.3 Des CANs aux vitrimères

#### 1.2.3.1 Procédés de préparation des vitrimères

Les premiers vitrimères consistaient en une résine époxy composés d'éther diglycidique du bisphénol A (DGEBA), d'acide carboxylique et de complexes de zinc (II).<sup>33</sup> Les alcools pendants et les esters formés lors de la polymérisation permettent alors, avec le catalyseur présent dans le réseau, la réaction de transestérification et la relaxation des contraintes par le réseau. Ici donc, les liaisons covalentes dynamiques ester et alcool sont générées lors de la polymérisation. Plus récemment, d'autres méthodes consistant à réticuler des thermoplastiques en introduisant des liaisons covalentes dynamiques ont permis d'étendre la gamme des matériaux possédant des propriétés vitrimères. Parmi celles-ci, deux méthodes sont particulièrement prometteuses. La première repose sur la copolymérisation d'un monomère précurseur de thermoplastiques et d'un monomère fonctionnel.<sup>38</sup> Le groupement fonctionnel permet alors de réticuler le polymère. Bien que cette approche nécessite

deux étapes, préparation du polymère puis réticulation, elle permet un fin réglage des caractéristiques du vitrimère. Les techniques de polymérisation contrôlée permettent d'obtenir des chaînes de longueur précise et de s'affranchir en partie d'une variable de dispersité de longueur de chaînes pour étudier finement la dynamique d'échange. Le nombre d'unités réactives sur la chaîne de polymère peut être varié ainsi que la quantité de ces unités réticulées. Sumerlin *et col.* ont ainsi préparé un vitrimère à partir d'un copolymère de méthacrylate de méthyle (MMA) et de méthacrylate de (2-acétoacétoxy)éthyle (AAEMA) (Figure 1.4).<sup>39</sup> Le matériau a une énergie d'activation de relaxation de 102 kJ·mol<sup>-1</sup>. Celle-ci est relativement similaire à un homopolymère de MMA (91 kJ·mol<sup>-1</sup>), signifiant que la vitesse de relaxation des chaînes est grandement dépendante de l'enchevêtrement du polymère et non pas uniquement de la vitesse de la réaction d'échange. Le matériau est recyclable mécaniquement et chimiquement.

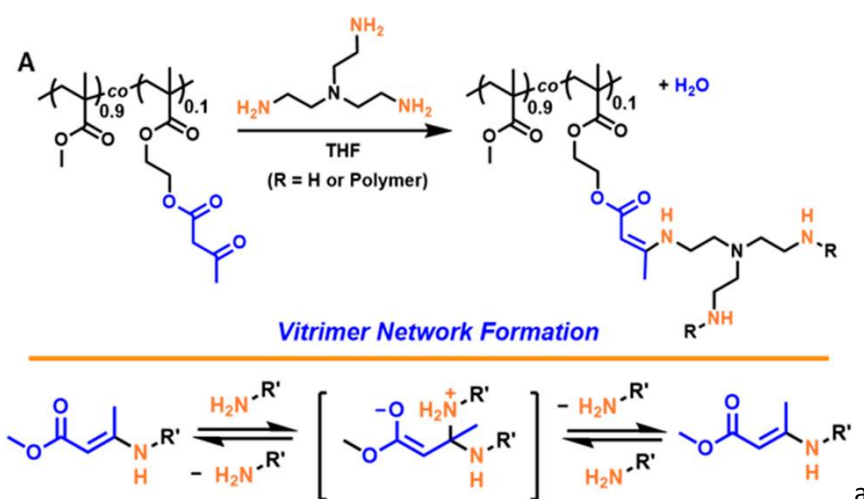


**Figure 1.4.** Synthèse de vitrimères à partir d'un copolymère poly(MMA-co-AAEMA) et utilisant la chimie des uréthanes vinylogues tiré de Sumerlin *et col.*<sup>39</sup>

La seconde méthode qui s'est largement développée au cours des dernières années consiste en la vitrimerisation directe de thermoplastiques commerciaux, et notamment de commodité. Cette approche a notamment été développée par Nicolaÿ, Leibler *et col.* pour le polyéthylène.<sup>38</sup> Dans ce cas, la vitrimerisation peut se faire par mise en forme réactive et permet d'étendre le concept de vitrimères aux polyoléfines,<sup>38,40</sup> au polydiènes<sup>41</sup> et aux polymères obtenus par voie radicalaire.<sup>42</sup> L'une des difficultés associées à la vitrimerisation des thermoplastiques par mise en forme réactive est la possible faible miscibilité du réticulant, par exemple un ester boronique polaire, dans la matrices polymère, par exemple dans les matrices apolaires. Ceci peut conduire à la mauvaise dispersion du réticulant dans la matrice et la formation d'agréats. Le taux de réticulation n'est pas homogène entre toutes les chaînes de polymères et le matériau peut présenter une fraction soluble importante. Ainsi, il a été montré dans le cas du polyéthylène modifié par extrusion réactive que la présence de cette fraction soluble

résiduelle sert de lubrifiant de la partie insoluble, ce qui facilite la remise en forme du matériau mais réduit sa résistance au solvant.<sup>43</sup> Après avoir retiré la partie soluble du matériau, celui-ci ne relaxe plus que partiellement les contraintes. De nouvelles stratégies de réticulation ont donc été développées, tirant parti d'un système multiphasique pour améliorer conjointement la mise en œuvre et la résistance au fluage à basse température des vitrimères.<sup>44,45</sup>

### 1.2.3.2 Aperçu des différentes chimies dynamiques

Les vitrimères reposent sur l'intégration d'une chimie de réticulation dynamique. Cette caractéristique fondamentale confère au réseau polymère ses propriétés de réorganisation topologique. Un aperçu récent de l'ensemble des chimies d'échange utilisées pour concevoir des vitrimères ainsi que leurs énergies d'activation respectives a été proposé par Cuminet *et al.* (Figure 1.5).<sup>46</sup> Les gammes d'énergies d'activation ( $E_a$ ) des matériaux sont fonction de la vitesse d'échange des liens covalents dynamiques, de la topologie et de la fonctionnalité des réseaux vitrimères.

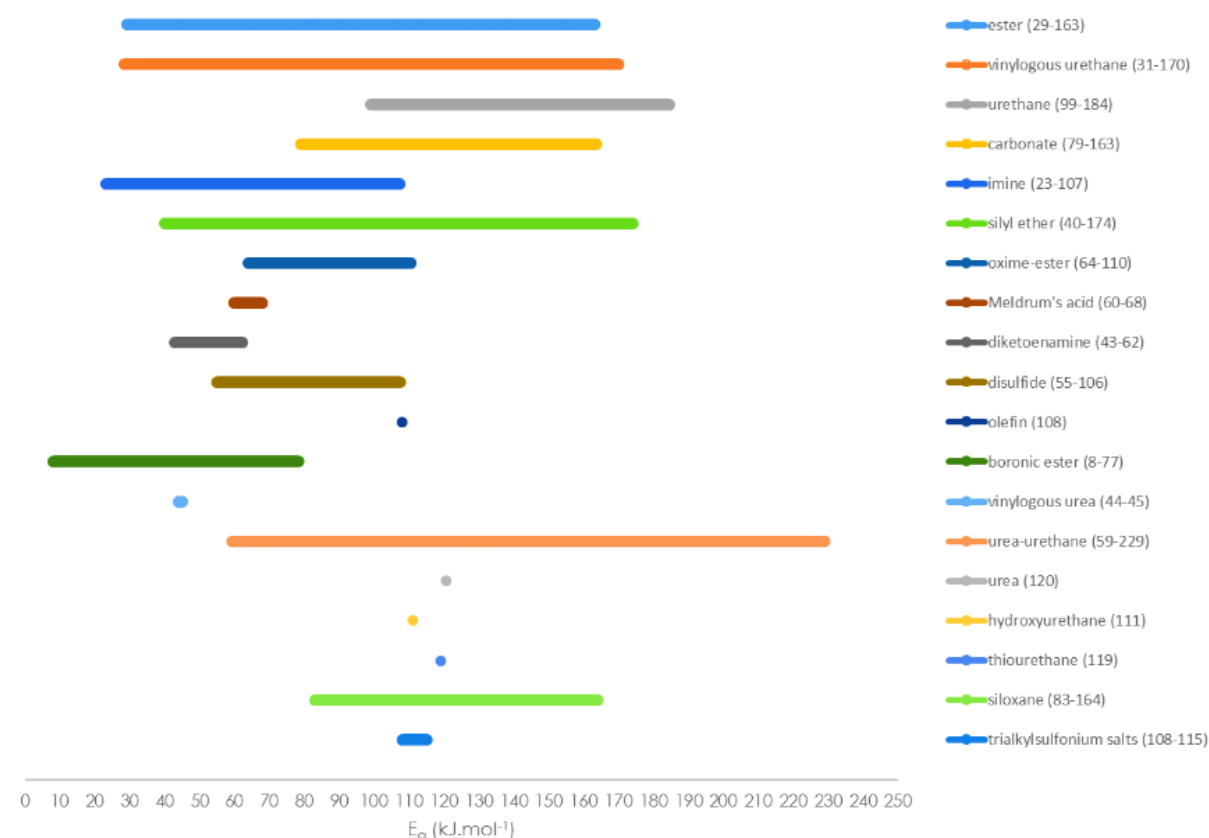


**Figure 1.5.** Aperçu des différentes chimies d'échange utilisées pour concevoir des vitrimères et des énergies d'échange associées, tiré de Cuminet *et al.*<sup>46</sup>

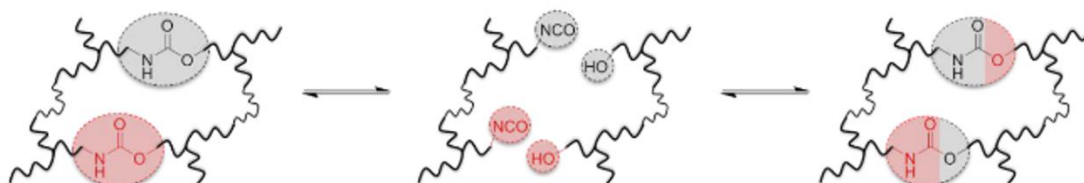
L'application visée ou le matériau utilisé influencent le choix de la chimie d'échange à utiliser. L'exigence principale des matériaux vitrimères reste le contrôle de la réactivité des liaisons

dynamiques afin que les échanges soient bloqués à basse température et très rapide à température de mise en forme. Des stratégies plus complexes ont aussi été développées en combinant deux chimies différentes.<sup>47</sup> Une chimie covalente et une chimie supramoléculaire ont par exemple été associées.<sup>48</sup> La présence de points de réticulation covalents non dynamiques peut également permettre d'améliorer la rigidité du matériau à basse température sans compromettre sa recyclabilité.<sup>41,49</sup> Dans le cas de l'utilisation de deux chimies covalentes dynamiques, celles-ci ont besoin d'être parfaitement orthogonales, induisant des difficultés synthétiques ou des changements de densité de réticulation.<sup>50</sup> Pour cela, les stratégies se sont plutôt employées à moduler la vitesse de l'échange à différentes températures en introduisant un catalyseur, externe ou interne, ou un groupement activateur voisin participant directement à la réaction d'échange ou agissant via des interactions électrostatiques. Nous développerons ici quelques idées employées pour moduler cette réactivité afin de jouer sur la vitesse de relaxation du vitrimère dans la gamme de température d'utilisation ou de mise en forme.

#### 1.2.3.2.1 Contrôle catalytique de l'échange

Un nombre important de chimies d'échange nécessitent l'utilisation d'un catalyseur. Le catalyseur permet de réduire l'énergie d'activation de la réaction d'échange qui serait sinon trop lente aux températures de mise en forme, bloquant de fait la recyclabilité. Par exemple, la réaction de transestérification dans les résines époxy-acide carboxyliques est accélérée par l'ajout d'un catalyseur.<sup>51</sup> Il en est de même pour la transcarbamylation dans les polyuréthanes.<sup>52</sup> Dans ces deux cas, la nature du catalyseur module la cinétique de relaxation du vitrimère à haute température. Sardon *et col.* ont par exemple montré que l'on pouvait diminuer le temps de relaxation d'un réseau polyuréthane aromatique par l'ajout de dilaurate de dibutylétain (DBTDL) ou d'acide *para*-toluènesulfonique (*p*TSA).<sup>53</sup> Cependant, les deux espèces ne catalysent pas les mêmes réactions. Le DBTDL catalyse l'échange dissociatif des uréthanes et la transcarbamylation, alors que le *p*TSA ne catalyse que la réaction de transcarbamylation (Figure 1.6). Ainsi, la relaxation du réseau ne s'effectue qu'en présence de fonction alcools pendantes avec le *p*TSA, contrairement aux réseaux contenant du DBTDL.

**A** Dissociative transcarbamoylation



**B** Associative transcarbamoylation

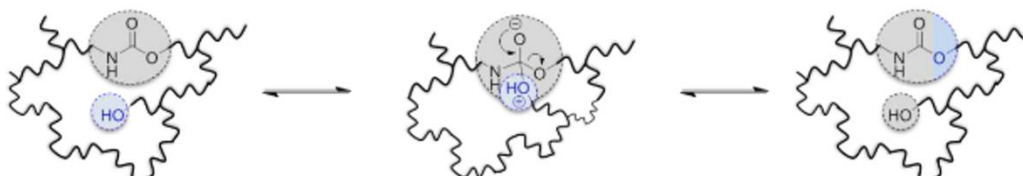


**Figure 1.6.** Les deux mécanismes d'échange possibles dans un vitrimère polyuréthane aromatique: l'échange dissociatif (A) et la réaction de transcarbamoylation (B) tiré de Sardon et *col.*<sup>53</sup>

Un autre exemple est la réaction d'échange des uréthanes vinylogues. Celle-ci peut se faire sans catalyseur. Des temps de relaxation de 85 s à 170 °C ont ainsi pu être observés avec une énergie d'activation de 60 kJ·mol<sup>-1</sup> pour un réseau formé de cyclohexane diméthanol bisacétoacétate, *m*-xylylènediamine et tris(2-aminoéthyl)amine.<sup>54</sup> A la suite de ces travaux, il a été montré que l'on pouvait moduler la réactivité de la liaison uréthane vinylogue par l'ajout d'un catalyseur.<sup>55</sup> Dans une matrice formée avec la priamine 1074, la tris(2-aminoéthyl)amine et le pripol acétoacétylé, un additif est ajouté. Le TBD augmente l'énergie d'activation du vitrimère (122 kJ·mol<sup>-1</sup>). Au contraire, l'ajout d'un acide de Brønsted, comme le *p*TSA, active l'échange et diminue l'énergie d'activation de la relaxation de contrainte (70 kJ·mol<sup>-1</sup>) comparativement au réseau sans catalyseur (81 kJ·mol<sup>-1</sup>). Une base de Lewis comme le DBTDL diminue encore l'énergie d'activation (30 kJ·mol<sup>-1</sup>). En fonction de la nature de la base introduite, base de Lewis ou de Brønsted, le réseau peut relaxer à température ambiante, avec le DBTDL, ou au contraire ne pas montrer de fluage à basse température, avec le TBD. On remarque aussi une plus grande énergie d'activation sans catalyseur (81 kJ·mol<sup>-1</sup>) que dans le premier système (60 kJ·mol<sup>-1</sup>). Cela est le résultat de la matrice utilisée, plus hydrophobe, déstabilisant les intermédiaires réactionnels cationiques.

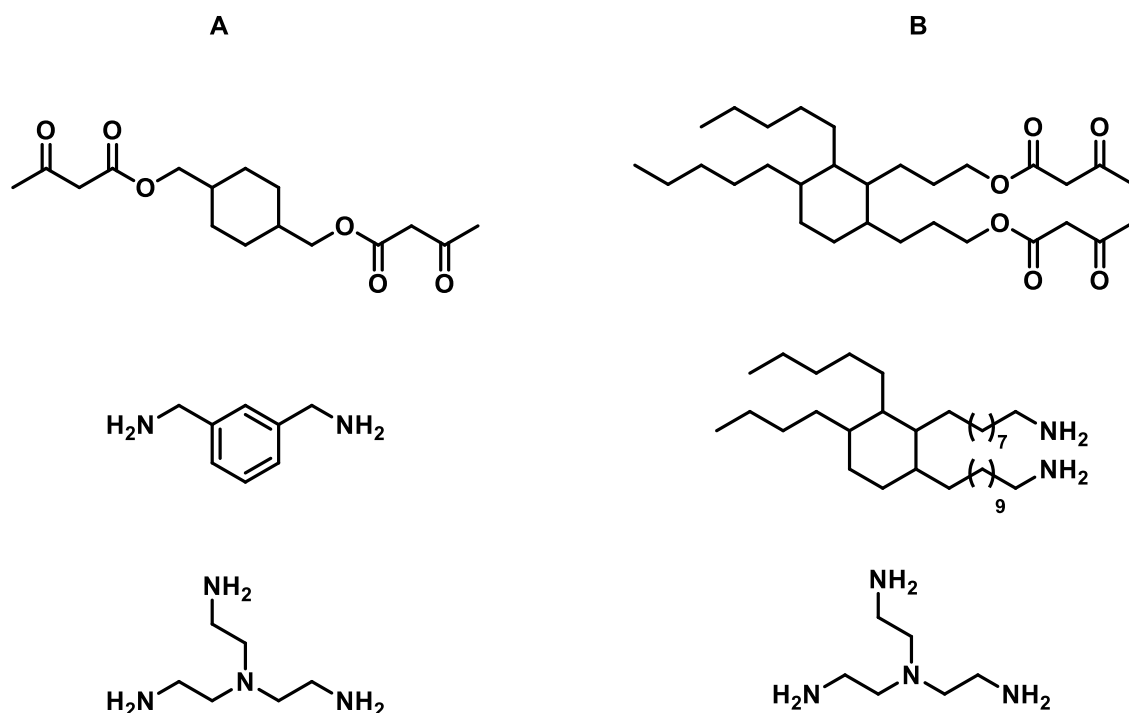


**Figure 1.7.** Monomères utilisées pour la formation des réseaux uréthanes vinylogues : (A) cyclohexane dimethanol bisacetoacetae, m-xylylenediamine et tris(2-aminoethyl)amine, (B) priamine 1074, tris(2-aminoethyl)amine et tripol acetoacetylé.

Bowman et col. ont synthétisé des résines thiol-thioester.<sup>56</sup> Ici, l'utilisation d'une base catalyse l'échange thiol-thioester et le rend possible à température ambiante. La rapidité de la relaxation est fonction du pKa de la base introduite et du thiol. L'un des enjeux de ces systèmes catalysés est de pouvoir activer ou désactiver l'échange par un stimulus autre que la température qui ouvrirait la voie à un contrôle spatial de l'échange. Dans cette étude, Bowman *et col.* ont utilisé une base photoinduite. Dans ce cas, il s'agit d'une amine libérée par décomposition d'un groupement carbamate sous irradiation UV (Figure 1.8-PB). Ceci permet d'obtenir le comportement vitrimère uniquement après irradiation lumineuse à 365 nm. Il a aussi été montré que l'introduction d'un acide photoinduit peut alors stopper la relaxation du réseau après irradiation dans le domaine UV. Dans ce cas, un acide carboxylique généré par décomposition du 2-nitrobenzyl benzoate a été utilisé (Figure 1.8-PA). Schlögl *et col.* ont utilisé une base photolatente, le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-enyltetraphény borate (Figure 1.8-PBL-TBD) pour activer l'échange d'un réseau polyester.<sup>57</sup> La différence avec les bases photo-induites est qu'ici la molécule TBD est déjà formée mais est sous forme protonée. L'irradiation UV permet un réarrangement de l'ion borate qui abstrait alors le proton du TBD protoné pour former le TBD. Cette technique offre un contrôle spatial sur la réticulation.

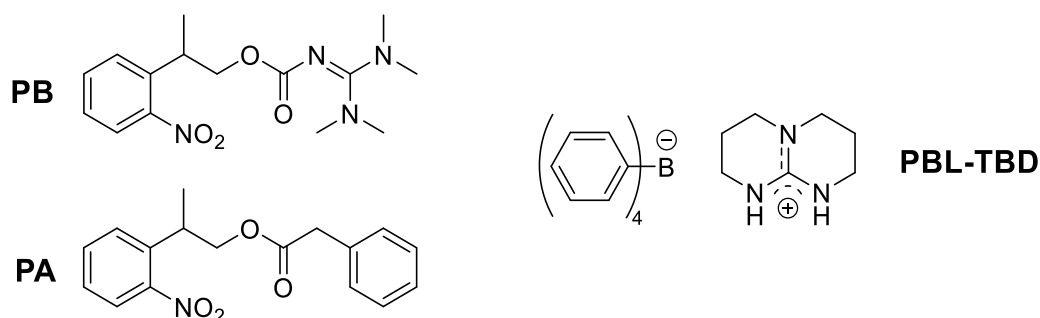


**Figure 1.8.** Base photoinduite (PB), acide photoinduit (PA) tiré de Bowman *et col.*<sup>56</sup> et base photolatente à base de TBD (PBL-TBD) tiré de Schlögl *et col.*<sup>57</sup>

L'utilisation d'un catalyseur externe implique toutefois une possible lixiviation ou une aggrégation de celui-ci. C'est pourquoi des stratégies de greffage du catalyseur sur les chaînes de polymère ont été développées. Yamawake et Hayashi<sup>58</sup> ont ainsi préparé des vitrimères en utilisant la métathèse des disulfures aliphatiques avec une chaîne polymère poly(acrylate de butyle) comportant des fonctions diméthylamine pendantes. Un polymère similaire avec des fonctions alcool à la place des fonctions diméthylamine a également été synthétisé. L'énergie d'activation du vitrimère contenant l'amine est significativement plus faible (45 kJ·mol<sup>-1</sup>) que celle du polymère contenant une fonction pendante alcool (127 kJ·mol<sup>-1</sup>). En présence de l'amine pendante, la relaxation s'effectue selon un mécanisme radicalaire mais aussi suivant la formation d'un ion thiolate.<sup>59</sup> Une idée similaire a été utilisée pour des résines époxy en synthétisant un élastomère à partir d'un diacide biosourcé et d'un tétra-époxy contenant deux amines tertiaires.<sup>60</sup> Le matériau relaxe sans catalyseur externe mais son temps de relaxation est très élevé à 190 °C (11 900 s) comparativement aux systèmes contenant un catalyseur (3 200 s). De plus le matériau commence à se dégrader à 200 °C.

#### 1.2.3.2.2 Participation des groupes voisins ou assistance anchimérique

Une autre méthode permettant de moduler la vitesse d'échange, et donc le temps de relaxation du réseau, est d'apporter des variations dans l'environnement chimique de la liaison dynamique. Deux concepts distincts peuvent être employés, la catalyse interne et l'assistance anchimérique. Cette dernière est définie comme l'augmentation de la vitesse d'une réaction par interaction directe d'un substituant proche du centre réactionnel sur le centre de réaction.<sup>61</sup> L'assistance anchimérique est donc un concept différent de l'attache d'un catalyseur tel que vu précédemment. La présence du substituant stabilise ici l'état de transition en formant un intermédiaire cyclique. La position de ce groupe par rapport à la liaison dynamique est donc particulièrement importante. L'assistance anchimérique est à dissocier d'autres effets électrostatiques intramoléculaires n'induisant pas la formation de cet intermédiaire cyclique.

Le concept émerge de la chimie organique<sup>62</sup> mais a récemment été développé pour les CANs. Par exemple, la présence d'un acide carboxylique à proximité d'un ester augmente la vitesse de transestérification par la formation d'un intermédiaire phtalate (Figure 1.9-A). L'échange est dissociatif, et un alcool est libéré avant l'attaque nucléophile d'un autre alcool. Sur la gamme de température étudiée (100 – 180 °C), il n'est cependant pas observé de chute abrupte de viscosité. Pour le diester A (Figure 1.9-A), on observe néanmoins une diminution de la vitesse de relaxation de contrainte après chaque cycle de mise en forme. Cela est dû aux réactions progressives d'estérification. On passe ainsi progressivement des 1,3-diester et 1,4-diester réversibles aux 1,2-diester irréversibles voire à des tri-ester. Le remplacement de l'acide carboxylique vicinal par l'acide sulfonique permet aussi l'activation de la transestérification par la formation d'un cycle similaire à un anhydride ce qui a été vérifié par analyse infrarouge (Figure 1.9-B).<sup>63</sup> Contrairement au diester A précédent, la vitesse de relaxation de contrainte reste constante après plusieurs cycles de mise en forme. Ces deux réticulants ont été appliqués à deux réseaux : un basé sur une polycaprolactone (PCL), à basse  $T_g$ , et un autre à plus haute  $T_g$  basé sur les acides isophtalique et téréphtalique, le néopentyl alcool et l'hexanediol. Dans les deux cas, le réseau préparé avec le réticulant acide comportant un groupe acide sulfonique relaxe plus rapidement qu'un réseau similaire activé par le  $Zn(acac)_2$ . Ainsi à 180 °C, pour le réseau PCL, les temps de relaxation sont d'environ 60 s et 150 s respectivement pour le réseau comportant l'acide sulfonique et celui comportant 2 mol% de  $Zn(acac)_2$ . Le matériau est cependant probablement très hygroscopique, voire corrosif, du fait de la présence d'un acide sulfonique sur chaque monomère.

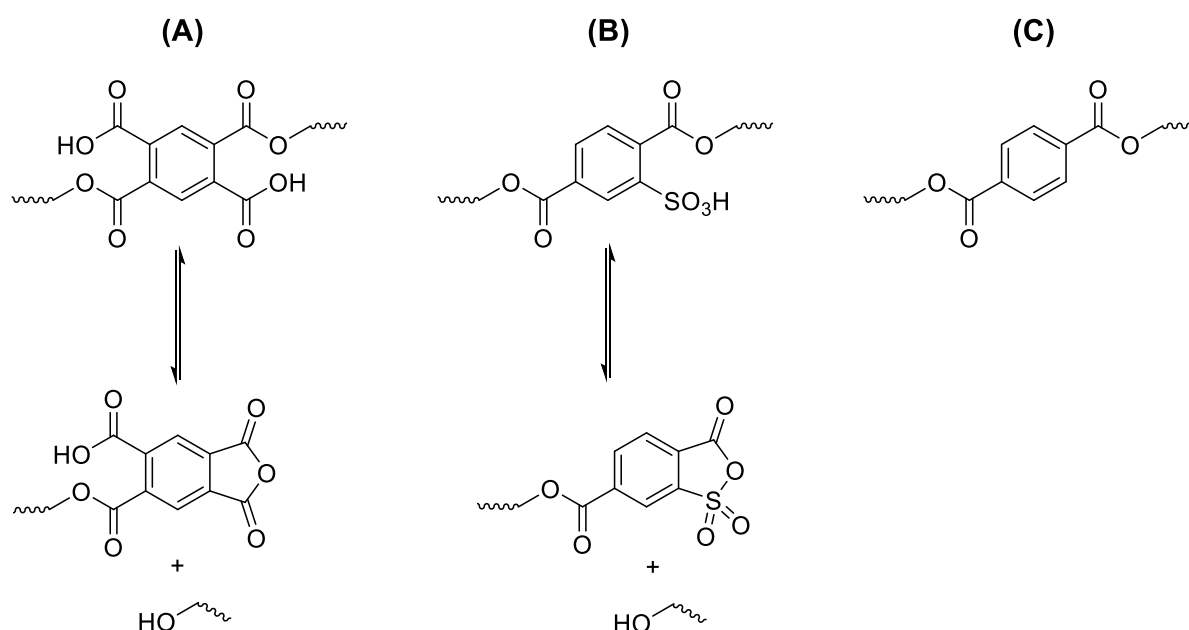


**Figure 1.9.** Assistance anchimérique de la transestérification par un acide carboxylique vicinal (A), par un acide sulfonique vicinal (B), et la référence sans groupe vicinal (C), tiré de Zhang et *al.*<sup>63</sup>

Une des premières approches de ce type de contrôle de la vitesse de l'échange a été réalisée par Guan *et al.* sur les esters boroniques (Figure 1.10-A). En utilisant un diester-*o*-*N*-méthylaminobenzyle boronique, l'échange est plus rapide et le matériau relaxe donc plus vite qu'avec un diester phénylboronique substitué en position *para* par une chaîne alkyle.<sup>64</sup> Le temps de relaxation passe ainsi de 20 minutes à 5 minutes pour une contrainte et un taux de réticulation équivalents. La vitesse de la réaction est augmentée par la présence de l'atome d'azote qui facilite le transfert de proton entre le diol réagissant et le diol partant. La place de l'atome d'azote ainsi que le diol ont une influence sur l'efficacité de cette activation.<sup>65</sup>

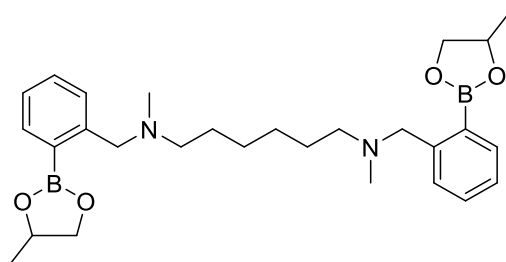


**Figure 1.10.** Réticulant avec un groupement voisin amine tiré Guan *et al.*.<sup>64</sup>

#### 1.2.3.2.3 Activation électrostatique à proximité de la liaison covalente

Il est aussi possible de jouer sur l'activation de la liaison par catalyse interne tout en n'impliquant pas de formation d'un intermédiaire réactionnel contenant un groupement vicinal. Smulders *et al.*<sup>66</sup> ont par exemple introduit un substituant sur l'acide phénylboronique en position méta (Figure 1.10). L'énergie d'activation de relaxation du réseau varie de 20,6 kJ·mol<sup>-1</sup> pour un substituant CF<sub>3</sub> à 77,3 kJ·mol<sup>-1</sup> pour le monomère de base non substitué. Cette variation suit les constantes de Hammett linéairement.

Drockenmuller *et al.* ont fait varier la structure des groupements 1,2,3-triazolium avec des substituants aromatiques ou aliphatiques dans des matrices poly(ether-triazole) préparées par polyaddition.<sup>67</sup> Au-dessus de la  $T_g$ , on remarque que le temps de relaxation est dépendant des substituants, rapide pour les réticulants avec des groupements aromatiques (100 s à 150 °C) et lent pour ceux ne contenant que des groupements aliphatiques (4 800 s à 150 °C). Pour un réticulant substitué par les deux types, aromatiques et aliphatiques, la relaxation est toujours rapide car dictée par la vitesse d'échange du groupement aromatique. Ces matériaux étant des CANs dont l'échange est dissociatif, les conséquences sur la réticulation sont importantes. Pour des groupements aliphatiques, on observe un plateau caoutchoutique sur une large gamme de température au-dessus de la  $T_g$ . Pour matériaux aux réticulants substitués par des groupements aromatiques, le module  $G'$  baisse drastiquement après la  $T_g$ . Ainsi, la vitesse de l'échange dicte la densité de réticulation au-dessus de la

$T_g$  et donc la gamme de température où le matériau aura le comportement mécanique d'un élastomère.

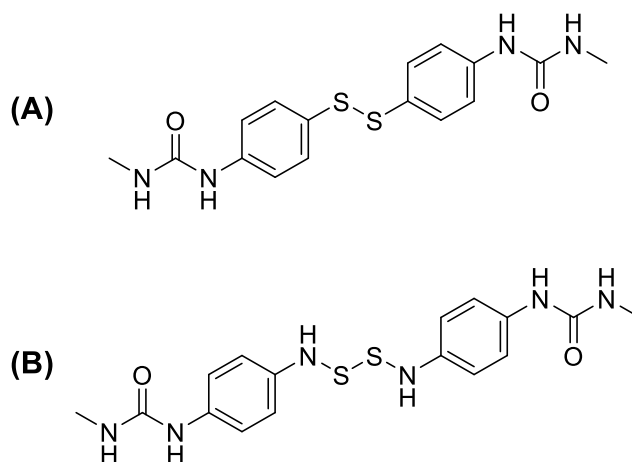


**Figure 1.11.** Disulfure aromatique (A) et disulfénamide (B) testés en DFT tiré de Rekondo et *al.*.<sup>70</sup>

Dans la même idée, la vitesse de la métathèse des disulfures aromatiques est plus rapide que pour des disulfures aliphatiques qui nécessite un stimulus lumineux<sup>68</sup> ou thermique.<sup>69</sup> Rekondo *et al.* ont introduit des liaisons disulfures dans un réseau poly(urée-uréthane) à l'aide de monomères bis(4-aminophenyl)disulfures.<sup>70</sup> Ce réseau auto-cicatrise à température ambiante sans excitation UV. Ainsi, au bout de 1 h, 51 % des propriétés d'élongation sont retrouvées, et après 24 h 97 %. L'échange à température ambiante est démontré sur de petites molécules et l'équilibre se fait en 22 h dans le diméthylsulfoxyde (DMSO). Ce matériau montre donc sûrement une combinaison d'échanges non-covalents et covalents lors de la cicatrisation. L'échange des disulfures est un mécanisme radicalaire [2+1].<sup>71</sup> En premier lieu, la liaisons S-S subit une rupture homolytique. Le radical thiyle généré attaque ensuite une liaisons S-S adjacente. La réaction d'échange est donc dépendante de deux paramètres : la vitesse de formation des radicaux et l'énergie d'activation de formation du complexe de transition. Il a été démontré par DFT que les groupements urée forment des liaisons hydrogène qui rapprochent les groupements disulfures et que les groupements phényle stabilisent l'état de transition par des interactions  $\pi$ - $\pi$ . D'autres molécules similaires ont pu être analysées par DFT. Ainsi, en introduisant un atome d'azote entre le phényle et la liaison disulfure pour former des sulfénamides, l'énergie de dissociation de la liaison disulfure est abaissée, de  $48,6 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  à  $34,1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ . Cependant, l'état de transition de l'échange radicalaire [2+1] n'est plus stabilisé par un système  $\pi$  et l'énergie libre de l'état de transition calculée pour (A) est de  $11,0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  quand elle est de  $18,3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  pour (B) (Figure 1.11). Il en résulte une constante de vitesse d'échange beaucoup plus élevée pour les disulfures aromatiques.

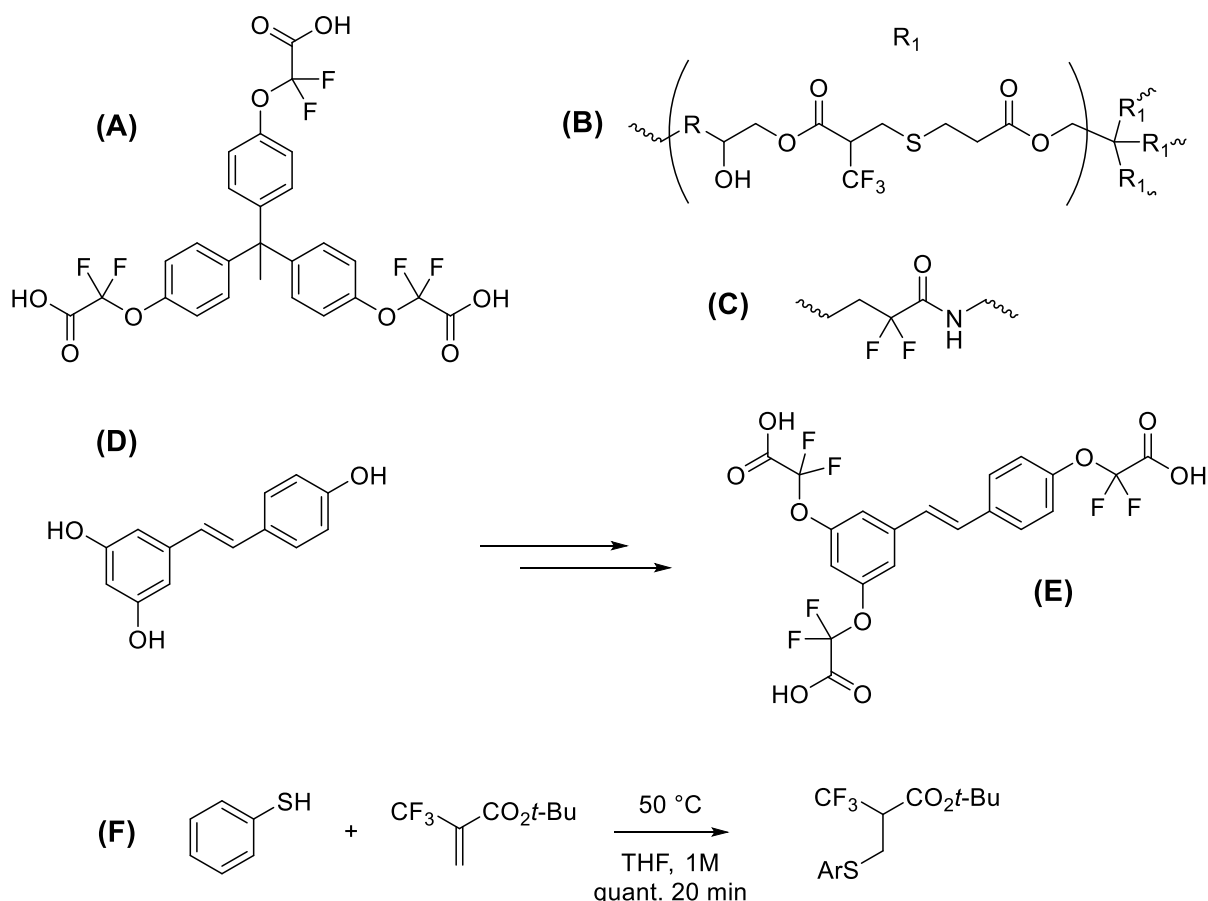


**Figure 1.12.** (A) Monomère acide tricarboxylique substitué en  $\alpha$  par des atomes de fluor, (B) réseau polyester avec des esters substitués en position  $\alpha$  par des groupements trifluorométhyle, (C) lien amide substitué en  $\alpha$  par des atomes de fluor, (D) resvératrol converti en (E) monomère acide tricarboxylique substitué en  $\alpha$  par des atomes de fluor, (F) réaction de thia-Michaël sans base amine.

Pour activer l'échange, il est possible d'introduire des groupements électroattracteurs à proximité de la liaison dynamique. Ainsi, Ladmiral *et col.* ont synthétisé un vitrimère reposant sur la chimie des époxy sans catalyseur externe rendu possible grâce à la présence de fluors ou d'un groupement trifluorométhyle en  $\alpha$  de l'ester (Figure 1.12-A-B).<sup>72,73</sup> Des analyses DFT ont pu être réalisées. L'énergie libre de Gibbs de l'intermédiaire réactionnel tétra-substitué baisse avec l'augmentation de la substitution en fluor avec une différence importante entre la mono-substitution et la di-substitution. Cette stratégie d'activation de l'ester a pu être transférée à la transamidation (Figure 1.12-C)<sup>74</sup> ou réalisée avec des composés biosourcés (Figure 1.12-D-E).<sup>75</sup> La présence d'un groupement trifluorométhyle en  $\alpha$  d'une liaison vinylique permet aussi la réaction d'addition de thia-Michaël (-F).<sup>76</sup> L'utilisation de composés fluorés peut tout de même être questionnée au regard de leur toxicité et bio-accumulation.<sup>77</sup>

On peut étendre ce concept d'activation par des groupements électroattracteurs pour moduler la réactivité encore plus précisément. Ainsi, Smulders *et col.*<sup>78</sup> ont pu montrer une corrélation linéaire

entre les paramètres de Hammett et la relaxation d'un réseau comportant des liens imine (Figure 1.13). Pour le monomère dianiline comportant un substituant sulfone en para des liaisons imine, l'énergie d'activation est ainsi de  $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et de  $85 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  pour un groupement éther. Dans ce cas cependant, la  $T_g$  du matériau est drastiquement affectée par le groupement introduit. Il ne paraît ainsi pas possible de moduler la réactivité de la liaison dynamique aux températures de mise en forme sans changer la gamme de température d'utilisation du matériau.

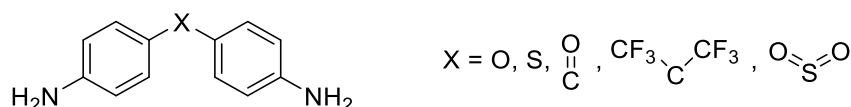


**Figure 1.13.** Structure du monomère substitué en para de la liaison imine par un groupement X tiré Smulders et col..<sup>78</sup>

Ishibashi et Kalow ont récemment utilisé la chimie des acides de Meldrum (Figure 1.14).<sup>79</sup> Celle-ci ne requiert pas de bases ou d'acides forts. Ils ont néanmoins pu étudier la différence de vitesse de relaxation d'un réseau polydiméthylsiloxane (PDMS) fonctionnalisé par des groupes propylthiol en fonction de l'acide de Meldrum utilisé pour la réticulation. Les réseaux sont préparés en solvant avec 1 mol% de réticulant. Le solvant est ensuite évaporé et des expériences de relaxation de contrainte sont effectuées. De manière surprenante, l'énergie d'activation obtenue à la suite d'expériences de relaxation de contrainte est similaire ( $60\text{-}68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) pour chacun des réticulants, indépendamment de la désactivation de l'échange. Cependant, les temps de relaxation sont très différents à  $150^\circ\text{C}$  de 10 s pour CY à 30 000 s pour DP. Ces résultats corroborent les données obtenues par des expériences de DFT qui montrent une désactivation de l'échange pour les acides DP et CN. Lors de la réticulation du PDMS par un mélange de deux acides de Meldrum différents, le temps de relaxation est intermédiaire entre les temps de relaxation observés avec chacun des deux acides. Il est donc possible de contrôler le profil de relaxation de contrainte en synthétisant des réticulants plus ou moins désactivés. La méthode a l'avantage de ne pas modifier la rigidité du matériau suivant le réticulant utilisé. Cependant, l'ensemble des acides de Meldrum synthétisés ont une faible stabilité thermique ( $< 180^\circ\text{C}$ ) restreignant leur utilisation dans d'autres systèmes.

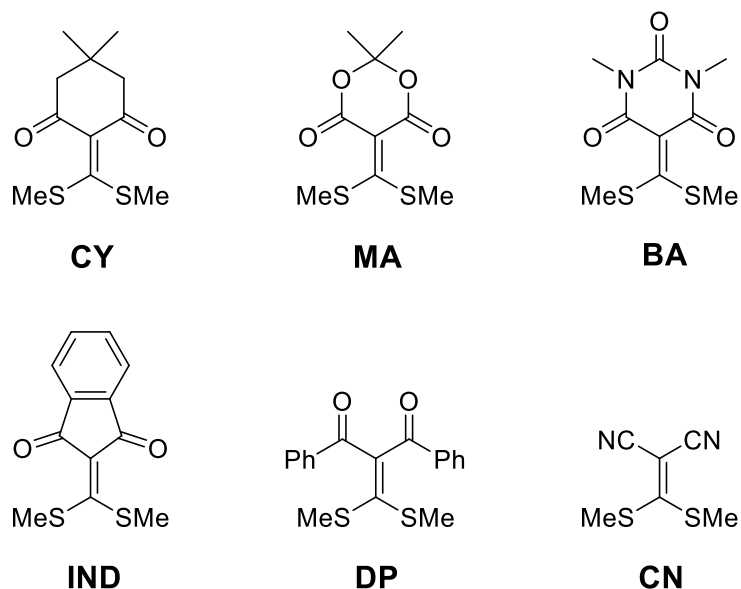


**Figure 1.14.** Réticulants acides de Meldrum tiré de Ishibashi et Kalow.<sup>80</sup>

#### 1.2.4 Conclusion et perspectives sur les CANs et vitrimères

Dans le prolongement des travaux en chimie supramoléculaire, la CCD a permis la synthèse de matériaux polymères aux propriétés singulières, les CANs. Ces matériaux sont des réseaux covalents qui peuvent s'écouler à haute température et être ainsi remis en forme.

Cela est rendu possible grâce à l'introduction de liaisons covalentes dynamiques, qui permettent des réarrangements topologiques du réseau pour relaxer les contraintes. Plusieurs méthodes de préparation de ces polymères ont été développées. Parmi elles, la possibilité de transformer des thermoplastiques en CANs semble particulièrement intéressante car elle pourrait permettre de tirer parti de la quantité phénoménale de déchets thermoplastiques produits chaque jour.

Le développement de nouvelles chimies d'échange robustes a permis d'accéder à de nouveaux matériaux vitrimères. En parallèle, la possibilité de moduler la réactivité des liaisons dynamiques sans changer les propriétés d'intérêt du matériau reste encore à développer. Cette modulation pourrait permettre d'adapter finement la vitesse de relaxation du polymère, et ainsi de contrôler les fenêtres de températures d'utilisation et de remise en forme des CANs, ou encore d'améliorer la mise en œuvre des vitrimères.

Récemment, la chimie dynamique des triazines est venue enrichir la bibliothèque des chimies dynamiques. Nous espérons montrer dans cette seconde partie comment cette chimie peut s'intégrer dans les stratégies récentes de conception de polymères.

## 1.3 Les triazines dans les polymères

La triazine est un composé hétéroaromatique dont le cycle est composé de 3 atomes d'azote et de 3 atomes de carbone. Il existe trois isomères relatifs aux 5 positions que peuvent occuper les atomes d'azote sur le cycle aromatique : la 1,2,3-triazine, 1,2,4-triazine et 1,3,5-triazine (aussi appelé s-triazine). Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à la s-triazine. Ce groupement est à la base de molécules et matériaux utilisés pour des applications très variées, entre autre dans l'industrie pharmaceutique,<sup>81</sup> dans l'industrie agrochimique pour concevoir des pesticides,<sup>82</sup> ou dans le secteur des matériaux.<sup>83</sup> Dans le domaine des polymères, ce groupe est à la base des résines polycyanurates et des réseaux organiques covalents (COFs), et plus particulièrement des CTFs, pour « carbon triazine frameworks ».

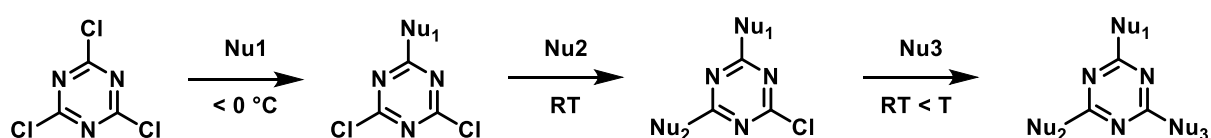


**Figure 1.15.** Températures des substitutions successives des atomes de chlore de la 2-4-6-trichloro-1,3,5-triazine TCT.

Parmi les dérivés de la s-triazine, la 2-4-6-trichloro-1,3,5-triazine (TCT) est l'un des plus utilisés. Chacun des atomes de chlore peut être substitué par un nucléophile. Les substitutions successives peuvent être contrôlées par la température afin qu'elles soient sélectives. Une règle empirique stipule que la première substitution se fait à 0 °C, la seconde à température ambiante et la dernière à 60 °C (Figure 1.15).<sup>84</sup> Cette règle empirique est cependant à modérer étant donné qu'elle dépend du solvant, des nucléophiles et des substituants déjà présents sur la triazine. La possibilité de contrôler la synthèse cinétiquement permet d'accéder à des molécules complexes contenant plusieurs sites fonctionnels, ce qui est l'une des raisons de son utilisation dans l'industrie pharmaceutique.<sup>81</sup> Nous verrons comment cette propriété a été aussi utilisée pour la fonctionnalisation de polymères et la synthèse de matériaux macromoléculaires à architectures complexes.

Enfin, la récente découverte de l'échange des groupements alcoyle et phénoyle sur les triazines vient étendre les possibilités de cette chimie (Figure 1.16).<sup>85,86</sup> Il a notamment été montré que la substitution des groupements éthoxyle par les groupements méthoxyle sur la triéthoxytriazine dans le méthanol en présence de 6 mol% de TBD atteint l'équilibre en 40 h à 60 °C. Une énergie d'activation de 62,5 kJ·mol<sup>-1</sup> est obtenue. Nous verrons ainsi à la fin de cette partie les possibilités offertes par la découverte de cet échange.

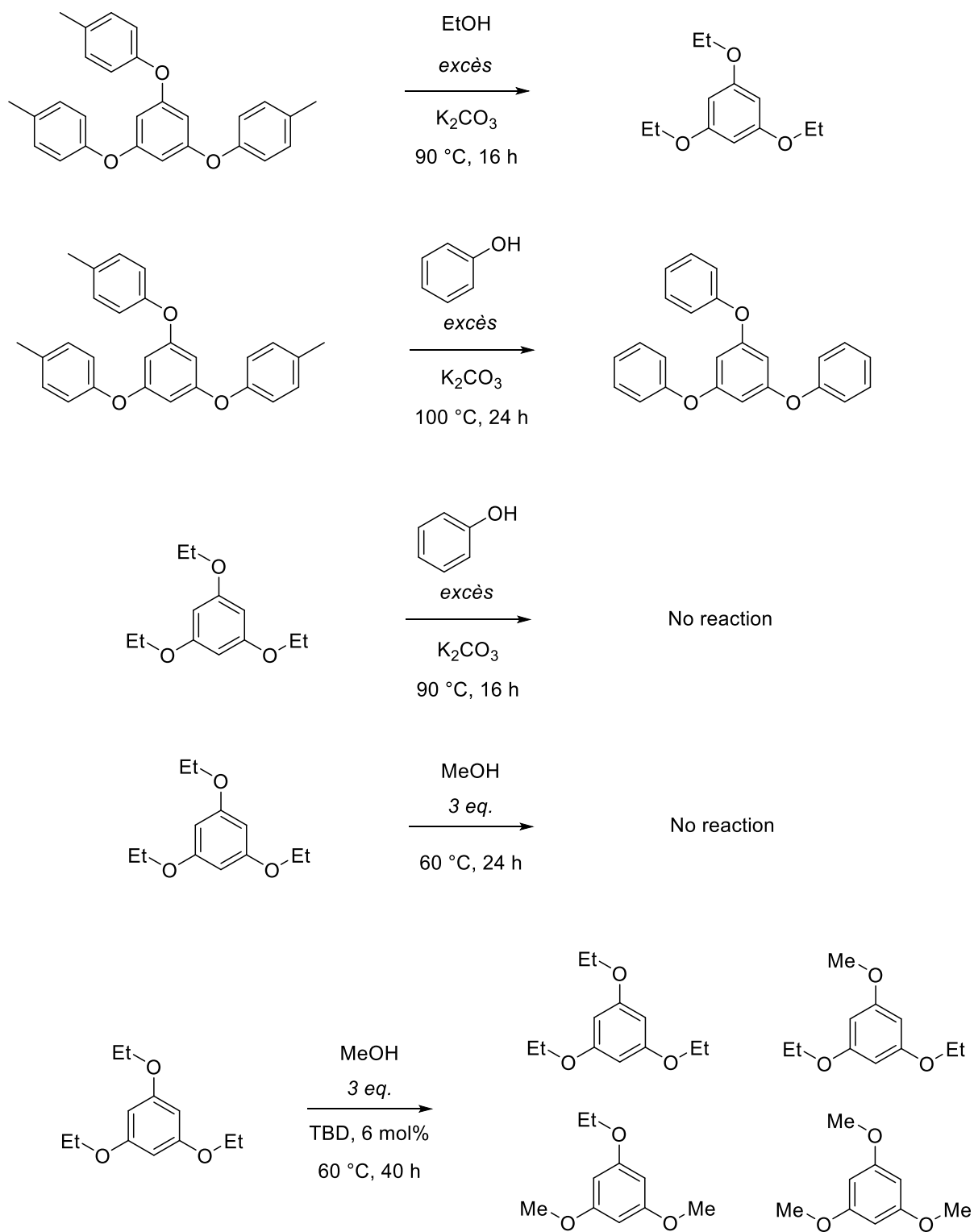


Figure 1.16. Les différentes réactions d'échange testées par Zhang et al.<sup>85</sup>

### 1.3.1 Matériaux polymères à base de triazine

#### 1.3.1.1 Les résines polycyanurates

Les triazines sont connues comme unités principales des résines polycyanurates. Comparées aux résines époxy, elles ont une plus haute  $T_g$  et des propriétés mécaniques et diélectriques supérieures.<sup>87</sup> Ces résines sont notamment utilisées dans le domaine des composites, l'aérospatial ou des composants microélectroniques.<sup>88</sup> Elles ont fait l'objet de revues et livres récents.<sup>77-79</sup> Nous résumerons ici quelques grands axes de recherche sur ces matériaux.

Les résines polycyanurates sont principalement synthétisées à haute température par trimérisation de monomères difonctionnels contenant deux esters de cyanate (Figure 1.17-1c). La température de trimérisation se situe typiquement entre 170 et 200 °C et dépend du diaryle de cyanate utilisé. La réaction de trimérisation conduit à des réseaux densément réticulés par des unités s-triazines. Les diaryles de cyanate sont typiquement obtenus par réactions de substitution nucléophile de bisphénols sur des halogénures de cyanogène. Leur purification est une étape cruciale. Des traces d'impuretés peuvent en effet amorcer la polymérisation. Ces réactions parasites sont d'autant plus critiques qu'elles se produisent pour certains monomères à des températures plus basses que leur température de fusion réduisant significativement le temps de stockage des monomères.<sup>91</sup> La polymérisation se fait ensuite généralement en présence de catalyseurs,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ , ou  $\text{Ni}^{2+}$  solubilisés par le nonylphénol. Celui-ci réagit sur la fonction ester de cyanate pour former un bisaryl d'iminocarbonate qui réagit lui-même en présence de deux esters de cyanate pour former l'unité s-triazine et libérer un phénol. Comparé aux résines époxy, leur intérêt réside notamment dans leur plus grande facilité de mise en œuvre. En effet, les monomères et les prépolymères ont de très faibles viscosités. Certains monomères sont même liquides à température ambiante sans impacter outre mesure les performances mécaniques par rapport à des résines à base de bisphénol A cyanate ester dont la température de fusion est de 82 °C.<sup>92,93</sup>

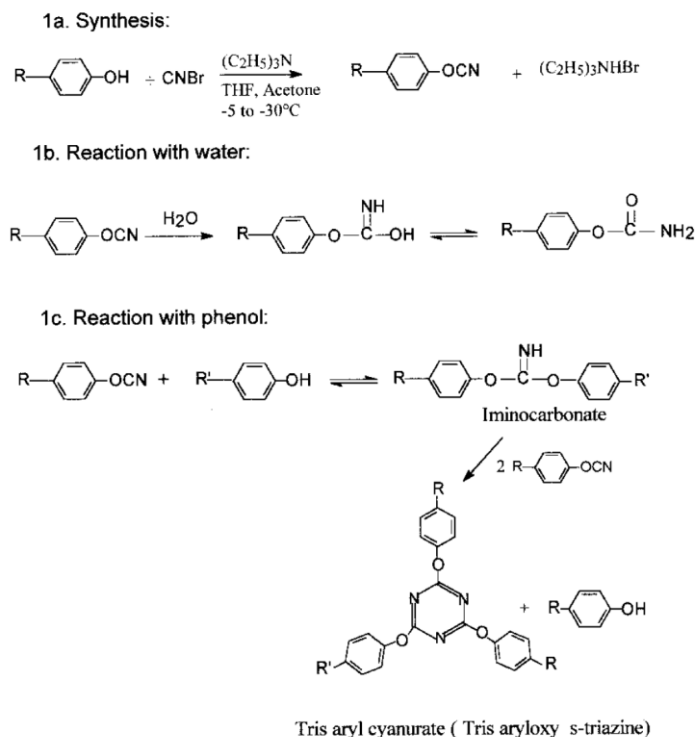


**Figure 1.17.** Synthèse des esters de cyanate et réaction en présence d'eau ou de phénol résiduels tiré de Nair et al..<sup>90</sup>

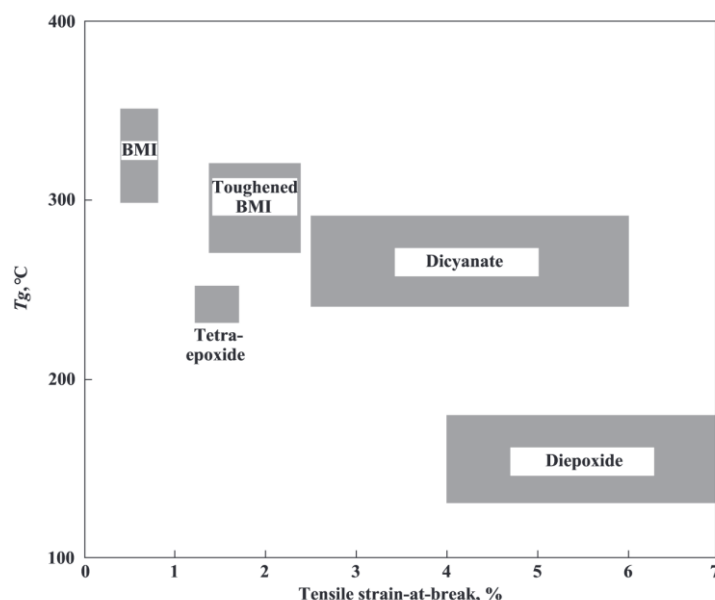


**Figure 1.18.** Propriétés thermomécaniques des résines esters de cyanate comparées aux autres résines communes. (BMI : résines bis-maléimides) tiré de Kandelbauer.<sup>89</sup>

Les propriétés des résines cyanurates proviennent de leur haute densité de réticulation et de la présence de groupements aromatiques. Leurs  $T_g$ s sont très hautes comparées aux résines époxy (Figure 1.18). Les propriétés mécaniques des résines polycyanurates les rendent ainsi très

intéressantes dans des environnements extrêmes. Elles ont une prise en eau moindre que les époxy, autour de 2 % à conversion complète. Un protocole typique de mesure est une immersion dans l'eau à 85°C durant 96 h <sup>94</sup> Cependant, l'hydrolyse est plus importante et mène à l'apparition de boursouflures sur les laminés d'esters de cyanate qui sont notamment utilisés dans les circuits imprimés. Kasehagen a proposé un mécanisme d'hydrolyse de la liaison aryle éther suivie d'une décomposition en phénol et en acide cyanurique se dégradant ensuite en CO<sub>2</sub> et ammoniac (Figure 1.19)<sup>95</sup>

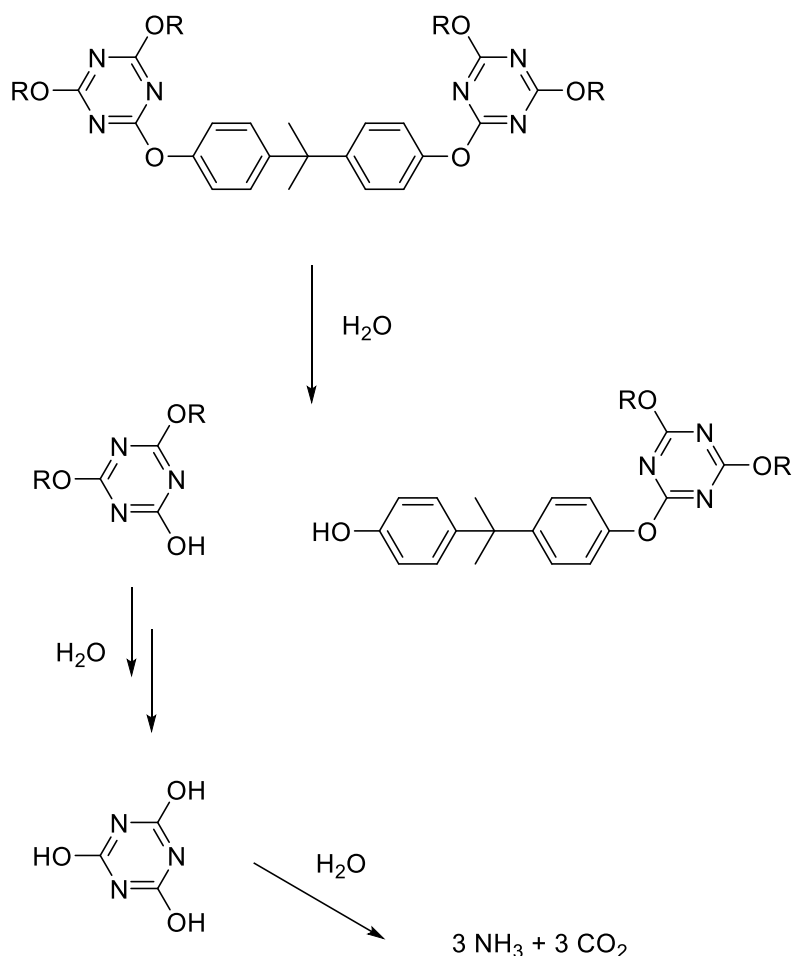


**Figure 1.19.** Hydrolyse des résines ester de cyanurate tiré de Kasehagen et *al.*<sup>95</sup>

L'hydrolyse entraîne la rupture des chaînes et réduit significativement la  $T_g$  du polymère. En réalisant des expériences d'hydrolyse à température constante et en excès d'eau, et en reliant la baisse de  $T_g$  au nombre de scission de chaînes, il a été possible d'estimer l'énergie d'activation de l'hydrolyse d'une résine à base de 2,2-bis(4-cyanatophenyl)isopropylidene, et ainsi de trouver une  $E_a$  de 115 kJ·mol<sup>-1</sup>. Réduire la prise en eau est donc essentiel. Celle-ci est impactée par le degré de conversion de la résine, la nature du monomère et du catalyseur. Mabry *et col.* ont par exemple étudié l'influence d'un groupement méthyle en position ortho de l'oxygène du groupement cyanate.<sup>96</sup> Celui-ci abaisse

modérément la prise en eau, probablement du fait de la gêne stérique. Cependant, cela se fait au détriment des performances mécaniques. Les  $T_g$  des résines ortho-méthylées sont ainsi 50 à 60 °C plus basses à même conversion que celles des résines non méthylées. Mabry *et col.* ont également mis en évidence que la substitution des catalyseurs cuivrés par du DBTDL engendre une diminution significative de la  $T_g$  et de la résistance à l'hydrolyse des réseaux formés. Mabry *et col.* ont aussi synthétisé un dérivé du bisphénol T composé d'un groupement perfluorocyclobutane entre les deux groupes aryles (Figure 1.20-C).<sup>94</sup> La prise en eau des résines à base de ce monomère fluoré est alors diminuée. Cependant, la synthèse est délicate et le prix élevé. La présence des liens éthers dans le monomère réduisent aussi la  $T_g$  du matériau qui n'est que de 190°C à 98 % de conversion.

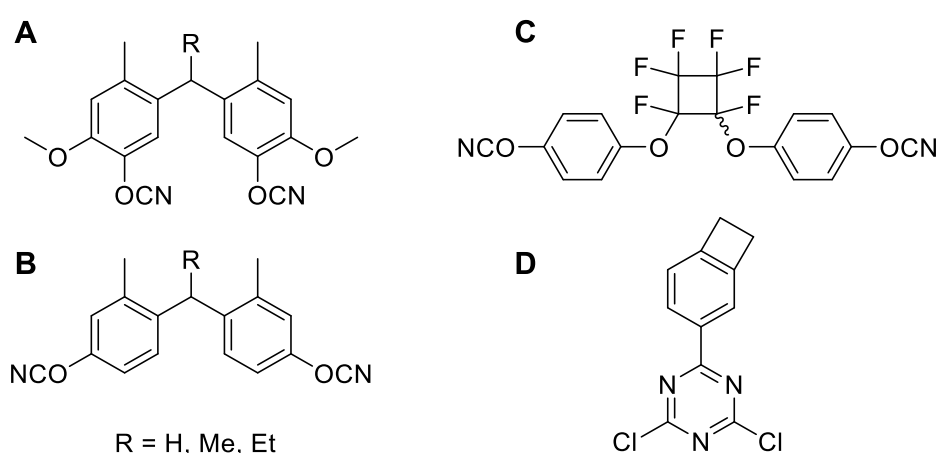


**Figure 1.20.** (A) et (B) Deux di-isocyanates issus du créosol avec ou sans méthoxyle,<sup>97</sup> (C) di-isocyanate comportant un élément perfluorocyclobutane<sup>94</sup> et (D) dichlorotriazine portant un substituant benzocyclobutène.<sup>98</sup>

Des monomères biosourcés ont récemment été développés à partir de la dépolymérisation de la lignine.<sup>99</sup> Les monomères obtenus sont des dérivés du créosol (Figure 1.20-A). Ils possèdent un groupe méthoxyle en ortho de la liaison cyanate. Dans une étude comparative, Lamison *et col.*<sup>97</sup> ont tenté d'évaluer l'impact de la présence de ce groupement sur les propriétés thermomécaniques des résines. Pour cela, ils ont synthétisé un monomère désoxygéné comparable au monomère biosourcé (Figure 1.20-B). Comme prévu, les réseaux préparés avec le monomère contenant le groupement méthoxyle ont des  $T_g$  plus faibles que ceux obtenus à partir du monomère n'en contenant pas. Ils ont une prise en eau plus importante ainsi qu'une température de dégradation plus faible de 50 à 80 °C. Les résines contenant le monomère désoxygéné montrent des propriétés comparables aux résines traditionnelles. Cependant, la synthèse du monomère sans méthoxyle (Figure 1.20-B) se fait en quatre étapes à partir du créosol et nécessite l'utilisation de réactifs très toxiques. Ces résultats montrent la difficulté d'utiliser directement des sous-produits de la biomasse et oriente plutôt vers la recherche de

méthodes synthétiques efficaces et peu polluantes pour obtenir des monomères communs à partir de ressources renouvelables.

D'autres stratégies de synthèse ont été développées afin de s'affranchir de l'utilisation de réactifs très toxiques, comme le bromure de cyanogène par exemple. Celles-ci reposent sur la réaction de substitution des atomes de chlore de la TCT par des phénols. Cette polymérisation par étapes souffre cependant de la difficulté d'obtenir des hautes masses molaires.<sup>100,101</sup> L'une des stratégies employées est la synthèse par polymérisation interfaciale catalysée par transfert de phase. Le catalyseur employé est le chlorure de benzyldiméthylhexadecylammonium. Celui-ci permet d'obtenir des polymères présentant des masses molaires supérieures à 70 000 g·mol<sup>-1</sup>, quand le carbonate de potassium et la soude conduisent à des polymères présentant de faibles masses molaires, d'environ 3 000 g·mol<sup>-1</sup>. Cependant, la stratégie de polymérisation conduit à des polymères linéaires. Zhou *et al.* ont donc utilisé une triazine comportant un groupe benzocyclobutène qui permet de faire la réticulation covalente à haute température (Figure 1.20-D).<sup>98</sup> On trouve ici l'idée d'utiliser le troisième bras de la triazine pour introduire des groupements fonctionnels.

#### 1.3.1.1.1 Recyclage des réseaux polyarylcyanurates et formation de vitrimères

Zhang *et col.* ont tiré profit de l'échange chimique des triazines mis en évidence sur des petites molécules.<sup>85</sup> Ils ont en premier lieu tiré profit de l'irréversibilité de la réaction d'alcoolyse sur les phénoxytriazines pour dégrader chimiquement une résine polyarylcyanurate afin de récupérer le monomère triéthoxytriazine. Le monomère est ensuite mis en présence d'un diol et de TBD dans l'anisole et réticulé en deux temps. Tout d'abord le mélange est mis à 120 °C durant 14 h afin d'évaporer le solvant. Le film obtenu est alors mis à 130 °C sous une presse durant 4 heures pour obtenir le matériau final (Figure 1.21A-C). Une quantité équimolaire de fonctions alcool par rapport aux fonctions éthoxyle est utilisé. À la suite du traitement avec le 1,6-hexanediol, 9,4 % des groupes éthoxyle n'ont finalement pas réagi. Le matériau est résistant à l'acétone et au dichlorométhane mais aussi aux solutions acides, basiques, oxydantes et réductrices. Il peut tout de même être dégradé chimiquement dans l'éthanol à reflux puis reformé suivant les mêmes conditions de préparation du réseau (Figure 1.21-B). Le K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> accélère ici la dégradation. Les caractéristiques mécaniques du matériau avant et après recyclage sont alors similaires ; le module d'Young varie de 188 MPa à 195 MPa et la T<sub>g</sub> de 54,5 °C à 53 °C. Une expérience de relaxation de contrainte est réalisée sur un matériau contenant un excès de fonctions alcool pendantes (23 mol% d'excès du monomère 1,6-hexanediol) et 10 mol% de TBD. Un temps de relaxation de 1 100 s à 140 °C et une énergie d'activation de 76,7 kJ·mol<sup>-1</sup> sont obtenus (Figure 1.21-D). Cependant, les analyses ne sont pas réalisées jusqu'à relaxation complète des contraintes mais seulement jusqu'à l'obtention de 36 % du module initial. Il n'est ainsi

pas montré que la totalité de la contrainte est relaxée. Le recyclage mécanique de cette résine est possible mais les propriétés mécaniques sont faibles par rapport à la résine contenant moins de diols pendants avec un module d'Young de 2,9 MPa et une  $T_g$  de 27,4 °C. L'échange est donc lent. Le principal apport de ce matériau est la démonstration de la possibilité de mettre en œuvre une stratégie de recyclage chimique des résines polyarylcyanurates et polyalkylcyanurates.

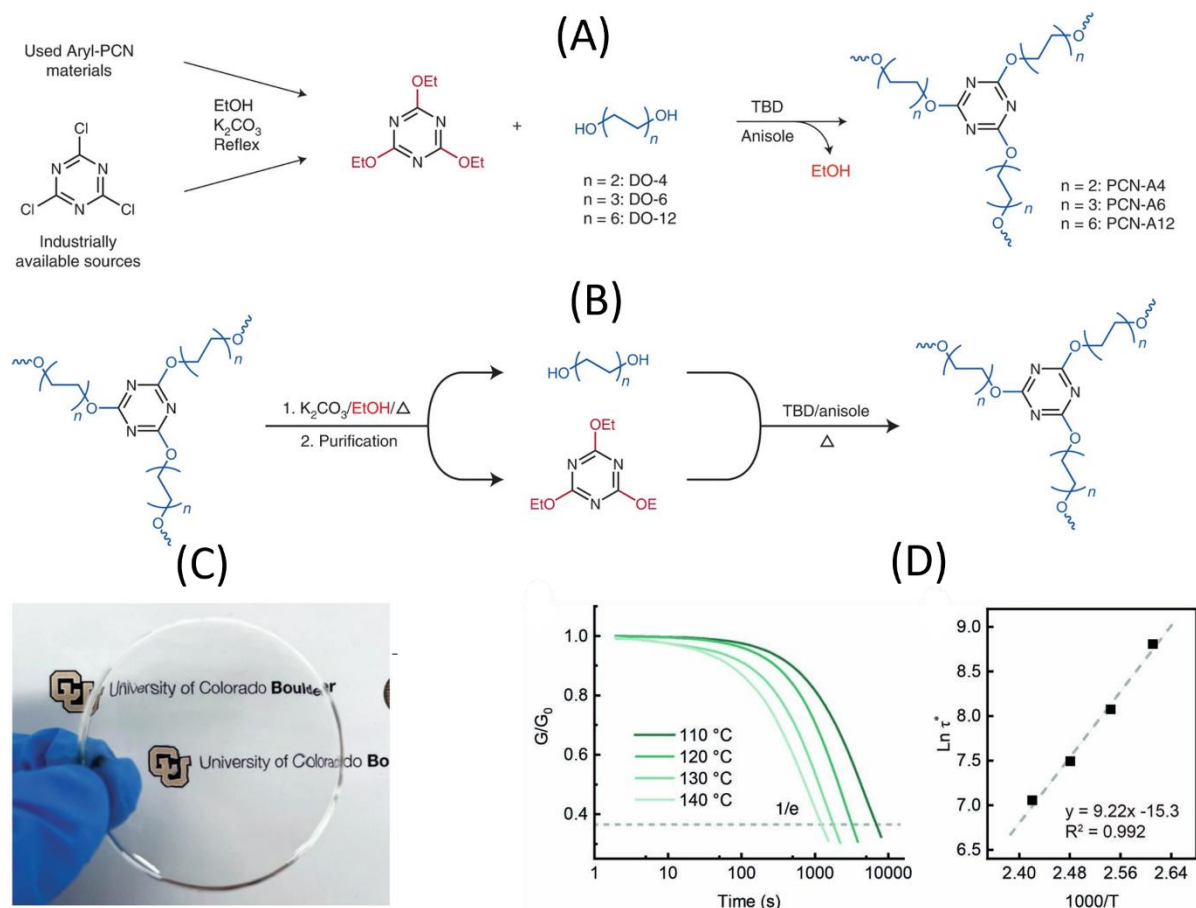


**Figure 1.21.** (A) Stratégie de synthèse du réseau allylcyanurate ; (B) recyclage chimique du réseau ; (C) film polycyanurate obtenu ; (D) courbes de relaxation de contrainte à différentes températures et évolution du temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température, tiré de Zhang *et col.*<sup>85</sup>

### 1.3.1.2 Des résines triazines amorphes aux réseaux triazine cristallins

La rigidité du cœur triazine permet aussi la synthèse de matériaux structurés. En effet, allié à un choix judicieux de comonomères, il est possible d'obtenir des matériaux 2D ou 3D avec un ordre à grande distance. Ce type de matériaux est très recherché, notamment en biologie. Ces dernières années, un champ de recherche s'est donc développé dans le but de synthétiser des matériaux réticulés de manière covalente mais ayant un ordre à grande distance. Une limite à l'obtention d'un ordre à grande distance a longtemps été l'utilisation de réactions irréversibles. Les défauts du réseau sont accumulés durant la réticulation et l'ordre à grande distance difficilement atteignable. Le

développement de la CCD a ainsi apporté une des clés nécessaires à l'élaboration de ces matériaux. Les échanges permanents entre liaisons covalentes permettent aux défauts apparaissant avec la réticulation d'être corrigés. Les produits formés sont contrôlés par la thermodynamique et non plus la cinétique. Pour obtenir ces « covalent organic frameworks » (COFs), les monomères utilisés doivent être rigides et présenter un élément de symétrie. Ils forment en polymérisant des structures géométriques stables. Les propriétés de ces nouveaux matériaux restent encore à exploiter plus largement, mais ils ont déjà été utilisés en tant que semi-conducteurs, pour la séquestration du CO<sub>2</sub> ou la catalyse.<sup>102</sup>

Le cœur triazine apparaît alors comme une brique de base privilégiée pour la synthèse de COFs. La synthèse de ces « covalent triazine frameworks » (CTFs) a d'abord été réalisée par trimérisation de fonctions nitrile à l'aide d'un catalyseur ZnCl<sub>2</sub>. L'utilisation d'un catalyseur est ici nécessaire afin de permettre la réversibilité de la réaction de trimérisation pour former un matériau cristallin. D'autres voies de synthèse de trimérisation ont depuis été développées et sont décrites dans la revue de Liu et *al.*<sup>103</sup> Différentes difficultés sont encore à résoudre : les hautes températures nécessaires à la trimérisation (400 °C) qui mènent inévitablement à de la dégradation, la difficulté d'éliminer le catalyseur ou d'obtenir des matériaux cristallins. A titre d'exemple, la synthèse de CTFs par substitution nucléophile aromatique génère principalement des réseaux non-cristallins.

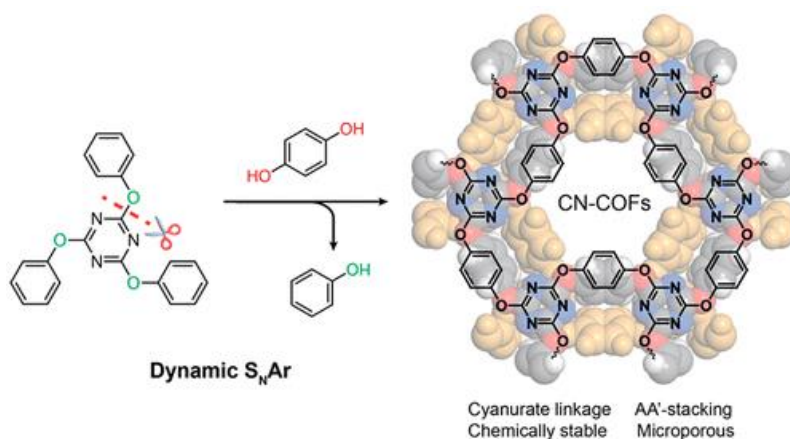


**Figure 1.22.** Schéma d'obtention d'un CTF à partir de triphénoxytriazines tiré de Zhang et *col.*<sup>86</sup>

Cependant, l'échange dynamique des groupements phénoxy sur les phénoxytriazines a pu être exploité pour la synthèse de CTFs (Figure 1.22). Le TBD permet la réversibilité de la réaction et donc le réarrangement de la topologie pour obtenir un matériau cristallin. Dépendant de l'utilisation du benzène-1,4-diol, du [1,1'-biphenyl]-4,4'-diol, ou naphthalene-2,6-diol, la taille des pores peut être variée entre 10 Å, 12 Å ou 18 Å. Les triazines ne s'empilent pas uniquement selon l'interaction des systèmes  $\pi$ - $\pi$ . Il se forme aussi des liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène des groupes

phénoxy et les atomes d'azote du cycle triazine ou les atomes d'oxygène des groupements phénoxy. Ceci a pour conséquence un désalignement des triazines les unes par rapport aux autres et une cristallisation qui ressemble aux assemblages dimères de Piedfort (Figure 1.23).<sup>104,105</sup> Ces interactions rendent le réseau très rigide contrairement à ce qui aurait pu être prévu du fait de la présence de liaisons éther flexibles.<sup>106,107</sup> Cependant, la synthèse est relativement longue : 5j à 120 °C. De plus, le réseau peut être sensible à l'hydrolyse à cause de la liaison phénoxytriazine, ce qui n'est pas le cas des autres CTFs constitués majoritairement de liaisons phenyltriazine.

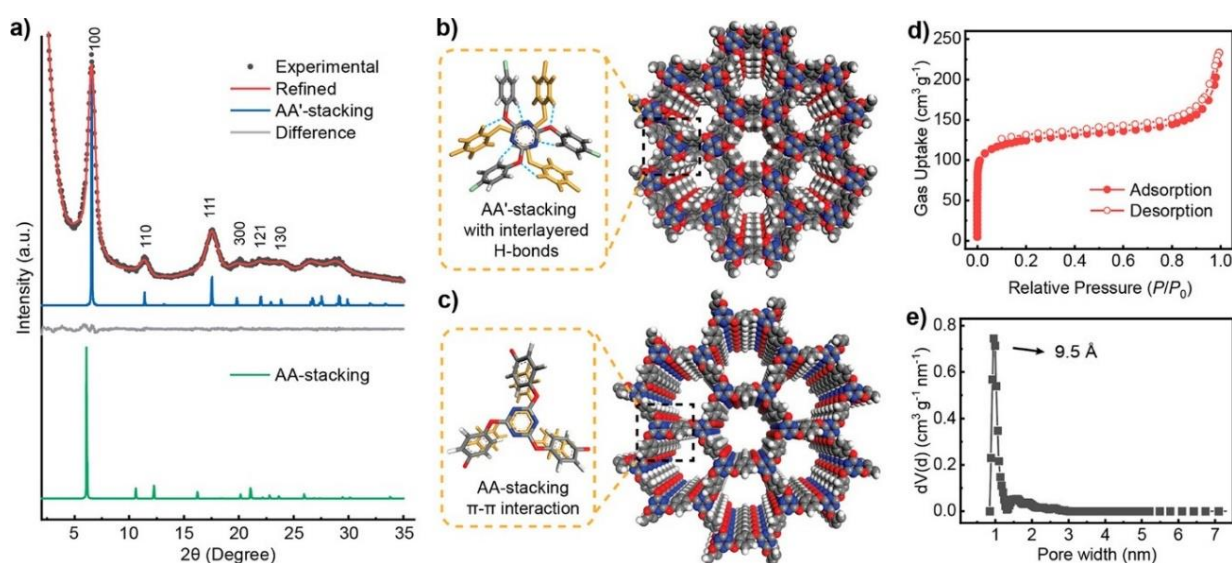


**Figure 1.23.** (a-b-c) Elucidation structurale du CTF par DRX, (d) courbe d'adsorption-désorption du diazote à 77 K, (e) distribution de la taille des pores estimée par DFT. Les mesures ont été réalisées pour le CTF formé à partir de l'hydroquinone

## 1.3.2 La s-triazine pour l'ingénierie macromoléculaire

### 1.3.2.1 Fonctionnalisation des polymères par la triazine

Les substitutions successives contrôlées par la température de la TCT permettent aussi d'envisager la fonctionnalisation sélective de polymères. Sumerlin *et col.* ont polymérisé un monomère dérivé de

la TCT permettant d'introduire de manière contrôlée après polymérisation deux groupes fonctionnels sur chaque unité de répétition (Figure 1.24).<sup>108</sup>

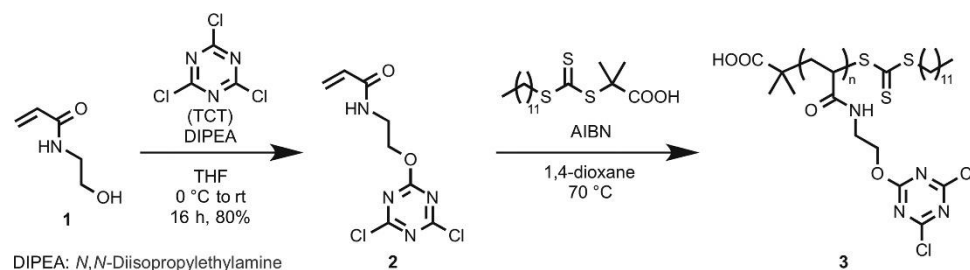


**Figure 1.24.** Polymérisation RAFT d'un monomère dérivé de la TCT tiré de Sumerlin et *col.*<sup>108</sup>

La réaction de fonctionnalisation est faite avec une librairie d'amines et de thiols. L'homodifonctionnalisation se fait de manière quantitative avec des groupements amines ou thiols. L'hétérodifonctionnalisation n'est quantitative que si le groupement thiol est introduit en premier et le groupement amine en second. En effet, le caractère mésomère donneur marqué des groupements amines diminue l'électrophilie et donc la réactivité du cycle triazine.<sup>109</sup> Sumerlin et *col.* ont par exemple exploité cette stratégie de synthèse pour obtenir des homopolymères amphiphiles par introductions successives d'un groupement hydrophile puis d'un groupement hydrophobe (Figure 1.25-A).<sup>110</sup>

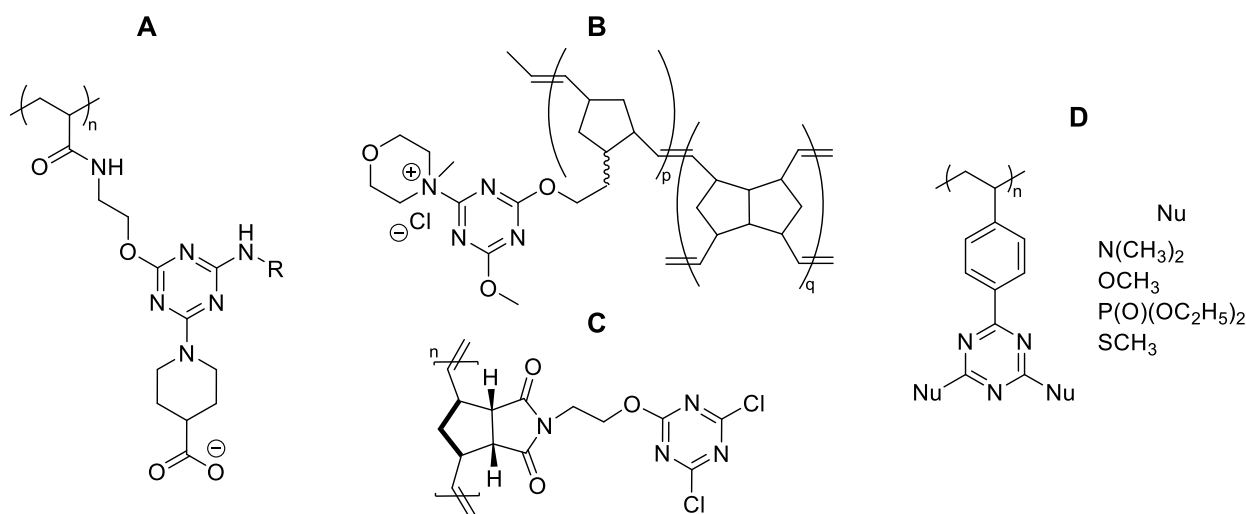


**Figure 1.25.** (A) Polymère amphiphile,<sup>110</sup> (B) réseau polymère synthétisé par ROMP pour la synthèse d'amides sur support,<sup>111</sup> (C) oligomère dichlorotriazine synthétisé par ROMP,<sup>112</sup> (D) poly(2,4-dichloro-6-(p-vinylphenyl)-1,3,5-triazine).<sup>113</sup>

Cette stratégie permet l'utilisation de dérivés de la TCT en tant qu'intermédiaires réactionnels sur des supports polymères. Kunishima et *col.* ont ainsi synthétisé un polymère réticulé par polymérisation par ouverture de cycle par métathèse (ROMP) en utilisant un monomère dérivé de la triazine (Figure 1.25-B).<sup>111</sup> Le dérivé installé est utilisé dans la synthèse d'amides suivant le chemin réactionnel décrit dans la Figure 1.25. Le rendement de la synthèse de l'amide est dicté par l'affinité du polymère pour

le solvant. Des rendements de 90 % sont observés dans le dichlorométhane, contre 2% seulement dans l'eau, dans laquelle le polymère forme un réseau compact non ou très peu solvato. Le même polymère non réticulé a aussi été utilisé pour l'activation du DMSO dans la réaction d'oxydation de Swern (Figure 1.25-C).<sup>112</sup>

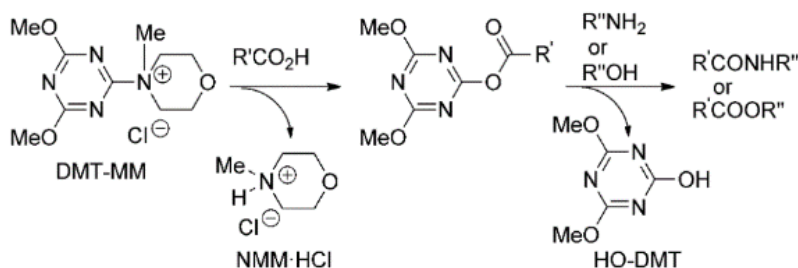


**Figure 1.26.** Synthèse peptidique à l'aide de la DMMT-MM tiré de Kunishima et *al.*<sup>114</sup>

La synthèse d'un polymère porteur de fonctions triazine pendantes peut également se faire grâce au monomère 2,4-dichloro-6-(p-vinylphényl)-1,3,5-triazine (Figure 1.26-D). Sa synthèse et copolymérisation avec le styrène ont été décrites par Kondo *et al.* au début des années 1990.<sup>113</sup> Après polymérisation, chaque unité contient ainsi deux positions fonctionnalisables. Le monomère est plus réactif que le styrène. Cette différence de réactivité est très probablement due à la conjugaison du cycle triazine avec le motif styrène. Le monomère 2,4-dichloro-6-(p-vinylphényl)-1,3,5-triazine a une valeur de Q dans le système de Alfrey-Price de 2,42. La réactivité du monomère peut être légèrement modifiée par la substitution des deux atomes de chlore par des nucléophiles. Ainsi, les monomères contenant une triazine substituée par un groupement diéthylamine ou 2-(2-méthoxyéthoxy)éthanol ont respectivement des valeurs de Q de 1,43 et 1,67. Les monomères contenant une triazine substituée par un groupement éthoxyle ou thioéthyle ont pour leur part des valeurs de Q respectivement de 1,85 et 1,94.<sup>115</sup> Les valeurs de e sont très similaires, entre 0,05 et 0,1 suggérant que la polarité des monomères est déterminée par la présence du motif triazine plus que par les substituants.

### 1.3.2.2 Dendrimères et polymères à séquence déterminée à base de triazine

Les dendrimères sont des macromolécules de dimension nanométrique hyper-ramifiées (arborescentes), à structure répétitive parfaitement définie et hautement fonctionnalisée.<sup>116</sup> Leurs intérêts sont nombreux, notamment en tant que vecteurs pharmaceutiques. La TCT est rapidement apparue comme un candidat de choix pour la synthèse de ce type de molécules. En effet, les synthèses à partir de la triazine sont relativement simples et il est possible de contrôler les substitutions successives aisément par la température. Les monomères utilisés sont commerciaux ou accessibles facilement. Ces développements sont entre autres le fruit du travail de Simanek. De nombreuses

revues détaillent les différentes stratégies de synthèse.<sup>117–119</sup> L'une des approches employées repose sur la différence de réactivité entre les amines (Figure 1.27).

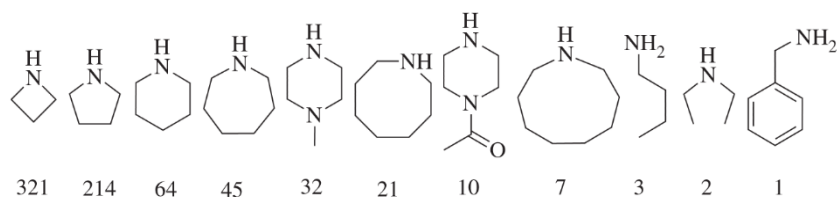


**Figure 1.27.** Réactivité relative des amines sur les monochlorotriazines tiré de Simanek et *al.*<sup>118</sup>

L'utilisation de diamines aux réactivités différentes permet ainsi la synthèse contrôlée par étape de dendrimères. Les rendements atteignent 90 à 100 % pour chaque étape jusqu'à la génération 3. L'adaptabilité de la chimie des triazines a permis de jouer sur le connecteur. L'utilisation de PEG diamine a par exemple permis l'amélioration de la solubilité dans l'eau.<sup>120</sup> En variant la taille des connecteurs entre chaque génération, il est aussi possible de modifier les propriétés cytotoxiques des dendrimères.<sup>121</sup> L'adaptabilité de la triazine permet la synthèse de molécules comportant plusieurs groupes fonctionnels. Ceci permet d'obtenir des dendrimères complexes avec des rendements supérieurs à 90 % pour presque chaque étape (Figure 1.28).<sup>122</sup> La synthèse de dendrimères a aussi été conduite par irradiation par micro-ondes et des dendrimères de génération 9 (670 kDa) ont pu être obtenus en 24h.<sup>124</sup>

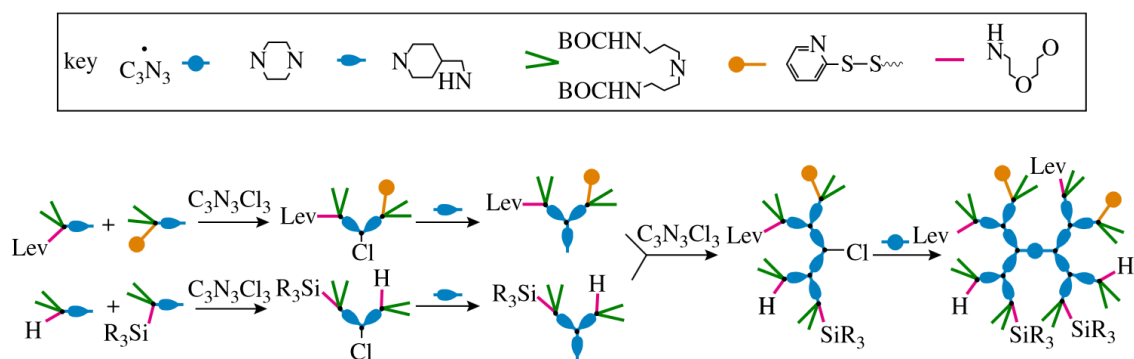


**Figure 1.28.** Synthèse convergente d'un dendrimère comportant plusieurs groupes fonctionnels tiré de Steffensen et Simanek.<sup>122</sup>

Les stratégies employées pour la synthèse de dendrimères à base de triazines peuvent être utilisées pour la synthèse de polymères à séquence définie, où il s'agit d'incorporer une séquence précise de monomères sans erreurs.<sup>125</sup> Pour cela, la méthode de polymérisation par étapes est la plus utilisée. Elle repose sur la désactivation du monomère final afin de contrôler la polymérisation. Grate *et al.* ont ainsi exploité la différence de réactivité de la triazine entre les différentes substitutions.<sup>126</sup> Partant

d'une résine contenant un groupe amine, la synthèse consiste en l'addition d'un monomère triazine mono-fonctionnalisé puis d'un connecteur diamine. Cette stratégie a permis d'obtenir des oligomères de 12 unités constitués de 2 monomères différents et des hexamères constitués de 6 monomères et d'introduire des groupements ionisables, même si le rendement obtenu (31 %) est plus faible qu'avec des triazines thio-fonctionnalisées (pour TZP 3, 75 %), du fait de la désactivation plus forte des triazines amino-fonctionnalisées. La rigidité du cœur aromatique et les nombreuses liaisons hydrogène formées influencent la structure 3D de l'oligomère formant des foldamères. Ces structures 3D ont été décrites mais il est encore difficile de les prédire ou de les contrôler.<sup>127</sup> Cette rigidité a aussi été exploitée pour la reconnaissance de séquence d'oligomères jusqu'à trois unités.<sup>128</sup>

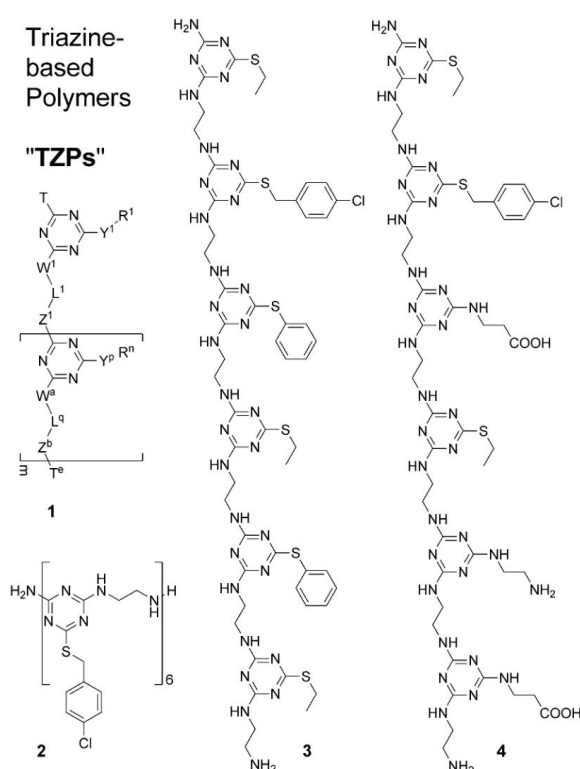


Figure 1.29. Polymères à séquence définie à base de triazine tiré de Grate et al.<sup>126</sup>

## 1.4 Vers des matériaux à base de phénol biosourcé

### 1.4.1 Utilisation de matières premières renouvelables

90 % des plastiques sont des matières pétrosourcés vierges et 8 % sont des plastiques recyclés post-consommateurs, de nouveau très majoritairement pétrosourcés.<sup>22</sup> On observe cependant un intérêt de plus en plus fort pour les matières premières issues de ressources renouvelables. Actuellement, les matériaux biosourcés ne représentent cependant que 0,5 % des polymères produits.<sup>22</sup> Ce faible chiffre

est d'abord le résultat d'un investissement modéré dans ce secteur.<sup>129</sup> Les matières renouvelables sont encore chères par rapport à leurs concurrentes fossiles. Des contraintes techniques subsistent aussi. Il reste ainsi difficile de synthétiser des matériaux biosourcés présentant des propriétés comparables à celles des matériaux pétrosourcés. Enfin, la réflexion sur l'usage des terres agricoles pour l'alimentation ou la production de plastiques est aussi un frein au développement de la production de biopolymères. Ce dernier argument est cependant trop souvent utilisé de manière excessive.<sup>130</sup>

Parmi les ressources de matières renouvelables, les huiles végétales constituent une ressource intéressante pour la synthèse de polymères biosourcés.<sup>131</sup> La présence d'insaturations permet le développement de stratégies de polymérisation.<sup>131</sup> Cependant les matériaux issus de ces huiles ont souvent de faibles propriétés mécaniques et doivent donc être réticulés ou renforcés par des fibres. Une autre stratégie consiste à incorporer des unités rigides sur la chaîne de polymère.<sup>48</sup> La lignine et les tanins sont ainsi particulièrement intéressants pour palier à ces défauts mécaniques. La lignine est l'un des trois composants de la lignocellulose, avec la cellulose et l'hémicellulose en proportions respectives de 20 %, 40 % et 25 %. Elle est la plus grande source renouvelable de composés aromatiques sur Terre.<sup>132</sup> Elle est le composant secondaire responsable de la rigidité des parois cellulaires végétales, après la cellulose.<sup>133</sup> C'est un déchet de l'industrie papetière, largement sous-utilisé. On estime qu'uniquement 2% de la lignine issue de cette industrie est utilisée pour des produits de spécialité, le reste étant brûlé. N'étant pas comestible, elle représente une source potentielle de matière renouvelable non négligeable pour l'industrie chimique. Cependant, jusqu'à présent, son utilisation plus étendue s'est heurtée à des barrières techniques. La préparation de matériaux à base de lignine étant un prolongement possible des travaux de recherche présentés dans ce manuscrit, nous développerons ici quelques réflexions sur la synthèse et l'utilisation de ces matériaux.

## 1.4.2 Matériaux à base de lignine

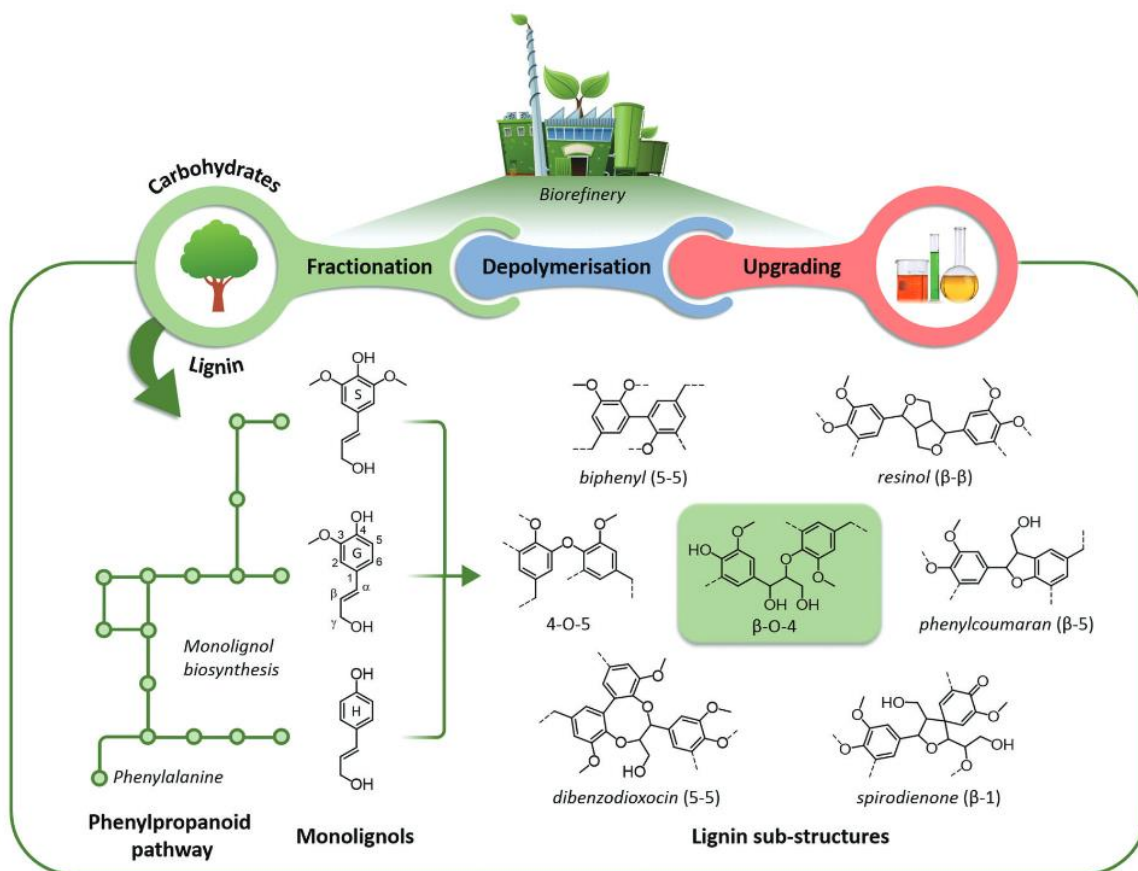


Figure 1.30. Composition de la lignine, tiré de Schutyser et al..<sup>134</sup>

La lignine est composée de macromolécules constituées principalement d'unités guaiacyle (G), syringyle (S) et hydroxyphényle (H) (Figure 1.30).<sup>134,135</sup> Le pourcentage de chacune de ces unités dépend de l'origine de la lignine. Les lignines composées presque exclusivement d'unités G viennent de bois tendres comme les conifères, alors que celles ayant des rapports entre G et S variés viennent de bois durs. Celles venant de l'herbe ou de la paille contiennent l'ensemble des trois monolignols. L'unité β-O-4 est le lien le plus commun entre les monomères dans la lignine. Les stratégies de délignification dans l'industrie du papier, c'est-à-dire de séparation de la cellulose de la lignine et de l'hémicellulose, se sont donc principalement attaquées à la dégradation de cette unité. Pour cela, quatre procédés sont employés : sulfites, Kraft, soda et organosolv. Le procédé sulfite est de loin le plus utilisé et conduit à des lignosulfates solubles dans l'eau après immersion des copeaux de bois dans une solution de sels de sulfates et bisulfates.<sup>136</sup> Le procédé Kraft consiste en la réaction des copeaux de bois avec de la soude et du sulfure d'hydrogène à 170°C.<sup>137</sup> En résulte des polymères contenant 1 à 3 % de fonctions thiol. Le procédé soda utilise la soude à chaud. La lignine obtenue ne contient pas de soufre. Ce procédé est surtout utilisé pour l'herbe ou la paille. Enfin, des méthodes plus poussées de

dépolymérisation organosolv de la lignine se sont développées afin d'obtenir des produits de plus haute valeur ajoutée.<sup>138</sup> Le procédé sulfite donne des lignines de masses molaires comprises entre 1 000 à 50 000 g·mol<sup>-1</sup> et des dispersités ( $\bar{D}$ ) de 4 à 7. Pour le procédé Kraft, les masses molaires sont plus faibles, allant de 1 000 à 3 000 g·mol<sup>-1</sup> avec des  $\bar{D}$  de 2,5 à 3,5. Le procédé soda donne des lignines de tailles similaires (1 000 à 3 000 g·mol<sup>-1</sup>,  $\bar{D}$  = 2,5-3). Le procédé organosolv est plus polyvalent et donne des lignines d'une grande pureté (500 à 5 000 g·mol<sup>-1</sup>,  $\bar{D}$  = 1,5). L'un des enjeux reste la caractérisation précise des lignines techniques ainsi obtenues.<sup>139</sup> Une méthode couramment utilisée est la phosphorylation des fonctions phénol, alcool et acide carboxylique, ce qui permet une quantification molaire précise grâce aux signaux distincts obtenus en spectroscopie RMN <sup>31</sup>P.<sup>140</sup>

Finalement, trois stratégies sont développées pour l'utilisation de la lignine dans le domaine des polymères : l'utilisation de ces lignines dites techniques en tant que macromonomères, directement ou après fonctionnalisation ; la dégradation poussée de la lignine pour obtenir des molécules similaires à celles obtenues par l'industrie pétrolière ; ou l'utilisation de la lignine pour concevoir des composites.<sup>138</sup> Pour les petites molécules, l'obtention de la vanilline avec une grande pureté est l'un des objectifs principaux.<sup>141</sup> Pour les composites, l'enjeu est l'amélioration de l'adhésion entre la lignine et la matrice polymère. Bozsódi *et al.* ont par exemple tenté de mélanger la lignine avec le polypropylène.<sup>142</sup> Le mélange est immiscible (Figure 1.31). Un paramètre de Flory-Huggins de 5.8 a été calculé. La  $T_g$  du PP est indépendante de la quantité de lignine quand bien même un additif polypropylène greffé anhydride maléique (MAPP) est ajouté. L'élongation à la rupture diminue avec la quantité de lignine ajoutée. L'ajout de MAPP n'a pas un effet suffisant sur l'adhésion entre le PP et la lignine technique, et la fonctionnalisation de celle-ci semble dans ce cas nécessaire à l'amélioration des performances du matériau.

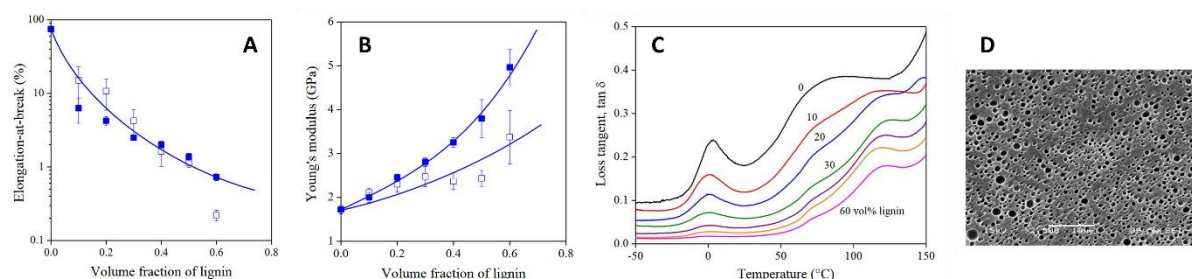


**Figure 1.31.** Composite PP-Lignine : (A) élongation à la rupture selon la fraction volumique de lignine avec (carrés vides) ou sans MAPP (carrés pleins), (B) module d'Young selon la fraction volumique de lignine avec (carrés pleins) ou sans MAPP (carrés vides), (C) tan delta en fonction de la température selon la fraction volumique de lignine d'un mélange contenant 1 wt% de MAPP, (D) image obtenue par microscopie électronique à transmission (TEM) d'un mélange PP-lignine 30 wt% contenant du MAPP, tiré de Bozsódi *et al.*<sup>142</sup>

#### 1.4.2.1 Applications de la lignine aux résines phénoliques

Les polymères phénoliques ont été les premiers polymères synthétiques découverts et ont été parmi les polymères les plus utilisés au début du XX<sup>ème</sup> siècle.<sup>143</sup> Dans les années 60, leurs excellentes propriétés thermiques, d'isolation électrique et de résistance à l'eau en ont fait des matériaux de choix pour les boîtiers électriques et les interrupteurs. Aujourd'hui, la production est estimée à 6 millions de tonnes par an.<sup>144</sup> Dans le secteur automobile notamment, la demande de matériaux légers et isolants pourrait faire augmenter la demande pour ces résines, passant d'un marché actuel de 13,5 milliards de dollars à 19,1 milliards de dollars en 2030.<sup>145</sup> La toxicité des produits chimiques employés et la volonté de se tourner vers les matériaux biosourcés en font un domaine où la lignine apparaît comme une solution particulièrement intéressante. Afin d'utiliser la lignine, il est nécessaire de la fonctionnaliser par des réactions de phénolisation, de déméthylation ou d'hydroxyméthylation. Celles-ci permettent d'augmenter la quantité de phénols ou d'améliorer la réactivité de ceux-ci.<sup>146</sup> D'autres méthodes consistent en la dépolymérisation d'unités lignines que l'on peut repolymériser. Par exemple Kabel *et col.* ont utilisé une enzyme laccase pour polymériser le guaiacylglycerol- $\beta$ -guaiacyl ether.<sup>147</sup> Ces différentes stratégies ont cependant des défauts. Le coût de ces résines est très supérieur aux résines classiques et leurs synthèses nécessitent l'utilisation de procédés toxiques.

#### 1.4.2.2 La lignine pour des vitrimères biosourcés

En parallèle du remplacement des résines phénoliques actuelles, la lignine peut être utilisée pour la synthèse de thermosettables. Par exemple, une méthode de réticulation est d'utiliser l'acide citrique avec le poly(éthylène glycol).<sup>148</sup> Les lignines utilisées ont été purifiées par plusieurs méthodes afin de comparer les propriétés des matériaux obtenus. Deux méthodes d'extraction par solvant, avec de l'éthanol ou du méthanol, ainsi que deux méthodes micro-ondes à 80 et 160 °C ont été comparées. Les lignines obtenues ont des masses molaires moyenne en masse très différentes, de 8 200 g·mol<sup>-1</sup> ( $\bar{M}_w = 4,3$ ) pour la lignine vierge Lignoboost, à 1 800 g·mol<sup>-1</sup> ( $\bar{M}_w = 2,5$ ) pour celle purifiée à l'éthanol. On observe une baisse du module d'Young et une augmentation de l'élongation à la rupture pour les matériaux préparés à partir de lignines purifiées par rapport à ceux obtenus à partir de la lignine vierge. Les matériaux peuvent être recyclés chimiquement par traitement micro-ondes dans une solution de soude à 0,1 M, puis repolymérisés en présence de la résine initiale pour compenser la perte de masse.

Cet exemple montre bien l'importance des procédés de préparation de la lignine avant sa polymérisation. Il en est de même lorsqu'il s'agit d'introduire des liaisons dynamiques pour obtenir des vitrimères à base de lignine. L'une des étapes de purification de la cellulose est l'ozonation. Celle-ci conduit à la rupture de certains cycles benzéniques de la lignine et à l'introduction de fonctions acide

carboxylique sur la lignine. Elle devient alors plus soluble dans l'eau alcaline et peut être séparée de la cellulose.<sup>149</sup> Zhang *et al.* ont polymérisé la lignine ainsi fonctionnalisée avec un diépoxy en présence de Zn(acac) afin de former un réseau vitrimère.<sup>150</sup> Des taux de gel compris entre 80 % et 90 % sont obtenus en fonction du ratio entre les fonctions phénol, acide carboxylique et époxy. Néanmoins, le matériau commence à se dégrader avant 200 °C, ce qui ne permet pas de conclure à l'échange vitrimère comme facteur prédominant de la relaxation de contrainte à 200 °C.

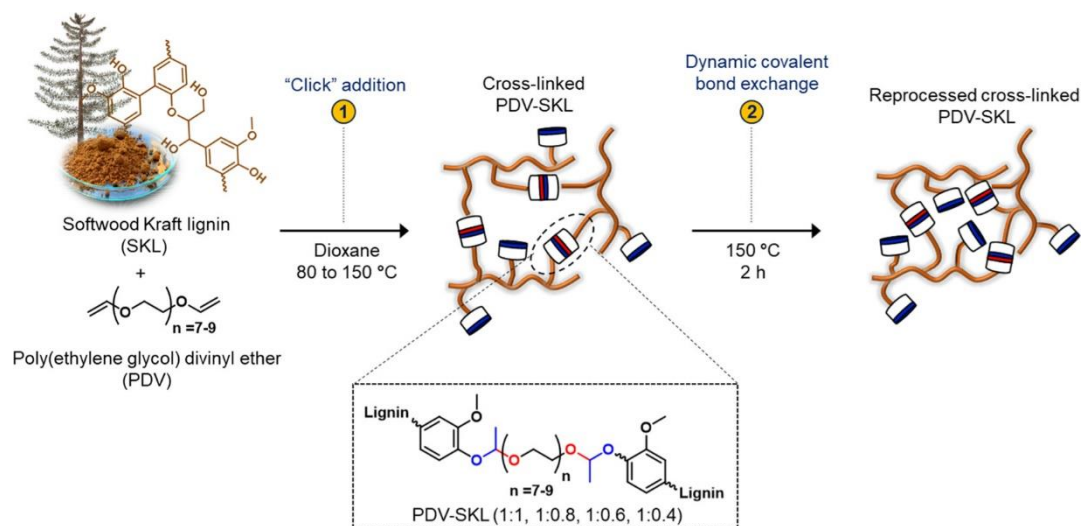


**Figure 1.32.** Méthode de réticulation et de mise en forme d'un vitrimère à base de lignine tiré de Moreno *et al.*<sup>151</sup>

Récemment, une autre approche a été développée, qui ne nécessite pas de fonctionnalisation ou de fractionnement de la lignine (Figure 1.32).<sup>151</sup> La lignine Kraft issue du bois tendre (Softwood Kraft Lignin ou SKL) est réticulée par chimie click avec l'éther divinylque de poly(éthylène glycol). Le taux de gel est alors supérieur à 95 % et la température de dégradation de 200 °C. Suivant le pourcentage massique de lignine introduit par rapport au polyéther, le module d'Young et l'élongation à la rupture varient drastiquement entre 12,6 MPa et 35,0 % à 28 wt% de lignine, et 2 100 MPa et 1,0 % à 50 wt% de lignine. Ici, c'est la chimie dynamique des acétals qui est utilisée pour obtenir les propriétés vitrimère. Cette chimie ne nécessite pas de catalyseur et permet d'éviter ainsi certaines réactions parasites. Il faut néanmoins chauffer à 150 °C durant 2 heures pour remettre en forme le matériau. Les propriétés du matériau recyclé contenant 50 wt% de lignine sont alors très similaires à celles du matériau initial, le module d'Young variant de 2 100 MPa à 1 840, et l'élongation à la rupture de 1,0 % à 1,29 %. Le matériau a des propriétés adhésives similaires à une colle époxy, et contrairement au précédent matériau, résiste à des environnements salins. D'autres chimies dynamiques ont été utilisées pour obtenir des vitrimères à partir de lignine. On peut citer la préparation de lignines-benzoxazines,<sup>152</sup> les uréthanes,<sup>153</sup> les uréthanes vinylogues<sup>154</sup> ou les disulfures.<sup>155</sup> Les développements récents de procédés organosolv permettent d'utiliser des lignines de plus basses masses molaires

permettant de diminuer l'incertitude sur la composition et la fonctionnalité. Une méthode à privilégier est peut-être d'utiliser la lignine comme un monomère relativement stable chimiquement et d'incorporer la chimie d'échange sur le comonomère. À notre connaissance, il n'y a pas de matériaux thermoplastiques ayant été réticulé par la lignine en utilisant une chimie dynamique. Cela peut être une voie de valorisation de la lignine et des déchets polymères. Enfin, la dégradation de ces résines, ainsi que leur synthèse sans produits toxiques, voire sans solvant, sont des enjeux de la valorisation de la lignine. Pour cela, l'amélioration des procédés d'obtention de lignines de faibles masses molaires et leur fonctionnalisation dans des conditions douces semblent être les obstacles principaux.

## 1.5 Conclusion

Le développement de la chimie dynamique a transformé la conception des matériaux polymères. Elle a notamment permis le développement des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée. La CCD a étendu considérablement les possibilités de design des matériaux polymères. Cela s'est traduit entre autres par la possibilité de donner à des matériaux réticulés chimiquement des propriétés d'écoulement, les rendant ainsi recyclables mécaniquement. Les développements récents de procédés de réticulation dynamique des thermoplastiques de commodité promettent notamment des avancées dans l'upcycling des déchets polymères.

Celles-ci ne pourront se déployer qu'à condition de pouvoir ajuster finement la vitesse d'échange aux différentes températures d'intérêt, pour supprimer le fluage aux températures d'utilisation et diminuer la viscosité aux températures de mise en forme. Pour cela, le développement de chimies robustes dont il est possible de moduler de plusieurs ordres de grandeur la vitesse d'échange sans changer fondamentalement la structure du matériau semble pertinent.

Parmi les CCDs, la chimie des triazines, dont le caractère dynamique sous certaines conditions a récemment été démontré, est prometteuse. Son incorporation dans des matériaux repose sur des briques de base simples et connues, comme la TCT. La présence de trois sites réactionnels progressivement désactivés après des substitutions successives semble pouvoir être exploitée pour concevoir des nouveaux CANs modulaires et fonctionnaliser des polymères de manière innovante.

## 1.6 Références

- (1) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. Dynamic Covalent Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41* (6), 898–952. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020315\)41:6<898::AID-ANIE898>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020315)41:6<898::AID-ANIE898>3.0.CO;2-E).
- (2) Lehn, J.-M. From Supramolecular Chemistry towards Constitutional Dynamic Chemistry and Adaptive Chemistry. *Chem. Soc. Rev.* **2007**, *36* (2), 151–160. <https://doi.org/10.1039/B616752G>.
- (3) A. Uhlenheuer, D.; Petkau, K.; Brunsveld, L. Combining Supramolecular Chemistry with Biology. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (8), 2817–2826. <https://doi.org/10.1039/B820283B>.
- (4) Busseron, E.; Ruff, Y.; Moulin, E.; Giuseppone, N. Supramolecular Self-Assemblies as Functional Nanomaterials. *Nanoscale* **2013**, *5* (16), 7098–7140. <https://doi.org/10.1039/C3NR02176A>.
- (5) Yu, X.; Cao, X.; Chen, Q. Rheological Properties of Sulfonated Polystyrene Ionomers at High-Ion Contents. *Rheol. Acta* **2021**, *60* (5), 241–249. <https://doi.org/10.1007/s00397-021-01265-5>.
- (6) Corrigan, N.; Jung, K.; Moad, G.; Hawker, C. J.; Matyjaszewski, K.; Boyer, C. Reversible-Deactivation Radical Polymerization (Controlled/Living Radical Polymerization): From Discovery to Materials Design and Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, *111*, 101311. <https://doi.org/10.1016/j.procpolymsci.2020.101311>.
- (7) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. New Polymer Synthesis by Nitroxide Mediated Living Radical Polymerizations. *Chem. Rev.* **2001**, *101* (12), 3661–3688. <https://doi.org/10.1021/cr990119u>.
- (8) Matyjaszewski, K. Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP): Current Status and Future Perspectives. *Macromolecules* **2012**, *45* (10), 4015–4039. <https://doi.org/10.1021/ma3001719>.
- (9) Perrier, S. 50th Anniversary Perspective: RAFT Polymerization—A User Guide. *Macromolecules* **2017**, *50* (19), 7433–7447. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b00767>.
- (10) Terryn, S.; Langenbach, J.; Roels, E.; Brancart, J.; Bakkali-Hassani, C.; Poutrel, Q.-A.; Georgopoulou, A.; George Thuruthel, T.; Safaei, A.; Ferrentino, P.; Sebastian, T.; Norvez, S.; Iida, F.; Bosman, A. W.; Tournilhac, F.; Clemens, F.; Van Assche, G.; Vanderborght, B. A Review on Self-Healing Polymers for Soft Robotics. *Mater. Today* **2021**, *47*, 187–205. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.01.009>.
- (11) Talebian, S.; Mehrali, M.; Taebnia, N.; Pennisi, C. P.; Kadumudi, F. B.; Foroughi, J.; Hasany, M.; Nikkhah, M.; Akbari, M.; Orive, G.; Dolatshahi-Pirouz, A. Self-Healing Hydrogels: The Next Paradigm Shift in Tissue Engineering? *Adv. Sci.* **2019**, *6* (16), 1801664. <https://doi.org/10.1002/advs.201801664>.
- (12) Liu, Y.; Tang, Z.; Wu, S.; Guo, B. Integrating Sacrificial Bonds into Dynamic Covalent Networks toward Mechanically Robust and Malleable Elastomers. *ACS Macro Lett.* **2019**, *8* (2), 193–199. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b00012>.
- (13) OECD. *Perspectives mondiales des plastiques: Scénarios d'action à l'horizon 2060*; Organisation for Economic Co-operation and Development: Paris, 2023.
- (14) EFSA Panel on Food Contact Materials, Enzymes and Processing Aids (CEP); Lambré, C.; Barat Baviera, J. M.; Bolognesi, C.; Chesson, A.; Cocconcelli, P. S.; Crebelli, R.; Gott, D. M.; Grob, K.; Lampi, E.; Mengelers, M.; Mortensen, A.; Rivière, G.; Silano (until 21 December 2020<sup>†</sup>), V.; Steffensen, I.-L.; Tlustos, C.; Vernis, L.; Zorn, H.; Batke, M.; Bignami, M.; Corsini, E.; FitzGerald, R.; Gundert-Remy, U.; Halldorsson, T.; Hart, A.; Ntzani, E.; Scanziani, E.; Schroeder, H.; Ulbrich, B.; Waalkens-Berendsen, D.; Woelfle, D.; Al Harraq, Z.; Baert, K.; Carfi, M.; Castoldi, A. F.; Croera, C.;

- Van Loveren, H. Re-Evaluation of the Risks to Public Health Related to the Presence of Bisphenol A (BPA) in Foodstuffs. *EFSA J.* **2023**, 21 (4), e06857. <https://doi.org/10.2903/j.efsa.2023.6857>.
- (15) Rubio, L.; Marcos, R.; Hernández, A. Potential Adverse Health Effects of Ingested Micro- and Nanoplastics on Humans. Lessons Learned from in Vivo and in Vitro Mammalian Models. *J. Toxicol. Environ. Health Part B* **2020**, 23 (2), 51–68. <https://doi.org/10.1080/10937404.2019.1700598>.
- (16) Halder, S.; Muralidaran, Y.; Míguez, D.; Mulla, S. I.; Mishra, P. Eco-Toxicity of Nano-Plastics and Its Implication on Human Metabolism: Current and Future Perspective. *Sci. Total Environ.* **2023**, 861, 160571. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.160571>.
- (17) Alimi, O. S.; Farner Budarz, J.; Hernandez, L. M.; Tufenkji, N. Microplastics and Nanoplastics in Aquatic Environments: Aggregation, Deposition, and Enhanced Contaminant Transport. *Environ. Sci. Technol.* **2018**, 52 (4), 1704–1724. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b05559>.
- (18) Anastas, P.; Warner, J.; Anastas, P.; Warner, J. *Green Chemistry: Theory and Practice*; Oxford University Press: Oxford, New York, 2000.
- (19) Sheldon, R. A. The E Factor 25 Years on: The Rise of Green Chemistry and Sustainability. *Green Chem.* **2017**, 19 (1), 18–43. <https://doi.org/10.1039/C6GC02157C>.
- (20) Mateti, S.; Mathesh, M.; Liu, Z.; Tao, T.; Ramireddy, T.; Glushenkov, A. M.; Yang, W.; Chen, Y. I. Mechanochemistry: A Force in Disguise and Conditional Effects towards Chemical Reactions. *Chem. Commun.* **2021**, 57 (9), 1080–1092. <https://doi.org/10.1039/D0CC06581A>.
- (21) Fadlallah, S.; Allais, F. Sustainability Appraisal of Polymer Chemistry Using E-Factor: Opportunities, Limitations and Future Directions. In *Sustainable Green Chemistry in Polymer Research. Volume 2. Sustainable Polymers and Applications*; ACS Symposium Series; American Chemical Society, 2023; Vol. 1451, pp 3–30. <https://doi.org/10.1021/bk-2023-1451.ch001>.
- (22) *Plastics - the facts 2022*. Plastics Europe FR. <https://plasticseurope.org/fr/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/> (accessed 2023-08-18).
- (23) Coates, G. W.; Getzler, Y. D. Y. L. Chemical Recycling to Monomer for an Ideal, Circular Polymer Economy. *Nat. Rev. Mater.* **2020**, 5 (7), 501–516. <https://doi.org/10.1038/s41578-020-0190-4>.
- (24) *Carbios - Innover pour une véritable économie circulaire des plastiques*. <https://www.carbios.com/fr/> (accessed 2023-10-03).
- (25) *Loop Industries*. <https://www.loopindustries.com/fr> (accessed 2023-10-03).
- (26) Martinez, M. R.; Schild, D.; De Luca Bossa, F.; Matyjaszewski, K. Depolymerization of Polymethacrylates by Iron ATRP. *Macromolecules* **2022**, 55 (23), 10590–10599. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01712>.
- (27) Li, T.; Vijeta, A.; Casadevall, C.; Gentleman, A. S.; Euser, T.; Reisner, E. Bridging Plastic Recycling and Organic Catalysis: Photocatalytic Deconstruction of Polystyrene via a C–H Oxidation Pathway. *ACS Catal.* **2022**, 12 (14), 8155–8163. <https://doi.org/10.1021/acscatal.2c02292>.
- (28) Jehanno, C.; Alty, J. W.; Roosen, M.; De Meester, S.; Dove, A. P.; Chen, E. Y.-X.; Leibfarth, F. A.; Sardon, H. Critical Advances and Future Opportunities in Upcycling Commodity Polymers. *Nature* **2022**, 603 (7903), 803–814. <https://doi.org/10.1038/s41586-021-04350-0>.
- (29) Coran, A. Y. Chapter 7 - Vulcanization. In *The Science and Technology of Rubber (Fourth Edition)*; Mark, J. E., Erman, B., Roland, C. M., Eds.; Academic Press: Boston, 2013; pp 337–381. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-394584-6.00007-8>.

- (30) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. A Thermally Re-Mendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science* **2002**, 295 (5560), 1698–1702. <https://doi.org/10.1126/science.1065879>.
- (31) Scott, T. F.; Schneider, A. D.; Cook, W. D.; Bowman, C. N. Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers. *Science* **2005**, 308 (5728), 1615–1617. <https://doi.org/10.1126/science.1110505>.
- (32) Nicolaÿ, R.; Kamada, J.; Van Wassen, A.; Matyjaszewski, K. Responsive Gels Based on a Dynamic Covalent Trithiocarbonate Cross-Linker. *Macromolecules* **2010**, 43 (9), 4355–4361. <https://doi.org/10.1021/ma100378r>.
- (33) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **2011**, 334 (6058), 965–968. <https://doi.org/10.1126/science.1212648>.
- (34) Van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Vitrimers: Permanently Crosslinked Polymers with Dynamic Network Topology. *Prog. Polym. Sci.* **2020**, 104, 101233. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101233>.
- (35) Denissen, W.; Winne, J. M.; Prez, F. E. D. Vitrimers: Permanent Organic Networks with Glass-like Fluidity. *Chem. Sci.* **2015**, 7 (1), 30–38. <https://doi.org/10.1039/C5SC02223A>.
- (36) Nishimura, Y.; Chung, J.; Muradyan, H.; Guan, Z. Silyl Ether as a Robust and Thermally Stable Dynamic Covalent Motif for Malleable Polymer Design. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (42), 14881–14884. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08826>.
- (37) Elling, B. R.; Dichtel, W. R. Reprocessable Cross-Linked Polymer Networks: Are Associative Exchange Mechanisms Desirable? *ACS Cent. Sci.* **2020**, 6 (9), 1488–1496. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00567>.
- (38) Röttger, M.; Domenech, T.; Weegen, R. van der; Breuillac, A.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L. High-Performance Vitrimers from Commodity Thermoplastics through Dioxaborolane Metathesis. *Science* **2017**, 356 (6333), 62–65. <https://doi.org/10.1126/science.aah5281>.
- (39) Lessard, J. J.; Garcia, L. F.; Easterling, C. P.; Sims, M. B.; Bentz, K. C.; Arencibia, S.; Savin, D. A.; Sumerlin, B. S. Catalyst-Free Vitrimers from Vinyl Polymers. *Macromolecules* **2019**, 52 (5), 2105–2111. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b02477>.
- (40) Maaz, M.; Riba-Bremerch, A.; Guibert, C.; Van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Synthesis of Polyethylene Vitrimers in a Single Step: Consequences of Graft Structure, Reactive Extrusion Conditions, and Processing Aids. *Macromolecules* **2021**, 54 (5), 2213–2225. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02649>.
- (41) Breuillac, A.; Kassalias, A.; Nicolaÿ, R. Polybutadiene Vitrimers Based on Dioxaborolane Chemistry and Dual Networks with Static and Dynamic Cross-Links. *Macromolecules* **2019**, 52 (18), 7102–7113. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01288>.
- (42) Breuillac, A.; Caffy, F.; Vialon, T.; Nicolaÿ, R. Functionalization of Polyisoprene and Polystyrene via Reactive Processing Using Azidoformate Grafting Agents, and Its Application to the Synthesis of Dioxaborolane-Based Polyisoprene Vitrimers. *Polym. Chem.* **2020**, 11 (40), 6479–6491. <https://doi.org/10.1039/D0PY00164C>.
- (43) Ricarte, R. G.; Tournilhac, F.; Cloître, M.; Leibler, L. Linear Viscoelasticity and Flow of Self-Assembled Vitrimers: The Case of a Polyethylene/Dioxaborolane System. *Macromolecules* **2020**, 53 (5), 1852–1866. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b02415>.
- (44) Formon, G. J. M.; Storch, S.; Delplanque, A. Y.-G.; Bresson, B.; Van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Overcoming the Tradeoff Between Processability and Mechanical Performance of Elastomeric

- Vitrimers. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *n/a* (n/a), 2306065. <https://doi.org/10.1002/adfm.202306065>.
- (45) Joosten, L. M. A.; Cassagnau, P.; Drockenmuller, E.; Montarnal, D. Synthesis, Recycling and High-Throughput Reprocessing of Phase-Separated Vitrimer-Thermoplastic Blends. *Adv. Funct. Mater.* **2023**, *n/a* (n/a), 2306882. <https://doi.org/10.1002/adfm.202306882>.
- (46) Cuminet, F.; Caillol, S.; Dantras, É.; Leclerc, É.; Ladmiral, V. Neighboring Group Participation and Internal Catalysis Effects on Exchangeable Covalent Bonds: Application to the Thriving Field of Vitrimer Chemistry. *Macromolecules* **2021**, *54* (9), 3927–3961. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02706>.
- (47) Hammer, L.; Van Zee, N. J.; Nicolaï, R. Dually Crosslinked Polymer Networks Incorporating Dynamic Covalent Bonds. *Polymers* **2021**, *13* (3), 396. <https://doi.org/10.3390/polym13030396>.
- (48) Liang, H.; Li, Y.; Huang, S.; Huang, K.; Zeng, X.; Dong, Q.; Liu, C.; Feng, P.; Zhang, C. Tailoring the Performance of Vegetable Oil-Based Waterborne Polyurethanes through Incorporation of Rigid Cyclic Rings into Soft Polymer Networks. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8* (2), 914–925. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b05477>.
- (49) Li, L.; Chen, X.; Jin, K.; Torkelson, J. M. Vitrimers Designed Both To Strongly Suppress Creep and To Recover Original Cross-Link Density after Reprocessing: Quantitative Theory and Experiments. *Macromolecules* **2018**, *51* (15), 5537–5546. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00922>.
- (50) Fortman, D. J.; Snyder, R. L.; Sheppard, D. T.; Dichtel, W. R. Rapidly Reprocessable Cross-Linked Polyhydroxyurethanes Based on Disulfide Exchange. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7* (10), 1226–1231. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00667>.
- (51) Capelot, M.; Unterlass, M. M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (7), 789–792. <https://doi.org/10.1021/mz300239f>.
- (52) Bakkali-Hassani, C.; Berne, D.; Ladmiral, V.; Caillol, S. Transcarbamoylation in Polyurethanes: Underestimated Exchange Reactions? *Macromolecules* **2022**, *55* (18), 7974–7991. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.2c01184>.
- (53) Elizalde, F.; Aguirresarobe, R. H.; Gonzalez, A.; Sardon, H. Dynamic Polyurethane Thermosets: Tuning Associative/Dissociative Behavior by Catalyst Selection. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (33), 5386–5396. <https://doi.org/10.1039/D0PY00842G>.
- (54) Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolaï, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vinylogous Urethane Vitrimers. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, *25* (16), 2451–2457. <https://doi.org/10.1002/adfm.201404553>.
- (55) Denissen, W.; Driesbeke, M.; Nicolaï, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Chemical Control of the Viscoelastic Properties of Vinylogous Urethane Vitrimers. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 14857. <https://doi.org/10.1038/ncomms14857>.
- (56) Worrell, B. T.; McBride, M. K.; Lyon, G. B.; Cox, L. M.; Wang, C.; Mavila, S.; Lim, C.-H.; Coley, H. M.; Musgrave, C. B.; Ding, Y.; Bowman, C. N. Bistable and Photoswitchable States of Matter. *Nat. Commun.* **2018**, *9* (1), 2804. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05300-7>.
- (57) Reisinger, D.; Kaiser, S.; Rossegger, E.; Alabiso, W.; Rieger, B.; Schlögl, S. Introduction of Photolabile Bases for Locally Controlling Dynamic Exchange Reactions in Thermo-Activated Vitrimers. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2021**, *60* (26), 14302–14306. <https://doi.org/10.1002/anie.202102946>.
- (58) Yamawake, K.; Hayashi, M. The Role of Tertiary Amines as Internal Catalysts for Disulfide Exchange in Covalent Adaptable Networks. *Polym. Chem.* **2023**, *14* (6), 680–686. <https://doi.org/10.1039/D2PY01406H>.

- (59) Nevejans, S.; Ballard, N.; Miranda, J. I.; Reck, B.; Asua, J. M. The Underlying Mechanisms for Self-Healing of Poly(Disulfide)s. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (39), 27577–27583. <https://doi.org/10.1039/C6CP04028D>.
- (60) Li, Y.; Liu, T.; Zhang, S.; Shao, L.; Fei, M.; Yu, H.; Zhang, J. Catalyst-Free Vitrimer Elastomers Based on a Dimer Acid: Robust Mechanical Performance, Adaptability and Hydrothermal Recyclability. *Green Chem.* **2020**, *22* (3), 870–881. <https://doi.org/10.1039/C9GC04080C>.
- (61) Guerre, M.; Taplan, C.; Winne, J. M.; Prez, F. E. D. Vitrimers: Directing Chemical Reactivity to Control Material Properties. *Chem. Sci.* **2020**, *11* (19), 4855–4870. <https://doi.org/10.1039/D0SC01069C>.
- (62) Capon, B. Neighbouring Group Participation. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1964**, *18* (1), 45–111. <https://doi.org/10.1039/QR9641800045>.
- (63) Zhang, H.; Majumdar, S.; van Benthem, R. A. T. M.; Sijbesma, R. P.; Heuts, J. P. A. Intramolecularly Catalyzed Dynamic Polyester Networks Using Neighboring Carboxylic and Sulfonic Acid Groups. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9* (2), 272–277. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b01023>.
- (64) Cromwell, O. R.; Chung, J.; Guan, Z. Malleable and Self-Healing Covalent Polymer Networks through Tunable Dynamic Boronic Ester Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (20), 6492–6495. <https://doi.org/10.1021/jacs.5b03551>.
- (65) Wulff, G.; Lauer, M.; Böhnke, H. Rapid Proton Transfer as Cause of an Unusually Large Neighboring Group Effect. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23* (9), 741–742. <https://doi.org/10.1002/anie.198407411>.
- (66) van Hurne, S.; Buijsen, T. J. M.; Smulders, M. M. J. Tuning Material Properties of Covalent Adaptable Networks Containing Boronate-TetraAzaADamantane Bonds through Systematic Variation in Electron Density of Ring Substituents. *J. Polym. Sci. n/a* (n/a). <https://doi.org/10.1002/pol.20230446>.
- (67) Anaya, O.; Jourdain, A.; Antoniuk, I.; Ben Romdhane, H.; Montarnal, D.; Drockenmüller, E. Tuning the Viscosity Profiles of High-Tg Poly(1,2,3-Triazolium) Covalent Adaptable Networks by the Chemical Structure of the N-Substituents. *Macromolecules* **2021**, *54* (7), 3281–3292. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02221>.
- (68) Otsuka, H.; Nagano, S.; Kobashi, Y.; Maeda, T.; Takahara, A. A Dynamic Covalent Polymer Driven by Disulfide Metathesis under Photoirradiation. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (7), 1150–1152. <https://doi.org/10.1039/B916128G>.
- (69) Roig, A.; Agizza, M.; Serra, À.; De la Flor, S. Disulfide Vitrimeric Materials Based on Cystamine and Diepoxy Eugenol as Bio-Based Monomers. *Eur. Polym. J.* **2023**, *194*, 112185. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2023.112185>.
- (70) Rekondo, A.; Martín, R.; Luzuriaga, A. R. de; Cabañero, G.; Grande, H. J.; Odriozola, I. Catalyst-Free Room-Temperature Self-Healing Elastomers Based on Aromatic Disulfide Metathesis. *Mater. Horiz.* **2014**, *1* (2), 237–240. <https://doi.org/10.1039/C3MH00061C>.
- (71) Matxain, J. M.; Asua, J. M.; Ruipérez, F. Design of New Disulfide-Based Organic Compounds for the Improvement of Self-Healing Materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (3), 1758–1770. <https://doi.org/10.1039/C5CP06660C>.
- (72) Cuminet, F.; Berne, D.; Lemouzy, S.; Dantras, É.; Joly-Duhamel, C.; Caillol, S.; Leclerc, É.; Ladmiral, V. Catalyst-Free Transesterification Vitrimers: Activation via  $\alpha$ -Difluoroesters. *Polym. Chem.* **2022**, *13* (18), 2651–2658. <https://doi.org/10.1039/D2PY00124A>.
- (73) Berne, D.; Cuminet, F.; Lemouzy, S.; Joly-Duhamel, C.; Poli, R.; Caillol, S.; Leclerc, E.; Ladmiral, V. Catalyst-Free Epoxy Vitrimers Based on Transesterification Internally Activated by an  $\alpha$ -CF<sub>3</sub>

- Group. *Macromolecules* **2022**, 55 (5), 1669–1679. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02538>.
- (74) Berne, D.; Tanguy, G.; Caillol, S.; Poli, R.; Ladmira, V.; Leclerc, E. Transamidation Vitrimers Enabled by Neighbouring Fluorine Atom Activation. *Polym. Chem.* **2023**, 14 (30), 3479–3492. <https://doi.org/10.1039/D3PY00577A>.
- (75) Cuminet, F.; Lemouzy, S.; Dantras, É.; Leclerc, É.; Ladmira, V.; Caillol, S. From Vineyards to Reshapable Materials:  $\alpha$ -CF<sub>2</sub> Activation in 100% Resveratrol-Based Catalyst-Free Vitrimers. *Polym. Chem.* **2023**, 14 (12), 1387–1395. <https://doi.org/10.1039/D3PY00017F>.
- (76) Berne, D.; Lemouzy, S.; Guiffrey, P.; Caillol, S.; Ladmira, V.; Manoury, E.; Poli, R.; Leclerc, E. Catalyst-Free Thia-Michael Addition to  $\alpha$ -Trifluoromethylacrylates for 3D Network Synthesis. *Chem. – Eur. J.* **2023**, 29 (20), e202203712. <https://doi.org/10.1002/chem.202203712>.
- (77) Lohmann, R.; Cousins, I. T.; DeWitt, J. C.; Glüge, J.; Goldenman, G.; Herzke, D.; Lindstrom, A. B.; Miller, M. F.; Ng, C. A.; Patton, S.; Scherlinger, M.; Trier, X.; Wang, Z. Are Fluoropolymers Really of Low Concern for Human and Environmental Health and Separate from Other PFAS? *Environ. Sci. Technol.* **2020**, 54 (20), 12820–12828. <https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03244>.
- (78) Schoustra, S. K.; Dijksman, J. A.; Zuilhof, H.; Smulders, M. M. J. Molecular Control over Vitrimer-like Mechanics – Tuneable Dynamic Motifs Based on the Hammett Equation in Polyimine Materials. *Chem. Sci.* **2021**, 12 (1), 293–302. <https://doi.org/10.1039/D0SC05458E>.
- (79) Ishibashi, J. S. A.; Kalow, J. A. Vitrimeric Silicone Elastomers Enabled by Dynamic Meldrum's Acid-Derived Cross-Links. *ACS Macro Lett.* **2018**, 7 (4), 482–486. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00166>.
- (80) El-Zaatari, B. M.; Ishibashi, J. S. A.; Kalow, J. A. Cross-Linker Control of Vitrimer Flow. *Polym. Chem.* **2020**, 11 (33), 5339–5345. <https://doi.org/10.1039/D0PY00233J>.
- (81) Singh, S.; Mandal, M. K.; Masih, A.; Saha, A.; Ghosh, S. K.; Bhat, H. R.; Singh, U. P. 1,3,5-Triazine: A Versatile Pharmacophore with Diverse Biological Activities. *Arch. Pharm. (Weinheim)* **2021**, 354 (6), 2000363. <https://doi.org/10.1002/ardp.202000363>.
- (82) Acosta, E. J.; Steffensen, M. B.; Tichy, S. E.; Simanek, E. E. Removal of Atrazine from Water Using Covalent Sequestration. *J. Agric. Food Chem.* **2004**, 52 (3), 545–549. <https://doi.org/10.1021/jf0349331>.
- (83) Dorieh, A.; Farajollah Pour, M.; Ghafari Movahed, S.; Pizzi, A.; Pouresmaeel Selakjani, P.; Valizadeh Kiamahalleh, M.; Hatefnia, H.; Shahavi, M. H.; Aghaei, R. A Review of Recent Progress in Melamine-Formaldehyde Resin Based Nanocomposites as Coating Materials. *Prog. Org. Coat.* **2022**, 165, 106768. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106768>.
- (84) Blotny, G. Recent Applications of 2,4,6-Trichloro-1,3,5-Triazine and Its Derivatives in Organic Synthesis. *Tetrahedron* **2006**, 62 (41), 9507–9522. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.07.039>.
- (85) Lei, Z.; Chen, H.; Luo, C.; Rong, Y.; Hu, Y.; Jin, Y.; Long, R.; Yu, K.; Zhang, W. Recyclable and Malleable Thermosets Enabled by Activating Dormant Dynamic Linkages. *Nat. Chem.* **2022**, 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41557-022-01046-4>.
- (86) Lei, Z.; Wayment, L. J.; Cahn, J. R.; Chen, H.; Huang, S.; Wang, X.; Jin, Y.; Sharma, S.; Zhang, W. Cyanurate-Linked Covalent Organic Frameworks Enabled by Dynamic Nucleophilic Aromatic Substitution. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c00778>.
- (87) Rabilloud, G. 12 - Adhesives for Electronics. In *Handbook of Adhesives and Surface Preparation*; Ebnesajjad, S., Ed.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing: Oxford, 2011; pp 259–299. <https://doi.org/10.1016/B978-1-4377-4461-3.10012-4>.

- (88) Ramdani, N.; Zaimeche, H.; Derradji, M. Biobased Thermally-Stable Aromatic Cyanate Ester Thermosets: A Review. *React. Funct. Polym.* **2021**, *168*, 105037. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2021.105037>.
- (89) Kandelbauer, A. Chapter 11 - Cyanate Ester Resins. In *Handbook of Thermoset Plastics (Fourth Edition)*; Dodiuk, H., Ed.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing: Boston, 2022; pp 587–617. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821632-3.00004-X>.
- (90) Nair, C. P. R.; Mathew, D.; Ninan, K. N. Cyanate Ester Resins, Recent Developments. In *New Polymerization Techniques and Synthetic Methodologies*; Advances in Polymer Science; Springer: Berlin, Heidelberg, 2001; pp 1–99. [https://doi.org/10.1007/3-540-44473-4\\_1](https://doi.org/10.1007/3-540-44473-4_1).
- (91) Snow, A. W.; Buckley, L. J. Fluoromethylene Cyanate Ester Resins. Synthesis, Characterization, and Fluoromethylene Chain Length Effects. *Macromolecules* **1997**, *30* (3), 394–405. <https://doi.org/10.1021/ma961182d>.
- (92) Zhan, X.; Wang, L.; Zhang, J.; Cheng, J. Synthesis, Properties and Cure Chemistry of a Novel Room-Temperature Liquid Cyanate Ester. *Mater. Des.* **2015**, *88*, 1100–1108. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.09.112>.
- (93) Goertzen, W. K.; Kessler, M. R. Thermal and Mechanical Evaluation of Cyanate Ester Composites with Low-Temperature Processability. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2007**, *38* (3), 779–784. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2006.09.005>.
- (94) Corley, C. A.; Guenther, A. J.; Sahagun, C. M.; Lamison, K. R.; Reams, J. T.; Hassan, M. K.; Morgan, S. E.; Iacono, S. T.; Mabry, J. M. Di(Cyanate Ester) Networks Based on Alternative Fluorinated Bisphenols with Extremely Low Water Uptake. *ACS Macro Lett.* **2014**, *3* (1), 105–109. <https://doi.org/10.1021/mz400520s>.
- (95) Kasehagen, L. J.; Haury, I.; Macosko, C. W.; Shimp, D. A. Hydrolysis and Blistering of Cyanate Ester Networks. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64* (1), 107–113. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19970404\)64:1<107::AID-APP9>3.0.CO;2-S](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19970404)64:1<107::AID-APP9>3.0.CO;2-S).
- (96) Guenther, A. J.; Wright, M. E.; Chafin, A. P.; Reams, J. T.; Lamison, K. R.; Ford, M. D.; Kirby, S. P. J.; Zavala, J. J.; Mabry, J. M. Mechanisms of Decreased Moisture Uptake in Ortho-Methylated Di(Cyanate Ester) Networks. *Macromolecules* **2014**, *47* (22), 7691–7700. <https://doi.org/10.1021/ma501862a>.
- (97) Harvey, B. G.; Guenther, A. J.; Lai, W. W.; Meylemans, H. A.; Davis, M. C.; Cambrea, L. R.; Reams, J. T.; Lamison, K. R. Effects of O-Methoxy Groups on the Properties and Thermal Stability of Renewable High-Temperature Cyanate Ester Resins. *Macromolecules* **2015**, *48* (10), 3173–3179. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b00496>.
- (98) Zhou, J.; Wang, J.; Zhao, J.; Jin, K.; Sun, J.; Guo, X.; Fang, Q. A New Fluoropolymer Having Triazine Rings as a Dielectric Material: Synthesis and Properties. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (39), 6173–6180. <https://doi.org/10.1039/C7PY01207A>.
- (99) Meylemans, H. A.; Harvey, B. G.; Reams, J. T.; Guenther, A. J.; Cambrea, L. R.; Groshens, T. J.; Baldwin, L. C.; Garrison, M. D.; Mabry, J. M. Synthesis, Characterization, and Cure Chemistry of Renewable Bis(Cyanate) Esters Derived from 2-Methoxy-4-Methylphenol. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (3), 771–780. <https://doi.org/10.1021/bm3018438>.
- (100) Braun, D.; Ziser, T. Triazine-Based Polymers, 1. Synthesis of Poly[(2,4-Dichloro-6-Ethoxy-s-Triazine)-Alt-(Bisphenol a)]. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *219* (1), 27–42. <https://doi.org/10.1002/apmc.1994.052190103>.
- (101) Braun, D.; Most, D.; Ziser, T. Triazine-Based Polymers, 2. Synthesis and Characterization of Polyethers. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *221* (1), 187–205. <https://doi.org/10.1002/apmc.1994.052210116>.

- (102) Geng, K.; He, T.; Liu, R.; Dalapati, S.; Tan, K. T.; Li, Z.; Tao, S.; Gong, Y.; Jiang, Q.; Jiang, D. Covalent Organic Frameworks: Design, Synthesis, and Functions. *Chem. Rev.* **2020**, *120* (16), 8814–8933. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.9b00550>.
- (103) Liu, M.; Guo, L.; Jin, S.; Tan, B. Covalent Triazine Frameworks: Synthesis and Applications. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (10), 5153–5172. <https://doi.org/10.1039/C8TA12442F>.
- (104) Jessiman, A. S.; MacNicol, D. D.; Mallinson, P. R.; Vallance, I. Inclusion Compound Design: The Piedfort Concept. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, No. 22, 1619–1621. <https://doi.org/10.1039/C39900001619>.
- (105) Mehrotra, S.; Raje, S.; Jain, A. K.; Butcher, R. J.; Angamuthu, R. Triazine Based Eccentric Piedfort Units towards a Single Source Hydrogen Bonded Network. *Chem. Commun.* **2022**, *58* (84), 11815–11818. <https://doi.org/10.1039/D2CC03327E>.
- (106) Kuhn, P.; Antonietti, M.; Thomas, A. Porous, Covalent Triazine-Based Frameworks Prepared by Ionothermal Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (18), 3450–3453. <https://doi.org/10.1002/anie.200705710>.
- (107) Xu, L.; Ding, S.-Y.; Liu, J.; Sun, J.; Wang, W.; Zheng, Q.-Y. Highly Crystalline Covalent Organic Frameworks from Flexible Building Blocks. *Chem. Commun.* **2016**, *52* (25), 4706–4709. <https://doi.org/10.1039/C6CC01171C>.
- (108) Kubo, T.; Figg, C. A.; Swartz, J. L.; Brooks, W. L. A.; Sumerlin, B. S. Multifunctional Homopolymers: Postpolymerization Modification via Sequential Nucleophilic Aromatic Substitution. *Macromolecules* **2016**, *49* (6), 2077–2084. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b00181>.
- (109) Sharma, A.; El-Faham, A.; de la Torre, B. G.; Albericio, F. Exploring the Orthogonal Chemoselectivity of 2,4,6-Trichloro-1,3,5-Triazine (TCT) as a Trifunctional Linker With Different Nucleophiles: Rules of the Game. *Front. Chem.* **2018**, *6*. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00516>.
- (110) Kubo, T.; Bentz, K. C.; Powell, K. C.; Figg, C. A.; Swartz, J. L.; Tansky, M.; Chauhan, A.; Savin, D. A.; Sumerlin, B. S. Modular and Rapid Access to Amphiphilic Homopolymers via Successive Chemoselective Post-Polymerization Modification. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (39), 6028–6032. <https://doi.org/10.1039/C7PY01585B>.
- (111) Hioki, K.; Kameyama, S.; Tani, S.; Kunishima, M. Immobilized Triazine-Type Dehydrocondensing Reagents for Carboxamide Formation: ROMP-Trz-Cl and ROMP(OH)-Trz-Cl. *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* **2007**, *55* (5), 825–828. <https://doi.org/10.1248/cpb.55.825>.
- (112) Rolfe, A.; Probst, D. A.; Volp, K. A.; Omar, I.; Flynn, D. L.; Hanson, P. R. High-Load, Oligomeric Dichlorotriazine: A Versatile ROMP-Derived Reagent and Scavenger. *J. Org. Chem.* **2008**, *73* (22), 8785–8790. <https://doi.org/10.1021/jo801578f>.
- (113) Kondo, S.; Kadowaki, M.; Mase, M.; Kakuno, T.; Kunisada, H.; Yuki, Y. Preparation and Free-Radical Polymerization of 2,4-Dichloro-6-(p-Vinylphenyl)-1,3,5-Triazine as a Reactive Monomer Containing Two Replaceable Groups. *J. Macromol. Sci. Part A* **1993**, *30* (5), 315–322. <https://doi.org/10.1080/10601329308009409>.
- (114) Kunishima, M.; Ujigawa, T.; Nagaoka, Y.; Kawachi, C.; Hioki, K.; Shiro, M. Study on 1,3,5-Triazine Chemistry in Dehydrocondensation: Gauche Effect on the Generation of Active Triazinylammonium Species. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (49), 15856–15867. <https://doi.org/10.1002/chem.201202236>.
- (115) Kakuno, T.; Ohtani, S.; Kwon, T. S.; Kondo, S.; Kunisada, H.; Yuki, Y. Synthesis and Free-Radical Polymerization of Triazinylstyrene Derivatives. *J. Macromol. Sci. Part A* **1997**, *34* (1), 133–141. <https://doi.org/10.1080/10601329708014941>.

- (116) Majoral, J.-P.; Caminade, A.-M. Les dendrimères, une thématique en plein essor. *L'actualité chimique Société Chimique de France (SCF)*. 2011. <https://new.societechimiquedefrance.fr/numero/n348-349-janvier-fevrier-2011/> (accessed 2024-01-25).
- (117) Lim, J.; Simanek, E. E. Triazine Dendrimers as Drug Delivery Systems: From Synthesis to Therapy. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2012**, 64 (9), 826–835. <https://doi.org/10.1016/j.addr.2012.03.008>.
- (118) Simanek, E. E.; Abdou, H.; Lalwani, S.; Lim, J.; Mintzer, M.; Venditto, V. J.; Vittur, B. The 8 Year Thicket of Triazine Dendrimers: Strategies, Targets and Applications. *Proc. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **2009**, 466 (2117), 1445–1468. <https://doi.org/10.1098/rspa.2009.0108>.
- (119) Simanek, E. E. Two Decades of Triazine Dendrimers. *Molecules* **2021**, 26 (16), 4774. <https://doi.org/10.3390/molecules26164774>.
- (120) Enciso, A. E.; Garzoni, M.; Pavan, G. M.; Simanek, E. E. Influence of Linker Groups on the Solubility of Triazine Dendrimers. *New J. Chem.* **2015**, 39 (2), 1247–1252. <https://doi.org/10.1039/C4NJ00917G>.
- (121) Merkel, O. M.; Mintzer, M. A.; Librizzi, D.; Samsonova, O.; Dicke, T.; Sproat, B.; Garn, H.; Barth, P. J.; Simanek, E. E.; Kissel, T. Triazine Dendrimers as Nonviral Vectors for in Vitro and in Vivo RNAi: The Effects of Peripheral Groups and Core Structure on Biological Activity. *Mol. Pharm.* **2010**, 7 (4), 969–983. <https://doi.org/10.1021/mp100101s>.
- (122) Steffensen, M. B.; Simanek, E. E. Synthesis and Manipulation of Orthogonally Protected Dendrimers: Building Blocks for Library Synthesis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43 (39), 5178–5180. <https://doi.org/10.1002/anie.200460031>.
- (123) Lee, C.; Lo, S.-T.; Lim, J.; da Costa, V. C. P.; Ramezani, S.; Öz, O. K.; Pavan, G. M.; Annunziata, O.; Sun, X.; Simanek, E. E. Design, Synthesis and Biological Assessment of a Triazine Dendrimer with Approximately 16 Paclitaxel Groups and 8 PEG Groups. *Mol. Pharm.* **2013**, 10 (12), 4452–4461. <https://doi.org/10.1021/mp400290u>.
- (124) Enciso, A. E.; Ramirez-Crescencio, F.; Zeiser, M.; Redón, R.; Simanek, E. E. Accelerated Synthesis of Large Generation Triazine Dendrimers Using Microwave Assisted Reactions: A 24 Hour Challenge. *Polym. Chem.* **2015**, 6 (29), 5219–5224. <https://doi.org/10.1039/C5PY00899A>.
- (125) Lutz, J.-F.; Ouchi, M.; Liu, D. R.; Sawamoto, M. Sequence-Controlled Polymers. *Science* **2013**, 341 (6146), 1238149. <https://doi.org/10.1126/science.1238149>.
- (126) Grate, J. W.; Mo, K.-F.; Daily, M. D. Triazine-Based Sequence-Defined Polymers with Side-Chain Diversity and Backbone–Backbone Interaction Motifs. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, 55 (12), 3925–3930. <https://doi.org/10.1002/anie.201509864>.
- (127) Ahn, S.-H.; Grate, J. W. Foldamer Architectures of Triazine-Based Sequence-Defined Polymers Investigated with Molecular Dynamics Simulations and Enhanced Sampling Methods. *J. Phys. Chem. B* **2019**, 123 (44), 9364–9377. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b06067>.
- (128) Troselj, P.; Bolgar, P.; Ballester, P.; Hunter, C. A. High-Fidelity Sequence-Selective Duplex Formation by Recognition-Encoded Melamine Oligomers. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143 (23), 8669–8678. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c02275>.
- (129) Rosenboom, J.-G.; Langer, R.; Traverso, G. Bioplastics for a Circular Economy. *Nat. Rev. Mater.* **2022**, 7 (2), 117–137. <https://doi.org/10.1038/s41578-021-00407-8>.
- (130) EUBIO\_Admin. *Market*. European Bioplastics e.V. <https://www.european-bioplastics.org/market/> (accessed 2023-09-23).

- (131) Ronda, J. C.; Lligadas, G.; Galià, M.; Cádiz, V. Vegetable Oils as Platform Chemicals for Polymer Synthesis. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.* **2011**, *113* (1), 46–58. <https://doi.org/10.1002/ejlt.201000103>.
- (132) Bass, G. F.; Epps, T. H. Recent Developments towards Performance-Enhancing Lignin-Based Polymers. *Polym. Chem.* **2021**, *12* (29), 4130–4158. <https://doi.org/10.1039/D1PY00694K>.
- (133) Liu, Q.; Luo, L.; Zheng, L. Lignins: Biosynthesis and Biological Functions in Plants. *Int. J. Mol. Sci.* **2018**, *19* (2), 335. <https://doi.org/10.3390/ijms19020335>.
- (134) Schutyser, W.; Renders, T.; Bosch, S. V. den; Koelewijn, S.-F.; Beckham, G. T.; Sels, B. F. Chemicals from Lignin: An Interplay of Lignocellulose Fractionation, Depolymerisation, and Upgrading. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (3), 852–908. <https://doi.org/10.1039/C7CS00566K>.
- (135) Sternberg, J.; Sequerth, O.; Pilla, S. Green Chemistry Design in Polymers Derived from Lignin: Review and Perspective. *Prog. Polym. Sci.* **2021**, *113*, 101344. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2020.101344>.
- (136) Strassberger, Z.; Tanase, S.; Rothenberg, G. The Pros and Cons of Lignin Valorisation in an Integrated Biorefinery. *RSC Adv.* **2014**, *4* (48), 25310–25318. <https://doi.org/10.1039/C4RA04747H>.
- (137) Chakar, F. S.; Ragauskas, A. J. Review of Current and Future Softwood Kraft Lignin Process Chemistry. *Ind. Crops Prod.* **2004**, *20* (2), 131–141. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2004.04.016>.
- (138) Upton, B. M.; Kasko, A. M. Strategies for the Conversion of Lignin to High-Value Polymeric Materials: Review and Perspective. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (4), 2275–2306. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00345>.
- (139) Crestini, C.; Lange, H.; Sette, M.; Argyropoulos, D. S. On the Structure of Softwood Kraft Lignin. *Green Chem.* **2017**, *19* (17), 4104–4121. <https://doi.org/10.1039/C7GC01812F>.
- (140) Prieur, B.; Meub, M.; Wittemann, M.; Klein, R.; Bellayer, S.; Fontaine, G.; Bourbigot, S. Phosphorylation of Lignin: Characterization and Investigation of the Thermal Decomposition. *RSC Adv.* **2017**, *7* (27), 16866–16877. <https://doi.org/10.1039/C7RA00295E>.
- (141) Zhu, Y.; Liu, J.; Liao, Y.; Lv, W.; Ma, L.; Wang, C. Degradation of Vanillin During Lignin Valorization Under Alkaline Oxidation. *Top. Curr. Chem.* **2018**, *376* (4), 29. <https://doi.org/10.1007/s41061-018-0208-1>.
- (142) Bozsódi, B.; Romhányi, V.; Pataki, P.; Kun, D.; Renner, K.; Pukánszky, B. Modification of Interactions in Polypropylene/Lignosulfonate Blends. *Mater. Des.* **2016**, *103*, 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.04.061>.
- (143) Hirano, K.; Asami, M. Phenolic Resins—100years of Progress and Their Future. *React. Funct. Polym.* **2013**, *73* (2), 256–269. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.003>.
- (144) Pilato, L. Phenolic Resins: 100Years and Still Going Strong. *React. Funct. Polym.* **2013**, *73* (2), 270–277. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2012.07.008>.
- (145) Phenolic Resin Market Size Worth \$ 19.09 Billion, Globally, by 2028 at 4.45% CAGR: Verified Market Research®. *Bloomberg.com*. January 25, 2022. <https://www.bloomberg.com/press-releases/2022-01-25/phenolic-resin-market-size-worth-19-09-billion-globally-by-2028-at-4-45-cagr-verified-market-research> (accessed 2023-08-22).
- (146) Gao, Z.; Lang, X.; Chen, S.; Zhao, C. Mini-Review on the Synthesis of Lignin-Based Phenolic Resin. *Energy Fuels* **2021**, *35* (22), 18385–18395. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c03177>.

- (147) Hilgers, R.; Vincken, J.-P.; Gruppen, H.; Kabel, M. A. Laccase/Mediator Systems: Their Reactivity toward Phenolic Lignin Structures. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2018**, *6* (2), 2037–2046. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03451>.
- (148) Xu, Y.; Odelius, K.; Hakkarainen, M. Recyclable and Flexible Polyester Thermosets Derived from Microwave-Processed Lignin. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2020**, *2* (5), 1917–1924. <https://doi.org/10.1021/acsapm.0c00130>.
- (149) Ma, R.; Xu, Y.; Zhang, X. Catalytic Oxidation of Biorefinery Lignin to Value-Added Chemicals to Support Sustainable Biofuel Production. *ChemSusChem* **2015**, *8* (1), 24–51. <https://doi.org/10.1002/cssc.201402503>.
- (150) Zhang, S.; Liu, T.; Hao, C.; Wang, L.; Han, J.; Liu, H.; Zhang, J. Preparation of a Lignin-Based Vitrimer Material and Its Potential Use for Recoverable Adhesives. *Green Chem.* **2018**, *20* (13), 2995–3000. <https://doi.org/10.1039/C8GC01299G>.
- (151) Moreno, A.; Morsali, M.; Sipponen, M. H. Catalyst-Free Synthesis of Lignin Vitrimers with Tunable Mechanical Properties: Circular Polymers and Recoverable Adhesives. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (48), 57952–57961. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c17412>.
- (152) Adjaoud, A.; Puchot, L.; Federico, C. E.; Das, R.; Verge, P. Lignin-Based Benzoxazines: A Tunable Key-Precursor for the Design of Hydrophobic Coatings, Fire Resistant Materials and Catalyst-Free Vitrimers. *Chem. Eng. J.* **2023**, *453*, 139895. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.139895>.
- (153) Ma, X.; Li, S.; Wang, F.; Wu, J.; Chao, Y.; Chen, X.; Chen, P.; Zhu, J.; Yan, N.; Chen, J. Catalyst-Free Synthesis of Covalent Adaptable Network (CAN) Polyurethanes from Lignin with Editable Shape Memory Properties. *ChemSusChem* **2023**, *16* (5), e202202071. <https://doi.org/10.1002/cssc.202202071>.
- (154) Sougrati, L.; Duval, A.; Avérous, L. From Lignins to Renewable Aromatic Vitrimers Based on Vinylogous Urethane. *ChemSusChem* *n/a* (n/a), e202300792. <https://doi.org/10.1002/cssc.202300792>.
- (155) Liu, W.; Fang, C.; Chen, F.; Qiu, X. Strong, Reusable, and Self-Healing Lignin-Containing Polyurea Adhesives. *ChemSusChem* **2020**, *13* (17), 4691–4701. <https://doi.org/10.1002/cssc.202001602>.



## Chapitre 2. Synthesis of a Library of Phenoxytriazine Derivatives

---



## Table des matières

|            |                                                                               |            |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>2.1</b> | <b>INTRODUCTION .....</b>                                                     | <b>71</b>  |
| <b>2.2</b> | <b>MATERIALS AND METHODS .....</b>                                            | <b>72</b>  |
| 2.2.1      | MATERIALS .....                                                               | 72         |
| 2.2.2      | NMR SPECTROSCOPY .....                                                        | 72         |
| 2.2.3      | GAS CHROMATOGRAPHY COUPLED WITH MASS SPECTROMETRY (GC-MS):.....               | 73         |
| 2.2.4      | HIGH-RESOLUTION MASS SPECTROMETRY (HRMS).....                                 | 73         |
| 2.2.5      | MELTING TEMPERATURES ( $T_m$ ).....                                           | 73         |
| <b>2.3</b> | <b>SYNTHESIS OF PHENOXYTRIAZINES AND PRECURSORS.....</b>                      | <b>74</b>  |
| <b>2.4</b> | <b>RESULTS AND DISCUSSION .....</b>                                           | <b>102</b> |
| 2.4.1      | OVERVIEW OF TARGETED PHENOXYTRIAZINE STRUCTURES .....                         | 102        |
| 2.4.2      | SYNTHESIS OF RELATIVELY ELECTRON-POOR PHENOXYTRIAZINE DERIVATIVES .....       | 103        |
| 2.4.3      | ATTEMPTS TO SYNTHESIZE STRONGLY ELECTON-POOR PHENOXYTRIAZINE DERIVATIVES..... | 110        |
| 2.4.4      | ATTEMPTS TO SYNTHESIZE A BIS-TRIAZINE DERIVATIVE .....                        | 111        |
| 2.4.5      | SYNTHESIS OF RELATIVELY ELECTRON-RICH PHENOXYTRIAZINE DERIVATIVES .....       | 111        |
| 2.4.6      | NMR SPECTROSCOPY CHARACTERIZATION.....                                        | 114        |
| <b>2.5</b> | <b>CONCLUSION .....</b>                                                       | <b>116</b> |
| <b>2.6</b> | <b>BIBLIOGRAPHY .....</b>                                                     | <b>118</b> |



## 2.1 Introduction

As discussed in the Chapter 1, phenoxytriazine chemistry features several appealing characteristics for the design of materials. Its precursor, 1,3,5-trichloro-2,4,6-triazine (**TCT**) is inexpensive and already produced on a large scale in industry. It is synthesized by trimerization of cyanogen chloride.<sup>1</sup> **TCT** features three electrophilic sites that can be sequentially substituted via nucleophilic aromatic substitution (NAS) reactions. The nitrogen atoms of the triazine ring enhance the electrophilicity of the adjacent carbon atoms, rendering them more reactive than those of an inactivated benzene ring. The chlorine atoms of **TCT** act as excellent leaving groups, allowing for the NAS reaction to be efficient at low temperature with a wide range of nucleophilic substrates. Substituting just one chlorine atom with a substituted heteroatom (e.g., O, N or S) results in an important change to the electron-density of the triazine ring. Compared to the chlorine atoms, all of these atoms are less electronegative. Thus, assuming that these heteroatoms are substituted by simple alkyl groups, the carbon–heteroatom bond is less polarized compared to the carbon–chlorine bond, resulting in a weaker inductive electron withdrawing effect. These heteroatom-based substituents exhibit a  $\pi$ -orbital electron donating effect that is comparable to that of a chlorine substituent.<sup>2</sup>

The overall increase of electron density on the triazine ring thus reduces the partial charge on the remaining chlorine atoms, as demonstrated by DFT calculations by Sharma et al.<sup>3</sup> The first substitution impacts the reactivity of the two other substitution sites, making them less electrophilic. If we assume to use the same nucleophile as for the first substitution, the kinetic barrier for the second NAS reaction is higher, which necessitates performing the second substitution reaction at a higher temperature. For analogous reasons, the third iteration requires even harsher conditions. These successive NAS reactions are thus controlled kinetically, making it feasible to install three different substituents around the triazine ring.

By installing a substituent that can still act as a leaving group, such as a phenoxy derivative (Figure 2.1), the unique reactivity of the triazine ring opens the possibility to study the effect of the substituents  $R^1$  and  $R^2$  on the kinetics of the exchange reaction. One point of attention in this chapter is the order of installation of the substituents. Indeed, difficulties installing phenoxy groups on amino-substituted triazines have already been described.<sup>3</sup> At the same time, the phenoxy group is a good leaving group. Thus, the amino groups competitively displace phenoxy and chlorine groups on the triazine ring.<sup>4,5</sup> The synthesis of these deactivated triazine is particularly highlighted.

This chapter presents the detailed synthesis of a library of phenoxytriazines. Each molecule was characterized by NMR spectroscopy and gas chromatography coupled with mass spectrometry. Various substituents were installed to study their influence on the kinetics of the degenerate exchange of phenoxytriazines, as presented in Chapter 3.

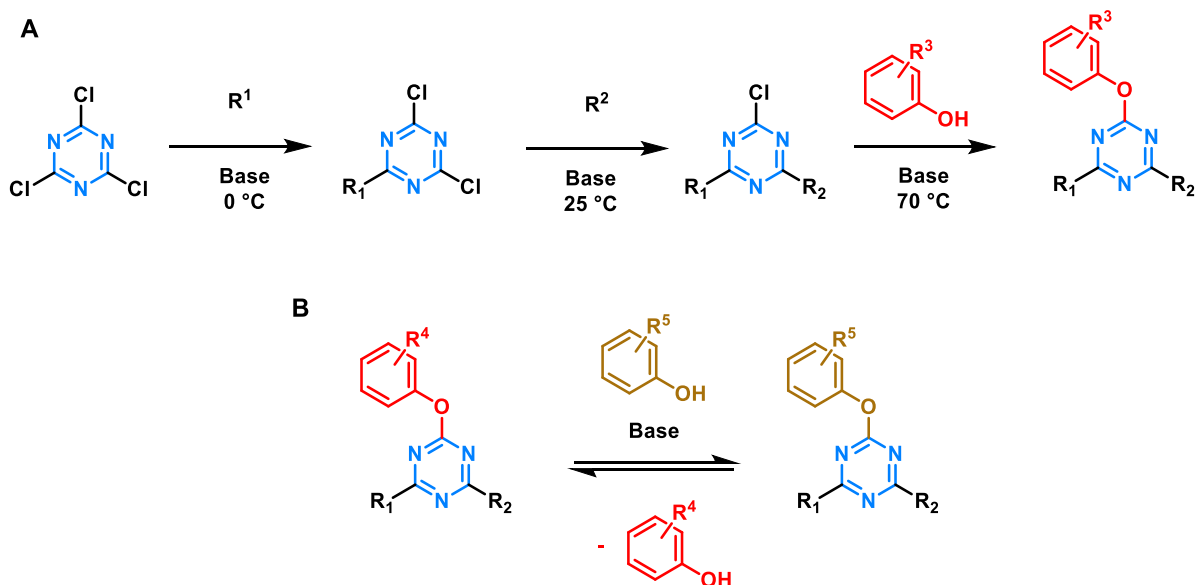


**Figure 2.1.** A) Synthesis of a  $R^1,R^2$ -disubstituted-monophenoxytriazine from cyanuric chloride and (B) Scheme of the exchange reaction between phenols using a base.  $R^4$ -substituted phenol and  $R^5$ -substituted phenol are supposed to be isoelectronic.

## 2.2 Materials and methods

### 2.2.1 Materials

6-Chloro- $N^2,N^4$ -dimethyl- $N^2,N^4$ -diphenyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (**T-NMePh<sub>2</sub>-Cl**) was provided by T. Vialon, and its synthesis is detailed in his thesis.<sup>6</sup> Other reagents were supplied by Sigma-Aldrich, TCI, BLD Pharm or Alfa Aesar, and they were used without purification. The solvents were supplied by Carlo Erba. Deuterated solvents were supplied by Eurisotop.

### 2.2.2 NMR spectroscopy

$^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra were acquired using a Bruker AVANCE 400 at 296 K at frequencies of 400 and 100 MHz, respectively. Chemical shifts were referenced to the residual solvent peak ( $^1\text{H}$  NMR:  $\delta_{\text{CDCl}_3} = 7.26$  ppm,  $\delta_{\text{DMSO}} = 2.50$  ppm;  $^{13}\text{C}$  NMR:  $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.16$  ppm,  $\delta_{\text{DMSO}} = 39.52$  ppm) according to Fulmer et al.<sup>7</sup>

### 2.2.3 Gas chromatography coupled with mass spectrometry (GC-MS):

GC-MS with electron-impact (EI) ionization were performed in tetrahydrofuran or ethyl acetate using a Shimadzu GCMS-QP 210s spectrometer at 70 eV.

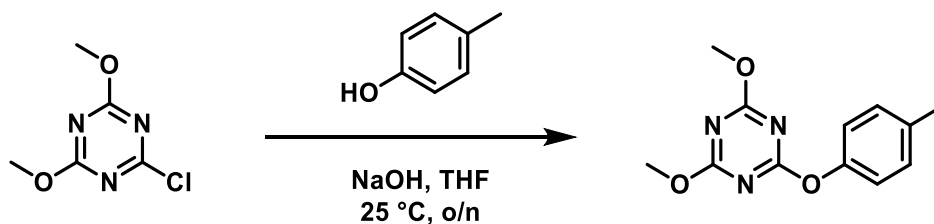
### 2.2.4 High-resolution mass spectrometry (HRMS)

HRMS was performed on an Orbitrap XL ETD in either electrospray ionization (ESI) or atmospheric pressure electrospray ionisation (APCI) mode. Samples were prepared in acetonitrile.

### 2.2.5 Melting temperatures ( $T_m$ )

Melting temperatures were measured with a Buchi M-560. A heating ramp of 10 °C·min<sup>-1</sup> was applied. The melting temperature given is the temperature at which all crystals were melted.

## 2.3 Synthesis of phenoxytriazines and precursors



### 2,4-Dimethoxy-6-(*p*-tolylloxy)-1,3,5-triazine (T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>)

This synthesis was adapted from Li et al.<sup>8</sup> 2-Chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine (4.00 g, 22.8 mmol, 1.00 equiv.) and *p*-cresol (2.96 g, 27.3 mmol, 1.20 equiv.) were dissolved in THF, and sodium hydroxide (1.09 g, 27.3 mmol, 1.20 equiv.) was added at room temperature. The reaction was carried out at room temperature overnight. The THF was then evaporated and water was added. The mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic phase was washed with a 1 M NaOH solution and with brine and then dried with sodium sulfate. After filtering and removing the solvent by rotary evaporation, the recovered solid was recrystallized in ethanol. A translucent crystalline solid was obtained (3.30 g, 58.6 %).

**GC-MS (EI):** 247 *m/z* [M]<sup>++</sup> (expected : 247 *m/z*)

***T*<sub>m</sub>:** 87 °C (expected: 89-90.5 °C)<sup>9</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.2) δ ppm: 7.18 (d, 1H), 7.05 (d, 1H), 3.99 (s, 3H), 2.35 (s, 1H)

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Figure 2.3**) δ ppm: 173.91, 173.55, 149.64, 135.72, 130.15, 121.26, 55.57, 21.03.

These spectroscopic data are in agreement with the previously reported spectra.<sup>8</sup>

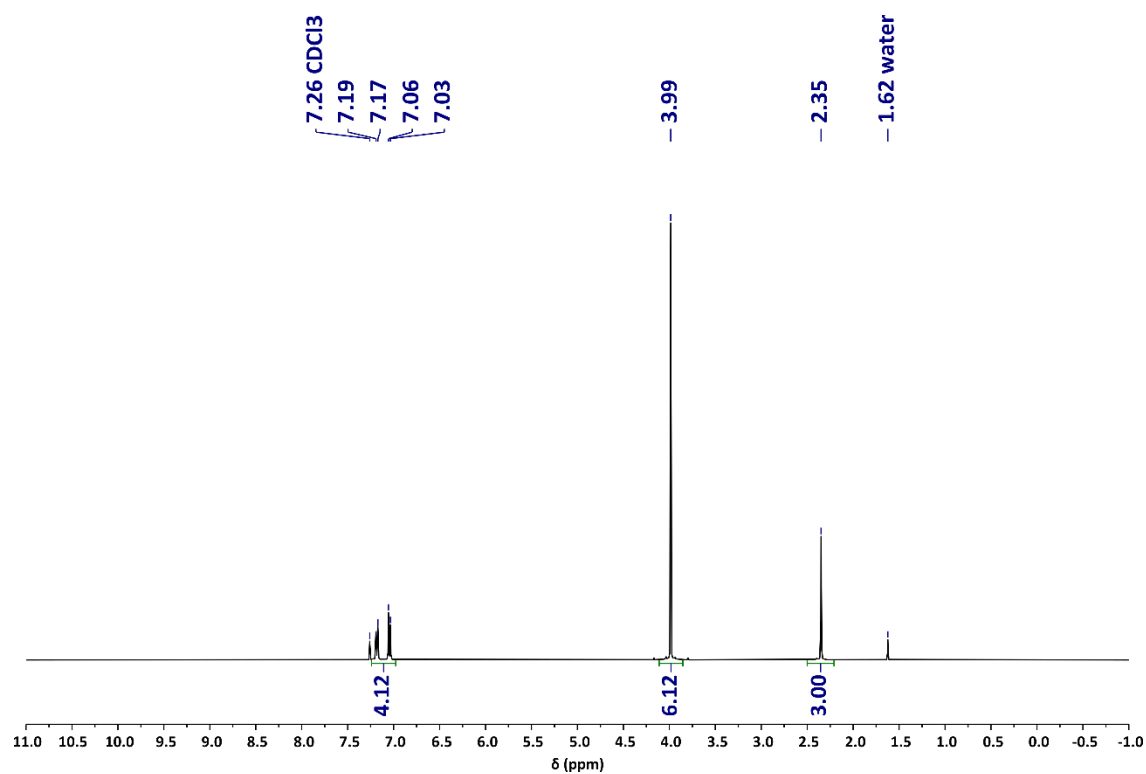


Figure 2.2. <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup> (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

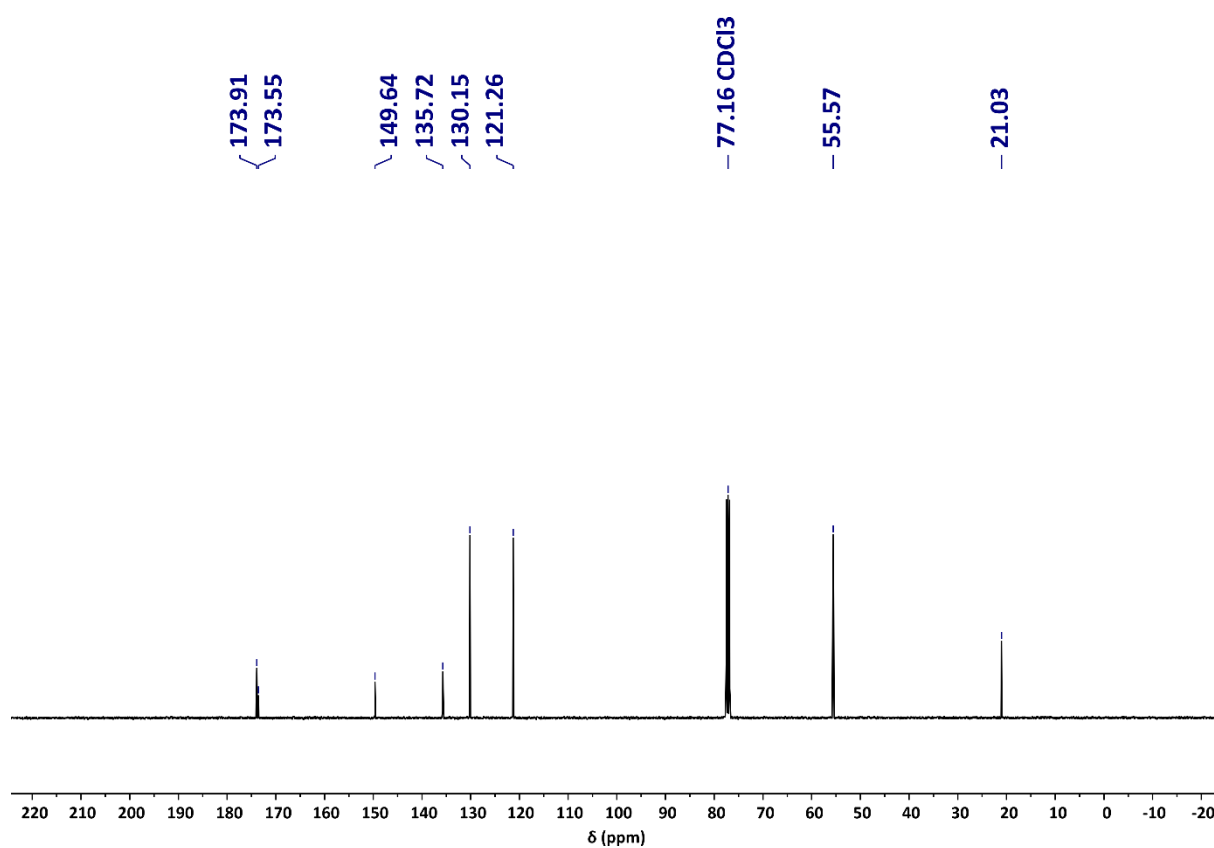
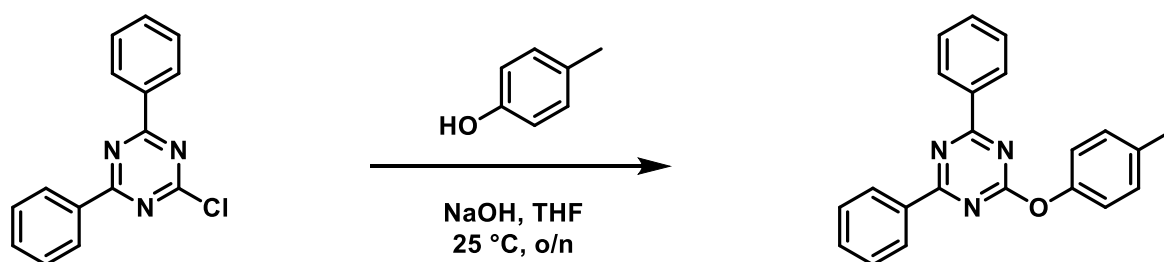


Figure 2.3. <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup> (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz).



**2,4-Diphenyl-6-(*p*-tolylloxy)-1,3,5-triazine (T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>)**

2-Chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (0.50 g, 1.9 mmol, 1.0 equiv.) and *p*-cresol (0.25 g, 2.3 mmol, 1.2 equiv.) were dissolved in THF, and sodium hydroxide (0.090 g, 2.3 mmol, 1.2 equiv.) was added at room temperature. The reaction was carried out at room temperature overnight. THF was then evaporated, and water was added. The mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic phase was washed with a 0.2 M NaOH solution and with brine and dried on sodium sulfate. After removing the solvent by rotary evaporation, the recovered solid was recrystallized in a mixture of petroleum ether and THF. A translucent crystalline solid was obtained.

**GC-MS:** 339 *m/z* [M]<sup>++</sup> (expected: 339 *m/z*)

***T*<sub>m</sub>:** 131 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.4) δ 8.55 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 7.65–7.43 (m, 6H), 7.35–7.13 (m, 4H), 2.43 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.5) δ 174.15, 171.98, 150.06, 135.51, 135.40, 132.99, 130.06, 129.26, 128.73, 121.51, 21.14.

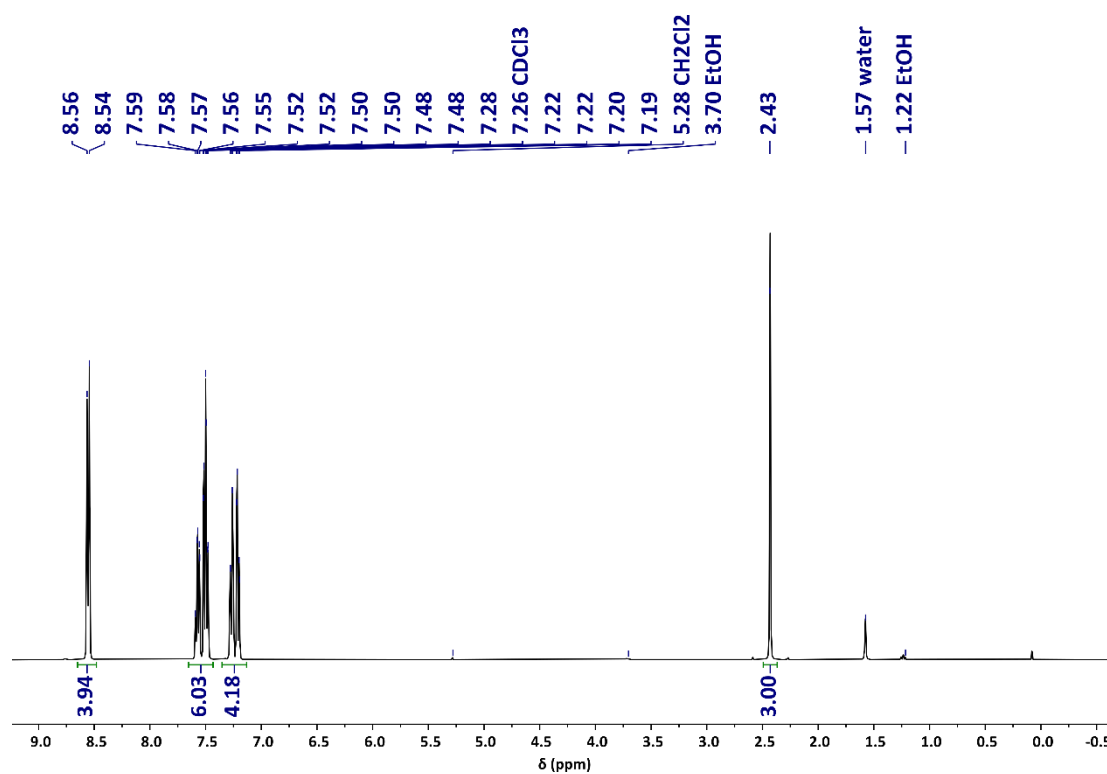


**Figure 2.4.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

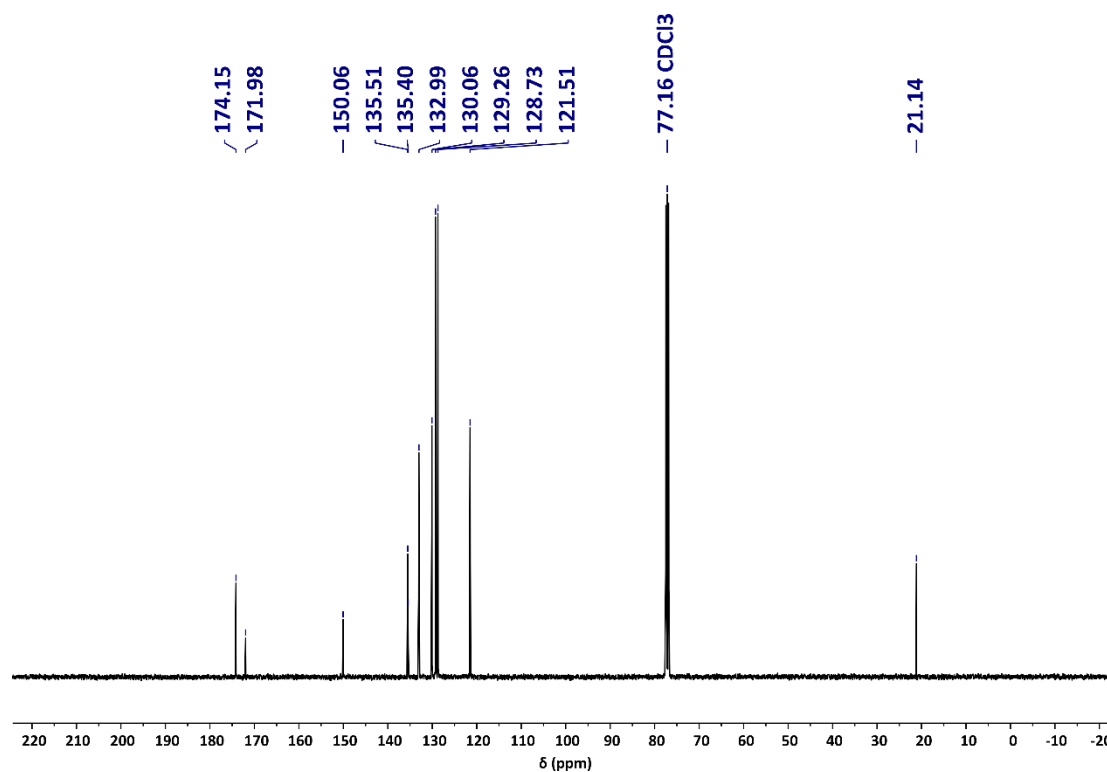
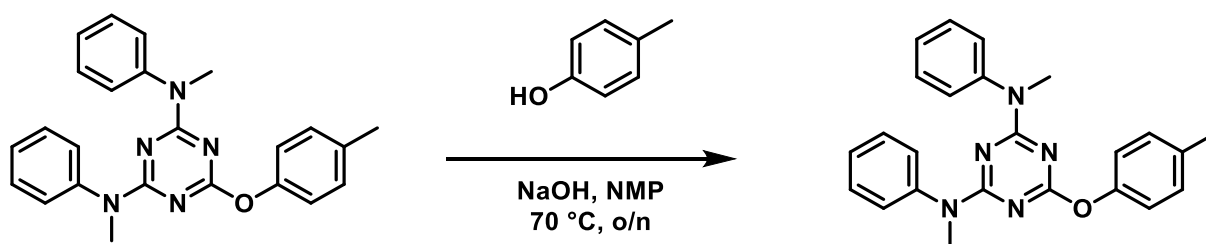


**Figure 2.5.** <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz).



***N*<sup>2</sup>,*N*<sup>4</sup>-Dimethyl-*N*<sup>2</sup>,*N*<sup>4</sup>-diphenyl-6-(*p*-tolyl-oxo)-1,3,5-triazine-2,4-diamine (T-NMePh<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>)**

**T-NMePh<sub>2</sub>-Cl** (1.0 g, 3.1 mmol, 1.0 equiv) was dissolved in NMP at room temperature. *p*-Cresol (0.79 g, 7.3 mmol, 1.3 equiv.) and sodium hydroxide (0.29 g, 6.9 mmol, 1.3 equiv.) were added and the reaction mixture was heated to 70 °C and stirred overnight. A tenfold volume of water was added, and the product was extracted with ethyl acetate four times. The organic layer was then washed with a 0.2 M NaOH solution and with brine and dried on sodium sulfate. After removing the solvent by rotary evaporation, a white solid was obtained which was recrystallized in diethyl ether. A translucent crystalline solid was obtained and dried at 80 °C under vacuum 8h (0.92 g, 37 %).

**GC-MS:** 396 *m/z* [M-H]<sup>++</sup> (expected mass for [M-H]<sup>++</sup> : 396 *m/z*)

***T*<sub>m</sub>:** 134 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.6) δ 7.35–6.95 (m, 14H), 3.38 (s, 6H), 2.33 (s, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.7)) δ 170.94, 166.55, 150.51, 144.17, 134.20, 129.34, 128.51, 126.35, 125.57, 121.78, 77.16, 37.72, 20.98.

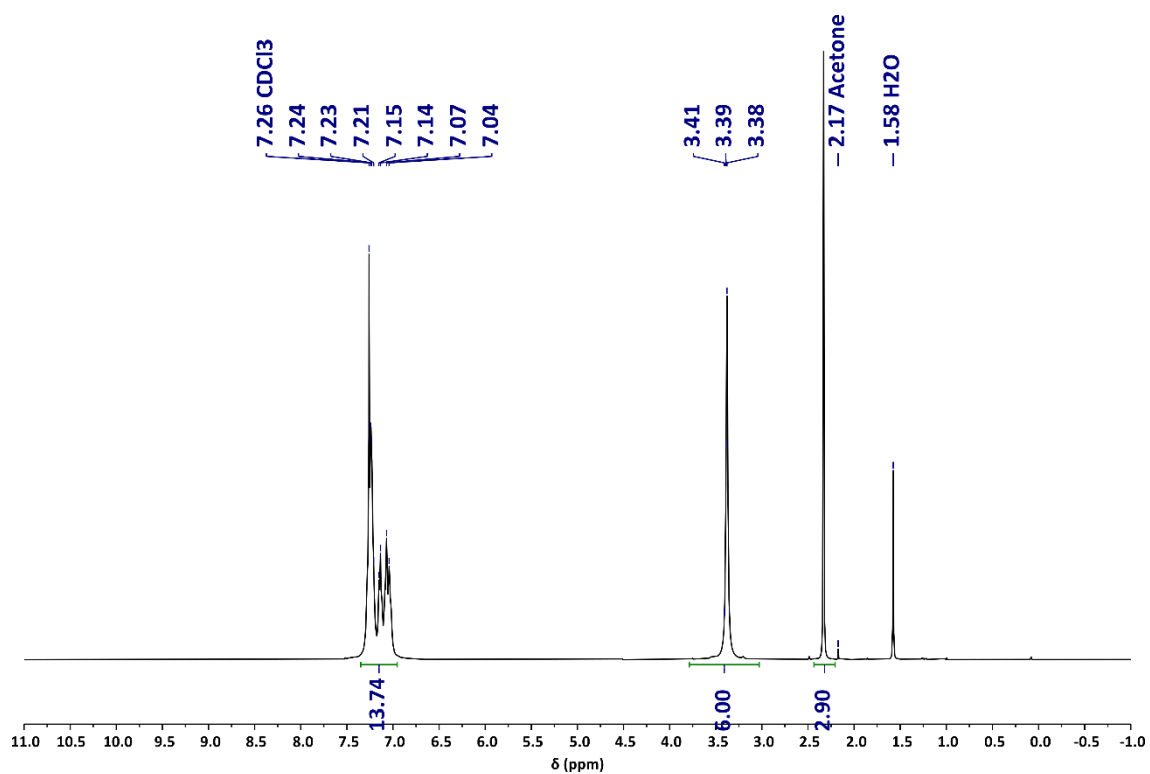


Figure 2.6. <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound T-NMePh<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup> (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

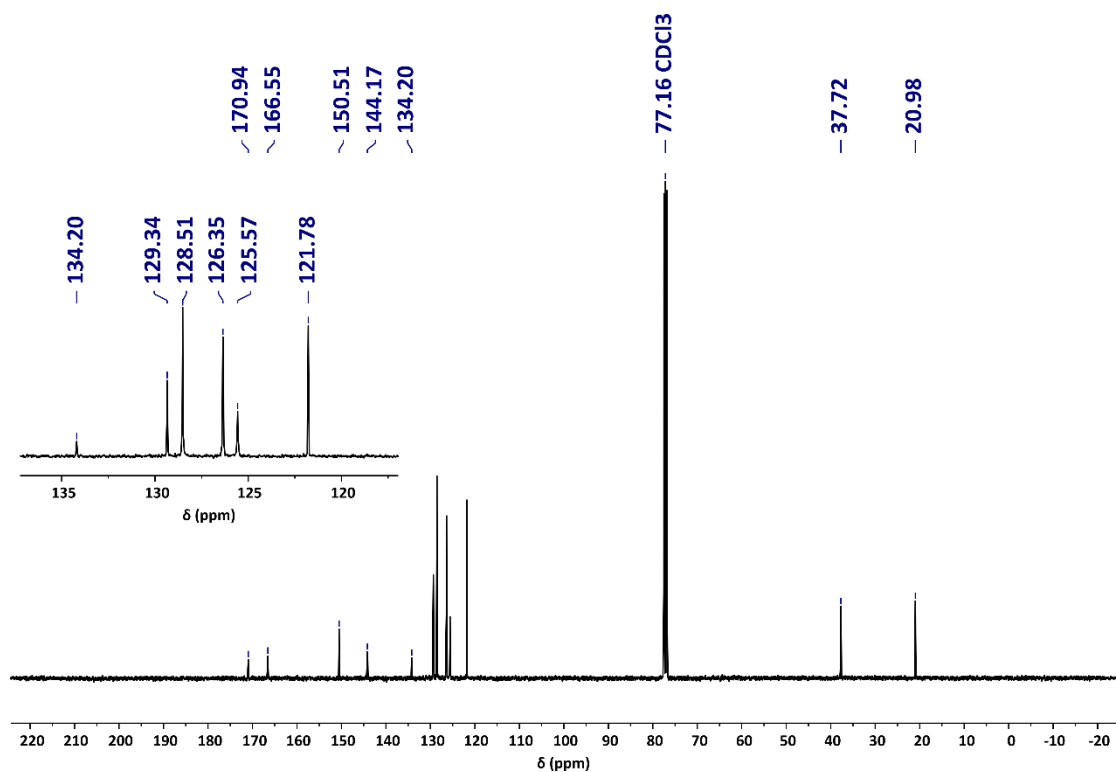
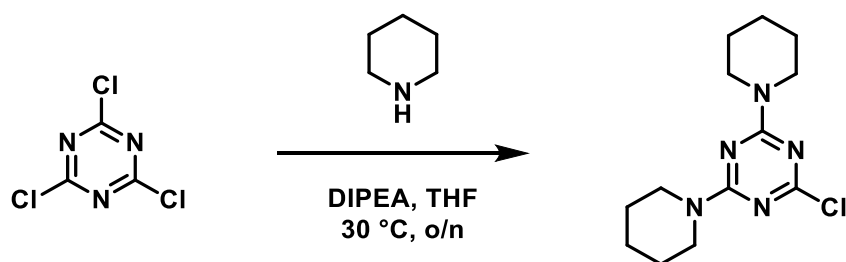


Figure 2.7. <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound T-NMePh<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup> (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz).



### 2-Chloro-4,6-di(piperidin-1-yl)-1,3,5-triazine (T-Pip<sub>2</sub>-Cl)

TCT (1.28 g, 6.94 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in THF at 0 °C. N,N-Diisopropylethylamine (1.40 mL, 14.4 mmol, 2.06 equiv.) and piperidine (2.50 mL, 14.4 mmol, 2.04 equiv.) were added. After one hour, the temperature was raised to 30 °C and the mixture was stirred overnight. THF was then evaporated, and water added. The mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic phase was washed with a 0.2 M HCl solution and with brine and dried on sodium sulfate. The solvent was then evaporated, and a white solid was recovered and used directly for the next step.

**GC-MS:** 281  $m/z$   $[M-H]^+$  (expected  $[M-H]^+$ : 281  $m/z$ )

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.8)  $\delta$  (ppm) 3.83–3.60 (m, 8H), 1.77–1.45 (m, 12H)

These spectroscopic data are in agreement with the previously reported spectra.<sup>10</sup>

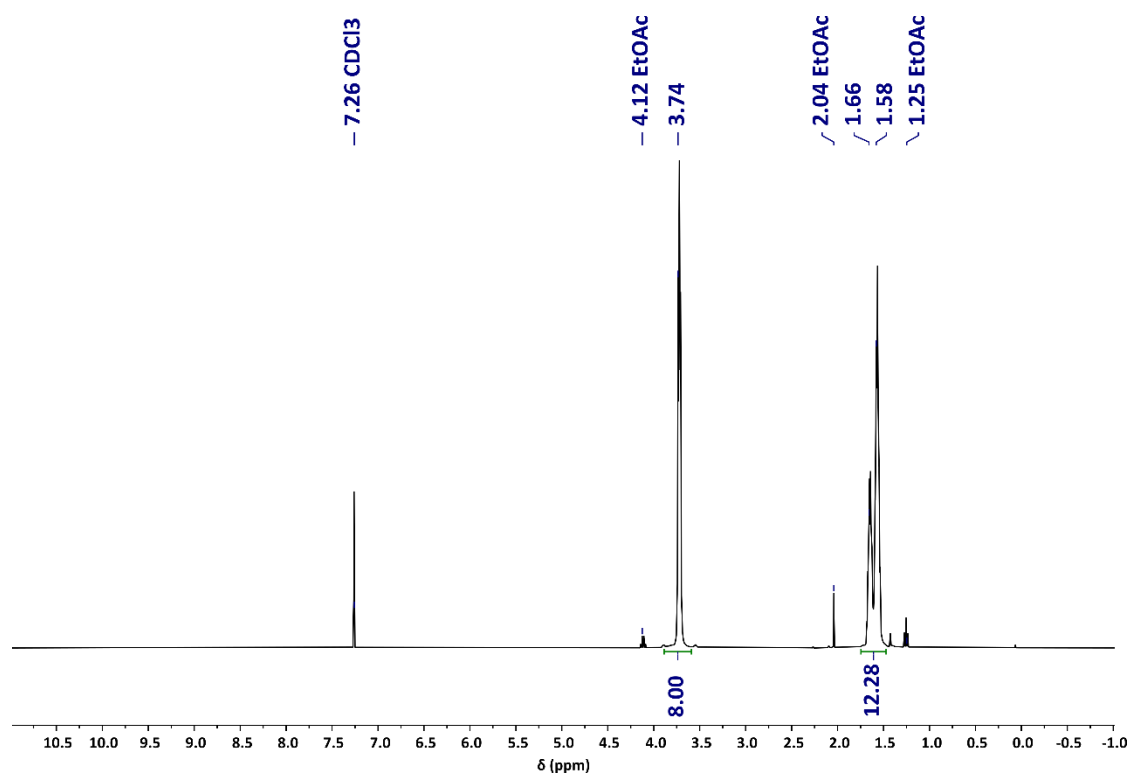
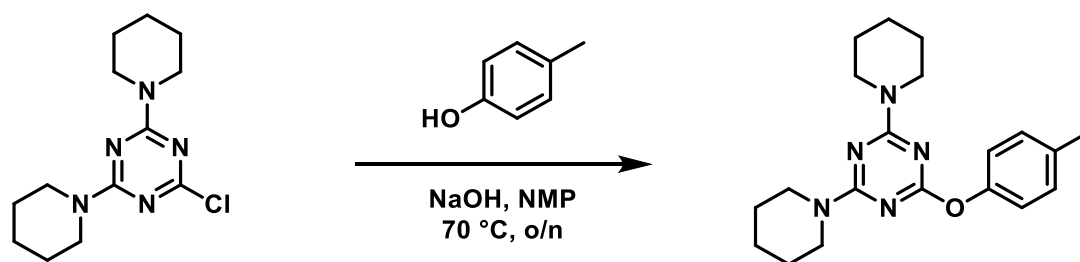


**Figure 2.8.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound T-Pip<sub>2</sub>-Cl (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).





### 2,4-Di(piperidin-1-yl)-6-(p-tolyloxy)-1,3,5-triazine (T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>)

2-Chloro-4,6-di(piperidin-1-yl)-1,3,5-triazine (**T-Pip<sub>2</sub>-Cl**) was dissolved in NMP at room temperature. p-Cresol (0.79 g, 7.3 mmol, 1.3 equiv.) and sodium hydroxide (0.29 g, 6.9 mmol, 1.3 equiv.) were added and the reaction mixture was heated to 70 °C and stirred overnight. A 10-fold volume of water was added and the product was extracted with ethyl acetate four times. The organic layer was then washed with a 0.2 M NaOH solution and with brine and dried on sodium sulfate. After removing the solvent by rotary evaporation, a white solid was obtained which was recrystallized in diethyl ether. A translucent crystalline solid was obtained and dried at 80 °C under vacuum 8h (0.92 g, 48 %).

**GC-MS:** 353 *m/z* [M]<sup>++</sup> (expected: 353 *m/z*)

**T<sub>m</sub>:** 115 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.9) δ 7.12 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 7.06 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 3.67 (s, 8H), 2.34 (s, 3H), 1.61 (q, *J* = 3.6 Hz, 5H), 1.53 (s, 8H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.10) δ 171.17, 165.98, 150.63, 133.93, 129.36, 121.77, 44.43, 25.88, 24.97, 21.02.

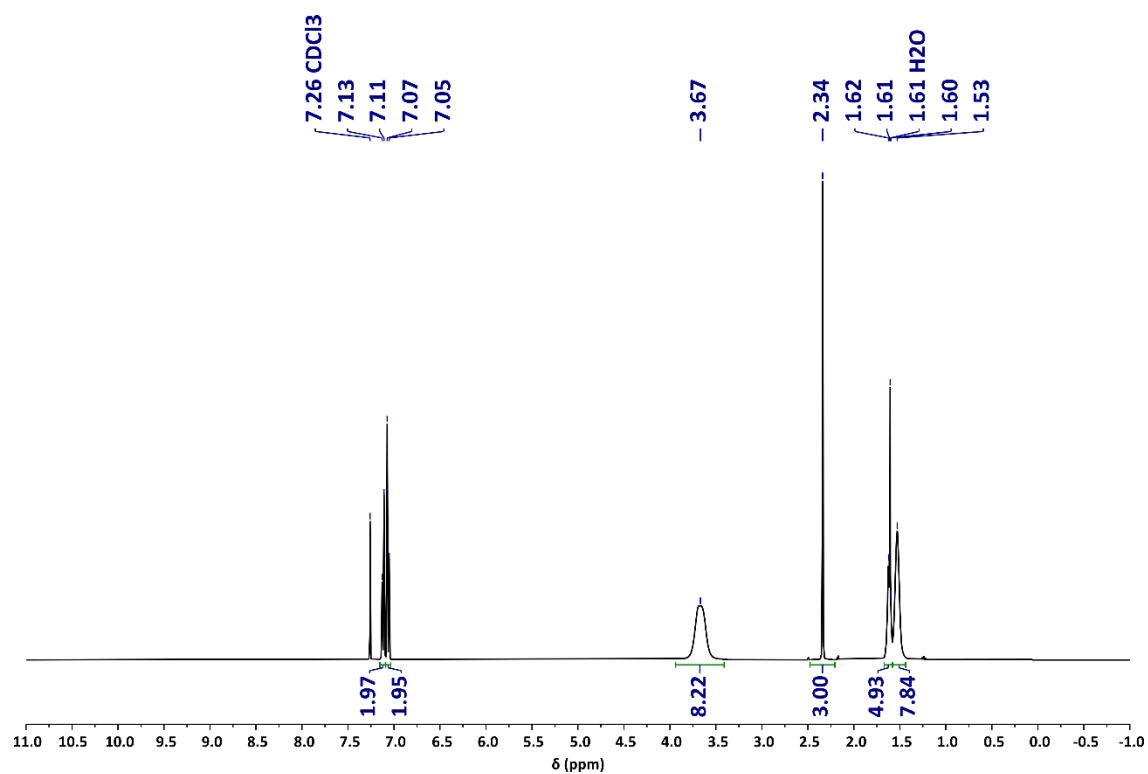


Figure 2.9. <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup> (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

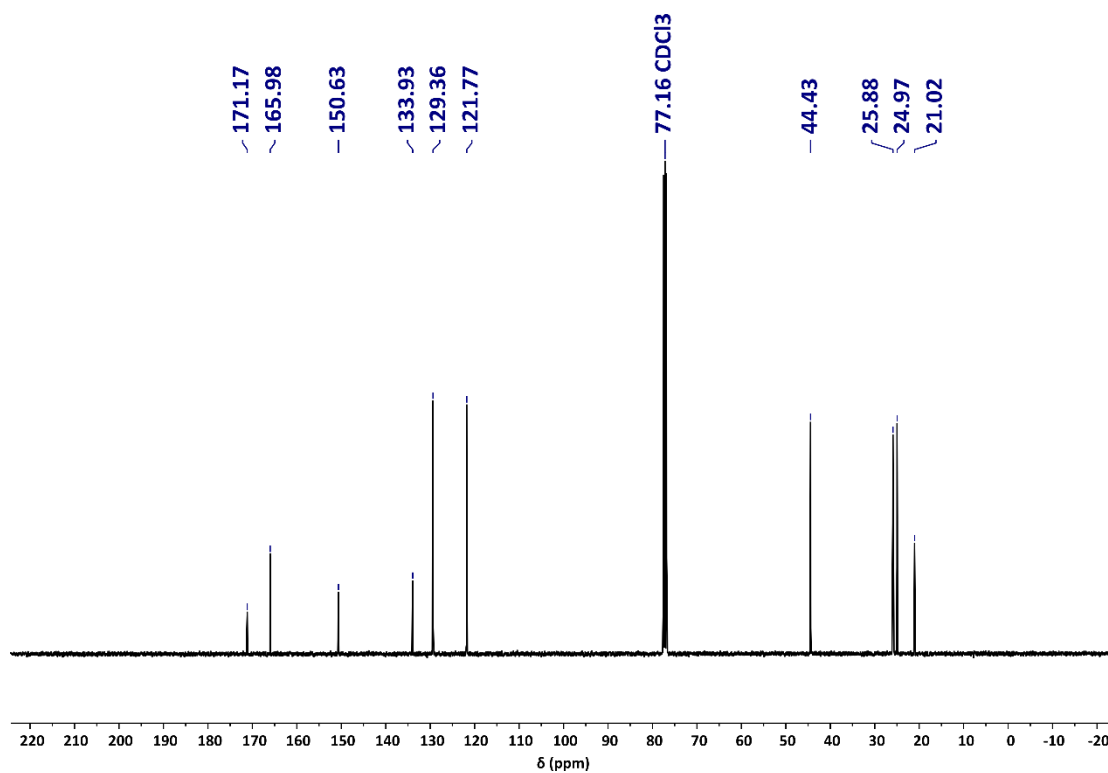
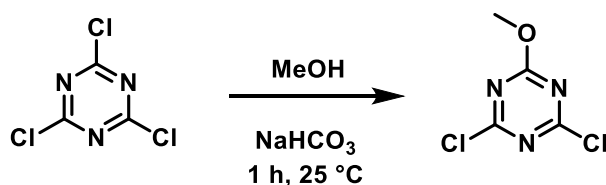


Figure 2.10. <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup> (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz).



### 2,4-Dichloro-6-methoxy-1,3,5-triazine (T-OMe-Cl<sub>2</sub>)

The protocol of Wang and co-workers was followed<sup>11</sup>. TCT (5.00 g, 27.7 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in 50 mL of methanol. Sodium bicarbonate (2.33 g, 27.7 mmol, 1.00 equiv.) was then added and the mixture was stirred for 1 hour. Water is then added, and the product is extracted with dichloromethane. It was first dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, then under vacuum and finally recrystallized in a mixture of petroleum ether and dichloromethane (1.49 g, 30.0 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.11) δ 4.13 (s, 1H)

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.12) δ 172.73, 171.65, 57.10.

These spectroscopic data are in agreement with the previously reported spectra.<sup>11</sup>

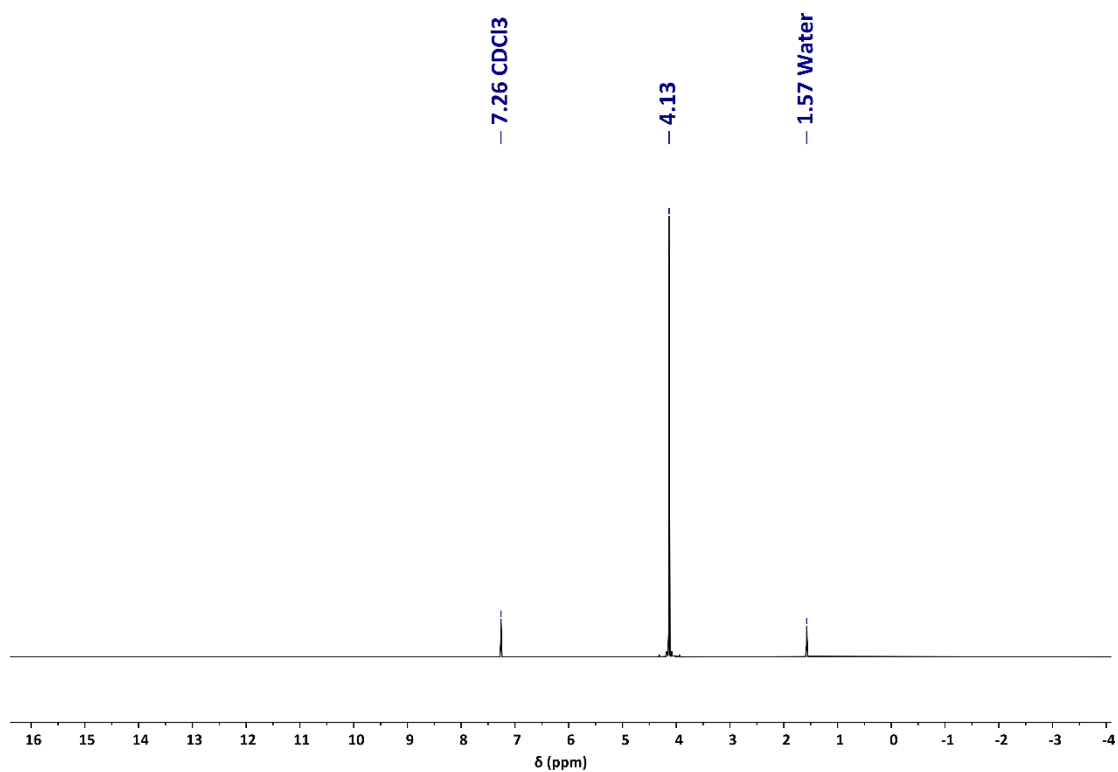


**Figure 2.11.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of compound **T-OMe-Cl<sub>2</sub>** ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

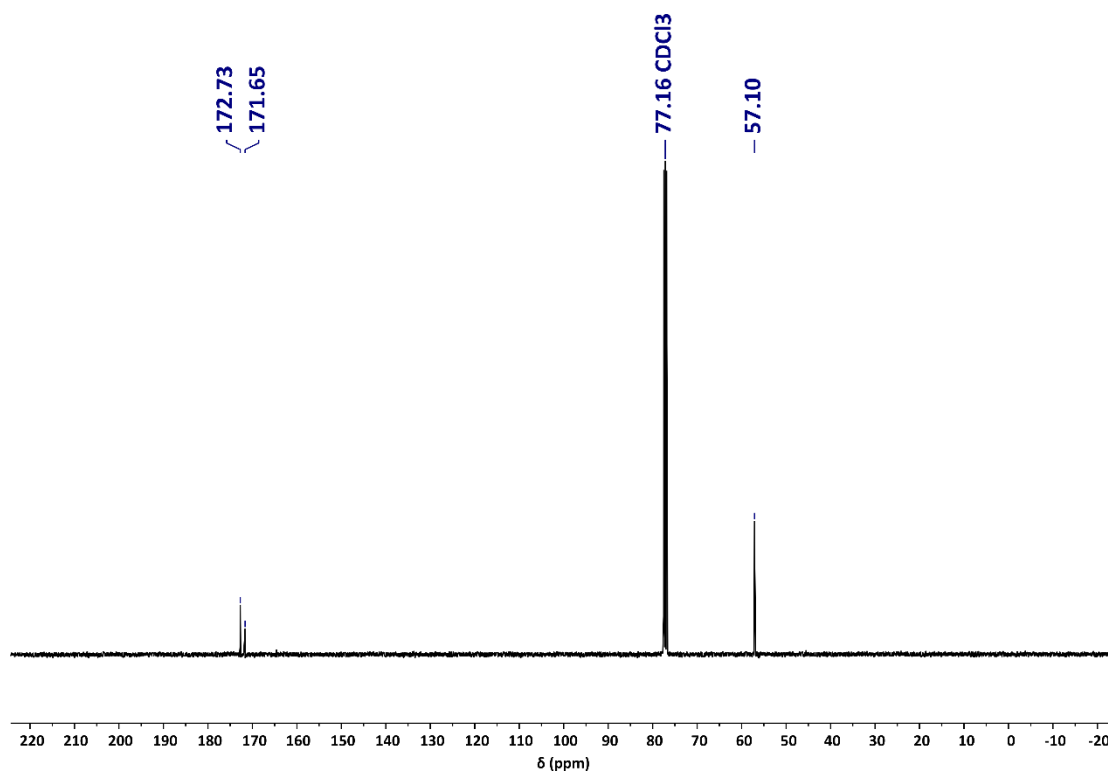
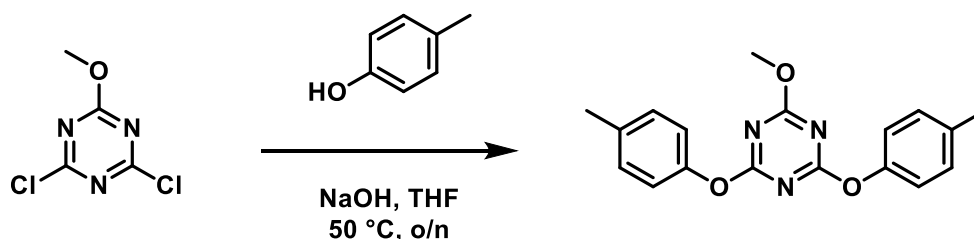


**Figure 2.12.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of compound **T-OMe-Cl<sub>2</sub>** ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz).


**2-Methoxy-4,6-bis(*p*-tolylloxy)-1,3,5-triazine (T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>)**

2,4-dichloro-6-methoxy-1,3,5-triazine (1.00 g, 5.70 mmol, 1.00 equiv.), *p*-cresol (1.54 g, 14.3 mmol, 2.51 equiv.) are solubilized in THF and sodium hydroxide (0.47 g, 12 mmol, 2.1 equiv.) is added. The mixture is stirred at 50 °C overnight. THF is then evaporated; water is added and the product is extracted with ethyl acetate. The organic phase is washed with brine, dried on Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The solvent was then removed under vacuum and the product recrystallized in a mixture of ethanol and THF.

**GC-MS:** 323 *m/z* [M]<sup>++</sup> (expected: 323 *m/z*)

***T*<sub>m</sub>:** 106 °C (expected: 96-97 °C)<sup>9</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.13) δ 7.23–7.12 (m, 4H), 7.09–7.00 (m, 4H), 3.86 (s, 3H), 2.28 (s, 6H), 1.60 (s, 1H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.14) δ 174.07, 173.80, 149.61, 135.78, 130.15, 121.24, 55.66, 21.04.

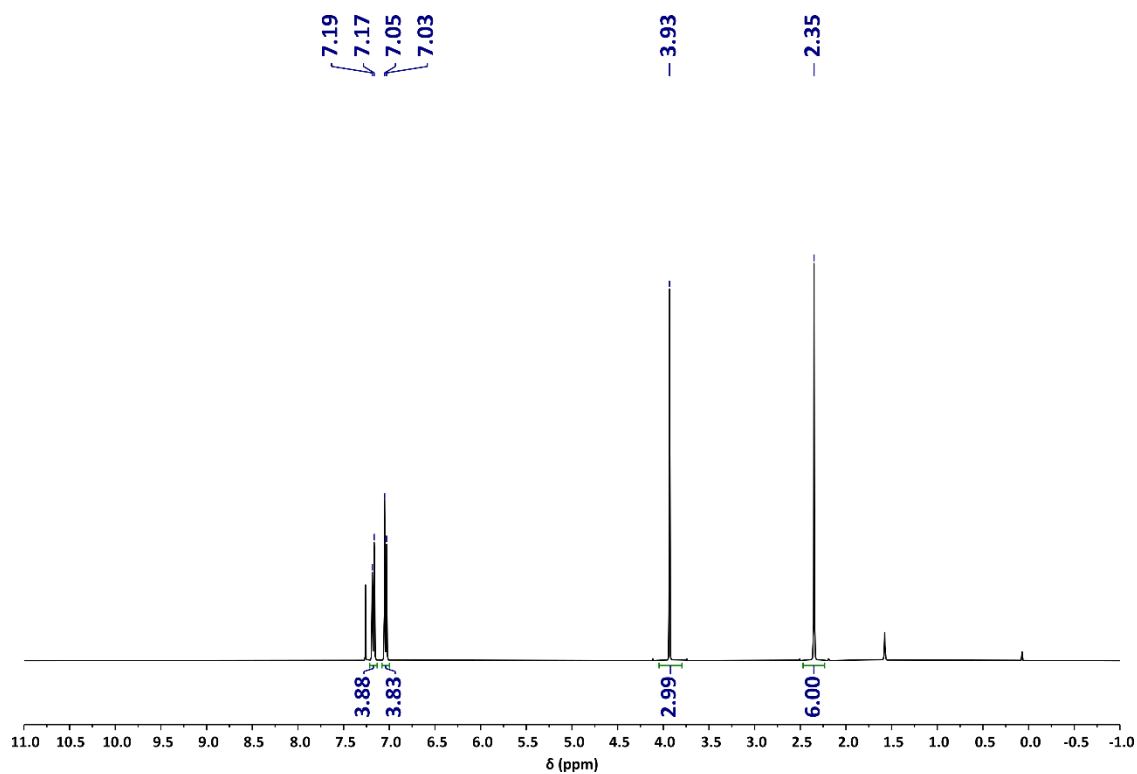


**Figure 2.13.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

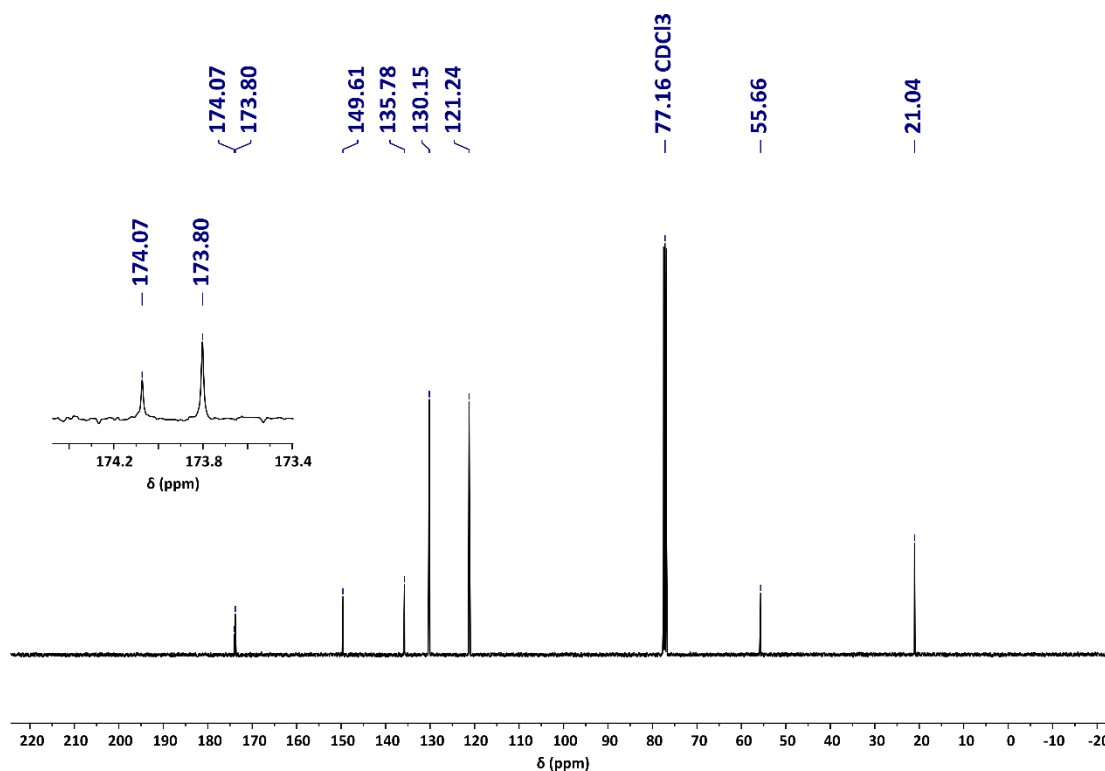
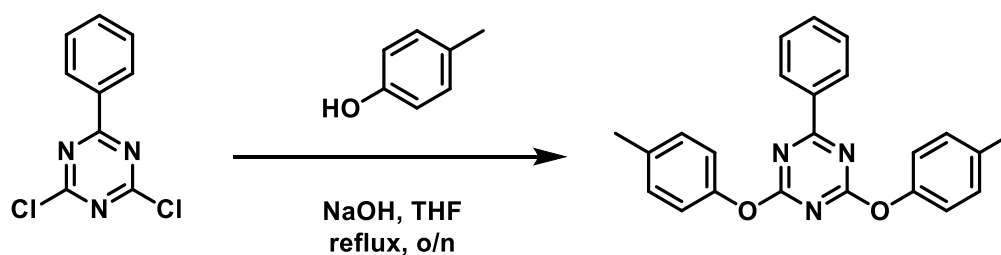


**Figure 2.14.** <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz).



### 2-Phenyl-4,6-bis(p-tolyloxy)-1,3,5-triazine (T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>)

2,4-Dichloro-6-phenyl-1,3,5-triazine (1.00 g, 4.54 mmol, 1.00 equiv.) was solubilized with p-cresol (1.09 g, 9.98 mmol, 2.20 equiv.) in THF. NaOH (0.37 g, 9.3 mmol, 2.0 equiv.) was added to the mixture and it was stirred at reflux overnight. The salt was filtered, and the filtrate evaporated. Distilled water was added, and it was extracted 3 times with ethyl acetate. the organic phase was washed with brine and dried with MgSO<sub>4</sub>. Ethyl acetate was evaporated and the solid obtained was recrystallized in a mixture Ethanol/THF. Colorless crystals were obtained which were dried under vacuum overnight (0.46 g, 29 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.15) δ 8.30 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.57 – 7.49 (m, 1H), 7.46 – 7.37 (m, 2H), 7.21 (d, *J* = 8.0 Hz, 4H), 7.11 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 2.39 (s, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.16) δ 175.79, 173.00, 149.70, 135.49, 134.62, 133.15, 129.96, 129.22, 128.55, 121.23, 20.96.

The GC-MS is in preparation.

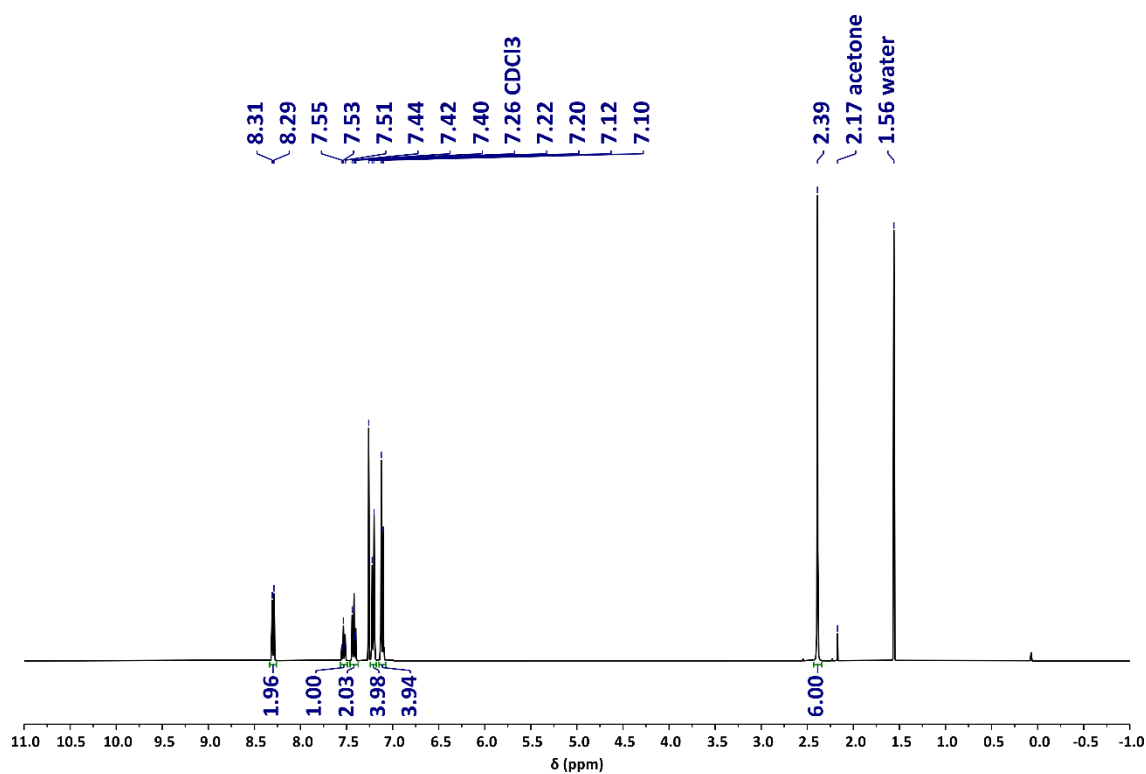


**Figure 2.15.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

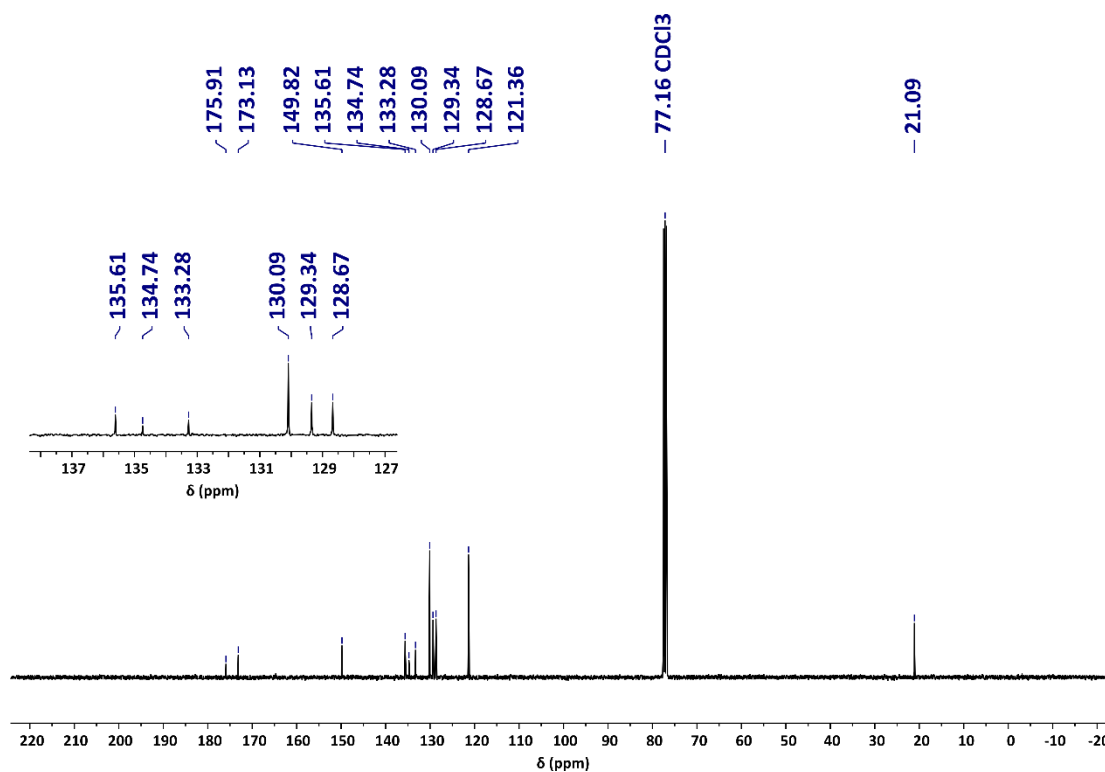
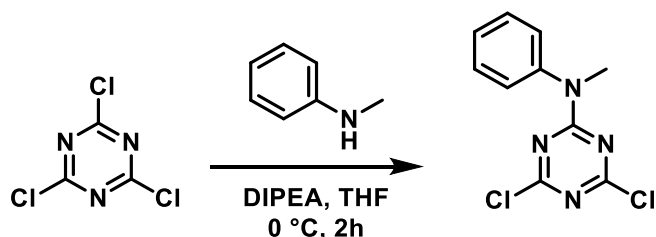


**Figure 2.16.** <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz).



#### 4,6-Dichloro-*N*-methyl-*N*-phenyl-1,3,5-triazin-2-amine (T-NMePh-Cl<sub>2</sub>)

This synthesis was adapted from the thesis of T. Vialon.<sup>6</sup> 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine (10.0 g, 54.3 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in THF at 0 °C. *N,N*-Diisopropylethylamine (7.17 g, 54.3 mmol, 1.00 equiv.) and *N*-methylaniline (5.94 g, 54.3 mmol, 1.00 equiv.) were added. The reaction was left running for 2 h. THF was then evaporated and water added. The mixture was extracted with ethyl acetate three times. The combined organic phase was washed with a 0.5 M HCl solution and with brine and dried on sodium sulfate. The solvent was then evaporated and a white solid was recovered. (12.8 g, 92.4 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.46 (t, *J* = 7.8 Hz, 2H), 7.39–7.32 (m, 1H), 7.25 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 3.55 (s, 3H).

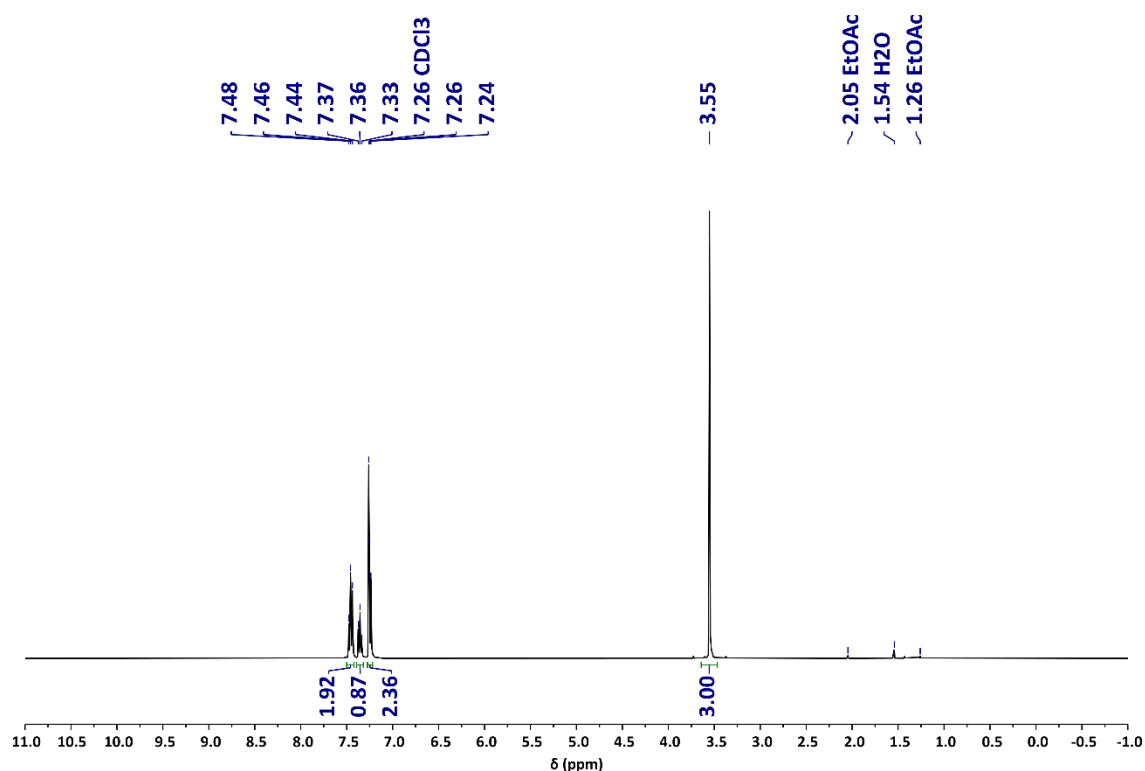
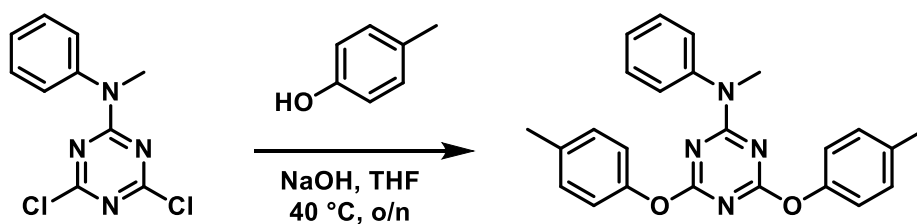


**Figure 2.17.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound T-NMePh-Cl<sub>2</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz).



***N*-Methyl-*N*-phenyl-4,6-bis(*p*-tolylloxy)-1,3,5-triazin-2-amine (T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>)**

4,6-Dichloro-*N*-methyl-*N*-phenyl-1,3,5-triazin-2-amine (2.01 g, 7.91 mmol, 1.00 equiv.) and *p*-cresol (1.83 g, 16.9 mmol, 2.14 equiv.) were solubilized in THF. Sodium hydroxide (0.73 g, 18 mmol, 2.3 equiv.) was added and the reaction mixture was heated to 40 °C and stirred overnight. THF was evaporated and water added. It was then extracted three times with ethyl acetate. The organic layer was then washed with a 0.2 M NaOH solution and with brine and dried on sodium sulfate. After removing the solvent by rotary evaporation, a white solid was obtained which was recrystallized in diethyl ether. A white solid was obtained and dried at 80 °C under vacuum 8h (1.12 g, 35.7 %).

**GC-MS:** 397 *m/z* [M-H]<sup>+</sup> (expected [M-H]<sup>+</sup>: 397 *m/z*)

***T*<sub>m</sub>:** 114 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.18) δ 7.36 – 6.80 (m, 14H), 3.40 (s, 3H), 2.32 (s, 6H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.19) δ 172.32, 167.67, 150.03, 143.29, 134.94, 129.68, 128.91, 126.47, 126.31, 121.49, 38.32, 20.99.

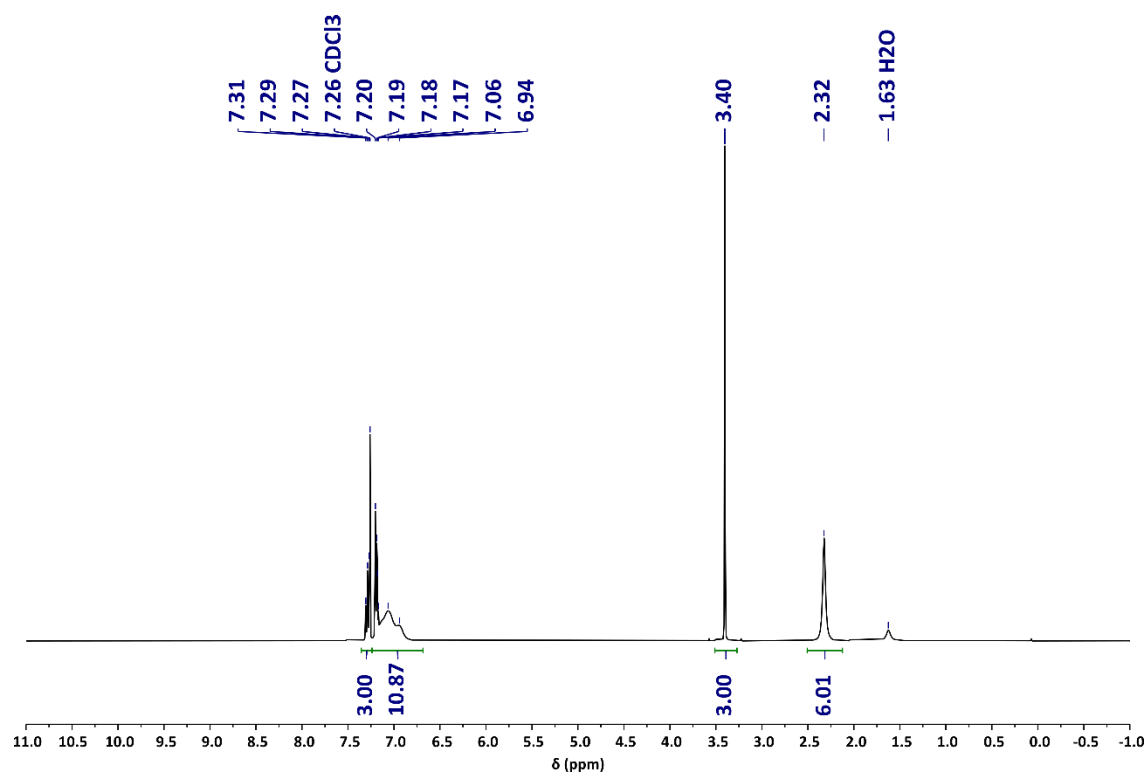


Figure 2.18. <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

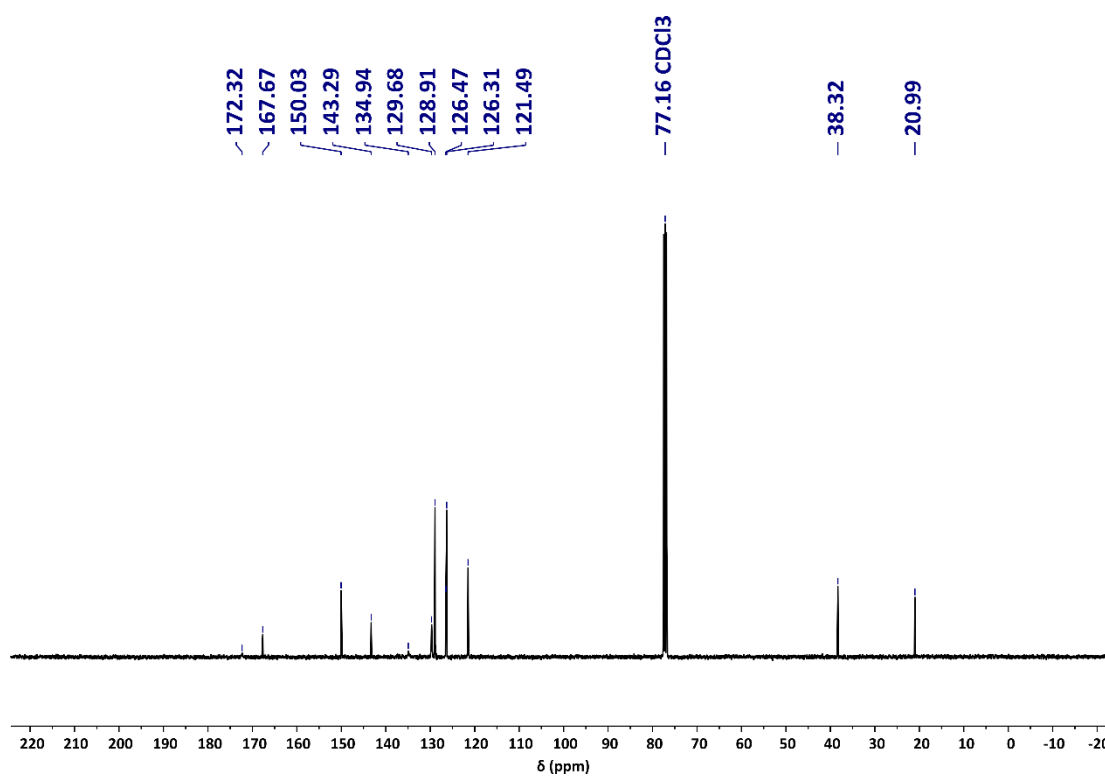
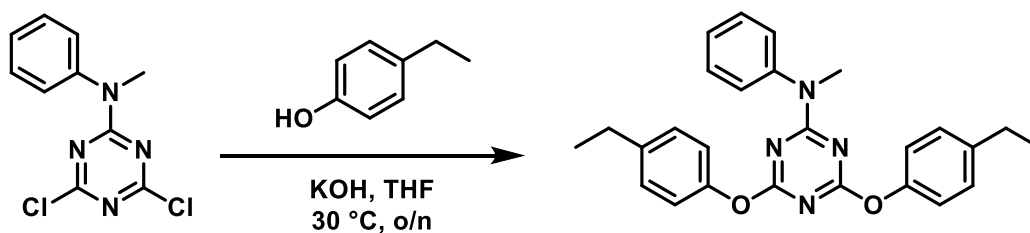


Figure 2.19. <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz).



**4,6-Bis(4-ethylphenoxy)-N-methyl-N-phenyl-1,3,5-triazin-2-amine (T-NMePh-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>)**

4,6-Dichloro-N-methyl-N-phenyl-1,3,5-triazin-2-amine (1.00 g, 3.94 mmol, 1.00 equiv.) and 4-ethylphenol (1.23 g, 9.84 mmol, 2.50 equiv.) were solubilized in THF. Potassium hydroxide (85 %, 0.65 g, 9.84 mmol, 2.50 equiv.) was introduced at 0 °C and the mixture was stirred at 30 °C overnight. The solvent was evaporated, water added, and the product extracted with dichloromethane three times. It was then washed with a 1M solution of NaOH and brine. It was dried on sodium sulfate and DCM was evaporated. The product was recrystallized in petroleum ether to give white crystals which were dried under vacuum overnight at 80 °C (0.75 g, 45 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 7.37–6.78 (m, 13H), 3.42 (s, 3H), 2.61 (d, 4H), 1.23 (t, 6H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ 172.30, 167.69, 150.14, 143.29, 141.23, 128.88, 128.48, 126.43, 126.30, 121.53, 38.31, 28.41, 15.78.

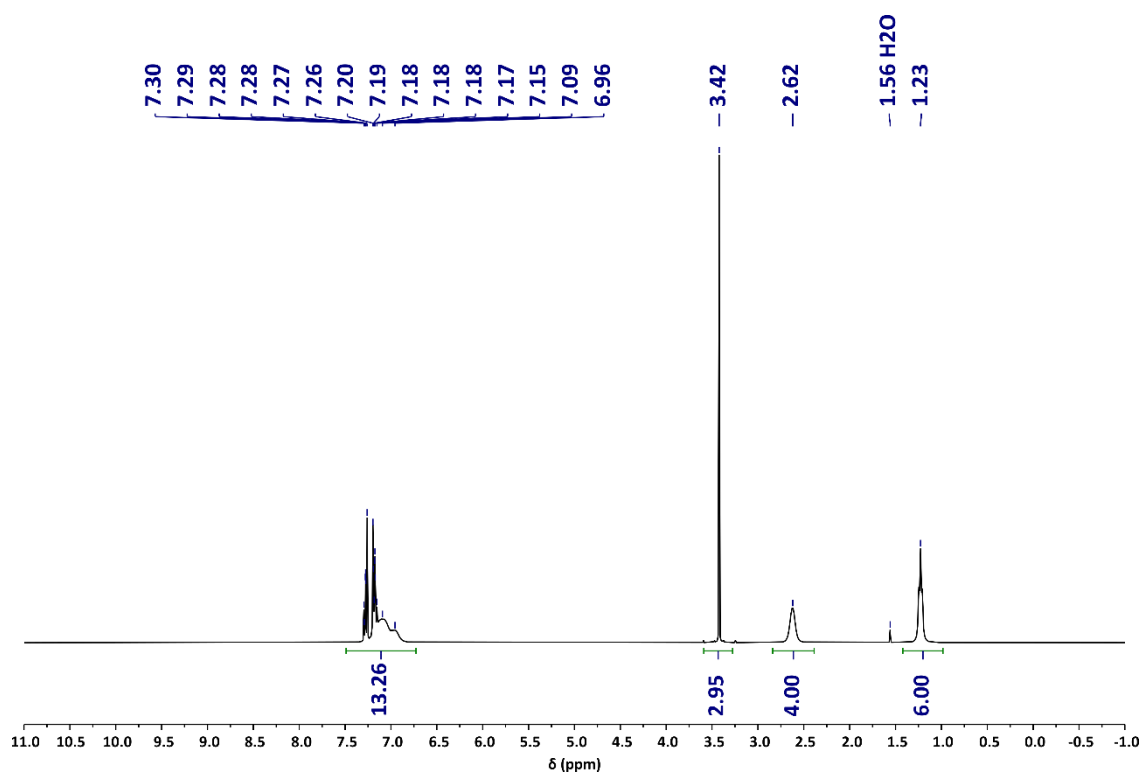


Figure 2.20. <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound T-NMePh-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>2</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

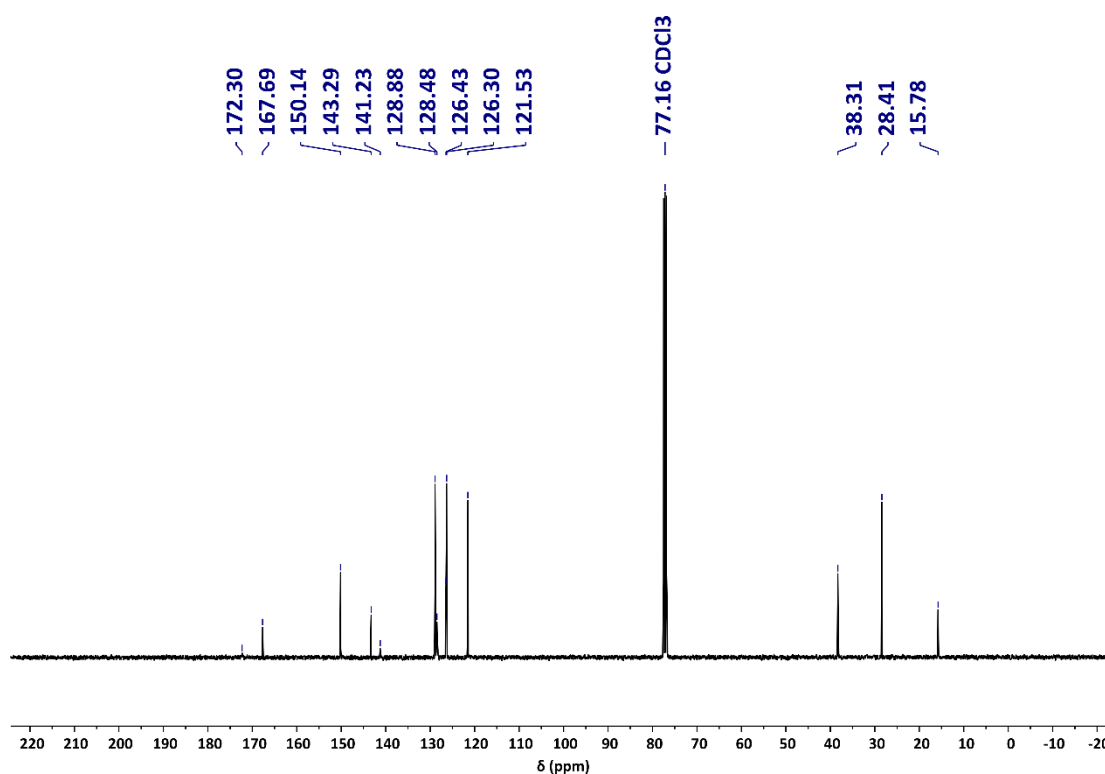
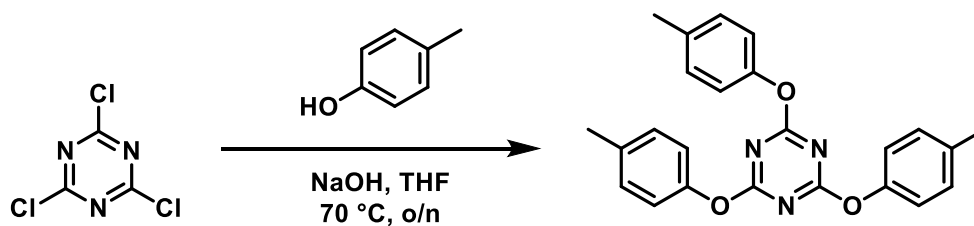


Figure 2.21. <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound T-NMePh-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>2</sub> (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz).


**2,4,6-Tris(*p*-tolylloxy)-1,3,5-triazine (T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>)**

2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazine (1.00 g, 5.55 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in THF at 0 °C. *p*-cresol (1.94 g, 17.7 mmol, 3.22 equiv.) and sodium hydroxide (0.68 g, 17 mmol, 3.1 equiv.) were added and the reaction mixture was heated to 70 °C and stirred overnight. It was then poured into distilled water. The precipitate was filtered and dried. It was then recrystallized in a mixture of diethyl ether and THF. A white fluffy material was obtained and dried under vacuum at 100 °C overnight.

**GC-MS:** 292 *m/z* [M-OPh<sup>Me</sup>]<sup>+</sup> (expected [M-OPh<sup>Me</sup>]<sup>+</sup>: 292 *m/z*)

HR-MS in preparation

***T*<sub>m</sub>:** 215 °C (lit: 216 °C from ref. <sup>12</sup>, 216–217 °C from ref. 9)

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.22) δ 7.19–7.10 (m, 6H), 7.05–6.97 (m, 6H), 2.34 (s, 9H)

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 2.23) δ 173.96, 149.56, 135.80, 130.12, 121.20, 21.04.

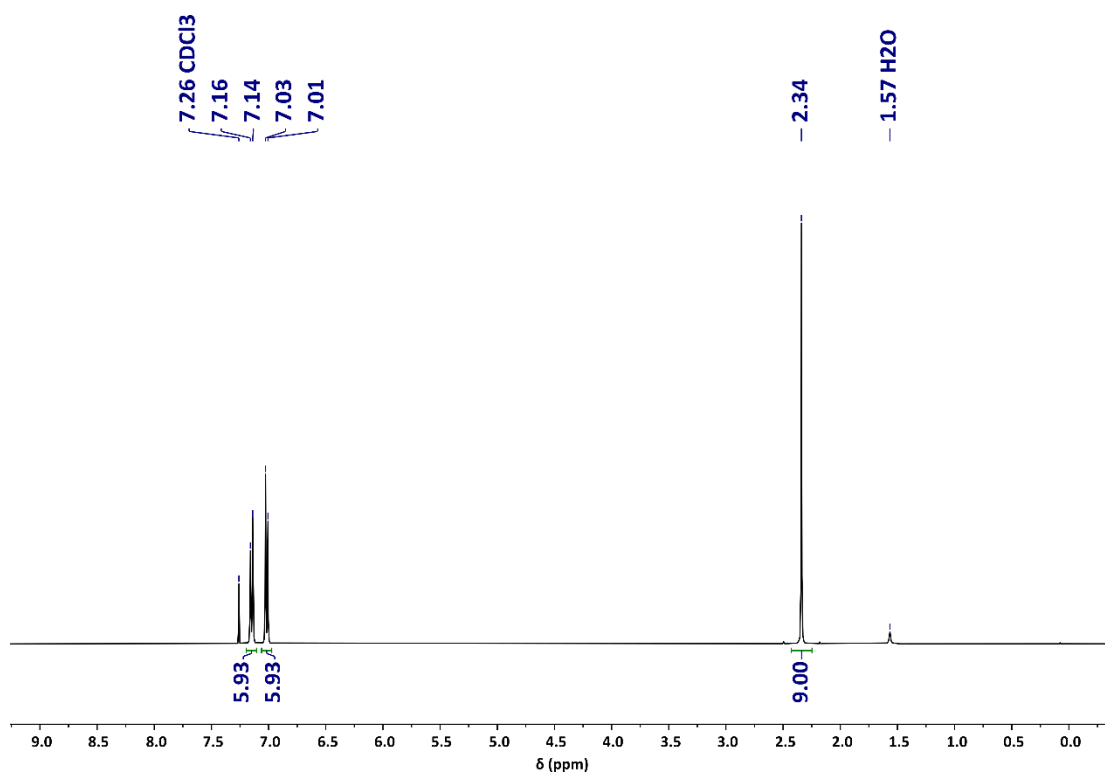


**Figure 2.22.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

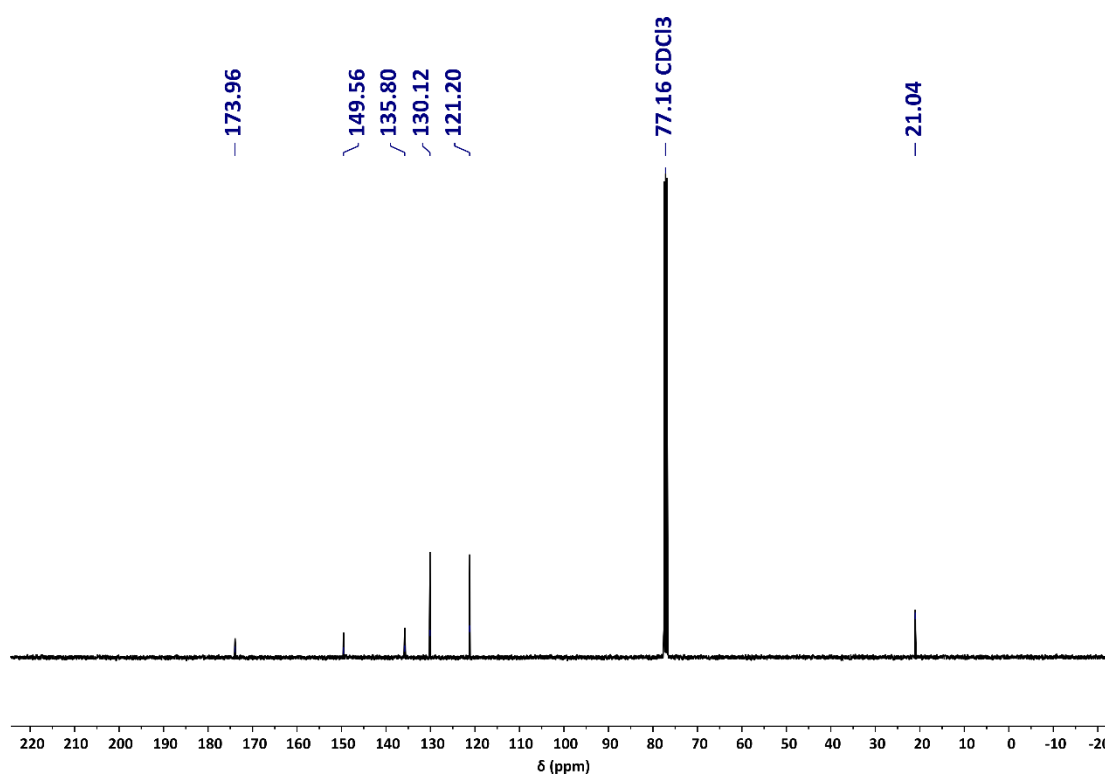
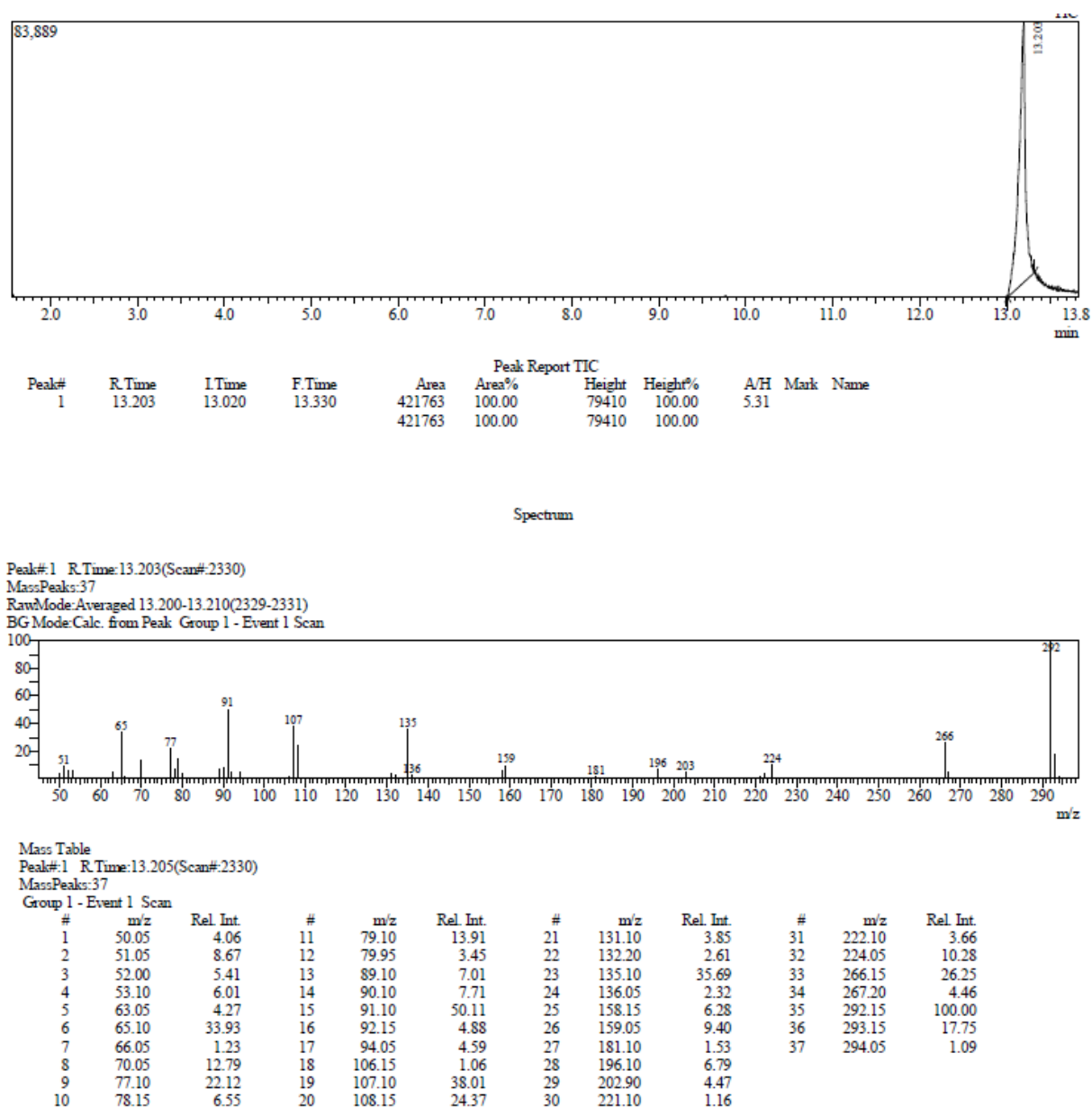
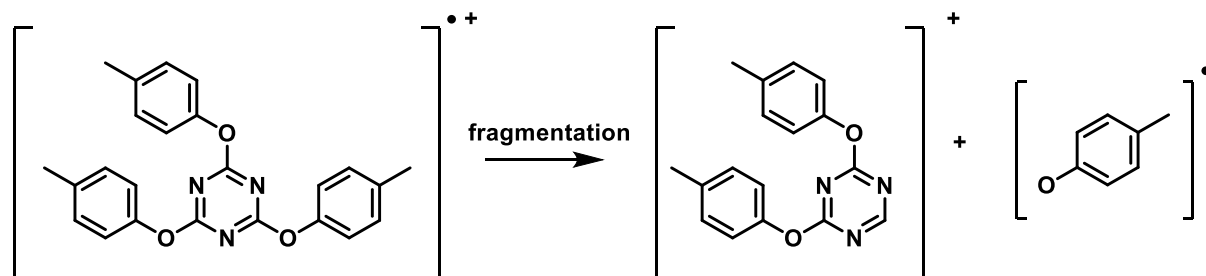
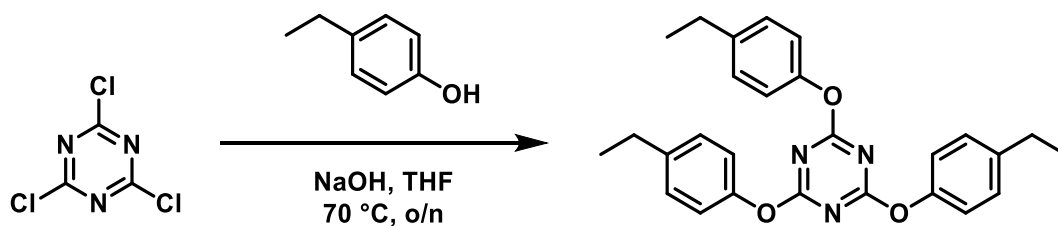


**Figure 2.23.** <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz).


 Figure 2.24. GC-MS of compound T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>.

 Figure 2.25. Fragmentation of the triphenoxytriazine in electron impact ionization for T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>.



**2,4,6-tris(4-ethylphenoxy)-1,3,5-triazine (T-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>3</sub>)**

The same procedure than for T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub> was applied to obtain T-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>3</sub>.

**HRMS (ESI):** 442.2122 *m/z*: [M+H]<sup>++</sup> (expected 442.2125 *m/z*)

**T<sub>m</sub>:** 190 °C

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, dmso-*d*<sub>6</sub>, Figure 2.26) δ 7.24 (d, 6H), 7.12 (d, 6H), 2.62 (s, 6H), 1.18 (s, 9H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, dmso-*d*<sub>6</sub>, Figure 2.27) δ 173.18, 149.34, 141.47, 128.69, 121.21, 27.57, 15.71.

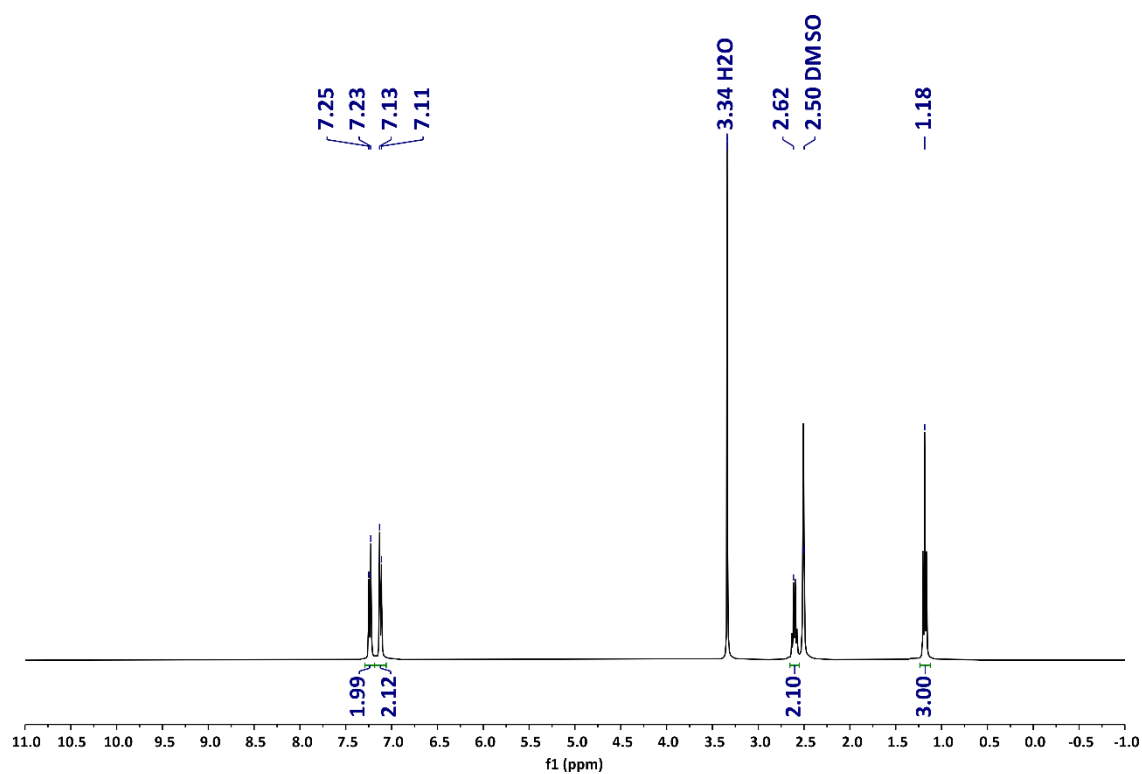


**Figure 2.26.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound **T-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>3</sub>** (dmsd<sub>6</sub>, 400 MHz).

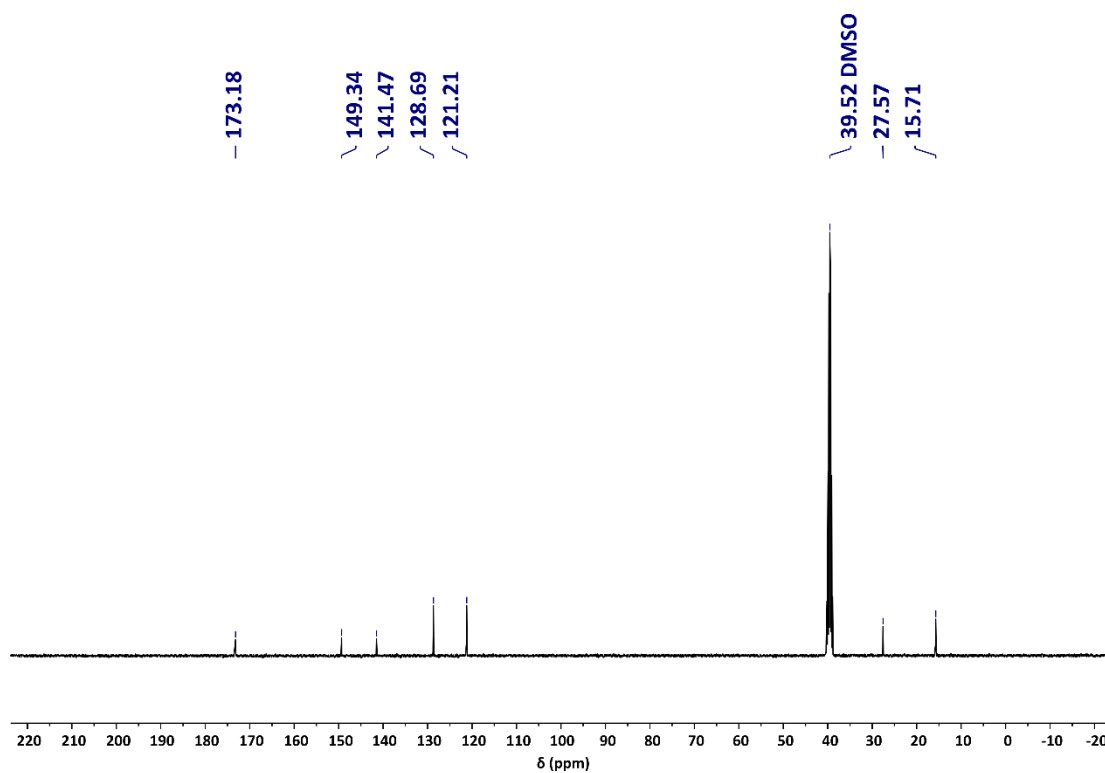
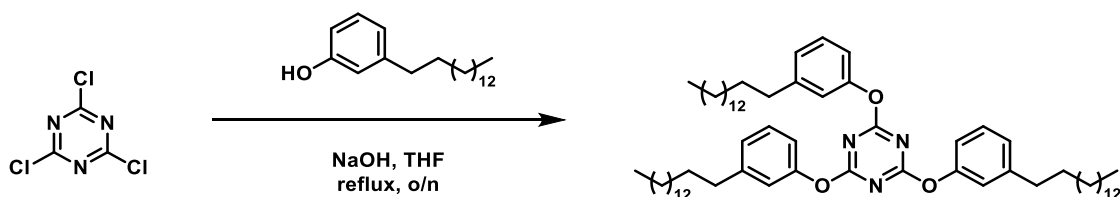


**Figure 2.27.** <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound **T-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>3</sub>** (dmsd<sub>6</sub>, 101 MHz).



### 2,4,6-Tris(3-pentadecylphenoxy)-1,3,5-triazine (T-(OPh<sup>C15</sup>)<sub>3</sub>)

2,4,6-Trichloro-1,3,5-triazine (2.00 g, 10.8 mmol, 1.00 eq.) was dissolved in THF with 3-pentadecylphenol (12.11 g, 35.8 mmol, 3.30 eq.). Sodium hydroxide (1.46 g, 35.8 mmol, 3.30 eq.) was added and the mixture was refluxed overnight. THF was evaporated and the mixture solubilized in chloroform. It was washed with brine. Then the organic phase was dried and a white solid was recovered. The product was solubilized in hot ethyl acetate. As the solvent cooled, a solid precipitated. The solid was filtered and dried overnight under vacuum at 70 °C.

**HRMS (APCI):** 988.8236  $m/z$  [M+H]<sup>+</sup> (expected: 988.8229  $m/z$ )

***T*<sub>m</sub>:** 73 °C (expected: 70-72 °C)<sup>13</sup>

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Figure 2.28**) δ 7.18–7.11 (m, 3H), 6.94 (dt, 3H), 6.90–6.83 (m, 6H), 2.48 (t, 6H), 1.48 (t, 6H), 1.19 (d, 72H), 0.80 (td, 9H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, **Figure 2.29**) δ (ppm) 173.82, 151.72, 144.81, 129.18, 126.17, 121.30, 118.62, 35.85, 32.08, 31.27, 31.08, 29.85, 29.83, 29.81, 29.76, 29.65, 29.51, 29.45, 22.84, 14.27.

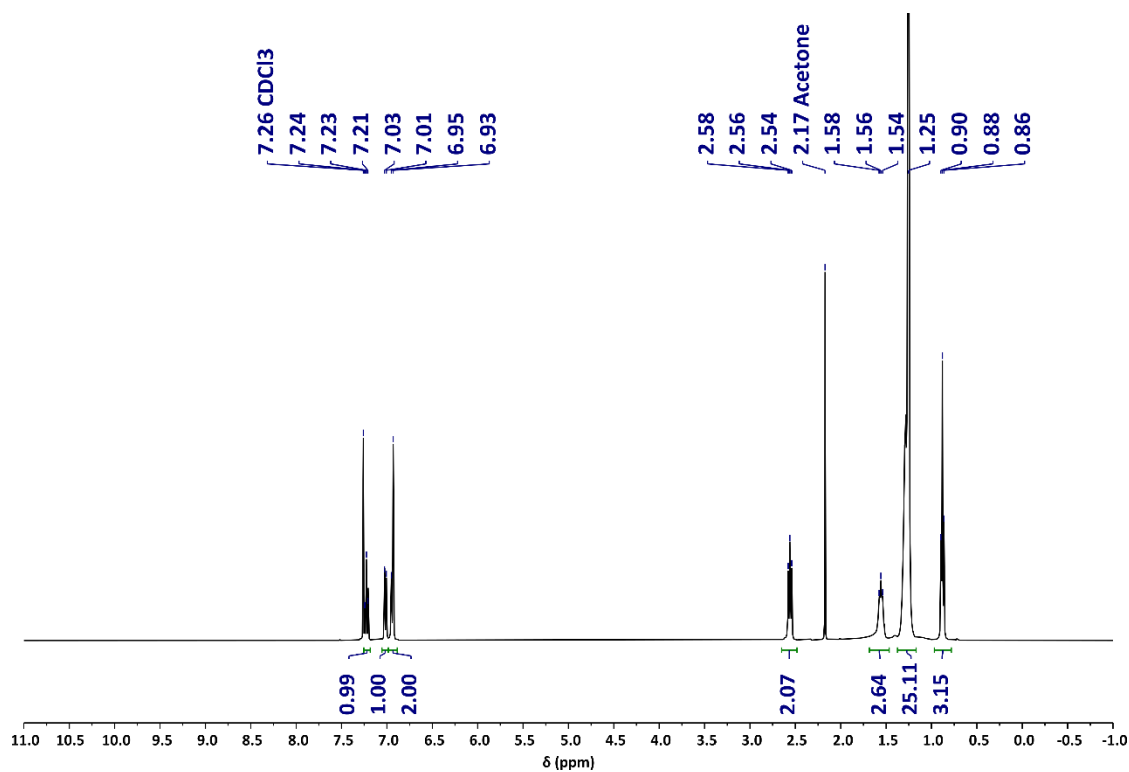


**Figure 2.28.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of compound **T-(OPh<sup>C15</sup>)<sub>3</sub>** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

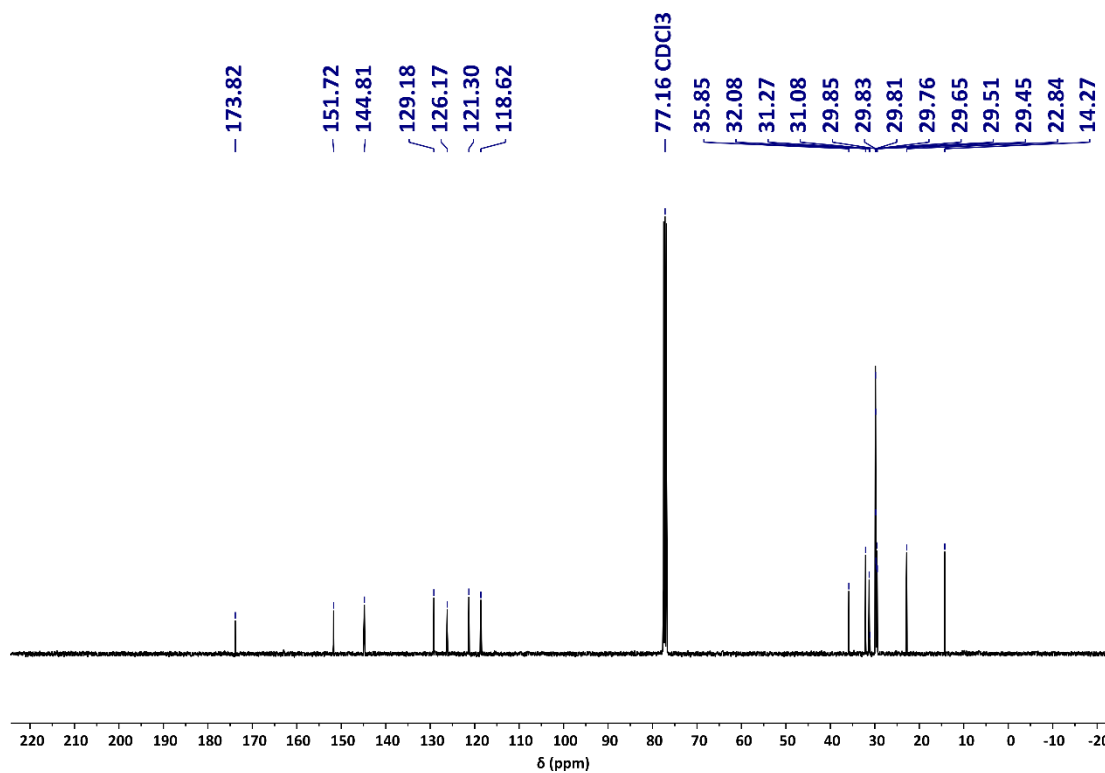


**Figure 2.29.** <sup>13</sup>C NMR spectrum of compound **T-(OPh<sup>C15</sup>)<sub>3</sub>** (CDCl<sub>3</sub>, 101 MHz).

## 2.4 Results and Discussion

### 2.4.1 Overview of targeted phenoxytriazine structures

In order to assess the importance of the substituents of the triazine ring on the kinetic of exchange, a library of phenoxytriazines was synthesized (Figure 2.30). At least one substituent is fixed as a phenoxy group. The p-methylphenoxy group was chosen in order to have the methyl group as a convenient handle for following the exchange by NMR spectroscopy. The other substituents were chosen according to the different electronic effects to modulate the electrophilicity of the carbons bearing the phenoxy substituents. The following groups were thus chosen:

- Nitrogen-based substituents: N-methylanilino and piperidino
- Oxygen-based substituents: methoxy and substituted phenoxy
- Carbon-based substituent: phenyl

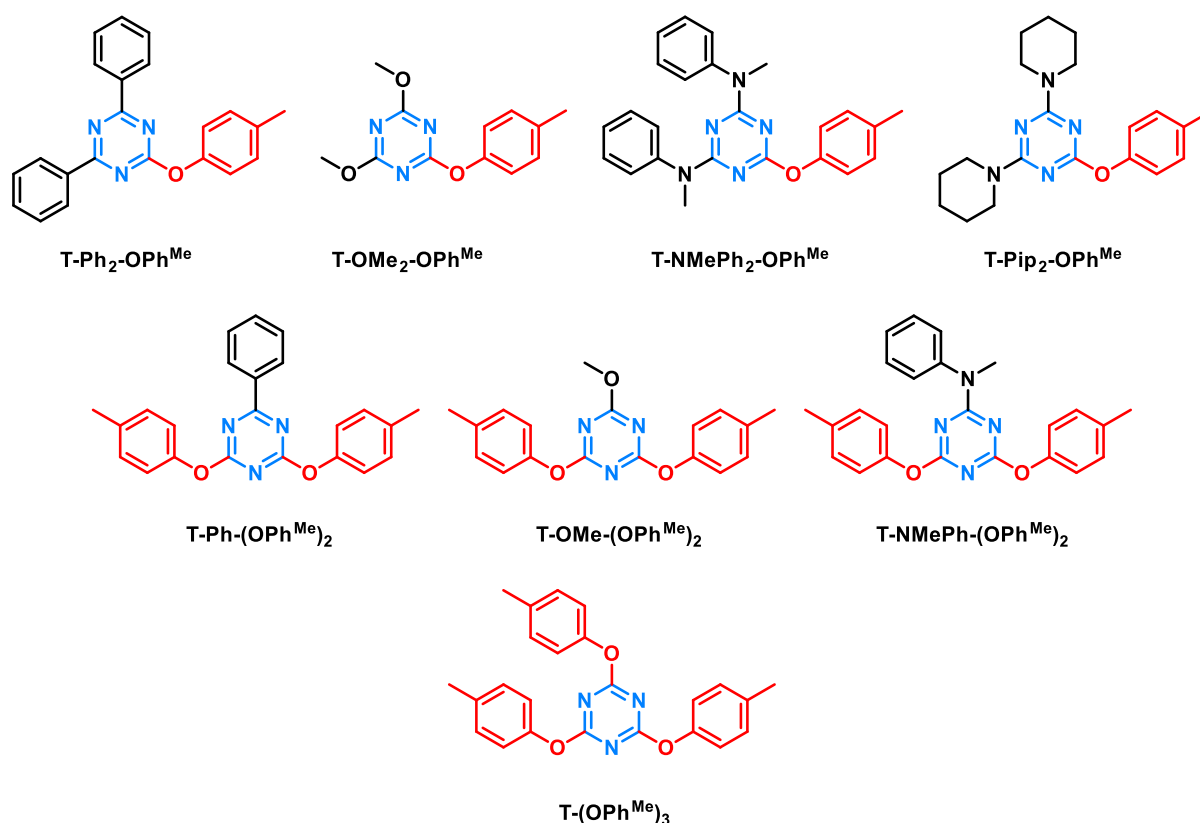


**Figure 2.30.** Library of phenoxytriazines for kinetic experiments.

The synthesis of tri-substituted triazines was achieved through successive NAS reactions either starting from TCT for T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>, T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>, T-NMePh<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>, T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> and

**T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** and from commercially available substrates 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine, 2,4-dichloro-6-phenyl-1,3,5-triazine and 2-chloro-4,6-dimethoxy-1,3,5-triazine for **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**, **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** and **T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**, respectively.

At the same time, several structural analogues were prepared with the p-ethylphenoxy group as opposed to the p-methylphenoxy group because of its lower toxicity<sup>14,15</sup> which made it a more appealing choice for implementing in materials (see Chapter 4). A series of p-ethylphenoxytriazines and a phenoxytriazine with a longer alkyl chain were also synthesized (Figure 2.31). Particularly, the m-pentadecylphenol is derived from cardanol, which is extracted from cashew nut shell.<sup>16,17</sup> It is a promising biosourced alternative to common phenols.<sup>18</sup>

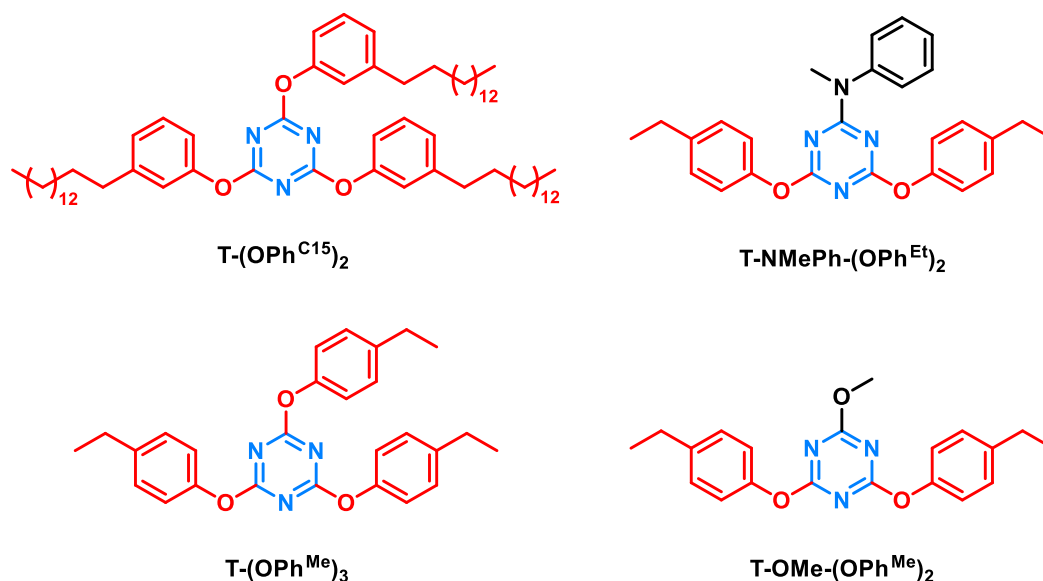


**Figure 2.31.** Library of phenoxytriazines for materials design.

## 2.4.2 Synthesis of relatively electron-poor phenoxytriazine derivatives

As discussed above, the first substitution is exothermic and proceeds at relatively low temperature. The presence of a substituent deactivates the other electrophilic sites on the triazine ring. Thus, to promote the second and third NAS reactions on a reasonable timescale, the reaction temperature must be progressively increased.<sup>19</sup> For relatively electron-poor derivatives such as **T-OMe-Cl<sub>2</sub>**, the precursor of **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** and **T-OMe-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>2</sub>**, precautions were taken for the synthesis in order to avoid over-substitution reactions. These structures were prepared using sodium bicarbonate as the base in methanol as the solvent. A stronger base such as NaOH yielded a mixture of mono, di and tri-substituted methoxy-triazines even though the temperature was maintained at 0 °C. The presence of the mono, di and tri substituted triazine was established by GC-MS and <sup>13</sup>C NMR spectroscopy (Figure

2.32). Three resonances are clearly identified at approximately 55 ppm, and they were assigned to the carbon of the methoxy group. Compared to a chlorine atom, the methoxy group is less electronegative and thus exhibits a weaker inductive electron withdrawing effect. As chlorine atoms are substituted by methoxy groups, the electron density on the triazine ring increases. In turn, it decreases the polarization of the methoxy-triazine bond and results in an upfield shift of the methoxy carbon resonance. The difference between the results with sodium hydroxide and sodium bicarbonate lies on their pKa (15,7 and 10,3 respectively). Sodium alkoxides are strongly reactive and can thus substitute all chlorine at relatively low temperature. However, due to the difference in pKa, the acid-base equilibrium is more shifted to the methanol form in the case of sodium bicarbonate and thus the reaction is kinetically controlled to form the monomethoxytriazine only.

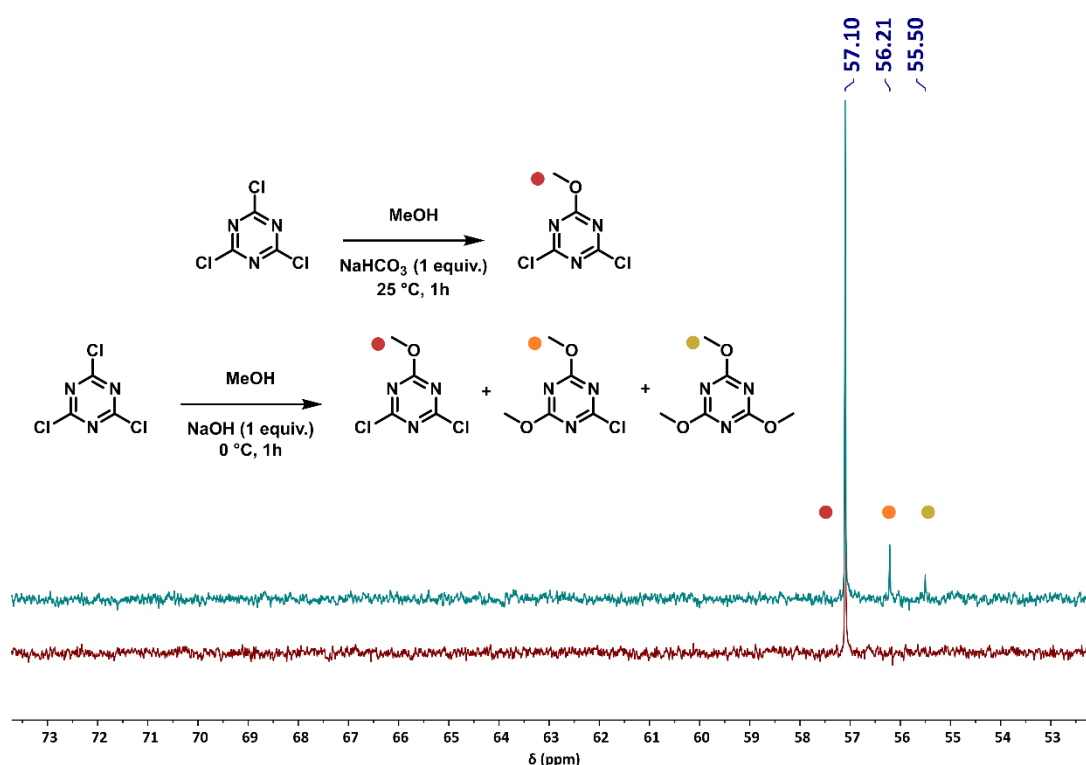


**Figure 2.32.** Scheme of the synthesis of monomethoxytriazine with sodium bicarbonate or with sodium hydroxide and stacked  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the two reactions zoomed in the 52-74 ppm region.

For **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** and **T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**, the third substitution reactions were performed at room temperature overnight in THF starting from the appropriate monochlorotriazine derivative. For **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>**, **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>**, the introduction of the phenol was performed at room temperature starting from the corresponding dichlorotriazine precursors, and the mixture was heated to reach full conversion. This same process was performed to obtain the triphenoxytriazine (Figure 2.33). In general, these reactions were performed using an inorganic base such as NaOH. The use of a weaker

organic bases such as *N,N*-diisopropylethylamine (DIPEA) resulted in no conversion. The reason might lie in the steric hindrance of the organic bases as demonstrated by Kunishima et al.<sup>21</sup> for the synthesis of triazinyl esters. They propose that the first step of the reaction is probably the substitution of the chlorine atom by the base to form the triazinyl ammonium salt before the reaction of the carboxylic group. In our case, since the DIPEA is not nucleophilic, the reaction cannot proceed in this way.

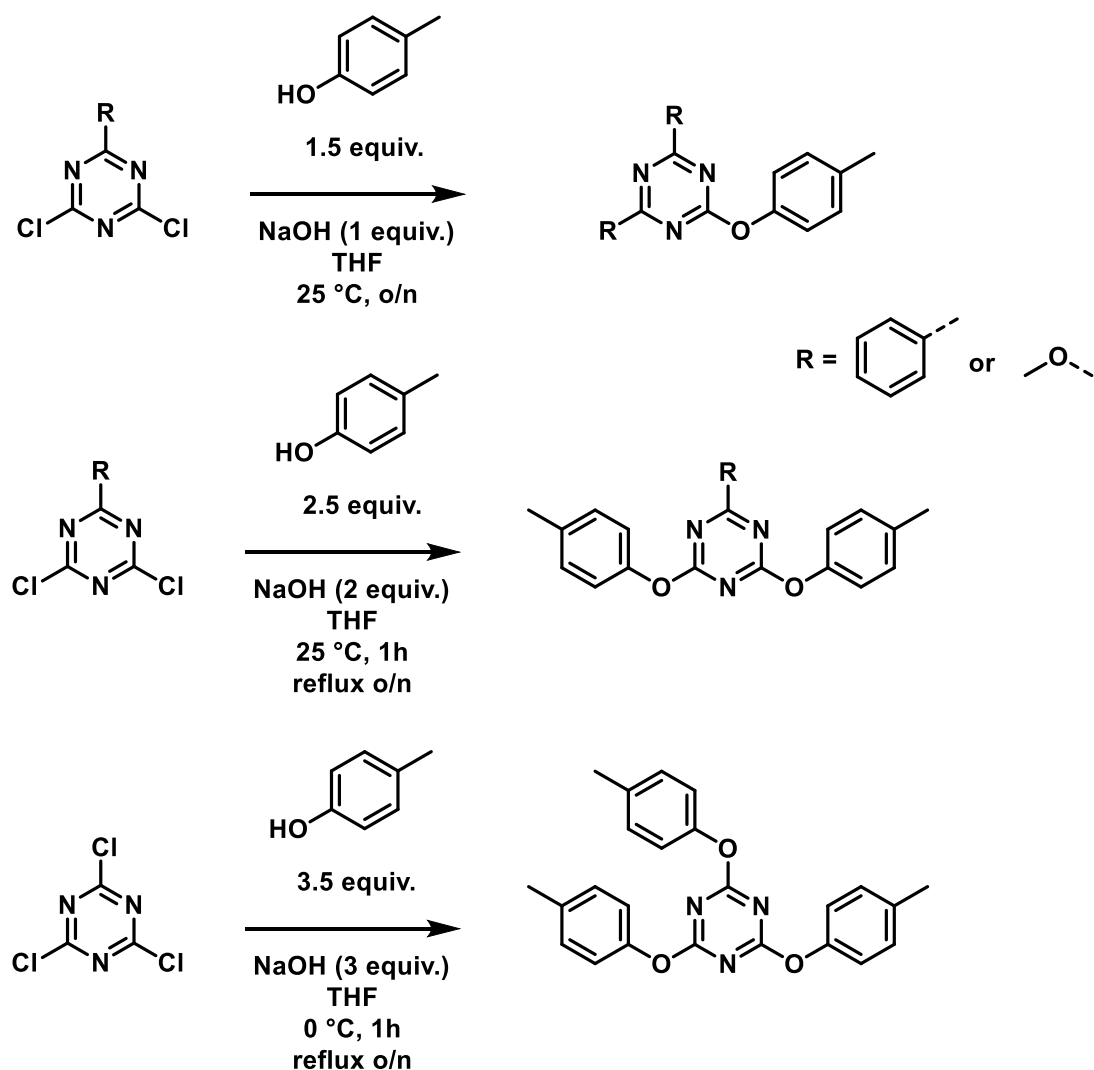


**Figure 2.33.** Scheme of syntheses of monophenoxytriazine, diphenoxytriazines starting with phenyl or methoxy-substituted chlorotriazines, and trimethoxytriazine starting from TCT.

An excess of phenol was used, which was not possible to remove by liquid extraction. Therefore, nearly all phenoxytriazines were recrystallized in a solvent optimized for each compound (

Table 2.1). **T-(OMe)<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** was recrystallized in ethanol. Due to its long alkyl chain, **T-(OPh<sup>C15</sup>)<sub>3</sub>** could not be recrystallized, but precipitation in ethyl acetate at room temperature proved to be sufficient for obtaining a pure product. For the other phenoxytriazines, a poor solvent was added to

the crude solid and heated to reflux. Drops of THF were then added to reach the limit of solubility at reflux. Upon cooling, the solid recrystallized. The melting points of the recovered crystals are provided in Table 2.1, and they matched well with literature values.

**Table 2.1.** Set of solvents used for the recrystallization of the phenoxytriazines and melting points obtained (with already reported values).

| Phenoxytriazine                             | Solvent system used for recrystallization | $T_m$ (°C) (lit.)                          |
|---------------------------------------------|-------------------------------------------|--------------------------------------------|
| <b>T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>   | Ethanol                                   | 86.5 (89-90.5 °C) <sup>9</sup>             |
| <b>T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>    | Petroleum ether : THF                     | 130.7                                      |
| <b>T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b> | Ethanol : THF                             | 105.5 (96-97 °C) <sup>9</sup>              |
| <b>T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b>  | Ethanol : THF                             |                                            |
| <b>T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub></b>     | Diethyl ether : THF                       | 215.0 (216 °C, 216-217 °C) <sup>9,12</sup> |
| <b>T-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>3</sub></b>     | Diethyl ether : THF                       | 190.0                                      |
| <b>T-(OPh<sup>C15</sup>)<sub>3</sub></b>    | Ethyl acetate                             | 72.5 (70-72 °C) <sup>13</sup>              |

The synthesis of phenoxytriazines was also characterized by NMR spectroscopy. The aromatic protons of the phenoxy moiety can be clearly distinguished at approximately 7–8 ppm, generally appearing as two doublets. For diphenoxytriazines and triphenoxytriazines, these signals also appear as two doublets because all phenoxy groups are equivalent. For the phenyltriazine derivatives **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** and **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>**, the signal in the region 7–9 ppm is more complicated because of overlap between the protons of the phenoxy and phenyl groups. 2D NMR spectroscopy was performed to attribute the protons of **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**. On the COSY-NMR spectrum (Figure 2.35), there exists no correlation between the protons in ortho (green circles) and para (pink circles) of the triazine while the ortho (orange circles) shows the correlations with both. For **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**, the carbons were assigned based on a <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C HSQC experiment. Although one must be careful with carbon signal integrations, here for **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** the integration matches the number of carbons per signal.

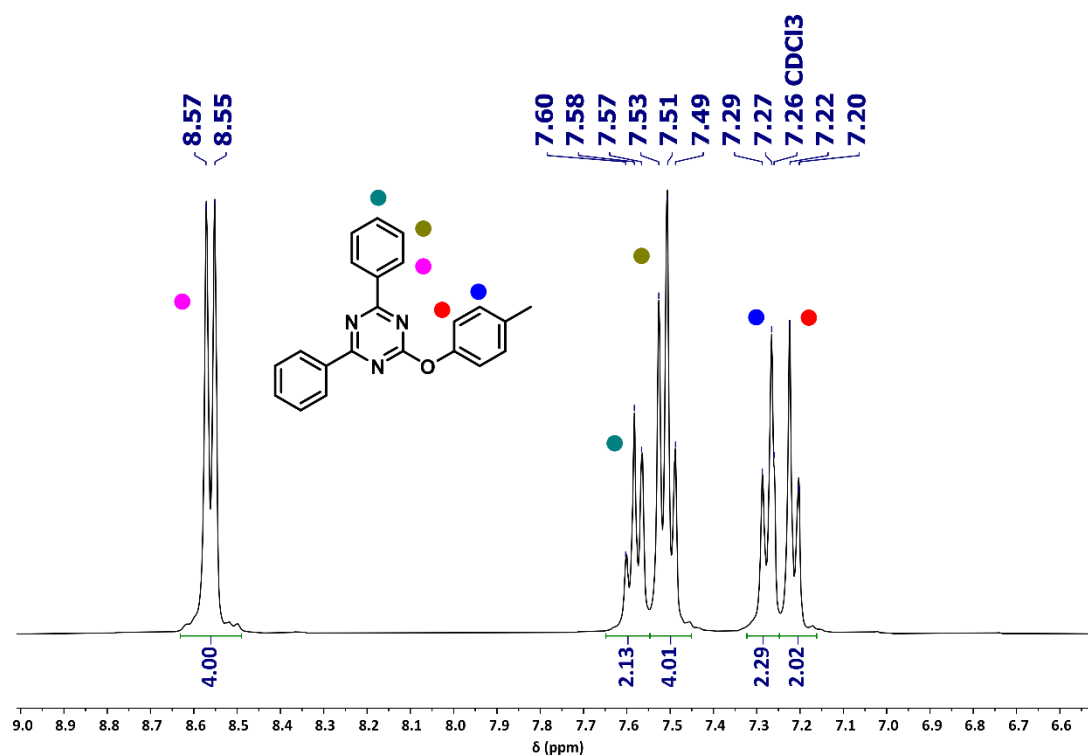


**Figure 2.34.** <sup>1</sup>H NMR spectrum of **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in the 7-9 ppm region (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

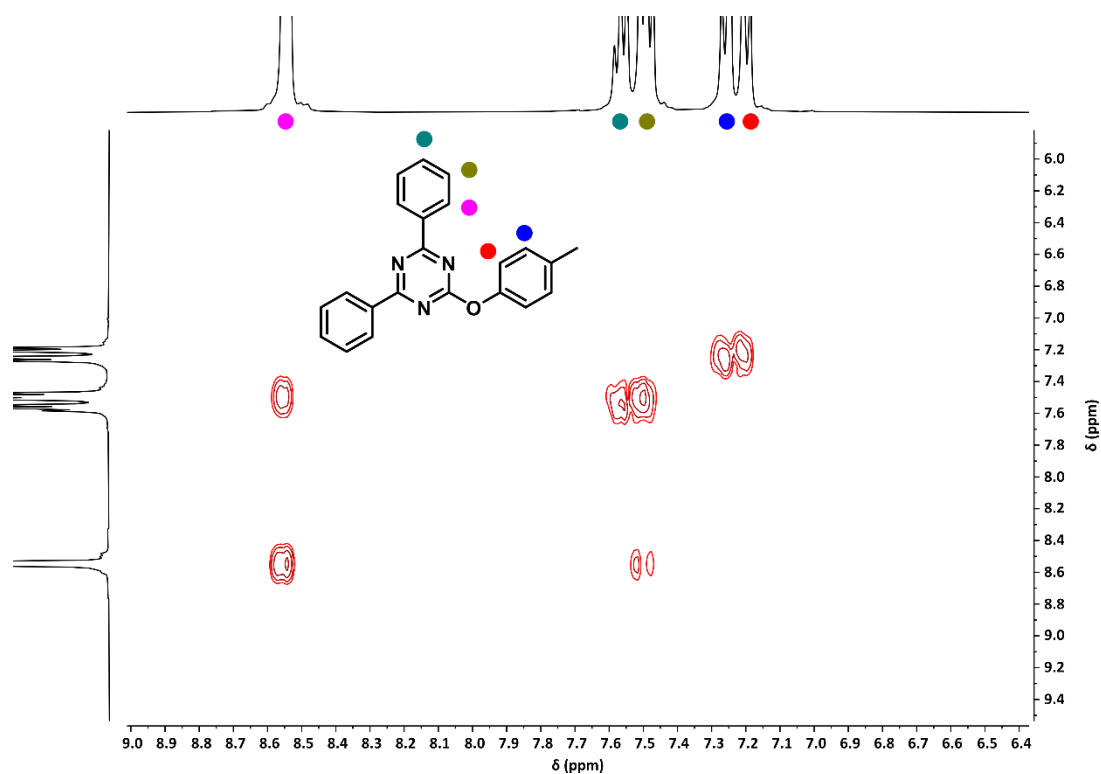


**Figure 2.35.** <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H COSY NMR spectrum of **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz).

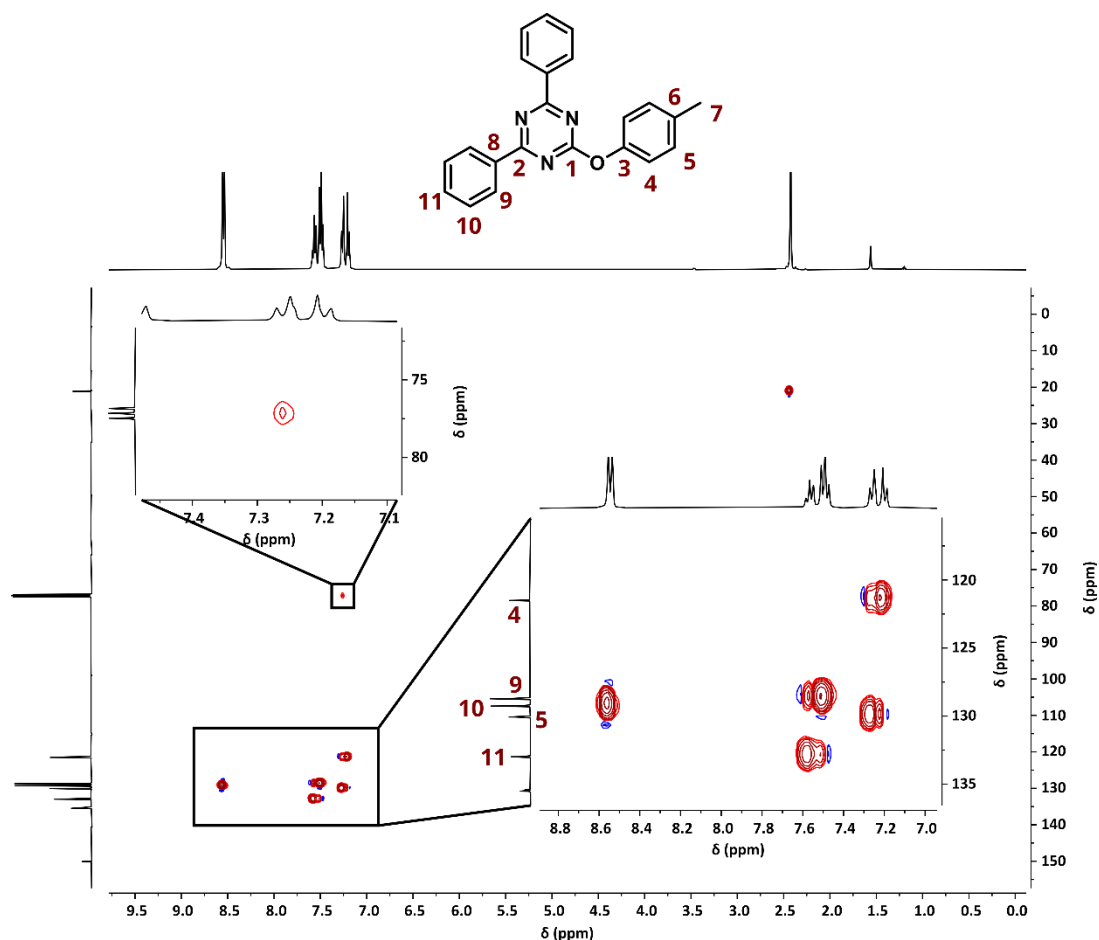


**Figure 2.36.** 2D  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  HSQC NMR spectrum of **T-Phz-OPh<sup>Me</sup>** ( $\text{CDCl}_3$ ,  $^1\text{H}$  400 MHz,  $^{13}\text{C}$  101 MHz).

$^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy was found to be a good tool for judging whether the desired product was successfully isolated. Indeed, as the triazine ring does not have any protons, it showed no signal in  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. To discriminate between triphenoxytriazines from the mono- and di-substituted derivatives, the  $^{13}\text{C}$  resonances for the triazine carbons in the 160–180 ppm region were found to be diagnostic. For all triphenoxytriazines, only one signal was seen, which correlated well with having only one type of triazine substituent. The assignment of the other carbon signals for **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** and **T-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>3</sub>** was achieved based on a DEPT135 experiment, which was acquired for **T-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>3</sub>** in  $\text{DMSO-}d_6$ . The two signals at 140–150 ppm disappeared and were thus attributed to the two carbons on the phenoxy group bearing no hydrogen C3 and C6. The most shielded corresponds to the closest to the oxygen atom (C3) due to the inductive effect of the oxygen. The mesomeric forms on the phenoxy group allowed us to attribute the other two carbon signals C4 and C5. For *m*-pentadecylphenol, the attribution was done according to the two other triphenoxytriazines synthesized.

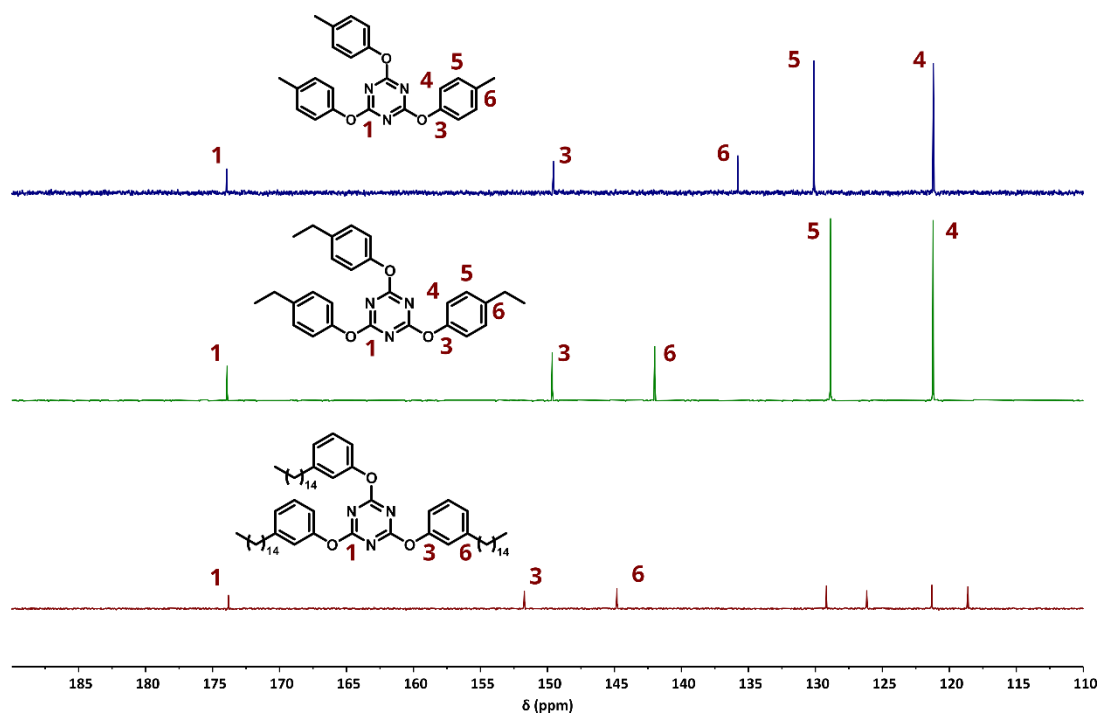


**Figure 2.37.** Stacked  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of triphenoxytriazines on the 110-190 ppm region with carbon attribution ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

The region 160-180 ppm shows two signals at 174.15 and 171.98 for the diphenyltriazine **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** and 175.79 and 173.00 for **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** (Figure 2.38). Niu et al. characterized the phenoxytriazine derivative **T-Ph<sub>2</sub>-OPh** by quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy and found the peak at 173.5 to be the one bearing the phenyl group and 171.6 the one bearing the phenoxy group ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz). By similarities, we assigned the peak with the highest chemical shift to the carbon bearing the phenyl group (C2) and the other one to the carbon bearing the phenoxy group (C1). Furthermore, the integrals of the two peaks for the two substances have inversed relative integration confirming the assignment of the carbon signals.

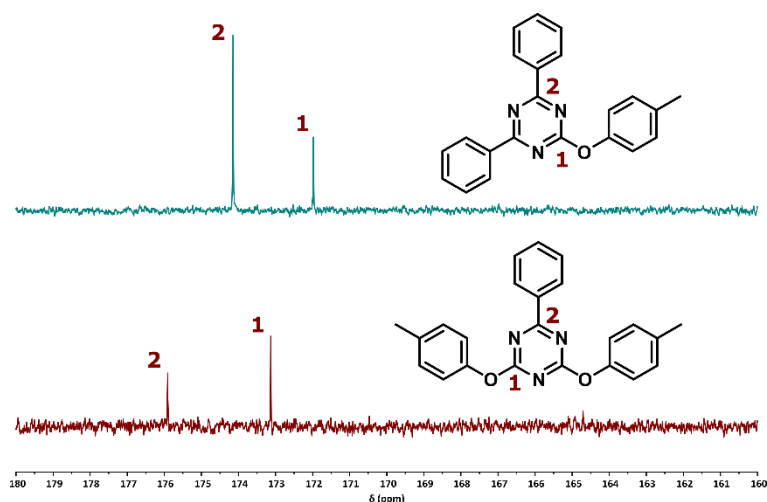


**Figure 2.38.**  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the phenyltriazine derivatives in the 160–180 ppm region ( $\text{CDCl}_3$ , 101 MHz)

GC-MS analyses were also performed to assess the purity of each compound. A single signal was observed for each compound, and the molecular peak was always found in the mass spectra except for **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>**. In this case, the highest peak was attributed to a fragment diphenoxytriazinyl cation (Figure 2.25). With all other triazines, the molecular peak was found to have a low intensity, which could explain why the molecular peak of **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** was not found. Complementary analysis using ESI-MS instead of EI-MS could be useful because the molecular ion peak was apparent for both **T-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>3</sub>** and **T-(OPh<sup>C15</sup>)<sub>3</sub>**.

### 2.4.3 Attempts to synthesize strongly electron-poor phenoxytriazine derivatives

The synthesis of a triazine bearing a strong electron-withdrawing group was attempted (Figure 2.39). TCT was treated with 3,5-bis(trifluoromethyl)phenyl)magnesium bromide, but the expected triazine was not observed. Due to timing issues, this synthesis was abandoned. The strong electron-withdrawing groups on the phenyl ring decreases its nucleophilicity, which likely explains the low yield. Another pathway via a Suzuki-Miyaura coupling reaction is promising.

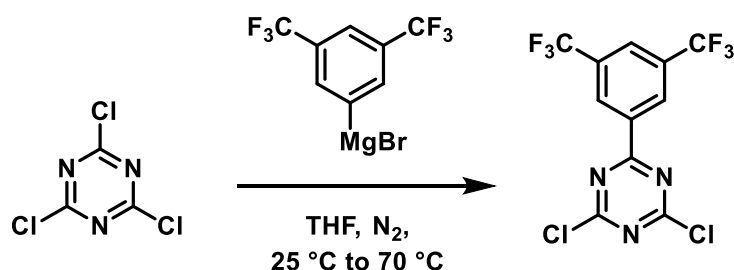


**Figure 2.39.** Attempts of synthesizing a strongly electron-poor triazine.

## 2.4.4 Attempts to synthesize a bis-triazine derivative

In order to obtain a bis-triazine, cyanuric chloride was treated with triethylene glycol using DIPEA as the base (Figure 2.40). The resulting bis-triazine was obtained after purification by column chromatography. The isolation of the pure product was confirmed by NMR spectroscopy and ESI-MS. The next step was the introduction of the methoxy groups. However, this reaction resulted in a complex mixture of products. The use of potassium hydroxide as the base instead of sodium bicarbonate could explain this result. It was chosen because of concerns regarding the low pKa of sodium bicarbonate for the substitution of a second chlorine on a triazine. A different pathway involving first the formation of the methoxy-triazine and then the bis-methoxy-triazine was envisioned. However, concerns about the stability of the ethylene glycol unit at high temperature arose and the synthesis of the bis-triazine was left aside.<sup>20</sup>

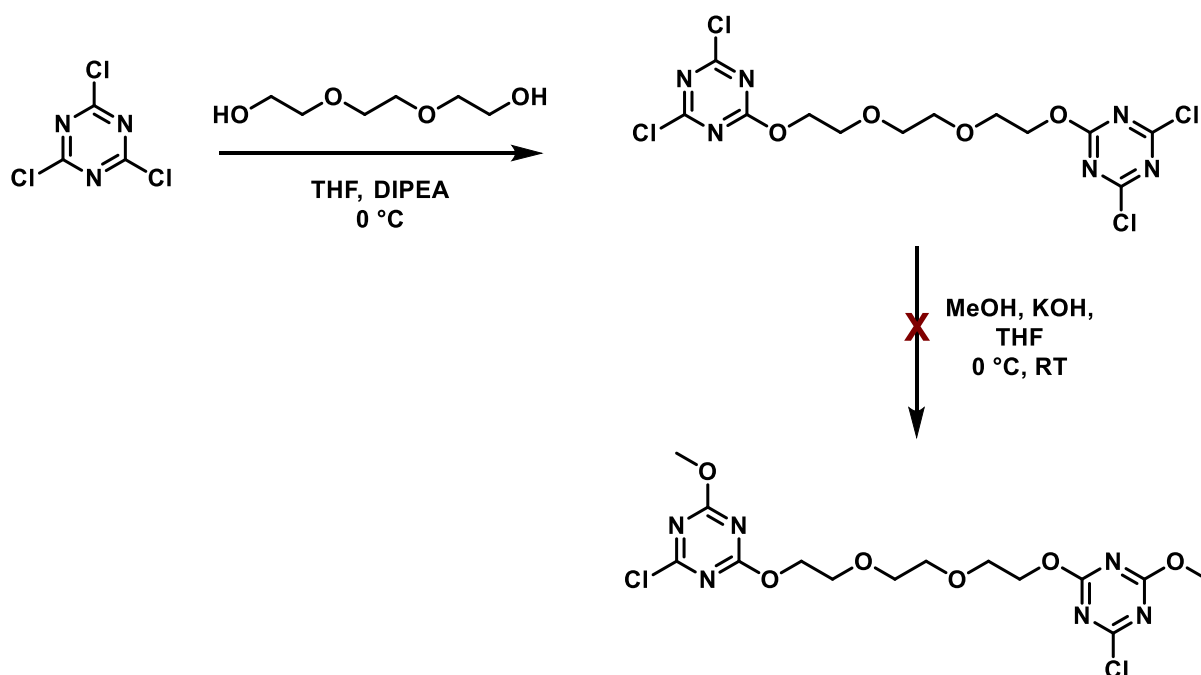


**Figure 2.40.** Attempt to synthesize a bis-triazine.

## 2.4.5 Synthesis of relatively electron-rich phenoxytriazine derivatives

Triazines bearing multiple electron-donating groups are known to be more difficult to synthesize. The successive substitution of these groups increases the electron-density of the triazine ring, which leads to a decrease of electrophilicity of the carbons bearing the remaining chlorine atoms. The subsequent NAS reactions thus cannot occur under the same reaction conditions as the ones described with the relatively electron-poor phenoxytriazines.<sup>3</sup> It would be logical to install the phenoxy group first

and then the electron-donating groups. However, the phenoxy is also a good leaving group, leading to a mixture of different compounds.

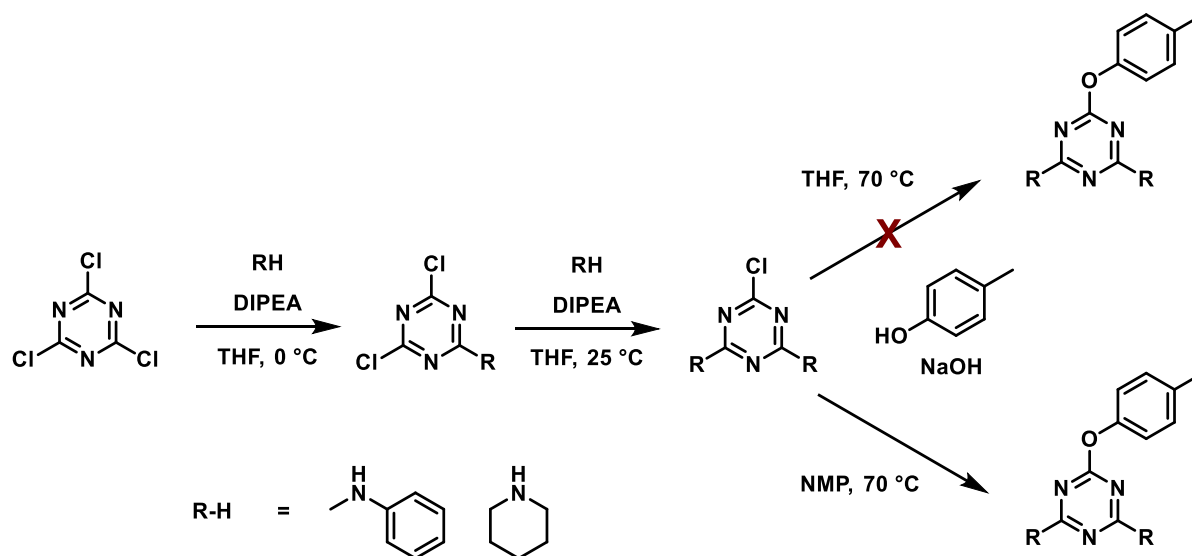


Figure 2.41. Scheme of synthesis of an electron-rich phenoxytriazine.

The formation of the mono-substituted precursor **T-NMePh-Cl<sub>2</sub>** was controlled by the temperature using the weak base DIPEA. The synthesis of **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** was performed at 40 °C. Since it has only one N-methylanilino group, the cycle is not as electron-rich as with two N-methylanilino groups, and its synthesis could be performed at lower temperature. **T-Pip<sub>2</sub>-Cl** was synthesized using DIPEA. The phenoxytriazines deriving from these precursors were synthesized in NMP at 70 °C. No reaction occurred over 18 h in THF. The stronger polarity of NMP increases the nucleophilicity of the phenoxide. NMP was removed by diluting the reaction media in a large excess of water and extracting the product by ethyl acetate. The **T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** and **T-NMePh<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** were also purified by recrystallization and their melting points were assessed (Table 2.2).

**Table 2.2.** Set of solvent used for recrystallization and melting points obtained for the electron-rich triazines.

| Phenoxytriazine                               | Solvent system used for recrystallization | $T_m$ (°C) |
|-----------------------------------------------|-------------------------------------------|------------|
| <b>T-NMePh<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>   | Ethanol : THF                             | 134        |
| <b>T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b> | Diethyl ether                             | 114        |
| <b>T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>     | Ethanol : THF                             | 115        |

The synthesized phenoxytriazines were confirmed by GC-MS and NMR spectroscopy. The molecular peak was always seen for these electron-rich triazines in the mass spectra. The integration of the protons of the phenoxy group compared to the ones of the substituent confirmed the synthesized product. Particularly for **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** the singlet of the methyl peak at 2.1 ppm was very broad (Figure 2.18). A possible explanation is the existence of rotamers. The lone pair of the nitrogen atom can be delocalized into the triazine ring via resonance. The mesomeric structures contains a double bond between the aniline and the triazine ring (Figure 2.42). The rotation around this bond is thus restricted by the existence of this mesomeric form. At low temperature, conformers can be distinguished using NMR spectra as already noted by Birkett et al.<sup>21</sup> In our case, the two other substituents in **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** are phenoxy groups. For all methyl protons to be equivalent, it is thus necessary that the conformers interexchange at a relatively low time scale. At low temperature and on a short time scale, they otherwise are distinguishable, rendering them inequivalent. The broadness of the peak of the methyl protons is likely explained by this phenomenon, which is the sum of all the signals of all possible conformers that exist on a time scale sufficient for the spectrometer to detect them at room temperature. This explanation is consistent with the fact we do not see such a broadening for the other diphenoxytriazine **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** because the rotation barrier between the methoxy group and the triazine is lower than with the aniline group in **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>**.

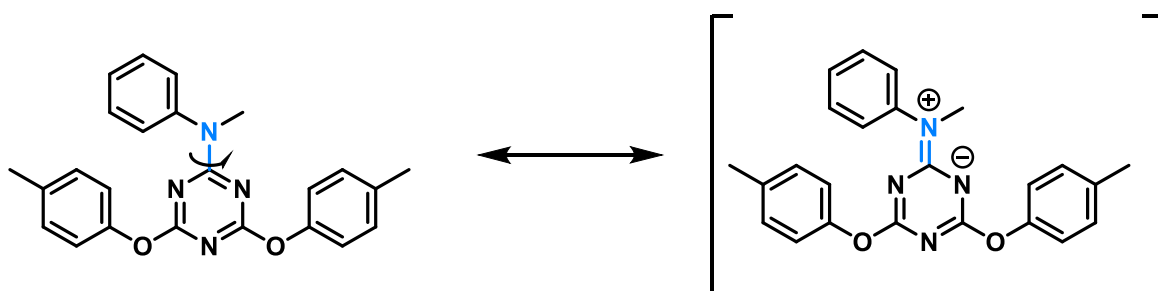


**Figure 2.42.** Rotamers of the anilino triazine **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>**

The assignment of the aromatic ring carbon signals of **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in the <sup>13</sup>C NMR spectra was performed according to previously obtained spectra. For TCT, all carbons are equivalent and therefore only one peak is seen and its chemical shift is 172.5 according to Chambers et al.<sup>22</sup> Thomas Vialon noted 168.31 and 164.42 ppm for the chemical shift of the carbons on the triazine of **T-NMePh-Cl<sub>2</sub>** for carbon 1a and 2a, respectively (Figure 2.43). For carbons 1a linked to the chlorine atoms, the signal was a doublet due to rotamer forms. On the <sup>13</sup>C NMR spectra of **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** a low signal at 172.32 ppm and one at 167.67 ppm (Figure 2.43) were observed. The signal at 172 ppm had a very low intensity and looked more like a doublet than a singlet while the signal at 167.67 is a clear singlet. These chemical shifts with a phenoxytriazine bearing amine substituent have already been described by Laventure et al.<sup>24</sup> For 2-Methylamino-4,6-bis(3,5-dimethylphenoxy)-1,3,5-triazine,

they found a doublet at 172.5 and 171.7 ppm and a singlet at 168.8 ppm ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz). For a triaminotriazine, 2-Methylamino-4-methylamino-6-(N,3,5-trimethylphenylamino)1,3,5-triazine they found three singlets at respectively 166.5, 165.8 and 164.3, which we can attribute to the three carbons of the triazine ring. The two signals for **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** were thus attributed respectively to carbon 1 and 2.

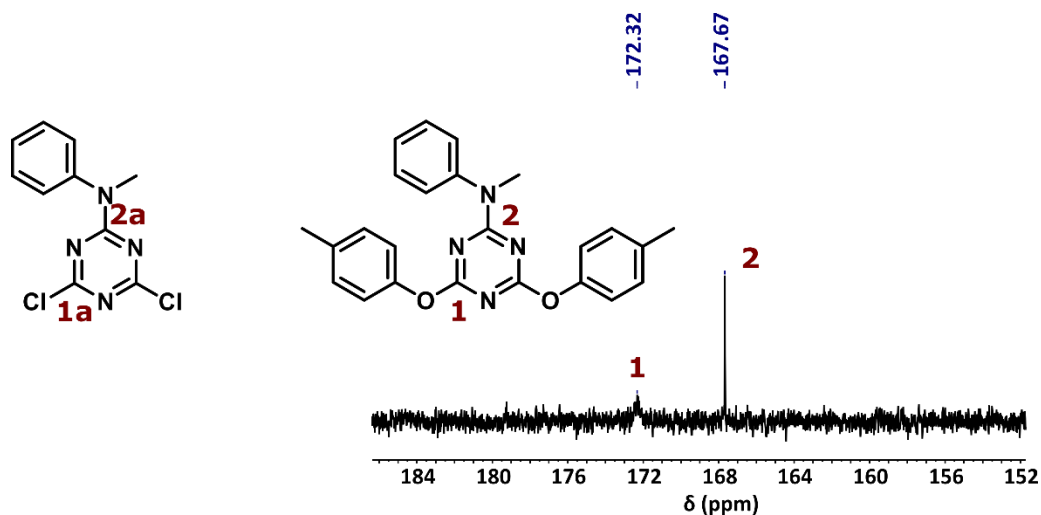


**Figure 2.43.** Structures of anilinothiazine derivatives **T-NMePh-Cl<sub>2</sub>** and **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** and  $^{13}\text{C}$  NMR spectra ( $\text{CDCl}_3$  101 MHz) of **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** with the attribution of the triazine carbons

For the dipiperidinotriazine, the two singlets found at 171.67 ppm and 165.98, respectively (Figure 2.44) were attributed thanks to their relative integrations and preceding remarks about the chemical shifts of aminotriazine. The singlet at 171.67 was thus attributed to the carbon of the triazine ring linked to the phenoxy group while the other singlet was attributed to the carbon of the triazine linked to the piperidino unit.

## 2.4.6 NMR spectroscopy characterization

A variation of the chemical shift was visible between all these triazines in  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy (Figure 2.44). **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** was taken as the reference to compare all the other triazines (173.96 ppm). When replacing one phenoxy by a methoxy group, it exerts a stronger inductive effect. Thus, for **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>**, carbon 2 (C2) bearing the methoxy group is shifted downfield (174.07 ppm). However, due to the lone pair delocalization of the methoxy group on the triazine ring, the signal of C3 bearing the phenoxy group is shifted upfield (173.80). This shift is small because the substituent is in meta-position relative to the phenoxy group.

The effect of two methoxy groups on the NMR spectra of **T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** is also reflected in the shifting of the triazine carbon signals. The signal of C4 is shifted compared to C2 in **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** with a displacement of 173.91 ppm. The signal of C5 is also shifted compared to C3 to 173.55 ppm.

This is due to the stronger  $\pi$ -orbital electron donation of the additional methoxy group compared to the phenoxy group in the triazine ring. Indeed, the lone pair of the oxygen of the phenoxy group is delocalized into both the phenyl and triazine rings.

The substitution of a phenoxy group by a phenyl group in **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** increases the electron density in the triazine ring due to the smaller inductive effect of the phenyl ring compared to a phenoxy group, which increases the electron density on the triazine ring. Thus, C6 is relatively more shielded. Furthermore, C7 can delocalize its electrons into the phenyl ring. This specific carbon is thus deshielded compared to C1.

The electron density in **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** is increased due to the replacement of a phenoxy group by an anilino group. The lone pair of the anilino group contributes strongly to  $\pi$ -orbital electron donation on the triazine ring. The carbon 1 signal is thus shifted upfield. The signal of carbon 2 is shifted even more due to the low inductive effect of the aniline group compared to a methoxy group. The same applies for the dipiperidinotriazine. The signals are shifted to lower chemical shift. This substituent thus increases the most the electron density on the triazine of all phenoxytriazine substituted.

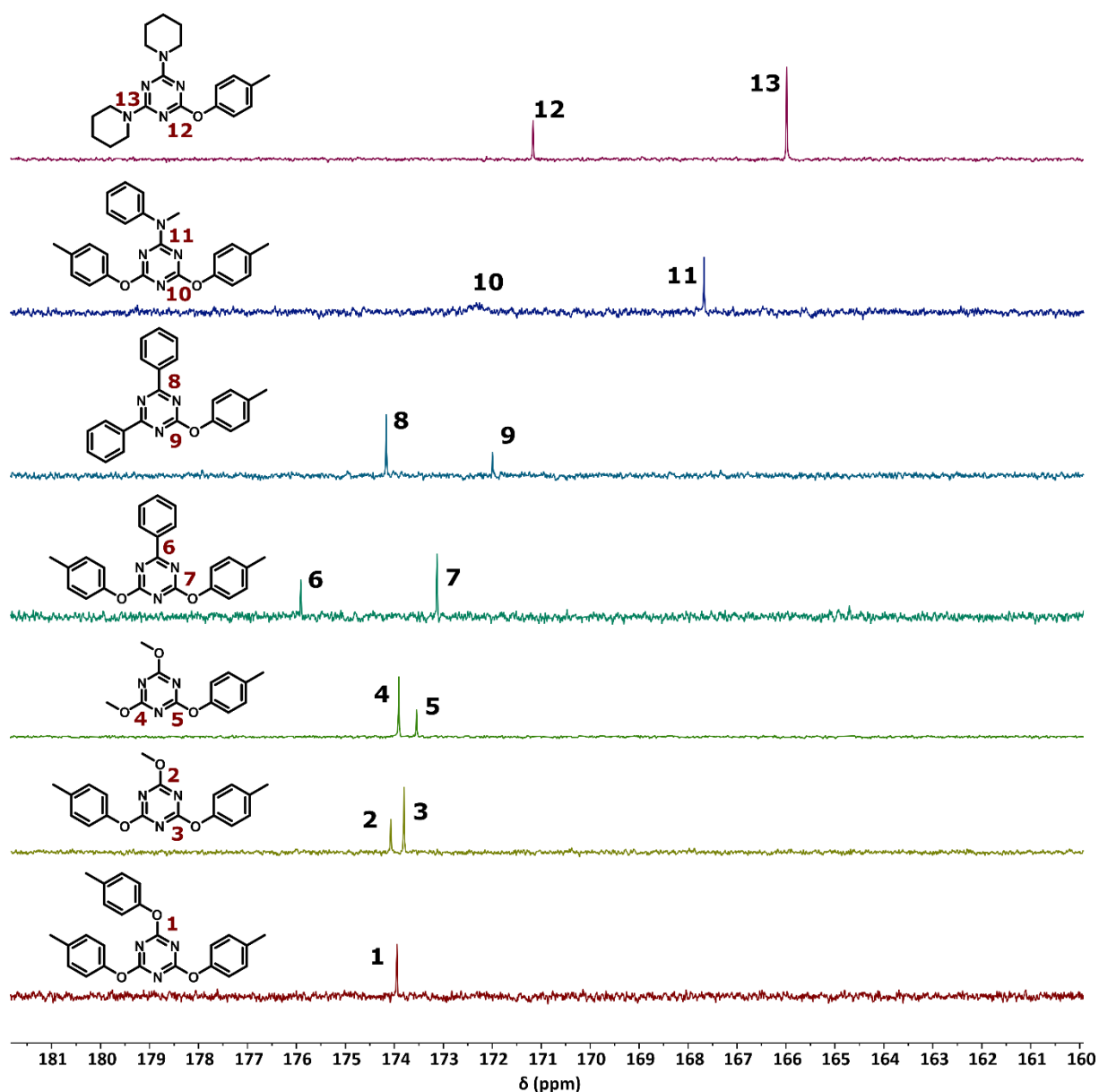


**Figure 2.44.** Stacked  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of methylphenoxytriazines on the 160-180 ppm region ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz).

## 2.5 Conclusion

A library of phenoxytriazines was synthesized and characterized by spectroscopic techniques. A strategy for obtaining deactivated phenoxytriazines was highlighted. The development of this library took advantage of the intriguing reactivity of TCT. Both electron-rich and electron-poor triazines were synthesized. The library will thus be used for the study of the exchange of phenols with phenoxytriazines in Chapter 2. The variation in chemical shifts associated with each phenoxytriazine, notably those of the carbon on the triazine bearing the phenoxy group, gives a preview of the variation in reactivity in the context of exchange experiments. In addition, it could be of interest in the future to

rationalize these effects using Hammet parameters or DFT calculations. The synthesis of strongly electron-poor triazine remains to be explored. Finally, the ethylphenoxytriazines as well as the *m*-pentadecylphenoxytriazine will be used for material design described in Chapter 4.

## 2.6 Bibliography

- (1) Kamiński, Z. J. Triazine-Based Condensing Reagents. *Pept. Sci.* **2000**, 55 (2), 140–164. [https://doi.org/10.1002/1097-0282\(2000\)55:2<140::AID-BIP40>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1097-0282(2000)55:2<140::AID-BIP40>3.0.CO;2-B).
- (2) Sharma, A.; Sheyi, R.; Kumar, A.; El-Faham, A.; de la Torre, B. G.; Albericio, F. Investigating Triorthogonal Chemoselectivity. Effect of Azide Substitution on the Triazine Core. *Org. Lett.* **2019**, 21 (19), 7888–7892. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.9b02878>.
- (3) Sharma, A.; El-Faham, A.; de la Torre, B. G.; Albericio, F. Exploring the Orthogonal Chemoselectivity of 2,4,6-Trichloro-1,3,5-Triazine (TCT) as a Trifunctional Linker With Different Nucleophiles: Rules of the Game. *Front. Chem.* **2018**, 6. <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00516>.
- (4) Cullum, N. R.; Rettura, D.; Whitmore, J. M. J.; Williams, A. The Aminolysis and Hydrolysis of N-(4,6-Diphenoxy-1,3,5-Triazin-2-Yl) Substituted Pyridinium Salts: Concerted Displacement Mechanism. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, No. 8, 1559–1563. <https://doi.org/10.1039/P29960001559>.
- (5) Schaefer, F. C.; Thurston, J. T.; Dudley, J. R. Cyanuric Chloride Derivatives. IV. Aryloxy-s-Triazines. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (7), 2990–2992. <https://doi.org/10.1021/ja01151a004>.
- (6) Vialon, T. *Extrusion réactive de matériaux polymères : application au recyclage de mélanges de polyoléfines*. <http://www.theses.fr>. <http://www.theses.fr/s260846> (accessed 2024-01-23).
- (7) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, 29 (9), 2176–2179. <https://doi.org/10.1021/om100106e>.
- (8) Li, X.-J.; Jin-Ling, Z.; Geng, Y.; Jin, Z. *Nickel-Catalyzed Suzuki–Miyaura Coupling of Heteroaryl Ethers with Arylboronic Acids* | *The Journal of Organic Chemistry*. <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jo4005537> (accessed 2021-01-05).
- (9) Ohto, Y.; Shizuka, H.; Sekiguchi, S.; Matsui, K. The Photo-Fries Rearrangement of Aryloxy-1,3,5-Triazines. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1974**, 47 (5), 1209–1214. <https://doi.org/10.1246/bcsj.47.1209>.
- (10) Lai, L.-L.; Hsu, H.-C.; Hsu, S.-J.; Cheng, K.-L. A Convenient Synthesis of Triazine-Based Dendrons and Dendrimers via a Convergent Approach and a Study of Their Interactions with Tetrafluoro-benzoquinone. *Synthesis* **2010**, 2010 (20), 3576–3582. <https://doi.org/10.1055/s-0030-1258220>.
- (11) Naseer, M. M.; Wang, D.-X.; Zhao, L.; Huang, Z.-T.; Wang, M.-X. Synthesis and Functionalization of Heteroatom-Bridged Bicyclocalixaromatics, Large Molecular Triangular Prisms with Electron-Rich and -Deficient Aromatic Interiors. *J. Org. Chem.* **2011**, 76 (6), 1804–1813. <https://doi.org/10.1021/jo102483x>.
- (12) Thorat, M. T.; Mane, R. B.; Jagdale, M. H.; Salunkhe, M. M.; Wadgaonkar, P. P. Synthesis of Triaryl Cyanurates Using Polymer-Supported Reagents. *Eur. Polym. J.* **1988**, 24 (4), 399–401. [https://doi.org/10.1016/0014-3057\(88\)90206-6](https://doi.org/10.1016/0014-3057(88)90206-6).
- (13) Stabilisation of Polymers. GB1413172A, November 12, 1975.
- (14) ECHA. *Substance Information - 4-ethylphenol - ECHA*. <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.004.181> (accessed 2024-02-01).
- (15) ECHA. *Substance Information - p-cresol - ECHA*. <https://echa.europa.eu/fr/substance-information/-/substanceinfo/100.003.090> (accessed 2024-02-01).

- (16) Buono, P.; Duval, A.; Avérous, L.; Habibi, Y. Clicking Biobased Polyphenols: A Sustainable Platform for Aromatic Polymeric Materials. *ChemSusChem* **2018**, *11* (15), 2472–2491. <https://doi.org/10.1002/cssc.201800595>.
- (17) Voirin, C.; Caillol, S.; Sadavarte, N. V.; Tawade, B. V.; Boutevin, B.; Wadgaonkar, P. P. Functionalization of Cardanol: Towards Biobased Polymers and Additives. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (9), 3142–3162. <https://doi.org/10.1039/C3PY01194A>.
- (18) Caillol, S. Cardanol: A Promising Building Block for Biobased Polymers and Additives. *Curr. Opin. Green Sustain. Chem.* **2018**, *14*, 26–32. <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.05.002>.
- (19) Blotny, G. Recent Applications of 2,4,6-Trichloro-1,3,5-Triazine and Its Derivatives in Organic Synthesis. *Tetrahedron* **2006**, *62* (41), 9507–9522. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.07.039>.
- (20) Høisæter, K. K.; Buvik, V.; Gonzalez, S. V.; Vevelstad, S.; Knuutila, H. K. Oxidative degradation of triethylene glycol. *Chem Eng Sci* **2024**, *287*, 119706. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2024.119706>.
- (21) Kunishima, M.; Ujigawa, T.; Nagaoka, Y.; Kawachi, C.; Hioki, K.; Shiro, M. Study on 1,3,5-Triazine Chemistry in Dehydrocondensation: Gauche Effect on the Generation of Active Triazinylammonium Species. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (49), 15856–15867. <https://doi.org/10.1002/chem.201202236>.
- (22) Birkett, H. E.; Harris, R. K.; Hodgkinson, P.; Carr, K.; Charlton, M. H.; Cherryman, J. C.; Chippendale, A. M.; Glover, R. P. NMR Studies of Exchange between Triazine Rotamers†. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38* (7), 504–511. [https://doi.org/10.1002/1097-458X\(200007\)38:7<504::AID-MRC710>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1097-458X(200007)38:7<504::AID-MRC710>3.0.CO;2-7).
- (23) Chambers, R. D.; Matthews, R. S.; Kenneth, W.; Musgrave, R.; Urban, P. G. Polyhaloheterocyclic Compounds. Part XXXI—Carbon-13 NMR Spectra as a Structural Probe for Polychloroaromatic Compounds. *Org. Magn. Reson.* **1980**, *13* (5), 363–367. <https://doi.org/10.1002/mrc.1270130514>.
- (24) Laventure, A.; Grandpré, G. D.; Soldera, A.; Lebel, O.; Pellerin, C. Unraveling the Interplay between Hydrogen Bonding and Rotational Energy Barrier to Fine-Tune the Properties of Triazine Molecular Glasses. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2016**, *18* (3), 1681–1692. <https://doi.org/10.1039/C5CP06630A>.



## Chapitre 3. Study of the kinetics of phenoxytriazine degenerate exchange

---



## Table des matières

|            |                                                                             |            |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>3.1</b> | <b>INTRODUCTION .....</b>                                                   | <b>125</b> |
| <b>3.2</b> | <b>MATERIALS AND METHODS .....</b>                                          | <b>126</b> |
| 3.2.1      | MATERIALS .....                                                             | 126        |
| 3.2.2      | NMR SPECTROSCOPY .....                                                      | 126        |
| 3.2.3      | SYNTHESIS OF THE PHENOXYTRIAZINES .....                                     | 126        |
| 3.2.4      | SYNTHESIS OF THE SODIUM PHENOXIDE.....                                      | 127        |
| 3.2.5      | KINETIC MODEL STUDY .....                                                   | 127        |
| 1.2.5.1    | 24-HOUR STUDY .....                                                         | 127        |
| 1.2.5.2    | KINETIC STUDY ON MODEL MOLECULES .....                                      | 129        |
| <b>3.3</b> | <b>DISCUSSION.....</b>                                                      | <b>130</b> |
| 3.3.1      | GENERAL PROCEDURE FOR EXCHANGE KINETICS .....                               | 130        |
| 3.3.2      | 24-HOUR EXCHANGE REACTION .....                                             | 130        |
| 3.3.3      | KINETICS OF EXCHANGE IN DMSO- $D_6$ .....                                   | 132        |
| 3.3.4      | ACTIVATION ENERGY IN DMSO- $D_6$ .....                                      | 137        |
| 3.3.5      | REACTION RATE CONSTANTS AT 80 °C IN TOLUENE- $D_8$ .....                    | 138        |
| 3.3.6      | DISCUSSION OF EXCHANGE KINETICS .....                                       | 139        |
| <b>3.4</b> | <b>CONCLUSION .....</b>                                                     | <b>144</b> |
| <b>3.5</b> | <b>BIBLIOGRAPHY .....</b>                                                   | <b>145</b> |
| <b>3.6</b> | <b>SUPPLEMENTARY INFORMATION .....</b>                                      | <b>149</b> |
| 3.6.1      | NMR SPECTRA OF THE SODIUM PHENOXIDE SALT .....                              | 149        |
| 3.6.2      | NMR SPECTRA OF THE KINETICS OF EXCHANGE IN DMSO- $D_6$ .....                | 150        |
| 3.6.3      | KINETICS OF EXCHANGE IN DMSO- $D_6$ FITTED WITH A FIRST ORDER REACTION..... | 163        |
| 3.6.4      | NMR SPECTRA FROM THE EXCHANGE IN TOLUENE- $D_8$ AT 80 °C .....              | 167        |
| 3.6.5      | NMR SPECTRA FROM THE 24-HOUR STUDY .....                                    | 171        |



## 3.1 Introduction

The incorporation of dynamic linkages within a (cross-linked) polymer system gives the material peculiar flow properties.<sup>1</sup> It allows the material to be re-shaped and can exhibit a self-healing behavior or make the material recyclable. Particularly, covalent adaptable networks consist in covalently cross-linked materials that are dynamic under a specific stimulus, which is often heat. The topology of the networks thus re-arrange itself to dissipate the energy under stress. This unique type of material is the result of advances in dynamic covalent chemistry (DCC).<sup>2,3</sup> The first systems dealt with dissociative mechanism.<sup>4</sup> In this case, the connectivity of the system depends on the thermodynamic equilibrium constant, which varies with temperature. The material thus loses its integrity above a certain temperature, regardless of possible thermal degradation. This can be detrimental to the properties of the material, depending on the intended application and processing technique.<sup>5,6</sup>

Another kind of DCC follows an associative mechanism or degenerate exchange mechanism. In this case, the thermodynamic equilibrium constant of the chemical reaction is equal to 1 regardless of temperature.<sup>7</sup> They were first introduced by Bowman et al.<sup>8</sup> and Matyjaszewski et al.<sup>9</sup>. The term “vitriimer” was later introduced by Leibler et al.<sup>10</sup> highlighting the Arrhenius viscoelastic behavior as a function of temperature above a certain temperature called the topology freezing temperature, noted  $T_v$ . Since then, a wide range of chemistries have been developed, such as transamination of vinylogous urethanes,<sup>11,12</sup> boronic ester metathesis,<sup>13–16</sup> disulfide exchange,<sup>17,18</sup> silyl ether exchange.<sup>19,20</sup>

As described in Chapter 1, the interest in developing new chemistries lies in the possibility of applying the vitriimer concept to more types of polymer structures. It also allows the properties of the material to be tuned to the desired properties, such as resistance to hydrolysis, melt-flow properties, or creep resistance at operating temperatures. Scientists have been able to modulate the kinetics of the exchange chemistry by playing with catalysts,<sup>21,22</sup> or neighboring groups.<sup>23</sup> The structure of the cross-linker itself was also varied.<sup>5,24,25</sup> Few examples however tried to systematically look at the influence of cross-linker substituents on the dynamicity of the exchange.<sup>26,27</sup>

Triazine chemistry has been known for a long time,<sup>28</sup> and is still quite present in cyanate ester resins<sup>29</sup> or pharmaceuticals.<sup>30</sup> One of its interest lies in the availability and low price of the starting materials, such as cyanuric chloride. The possibility to kinetically control the successive substitutions is also of great interest to synthesize complex multi-functional molecules. Nucleophilic aromatic substitutions (NAS) are possible and very efficient on triazine, due to the low electron density of the aromatic ring resulting from the presence of the three nitrogen atoms. The mechanism of the NAS on

the triazine has long been debated. It has been studied in depth by Williams et al.<sup>31,32</sup> By examining the relationship between phenol substituent and phenolysis rate, they highlighted the concerted nature of the exchange. More recently, Zhang et al. showed that phenoxytriazines, respectively alkoxytriazines, can undergo a degenerate exchange with phenols, respectively alcohols, in the presence of TBD. They were able to recycle a cyanurate resin into a vitrimeric cyanurate resin<sup>33</sup> and also used phenoxytriazine exchange to synthesize covalent organic frameworks.<sup>34</sup> However, to the best of our knowledge, no study has been reported on the influence of the triazine substituents on the rate of the degenerate exchange.

This chapter presents our efforts to study and modulate the phenoxytriazine degenerate exchange by varying the substituents on the triazine. To this end, several model phenoxytriazines, whose syntheses are described in Chapter 2, were used to investigate the effect of the substituents on the kinetics of phenoxytriazine exchange. NMR spectroscopy was used to probe the rate of exchange. Activation energies were obtained and are discussed. Significant variations in the exchange rates depending on the type of substituent were observed, which could open the possibility of tuning the viscoelastic properties of vitrimers using a simple and robust chemistry.

## 3.2 Materials and methods

### 3.2.1 Materials

Chemicals, solvents and deuterated solvents were purchased from Sigma-Aldrich, TCI, Carlo Erba and Eurisotop and used as received.

### 3.2.2 NMR spectroscopy

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR analyses were performed at 400 MHz and 100 MHz, respectively, on a RMN Bruker AVANCE-400 NMR. Unless otherwise specified, analyses were conducted at 24 °C. The chemical displacements are expressed as ppm in comparison to TMS. The residual solvent peaks are used as internal reference (<sup>1</sup>H :  $\delta_{\text{CDCl}_3}$  = 7.26 ppm,  $\delta_{\text{DMSO-}d_6}$  = 2.50 ppm,  $\delta_{\text{toluene-}d_8}$  = 2.08 ppm ; <sup>13</sup>C :  $\delta_{\text{CDCl}_3}$  = 77.16 ppm,  $\delta_{\text{DMSO-}d_6}$  = 39.52 ppm,  $\delta_{\text{toluene-}d_8}$  = 20.43 ppm ). NMR tubes were dried overnight at 130 °C prior to being used.

### 3.2.3 Synthesis of the phenoxytriazines

The syntheses of the phenoxytriazines are described in Chapter 2.

### 3.2.4 Synthesis of the sodium phenoxide

Sodium phenoxide was prepared according to the following procedure. Sodium hydride in mineral oil (60.0 wt%) (1.00 g, 69.4 mmol, 3.00 eq.) was weighed in a dried Schlenk. the reaction medium was placed under nitrogen and washed three times with hexane. *p*-Ethylphenol (2.84 g, 23.1 mmol, 1.00 equiv.) was dissolved in 10 mL of THF and added slowly to the sodium hydride at 0 °C. The reaction medium was stirred one hour at 0 °C. Stirring was stopped, and the salt solution was transferred by cannula to a round-bottom flask. THF was removed under reduced pressure. The resulting white solid was washed with hexane, filtered, and dried under vacuum at 80 °C overnight. Sodium phenoxide was stored in a desiccator and dried overnight at 80 °C before use.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, DMSO)  $\delta$  ppm: 6.58 (d, 1H), 6.15 – 5.96 (m, 1H), 2.31 (q, 1H), 1.05 (t, 2H).

### 3.2.5 Kinetic model study

#### 3.2.5.1 24-hour study

The 24-hour study was conducted with eight methylphenoxytriazines synthesized in Chapter 2 (Figure 3.1).

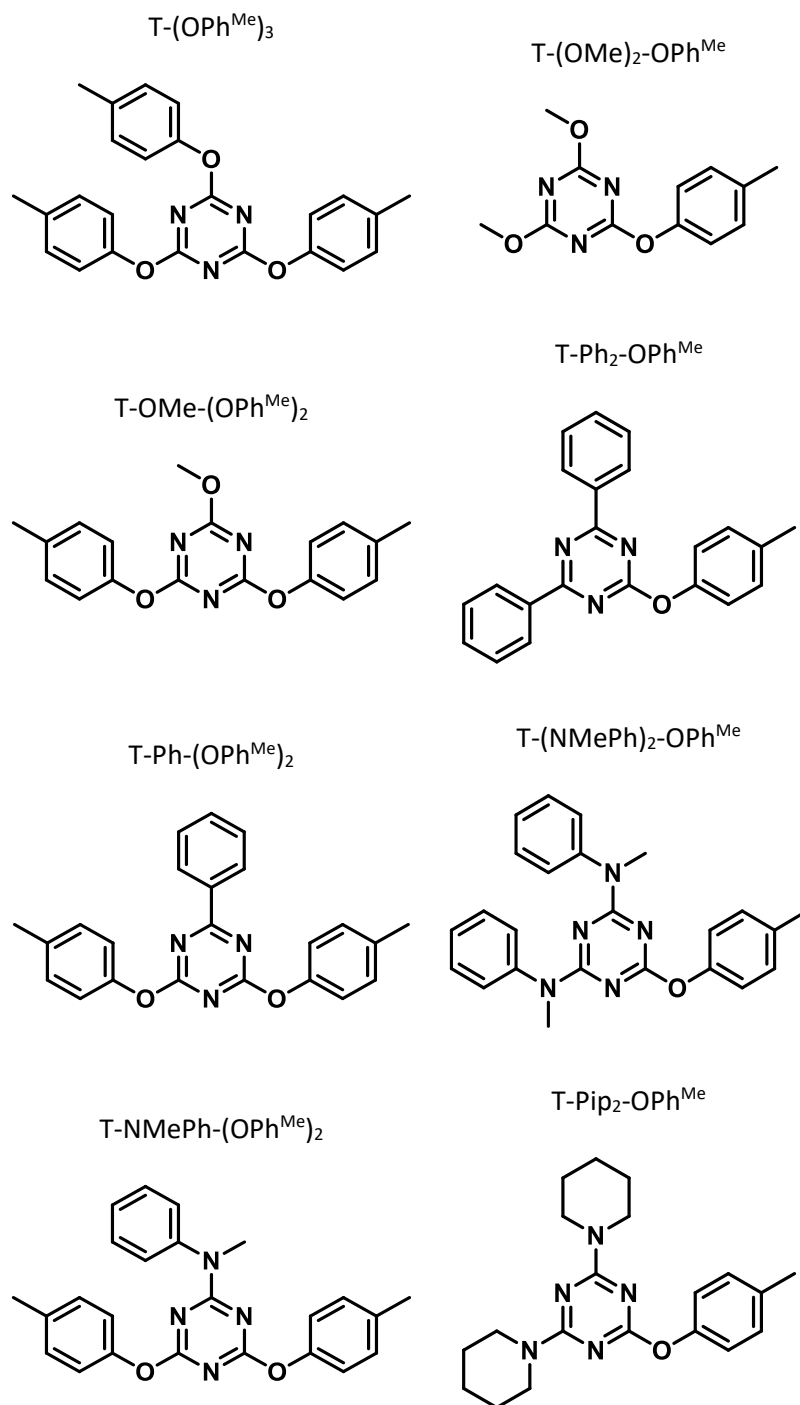


**Figure 3.1.** The eight methylphenoxytriazines used to conduct the 24-hour exchange reaction study with their structures and names.

Reactant solutions were prepared. 4-ethylphenol and sodium 4-ethylphenoxide were weighed in a vial and dissolved in the deuterated solvent of choice at concentrations of  $[HOPh^{Et}] = 0.45 \text{ M}$  and  $[NaOPh^{Et}] = 0.0045 \text{ M}$ . Each methylphenoxytriazine was dissolved in the deuterated solvent of choice at a concentration in methylphenoxytriazine function of  $C = 0.36 \text{ M}$ . Solutions of 1,3,5-trimethoxybenzene ( $C = 0.45 \text{ M}$ ), the internal standard, were prepared in the deuterated solvents of

choice. 440  $\mu\text{L}$  of the phenol/phenoxide solution were mixed with 60  $\mu\text{L}$  of the triazine solution and 10  $\mu\text{L}$  of the trimethoxybenzene solution. The resulting solution was then transferred to an NMR tube and submitted to NMR spectroscopy. The NMR tube was then immersed in an oil bath thermostated at the desired temperature. After 24 hours, the tube was taken out of the oil bath. The solutions were immediately transferred into a hexane solution at room temperature to quench the reaction. The reaction medium was then submitted to NMR spectroscopy. The intensity of the signal of the methyl group of the methylphenoxytriazines compared to the signal of the trimethoxybenzene was used to follow the progress of the exchange reaction.

### 3.2.5.2 Kinetic study on model molecules

The kinetic study was conducted on six phenoxytriazines. Reactant solutions were prepared. 2.20 mL of the solution of phenol/phenoxide, 280  $\mu\text{L}$  of a solution of phenoxytriazine and 60  $\mu\text{L}$  of the internal standard solution were mixed and transferred into 5 NMR tubes. The concentrations of the reactants are described in the Table 3.1. One of them was used as  $t_0$ . The others were directly immersed in an oil bath pre-heated at the desired temperature. After selected times, they were removed from the oil bath and quenched into a hexane solution at room temperature. NMR spectroscopy was realized little time, typically minutes, after being quenched.

**Table 3.1.** Reactants and their initial concentrations in the mixtures used to study the kinetics of phenoxytriazine exchange.

|                                           | NaOPh <sup>Et</sup><br>(mmol·L <sup>-1</sup> ) | HOPh <sup>Et</sup><br>(mmol·L <sup>-1</sup> ) | Triazine<br>(mmol·L <sup>-1</sup> ) |
|-------------------------------------------|------------------------------------------------|-----------------------------------------------|-------------------------------------|
| T-(OPh <sup>Me</sup> ) <sub>3</sub>       | 0.4                                            | 400                                           | 6.5                                 |
| T-OMe-(OPh <sup>Me</sup> ) <sub>2</sub>   | 1                                              | 400                                           | 20                                  |
| T-Ph-(OPh <sup>Me</sup> ) <sub>2</sub>    | 1                                              | 400                                           | 20                                  |
| T-NMePh-(OPh <sup>Me</sup> ) <sub>2</sub> | 4                                              | 400                                           | 4                                   |
| T-(OMe) <sub>2</sub> -OPh <sup>Me</sup>   | 4                                              | 400                                           | 40                                  |
| T-Ph <sub>2</sub> -OPh <sup>Me</sup>      | 4                                              | 400                                           | 40                                  |

### 3.3 Discussion

#### 3.3.1 General procedure for exchange kinetics

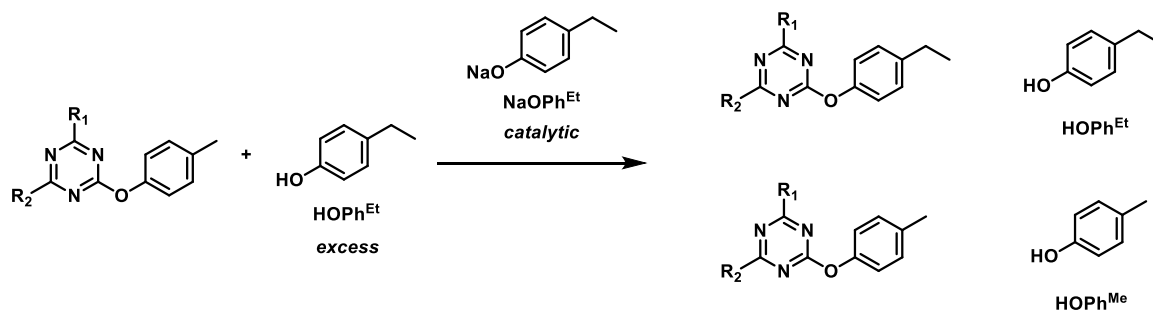


**Figure 3.2.** Phenoxytriazine degenerate exchange as designed for the kinetics study.

To investigate the dynamic exchange of phenoxytriazines with phenol derivatives, the exchange was studied with two derivatives of phenol, 4-ethylphenol and *p*-cresol. A 10-fold excess of 4-ethylphenol as compared to the phenoxytriazine functions was used with a catalytic amount of sodium phenoxide (Figure 3.2). The system thus mimics a solution of a polyphenol, in which only a catalytic amount of phenol function would be under basic form. 4-Ethylphenol and *p*-cresol were chosen because of their isoelectronic character, coupled with the possibility of differentiating them by means of  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy. The disappearance of the signal of the methyl group of the phenoxytriazine and the appearance of the methyl group of *p*-cresol were used to follow the exchange. The exchanges were not performed under inert atmosphere. This was chosen to simplify the procedure and to mimic the conditions one would face when using this chemistry in materials in a non-inert atmosphere. In DMSO, the sodium phenoxide salt is soluble. In toluene, the phenoxide is insoluble in the absence of free phenol. However, upon introduction of 4-ethylphenol the solutions were homogeneous and did not show any remaining solids. In toluene, the sodium phenoxide salt is thus probably solubilized by a cage of phenol.<sup>35</sup> The spectra of sodium 4-ethylphenoxide is provided in the supplementary information (Figure 3.13). Compared to the spectra of the 4-ethylphenol, the signal of the labile phenolic proton is absent. Moreover, the peaks are shifted upfield, indicating the presence of a higher electron density on the aromatic ring.<sup>36</sup> It is in good accordance with the presence of the negative charge delocalized onto the benzene ring.

#### 3.3.2 24-hour exchange reaction

First, the extent of the exchange was quantified after 24 hours in  $\text{DMSO-}d_6$  and  $\text{toluene-}d_8$  for each of the eight phenoxytriazines investigated. The molar ratio chosen was 10 to 1 for the ethylphenol to the methylphenoxytriazine. The equilibrium is thus reached when the molar ratio of

ethylphenoxytriazine to the methylphenoxytriazine is 10 to 1. As can be seen in Figure 3.4, the  $H_d$  signal of the methyl group of methylphenoxytriazine, here of  $T-OMe_2-OPh^{Me}$ , disappeared and a signal  $H_s$  attributed to the methyl peak of *p*-cresol appeared. At the same time, another quadruplet at 2.65 ppm also appeared. It was attributed to the proton  $H_h$  of the formed ethylphenoxytriazine. The comparison of the integration of the signals of the proton  $H_o$  and  $H_s$  tells us about the quantitative formation of the ethylphenoxytriazine compared to other side products.

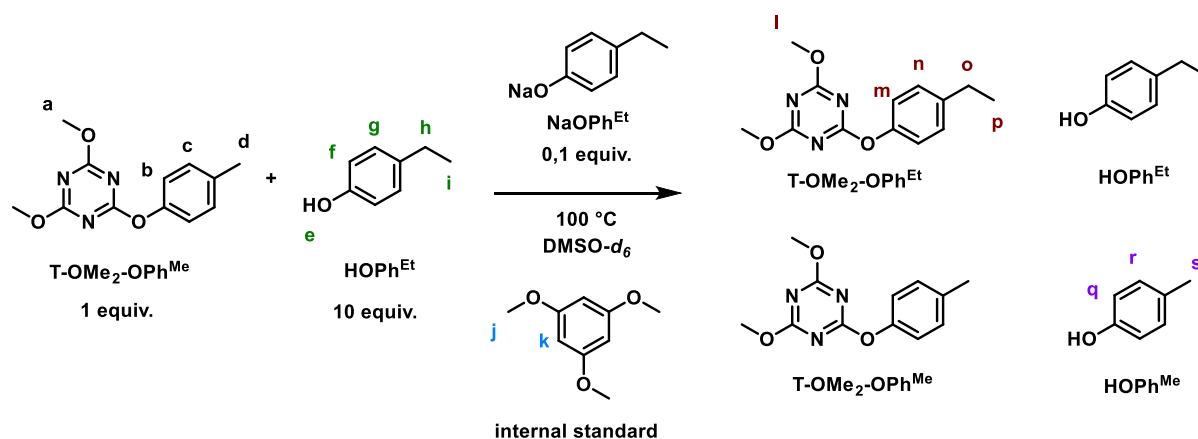


**Figure 3.3.** Chemical scheme of the exchange of  $HOPh^{Et}$  and  $NaOPh^{Et}$  with  $T-OMe_2-OPh^{Me}$  followed during 24 hours in  $DMSO-d_6$  at  $100\text{ }^{\circ}C$

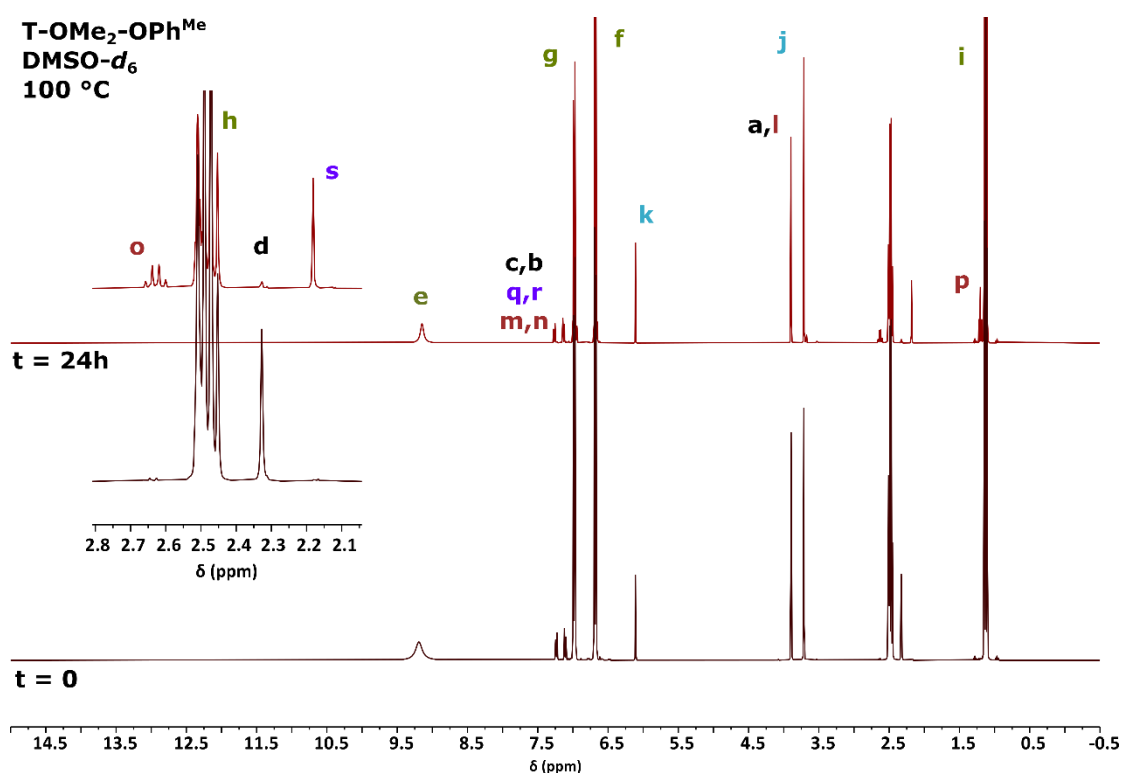


**Figure 3.4.**  $^1H$  RMN spectra of the reaction mixture at  $t = 0$  h (bottom) and after 24 hours (top) in  $DMSO-d_6$  at  $100\text{ }^{\circ}C$ .

The Table 3.2 summarizes the results of the 24-hour exchange in DMSO- $d_6$  and toluene- $d_8$ . For all phenoxytriazines but **T-(NMePh)<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** and **T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** the reaction was quantitative in DMSO- $d_6$  at 100 °C. For these two phenoxytriazines, the exchange was even very limited after 24 h in DMSO- $d_6$  at 100 °C, with conversions of 8 % and less than 3 %, respectively. The exchange was not quantitative at 60 °C in DMSO- $d_6$  for **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** too. More electron-donating groups such as *N*-methylaniline and piperidino groups decrease largely the rate of exchange. The effect of the substituents was already evidenced with the more difficult syntheses of the most deactivated triazines, as described in Chapter 2. The exchange in toluene- $d_8$  was also performed at 60 °C and 100 °C. The reaction is quantitative in toluene at 100 °C for four triazines of the eight phenoxytriazines. As expected, the rate of exchange was largely decreased for the deactivated triazines **T-(NMePh)<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** and **T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**. The presence of only one *N*-methylanilino substituent for **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** decreased less the rate of exchange and thus the extent of the exchange after 24 hours. An interesting phenomenon is the significant decrease of the extent of the exchange for **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**. This initial set of results led us to further investigate the influence of the substituents on the kinetics of phenoxytriazine exchange. The six phenoxytriazines showing a quantitative exchange in DMSO- $d_6$  at 100 °C were selected for the kinetics study.

**Table 3.2.** 24-hour study of the exchange in DMSO- $d_6$  and toluene- $d_8$  at 60 °C and 100 °C, with **NaOPh<sup>Et</sup>** as the base.

|                                               | DMSO- $d_6$ |        | toluene- $d_8$ |        |
|-----------------------------------------------|-------------|--------|----------------|--------|
|                                               | 60 °C       | 100 °C | 60 °C          | 100 °C |
| <b>T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub></b>       | quant       | quant  | quant          | quant  |
| <b>T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b>   | quant       | quant  | quant          | quant  |
| <b>T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b>    | quant       | quant  | -              | quant  |
| <b>T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b> | 58 %        | quant  | 15 %           | 65 %   |
| <b>T-(OMe)<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>   | quant       | quant  | -              | quant  |
| <b>T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>      | quant       | quant  | 15 %           | 60 %   |
| <b>T-(NMePh)<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b> | NA          | 8 %    | NA             | 9 %    |
| <b>T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>     | NA          | < 3 %  | NA             | 0 %    |

### 3.3.3 Kinetics of exchange in DMSO- $d_6$

The kinetics of the phenoxytriazine exchange was followed by <sup>1</sup>H NMR spectroscopy. Stock solutions were prepared at a precise concentration. One contained the phenoxytriazine of interest, one 4-ethylphenol and sodium phenoxide and one trimethoxybenzene, which was used as an internal standard. Precise volumes were taken and mixed all together in a vial. The content of the vial was then

transferred to different NMR tubes which were immersed in an oil bath previously equilibrated at the targeted temperature. The heating system consisted of a heating block set to the desired temperature, into which vials filled with silicon oil were placed. The temperature of the reaction medium was assumed to be the temperature set on the heating block. After selected times, the tubes were submitted to NMR spectroscopy. The concentrations used for the study were selected after several trials. Indeed, the exchange is fast for some of the phenoxytriazines studied, but this set of concentrations made it possible to follow the rate of exchange by NMR spectroscopy for all the phenoxytriazines. The time at which the NMRs were taken out of the oil bath were also selected according to the expected rate of exchange. The reaction mixture used for the study of the exchange kinetics is the same as for the 24-hour experiments (Figure 3.3).

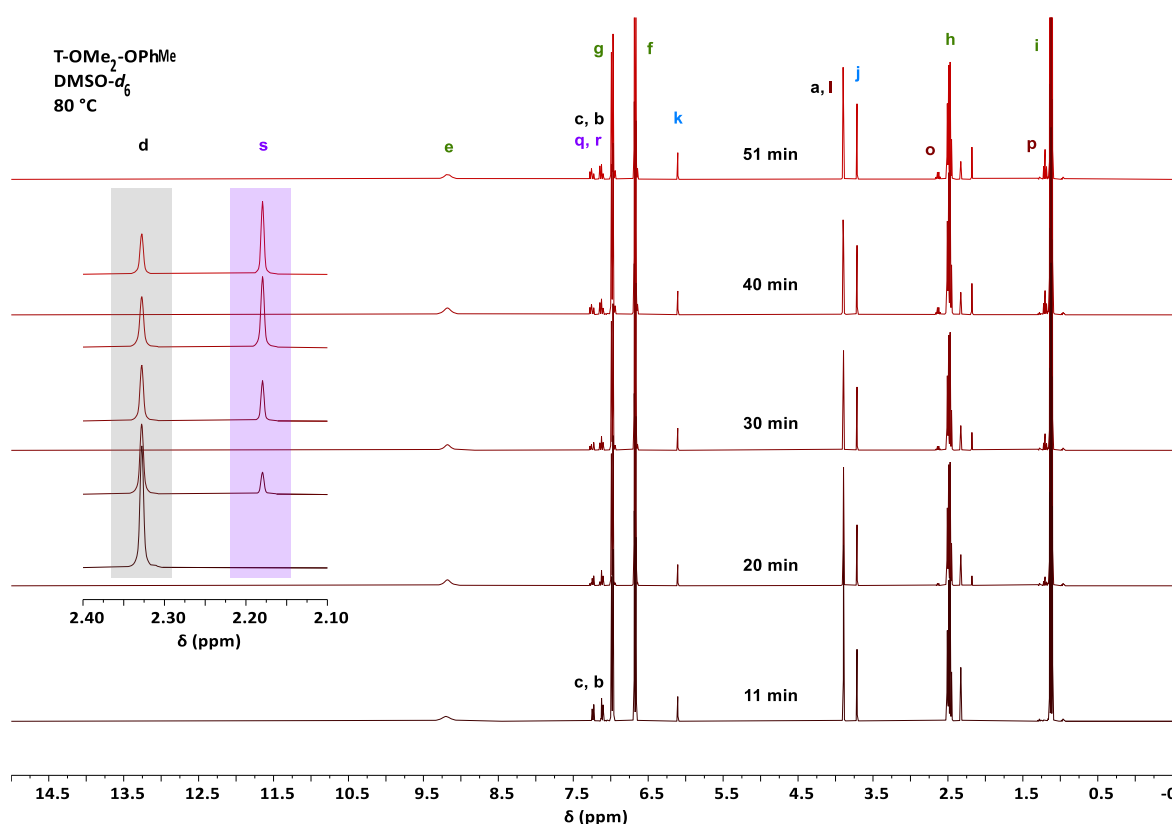


**Figure 3.5.** NMR spectra of the kinetics of exchange between  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$ ,  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{T-OMe}_2\text{-OPh}^{\text{Me}}$  in  $\text{DMSO-}d_6$ .

The extent of the exchange was calculated by integrating the signal of the protons  $\text{H}_d$  compared with the signal of the proton  $\text{H}_k$  of the internal standard (Figure 3.5). One particular point of attention was the time between the moment the tube was taken out of the heating block and the moment it was transferred to the NMR spectrometer for the analysis. The Figure 3.6 shows the extent of the exchange at 23 °C for the six triazines. After 15 min, the amount of the residual triazine is higher than 95 % of its initial content. Thus, the reaction medium was carefully submitted to NMR analysis directly after it was taken out of the heating block.

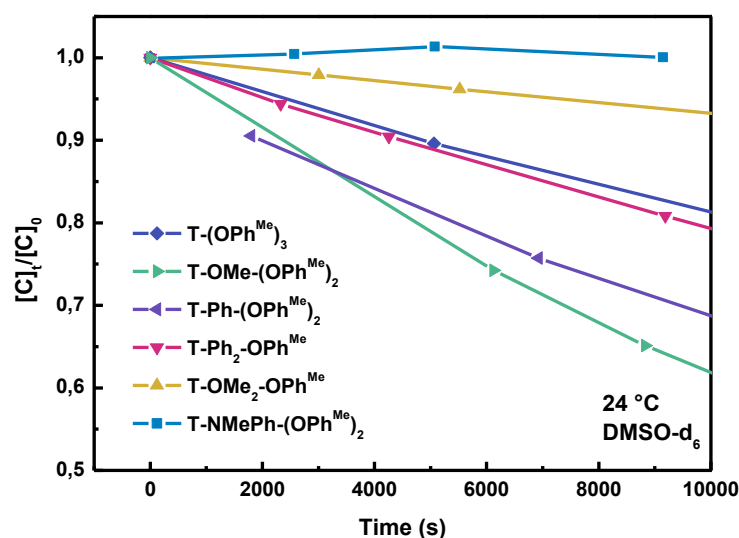


**Figure 3.6.** Kinetics of exchange at 24 °C for the six triazines studied in DMSO-*d*<sub>6</sub>, with  $[C]_0$  and  $[C]_t$  the initial concentration of the starting triazine and the concentration of the starting triazine at time *t*, respectively.

The evolution of the concentrations of methylphenoxytriazine and ethylphenoxytriazine during the exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** at 80 °C in DMSO-*d*<sub>6</sub> is highlighted in Figure 3.7. The methylphenoxytriazine was consumed at the same rate as the ethylphenoxytriazine was formed. The slightly higher observed concentration of the ethylphenoxytriazine compared to the *p*-cresol was attributed to the difficulty of integrating the signal of the ethyl group of the ethylphenoxytriazine ( $\delta_{\text{DMSO}} = 1,21$ ) due to its proximity with the signal of the ethylphenol ( $\delta_{\text{DMSO}} = 1,12$ ).

The amount of phenoxytriazine groups was thus kept constant throughout the experiment and no sign of hydrolysis or other side reaction was observed.

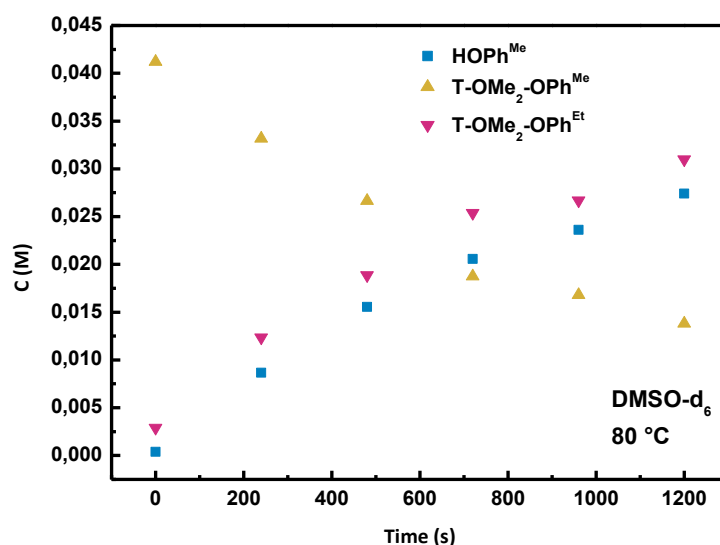


**Figure 3.7.** Evolution of concentration of the *p*-cresol (HOPh<sup>Me</sup>), methylphenoxytriazine (T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>) and ethylphenoxytriazine (T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Et</sup>) during the exchange between HOPh<sup>Et</sup>, NaOPh<sup>Et</sup> and T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup> at 80 °C in DMSO-*d*<sub>6</sub>.

The amount of ethylphenol introduced is 10 times that of the phenoxytriazine. Thus, when the *p*-cresolate salt is substituted in the exchange, it instantly undergoes a proton transfer with the more present ethylphenol to form the NaOPh<sup>Et</sup> and the *p*-cresol. Thus, the quantity of NaOPh<sup>Et</sup> was assumed constant throughout the experiment. The rate of the reaction can thus be defined by the Equation 3.1.

**Equation 3.1.**

$$v = -\frac{d[T - OPh^{Me}]}{dt} = k[NaOPh^{Et}]^{\alpha}[T - OPh^{Me}]^{\beta} = k_{ap}[T - OPh^{Me}]^{\beta}$$

For all exchanges studied, the evolution of the concentration of methylphenoxytriazine moieties was used to determine the apparent rate constant of the exchange reaction. The reported concentration  $[T - OPh^{Me}]$  is thus the concentration in methylphenoxytriazine moieties, which is not necessarily equal to the concentration of triazine molecules. More specifically, for dimethylphenoxytriazines, such as T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>, T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> and T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>, the concentration of methylphenoxytriazine moieties is initially twice that of the starting phenoxytriazine, and for T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> the concentration of methylphenoxytriazine moieties is three times that of the starting phenoxytriazine. It should be noted that the diphenoxytriazines and the triphenoxytriazine can exchange at two and three positions on the triazine core, respectively.

The integration of the signal of trimethoxybenzene (the internal standard) at 6.10 ppm was used to determine the actual concentration of methylphenoxytriazine groups in the medium.

Equation 3.2.

$$\ln \left( \frac{[T - OPh^{Me}]_0}{[T - OPh^{Me}]_t} \right) = k_{ap} t$$

With the apparent rate constant of exchange  $k_{ap}$ ,

Equation 3.3.

$$k_{ap} = k [NaOP^{Et}]$$

The variation of the concentration of methylphenoxytriazine groups was fitted with a first-order reaction (Equation 3.2). The resulting fitting gave good correlation coefficients (Table 3.3). The partial order in phenoxytriazine is thus one. The partial order in **NaOP<sup>Et</sup>** was also assumed to be one in DMSO. This solvent dissociates well ions. Secondly, nucleophilic aromatic substitution have usually a partial order 1 in reactants.<sup>37</sup> The range of rate constants of phenoxytriazine exchange spanned at least two orders of magnitude, going from the most activated phenoxytriazine, **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>**, to the least activated, **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>**.

**Table 3.3.** Exchange rate constants and correlation coefficients of the linear regression of the kinetics data for the phenoxytriazine exchange reaction in DMSO at various temperatures for each phenoxytriazine studied.

| T<br>(°C)                                   | Correlation<br>coefficient | k<br>(L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) | T<br>(°C)                                     | Correlation<br>coefficient | k<br>(L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|---------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------|----------------------------------------------|
| <b>T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub></b>     |                            |                                              | <b>T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b> |                            |                                              |
| 24                                          | 0.996                      | 5.10·10 <sup>-2</sup>                        | 60                                            | 0.996                      | 2.68·10 <sup>-3</sup>                        |
| 40                                          | 0.994                      | 0.325                                        | 80                                            | 0.993                      | 1.42·10 <sup>-2</sup>                        |
| 60                                          | 0.998                      | 1.29                                         | 100                                           | 0.999                      | 3.03·10 <sup>-2</sup>                        |
| 80                                          | 0.983                      | 4.08                                         | 120                                           | 0.984                      | 0.222                                        |
| <b>T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b> |                            |                                              | <b>T-(OMe)<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>   |                            |                                              |
| 24                                          | 0.999                      | 4.80·10 <sup>-2</sup>                        | 24                                            | 0.999                      | 1.74·10 <sup>-3</sup>                        |
| 40                                          | 0.951                      | 0.193                                        | 60                                            | 0.991                      | 4.33·10 <sup>-2</sup>                        |
| 60                                          | 0.991                      | 0.842                                        | 80                                            | 0.981                      | 0.236                                        |
| 80                                          | 0.995                      | 2.53                                         | 100                                           | 0.988                      | 0.500                                        |
| <b>T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b>  |                            |                                              | <b>T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>      |                            |                                              |
| 24                                          | 0.999                      | 3.51·10 <sup>-2</sup>                        | 24                                            | 0.996                      | 5.83·10 <sup>-3</sup>                        |
| 40                                          | 0.978                      | 0.131                                        | 60                                            | 0.994                      | 0.187                                        |
| 60                                          | 0.984                      | 0.378                                        | 80                                            | 0.998                      | 0.625                                        |
| 80                                          | 0.970                      | 2.33                                         | 100                                           | 0.983                      | 1.57                                         |

3.3.4 Activation energy in DMSO-*d*<sub>6</sub>

The exchange rate constants, obtained by fitting the kinetics data are plotted as a function of temperature for all phenoxytriazines studied (Figure 3.8). The rate constants were fitted with an Arrhenius law (Equation 3.4) with  $E_a$  the activation energy,  $A$  the pre-exponential factor and  $R$  the universal gas constant.

Equation 3.4.

$$\ln(k) = A - \frac{E_a}{RT}$$

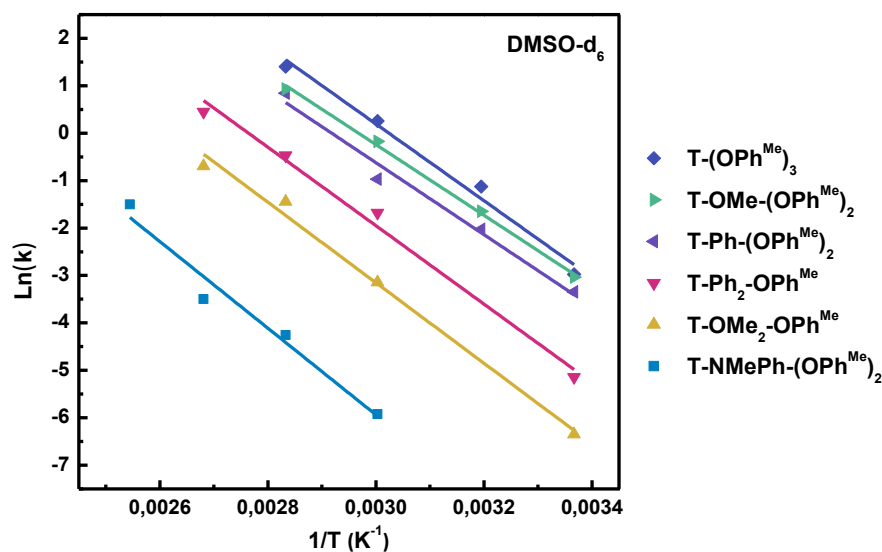


**Figure 3.8.** Logarithm of the exchange rate constants,  $\ln(k)$ , in DMSO-*d*<sub>6</sub> for each phenoxytriazine studied as a function of temperature.

**Table 3.4.** Energies of activation and correlation coefficients of the linear regression of the fitted Arrhenius equation of the exchange reactions in DMSO-*d*<sub>6</sub> for the six phenoxytriazines studied with **HOPh<sup>Et</sup>** and **NaOPh<sup>Et</sup>**.

|                                               | $E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> ) | $r^2$ |
|-----------------------------------------------|-------------------------------|-------|
| <b>T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub></b>       | 67.2                          | 0.981 |
| <b>T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b>   | 61.9                          | 0.997 |
| <b>T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b>    | 63.0                          | 0.975 |
| <b>T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b> | 75.9                          | 0.952 |
| <b>T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>     | 70.5                          | 0.988 |
| <b>T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>      | 68.7                          | 0.985 |

The logarithms of the rate constants were fitted with a linear regression to the inverse of temperature,  $1/T$ . The calculated energies of activation with the correlation coefficients associated

with the linear regressions of the Arrhenius plot are listed in Table 3.4. Good correlations were obtained for all six phenoxytriazines. The activation energies were rather similar for all six phenoxytriazines, varying between 61.9 to 75.9 kJ·mol<sup>-1</sup>. Nevertheless, small trends can be identified. The activation energy of the exchange with T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>, which contains a more electron-donating *N*-methylanilino group, is 8.5 kJ·mol<sup>-1</sup> higher than the activation energy of the exchange with the triphenoxytriazine **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>**. For the latter, the activation energy calculated in DMSO was similar to the one calculated by Zhang and *col.*<sup>33</sup> Rather surprisingly, the activation energy of the exchange with the more activated triazine **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** is 5.3 and 4.2 kJ·mol<sup>-1</sup> higher than the activation energies of the exchange with **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** and **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>**, respectively. The activation energies of the exchange with the two less activated monophenoxytriazines, **T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** and **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**, were 1.5 and 3.3 kJ·mol<sup>-1</sup> higher than the activation energy of the exchange with **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** by. The range of activation energies thus spans 14 kJ·mol<sup>-1</sup>. Compared to other degenerate exchanges used in vitrimers, the activation energies of the phenoxytriazine exchange fall are in the mid-range.. For example, an activation energy of 73 ± 12 kJ·mol<sup>-1</sup> was found for the amine exchange of vinylogous urethanes on model molecules without catalyst.<sup>38</sup> Similarly, the transcarbonation was found to have an activation energy of 74 ± 1 kJ·mol<sup>-1</sup> with di(*n*-propyl)carbonate, 1-decanol and Ti(*O-i*-pr)<sub>4</sub>.<sup>39</sup> Lower activation energies have been reported for other degenerate exchanges, such as dioxaborolane metathesis (15.9 ± 0.5 kJ·mol<sup>-1</sup>).<sup>13</sup> Higher activation energies have also been reported, for example for the transalkylation of trialkylsulfonium salts (108 ± 4 kJ·mol<sup>-1</sup>) with tributylsulfonium salt and dihexyl sulfide without solvent.<sup>40</sup> Differences in the exchange rate constants between phenoxytriazines can be highlighted. The rate constant of exchange with **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** is about one order of magnitude higher than with **T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** at all temperatures, and more than two orders of magnitude higher than with **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** at 80 °C.

### 3.3.5 Reaction rate constants at 80 °C in toluene-*d*<sub>8</sub>

The exchange was also performed in toluene-*d*<sub>8</sub>. This solvent was chosen as it is apolar and could mimic a polystyrene matrix. The rate constants were calculated at 80 °C and results are summarized in Table 3.5. The ratio between the two constants are given in the last column for each phenoxytriazines. For all phenoxytriazines, the exchange is faster in DMSO than in toluene. Additionally, a peculiar effect of the solvent was observed for the exchange involving triazines bearing a phenyl group. Indeed, their rate constants of exchange were dramatically reduced in toluene as compared to DMSO. This effect was even more pronounced with two phenyl substituents on **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**. The difference in rates was around 100-fold while for the other triazines, the effect was closer to 5 or 10-fold.

**Table 3.5.** Rate constants at 80 °C in DMSO-*d*<sub>6</sub> and toluene-*d*<sub>8</sub>.

|                                               | <b>k<sub>DMSO</sub> (80 °C)</b>          | <b>k<sub>tol</sub> (80 °C)</b>           | <b>ratio</b>                            |
|-----------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------|-----------------------------------------|
|                                               | <b>L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup></b> | <b>L·mol<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup></b> | <b>k<sub>DMSO</sub>/k<sub>tol</sub></b> |
| <b>T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub></b>       | 4.08                                     | 0.970                                    | 4.21                                    |
| <b>T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b>   | 2.53                                     | 0.223                                    | 11.3                                    |
| <b>T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b>    | 2.33                                     | 7.98e-2                                  | 29.2                                    |
| <b>T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub></b> | 1.41e-2                                  | 8.83e-3                                  | 1.59                                    |
| <b>T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>     | 0.236                                    | 6.93e-2                                  | 3.41                                    |
| <b>T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>      | 0.625                                    | 6.50e-3                                  | 96.2                                    |

### 3.3.6 Discussion of exchange kinetics

The substituents on the triazine as well as the solvent were shown to have a strong effect on the rate constants of exchange. First, limited reaction progress was observed for two electron-rich triazines. In usual S<sub>N</sub>Ar, the rate-limiting step is the addition of the nucleophile on the electrophilic center. A concerted mechanism has already been described for triazines. In this case, the nucleophile attack and the release of the leaving methylphenoxy group are concomitant. During the process, a partial charge is delocalized on the triazine ring. The nucleophilicity of the phenoxide anion, the electrophilicity of the substrate and the stabilization of the partial charge of the transition state by the surrounding solvent molecules thus influence to the rate constant of exchange.

In all exchange kinetics, the nucleophile is a phenoxide anion with a sodium counter-cation. In DMSO, all the activation energies calculated for the exchanges are similar. No change in the reaction mechanism was expected between all triazine substrates. However, significant differences in exchange rates were observed at all temperatures, which can be correlated to the nature of the phenoxytriazine substituent.

The rate constant of exchange with the most activated triazine **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** in DMSO at 80 °C was 300 times higher than that of the electron-rich triazine **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>**. Smaller difference were observed with the other substituents. The difference in the rate constants of exchange for the triphenoxytriazine **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** with respect to the other two diphenoxytriazines **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** and **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** was thus relatively small, with a decrease of only a factor 2. However, for **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** and **T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**, going from one to two methoxy substituents, leads to a 10-fold decrease in the rate constant of the reaction. For **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** and **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**, going from one to two phenyl rings leads to a 3-fold decrease in the rate constant of the reaction at 80 °C in DMSO. These differences

illustrate the versatility of the degenerate exchange of phenoxytriazines. By inserting electron-donating substituents on the triazine ring, the rate of exchange was tuned of more than two orders of magnitude.

These results also are consistent with the low conversions observed after 24 hours in DMSO or toluene at 100 °C with **T-(NMePh)<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** and **T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**. The presence of two strongly electron-donating groups on **T-(NMePh)<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** and **T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** decreases the reactivity of the triazine. Thus, the nature of the substituents decorating the triazine core highly impacts the possibility of these molecules to undergo degenerate exchanges, as well as the rate constants of such exchanges.

The exchange performed in toluene showed a decrease of the exchange rates. The ratio between the two rate constants are given in Table 3.5. For **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>**, the rate constant in DMSO is 4.2 times higher than in toluene. Comparable ratios of 3.4 and 11 were found for **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** and **T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**, respectively. For the deactivated triazine **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>**, a ratio of 1,6 was found, which is the smaller of all investigated triazines. However, a strikingly different ratio is found for the phenyl derivatives. For **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** and **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**, the ratios were 29 and 96, respectively. The solvent thus significantly affects the rate of the exchange reaction for such triazine derivatives.

Commonly in S<sub>N</sub>Ar, the solvent solvates the nucleophile and stabilizes the transition state. Toluene is an apolar solvent while DMSO is a dipolar aprotic solvent. DMSO solvates well the sodium cation. The phenoxide anion is more reactive. In toluene, the phenoxide salt was only soluble when phenol was added to the media. Thanks to the hydrogen bond it forms with the phenoxide, an homoconjugate is formed with the phenoxide (Figure 3.9).<sup>41–43</sup> The charge is thus shared between phenols and the reactivity of the phenoxide is lowered. Furthermore, the nucleophile becomes sterically hindered.

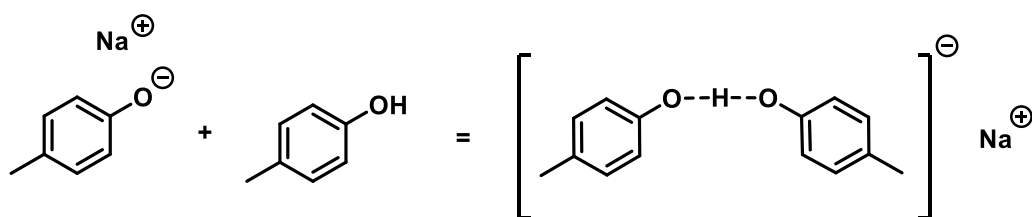


**Figure 3.9.** Homoconjugation of the phenoxide with the phenol

This decrease in nucleophilicity of the phenoxide in toluene could explain part of the difference in exchange rates between the kinetics performed in DMSO and toluene. However, one would expect the effect to be similar for all triazines and thus other factors are responsible for the large difference in exchange rates of for the phenyltriazine derivatives.

To deepen our understanding of the effect of the electrophilicity of the triazine on the rate of exchange,  $^{13}\text{C}$  NMR was used to compare the chemical shifts of the carbon bearing the phenoxy group on the triazine and the rates of exchange. Indeed,  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy can be used to assess the electrophilicity of carbon centers.<sup>44–47</sup> The stacked  $^{13}\text{C}$  NMR spectra are displayed in Figure 3.10.

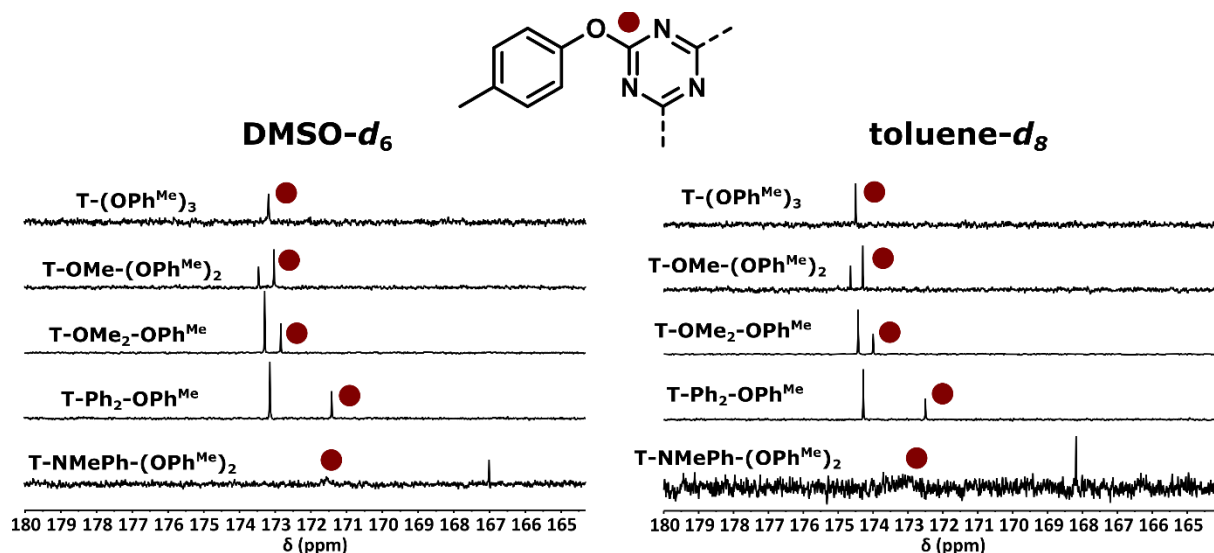


**Figure 3.10.** Stacked  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of the different phenoxytriazines in  $\text{DMSO}-d_6$  (left) and  $\text{toluene}-d_8$  (right).

For each of the synthesized phenoxytriazine two signals around 170 ppm are present, which are attributed to the carbon atoms of the triazine core. An exception is  $\text{T}-(\text{OPh}^{\text{Me}})_3$ , which presents only one signal in this region, as should be expected since all triazine substituents are phenoxy groups. The assignment of the signals to the appropriate carbons was performed based on the intensity of the signals. For  $\text{T}-\text{OMe}-(\text{OPh}^{\text{Me}})_2$  the highest peak was attributed to the carbon atoms bearing the phenoxy groups. For  $\text{T}-\text{OMe}_2-\text{OPh}^{\text{Me}}$  and  $\text{T}-\text{Ph}_2-\text{OPh}^{\text{Me}}$ , the lowest peak was attributed to the carbon atom bearing the phenoxy group as explained in Chapter 2.

As for  $\text{T}-\text{NMePh}-(\text{OPh}^{\text{Me}})_2$ , the two peaks were more difficult to distinguish. The attribution of the different peaks was rationalized in Chapter 2 based notably on the work of T. Vialon and on relatively similar compounds already synthesized.<sup>48</sup> In  $\text{DMSO}-d_6$ , a peak at 167.01 ppm is present, which we attributed to the carbon bearing the *N*-methylanilino group. A very low intensity doublet at 171.57 ppm was observed, which we attributed to the carbon bearing the phenoxy group. This doublet comes from rotamer forms as developed in the thesis of T. Vialon and other groups and in the previous chapter.<sup>49,50</sup> The other peak at 167.01 ppm was thus attributed to the carbon bearing the phenoxy group. Results still need to be obtained for  $\text{T}-\text{Ph}-(\text{OPh}^{\text{Me}})_2$ . The Table 3.6 gives the detail of the chemical shifts of the carbon atoms of the triazine core. Differences of chemical shifts associated to the structure of the phenoxytriazines were observed.

**Table 3.6.**  $^{13}\text{C}$  chemical shifts of the carbon atoms of the triazine core in  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{DMSO}-d_6$  and toluene- $d_8$ .  $\delta$  (C- $\text{OPh}^{\text{Me}}$ ) and  $\delta$  (C-R) stand for the chemical shifts of the carbon atoms of the triazine core bearing the phenoxy group and the substituent, respectively.

|                                                                  | $\delta_{\text{CDCl}_3}$<br>(C- $\text{OPh}^{\text{Me}}$ )<br>(ppm) | $\delta_{\text{CDCl}_3}$<br>(C*-R)<br>(ppm) | $\delta_{\text{DMSO}}$<br>(C- $\text{OPh}^{\text{Me}}$ )<br>(ppm) | $\delta_{\text{DMSO}}$<br>(C-R)<br>(ppm) | $\delta_{\text{tol}}$<br>(C- $\text{OPh}^{\text{Me}}$ )<br>(ppm) | $\delta_{\text{tol}}$<br>(C-R)<br>(ppm) |
|------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------|
| <b>T-(<math>\text{OPh}^{\text{Me}}</math>)<sub>3</sub></b>       | 173.95                                                              | -                                           | 173.19                                                            | -                                        | 174.50                                                           | -                                       |
| <b>T-OMe-(<math>\text{OPh}^{\text{Me}}</math>)<sub>2</sub></b>   | 173.80                                                              | 174.07                                      | 173.03                                                            | 173.46                                   | 174.30                                                           | 174.65                                  |
| <b>T-Ph-(<math>\text{OPh}^{\text{Me}}</math>)<sub>2</sub></b>    | 173.13                                                              | 175.91                                      |                                                                   |                                          |                                                                  |                                         |
| <b>T-NMePh-(<math>\text{OPh}^{\text{Me}}</math>)<sub>2</sub></b> | 172.32                                                              | 167.67                                      | 171.57                                                            | 167.01                                   | 173.00                                                           | 168.19                                  |
| <b>T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>                        | 173.55                                                              | 173.91                                      | 172.84                                                            | 173.29                                   | 174.00                                                           | 174.43                                  |
| <b>T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup></b>                         | 171.98                                                              | 174.15                                      | 171.42                                                            | 173.15                                   | 172.50                                                           | 174.28                                  |

The rate constants of exchange were compared to the chemical shifts of the carbon atoms of triazine bearing the phenoxy group in DMSO (Figure 3.11). A very low correlation was obtained for four triazines. The diphenyltriazine **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** was excluded of the linear fitting. The high chemical shift for **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** is consistent with its higher reactivity. The low chemical shift for **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** is also in good agreement with it being the least reactive triazine. However, the **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** does not follow the trend. Its reactivity is greater than expected based on the chemical shift of the signal for the carbon atom of the triazine bearing the phenoxy group. A possible explanation for this observation is the planarity of the phenyltriazine. Indeed, the phenyl rings are in the same plane as the triazine ring in **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**, which is not the case for the *N*-methylaniline ring in **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>**, while both molecules have a similar chemical shift for the carbon atom bearing the phenoxy group. The planarity could sterically favor the attack of the nucleophile on the triazine. Furthermore, the activation energy of the exchange is reduced by 7  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  compared to **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>**, which could indicate a better stabilization of the partial charge of the transition state by charge delocalization on the conjugated  $\pi$  system of the phenyl rings.

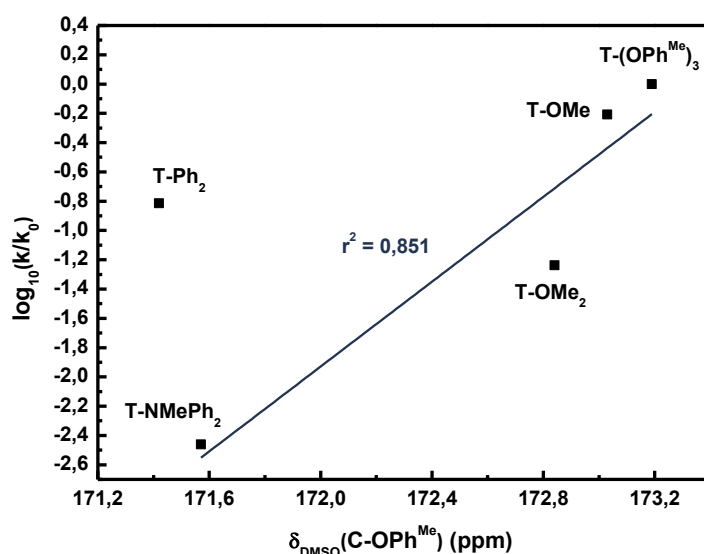


**Figure 3.11.** Exchange rate constants for five methylphenoxytriazines with  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  at 80 °C in DMSO, normalized by the exchange rate constant  $k_0$  of  $\text{T-(OPh}^{\text{Me}})_3$  with  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  at 80 °C in DMSO, as a function of the chemical shifts of the carbon (C-OPh<sup>Me</sup>) of the respective methylphenoxytriazine, as measured by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy in DMSO- $d_6$  at 24 °C. The names used in the graph contain only the substituents for clarity: T-NMePh is T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>, T-OMe is for T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>, T-OMe<sub>2</sub> is for T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup> and T-Ph<sub>2</sub> is for T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>.

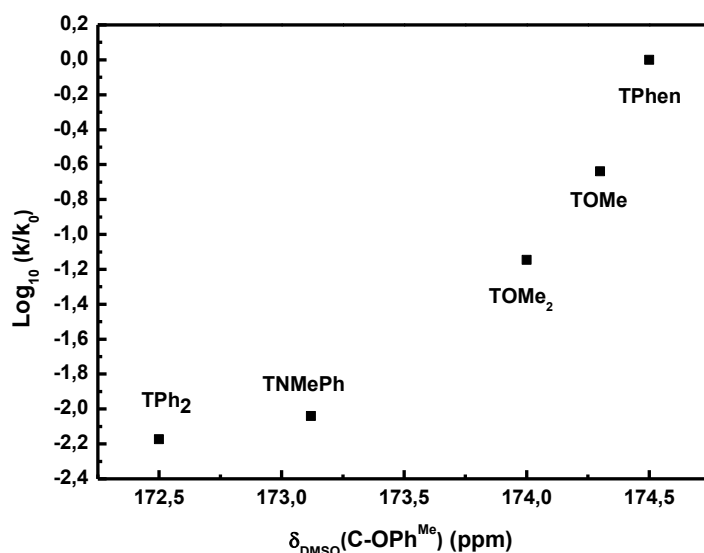


**Figure 3.12.** Exchange rate constants for five methylphenoxytriazines with  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  at 80 °C in toluene, normalized by the exchange rate constant  $k_0$  of  $\text{T-(OPh}^{\text{Me}})_3$  with  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  at 80 °C in DMSO, as a function of the chemical shifts of the carbon (C-OPh<sup>Me</sup>) of the respective methylphenoxytriazine, as measured by  $^{13}\text{C}$  NMR spectroscopy in toluene- $d_8$  at 24 °C. The names used in the graph contain only the substituents for clarity: T-NMePh is T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>, T-OMe is for T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>, T-OMe<sub>2</sub> is for T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup> and T-Ph<sub>2</sub> is for T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>.

The same plot as in DMSO was made with the rate constants of exchange obtained in toluene at 80 °C and the chemical shifts of the carbon of the triazine bearing the phenoxy (Figure 3.12). Compared to the plot in DMSO, a correlation was found between the exchange rate and the chemical shifts. The lower the chemical shift, the lower the exchange rate constant. No law was found for the correlation. Further experiments are needed to better understand the reactivity of the phenyltriazine derivatives. DFT calculations could help us better assess the electron-density on the triazine core as a function of the substituents.

### 3.4 Conclusion

The degenerate exchange of phenoxytriazines was studied in depth. It was shown that the triazine substituents play an important role in the kinetics of the exchange. For the most deactivated phenoxytriazines, **T-(NMePh)<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** and **T-Pip<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**, the extent of the exchange was very limited even after 24 hours at 100 °C in DMSO. The presence of these strong electron donating groups increases the electron density on the triazine rings, which decreases their electrophilicity and greatly reduces the rates of phenoxy-phenoxytriazine degenerate exchange.

The kinetics of the exchange of six phenoxytriazines was studied in DMSO-*d*<sub>6</sub>. The influence of the substituents was noticeable. An activation energy range of 61.9-75.9 kJ·mol<sup>-1</sup> was found. The low range of activation energy indicates a similar mechanism of exchange. This value of activation energy is comparable to that of amine-vinylogous urethane exchange (73 ± 12 kJ·mol<sup>-1</sup>).<sup>38</sup>

However, the difference in exchange rates between the phenoxytriazines at each temperature was important. Indeed, the rate of exchange at 80 °C of **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** was 300 times higher than that of **T-(NMePh)<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>**.

The effect of the solvent was also studied at one temperature in toluene-*d*<sub>8</sub>. The rate constants of exchange were found to be smaller in toluene-*d*<sub>8</sub> than in DMSO-*d*<sub>6</sub>. This effect was attributed to a lower nucleophilicity of the phenoxide in this apolar solvent.

The characterization of the differences in rate of exchange opens up the possibility of tuning the exchange rate in vitrimers by simple modulation of the triazine structures. As shown in Chapter 1 and described in literature, the synthesis of phenoxytriazines can be performed with relatively simple procedure. Although it involves the use of phenols, this degenerate exchange chemistry could be used to tune the viscoelastic behavior of vitrimers or the cross-linking reaction of a polymer, by carefully selecting the substituents on the triazine. In the next chapters, examples of the use of the phenoxytriazine degenerate exchange for material design will be presented.

## 3.5 Bibliography

- (1) Kloxin, C. J.; Bowman, C. N. Covalent Adaptable Networks: Smart, Reconfigurable and Responsive Network Systems. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, 42 (17), 7161–7173. <https://doi.org/10.1039/C3CS60046G>.
- (2) Rowan, S. J.; Cantrill, S. J.; Cousins, G. R. L.; Sanders, J. K. M.; Stoddart, J. F. Dynamic Covalent Chemistry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41 (6), 898–952. [https://doi.org/10.1002/1521-3773\(20020315\)41:6<898::AID-ANIE898>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3773(20020315)41:6<898::AID-ANIE898>3.0.CO;2-E).
- (3) Lehn, J.-M. Perspectives in Chemistry—Aspects of Adaptive Chemistry and Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (11), 3276–3289. <https://doi.org/10.1002/anie.201409399>.
- (4) Chen, X.; Dam, M. A.; Ono, K.; Mal, A.; Shen, H.; Nutt, S. R.; Sheran, K.; Wudl, F. A Thermally Re-Mendable Cross-Linked Polymeric Material. *Science* **2002**, 295 (5560), 1698–1702. <https://doi.org/10.1126/science.1065879>.
- (5) Anaya, O.; Jourdain, A.; Antoniuk, I.; Ben Romdhane, H.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Tuning the Viscosity Profiles of High-Tg Poly(1,2,3-Triazolium) Covalent Adaptable Networks by the Chemical Structure of the N-Substituents. *Macromolecules* **2021**, 54 (7), 3281–3292. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02221>.
- (6) Elling, B. R.; Dichtel, W. R. Reprocessable Cross-Linked Polymer Networks: Are Associative Exchange Mechanisms Desirable? *ACS Cent. Sci.* **2020**, 6 (9), 1488–1496. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.0c00567>.
- (7) Winne, J. M.; Leibler, L.; Prez, F. E. D. Dynamic Covalent Chemistry in Polymer Networks: A Mechanistic Perspective. *Polym. Chem.* **2019**, 10 (45), 6091–6108. <https://doi.org/10.1039/C9PY01260E>.
- (8) Scott, T. F.; Schneider, A. D.; Cook, W. D.; Bowman, C. N. Photoinduced Plasticity in Cross-Linked Polymers. *Science* **2005**, 308 (5728), 1615–1617. <https://doi.org/10.1126/science.1110505>.
- (9) Nicolaÿ, R.; Kamada, J.; Van Wassen, A.; Matyjaszewski, K. Responsive Gels Based on a Dynamic Covalent Trithiocarbonate Cross-Linker. *Macromolecules* **2010**, 43 (9), 4355–4361. <https://doi.org/10.1021/ma100378r>.
- (10) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-Like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **2011**, 334 (6058), 965–968. <https://doi.org/10.1126/science.1212648>.
- (11) Denissen, W.; Rivero, G.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Vinylogous Urethane Vitrimers. *Adv. Funct. Mater.* **2015**, 25 (16), 2451–2457. <https://doi.org/10.1002/adfm.201404553>.
- (12) Taplan, C.; Guerre, M.; Winne, J. M.; Prez, F. E. D. Fast Processing of Highly Crosslinked, Low-Viscosity Vitrimers. *Mater. Horiz.* **2020**, 7 (1), 104–110. <https://doi.org/10.1039/C9MH01062A>.
- (13) Röttger, M.; Domenech, T.; Weegen, R. van der; Breuillac, A.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L. High-Performance Vitrimers from Commodity Thermoplastics through Dioxaborolane Metathesis. *Science* **2017**, 356 (6333), 62–65. <https://doi.org/10.1126/science.aah5281>.
- (14) Breuillac, A.; Kassalias, A.; Nicolaÿ, R. Polybutadiene Vitrimers Based on Dioxaborolane Chemistry and Dual Networks with Static and Dynamic Cross-Links. *Macromolecules* **2019**, 52 (18), 7102–7113. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b01288>.
- (15) Breuillac, A.; Caffy, F.; Vialon, T.; Nicolaÿ, R. Functionalization of Polyisoprene and Polystyrene via Reactive Processing Using Azidoformate Grafting Agents, and Its Application to the Synthesis

- of Dioxaborolane-Based Polyisoprene Vitrimers. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (40), 6479–6491. <https://doi.org/10.1039/D0PY00164C>.
- (16) Maaz, M.; Riba-Bremerch, A.; Guibert, C.; Van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Synthesis of Polyethylene Vitrimers in a Single Step: Consequences of Graft Structure, Reactive Extrusion Conditions, and Processing Aids. *Macromolecules* **2021**, *54* (5), 2213–2225. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.0c02649>.
- (17) Fortman, D. J.; Snyder, R. L.; Sheppard, D. T.; Dichtel, W. R. Rapidly Reprocessable Cross-Linked Polyhydroxyurethanes Based on Disulfide Exchange. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7* (10), 1226–1231. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.8b00667>.
- (18) Azcune, I.; Odriozola, I. Aromatic Disulfide Crosslinks in Polymer Systems: Self-Healing, Reprocessability, Recyclability and More. *Eur. Polym. J.* **2016**, *84*, 147–160. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.09.023>.
- (19) Zheng, P.; McCarthy, T. J. A Surprise from 1954: Siloxane Equilibration Is a Simple, Robust, and Obvious Polymer Self-Healing Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (4), 2024–2027. <https://doi.org/10.1021/ja2113257>.
- (20) Nishimura, Y.; Chung, J.; Muradyan, H.; Guan, Z. Silyl Ether as a Robust and Thermally Stable Dynamic Covalent Motif for Malleable Polymer Design. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139* (42), 14881–14884. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b08826>.
- (21) Capelot, M.; Unterlass, M. M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Catalytic Control of the Vitrimer Glass Transition. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (7), 789–792. <https://doi.org/10.1021/mz300239f>.
- (22) Elizalde, F.; Aguirresarobe, R. H.; Gonzalez, A.; Sardon, H. Dynamic Polyurethane Thermosets: Tuning Associative/Dissociative Behavior by Catalyst Selection. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (33), 5386–5396. <https://doi.org/10.1039/D0PY00842G>.
- (23) Zhang, H.; Majumdar, S.; van Benthem, R. A. T. M.; Sijbesma, R. P.; Heuts, J. P. A. Intramolecularly Catalyzed Dynamic Polyester Networks Using Neighboring Carboxylic and Sulfonic Acid Groups. *ACS Macro Lett.* **2020**, *9* (2), 272–277. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.9b01023>.
- (24) Rekondo, A.; Martin, R.; Luzuriaga, A. R. de; Cabañero, G.; Grande, H. J.; Odriozola, I. Catalyst-Free Room-Temperature Self-Healing Elastomers Based on Aromatic Disulfide Metathesis. *Mater. Horiz.* **2014**, *1* (2), 237–240. <https://doi.org/10.1039/C3MH00061C>.
- (25) Berne, D.; Cuminet, F.; Lemouzy, S.; Joly-Duhamel, C.; Poli, R.; Caillol, S.; Leclerc, E.; Ladmiral, V. Catalyst-Free Epoxy Vitrimers Based on Transesterification Internally Activated by an  $\alpha$ -CF<sub>3</sub> Group. *Macromolecules* **2022**, *55* (5), 1669–1679. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c02538>.
- (26) El-Zaatari, B. M.; Ishibashi, J. S. A.; Kalow, J. A. Cross-Linker Control of Vitrimer Flow. *Polym. Chem.* **2020**, *11* (33), 5339–5345. <https://doi.org/10.1039/D0PY00233J>.
- (27) Van Herck, N.; Maes, D.; Unal, K.; Guerre, M.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Covalent Adaptable Networks with Tunable Exchange Rates Based on Reversible Thiol–Yne Cross-Linking. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2020**, *59* (9), 3609–3617. <https://doi.org/10.1002/anie.201912902>.
- (28) Senier, A. XXX.—Contributions to the History of Cyanuric Chloride and Cyanuric Acid. *J. Chem. Soc. Trans.* **1886**, *49* (0), 311–313. <https://doi.org/10.1039/CT8864900311>.
- (29) Kandelbauer, A. Chapter 11 - Cyanate Ester Resins. In *Handbook of Thermoset Plastics (Fourth Edition)*; Dodiuk, H., Ed.; Plastics Design Library; William Andrew Publishing: Boston, 2022; pp 587–617. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-821632-3.00004-X>.
- (30) Blotny, G. Recent Applications of 2,4,6-Trichloro-1,3,5-Triazine and Its Derivatives in Organic Synthesis. *Tetrahedron* **2006**, *62* (41), 9507–9522. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2006.07.039>.

- (31) Renfrew, A. H. M.; Taylor, J. A.; Whitmore, J. M. J.; Williams, A. Nucleophilic Aromatic Substitution in Heterocycles: Alcoholysis and Hydrolysis of 2-Anilino-4,6-Dichloro-1,3,5-Triazines. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1994**, No. 12, 2389–2393. <https://doi.org/10.1039/P29940002389>.
- (32) Hunter, A.; Renfrew, M.; Rettura, D.; Taylor, J. A.; Whitmore, J. M. J.; Williams, A. Stepwise versus Concerted Mechanisms at Trigonal Carbon: Transfer of the 1,3,5-Triazinyl Group between Aryl Oxide Ions in Aqueous Solution. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (20), 5484–5491. <https://doi.org/10.1021/ja00125a008>.
- (33) Lei, Z.; Chen, H.; Luo, C.; Rong, Y.; Hu, Y.; Jin, Y.; Long, R.; Yu, K.; Zhang, W. Recyclable and Malleable Thermosets Enabled by Activating Dormant Dynamic Linkages. *Nat. Chem.* **2022**, 1–6. <https://doi.org/10.1038/s41557-022-01046-4>.
- (34) Lei, Z.; Wayment, L. J.; Cahn, J. R.; Chen, H.; Huang, S.; Wang, X.; Jin, Y.; Sharma, S.; Zhang, W. Cyanurate-Linked Covalent Organic Frameworks Enabled by Dynamic Nucleophilic Aromatic Substitution. *J. Am. Chem. Soc.* **2022**. <https://doi.org/10.1021/jacs.2c00778>.
- (35) Humeres, E.; Nunes, R. J.; Machado, V. G.; Gasques, M. D. G.; Machado, C. Ion-Dipole SN2 Reaction in Acetone–Water Mixtures. Electrostatic and Specific Solute–Solvent Interactions. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (4), 1163–1170. <https://doi.org/10.1021/jo0012501>.
- (36) Zhang, M.-J.; Li, H.-X.; Li, H.-Y.; Lang, J.-P. Copper(I) 5-Phenylpyrimidine-2-Thiolate Complexes Showing Unique Optical Properties and High Visible Light-Directed Catalytic Performance. *Dalton Trans.* **2016**, *45* (44), 17759–17769. <https://doi.org/10.1039/C6DT03721F>.
- (37) Terrier, F. *Modern Nucleophilic Aromatic Substitution* | Wiley, Wiley.; 2013.
- (38) Denissen, W.; Driesbeke, M.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Chemical Control of the Viscoelastic Properties of Vinylogous Urethane Vitrimers. *Nat. Commun.* **2017**, *8* (1), 14857. <https://doi.org/10.1038/ncomms14857>.
- (39) Snyder, R. L.; Fortman, D. J.; De Hoe, G. X.; Hillmyer, M. A.; Dichtel, W. R. Reprocessable Acid-Degradable Polycarbonate Vitrimers. *Macromolecules* **2018**, *51* (2), 389–397. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.7b02299>.
- (40) Hendriks, B.; Waelkens, J.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Poly(Thioether) Vitrimers via Transalkylation of Trialkylsulfonium Salts. *ACS Macro Lett.* **2017**, *6* (9), 930–934. <https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.7b00494>.
- (41) Kozak, A.; Czaja, M.; Makowski, M.; Jacewicz, D.; Dąbrowska, A.; Chmurzyński, L. A Potentiometric Study of Acid–Base Properties of the (Phenol + Phenolate) Systems in Acetonitrile and, (Acetonitrile + Cyclohexane) Solvent System. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *35* (1), 77–89. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(02\)00323-3](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(02)00323-3).
- (42) Magoński, J.; Pawlak, Z.; Jasiński, T. Dissociation Constants of Substituted Phenols and Homoconjugation Constants of the Corresponding Phenol–Phenolate Systems in Acetonitrile. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1993**, *89* (1), 119–122. <https://doi.org/10.1039/FT9938900119>.
- (43) Czaja, M.; Kozak, A.; Makowski, M.; Chmurzyński, L. Potentiometric Investigation of Acid Dissociation and Anionic Homoconjugation Equilibria of Substituted Phenols in Dimethyl Sulfoxide. *J. Chem. Thermodyn.* **2003**, *35* (10), 1645–1655. [https://doi.org/10.1016/S0021-9614\(03\)00149-6](https://doi.org/10.1016/S0021-9614(03)00149-6).
- (44) Alvarez-Ibarra, C.; Quiroga-Feijóo, M. L.; Toledano, E. An Analysis of Substituent Effects on <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR Parameters of Substituted Furans. Linear Free Energy Relationships and PM3 Semiempirical Calculations. *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1998**, No. 3, 679–690. <https://doi.org/10.1039/A706779H>.

- (45) Neuvonen, H.; Neuvonen, K.; Koch, A.; Kleinpeter, E.; Pasanen, P. Electron-Withdrawing Substituents Decrease the Electrophilicity of the Carbonyl Carbon. An Investigation with the Aid of <sup>13</sup>C NMR Chemical Shifts,  $\nu(\text{CO})$  Frequency Values, Charge Densities, and Isodesmic Reactions To Interpret Substituent Effects on Reactivity. *J. Org. Chem.* **2002**, *67* (20), 6995–7003. <https://doi.org/10.1021/jo020121c>.
- (46) Neuvonen, K.; Fülöp, F.; Neuvonen, H.; Koch, A.; Kleinpeter, E.; Pihlaja, K. Substituent Influences on the Stability of the Ring and Chain Tautomers in 1,3-O,N-Heterocyclic Systems: Characterization by <sup>13</sup>C NMR Chemical Shifts, PM3 Charge Densities, and Isodesmic Reactions. *J. Org. Chem.* **2001**, *66* (12), 4132–4140. <https://doi.org/10.1021/jo001114w>.
- (47) Rasala, D.; Gawinecki, R. <sup>13</sup>C NMR Study of the Substituent Effects in Ortho-Substituted Nitrobenzenes. *Magn. Reson. Chem.* **1992**, *30* (8), 740–745. <https://doi.org/10.1002/mrc.1260300809>.
- (48) Patel, D.; Kumari, P.; Patel, N. Synthesis of 3-{4-[4-Dimethylamino-6-(4-Methyl-2-Oxo-2H-Chromen-7-Yloxy)-[1,3,5]Triazin-2-Ylamino]-Phenyl}-2-Phenyl-5-(4-Pyridin-2-Yl-Piperazin-1-Ylmethyl)-Thiazolidin-4-One and Their Biological Evaluation. *Med. Chem. Res.* **2012**, *21* (10), 2926–2944. <https://doi.org/10.1007/s00044-011-9822-y>.
- (49) Vialon, T. *Extrusion réactive de matériaux polymères : application au recyclage de mélanges de polyoléfines*. <http://www.theses.fr>. <http://www.theses.fr/s260846> (accessed 2024-01-23).
- (50) Birkett, H. E.; Harris, R. K.; Hodgkinson, P.; Carr, K.; Charlton, M. H.; Cherryman, J. C.; Chippendale, A. M.; Glover, R. P. NMR Studies of Exchange between Triazine Rotamers†. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38* (7), 504–511. [https://doi.org/10.1002/1097-458X\(200007\)38:7<504::AID-MRC710>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1097-458X(200007)38:7<504::AID-MRC710>3.0.CO;2-7).

## 3.6 Supplementary information

### 3.6.1 NMR spectra of the sodium phenoxide salt

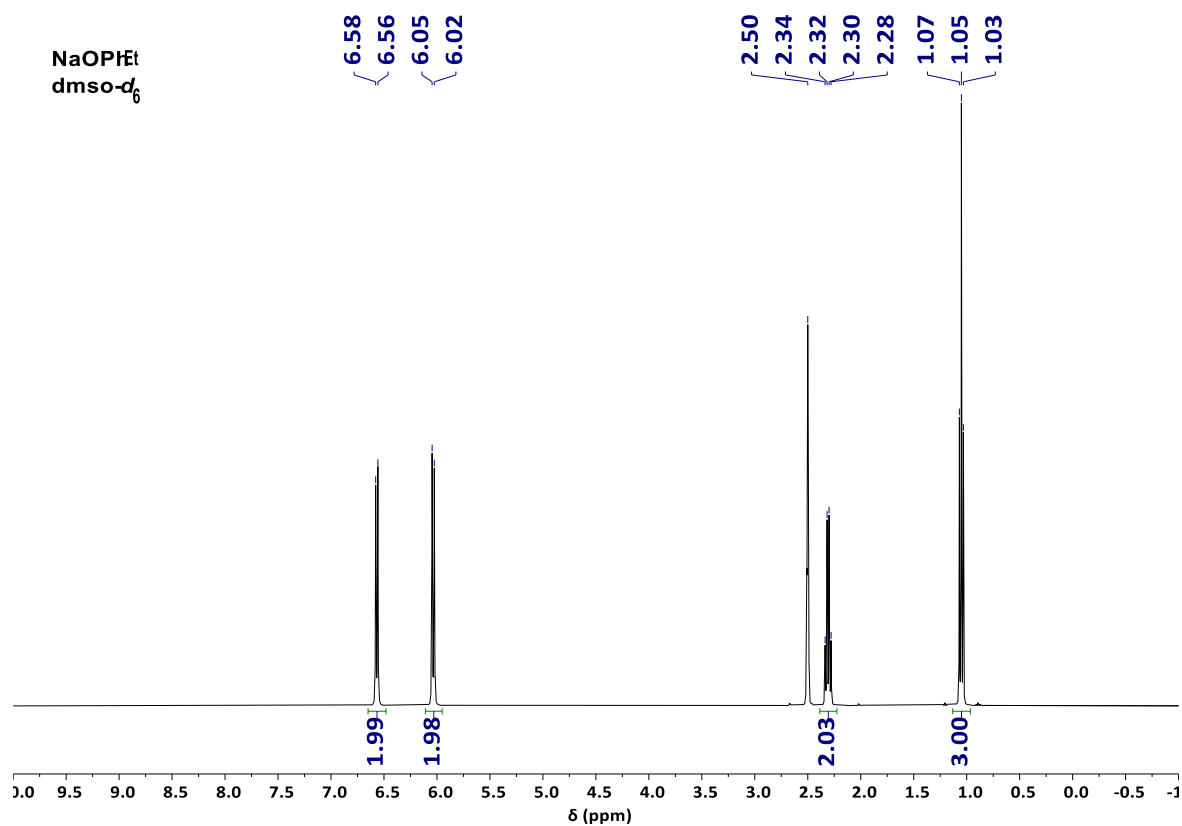


**Figure 3.13.**  $^1\text{H}$  NMR spectrum of the sodium ethylphenoxide salt **NaOPh<sup>Et</sup>** (DMSO-*d*<sub>6</sub>, 24 °C, 400 MHz)

### 3.6.2 NMR spectra of the kinetics of exchange in DMSO- $d_6$

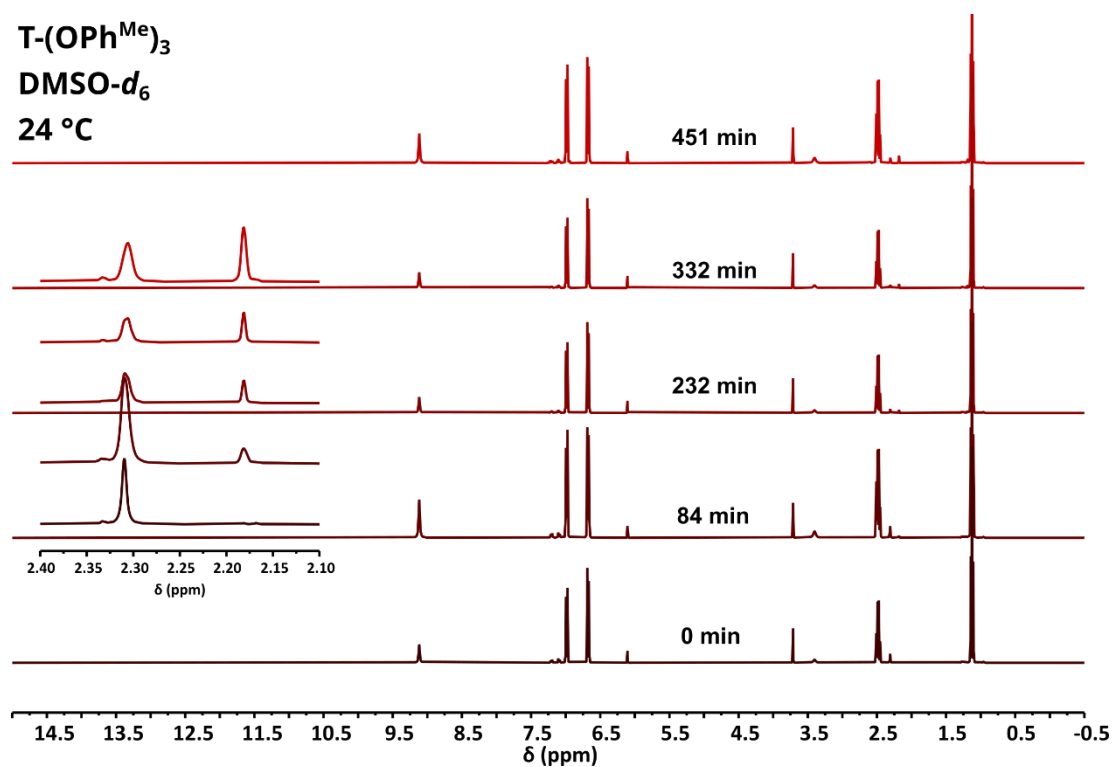


**Figure 3.14.** NMR spectra of the kinetics of exchange between  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$ ,  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{T-(OPh}^{\text{Me}})_3$  in  $\text{DMSO-}d_6$  at 24 °C.

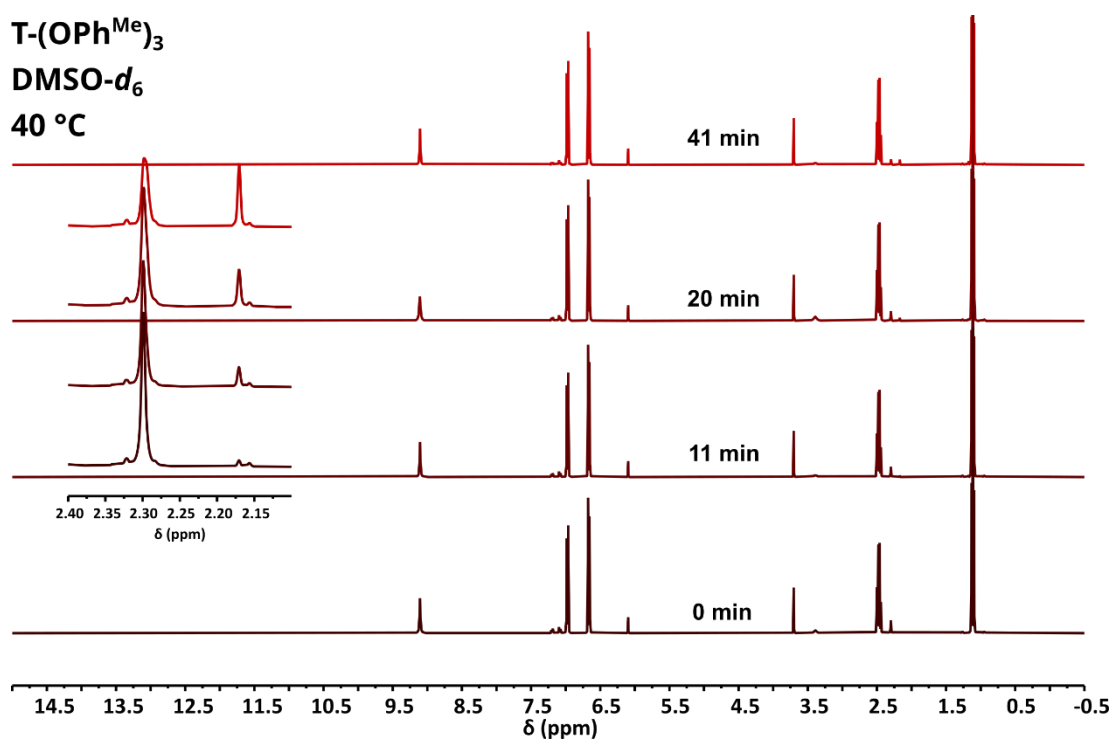


**Figure 3.15.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 40 °C.

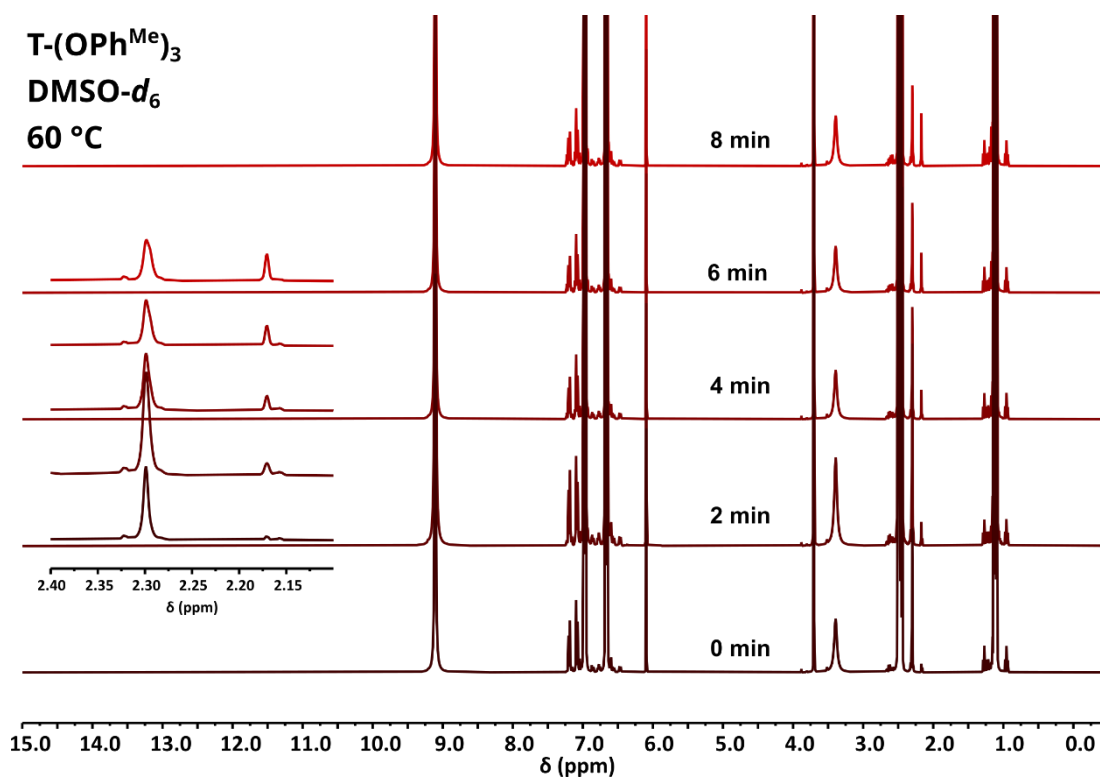


**Figure 3.16.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 60 °C.

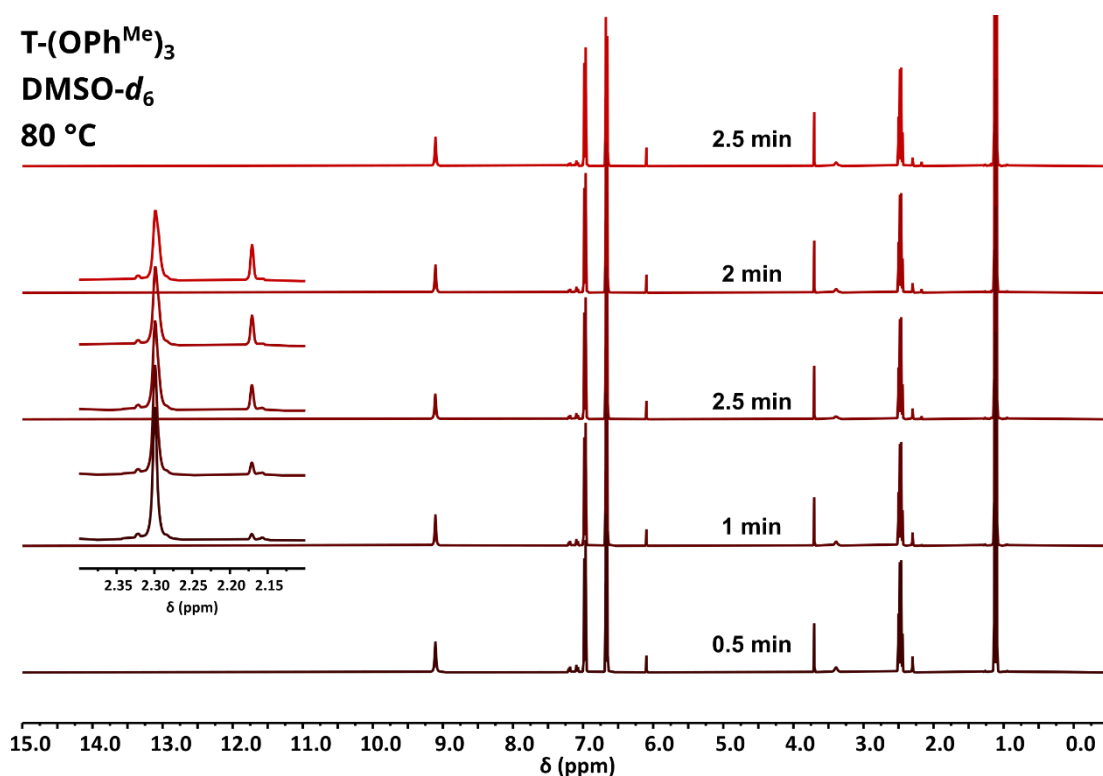


**Figure 3.17.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 80 °C.

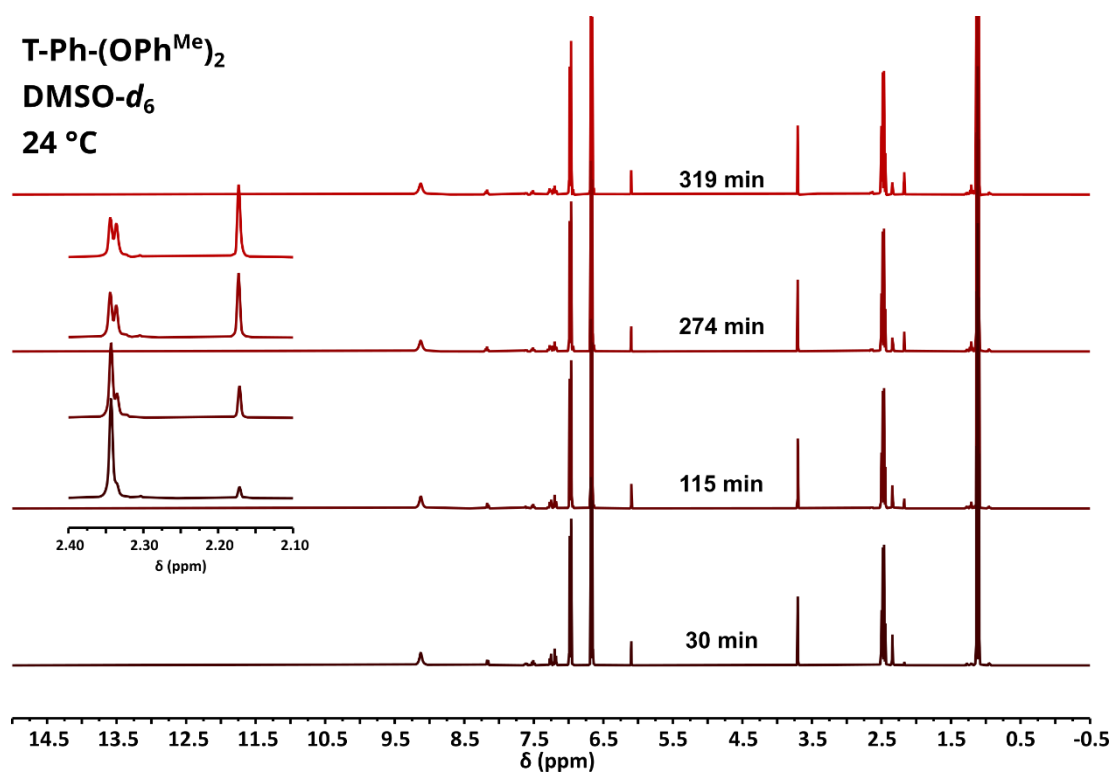


**Figure 3.18.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 24 °C.

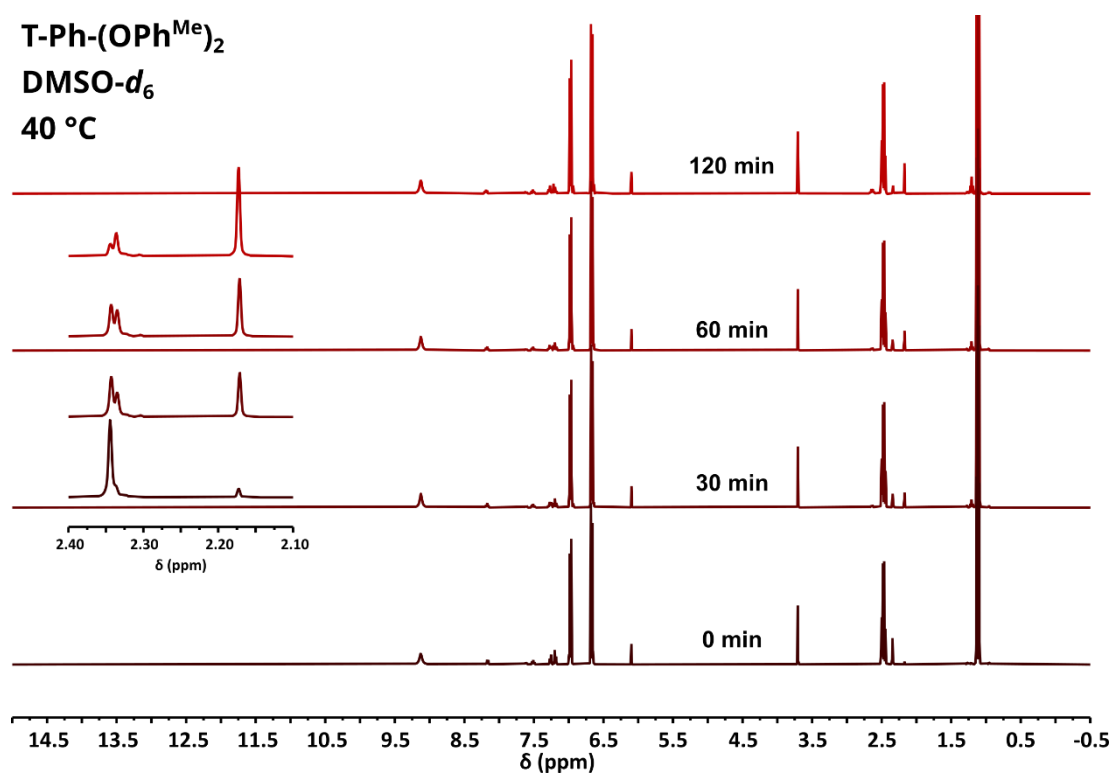


**Figure 3.19.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 40 °C.

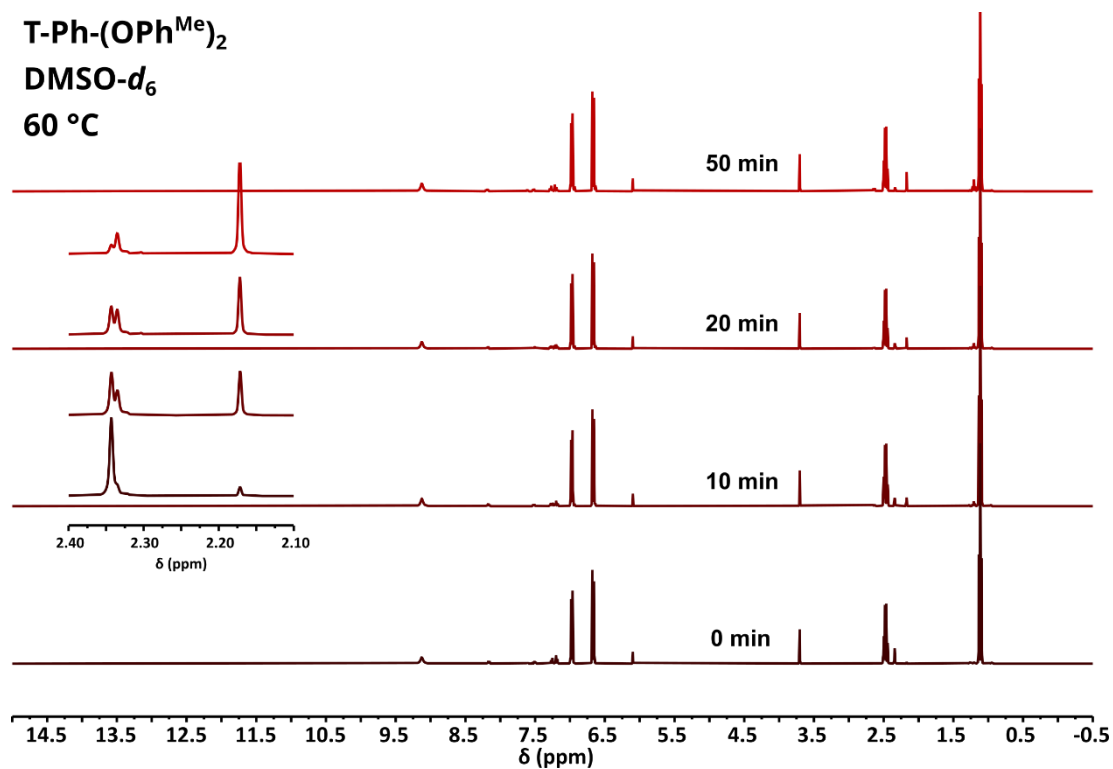


**Figure 3.20.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 60 °C.

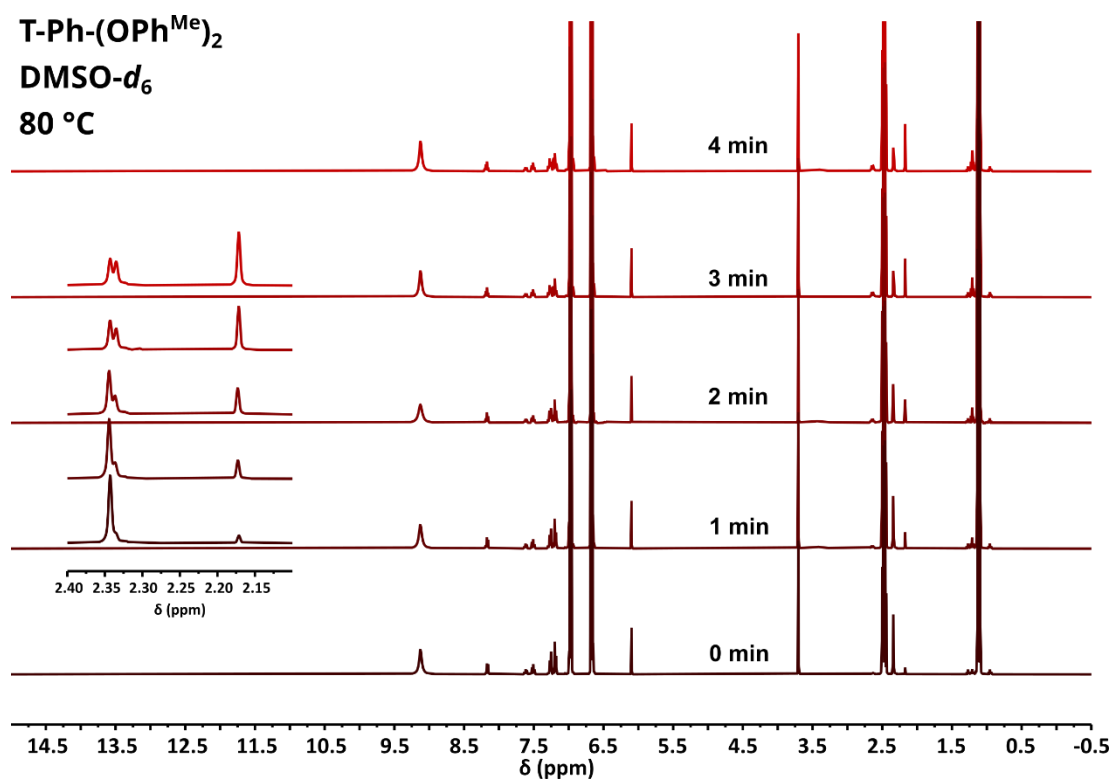


**Figure 3.21.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 80 °C.

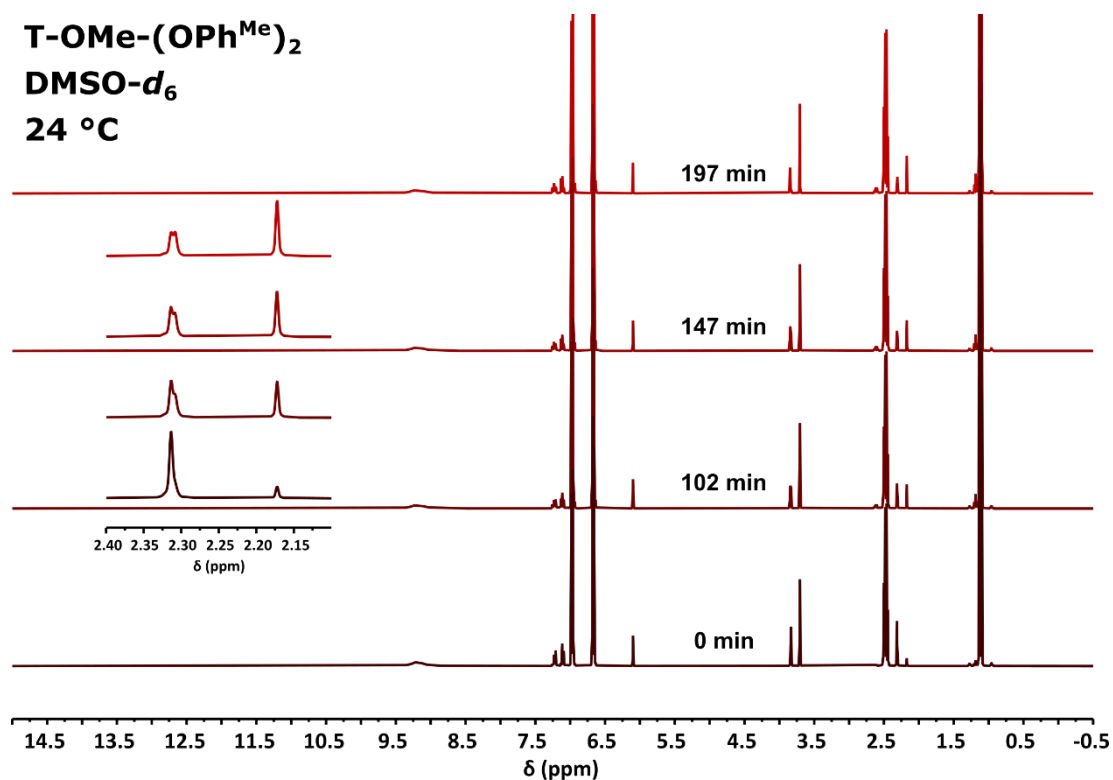


**Figure 3.22.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 24 °C.

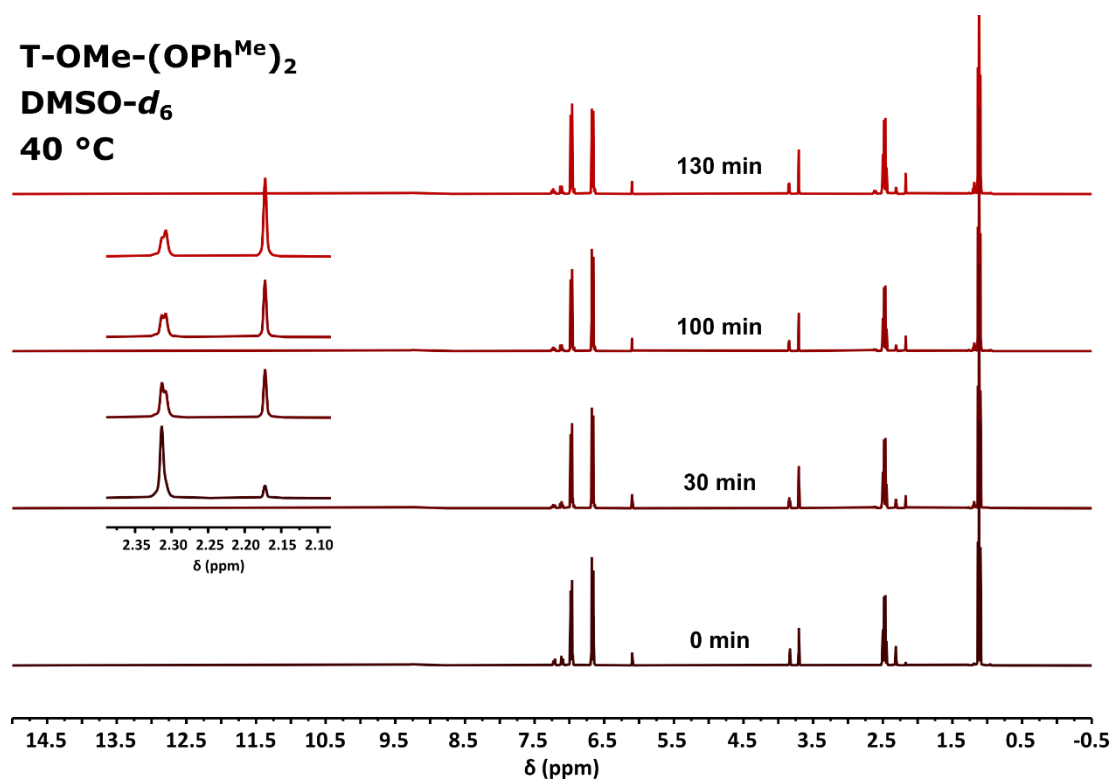


**Figure 3.23.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 40 °C.

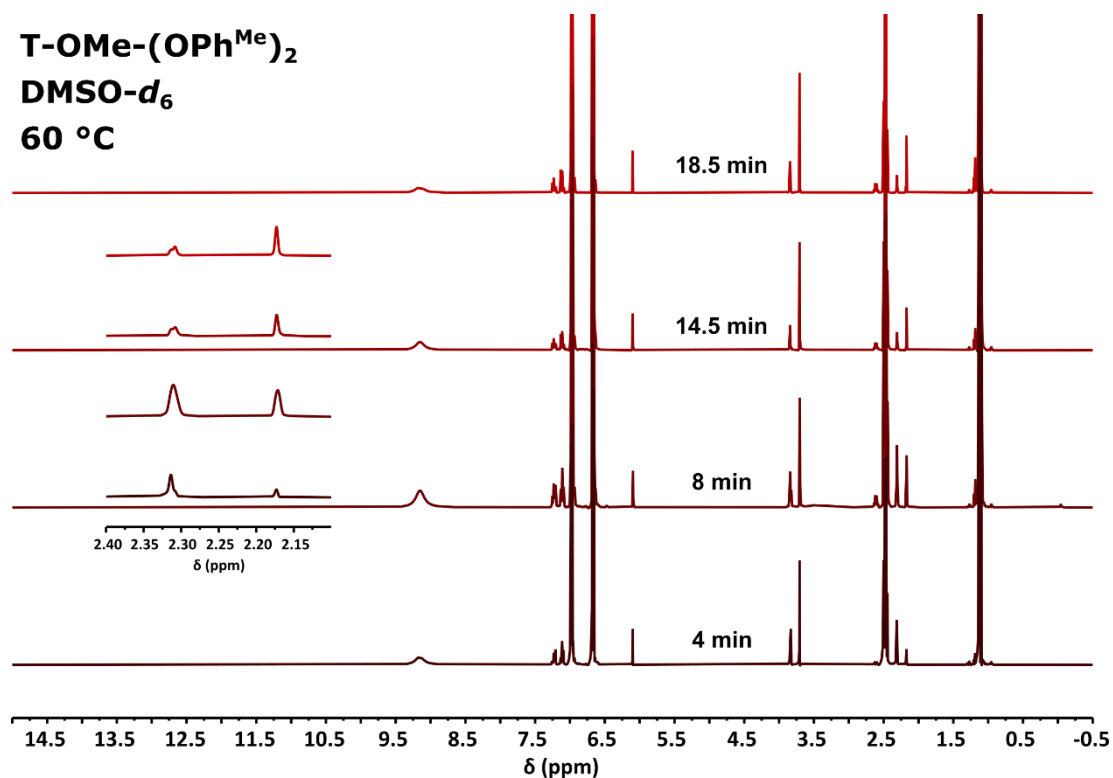


**Figure 3.24.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 60 °C.

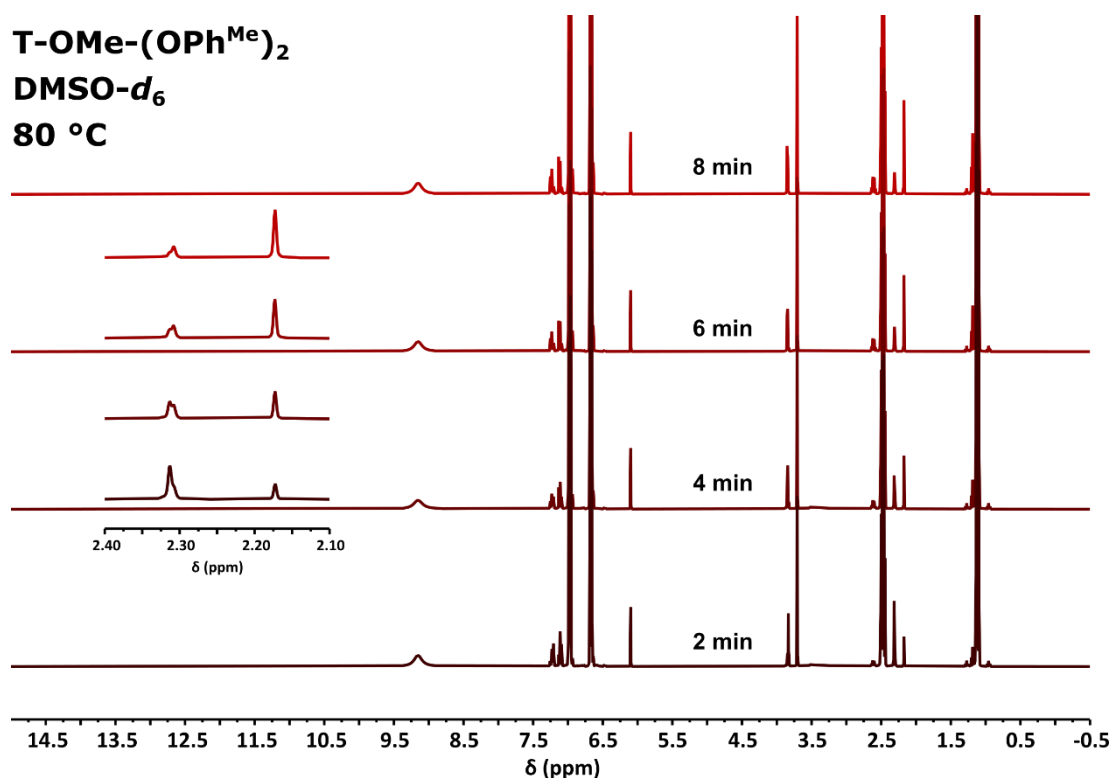


Figure 3.25. NMR spectra of the kinetics of exchange between HOPh<sup>Et</sup>, NaOPh<sup>Et</sup> and T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 80 °C.

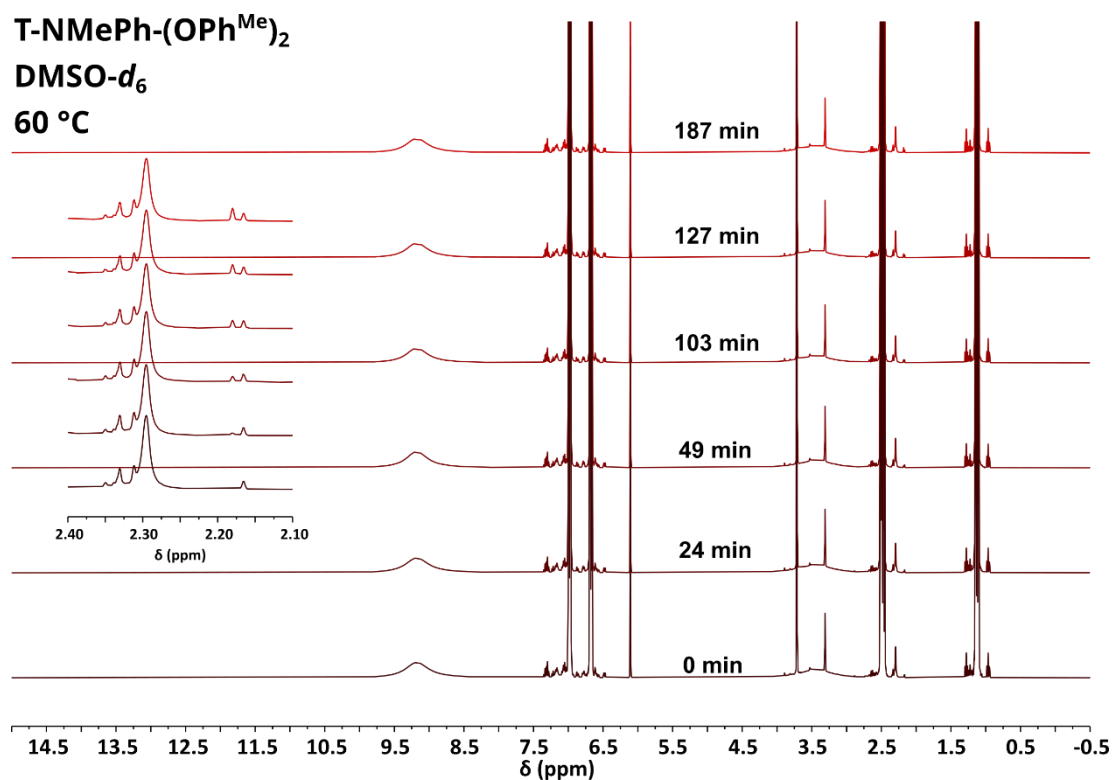


Figure 3.26. NMR spectra of the kinetics of exchange between HOPh<sup>Et</sup>, NaOPh<sup>Et</sup> and T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 60 °C.

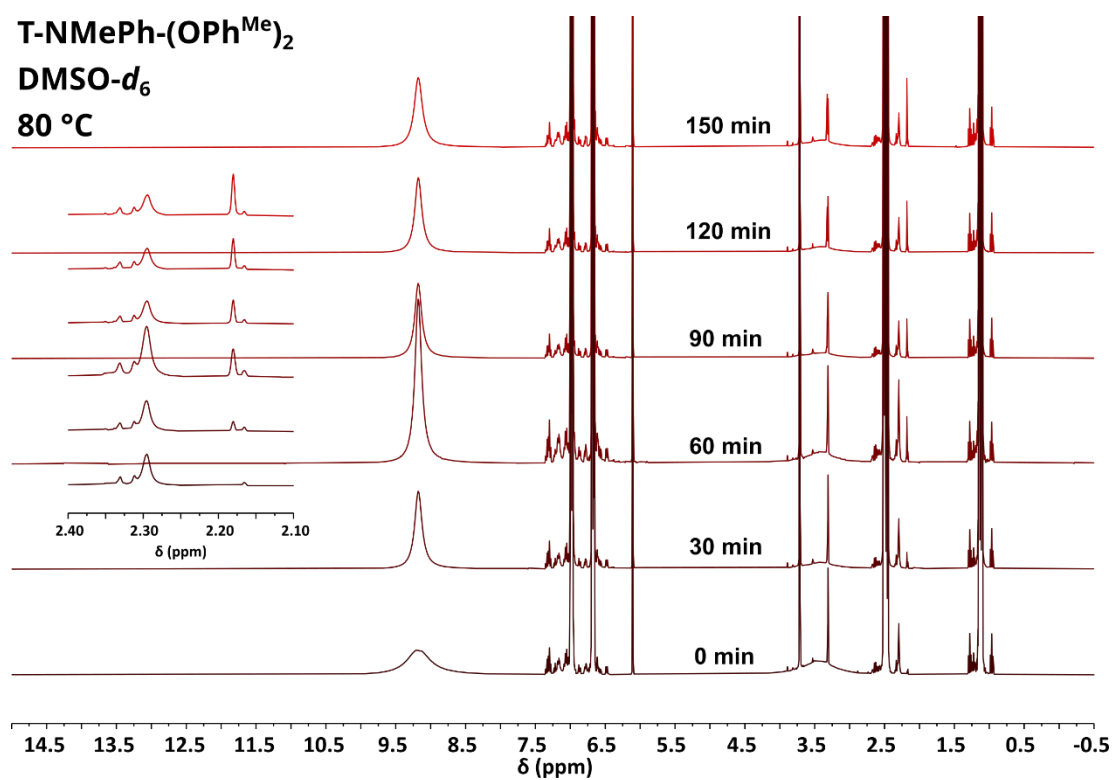


**Figure 3.27.** NMR spectra of the kinetics of exchange between  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$ ,  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{T-NMePh}-(\text{OPh}^{\text{Me}})_2$  in  $\text{DMSO-}d_6$  at 80 °C.

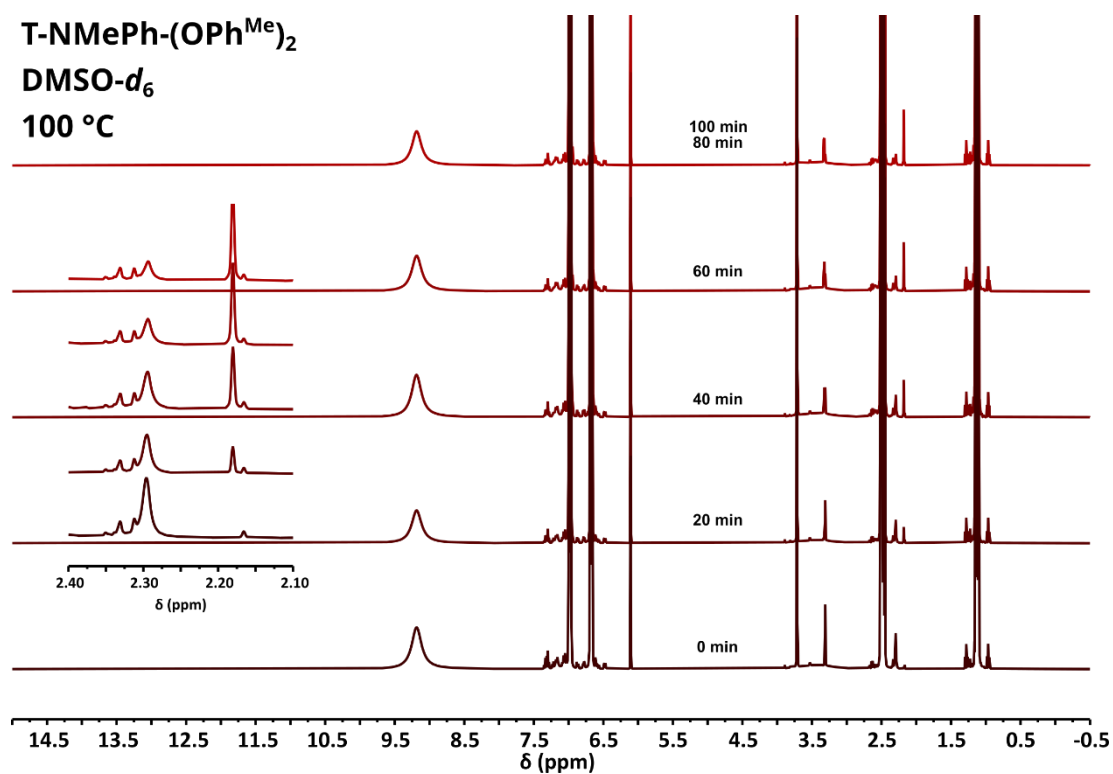


**Figure 3.28.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 100 °C.

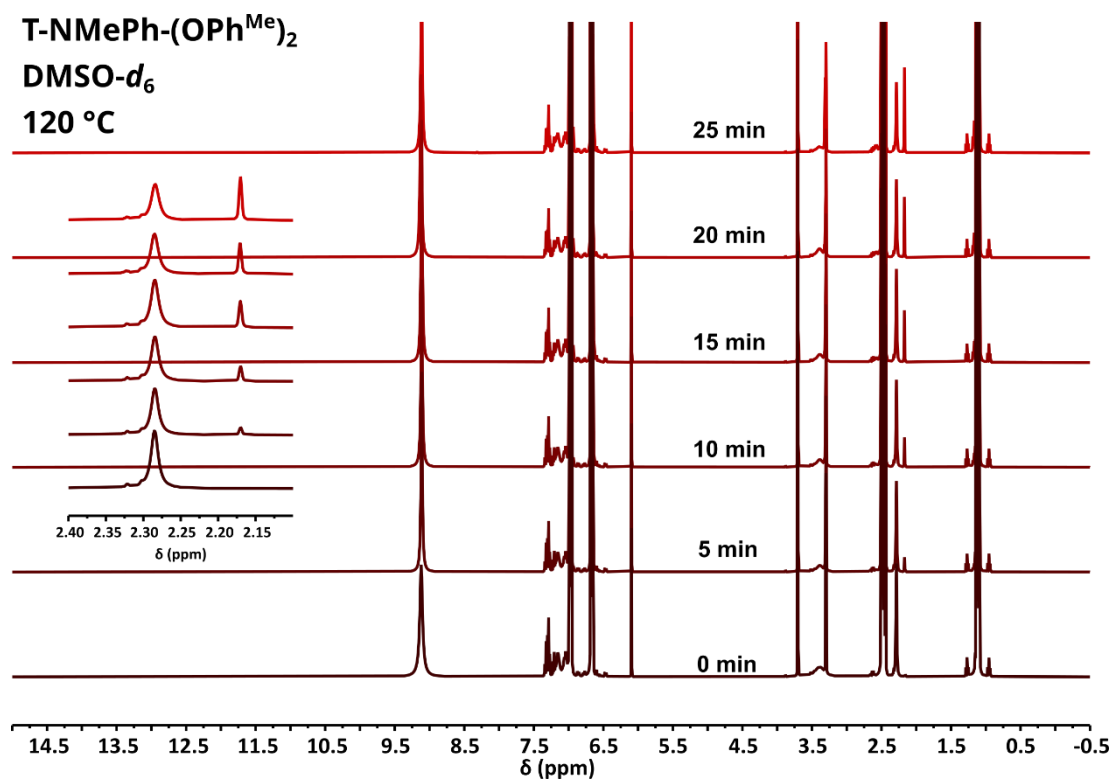


**Figure 3.29.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 120 °C.

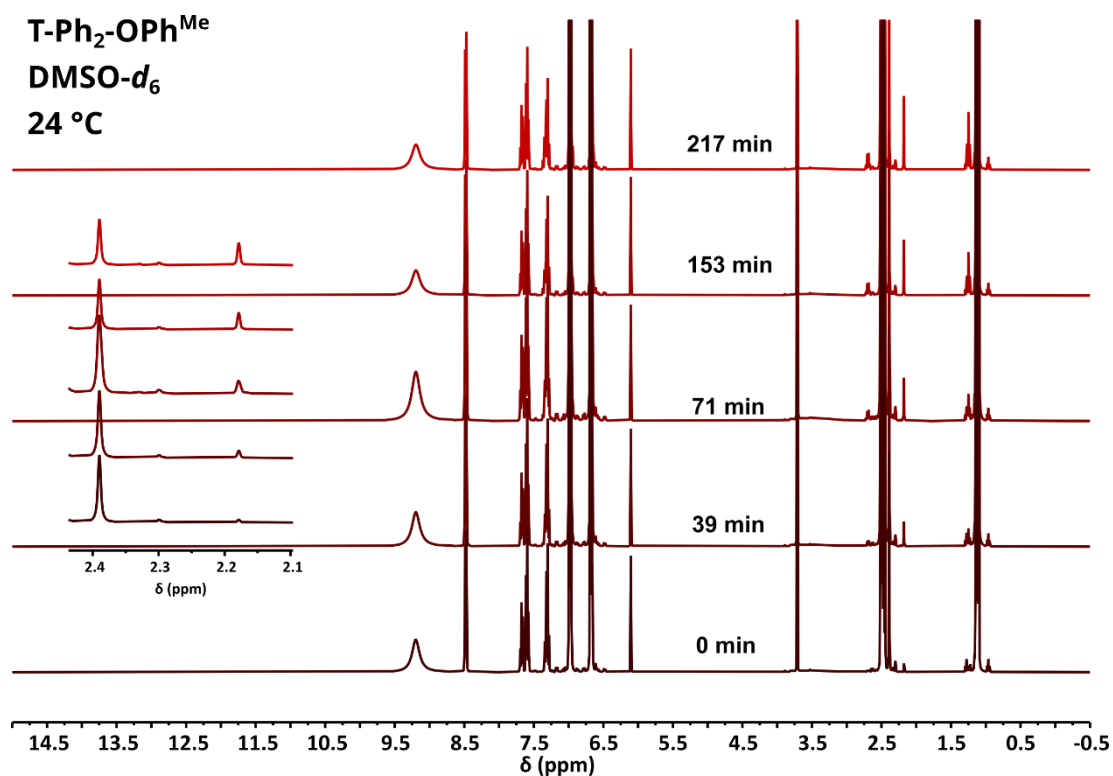


**Figure 3.30.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 24 °C.

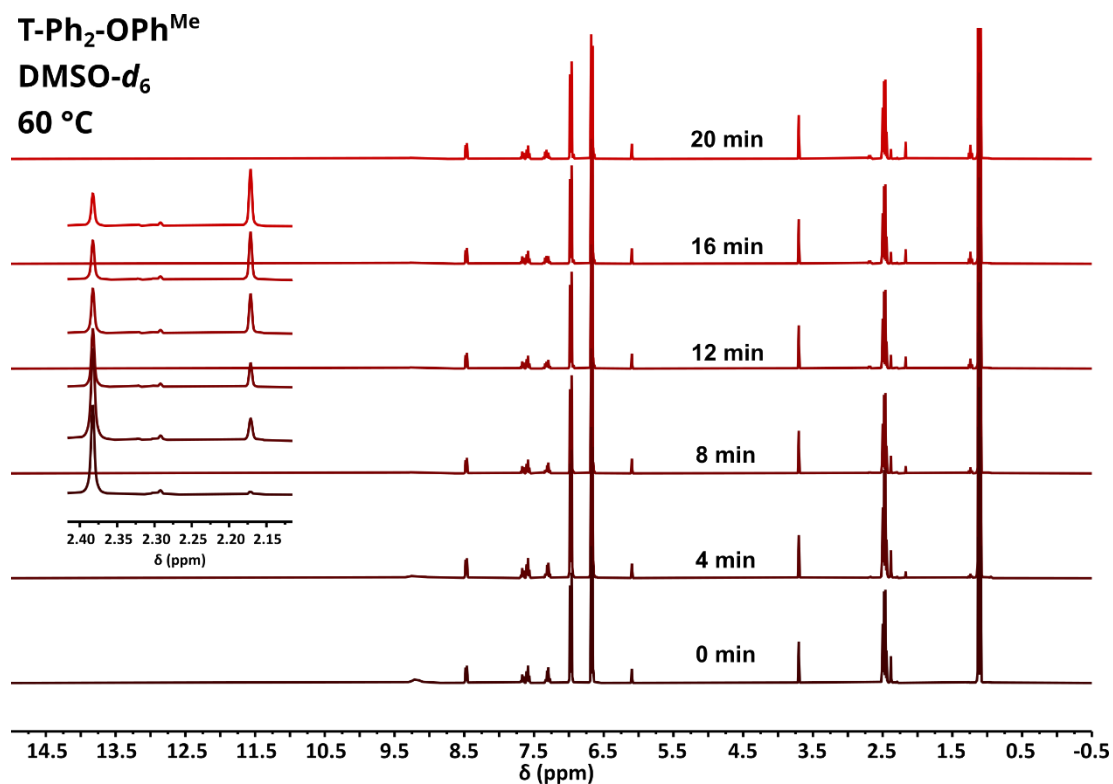


**Figure 3.31.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 60 °C.

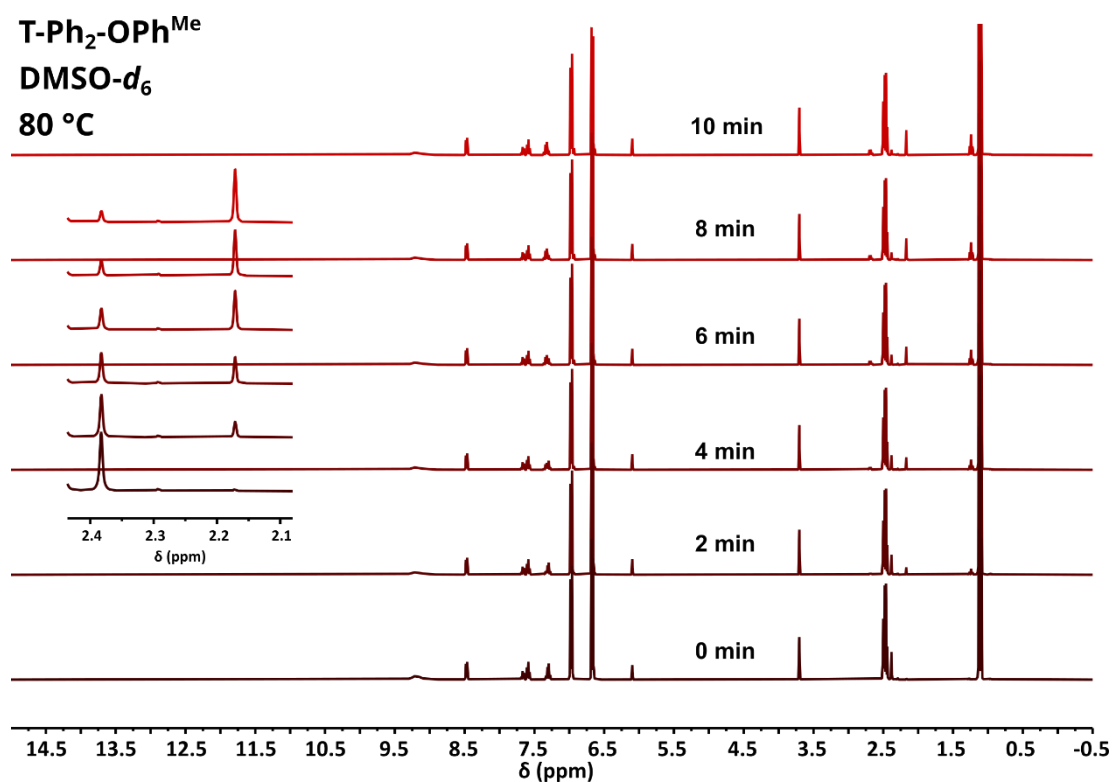


**Figure 3.32.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 80 °C.

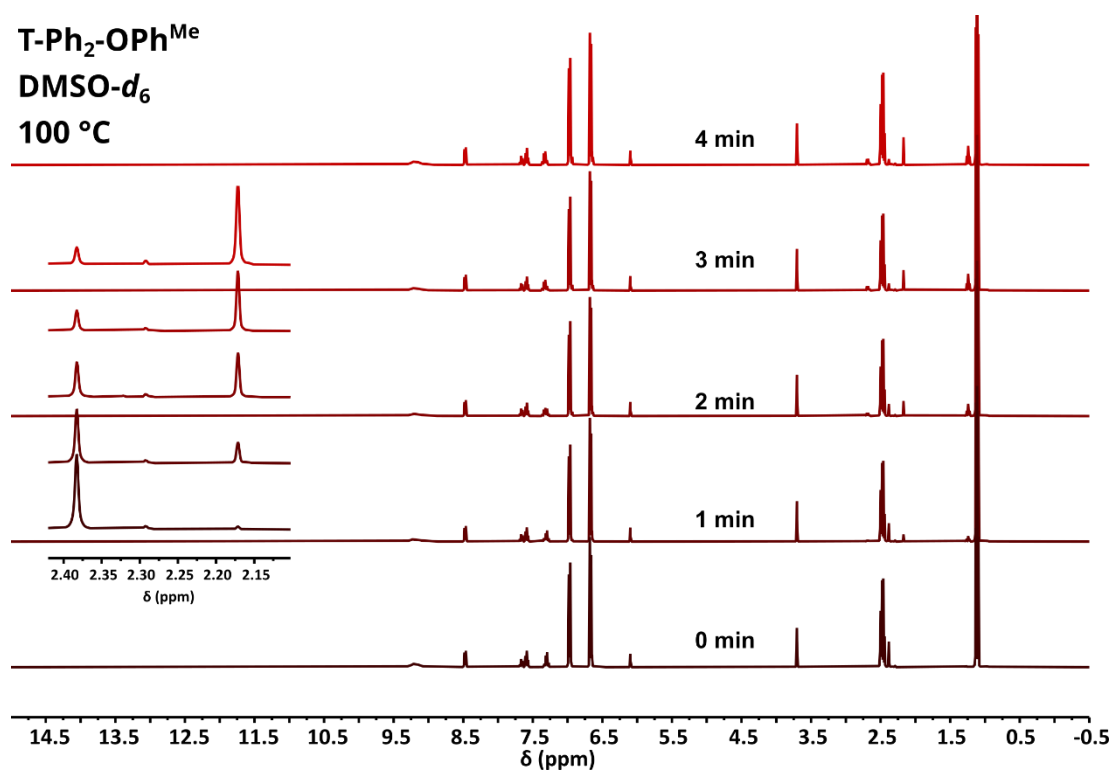


**Figure 3.33.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 100 °C.

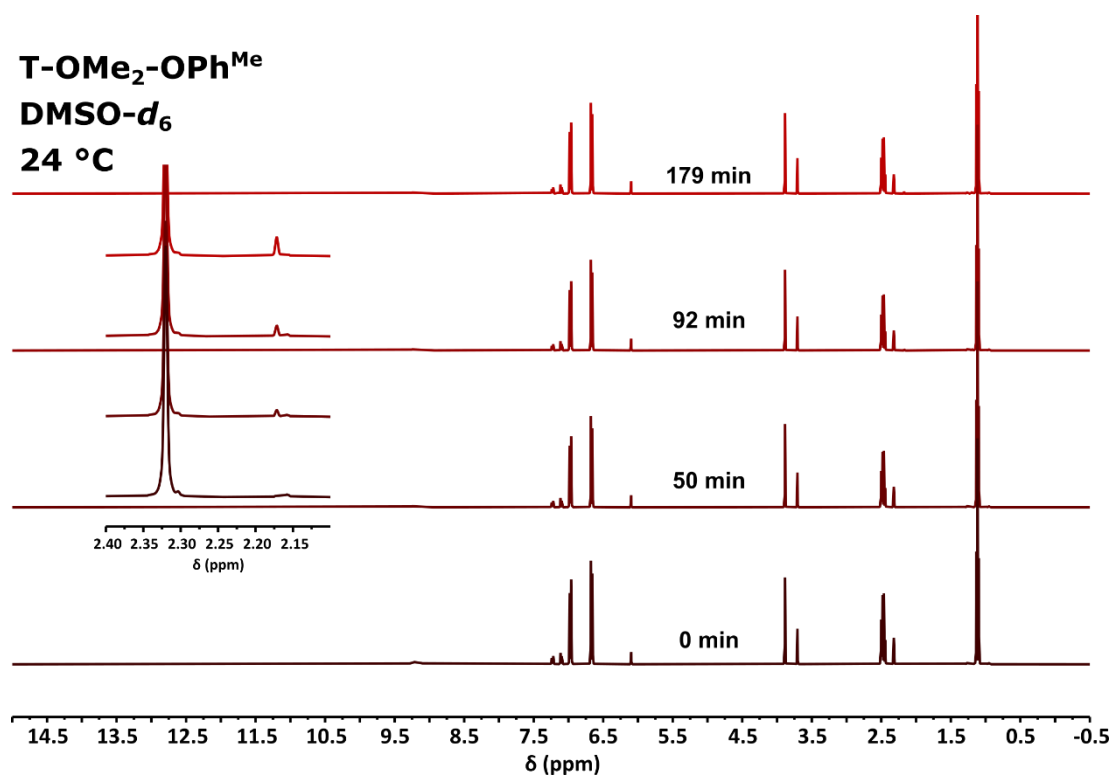


**Figure 3.34.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 24 °C.

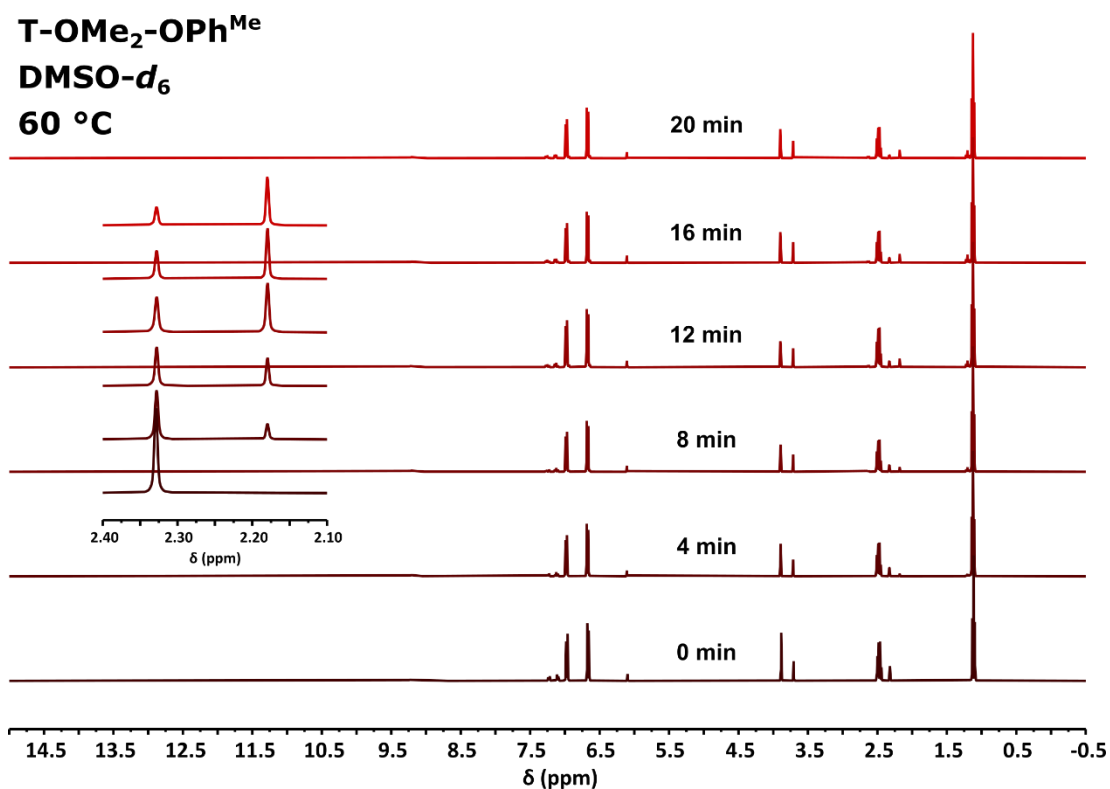


**Figure 3.35.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 60 °C.

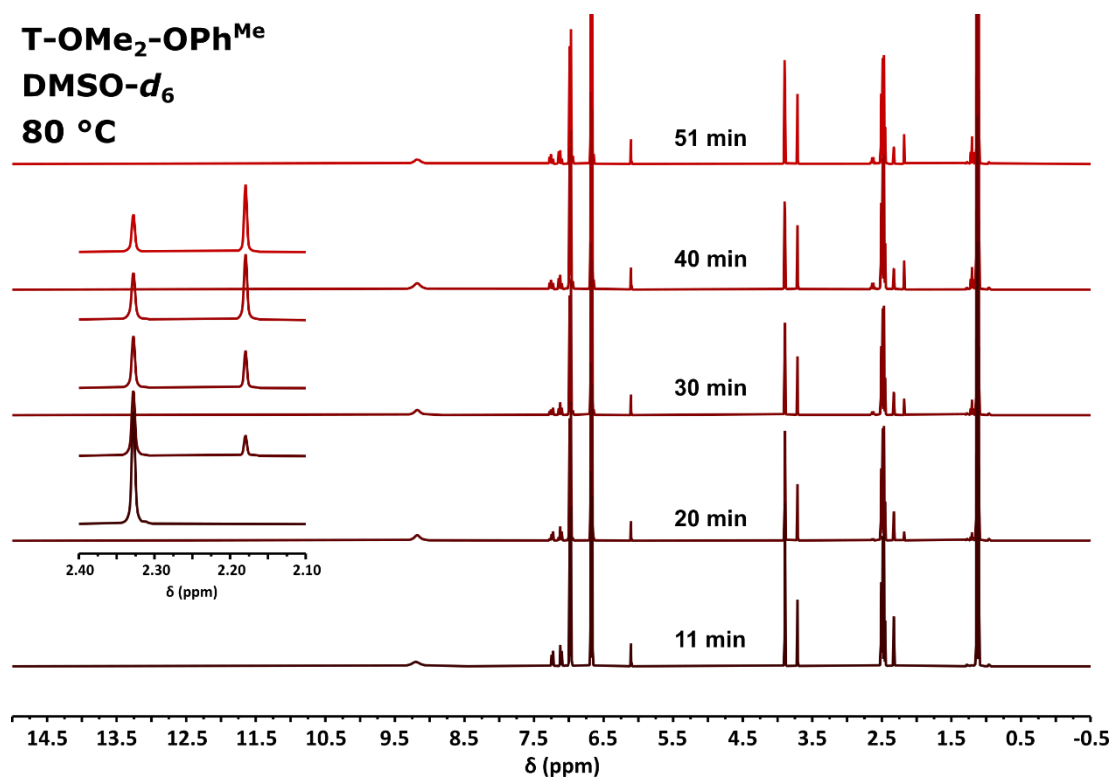


**Figure 3.36.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 80 °C.

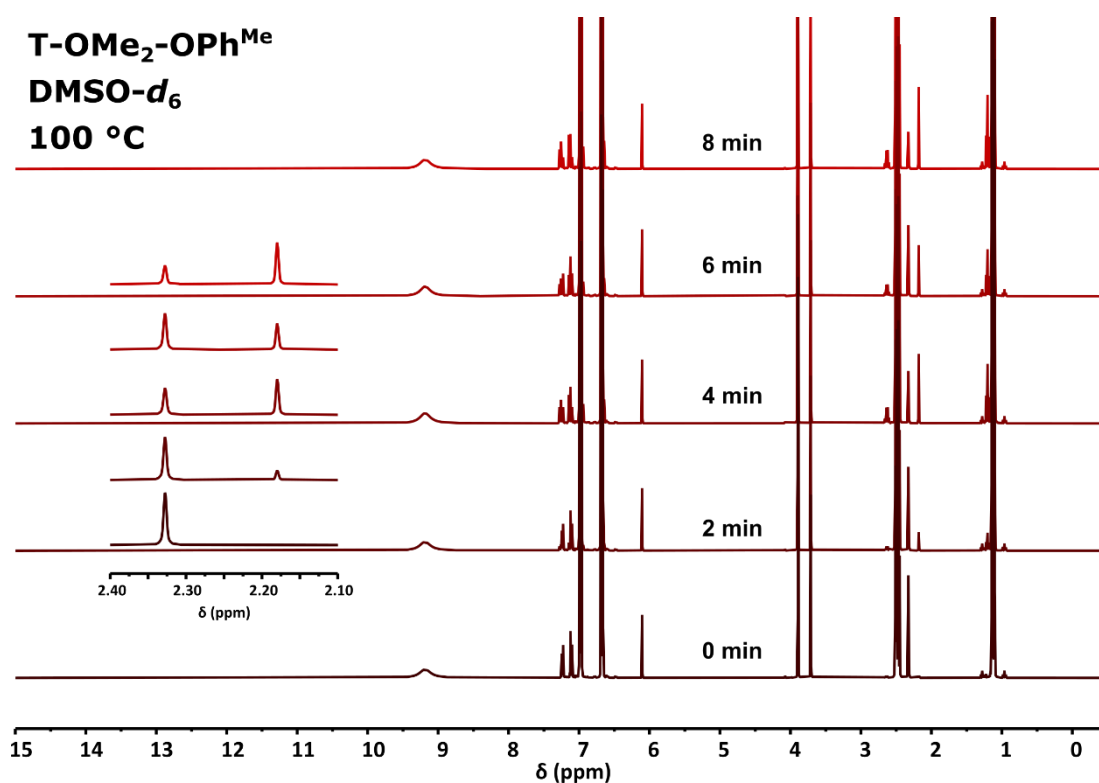


**Figure 3.37.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in DMSO-*d*<sub>6</sub> at 100 °C.

### 3.6.3 Kinetics of exchange in DMSO-*d*<sub>6</sub> fitted with a first order reaction

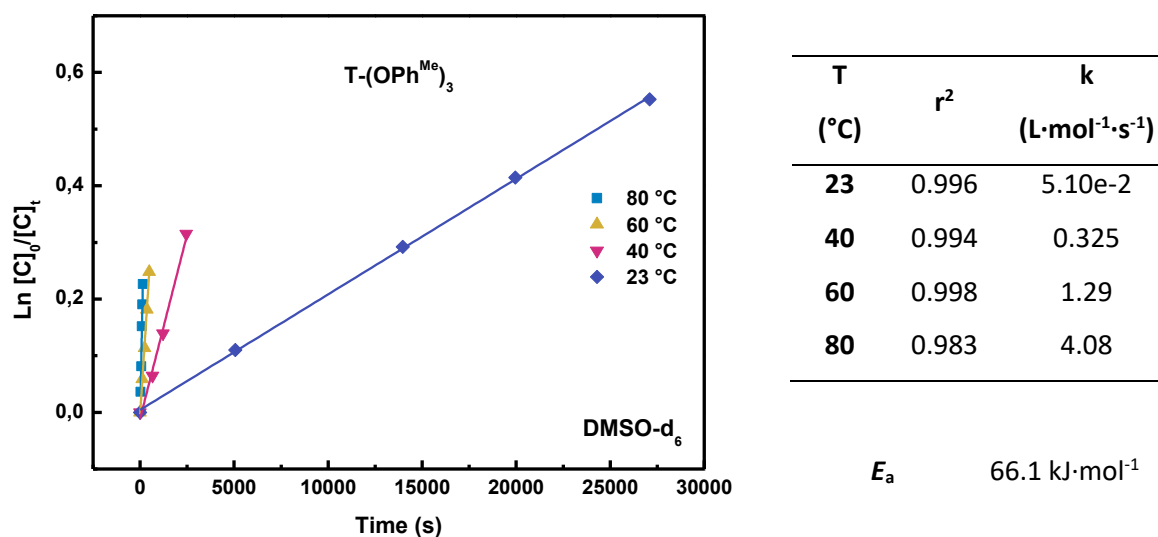
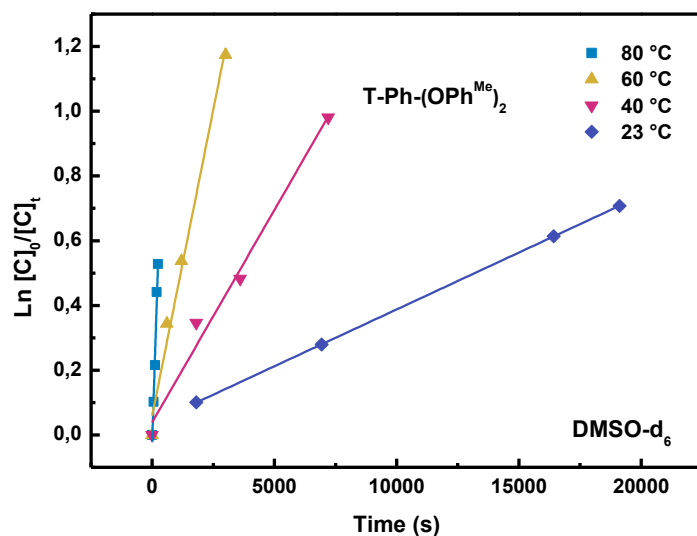


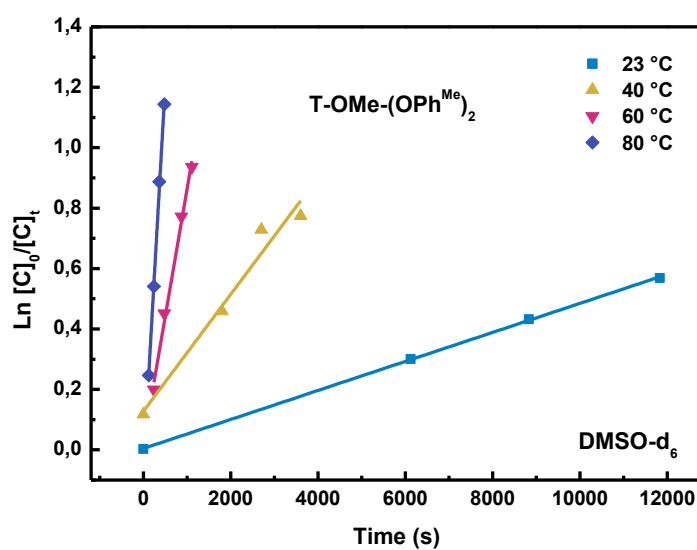
**Figure 3.38.** Kinetics of exchange at four temperatures for **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub>, with [C]<sub>0</sub> and [C]<sub>t</sub> the initial concentration of the starting triazine and the concentration of the starting triazine at time t, respectively (left). Exchange rate constants and correlation coefficients of the linear regressions of the kinetics data of **T-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>3</sub>** (right).



| T<br>(°C) | r <sup>2</sup> | k<br>(L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|-----------|----------------|----------------------------------------------|
| 23        | 0.999          | 3.51e-2                                      |
| 40        | 0.978          | 0.131                                        |
| 60        | 0.984          | 0.378                                        |
| 80        | 0.970          | 2.33                                         |

$$E_a \quad 61.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Figure 3.39.** Kinetics of exchange at four temperatures for **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub>, with [C]<sub>0</sub> and [C]<sub>t</sub> the initial concentration of the starting triazine and the concentration of the starting triazine at time t, respectively (left). Exchange rate constants and correlation coefficients of the linear regressions of the kinetics data of **T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** (right).



| T<br>(°C) | r <sup>2</sup> | k<br>(L·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> ) |
|-----------|----------------|----------------------------------------------|
| 23        | 0.999          | 4.80e-2                                      |
| 40        | 0.951          | 0.193                                        |
| 60        | 0.991          | 0.842                                        |
| 80        | 0.995          | 2.53                                         |

$$E_a \quad 60.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

**Figure 3.40.** Kinetics of exchange at four temperatures for **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in DMSO-*d*<sub>6</sub>, with [C]<sub>0</sub> and [C]<sub>t</sub> the initial concentration of the starting triazine and the concentration of the starting triazine at time t, respectively (left). Exchange rate constants and correlation coefficients of the linear regressions of the kinetics data of **T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** (right).

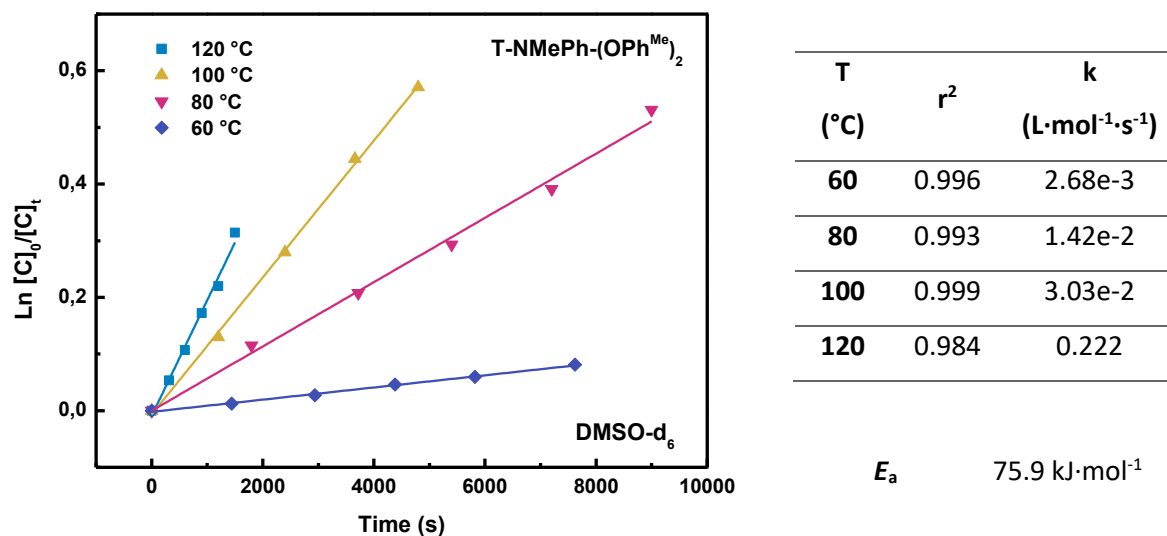


**Figure 3.41.** Kinetics of exchange at four temperatures for **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in **DMSO-d<sub>6</sub>**, with  $[C]_0$  and  $[C]_t$  the initial concentration of the starting triazine and the concentration of the starting triazine at time  $t$ , respectively (left). Exchange rate constants and correlation coefficients of the linear regressions of the kinetics data of **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** (right).

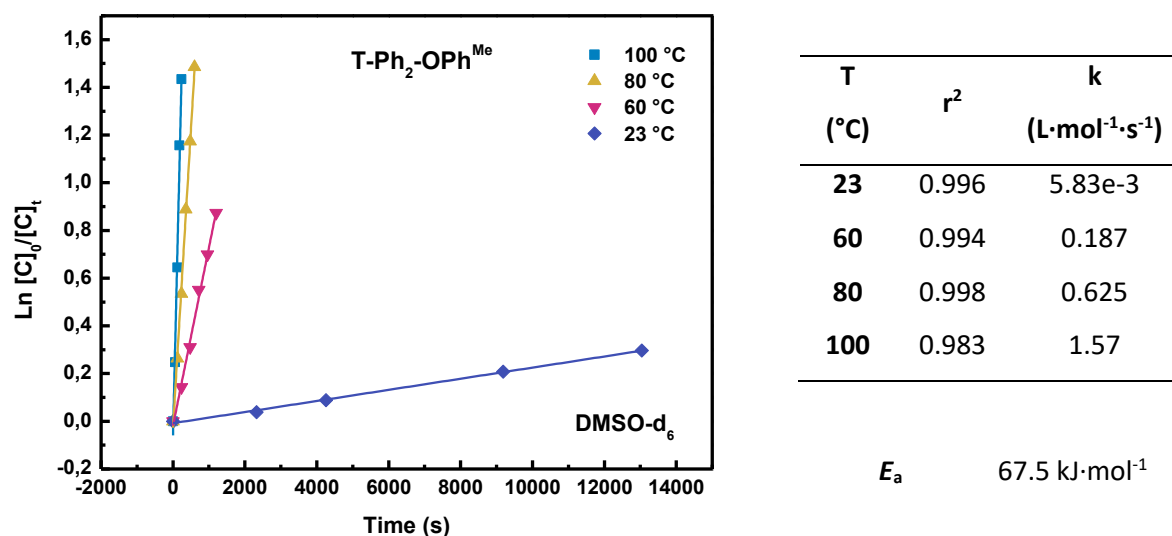


**Figure 3.42.** Kinetics of exchange at four temperatures for **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in **DMSO-d<sub>6</sub>**, with  $[C]_0$  and  $[C]_t$  the initial concentration of the starting triazine and the concentration of the starting triazine at time  $t$ , respectively (left). Exchange rate constants and correlation coefficients of the linear regressions of the kinetics data of **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** (right).

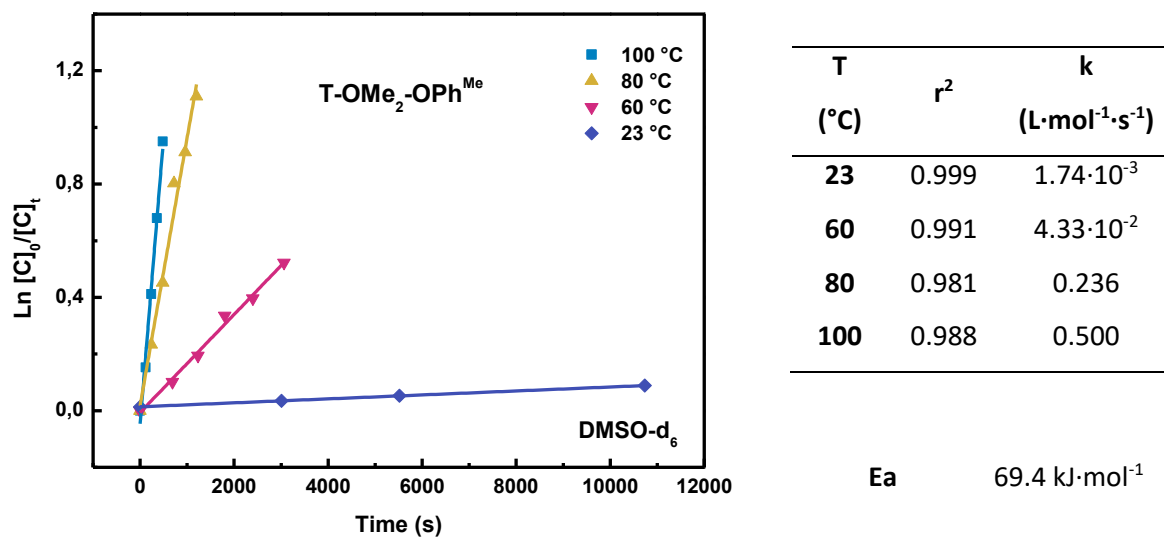


**Figure 3.43.** Kinetics of exchange at four temperatures for  $\text{T-(OMe)}_2\text{-OPh}^{\text{Me}}$  in  $\text{DMSO-d}_6$ , with  $[C]_0$  and  $[C]_t$  the initial concentration of the starting triazine and the concentration of the starting triazine at time  $t$ , respectively (left). Exchange rate constants and correlation coefficients of the linear regressions of the kinetics data of  $\text{T-(OMe)}_2\text{-OPh}^{\text{Me}}$  (right).

### 3.6.4 NMR spectra from the exchange in toluene- $d_8$ at 80 °C

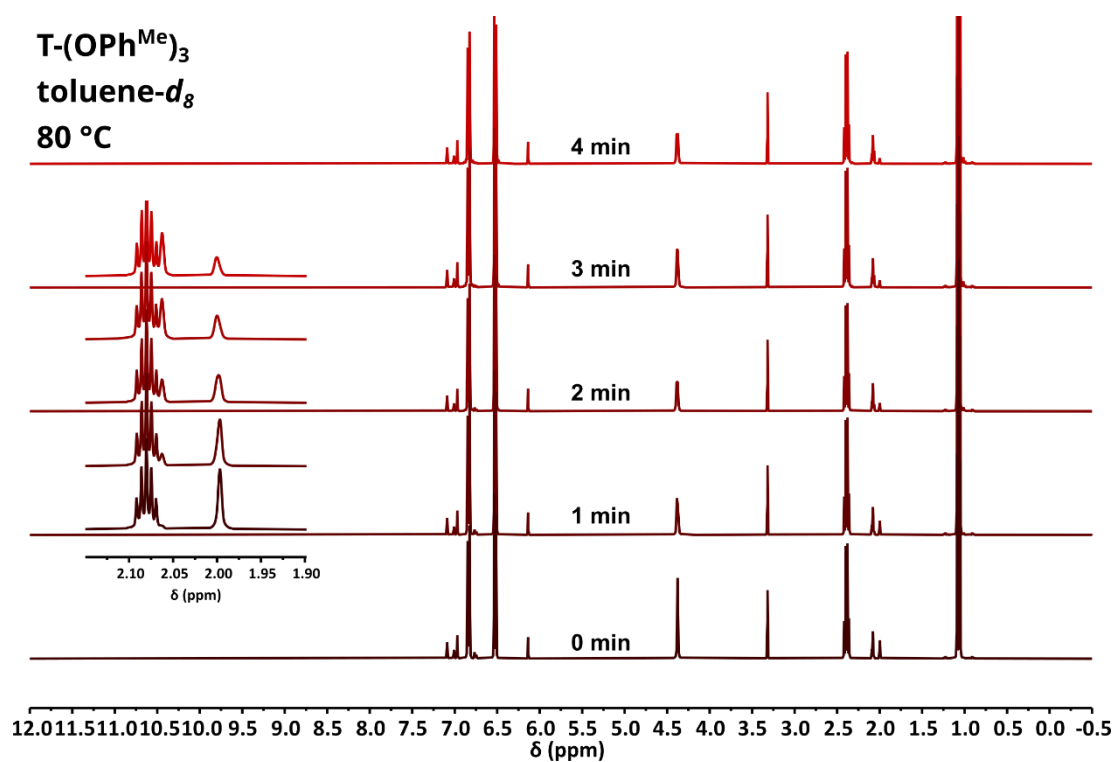


**Figure 3.44.** NMR spectra of the kinetics of exchange between  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$ ,  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{T-(OPh}^{\text{Me}})_3$  in toluene- $d_8$  at 80 °C.

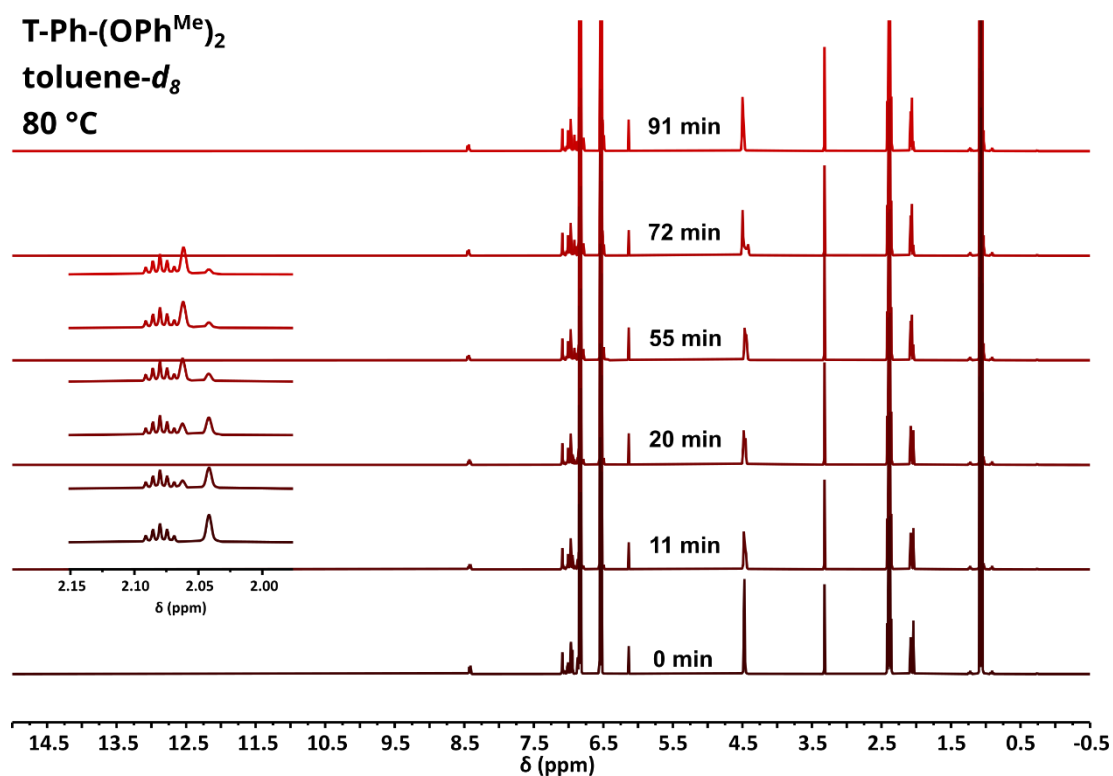


**Figure 3.45.** NMR spectra of the kinetics of exchange between HOPh<sup>Et</sup>, NaOPh<sup>Et</sup> and T-Ph-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> in toluene-*d*<sub>8</sub> at 80 °C.

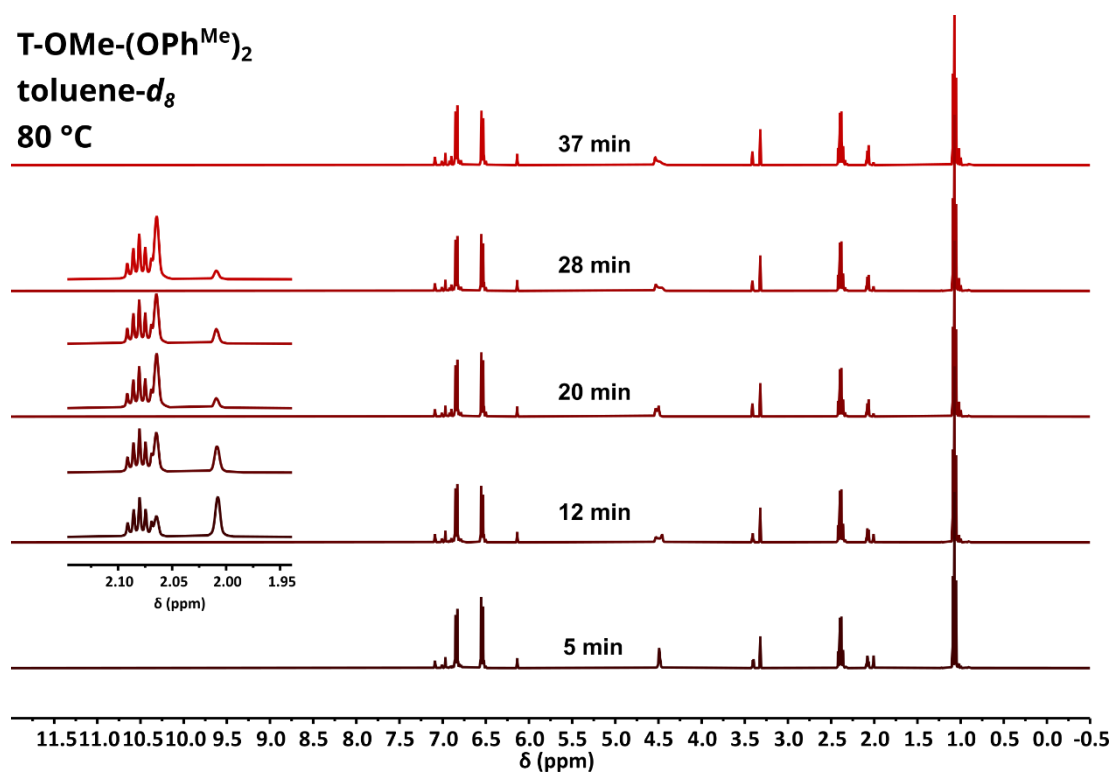


**Figure 3.46.** NMR spectra of the kinetics of exchange between HOPh<sup>Et</sup>, NaOPh<sup>Et</sup> and T-OMe-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub> in toluene-*d*<sub>8</sub> at 80 °C.

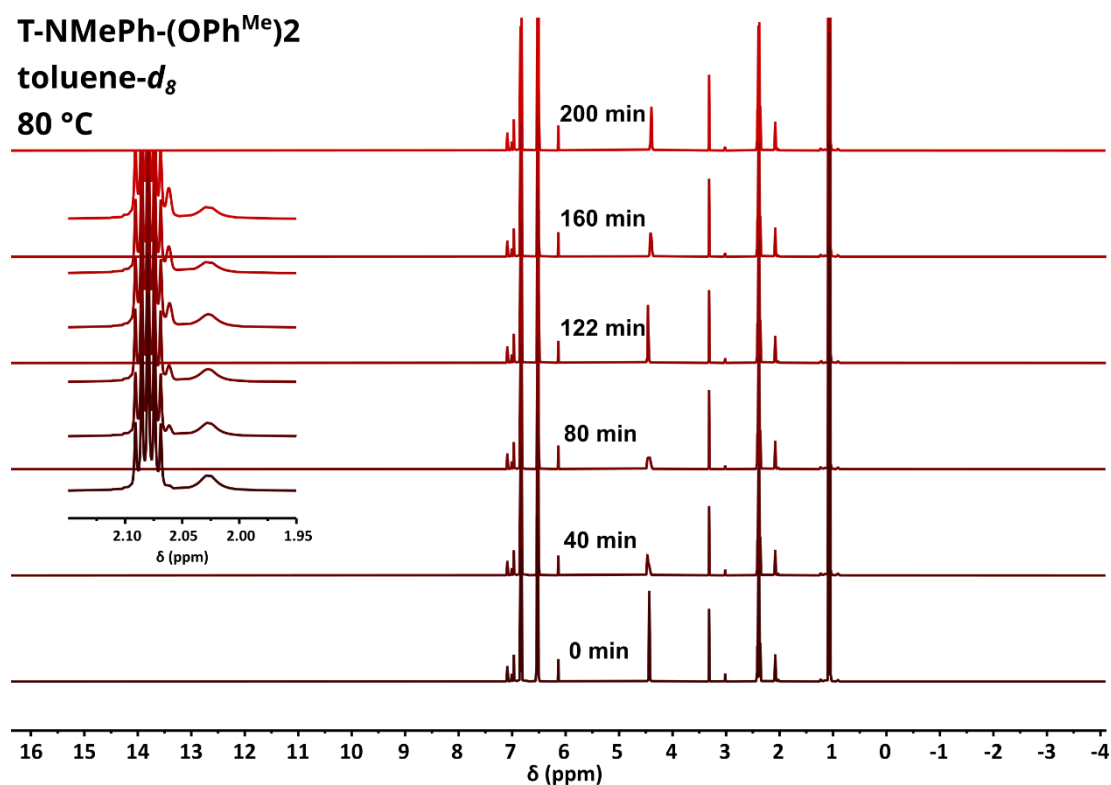


**Figure 3.47.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>** in toluene-*d*<sub>8</sub> at 80 °C.

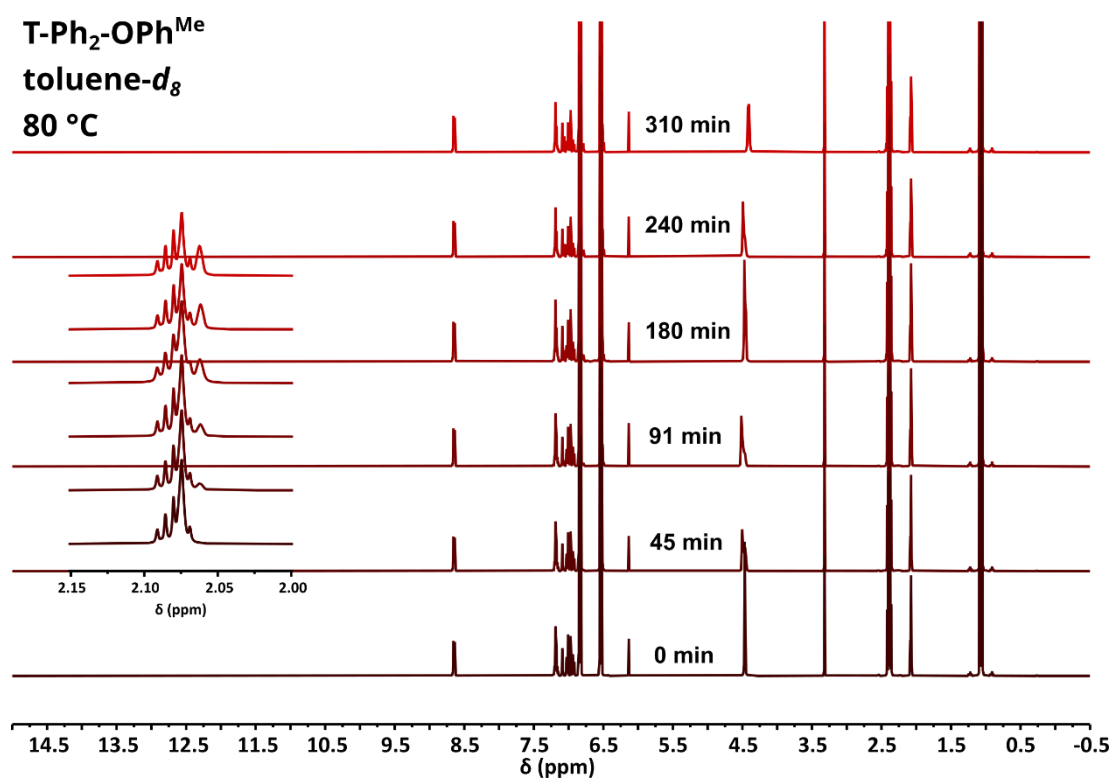


**Figure 3.48.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in toluene-*d*<sub>8</sub> at 80 °C.

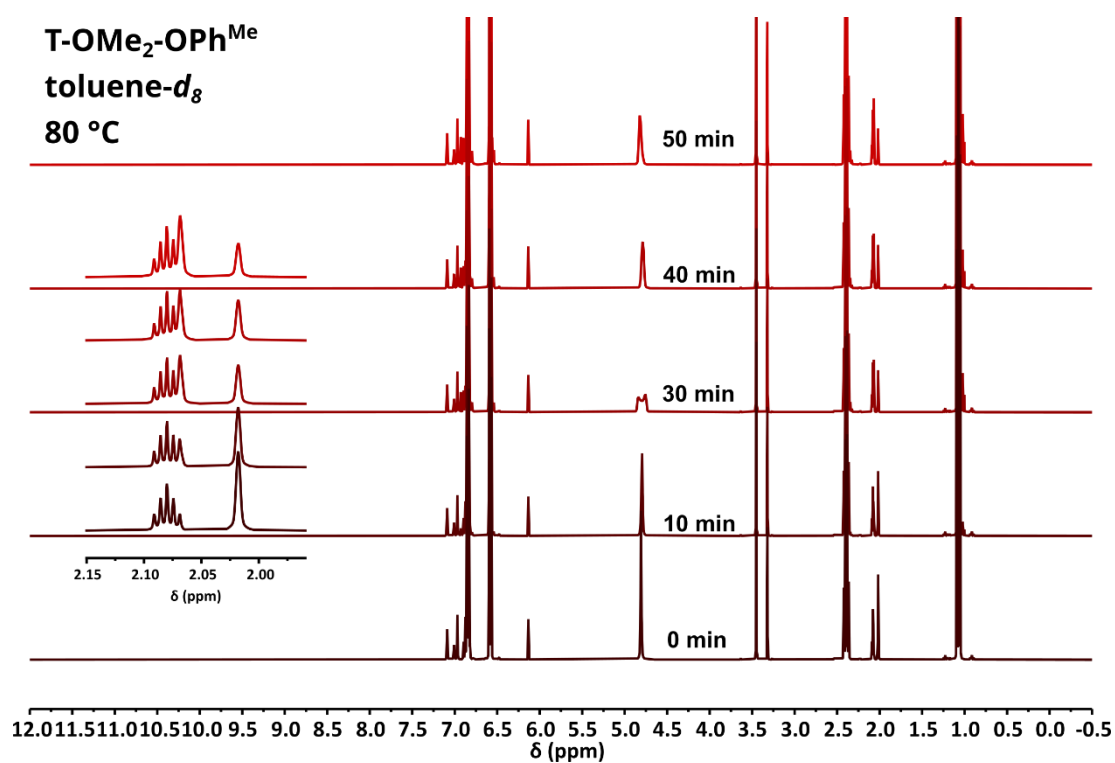


**Figure 3.49.** NMR spectra of the kinetics of exchange between **HOPh<sup>Et</sup>**, **NaOPh<sup>Et</sup>** and **T-OMe<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>** in toluene-*d*<sub>8</sub> at 80 °C.

## 3.6.5 NMR spectra from the 24-hour study

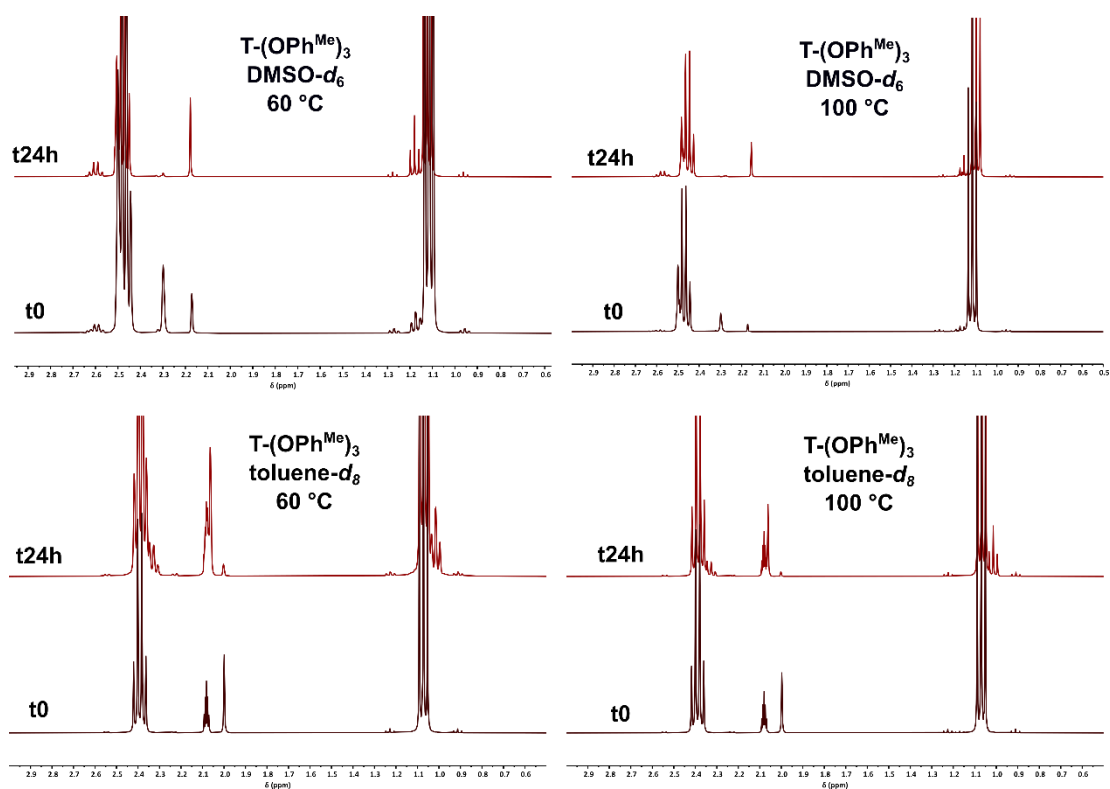


**Figure 3.50.**  $^1\text{H}$  RMN spectra of the reaction mixture with  $\text{T}-(\text{OPh}^{\text{Me}})_3$ ,  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  at  $t = 0$  h and after 24 hours in  $\text{DMSO}-d_6$  (top) and  $\text{toluene}-d_8$  (bottom) at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (right) and  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (left).

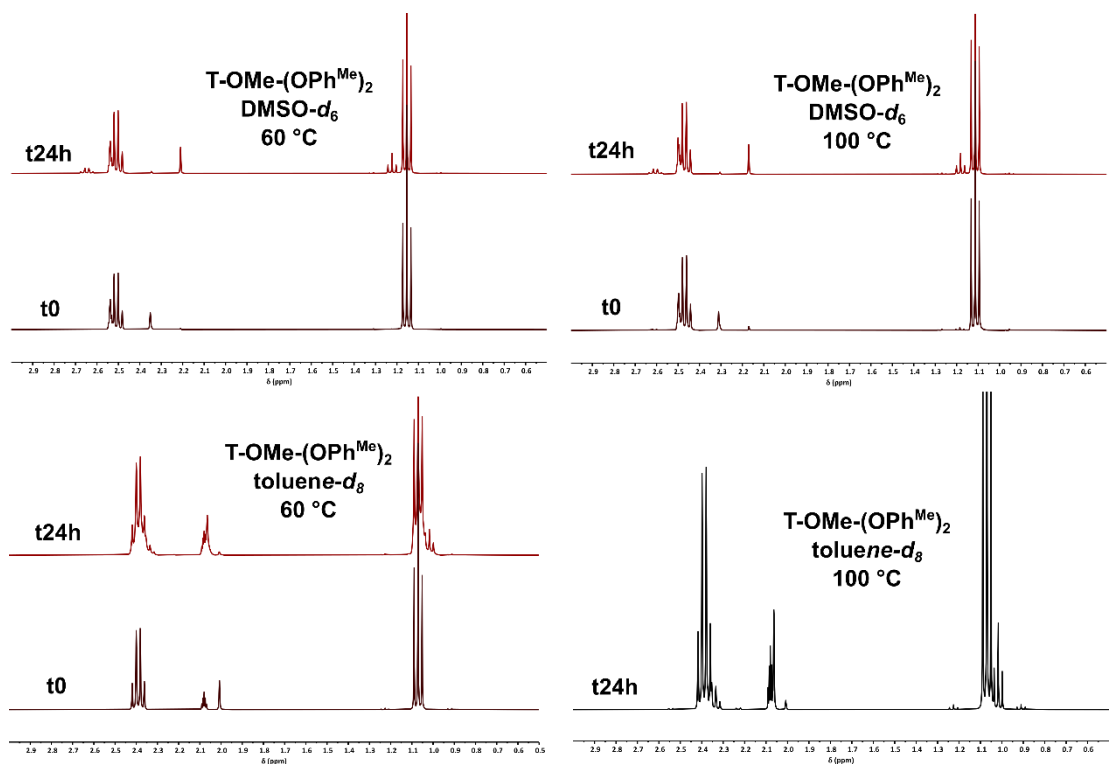


**Figure 3.51.**  $^1\text{H}$  RMN spectra of the reaction mixture with  $\text{T}-\text{OMe}-(\text{OPh}^{\text{Me}})_2$ ,  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  at  $t = 0$  h and after 24 hours in  $\text{DMSO}-d_6$  (top) and  $\text{toluene}-d_8$  (bottom) at  $60\text{ }^\circ\text{C}$  (right) and  $100\text{ }^\circ\text{C}$  (left).

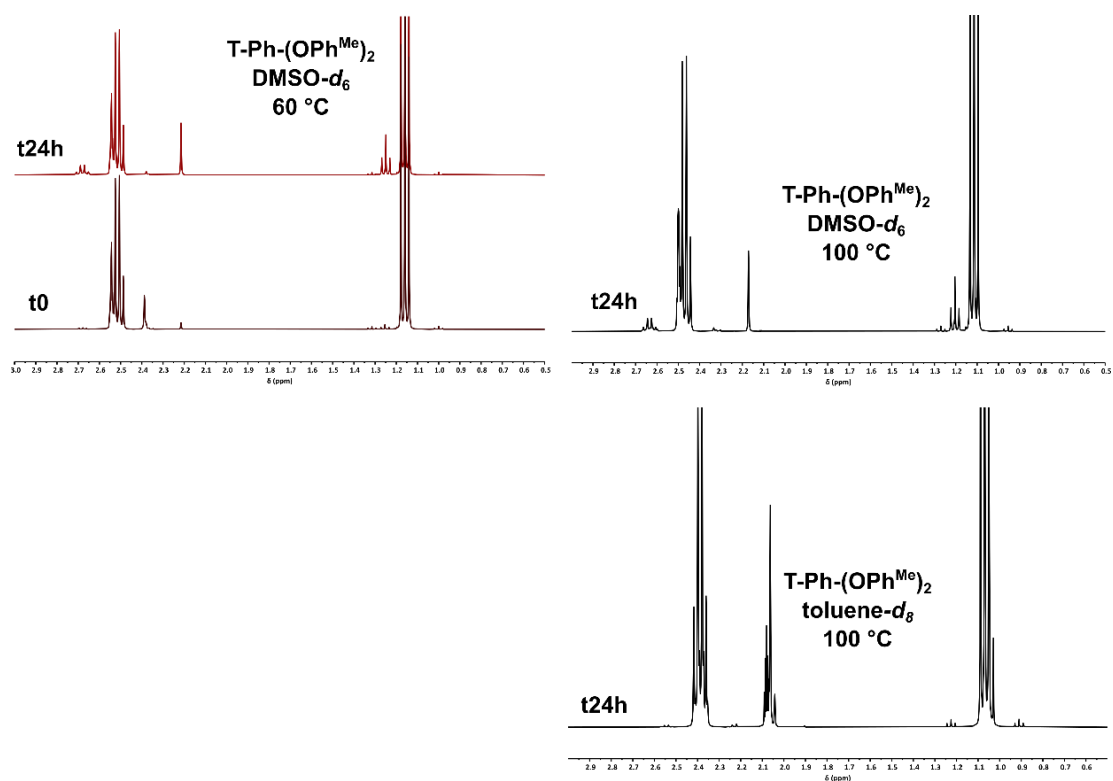


**Figure 3.52.**  $^1\text{H}$  RMN spectra of the reaction mixture with  $\text{T-Ph-(OPhMe)}_2$ ,  $\text{HOPhEt}$  and  $\text{NaOPhEt}$  at  $t = 0$  h and after 24 hours in  $\text{DMSO}-d_6$  (top) and  $\text{toluene}-d_8$  (bottom) at  $60^\circ\text{C}$  (right) and  $100^\circ\text{C}$  (left).

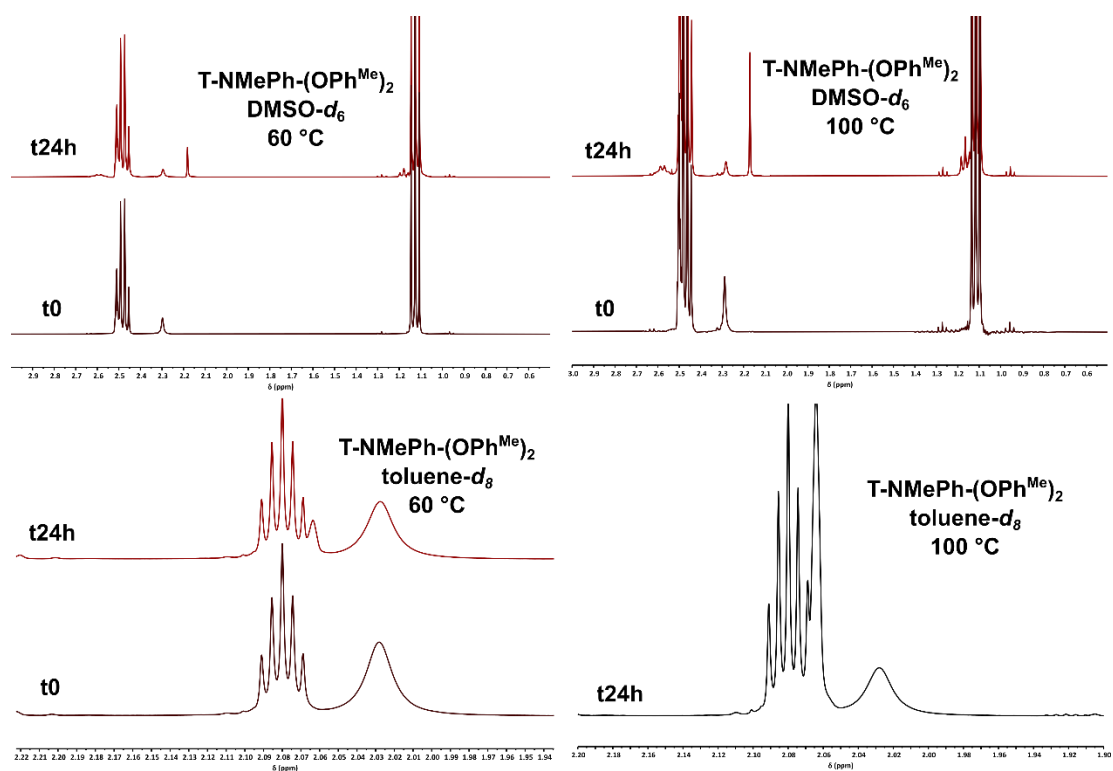


**Figure 3.53.**  $^1\text{H}$  RMN spectra of the reaction mixture with  $\text{T-NMePh-(OPhMe)}_2$ ,  $\text{HOPhEt}$  and  $\text{NaOPhEt}$  at  $t = 0$  h and after 24 hours in  $\text{DMSO}-d_6$  (top) and  $\text{toluene}-d_8$  (bottom) at  $60^\circ\text{C}$  (right) and  $100^\circ\text{C}$  (left).

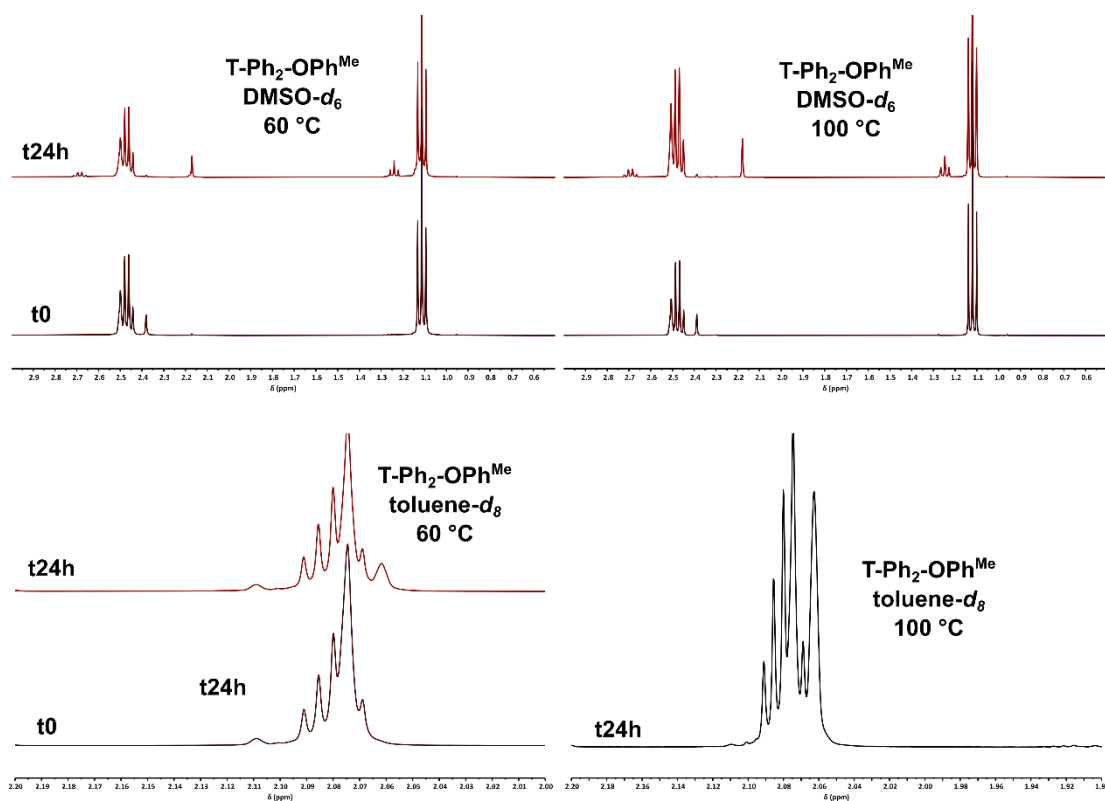


**Figure 3.54.** <sup>1</sup>H RMN spectra of the reaction mixture with T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>, HOPh<sup>Et</sup> and NaOPh<sup>Et</sup> at t = 0 h and after 24 hours in DMSO-*d*<sub>6</sub> (top) and toluene-*d*<sub>8</sub> (bottom) at 60 °C (right) and 100 °C (left).

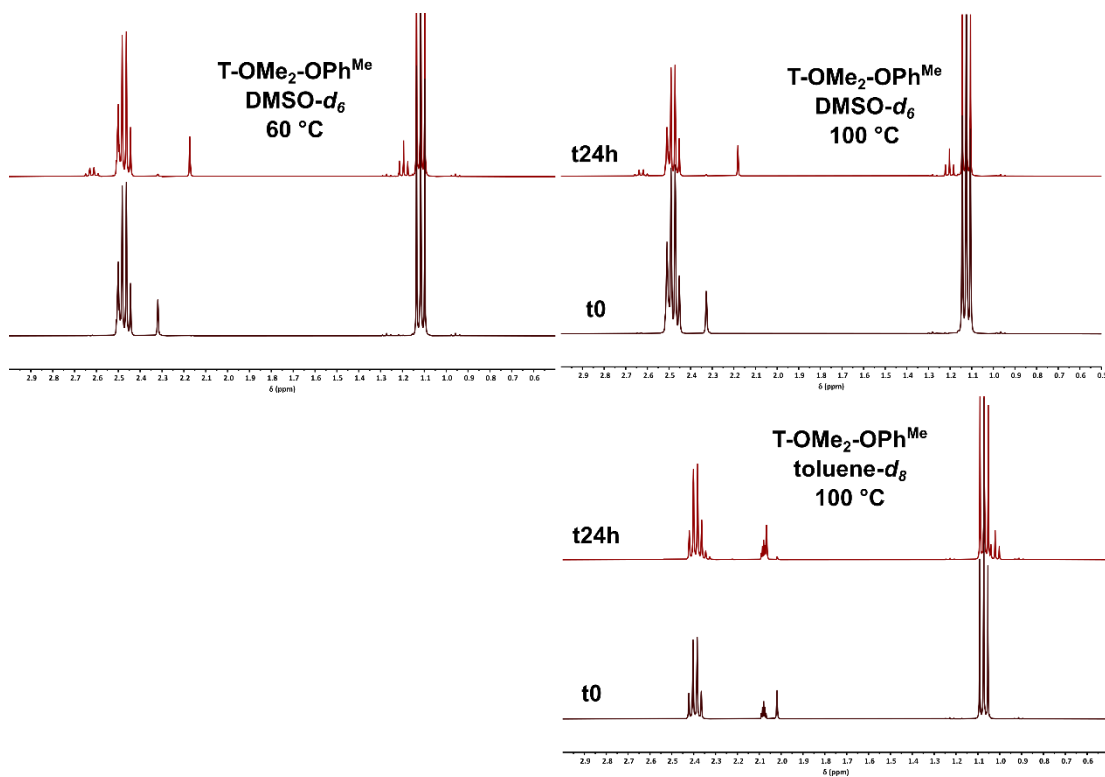


**Figure 3.55.** <sup>1</sup>H RMN spectra of the reaction mixture with T-Ph<sub>2</sub>-OPh<sup>Me</sup>, HOPh<sup>Et</sup> and NaOPh<sup>Et</sup> at t = 0 h and after 24 hours in DMSO-*d*<sub>6</sub> (top) and toluene-*d*<sub>8</sub> (bottom) at 60 °C (right) and 100 °C (left).

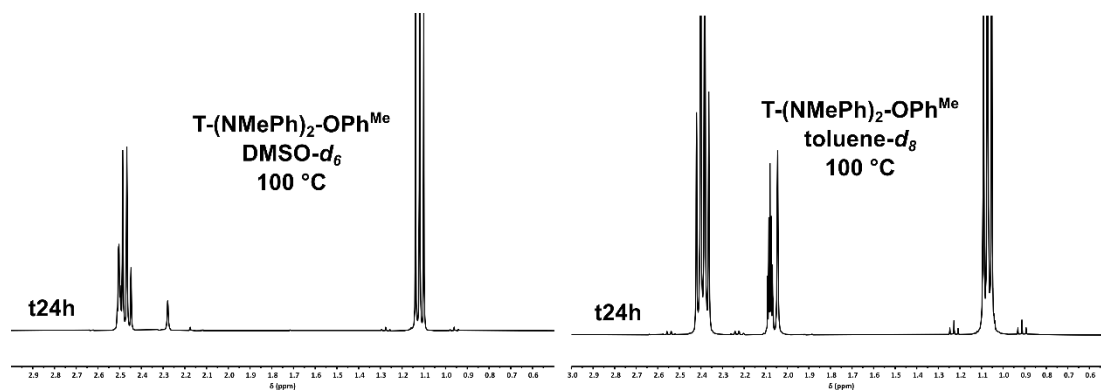


**Figure 3.56.**  $^1\text{H}$  RMN spectra of the reaction mixture containing  $\text{T-(NMePh)}_2\text{-OPh}^{\text{Me}}$ ,  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  at  $t = 24$  hours in  $\text{DMSO-}d_6$  (left) and  $\text{toluene-}d_8$  (right) at  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

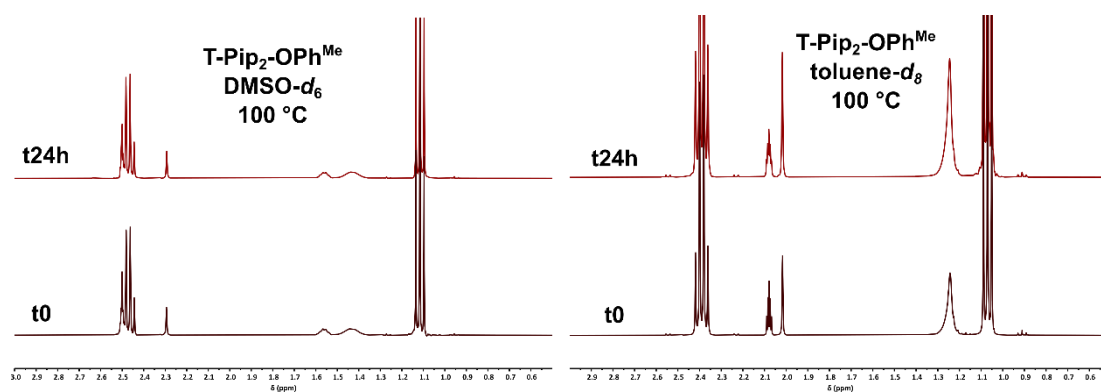


**Figure 3.57.**  $^1\text{H}$  RMN spectra of the reaction mixture with  $\text{T-Pip}_2\text{-OPh}^{\text{Me}}$ ,  $\text{HOPh}^{\text{Et}}$  and  $\text{NaOPh}^{\text{Et}}$  at  $t = 0$  h and after 24 hours in  $\text{DMSO-}d_6$  (left) and  $\text{toluene-}d_8$  (right) at  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

# Chapitre 4. Réticulation du poly(styrène-co-hydroxystyrène) par la chimie des triazines

---



## Table des matières

|            |                                                                   |            |
|------------|-------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>4.1</b> | <b>INTRODUCTION .....</b>                                         | <b>179</b> |
| <b>4.2</b> | <b>MATÉRIELS ET MÉTHODES .....</b>                                | <b>180</b> |
| 4.2.1      | MATERIEL .....                                                    | 180        |
| 4.2.1.1    | SPECTROSCOPIE RMN .....                                           | 180        |
| 4.2.1.2    | CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE (SEC) .....                  | 180        |
| 4.2.1.3    | SPECTROSCOPIE FTIR .....                                          | 180        |
| 4.2.1.4    | EXTRUSION BI-VIS .....                                            | 180        |
| 4.2.1.5    | PRESSE .....                                                      | 180        |
| 4.2.1.6    | ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (DMA) .....                           | 181        |
| 4.2.1.7    | CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC) .....                | 181        |
| 4.2.1.8    | EXPERIENCES DE SOLUBILITE .....                                   | 181        |
| 4.2.2      | SYNTHESE DU POLY(STYRENE-CO-HYDROXYSTYRENE) .....                 | 181        |
| 4.2.2.1    | SYNTHESE DU P(S-CO-HOS <sub>0,1</sub> ) .....                     | 181        |
| 4.2.2.2    | SYNTHESE DU P(S-CO-HOS <sub>0,05</sub> ) .....                    | 182        |
| 4.2.3      | RETICULATION DU POLYMERE .....                                    | 182        |
| 4.2.3.1    | RETICULATION EN SOLVANT .....                                     | 182        |
| 4.2.3.2    | RETICULATION PAR EXTRUSION : .....                                | 182        |
| <b>4.3</b> | <b>RÉSULTATS ET DISCUSSION .....</b>                              | <b>183</b> |
| 4.3.1      | SYNTHESE DU POLY(STYRENE-CO-HYDROXYSTYRENE) .....                 | 183        |
| 4.3.2      | RETICULATION DU POLY(STYRENE-CO-HYDROXYSTYRENE) EN SOLUTION ..... | 189        |
| 4.3.2.1    | INFLUENCE DE LA BASE .....                                        | 191        |
| 4.3.2.2    | ÉTUDE DE DIFFERENTES TRIAZINES .....                              | 193        |
| 4.3.2.3    | PROPRIETES THERMOMECANIQUES DES RESEAUX .....                     | 194        |
| 4.3.2.4    | UTILISATION D'UN ETHER COURONNE .....                             | 195        |
| 4.3.2.5    | ADDITION D'UNE ETAPE D'EXTRUSION .....                            | 196        |
| 4.3.3      | RETICULATION PAR EXTRUSION .....                                  | 200        |
| <b>4.4</b> | <b>CONCLUSION .....</b>                                           | <b>203</b> |
| <b>4.5</b> | <b>RÉFÉRENCES .....</b>                                           | <b>205</b> |
| <b>4.6</b> | <b>ANNEXES .....</b>                                              | <b>206</b> |



## 4.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié l'échange des phénoxytriazines avec des phénols en utilisant des molécules modèles. L'influence des substituants de la triazine et du solvant sur la vitesse de l'échange ont été mis en évidence.

Notre intérêt pour les chimies d'échange dégénéré porte notamment sur leur utilisation pour concevoir des vitrimères. Nous avons présenté certaines caractéristiques de ces matériaux dans le Chapitre 1. Ce sont des matériaux polymères réticulés chimiquement pouvant s'écouler à partir d'une certaine température caractéristique tout en ayant un taux de réticulation constant à toutes températures. Cette propriété physique est obtenue grâce à l'utilisation d'une réticulation chimique dynamique reposant sur un échange dégénéré. À la suite de nos travaux sur des molécules modèles, nous avons donc voulu concevoir des vitrimères reposant sur la chimie d'échange dégénéré des phénoxytriazines avec les phénols.

La contrainte majeure pour l'obtention d'un polyphénol par polymérisation radicalaire est l'inhibition de la réaction radicalaire par les phénols. Une stratégie de protection de la fonction phénol durant la polymérisation puis de déprotection doit donc être employée. En second lieu, le poly(4-vinylphénol) a une  $T_g$  très haute, supérieure à 180 °C.<sup>1</sup> Un comonomère est donc utilisé pour obtenir une  $T_g$  plus basse. Celui-ci ne doit donc pas être réactif vis-à-vis de la fonction phénol. Pour ces raisons, un polymère, le poly(styrène-co-hydroxystyrène) a été choisi. Il est noté **P(S-co-HOS<sub>x</sub>)** avec x la fraction molaire de l'unité hydroxystyrène dans le polymère.

Une méthode de réticulation en solution a été privilégiée. Préalablement à la réticulation, une fraction y des fonctions hydroxystyrène est neutralisée par une base. L'ionomère ainsi obtenu est nommé **P(S-co-HOS<sub>x</sub>-A<sub>y</sub>)** avec A le contre-cation. On désigne par ionomère un copolymère dont une faible proportion des motifs de répétition portent des fonctions ionisées, typiquement en dessous de 10 %.<sup>2</sup> Ils sont à différencier des polyélectrolytes dont la proportion des motifs de répétition portant des fonctions ionisées est plus élevée.

Les copolymères ont été réticulés en solution à l'aide d'une triazine pour former des réseaux covalents, ici notés **P(S-co-HOS<sub>x</sub>-A<sub>y</sub>)-T<sub>z</sub>**, avec T la triazine utilisée pour la réticulation et z la fraction molaire de fonctions phénoxytriazine introduites par rapport à la quantité molaire de fonctions hydroxystyrène x. Différentes formulations ont été testées pour aboutir à un gel depuis le polymère solubilisé. Ces réseaux ont ensuite été étudiés par DMA. Des perspectives sur l'amélioration du

système sont données en fin de chapitre. Les polymères obtenus par extrusion sont ici notés **P(S-co-HOS<sub>x</sub>)-E**.

## 4.2 Matériels et méthodes

### 4.2.1 Matériel

Les produits et solvants ont été obtenus auprès de Merck, TCI ou Carlo Erba. Les solvants deutérés ont été obtenus auprès de Eurisotop.

#### 4.2.1.1 Spectroscopie RMN

Les spectres RMN <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C ont été obtenus avec un spectromètre Bruker AVANCE 400 à 296 °C à des fréquences respectives de 400 et 100 MHz. Les spectres obtenus sont référencés par rapport au pic résiduel de solvant selon Fulmer et *al.*<sup>3</sup>

#### 4.2.1.2 Chromatographie d'exclusion stérique (SEC)

Les analyses SEC ont été réalisées à 30 °C sur un système Viscotek GPCmax/VE2001 équipé d'un réfractomètre différentiel comme détecteur et en utilisant le THF comme solvant d'élution avec un débit de 1 mL·min<sup>-1</sup>. Les masses molaires sont déterminées à partir d'une courbe de calibration obtenue à partir d'étalons de polystyrène.

#### 4.2.1.3 Spectroscopie FTIR

Les analyses de spectroscopie FT-IR ont été réalisées sur un spectromètre Tensor 37 de Bruker en réflectance totale atténuée (ATR) ou en transmission.

#### 4.2.1.4 Extrusion bi-vis

Les extrusions sont réalisées sous azote avec une extrudeuse bis-vis de 5cm<sup>3</sup> *DSM Xplore batch twin-screw micro-compounder* équipée d'un canal de recirculation.

#### 4.2.1.5 Presse

Les échantillons pour les analyses mécaniques dynamiques (DMA) ont été obtenues par compression moulage en utilisant une presse Carver et des moules en cuivre de taille standardisées. Les échantillons de rhéologie ont été préparées comme suit : le matériau est déposé sur le moule et mis à 180 °C sans pression durant 3 min, puis 1 min sous une pression équivalente à 1 tonne, puis 10

min sous une pression équivalente à 3 tonnes. Les échantillons de DMA sont de forme rectangulaire et de dimensions 40 × 5 mm × 1,5 mm.

#### 4.2.1.6 Analyse mécanique dynamique (DMA)

Les DMA ont été réalisées avec un équipement TA Instruments Q800 DMA en tension en utilisant des échantillons de taille rectangulaire (40 × 5 × 1,5 mm). Les mesures sont prises à une déformation constante de 0,1 % et une fréquence de 1 Hz de 30 °C à 250 °C en appliquant une rampe en température de 3 °C/min.

#### 4.2.1.7 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses DSC sont réalisées avec un instrument TA Instruments Q1000 sous flux d'azote équipé avec une pompe de refroidissement à l'azote liquide et calibré en utilisant un cristal de saphir et d'indium métal de haute pureté. Les échantillons sont préparés dans des capsules hermétiques (de 5 à 10 mg) et référencés avec une capsule vide. Les expériences de rampe en température se font typiquement entre 30 °C et 250 °C à 10 °C/min avec 2 minutes d'équilibration aux températures hautes et basses.

#### 4.2.1.8 Expériences de solubilité

Les échantillons sont placés dans un mélange THF : éthanol (50 : 50 vol%) (environ 50 mg pour 4 mL). Environ 10 µL d'acide chlorhydrique concentrée sont ajoutés. Après 24 h à température ambiante (TA), la partie solide est récupérée sur papier filtre puis séchée à 90 °C durant une nuit sous vide. La masse du gel sec est alors pesée ( $m_f$ ) et sa valeur est comparée à la masse initiale ( $m_i$ ). Les mesures sont faites en triple et la fraction de gel est calculée selon l'Équation 4.1 :

**Équation 4.1**

$$\%gel = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \%$$

### 4.2.2 Synthèse du poly(styrène-co-hydroxystyrène)

#### 4.2.2.1 Synthèse du P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)

Le styrène et le 4-*tert*-butoxystyrène sont tous les deux passés sur alumine basique avant la polymérisation. Le styrène (30,0 g, 0,288 mol, 0,899 equiv.) et le 4-*tert*-butoxystyrène (5,72 g, 0,0325 mol, 0,101 equiv.) sont ensuite introduits dans un tube Schlenck puis bullés avec de l'azote. La polymérisation est effectuée sur 4 h à 140 °C. Le mélange est ensuite solubilisé dans le chloroforme puis précipité dans le méthanol. Un solide blanc est obtenu et séché sous vide à 100 °C. Il est ensuite

solubilisé dans le THF à reflux et 12,5 mL d'acide chlorhydrique concentré (0,151 mol) sont ajoutés. Le mélange devient alors trouble puis s'éclaircit au cours de la réaction. L'agitation à reflux est maintenue durant 17 h. Le polymère est alors précipité dans de l'eau désionisée. Le polymère est lavé avec de l'eau désionisée jusqu'à ce que l'eau filtrée soit à pH neutre. Le polymère est ensuite séché à 140 °C une nuit sous vide.

#### 4.2.2.2 Synthèse du P(S-co-HOS<sub>0,05</sub>)

Une procédure similaire est appliquée à partir de 30,0 g de styrène (0,288 mol, 9,50 equiv.) et 2,67 g de 4-*tert*-butoxystyrène (0,0151 mol, 0,500 equiv.).

### 4.2.3 Réticulation du polymère

#### 4.2.3.1 Réticulation en solvant

On décrit ici la préparation du réseau **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPH<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub>**. Les autres gels sont préparés suivant le même protocole.

Le copolymère **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)** (2,00 g, 1,89 mmol en fonctions hydroxystyrène, 1,00 equiv en fonctions hydroxystyrène) est solubilisé dans un mélange THF : éthanol (50 : 50 vol%) à une concentration de 160 g·L<sup>-1</sup>. Une solution de *t*-BuONa (2M, THF) est ensuite ajoutée (95 µL, 1,9·10<sup>-4</sup> mol, 0,10 equiv.). Le mélange est alors limpide et homogène. Le **T-(OPH<sup>Et</sup>)<sub>3</sub>** est alors introduit (28 mg, 6,3·10<sup>-5</sup> mol, 0,033 equiv.). Après quelques heures, le mélange forme un gel. Celui-ci est séché à TA puis sous vide à 140 °C une nuit.

##### 4.2.3.1.1 Addition d'une étape d'extrusion

Le gel est extrudé à 180 °C, sous azote à 100 RPM. La force normale augmente alors très fortement. La vitesse de rotation est diminuée et l'extrusion finalement réalisée en deux temps.

#### 4.2.3.2 Réticulation par extrusion :

On décrit ici la préparation du réseau **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>-(T-OPH<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,03</sub>)-E'**. Les autres extrusions sont réalisées suivant le même protocole.

Le copolymère **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)** (5,00 g, 4,58 mmol en fonctions hydroxystyrène, 1,00 equiv en fonctions hydroxystyrène) est solubilisé dans le THF. 224 µL (4,49·10<sup>-4</sup> mol, 0,098 equiv.) d'une solution de *tert*-butanolate de sodium (*t*-BuONa) (2 M, THF) sont introduits. Des précipités se forment instantanément. Le solvant est ensuite évaporé puis le polymère mis sous vide à 100 °C 8 h pour obtenir l'ionomère **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)**.

Dans un autre ballon, le **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)** (1,00 g,  $9,16 \cdot 10^{-4}$  en fonctions hydroxystyrène, 1,00 equiv. en fonctions hydroxystyrène) est solubilisé dans le THF et la 2,4,6-tris(4-ethylphenoxy)-1,3,5-triazine **T-OPH<sup>Et</sup><sub>3</sub>** (0,092 g, 0,21 mmol, 0,23 equiv.) est introduite. Le solvant est lui aussi évaporé puis le mélange mis sous vide à 100 °C 8 h pour obtenir le mélange-maître ou masterbatch triazine.

L'ionomère précédemment préparé **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)** (4,00 g, 3,66 mmol, 1,00 equiv. en fonctions hydroxystyrène) est introduit dans l'extrudeuse à 170 °C sous azote à 100 tours par minutes (RPM). Après 3 min, le masterbatch triazine (0,20 g, 0,17 mmol de fonctions hydroxystyrène, 0,045 equiv. de fonctions hydroxystyrène,  $3,8 \cdot 10^{-2}$  mmol en **T-OPH<sup>Et</sup><sub>3</sub>**, 0,010 equiv. en **T-OPH<sup>Et</sup><sub>3</sub>**) est introduit dans l'extrudeuse. Après 17 min, le polymère est extrudé.

### 4.3 Résultats et discussion

#### 4.3.1 Synthèse du poly(styrène-co-hydroxystyrène)

La synthèse du **P(S-co-HOS)** a été réalisée par copolymérisation radicalaire du styrène et du 4-butoxystyrène, suivie par l'hydrolyse du groupement *tert*-butoxyle (Figure 4.1). La polymérisation est réalisée sans solvant à 140 °C par autoamorçage thermique du styrène.<sup>4</sup>

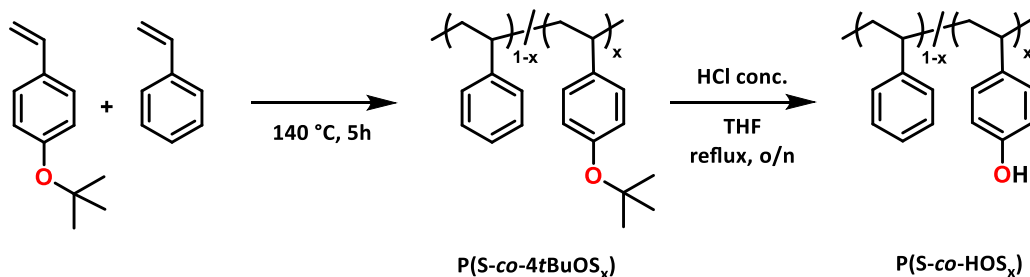


**Figure 4.1.** Synthèse du copolymère **P(S-co-HOS<sub>x</sub>)**.

Les polymérisations ont été réalisées sans étalon interne, excepté pour le copolymère **P(S-co-4-tBuOS<sub>0,1</sub>)-1**. Un suivi cinétique de la polymérisation du copolymère **P(S-co-4-tBuOS<sub>0,1</sub>)-1** a été réalisé en présence de 1,2,4-trichlobenzène. La vitesse de polymérisation des deux monomères est similaire (Figure 4.2) comme décrit précédemment.<sup>5</sup> Un polymère statistique a été obtenu.

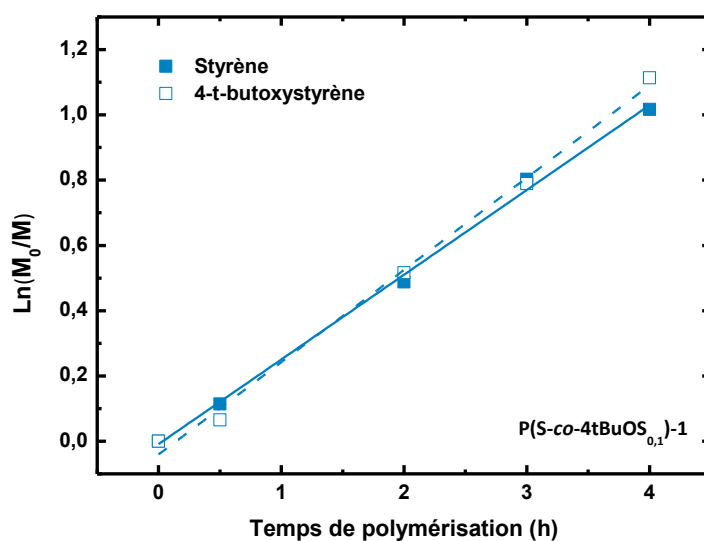


**Figure 4.2.** Cinétique de la polymérisation conduisant au copolymère **P(S-co-4-tBuOS<sub>0,1</sub>)-1**, suivie par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H.

La polymérisation a aussi été suivie par SEC (Figure 4.3). Des masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) et en masse ( $M_w$ ) de 183 kg·mol<sup>-1</sup> et 384 kg·mol<sup>-1</sup> ont respectivement été obtenues en fin de polymérisation. La dispersité était de 2,10. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles précédemment décrites dans la littérature.<sup>4</sup> Cette augmentation de la masse molaire par rapport à la masse théorique n'est observée que pour la polymérisation conduite en présence de l'étalon interne. Les autres masses molaires obtenues pour les polymérisations réalisées sans solvant corroborent les résultats de Katzer et *al.*<sup>4</sup>

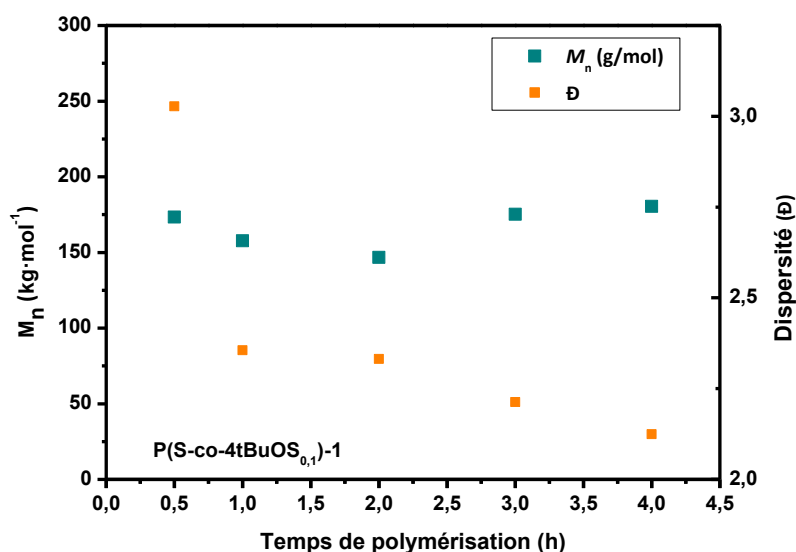


**Figure 4.3.** Évolution de la masse molaire moyenne en nombre,  $M_n$ , et de la dispersité,  $\bar{D}$ , lors de la synthèse du copolymère **P(S-co-4-tBuOS<sub>0,1</sub>)-1**.

La déprotection de la fonction *tert*-butoxyle a été réalisée dans le THF en conditions acides. La solution a ensuite été précipitée dans de l'eau désionisée. A la suite de la réaction de déprotection puis de la purification, la filtration d'une solution de **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)-1** dans le THF, préalable aux analyses SEC, n'a pas pu être réalisée. Cela suggère une importante augmentation de la masse molaire  $M_w$  de ce polymère, dont l'origine n'a pas été identifiée. Ce polymère n'a donc pas été utilisé dans la suite de ce travail. On regroupe donc dans le Tableau 4.1 les données des autres polymères **P(S-co-4-tBuOS<sub>0,1</sub>)** synthétisés et déprotégés (**P(S-co-4-HOS<sub>0,1</sub>)**).

**Tableau 4.1.** Masses molaires et dispersité obtenues des différents **P(S-co-4tBuOS<sub>0,1</sub>)** synthétisés. Masses molaires et dispersité des différents **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)**, suite à la réaction de déprotection. Fraction molaire  $x$  en fonctions hydroxystyrène et  $T_g$  des différents **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)**.

|                                    | <b>P(S-co-4tBuOS<sub>0,1</sub>)</b> |                         |           | <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)</b> |                         |           |      |       |
|------------------------------------|-------------------------------------|-------------------------|-----------|----------------------------------|-------------------------|-----------|------|-------|
|                                    | $M_n$                               | $M_w$                   | $\bar{D}$ | $M_n$                            | $M_w$                   | $\bar{D}$ | $x$  | $T_g$ |
|                                    | (kg·mol <sup>-1</sup> )             | (kg·mol <sup>-1</sup> ) |           | (kg·mol <sup>-1</sup> )          | (kg·mol <sup>-1</sup> ) |           | (%)  | (°C)  |
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)-2</b> | 149                                 | 298                     | 2,00      | 163                              | 357                     | 2,19      | 8,98 | 112,6 |
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)-3</b> | 161                                 | 332                     | 2,33      | 170                              | 340                     | 2,00      | 10,7 | 114,2 |
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)-4</b> | 145                                 | 344                     | 2,07      | 150                              | 346                     | 2,31      | 12,7 | 112,6 |
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)-5</b> |                                     |                         |           | 166                              | 435                     | 2,62      | 10,6 | 109,2 |

Les spectres FT-IR obtenus en ATR montrent bien la disparition du pic à  $2975\text{ cm}^{-1}$  associé à la vibration d'élongation de la liaison C-C du groupement *t*-butoxyle et l'apparition du pic à  $3546\text{ cm}^{-1}$  associé à la vibration d'élongation de la liaison O-H du phénol (Figure 4.4).

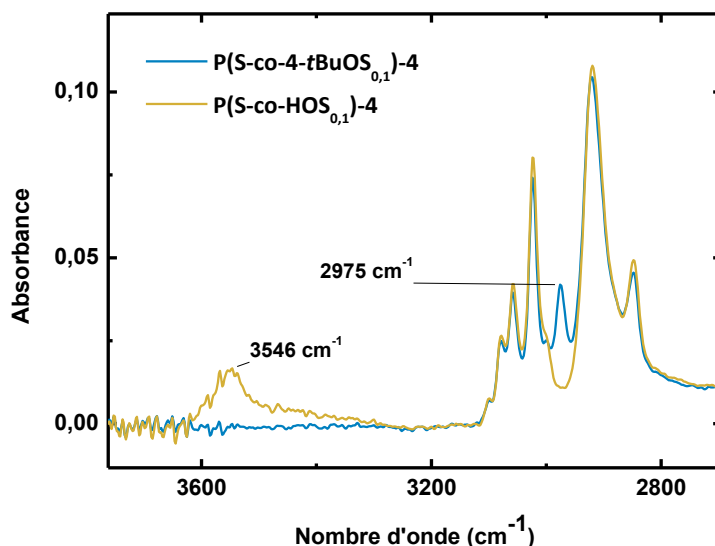


**Figure 4.4.** Spectres FT-IR en ATR à 160 °C des polymères **P(S-co-4-tBuOS<sub>0,1</sub>)-4** et **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)-4**.

La Figure 4.5 montre la disparition du signal associé aux protons H<sub>j</sub> du groupe *t*-butoxy à 1,2 ppm pour le polymère **P(S-co-4-tBuOS<sub>0,1</sub>)-2** et l'apparition d'un pic attribué au proton H<sub>k</sub> à 4,5 ppm sur le spectre du polymère **P(S-co-4-HOS<sub>0,1</sub>)-2**. L'attribution des autres signaux est effectuée selon Dimitrov et *al.*<sup>6</sup> On remarque aussi sur le spectre du polymère **P(S-co-4-tBuOS<sub>0,1</sub>)-2** des traces de monomère résiduel. Celles-ci disparaissent après la précipitation réalisée à la suite la déprotection du groupement *t*-butoxy. À partir de l'Équation 4.2, on retrouve la fraction molaire  $x$  en unité hydroxystyrène dans le polymère de 8,9 %.

Équation 4.2.

$$x = \frac{\left[ \frac{I(H_{c,h,i}) - \frac{2}{3} \times I(H_{d,e})}{4} \right]}{\left[ \frac{I(H_{c,h,i}) - \frac{2}{3} \times I(H_{d,e})}{4} + \frac{I(H_{d,e})}{3} \right]}$$

La fraction molaire en fonctions hydroxystyrène dans le polymère étant de 10 %, la fraction massique d'unités hydroxystyrène %wt(HOS) est donc de 11 % suivant l'Équation 4.3. avec et %mol<sub>HOS</sub> la fraction molaire en unité styrène et hydroxystyrène et  $M_S$  et  $M_{HOS}$  les masses molaires des unités styrène et hydroxystyrène.

Équation 4.3.

$$\%wt(HOS) = \frac{\%mol(HOS) \cdot M_{HOS}}{\%mol(HOS) \cdot M_{HOS} + \%mol(S) \cdot M_S}$$

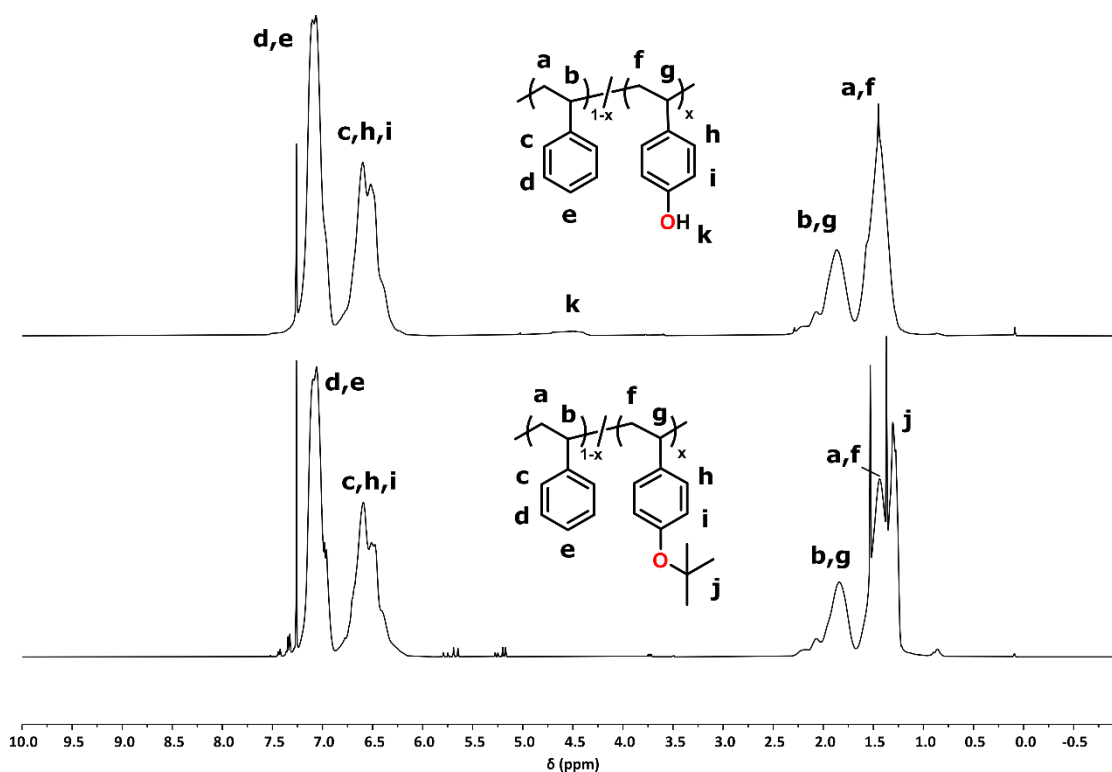


**Figure 4.5.** Structures et spectres RMN <sup>1</sup>H du copolymère **P(S-co-4tBuOS<sub>0.1</sub>)-2** (haut) et du **P(S-co-HOS<sub>0.1</sub>)-2** (bas) (CDCl<sub>3</sub>).

La Figure 4.6 montre la trace de l'indice de réfraction (RI) en fonction des masses molaires de **P(S-co-4tBuOS<sub>0.1</sub>)-2** et **P(S-co-HOS<sub>0.1</sub>)-2** calibrées par rapport à des étalons de polystyrène. On remarque un léger déplacement vers les plus hautes masses molaires pour le **P(S-co-HOS<sub>0.1</sub>)-2**.

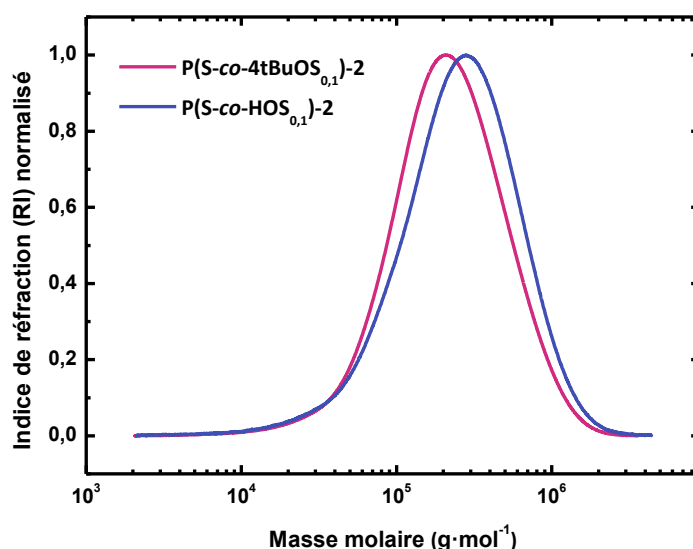


**Figure 4.6.** Chromatogrammes SEC normalisés de l'indice de réfraction (RI) de **P(S-co-4-tBuOS<sub>0,1</sub>)-2** et **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)-2** calibrées par rapport à des étalons de polystyrène.

Les paramètres de solubilité des homopolymères sont donnés dans le Tableau 4.2. Le paramètre de solubilité du polystyrène est plus proche de celui du THF que ne l'est celui du polyhydroxystyrène, ce qui devrait se traduire par une conformation plus compacte du polyhydroxystyrène dans le THF. On pourrait donc s'attendre à une diminution de la masse molaire apparente. On observe cependant pour ce polymère ainsi que tous les autres une légère augmentation de la masse molaire apparente (Figure 4.6). Aucun épaulement n'est observé qui pourrait indiquer des réactions secondaires de branchement. La précipitation dans l'eau à la suite de la déprotection résulte donc en l'élimination des faibles masses molaires et donc d'augmentation de  $M_n$  et  $M_w$ . Ce phénomène aurait toutefois dû s'accompagner d'une diminution de la dispersité, que nous n'observons pas ici. Il semble envisageable que cela reflète des phénomènes d'agrégation.

**Tableau 4.2.** Paramètres de solubilité du polystyrène, polyhydroxystyrène et THF.<sup>7</sup>

|                                         | Polystyrène | Polyhydroxystyrène | THF  |
|-----------------------------------------|-------------|--------------------|------|
| <b>Paramètre de solubilité (Hansen)</b> | 18,6        | 24,6               | 18,5 |

La masse molaire  $M_w$  de **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)-5** est plus importante que celles des autres polymères bien que la masse molaire  $M_n$  ne soit elle pas augmentée par rapport aux autres polymères. Cela se traduit par une augmentation de la dispersité. On observe un léger épaulement vers les hautes masses molaires pour ce polymère (Figure 4.20). Ce comportement n'est pas rationalisé mais pour des contraintes de temps, ce polymère est tout de même utilisé dans la suite de l'étude.

Les  $T_g$ s ont été déterminées par DSC. Suivant l'équation de Fox (Équation 4.4), et connaissant la fraction massique en hydroxystyrène (11 wt%) et les  $T_g$ s des homopolymères, la  $T_g$  théorique ( $T_{g,th}$ ) peut être calculée. Le polystyrène possède une  $T_g$  de 100 °C.<sup>8</sup> La  $T_g$  du polyhydroxystyrène est de 180 °C.<sup>1</sup> La  $T_{g,th}$  est donc 108 °C. Les  $T_g$ s calculées pour nos polymères sont légèrement plus hautes. On retrouve dans la littérature une  $T_g$  de 109 °C pour un copolymère **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)** (65 000 g·mol<sup>-1</sup>). Ces légères différences ne sont probablement pas significatives. Elles pourraient refléter la présence de quelques charges phénolate ou être liées à la méthode de séchage du polymère.<sup>1</sup>

Équation 4.4.

$$\frac{1}{T_{g,th}} = \frac{\%wt(HOS)}{T_{g,HOS}} + \frac{\%wt(S)}{T_{g,S}}$$

Les caractéristiques des polymères synthétisés sont données dans le Tableau 4.1. Elles sont en accord avec les valeurs théoriques données par Katzer et *al.*<sup>4</sup> Les différentes fractions molaires données par l'Équation 4.2 sont proches de 10 % de fonctionnalité en hydroxystyrène, qui est la fraction molaire attendue. Les masses molaires et dispersité sont relativement proches. On considérera donc dans ce chapitre l'expression **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)** pour l'ensemble des polymères synthétisés.

#### 4.3.2 Réticulation du poly(styrène-co-hydroxystyrène) en solution

La réticulation du **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)** a été réalisée en solution (Figure 4.7). Pour cela, le copolymère a été solubilisé dans un mélange THF : éthanol (50 : 50 vol%). Une solution commerciale de *tert*-butylate de sodium dans le THF a été ajoutée afin de déprotoner une partie des fonctions phénols. Le THF étant un mauvais solvant des phenoxides formés, l'éthanol a été ajoutée afin d'éviter l'aggrégation des charges en solvant. Le réticulant est alors ajouté. Arbitrairement, la quantité de réticulant introduite a été choisie pour avoir un taux de réticulation de 1%. La fonctionnalité  $f$  de la triphénoxytriazine étant de 3 et la fraction molaire en unités hydroxystyrène étant de 10%, la quantité  $n(TOPh^{Et}_3)$  à introduire par rapport à la quantité  $m_{P(S-co-HOS_{0,1})}$  de polymère **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)** est donnée par l'Équation 4.5

Équation 4.5.

$$\begin{aligned} n(TOPh^{Et}_3) &= \frac{0,01}{f} \cdot (n(HOS) + n(S)) = 0.033 \cdot n(HOS) \\ &= 0.033 \cdot \frac{m_{P(S-co-HOS_{0,1})} \cdot \%wt(HOS)}{M_{HOS}} \end{aligned}$$

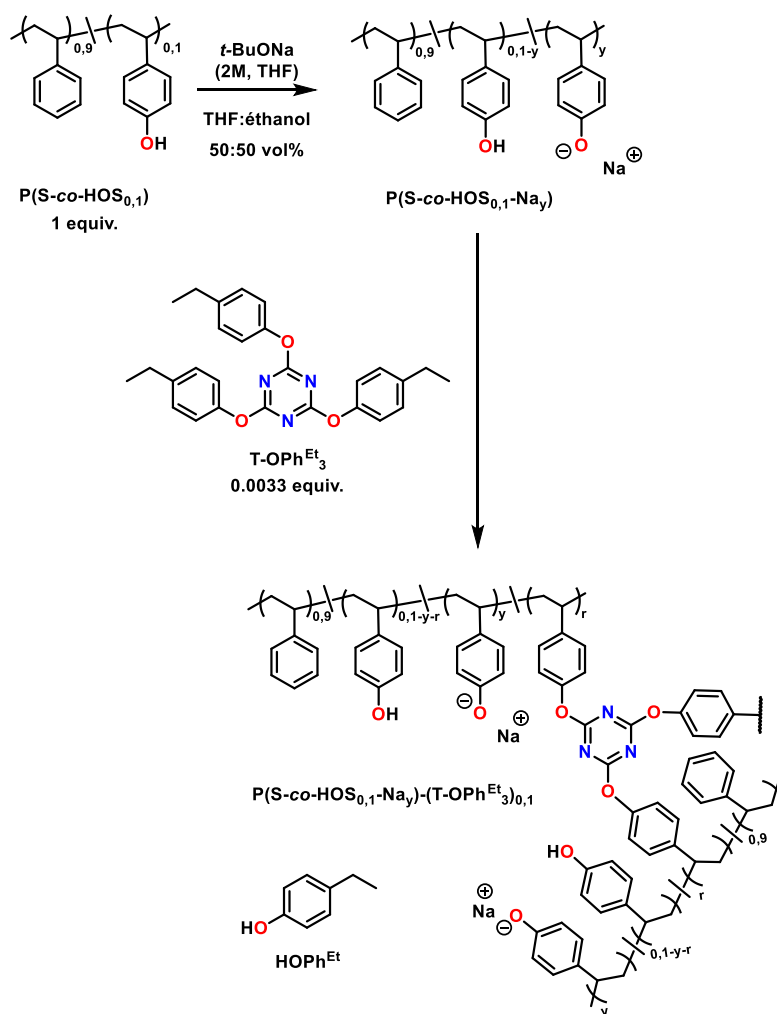


**Figure 4.7.** Schéma réactionnel de la réticulation en solution du **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)** avec la triphénoxytriazine **T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>** à TA.

En premier lieu la concentration nécessaire à la réticulation a été définie (Tableau 4.3). Pour cela, la fraction molaire de fonctions hydroxystyrène déprotonée a été fixée à 10 %. Le réticulant utilisé est la triéthylphénoxytriazine **T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>**. Aucune réticulation n'a été observée pour des concentrations en copolymères inférieures à 160 g·L<sup>-1</sup>, même après 24 h à 70 °C. Cependant, la réticulation s'effectue en 1 h à TA pour une concentration de 160 g·L<sup>-1</sup> en copolymère.

**Tableau 4.3.** Réticulation suivant la concentration du copolymère dans le mélange THF : éthanol (50 : 50 vol%).

| Concentration<br>(g·L <sup>-1</sup> ) | Réticulant                       | Température (°C) | Gel |
|---------------------------------------|----------------------------------|------------------|-----|
| 20                                    | T-OPh <sup>Et</sup> <sub>3</sub> | 70               | Non |
| 40                                    | T-OPh <sup>Et</sup> <sub>3</sub> | 70               | Non |
| 80                                    | T-OPh <sup>Et</sup> <sub>3</sub> | 70               | Non |
| 160                                   | T-OPh <sup>Et</sup> <sub>3</sub> | TA               | Oui |
| 160                                   | Non                              | TA               | Non |

Après ces premiers résultats prometteurs, la quantité de base a été variée (Tableau 4.4). La formation d'un gel ne se fait qu'en présence de la triazine (Figure 4.8).

**Tableau 4.4.** Réticulation du P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>) en solution et contrôles à TA à une concentration en polymère de 160 g·L<sup>-1</sup> en 1h.

| Polymère                                                                                          | <i>t</i> -BuONa/HOS<br>(mol%) | T-OPh <sup>Et</sup> <sub>3</sub> /HOS<br>(mol%) | Gel |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------|-----|
| P(S-co-HOS <sub>0,1</sub> -Na <sub>0,1</sub> )                                                    | 10                            |                                                 | Non |
| P(S-co-HOS <sub>0,1</sub> -Na <sub>0,1</sub> )-(T-OPh <sup>Et</sup> <sub>3</sub> ) <sub>0,1</sub> | 10                            | 10                                              | Oui |
| P(S-co-HOS <sub>0,1</sub> -Na <sub>0,2</sub> )                                                    | 20                            |                                                 | Non |
| P(S-co-HOS <sub>0,1</sub> -Na <sub>0,2</sub> )-(T-OPh <sup>Et</sup> <sub>3</sub> ) <sub>0,1</sub> | 20                            | 10                                              | Oui |

**P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)****P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub>****Figure 4.8.** Photographies du polymère P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>) (gauche) et du gel P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub> (droite) (C = 160 g·L<sup>-1</sup>, TA, 1h).

#### 4.3.2.1 Influence de la base

La réticulation a été réalisée en présence de différentes bases à TA et à une concentration C de 160 g·L<sup>-1</sup> (Tableau 4.5). La réticulation ne se produit qu'en présence d'une base alcoolate. Pour les bases organiques azotées, *eg.* 1,4-diazabicyclooctane (DABCO), triéthylamine (TEA), 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD), la solution reste liquide après plusieurs heures à TA.

**Tableau 4.5.** Résultats de la réticulation en solvant pour différentes bases (C = 160 g·L<sup>-1</sup>, TA).

| Copolymère                                                                                          | Réticulant                       | Base introduite | Temps | Gel |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------|-----------------|-------|-----|
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-K<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub></b>     | T-OPh <sup>Et</sup> <sub>3</sub> | <i>t</i> BuOK   | 1 h   | Oui |
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-DABCO<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub></b> | T-OPh <sup>Et</sup> <sub>3</sub> | DABCO           | 24 h  | Non |
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-TEA<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub></b>   | T-OPh <sup>Et</sup> <sub>3</sub> | TEA             | 24 h  | Non |
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-TBD<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub></b>   | T-OPh <sup>Et</sup> <sub>3</sub> | TBD             | 24 h  | Non |

L'ordre d'introduction des réactifs est particulièrement important. Après solubilisation du polymère, la base est introduite puis la triphénoxytriazine est ajoutée. Dans le cas d'une base alcoolate, la première étape est la déprotonation du phénol suivie de la substitution de la phénoxytriazine par le phénolate formé. Dans les deux cas, avec le *t*-butylate de sodium et le *t*-butylate de potassium, on obtient donc un gel à TA en 1h. Dans le cas des bases azotées, la formation du phénolate est dépendante du pKa et du caractère nucléophile des bases azotées introduites. Deux mécanismes sont ainsi possibles et décrit par la Figure 4.9. Le schéma A correspond à la réaction acido-basique pour former le phénolate d'ammonium puis la S<sub>N</sub>Ar sur la phénoxytriazine. Le schéma B correspond à la substitution nucléophile de la triazine par la base suivie de la substitution nucléophile du phénolate sur la triazine. Dans le cas du DABCO et de la TEA, l'encombrement stérique de la base empêche probablement le chemin A ainsi que le chemin B. Ce phénomène a précédemment été noté par Kunishima et *al.*<sup>10</sup> La réaction ne se fait donc pas ou très lentement. Dans le cas du TBD, base forte, le chemin réactionnel A mène à une compétition entre le phénol et l'éthanol contenu dans le mélange de solvant THF : éthanol (50 : 50 vol%). La S<sub>N</sub>Ar de l'éthanolate sur la phénoxytriazine mène alors à l'alcoxytriazine et empêche la réticulation. Dans le cas B, lui aussi possible, le TBD substitue le phénol sur la phénoxytriazine, l'éthanol ou le phénol peuvent alors réagir sur la triazine. Dans les deux cas, les phénoxytriazines deviennent donc progressivement des alcoxytriazines. La réticulation ne peut plus se faire. Nous avons donc préféré nous concentrer sur l'étude des gels obtenus en utilisant un alcoolate comme base. Un autre mélange de solvant ou simplement le THF aurait pu être utilisé pour la préparation du réseau avec le TBD spécifiquement.

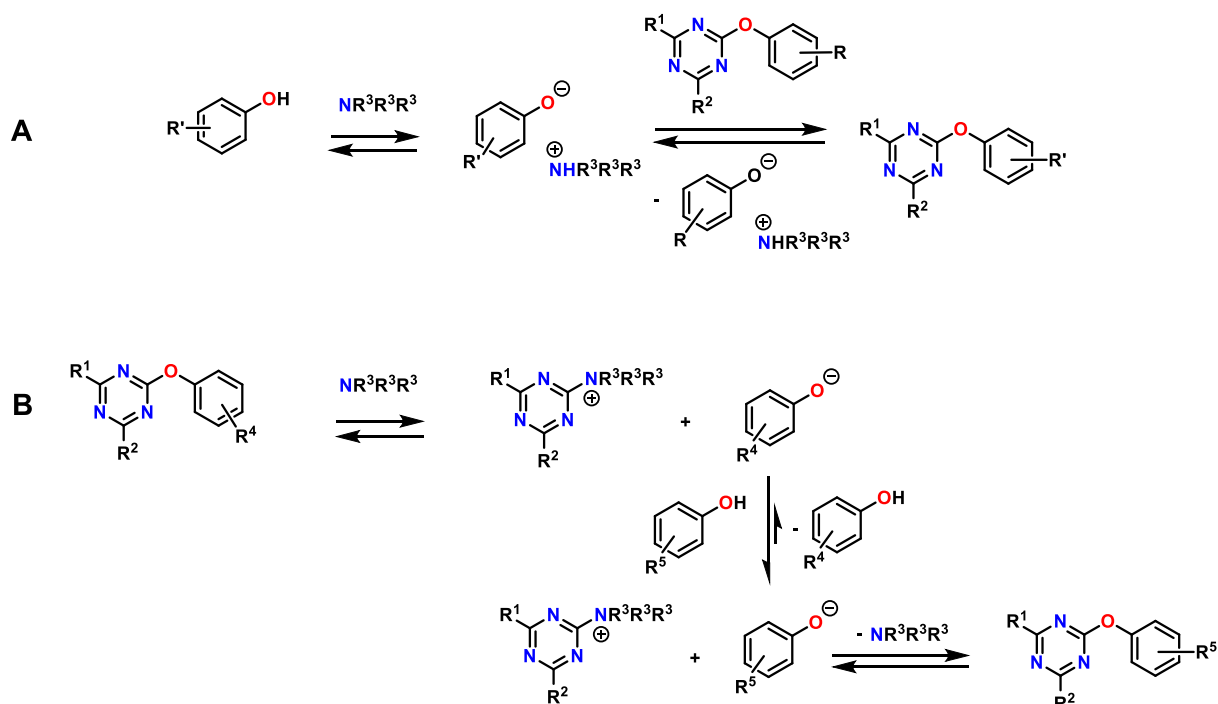


**Figure 4.9.** Les deux mécanismes de l'échange avec une base azotée.

#### 4.3.2.2 Étude de différentes triazines

Plusieurs triazines ont été sélectionnées pour la réticulation. Le taux de fonctions phénoxytriazine par rapport aux fonctions hydroxystyrène est maintenu constant à 10 %. Pour les deux triphénoxytriazines, avec l'éthylphénol (**T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>**) ou le *m*-pentadécylphénol issu du cardanol (**T-OPh<sup>C15</sup><sub>3</sub>**), la réticulation s'effectue elle-aussi à TA. Pour les deux phénoxytriazines difonctionnelles, le taux de fonctions phénoxytriazine par rapport aux fonctions hydroxystyrène du polymère est maintenu constant à 10 %. Pour ces deux diphénoxytriazines, la quantité de réticulant introduite est donc 3/2 supérieure à celle introduite pour les triphénoxytriazines. Pour ces deux diphénoxytriazines **T-OMe-OPh<sup>Et</sup><sub>2</sub>** et **T-NMePh-OPh<sup>Et</sup><sub>2</sub>**, aucune réticulation n'est observée, y compris après plusieurs heures à 70 °C. Aucun changement de réactivité n'est attendue pour la **T-OPh<sup>C15</sup><sub>3</sub>** par rapport à la **T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>**. Pour la **T-NMePh-OPh<sup>Et</sup><sub>2</sub>**, la désactivation de la triazine diminue drastiquement la vitesse de l'échange. Pour la **T-OMe-OPh<sup>Et</sup><sub>2</sub>**, l'échange est lui aussi ralenti par rapport aux triphénoxytriazines. Pour ces deux diphénoxytriazines, la conséquence de l'échange très lent est la possible réaction de l'éthanol sur cette triazine empêchant la réticulation de s'effectuer.

**Tableau 4.6.** Résultats des essais de réticulation en solvant (THF : éthanol 50 : 50 vol%) avec différentes triazines (C = 160 g·L<sup>-1</sup>).

|                                                                                                           | Réticulant                                  | Base            | Gel |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------|-----|
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub></b>          | <b>T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub></b>       | <i>t</i> -BuONa | Oui |
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>C15</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub></b>         | <b>T-OPh<sup>C15</sup><sub>3</sub></b>      | <i>t</i> -BuONa | Oui |
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-DABCO<sub>0,1</sub>)-(T-OMe-OPh<sup>Et</sup><sub>2</sub>)<sub>0,1</sub></b>   | <b>T-OMe-OPh<sup>Et</sup><sub>2</sub></b>   | <i>t</i> -BuONa | Non |
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-DABCO<sub>0,1</sub>)-(T-NMePh-OPh<sup>Et</sup><sub>2</sub>)<sub>0,1</sub></b> | <b>T-NMePh-OPh<sup>Et</sup><sub>2</sub></b> | <i>t</i> -BuONa | Non |

À la suite de ces résultats, nous nous sommes concentrés sur les réseaux formés à partir de **T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>**. Le 4-éthylphénol peut être éliminé à haute température sous vide, contrairement au *m*-pentadécylphénol. La présence résiduelle de ce dernier introduit aussi une interaction supplémentaire de plastification du polymère due à longue chaîne alkyle.

#### 4.3.2.3 Propriétés thermomécaniques des réseaux

Les différents réseaux ont ensuite été étudiés par DMA. On peut voir en premier lieu que l'ensemble des polymères ont un module élastique  $E'$  similaire à basse température et une transition liée à la relaxation des chaînes polymères à une température  $T_\alpha$  proche de 130 °C. Les ionomères **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)** et **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,2</sub>)** ont un module élastique qui décroît après cette transition  $T_\alpha$ . Comparativement, les polymères réticulés **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub>** et **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,2</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub>** ont un module qui baisse légèrement à haute température synonyme d'un réseau réticulé. On aperçoit aussi à haute température, une seconde transition sur la courbe tan delta pour les ionomères **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)** et **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,2</sub>)**. Un phénomène similaire a été décrit pour des ionomères obtenus à partir de l'ionisation de l'ensemble des fonctions hydroxystyrène sur un poly(styrène-co-hydroxystyrène).<sup>11</sup> Cette seconde transition est liée aux agrégats d'ions qui se forment dans la matrice polymère. Dans le système de Clas et *al.*, l'ensemble des groupements hydroxystyrène sont ionisés.<sup>11</sup> Dans notre système, l'ionisation n'est faite qu'à 10 mol% en fonctions hydroxystyrène. On remarque tout de même cette seconde transition, autour de 240 °C, reflétant la faible dispersion des charges ioniques dans la matrice.

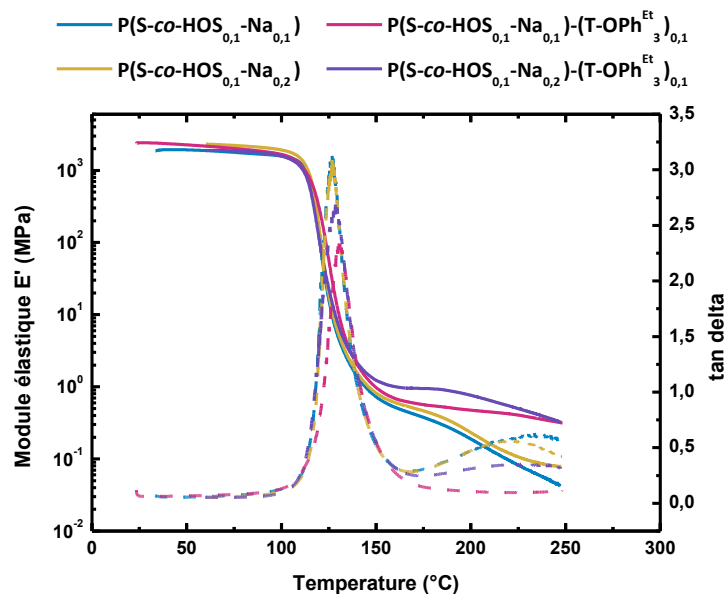


**Figure 4.10.** Courbes DMA (module  $E'$  et  $\tan \delta$ ) des ionomères  $\text{P(S-co-HOS}_{0,1}\text{-Na}_{0,1})$  et  $\text{P(S-co-HOS}_{0,2}\text{-Na}_{0,1})$  comparés aux polymères réticulés  $\text{P(S-co-HOS}_{0,1}\text{-Na}_{0,1})\text{-(T-OPh}^{\text{Et}}_3)_{0,1}$  et  $\text{P(S-co-HOS}_{0,1}\text{-Na}_{0,2})\text{-(T-OPh}^{\text{Et}}_3)_{0,1}$ .

#### 4.3.2.4 Utilisation d'un éther couronne

Afin d'améliorer la dispersion des ions dans la matrice polymère, nous avons utilisé un éther couronne. L'éther couronne 15-5 solubilise préférentiellement le cation sodium. Il est ajouté à la solution de polymère dans le THF : éthanol (50 : 50 vol%), avant l'introduction du  $\text{T-OPh}^{\text{Et}}_3$ . Un contrôle est également réalisé contenant uniquement le polymère chargé et l'éther couronne  $\text{P(S-co-HOS}_{0,1}\text{-Na}_{0,1}\text{-CE}_{0,1})$ . La quantité introduite est quantitative par rapport à la quantité de base introduite. La vitesse de réticulation est similaire à celle du réseau contrôle. Après séchage et presse, des analyses DMA ont été conduites  $\text{P(S-co-HOS}_{0,1}\text{-Na}_{0,1}\text{-CE}_{0,1})\text{-(T-OPh}^{\text{Et}}_3)_{0,1}$  (Figure 4.11). On remarque un module  $E'$  similaire à basse température pour l'ensemble des copolymères. La température de transition  $T_\alpha$  est légèrement plus haute pour les deux polymères réticulés. Cependant, celle-ci est indépendante de la présence de l'éther couronne. On remarque une légère diminution du pic de transition  $\beta$  sur le ionomère contenant l'éther couronne. Il reste cependant difficile de déterminer si les éthers couronnes aident à la solubilisation des phénolates. Une source de préoccupation est la stabilité thermique des éthers couronnes à haute température dans le réseau polymère.<sup>12,13</sup> L'ajout de seulement 1 % en masse de ce composé rend compliqué la caractérisation de la dégradation par ATG. Une expérience de solubilité avec un phénolate pourrait nous indiquer s'il y a eu de la réticulation covalente non dynamique à l'issue de la mise en forme. Nous avons donc décidé de ne pas continuer avec les éthers couronne dans la suite de notre travail.

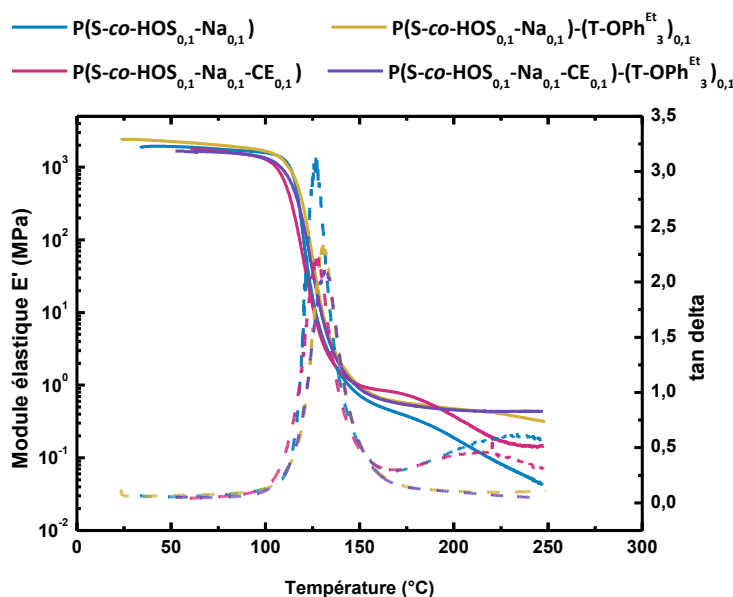


**Figure 4.11.** Courbes DMA (module  $E'$  et  $\tan \delta$ ) des polymères contenant l'éther couronne 15-5 comparées aux polymères précédemment étudiés.

**Tableau 4.7.** Températures de transition  $T_\alpha$  des polymères  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})$ ,  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,2})-(T-OPhEt_3)_{0,1}$ , comparées aux polymères contenant l'éther couronne 15-5  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,2}-CE_{0,1})$  et  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,2}-CE_{0,1})$  obtenues à partir des DMA présentées en Figure 4.11.

| Polymère                                       | $T_\alpha$ (°C) |
|------------------------------------------------|-----------------|
| $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})$                   | 126             |
| $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,2}-CE_{0,1})$          | 127             |
| $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,2})-(T-OPhEt_3)_{0,1}$ | 131             |
| $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,2}-CE_{0,1})$          | 132             |

#### 4.3.2.5 Addition d'une étape d'extrusion

Afin d'améliorer la dispersion des ions dans la matrice polymère, le réseau est soumis à une étape d'extrusion. Le cisaillement induit par l'étape d'extrusion ainsi que la température pourraient permettre la dispersion des ions dans la matrice polymère. Cette étape a été réalisée pour deux polymères qui donnaient des résultats prometteurs, le  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})-(T-OPhEt_3)_{0,1}$  et le  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,2})-(T-OPhEt_3)_{0,1}$ . Les profils de force normale sont donnés en Figure 4.12. Le polymère a été ajouté progressivement car il bloque l'extrudeuse. Une partie du polymère est donc extrudée avant que la seconde partie soit introduite. Pour ces deux réseaux, le profil de force normale révèle le mauvais mélangeage du polymère. Il ne semble pas que le réseau puisse être convenablement extrudé.

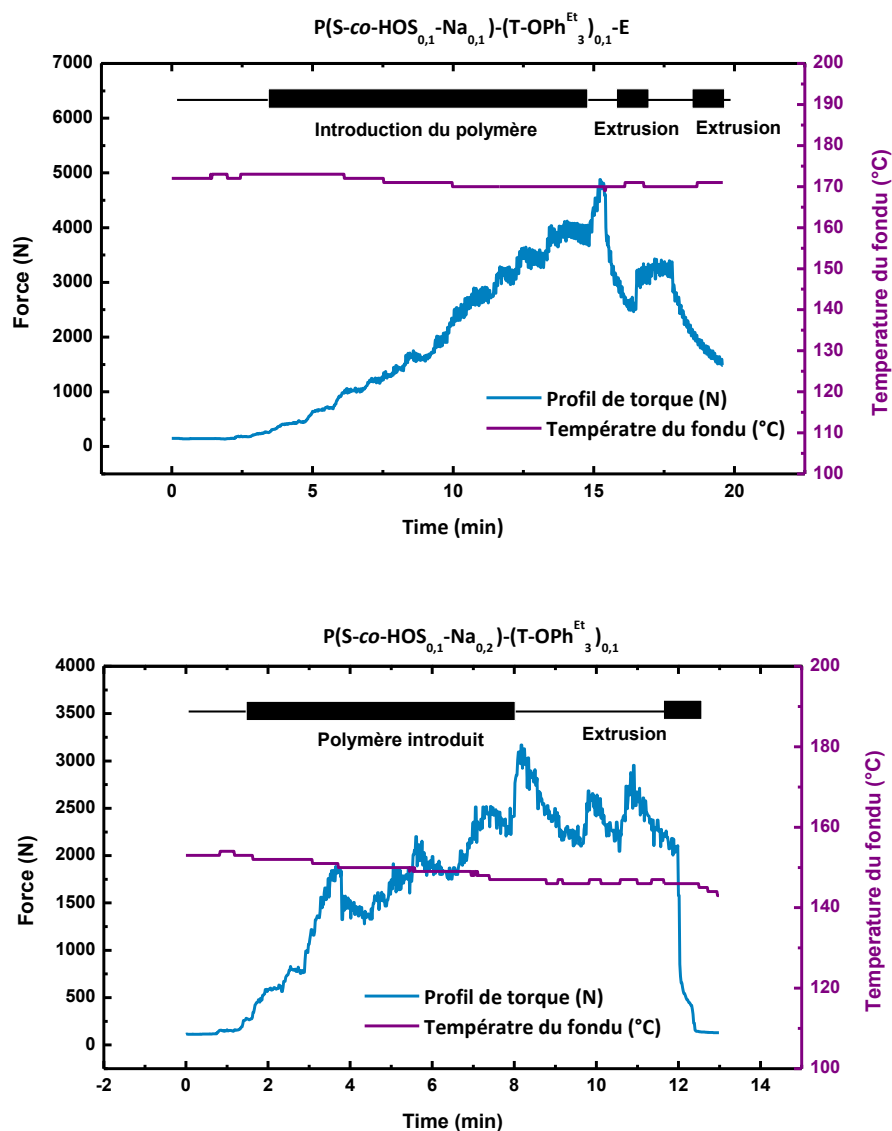


**Figure 4.12.** Profils d'extrusion des polymères  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,2})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,1}-E$  et  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,1}-E$ ,

Les extrudats obtenus ont ensuite été mis en forme par moulage par compression. Les éprouvettes obtenues sont transparentes et colorées, y compris le polymère  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,1}-E$ , alors que l'extrudat initial est opaque (Figure 4.13).



**Figure 4.13.** Extrudat (gauche) et échantillon de rhéologie du réseau  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,1}-E$  après moulage par compression à 180  $^{\circ}C$  (droite).

Ces réseaux ont ensuite été analysés par DMA (Figure 4.14). Les polymères extrudés ont des modules à basse et haute températures similaires aux réseaux non-extrudés. Leurs transitions  $\alpha$  sont elles aussi similaires aux réseaux non-extrudés. L'étape d'extrusion ne semble pas non plus avoir d'incidence sur la courbe de tan delta. L'étape d'extrusion ne semble donc pas conduire à une meilleure distribution des charges.

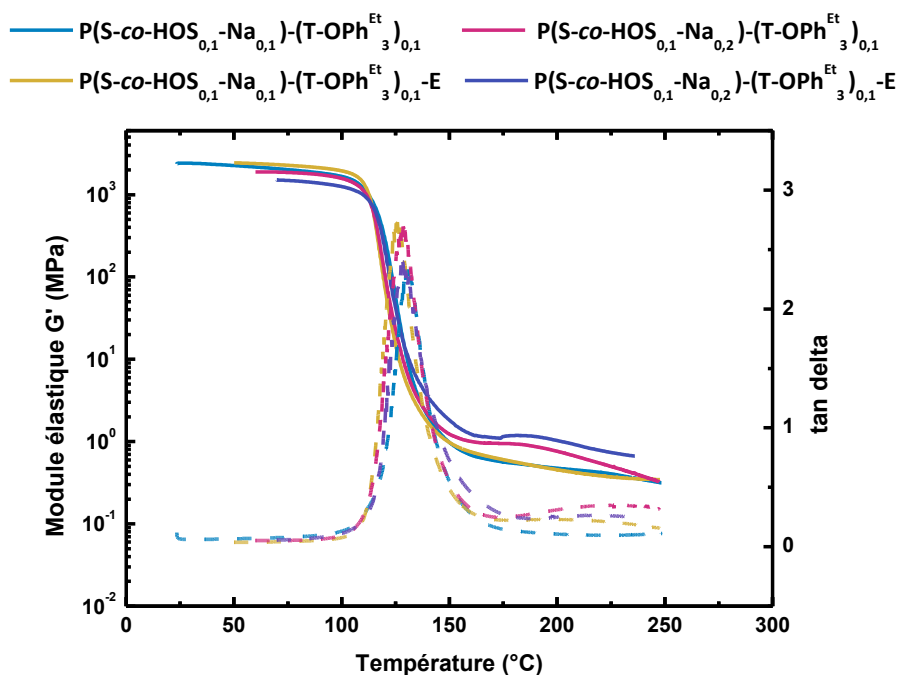


**Figure 4.14.** Courbes DMA des polymères réticulés, directement pressés  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,1}$  et  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,2})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,1}$  ou obtenus après extrusion,  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,1}-E$  et  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,2})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,1}-E$ .

On peut également suivre l'évolution de la taille de l'échantillon (Figure 4.15). On remarque différents comportements suivant les échantillons. Pour les matériaux ayant été pressés, l'échantillon se rétracte et ne revient pas à sa forme initiale. Pour le matériau contenant 2 mol% de phénolate, le même comportement est observé. Pour les autres polymères, on observe tout d'abord une contraction de l'échantillon puis une augmentation de sa taille jusqu'à sa taille initiale, voire plus.

Pour les matériaux extrudés et  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,2})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,1}$  ce comportement est typique d'un matériau à mémoire de forme. Au-dessus d'une certaine température, les contraintes stockées dans le réseau imposent la déformation de l'échantillon. Ici, au-dessus de la  $T_g$ , les points de réticulation physiques et chimiques dictent au matériau sa forme. Pour les autres réseaux, l'aperçu d'un minimum et l'expansion de l'échantillon qui suit peuvent suggérer une diminution du nombre de points de réticulation, qui pourrait correspondre à la dissociation des agrégats ioniques au-dessus d'une certaine température. Il est cependant intéressant de noter que pour le réseau contenant des éthers

couronnes,  $P(S\text{-}co\text{-}HOS_{0,1}\text{-}Na_{0,1}\text{-}CE_{0,1})\text{-(T-OPh}^{Et}_3)_{0,1}$ , l'évolution de la taille de l'échantillon suggère un nombre de point de réticulation constant indépendamment de la température. Ceci pourrait indiquer une meilleure distribution des charges dans le réseau grâce aux éthers couronnes. Des expériences complémentaires de solubilité pourraient sûrement nous permettre de conclure quant au type de réticulation impliquée dans ce comportement.

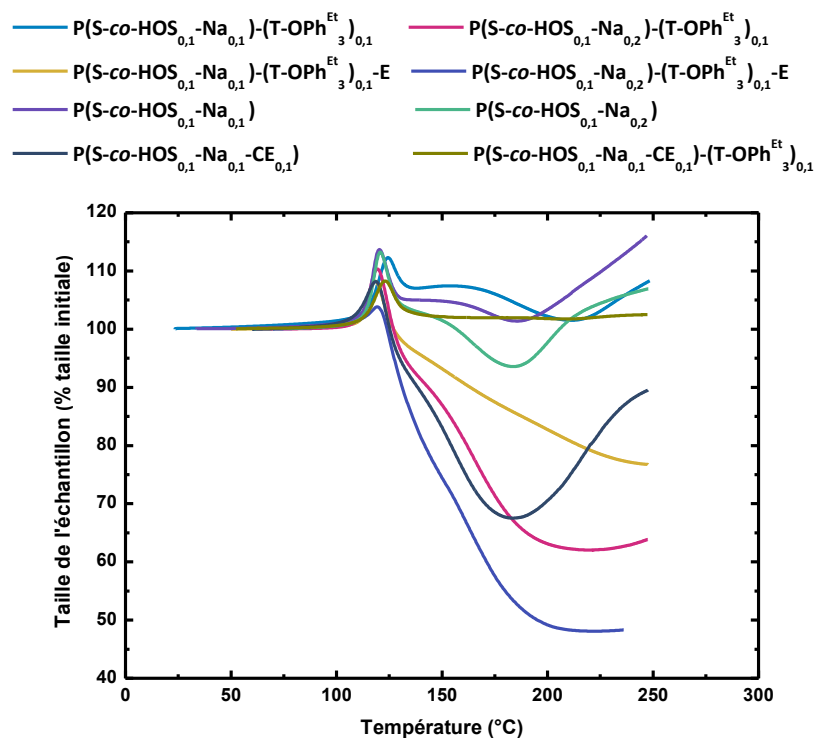


**Figure 4.15.** Taille de l'échantillon durant l'analyse DMA des polymères réticulés, directement pressés  $P(S\text{-}co\text{-}HOS_{0,1}\text{-}Na_{0,1})\text{-(T-OPh}^{Et}_3)_{0,1}$  et  $P(S\text{-}co\text{-}HOS_{0,1}\text{-}Na_{0,2})\text{-(T-OPh}^{Et}_3)_{0,1}$  ou obtenus après extrusion,  $P(S\text{-}co\text{-}HOS_{0,1}\text{-}Na_{0,1})\text{-(T-OPh}^{Et}_3)_{0,1}\text{-E}$  et  $P(S\text{-}co\text{-}HOS_{0,1}\text{-}Na_{0,2})\text{-(T-OPh}^{Et}_3)_{0,1}\text{-E}$  ainsi que des ionomères  $P(S\text{-}co\text{-}HOS_{0,1}\text{-}Na_{0,1})$ ,  $P(S\text{-}co\text{-}HOS_{0,1}\text{-}Na_{0,2})$  et des systèmes contenant des éthers couronnes 5-15  $P(S\text{-}co\text{-}HOS_{0,1}\text{-}Na_{0,1}\text{-}CE_{0,1})$  et  $P(S\text{-}co\text{-}HOS_{0,1}\text{-}Na_{0,1}\text{-}CE_{0,1})\text{-(T-OPh}^{Et}_3)_{0,1}$ .

Pour le matériau  $P(S\text{-}co\text{-}HOS_{0,1}\text{-}Na_{0,1})\text{-(T-OPh}^{Et}_3)_{0,1}\text{-E}$ , une expérience de balayage en fréquence a été conduite (Figure 4.16). Le balayage en fréquence à 180 °C montre une diminution comparable de  $G'$  et  $G''$ ,  $G'$  étant supérieur à  $G''$  (ca. 4 fois) sur l'ensemble de la gamme de fréquences couverte. Le matériau ne s'écoule pas. On observe par ailleurs un comportement de tan delta correspondant à un début de relaxation avec un pic à  $1\text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}$ . Cependant à plus basse fréquence, tan delta revient à sa valeur initiale. Une fraction insoluble plus importante est obtenue pour cet échantillon à la suite des expériences de rhéologie ( $P(S\text{-}co\text{-}HOS_{0,1}\text{-}Na_{0,1})\text{-(T-OPh}^{Et}_3)_{0,1}\text{-E-rhéologie}$ ) (Tableau 4.8). Ce résultat suggère une réticulation partielle supplémentaire du réseau lors de l'expérience de rhéologie. Des analyses complémentaires de solubilité et de dissolution sélective en présence de phénolate de sodium par exemple auraient pu nous permettre d'identifier la nature de ces réticulations supplémentaires. Une expérience de solubilité avec un phénolate pouvant déréliculer les réseaux pourrait en effet permettre

de distinguer la réticulation covalente dynamique de possibles réactions parasites donnant lieu à de la réticulation covalente non-dynamique.

**Tableau 4.8.** Fraction insoluble des matériaux après extrusion, à l'issue d'un test de solubilité dans un mélange THF : éthanol (50 : 50 vol%) en présence d'HCl (quantité équimolaire des fonctions phénoxytriazines ionisées sur le polymère)

| Polymère                                                                                                | Fraction gel (wt%) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub>-E</b>      | 79,1 ± 1,1         |
| <b>P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub>-E-rhéο</b> | 90,7 ± 3,0         |

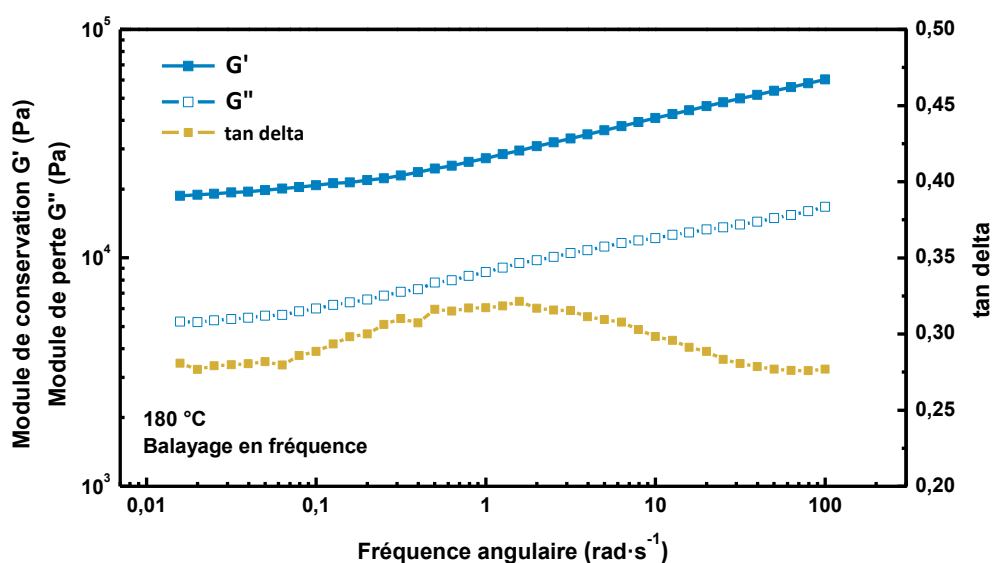


**Figure 4.16.** Balayage en fréquence du polymère **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub>-E** à 180 °C sous azote (disque de diamètre 25 mm et de hauteur 1,5 mm).

#### 4.3.3 Réticulation par extrusion

La réticulation par extrusion réactive avait été premièrement choisie. Celle-ci consiste en la préparation d'un ionomère en solution dans le THF. Lors de l'ajout de la base non nucléophile, une insolubilité apparaît reflétant l'agrégation des charges. Après séchage sous cloche, l'ionomère est mélangé dans l'extrudeuse avec un mélange-maître préparé par solubilisation du **T-(OPh<sup>Et</sup>)<sub>3</sub>** dans le THF avec une faible quantité de polymère **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)** (Figure 4.17). Le profil de force normale obtenu est donné Figure 4.18. L'extrusion du polymère **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,05</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,03</sub>-E'** ne s'accompagne pas d'une augmentation de la force normale après introduction du mélange-maître qui aurait pu signifier la réticulation du polymère. L'extrusion du polymère **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,03</sub>-E'** s'accompagne elle d'une légère augmentation de la force normale.

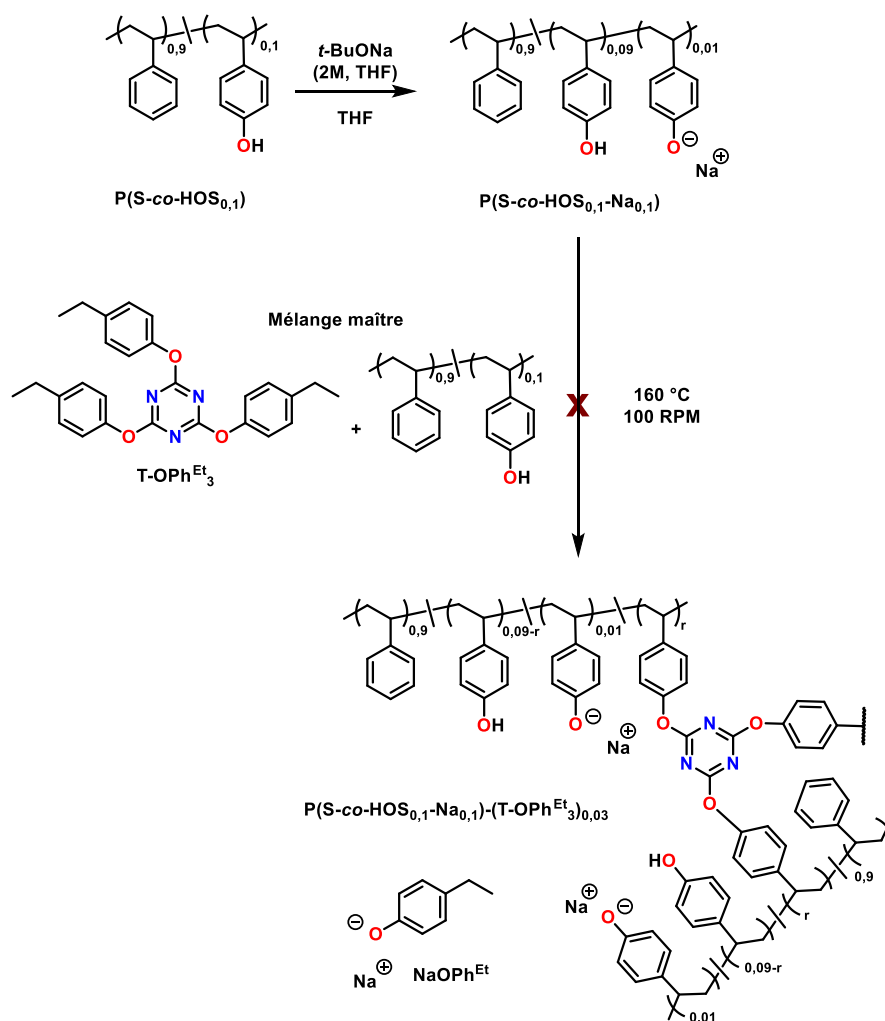


**Figure 4.17.** Schéma réactionnel de la tentative de réticulation de  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})$  avec  $T-OPh^{Et}_3$  par extrusion.

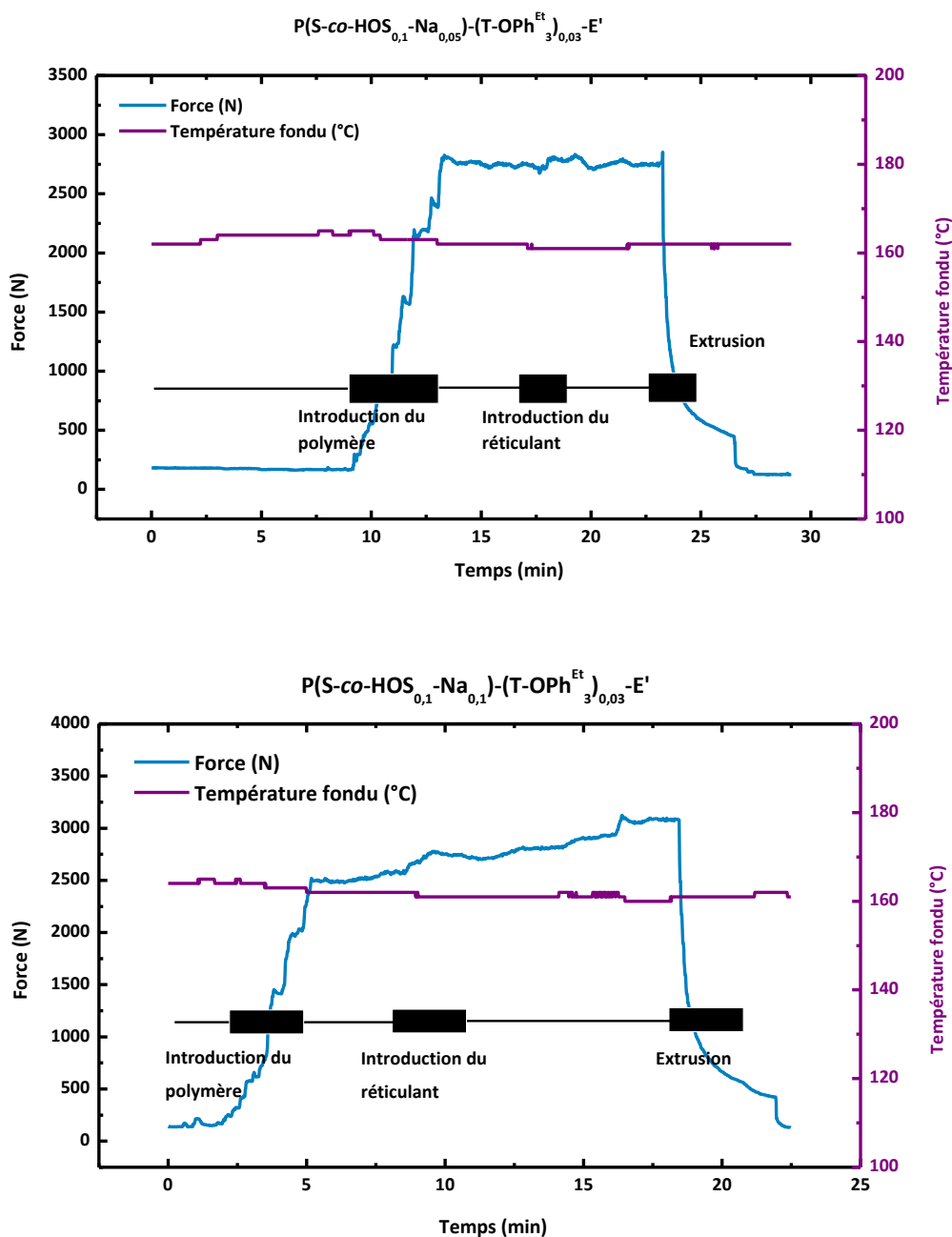


**Figure 4.18.** Profils d'extrusion des polymères  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,05})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,03}-E'$  (haut),  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,03}-E'$  (bas).

La quantité de réticulant avait alors été choisie plus faible. Enfin, le solvant de solubilisation du ionomère était le THF ce qui a résulté en leur agrégation en solution. L'étape de mélangeage initiale en extrusion devait cependant permettre la dispersion des charges dans la matrice polymère.

Les courbes DMA obtenues après moulage par compression des extrudats (Figure 4.19) présentent un module élastiques mesurable et décroissant au-dessus de la  $T_g$  de ces matériaux. Cette baisse est plus prononcée pour le  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,05})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,03}-E'$  que le  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})-(T-OPh^{Et}_3)_{0,1}-E'$ . Une réticulation partielle a probablement lieu pour le  $P(S-co-$

**HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub>-E'** contrairement au **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,05</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,03</sub>-E'**. Une expérience de solubilité sur le **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>-Na<sub>0,1</sub>)-(T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>)<sub>0,1</sub>-E'** a révélé la présence d'un très faible taux de gel (7,7 % ± 6,1 %). Nous avons donc choisi de nous tourner vers la réticulation en solution. En portant un nouveau regard sur ces données, ces expériences auraient mérité d'être poussées plus loin, notamment en augmentant la quantité de réticulant, la température d'extrusion et en améliorant la méthode de préparation du ionomère préalablement en solution.

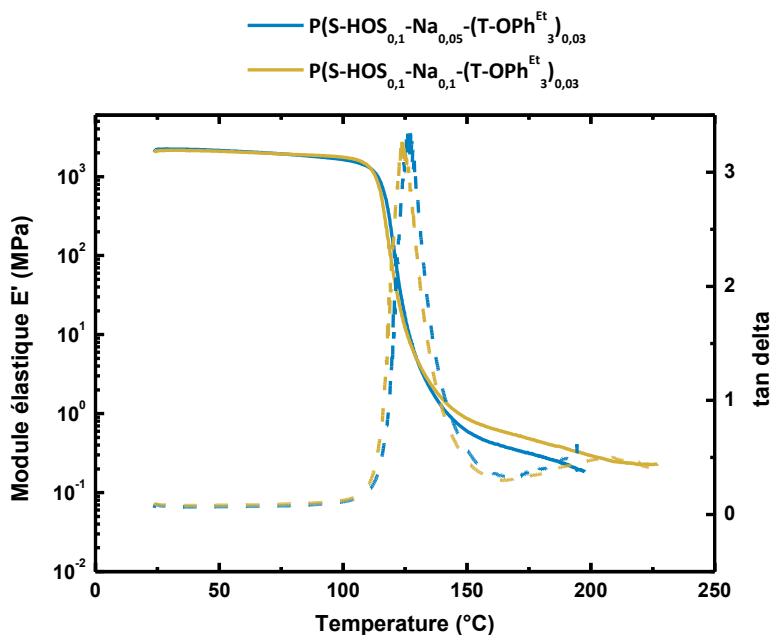


**Figure 4.19.** Analyse DMA de deux polymères obtenus après la tentative de réticulation en solution.

## 4.4 Conclusion

Ce chapitre avait pour objectif de concevoir et d'étudier des vitrimères réticulés par la chimie d'échange des phénoxytriazines.

En premier lieu, nous avons donc synthétisé un polymère **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)**. Nous avons ensuite réticulé ce polymère en solution. Plusieurs phénoxytriazines ont été testés dans ce cadre, et seule la triphénoxytriazine **T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>** a conduit à la formation d'un réseau. Ceci est en adéquation avec nos précédents résultats concernant la plus faible vitesse d'échange entre les phénolates et les diphénoxytriazines **T-OMe-OPh<sup>Et</sup><sub>2</sub>** et **T-NMePh-OPh<sup>Et</sup><sub>2</sub>**. La réticulation du polymère **P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)** avec **T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>** en solution et en présence d'une base alcoolate permet de former un gel à TA. La réticulation avec une base azotée ne donne pas de gel, probablement pour des raisons de gêne stérique pour le DABCO et la TEA, et d'alcoolyse pour le TBD.

Les différents systèmes ont été caractérisés par DMA. Les polymères gélifiés montrent bien un plateau caoutchoutique contrairement aux polymères non réticulés. La présence d'une seconde transition  $T_{\beta}$  suggère la formation d'agrégats ioniques. Afin d'obtenir des réseaux dans lesquels ces charges seraient dispersées, l'ajout d'éthers couronnes a été envisagé. Leur utilisation a été abandonnée dans la suite de l'étude. En portant un nouveau regard sur nos résultats, l'étude des réseaux avec ces éthers couronnes 5-15 mériterait d'être poussée car ceux-ci semblent prometteurs.

Une étape de mélangeage par extrusion a également été testée afin d'essayer de désagréger les charges sous fort cisaillement à haute température. Cependant, comme les DMA le montrent, le matériau adopte un comportement à mémoire de forme prononcée. L'étape d'extrusion et/ou de compression moulage imposent aux polymères des contraintes qui sont progressivement relaxées au-dessus de la température de transition vitreuse. Le balayage en fréquence réalisé à 180 °C confirme que le réseau n'est pas dynamique. Finalement, la réticulation par extrusion réalisée en premier ne montre pas d'augmentation importante de la force normale signifiant pas ou peu de réticulation après 15 min d'extrusion.

Nous en concluons que nous avons réussi à réticuler par la chimie d'échange des triazines. Cependant, l'agrégation ionique entrave probablement la recyclabilité du matériau. Le copolymère étudié a en outre une haute  $T_g$  ce qui nécessite de travailler à haute température. Un autre copolymère, ainsi que l'ajout d'un plastifiant aidant à la solubilisation des charges, devraient permettre de concevoir des vitrimères reposant sur la chimie prometteuse des phénoxytriazines.

## 4.5 Références

- (1) Kratochvíl, J.; Štuncová, A.; Sikora, A.; Dybal, J. Note on the Glass Transition Temperature of Poly(Vinylphenol). *Eur. Polym. J.* **2009**, *45* (6), 1851–1856. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2009.03.001>.
- (2) Yu, X.; Cao, X.; Chen, Q. Rheological Properties of Sulfonated Polystyrene Ionomers at High-Ion Contents. *Rheol. Acta* **2021**, *60* (5), 241–249. <https://doi.org/10.1007/s00397-021-01265-5>.
- (3) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179. <https://doi.org/10.1021/om100106e>.
- (4) Katzer, J.; Pauer, W.; Moritz, H.-U. Thermal Polymerization of Styrene, Part 1 – Bulk Polymerization. *Macromol. React. Eng.* **2012**, *6* (5), 213–224. <https://doi.org/10.1002/mren.201100075>.
- (5) Yoshida, E.; Takiguchi, Y. Synthesis of a Random Block Copolymer Comprising Poly(Styrene-Ran-p-Methoxystyrene) and Poly(Styrene-Ran-p-t-Butoxystyrene) by 2,2,6,6-Tetramethylpiperidine-1-Oxyl-Mediated Living Radical Polymerization. *Polym. J.* **1999**, *31* (5), 429–434. <https://doi.org/10.1295/polymj.31.429>.
- (6) Dimitrov, I.; Jankova, K.; Hvilsted, S. Synthesis of Polystyrene-Based Random Copolymers with Balanced Number of Basic or Acidic Functional Groups. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2010**, *48* (9), 2044–2052. <https://doi.org/10.1002/pola.23974>.
- (7) Barton, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters: Second Edition*, 2nd ed.; Routledge: New York, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315140575>.
- (8) Bandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A. *Polymer Handbook, 2 Volumes Set, 4th Edition* | Wiley, Wiley.; 2003.
- (9) Himuro, S.; Sakamoto, N.; Arichi, S. Miscibility Behavior of Poly(4-Hydroxystyrene) with Poly(4-Acetoxytyrene). *Polym. J.* **1992**, *24* (12), 1371–1376. <https://doi.org/10.1295/polymj.24.1371>.
- (10) Kunishima, M.; Ujigawa, T.; Nagaoka, Y.; Kawachi, C.; Hioki, K.; Shiro, M. Study on 1,3,5-Triazine Chemistry in Dehydrocondensation: Gauche Effect on the Generation of Active Triazinylammonium Species. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (49), 15856–15867. <https://doi.org/10.1002/chem.201202236>.
- (11) Clas, S.-D.; Eisenberg, A. Synthesis and Bulk Physical Properties of Styrene-Alkoxide Ionomers. Part I: Sodium Salts of Polystyrene-co-4-Hydroxystyrene. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1986**, *24* (12), 2743–2756. <https://doi.org/10.1002/polb.1986.090241210>.
- (12) Feijen, E. J. P.; Martens, J. A.; Jacobs, P. A. Chemistry of the Calcination of 15-Crown-5 and 18-Crown-6 Ethers Occluded in Faujasite Polytype Zeolites. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92* (17), 3281–3285. <https://doi.org/10.1039/FT9969203281>.
- (13) Houben, M.; Borneman, Z.; Nijmeijer, K. Plasticization Behavior of Crown-Ether Containing Polyimide Membranes for the Separation of CO<sub>2</sub>. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *255*, 117307. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117307>.

## 4.6 Annexes

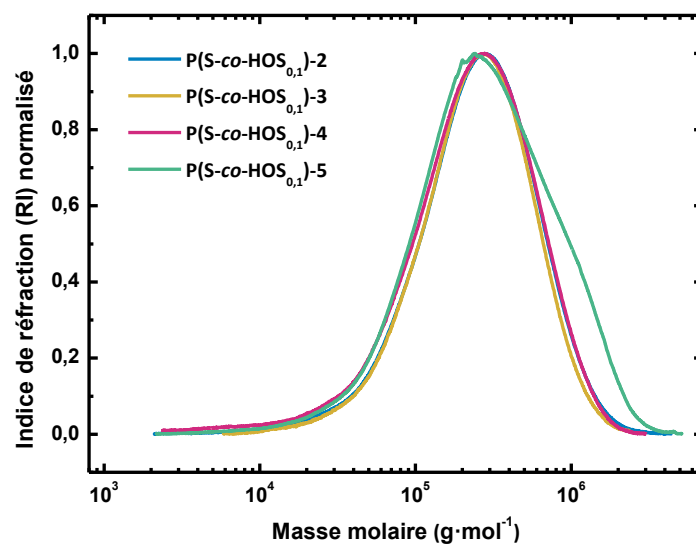


Figure 4.20. Traces RI (SEC) des différents polymères  $P(S-co-HOS_{0,1})$  synthétisés.

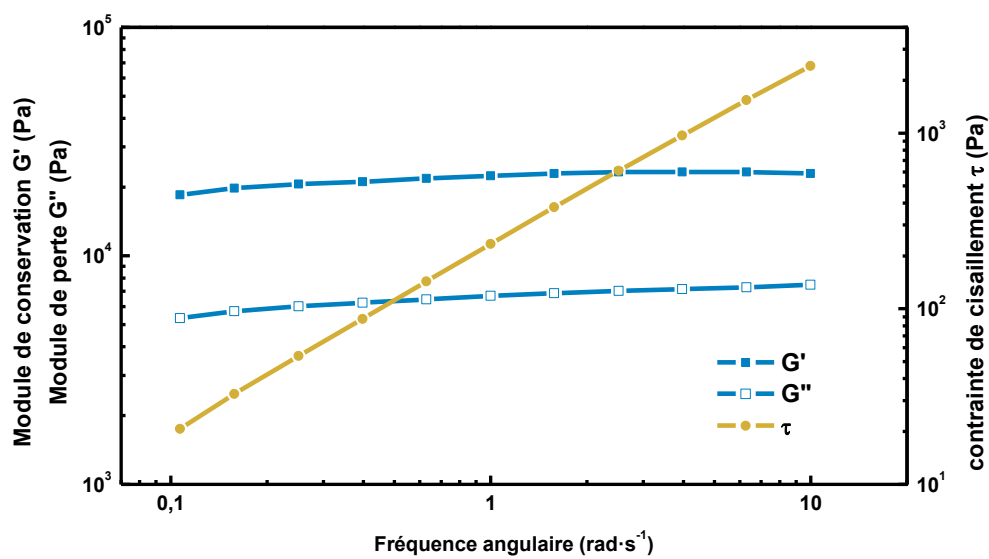


Figure 4.21. Balayage en amplitude à 180 °C du polymère  $P(S-co-HOS_{0,1}-Na_{0,1})-(T-OPh^{Et_3})_{0,1}-E$ .

# Chapitre 5. Fonctionnalisation d'un polyamide 11 de faible masse molaire par des triazines

---



## Table des matières

|            |                                                                                                                                    |            |
|------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>5.1</b> | <b>INTRODUCTION .....</b>                                                                                                          | <b>211</b> |
| <b>5.2</b> | <b>GÉNÉRALITÉS SUR LE PA11 .....</b>                                                                                               | <b>211</b> |
| 5.2.1      | CRISTALLINITE DU PA11.....                                                                                                         | 212        |
| 5.2.2      | MODIFICATION DU PA11 .....                                                                                                         | 213        |
| 5.2.3      | OBJECTIFS DU CHAPITRE .....                                                                                                        | 216        |
| <b>5.3</b> | <b>MATÉRIELS ET MÉTHODES .....</b>                                                                                                 | <b>217</b> |
| 5.3.1      | MATERIEL .....                                                                                                                     | 217        |
| 5.3.2      | SPECTROSCOPIE RMN <sup>1</sup> H.....                                                                                              | 217        |
| 5.3.3      | CALORIMETRIE DIFFERENTIELLE A BALAYAGE (DSC).....                                                                                  | 218        |
| 5.3.4      | ANALYSE THERMOGRAVIMETRIQUE (ATG) .....                                                                                            | 218        |
| 5.3.5      | RHEOLOGIE .....                                                                                                                    | 218        |
| 5.3.6      | SYNTHESE DES ALCOXYTRIAZINES.....                                                                                                  | 219        |
| 5.3.7      | REACTIONS MODELES.....                                                                                                             | 227        |
| 5.3.8      | PROCEDURE DE GREFFAGE DU TPh <sub>2</sub> -PA11 <sub>4k</sub> -TPh <sub>2</sub> .....                                              | 228        |
| <b>5.4</b> | <b>RÉSULTATS ET DISCUSSION .....</b>                                                                                               | <b>229</b> |
| 5.4.1      | REACTION SUR DES MOLECULES MODELES .....                                                                                           | 229        |
| 5.4.2      | FONCTIONNALISATION DES BOUTS DE CHAINES DU NH <sub>2</sub> -PA11 <sub>4k</sub> -NH <sub>2</sub> .....                              | 232        |
| 5.4.2.1    | ANALYSE RMN DU NH <sub>2</sub> -PA11 <sub>4k</sub> -NH <sub>2</sub> .....                                                          | 232        |
| 5.4.2.2    | FONCTIONNALISATION DES BOUTS DE CHAINES DU NH <sub>2</sub> -PA11 <sub>4k</sub> -NH <sub>2</sub> PAR LE TPh <sub>2</sub> -OBU ..... | 236        |
| 5.4.2.3    | S <sub>N</sub> AR AVEC DIFFERENTES TRIAZINES .....                                                                                 | 240        |
| 5.4.2.4    | ÉLIMINATION DU SOLVANT RESIDUEL .....                                                                                              | 243        |
| 5.4.2.5    | ANALYSE THERMIQUE ET DSC DU TPh <sub>2</sub> -PA11 <sub>4k</sub> -TPh <sub>2</sub> -P-S .....                                      | 244        |
| 5.4.2.6    | VISCOSITE DU POLYAMIDE MODIFIE .....                                                                                               | 246        |
| 5.4.2.7    | DISCUSSION SUR LA SOLUBILITE DE LA TRIAZINE DANS LA MATRICE PA.....                                                                | 250        |
| <b>5.5</b> | <b>CONCLUSION .....</b>                                                                                                            | <b>252</b> |
| <b>5.6</b> | <b>RÉFÉRENCES .....</b>                                                                                                            | <b>254</b> |
| <b>5.7</b> | <b>ANNEXES.....</b>                                                                                                                | <b>257</b> |
| 5.7.1      | SPECTRES RMN <sup>1</sup> H DES POLYAMIDES .....                                                                                   | 257        |
| 5.7.2      | COURBES DE DSC DES POLYAMIDES.....                                                                                                 | 262        |
| 5.7.3      | DETERMINATION DU PARAMETRE DE SOLUBILITE DE L'ÉLEMENT NH-T(NPh <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> .....                                   | 263        |



## 5.1 Introduction

Le projet décrit dans ce chapitre s'inscrit dans le cadre d'un projet ANR avec l'Institut de Chimie Radicalaire de Marseille et Arkema sur la synthèse et l'étude de polyamides fonctionnels. Dans ce cadre, et en nous appuyant sur les travaux décrits dans les chapitres précédents, nous avons cherché à développer une nouvelle approche de fonctionnalisation du polyamide 11 (PA11) basée sur la chimie des triazines. Cette nouvelle stratégie repose sur la substitution nucléophile aromatique des alcoxytriazines par une amine primaire. La réaction est tout d'abord mise en évidence sur des petites molécules puis utilisée pour fonctionnaliser un polyamide amino-télchélique de faible masse molaire.

## 5.2 Généralités sur le PA11

Le polyamide 11 (PA11) ou nylon 11 est un polyamide contenant une chaîne aliphatique de 10 carbones entre chaque fonction amide. C'est un polymère synthétisé par polymérisation par étapes, à partir de l'acide amino-11-undécanoïque (Figure 5.1). Cet acide peut être obtenu à partir de l'huile de ricin. Le PA11 est donc biosourcé contrairement à son analogue, le PA12 qui est pétrosourcé. Du fait de sa relativement longue chaîne aliphatique, le PA11 a une faible prise en eau par rapport aux autres polyamides tels que le PA6.<sup>1</sup> Cependant, ses propriétés mécaniques sont plus faibles. Par exemple, le module d'Young du PA11 est d'1 GPa quand celui du PA6 est de 3 GPa.<sup>2</sup> Ceci est à relier à la plus faible densité de fonctions amide dans le PA11 comparativement au PA6. Sa température de fusion est aussi plus faible (183 °C) que celle du PA6 (218 °C), ce qui diminue la température d'extrusion, donc la consommation énergétique, ainsi que les possibles dégradations telles que l'oxydation ou l'hydrolyse.

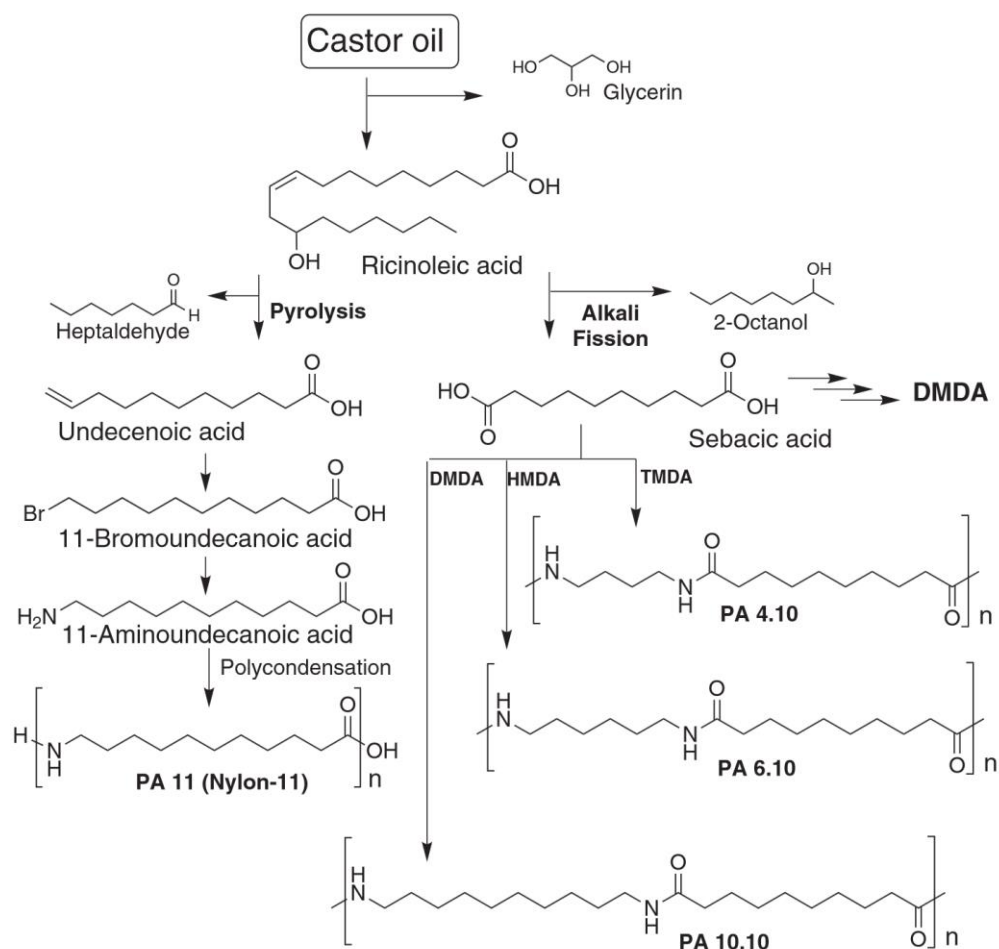


**Figure 5.1.** Voie de synthèse du polyamide 11, adaptée de la référence.<sup>2</sup>

### 5.2.1 Cristallinité du PA11

Le PA11 possède quatre formes cristallines différentes à température ambiante, triclinique ( $\alpha$  et  $\alpha'$ ), monoclinique ( $\beta$ ), pseudo-hexagonale ( $\gamma$ ) et une phase smectique ( $\delta'$ ). La phase  $\alpha'$  peut être considérée comme une phase  $\alpha$  déformée.<sup>3</sup> Ces différentes phases sont obtenues après des transformations particulières :<sup>3-5</sup>

- La phase  $\alpha$  peut être obtenue par recristallisation à partir d'une solution de PA11 dans le *m*-crésol ;
- La phase  $\alpha'$  est obtenue par cristallisation à partir de l'état fondu ;
- La phase  $\beta$  peut être obtenue par recristallisation à partir d'une solution de PA11 diluée dans l'eau avec de l'acide formique ;
- La phase  $\gamma$  peut être obtenue par cristallisation à partir de solution de PA11 dans l'acide trifluoroacétique (TFA)<sup>6</sup>

- La phase  $\delta'$  est obtenue par refroidissement rapide du fondu de PA11. C'est une phase métastable.

Une propriété du PA11 est la transition de phase cristalline de la phase  $\alpha'$  à une phase  $\delta'$ . Cette transition, nommée transition de Brill, n'est pas unique au PA11, mais existe aussi pour d'autres PA.<sup>7</sup> Cette transition est réversible. Elle n'est pas observable par DSC mais l'est en revanche par diffusion des rayons X.

La cristallinité du PA11 est dépendante de la méthode de (re)cristallisation utilisée. Ainsi, un PA11 avec une forme cristalline  $\alpha$  peut présenter une cristallinité de 41 %, contre des cristallinités de 29 % et 25 %, respectivement pour la forme déformée  $\alpha'$  et la forme  $\delta'$ .<sup>3</sup> Ceci a une influence sur les performances mécaniques du PA 11. Il est cependant possible de recuire le PA11 afin d'améliorer la cristallinité de la forme  $\alpha'$  à  $\alpha$ .<sup>8</sup> Pratiquement, cette étape est rarement réalisée et le PA11 est utilisé tel qu'il est obtenu après refroidissement du fondu.

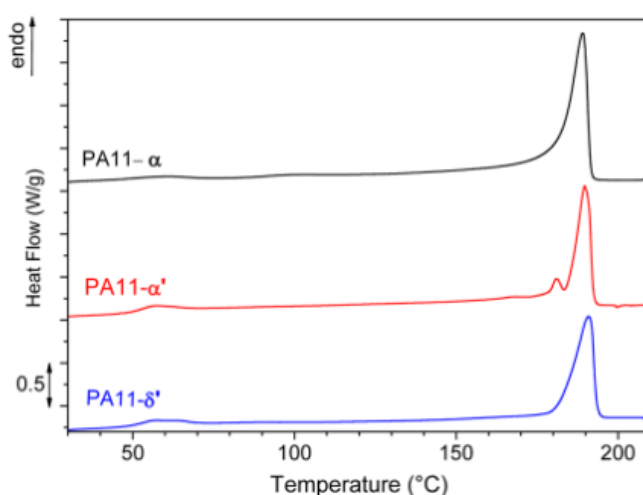


**Figure 5.2.** Courbes DSC de la première rampe en température à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  en fonction de la forme cristalline du PA11.<sup>3</sup>

### 5.2.2 Modification du PA11

Le PA11 est un polymère largement utilisé dans le secteur automobile, le sport et l'extraction pétrolière off-shore.<sup>9</sup> Il souffre malgré tout d'inconvénient comme une faible tenue au feu<sup>10</sup> ou une faible elongation à la rupture et une faible résistance à l'impact.<sup>11</sup> Des additifs sont donc utilisés pour pallier à ces limitations, ce qui peut engendrer des problèmes de lixiviation. D'autres propriétés peuvent aussi être recherchées comme l'hygroscopicité ou au contraire l'hydrophobicité. Enfin, le PA11 peut être utilisé dans des mélanges avec d'autres polymères, comme le poly(acide lactique) (PLA), ce qui permet d'augmenter la résistance à l'impact du PLA.<sup>12</sup> Cependant, les deux polymères

étant incompatibles, ils forment deux phases distinctes. L'adhésion interfaciale entre les phases est alors critique pour obtenir un matériau avec un haut module d'Young et une grande élongation à la rupture.<sup>13</sup>

L'obtention de ces propriétés nécessite le développement de stratégies de fonctionnalisation du PA11. Jean-Jacques Flat et *col.* ont ainsi récemment développé une stratégie pour l'introduction du 9,10-dihydro-9-oxa-10phosphaphenanthrene-10-oxide (DOPO), un retardateur de flamme, dans les chaînes de PA11.<sup>10</sup> Cela a été réalisé en polymérisant l'acide amino-11-undécanoïque avec un monomère dérivé du DOPO et de l'acide itaconique. Ils ont ainsi montré qu'il était possible de varier le pourcentage massique de DOPO (Figure 5.3). Le PA11 n'est ici pas préalablement synthétisé et la méthode semble impacter significativement la température de fusion qui est réduite de 40 °C, de 194 °C à 155 °C. Une stratégie similaire a été employée par Park et *al.* pour l'obtention de copolymères multi-blocs poly[amide11-*alt*-poly(dimer acid-*alt*-1,5-diamino-2-methyl)] pouvant servir d'adhésifs.<sup>14</sup>

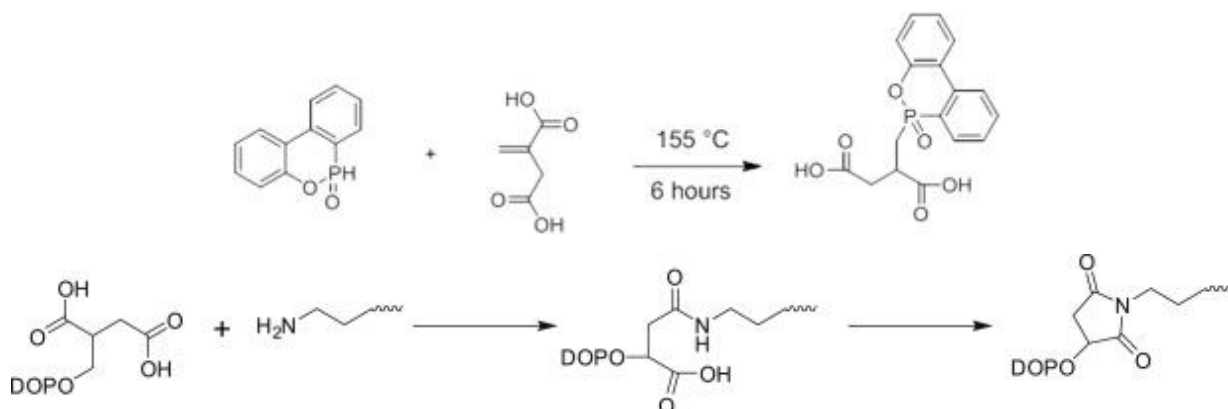


**Figure 5.3.** PA11 fonctionnalisé par le DOPO.<sup>10</sup>

Il est aussi possible de préalablement synthétiser le PA11 puis d'introduire par extrusion réactive des groupements fonctionnels. Le PA11 étant synthétisé par polycondensation de l'acide amino-11-undécanoïque, il contient donc un bout de chaîne acide carboxylique et un bout de chaîne amine. Afin de faciliter la fonctionnalisation en bout de chaîne du polyamide il est préférable de travailler avec le même groupement réactif aux deux extrémités de la chaîne polymère. En faisant notamment réagir le PA11 avec une diamine tout en éliminant l'eau formée au cours de la condensation, le polymère obtenu est un polyamide diamino-téléchélique que l'on nommera par la suite NH<sub>2</sub>-PA11-NH<sub>2</sub>.<sup>14</sup> Les deux bouts de chaînes ont la même réactivité et différentes stratégies reposant sur la réactivité de ces fonctions amines primaires terminales peuvent alors être envisagées. Par exemple, Hong et *al.* ont synthétisé un copolymère tri-bloc PLA-*b*-PA11-*b*-PLA à partir d'un NH<sub>2</sub>-PA11-NH<sub>2</sub> par polymérisation par ouverture de cycle du D,L-lactide. L'élongation à la rupture passe

de 10 % pour le PLA à 380 % pour le tri-bloc sans que le module d'Young ne baisse drastiquement, de 920 MPa pour le PLA à 758 MPa pour le tri-bloc.

Prenant appui sur les deux extrémités réactives du PA11, il est possible d'introduire d'autres fonctions en bout de chaîne du polyamide. Ces nouveaux motifs peuvent avoir un intérêt pour la mise en œuvre du polyamide et conférer au polymère fonctionnalisé des propriétés physico-chimiques particulières. L'introduction de motifs entraînant de la séparation de phase ou formant des interactions supramoléculaires de type hôte-invité dans la phase amorphe du PA11 pourrait augmenter les propriétés mécaniques du PA11 à basse température. En effet, ces interactions fonctionneraient à basse température comme des nœuds de réticulation physique et/ou des extendeurs de chaînes. À la température de mise en forme du polymère, 230-240 °C pour le PA11,<sup>9</sup> ces interactions supramoléculaires seraient rompues de façon réversible et n'induiraient pas une augmentation de la viscosité du fondu. De cette façon, il serait possible d'améliorer les propriétés mécaniques du matériau aux températures d'utilisation sans modifier les paramètres de mise en forme. Cette stratégie basée sur des polymères téléchéliques a déjà été employée pour d'autres polymères comme le polypropylène glycol<sup>15</sup> ou le polyéthylène (PE).<sup>16</sup> Dans le cas du système PE décrit en Figure 5.4, celui-ci est fonctionnalisé à ses extrémités par des groupes thymine (THY) ou diaminotriazine (DAT). Les groupes THY cristallisent à une plus haute température que la température de cristallisation du PE. Cela conduit à la formation d'un ordre à grande distance mais une baisse importante de la cristallinité du PE et une réduction du module d'Young. L'utilisation du motif DAT, qui ne cristallise pas, mène à un moindre ordre à grande distance ainsi qu'à une plus faible baisse de la cristallinité. Le choix du motif en bout de chaîne est ainsi particulièrement important pour obtenir les propriétés physiques ou mécaniques désirées. La possibilité de varier relativement aisément les groupements fonctionnels sur la triazine comme décrit dans les précédents chapitres rend ainsi ce groupement très intéressant.

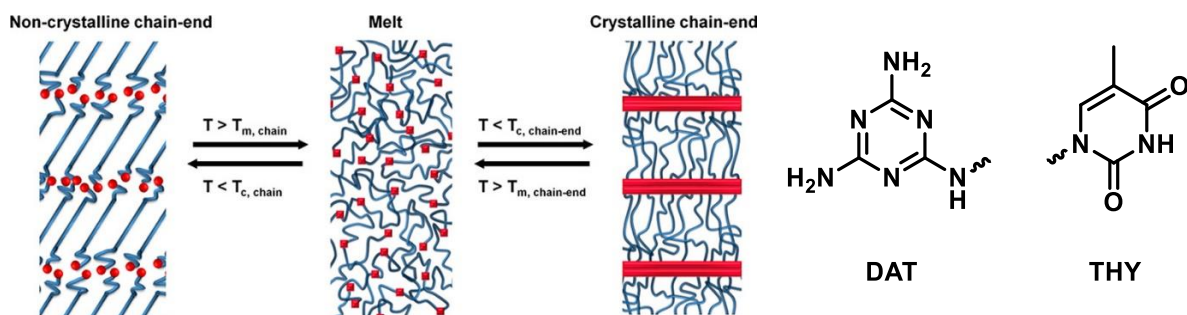


**Figure 5.4.** Schéma de l'ordre supramoléculaire obtenu avec des PE téléchéliques suivant l'utilisation d'un bout de chaîne cristallisable, thymine (THY) ou non-cristallisable (DAT).<sup>16</sup>

### 5.2.3 Objectifs du chapitre

L'intérêt de la chimie des triazines pour la fonctionnalisation du PA11 repose entre autres sur son caractère trifonctionnel. Les possibilités de synthèse décrites au Chapitre 1 font de la triazine une molécule plateforme pour introduire des groupements fonctionnels pour différentes applications. De même, suivant le nombre de fonctions réactives présentes sur la triazine, une (A1), deux (A2), ou trois (A3), il pourrait être possible d'obtenir un polymère téléchélique (A1), une augmentation des masses molaires tout en gardant des chaînes linéaires (A2), ou d'obtenir un matériau branché et/ou réticulé (A3).

Afin d'obtenir des PAs téléchéliques fonctionnels nous avons donc travaillé à partir de **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**. Pour introduire, la triazine en bout de chaînes, nous nous sommes inspirés des récents travaux de Lei et *al.*<sup>17</sup> qui ont été discuté dans le Chapitre 1. Ils ont démontré que l'échange entre des alcools et des alkoxytriazines se faisait en utilisant le TBD. L'utilisation de cet échange a permis le recyclage chimique et mécanique de résines polycyanurates. S'inspirant de ces travaux, nous nous sommes intéressés à la possibilité de fonctionnaliser le polyamide 11 diamino-téléchélique par des triazines en bout de chaîne en utilisant la réaction de substitution nucléophile aromatique (S<sub>N</sub>Ar) d'une amine sur une alkoxytriazine (Figure 5.5). Le choix de l'utilisation de la substitution d'un alcool et non d'un phénol a été dicté par la toxicité du phénol libéré lors de la substitution nucléophile.<sup>18</sup>

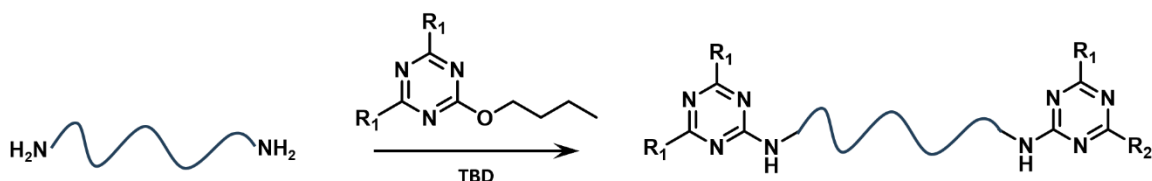


**Figure 5.5.** Stratégie de fonctionnalisation d'un polyamide diamino-téléchélique par des groupements triazines.

Il est possible de retrouver dans la littérature la réaction d'alkoxytriazines avec des amines.<sup>19</sup> Dans les conditions décrites, l'hydrolyse de la triazine limitait le rendement de la réaction (Figure 5.6). Il a été montré que la réactivité était dépendante du pKa de l'amine. Dans le cas de notre projet, la fonction réactive est une alkylamine primaire, plus réactive que la *N*-méthylaniline utilisée dans l'étude.

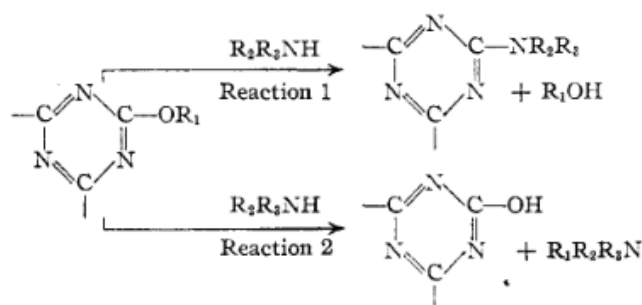


**Figure 5.6.** Amination d'une alkoxytriazine (haut) et la réaction parasite d'hydrolyse (bas).<sup>19</sup>

Dans ce chapitre, en premier lieu nous montrerons l'efficacité de la réaction de S<sub>N</sub>Ar d'une amine primaire sur des alkoxytriazines, à l'aide de petites molécules à chaud sans solvant. Dans un second temps, nous détaillerons une nouvelle méthode de synthèse d'un polyamide 11 téléchélique ainsi qu'une méthode d'analyse de l'avancement de la réaction par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H. Différentes triazines ont été testées, ce qui nous a permis de mettre en évidence l'influence des substituants sur la réaction de fonctionnalisation. Le polyamide fonctionnalisé par un groupement diphényltriazine a ensuite été analysé par rhéologie et comparé au polyamide fourni par Arkema.

## 5.3 Matériels et méthodes

### 5.3.1 Matériel

Les produits et solvants, obtenus auprès de Merck, TCI ou Carlo Erba, ont été utilisés tels quels, sauf indication contraire. Les solvants deutérés ont été obtenus auprès d'Eurisotop. Le PA11 utilisé est polyamide diamino-téléchélique fourni par Arkema. Sa masse molaire moyenne en nombre,  $M_n$ , est de 4 000 g·mol<sup>-1</sup>. Avant utilisation, le polyamide est séché sous vide une nuit à 90 °C.

### 5.3.2 Spectroscopie RMN <sup>1</sup>H

Les spectres RMN <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C ont été obtenus avec un spectrophotomètre Bruker AVANCE 400 à 296 K à des fréquences respectives de 400 et 100 MHz. Les spectres obtenus sont référencés par rapport au pic résiduel des solvants, selon Fulmer et al.<sup>20</sup> ( $\delta_{\text{CDCl}_3} = 7,26$  ppm). Spécifiquement, les spectres RMN <sup>1</sup>H du polyamide sont obtenus par dissolution du polyamide dans un mélange TFA : acétone-*d*<sub>6</sub> dans un ratio volumique (vol%) 50 : 50. Les spectres sont acquis rapidement après dissolution du polyamide. Ils sont référencés par rapport au pic de l'acétone  $\delta_{\text{acetone}} = 2,05$  ppm.

### 5.3.3 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

Les analyses DSC sont réalisées sous flux d'azote avec un instrument TA Instruments Q1000 équipé avec une pompe de refroidissement à l'azote liquide et calibré en utilisant un cristal de saphir et d'indium métal de haute pureté. Les échantillons sont préparés dans des capsules hermétiques (de 5 à 10 mg) et référencés par rapport à une capsule vide. Les expériences de rampe en température se font typiquement entre 30 °C et 250 °C à 10 °C·min<sup>-1</sup> avec 5 minutes d'équilibration aux températures hautes et basses. La  $T_g$  et la  $T_m$  sont calculées sur la seconde rampe en température. La cristallinité a été évaluée par rapport à l'enthalpie de fusion en utilisant l'enthalpie de fusion d'un polyamide 11 cristallisé à 100 % ( $\Delta H_m^0$  (PA11) = 226 J·g<sup>-1</sup>) comme référence.<sup>3</sup>

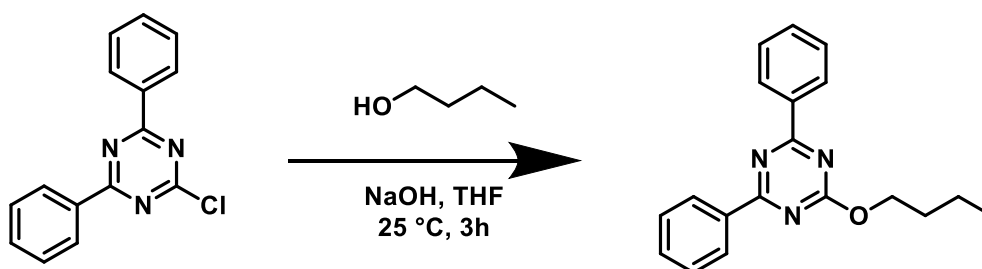
### 5.3.4 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures d'ATG ont été réalisées avec un appareil SETARAM Themys one sous flux d'azote. Les échantillons (5-10 mg) sont chauffés de 25 °C à 600 °C en suivant une rampe constante de 10 °C·min<sup>-1</sup>. Les températures caractéristiques  $T_{\text{perte},98\%}$  et  $T_{\text{perte},95\%}$  sont obtenues en prenant les températures auxquelles il reste respectivement 98 % et 95 % de la masse d'échantillon la plus haute mesurée par l'instrument.

### 5.3.5 Rhéologie

Les courbes d'écoulement sont obtenues avec un rhéomètre Anton Paar MCR 501 sous flux d'azote. Une géométrie plan-plan de 25 ou 50 mm de diamètre est utilisée. Les courbes sont obtenues selon la procédure suivante. Le polymère sous forme de poudre est tout d'abord déposé sur une coupelle dans le rhéomètre préchauffé à 200 °C. Il fond instantanément. La température est stabilisée 300 s à 200 °C, puis deux courbes d'écoulement sont réalisées. La température est ensuite montée jusqu'à la température d'analyse suivante et le système équilibré durant 300 s. La même procédure est ainsi appliquée aux températures de 210 °C, 220 °C et 230 °C. Après la seconde courbe d'écoulement à 230 °C, le rhéomètre est refroidi à 200 °C et stabilisé 10 min. Une nouvelle courbe d'écoulement est alors réalisée. Pour chaque point de chaque courbe d'écoulement, la viscosité donnée est obtenue après stabilisation de la viscosité calculée par le rhéomètre dans un délai maximum de 300 s.

## 5.3.6 Synthèse des alcoxytriazines

**2-butoxy-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (TPh<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>)**

Le 2-chloro-4,6-diphenyl-1,3,5-triazine (1,00 g, 3,82 mmol, 1,00 equiv.) est dissous dans du THF avec du butan-1-ol (2,85 g, 38,2 mmol, 10,0 equiv.). L'hydroxyde de sodium est ajouté (0,236 g, 5,73 mmol, 1,50 equiv.). Le mélange est agité durant 3 h à température ambiante. De l'eau désionisée est ajoutée et le produit est extrait avec de l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à la saumure puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est ensuite éliminé avec un évaporateur rotatif. Le produit est séché sous vide à 75 °C.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, Figure 5.7) δ ppm 8.56 (d, 4H), 7.82 – 7.51 (m, 6H), 4.57 (t, 2H), 1.81 (p, 2H), 1.50 (p, 2H), 0.98 (t, 3H).

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, Figure 5.8) δ ppm 172.68, 171.11, 135.07, 133.00, 128.86, 128.59, 67.40, 30.23, 18.66, 13.68

**GC-MS:** 304 *m/z* [M-H]<sup>-</sup> (expected 305 *m/z*)

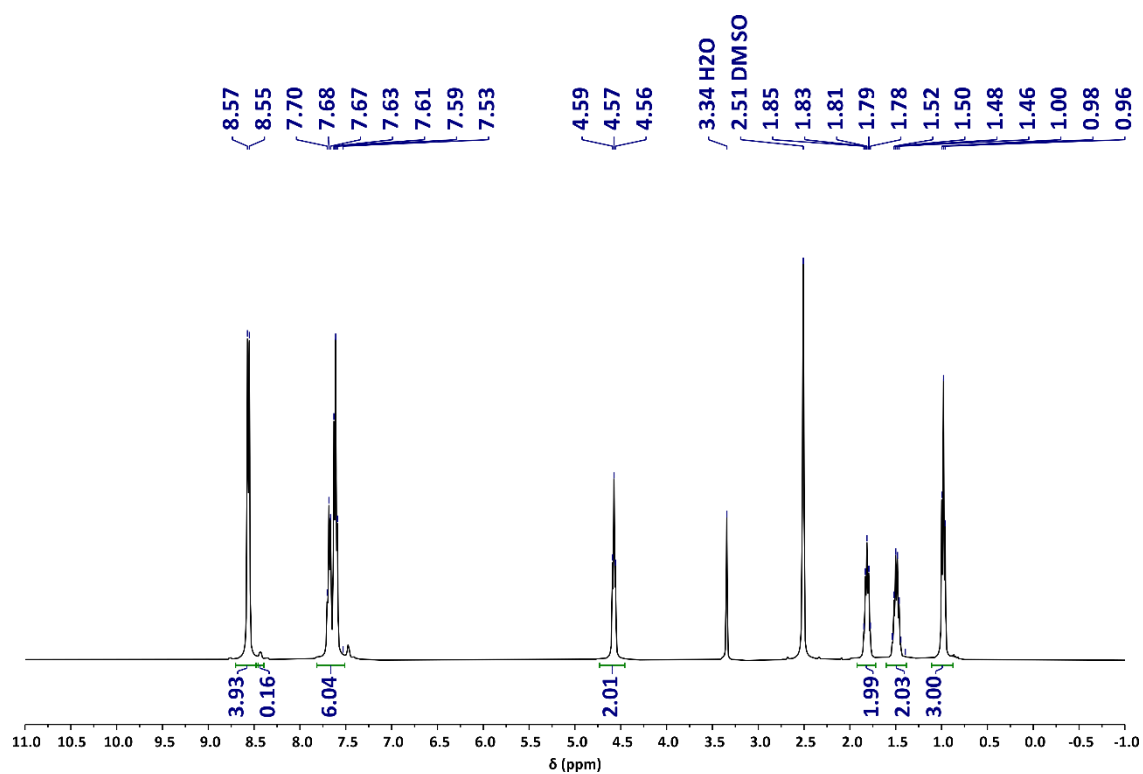


Figure 5.7. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du  $\text{TPh}_2\text{-O}^{\text{Bu}}$  ( $\text{DMSO-}d_6$  400 MHz).

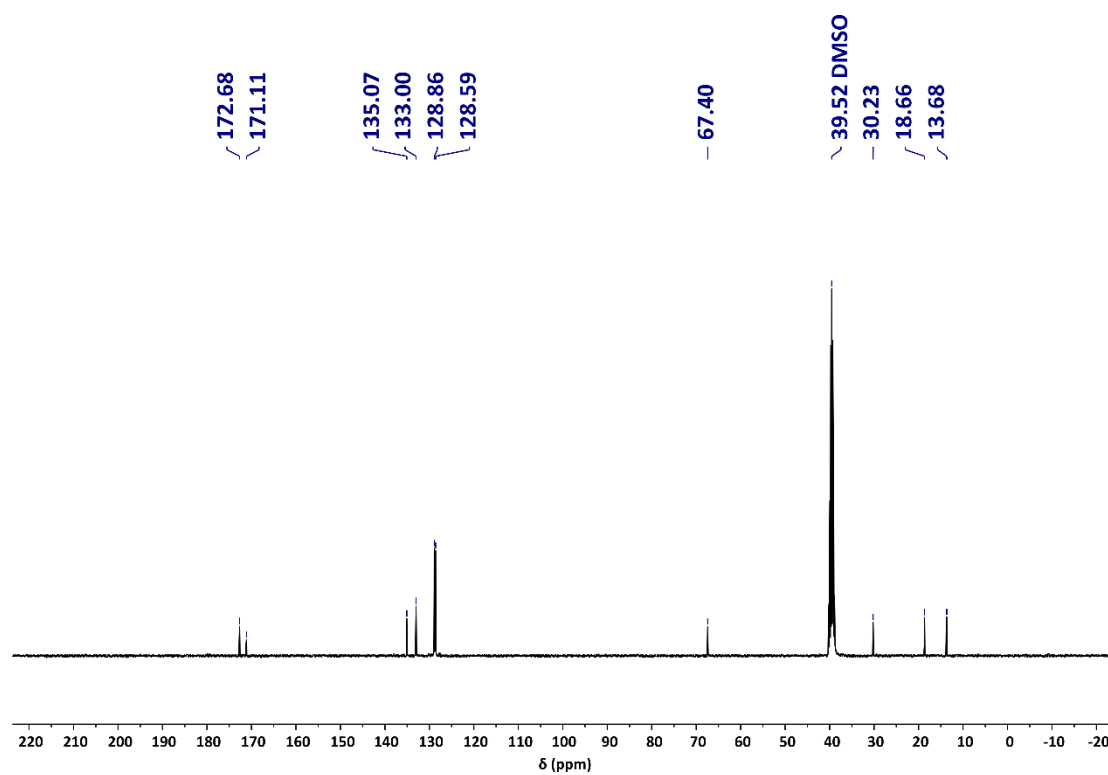
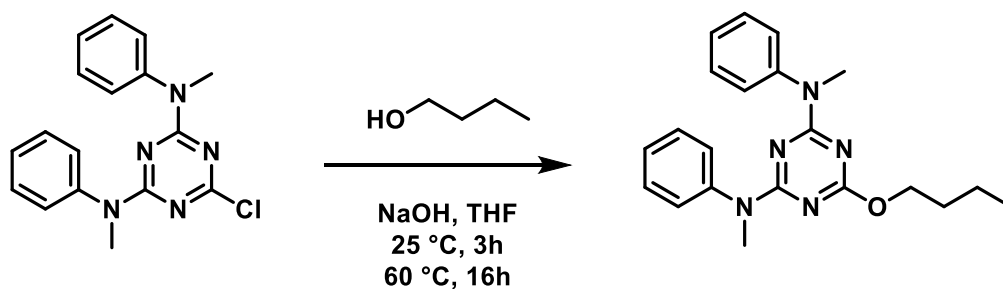


Figure 5.8. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du  $\text{TPh}_2\text{-O}^{\text{Bu}}$  ( $\text{DMSO-}d_6$ ).



**6-butoxy-N2,N4-dimethyl-N2,N4-diphenyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (T(NMePh)<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>)**

Le 6-chloro-N2,N4-diméthyl-N2,N4-diphényl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (3,00 g, 9,32 mmol, 1,00 equiv.) est introduit dans un ballon et dissous dans le THF. Le butan-1-ol (3,47 g, 46,6 mmol, 5,00 equiv.) puis l'hydroxyde de sodium (0,42 g, 10 mmol, 1,10 equiv.) sont ajoutés. Le mélange est agité à température ambiante durant 3 h. Il est ensuite mis à 60 °C durant 16 h. Le solvant éliminé avec un évaporateur rotatif et de l'eau désionisée ajoutée. Le produit est extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée à la saumure, séchée sur sulfate de sodium puis évaporée. On obtient un liquide jaune. Il est séché sous vide à 100 °C une nuit.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 5.9) δ ppm : 7.42 – 7.08 (m, 10H), 4.17 (t, 2H), 3.44 (s, 6H), 1.73 – 1.60 (m, 2H), 1.36 (q, 2H), 0.89 (t, 3H)

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 5.10) δ ppm : 170.72, 166.51, 144.52, 128.49, 126.52, 125.50, 66.63, 37.73, 30.93, 19.16, 13.90

**GC-MS** : 362 *m/z* [M-H]<sup>-</sup> (expected 363 *m/z*)

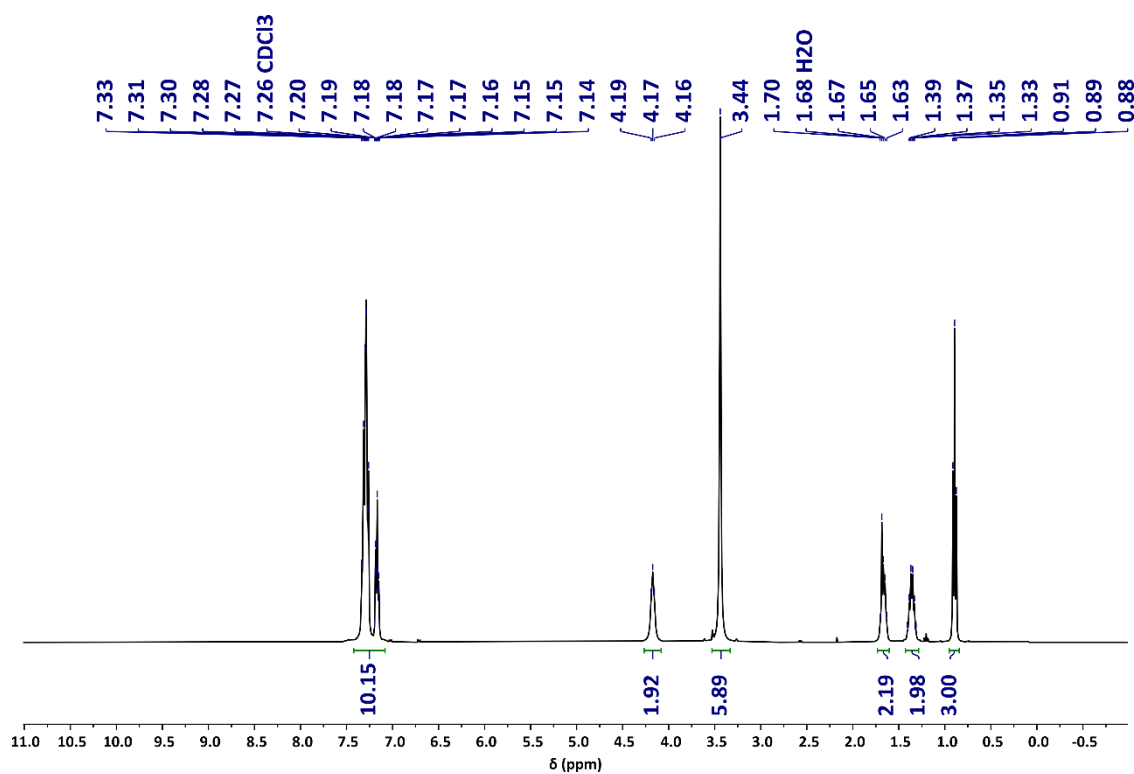


Figure 5.9. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du  $\text{TNMePh}_2\text{-O}^{\text{Bu}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).

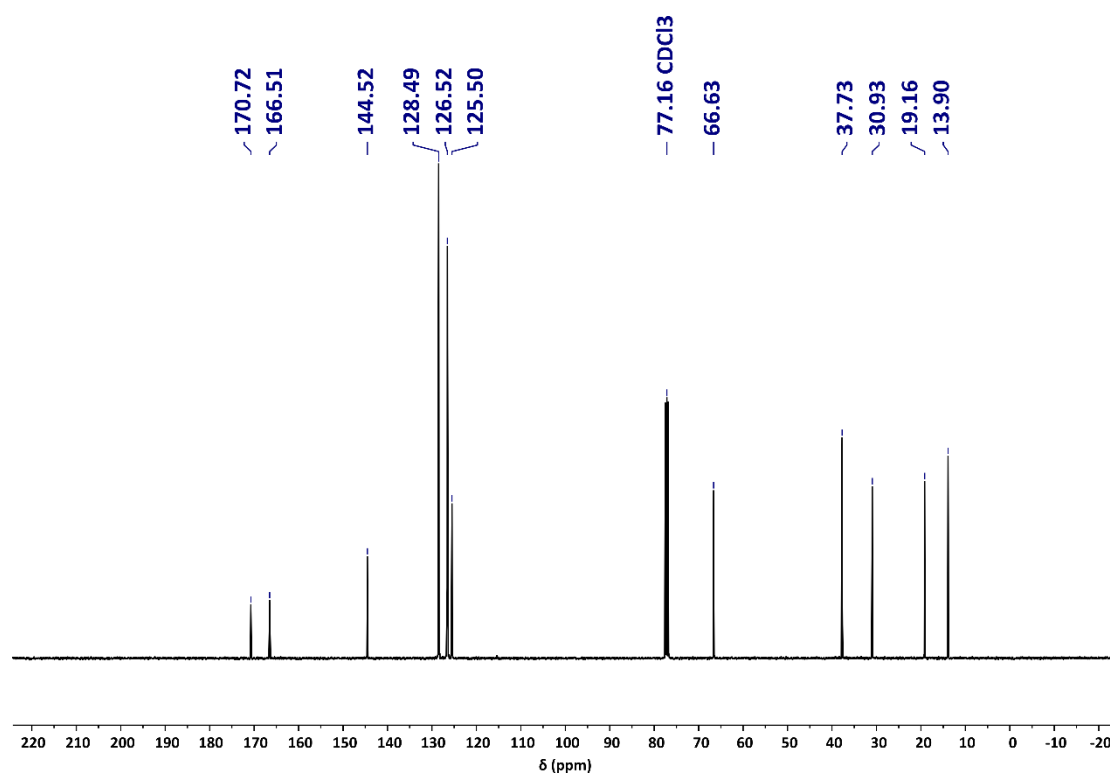
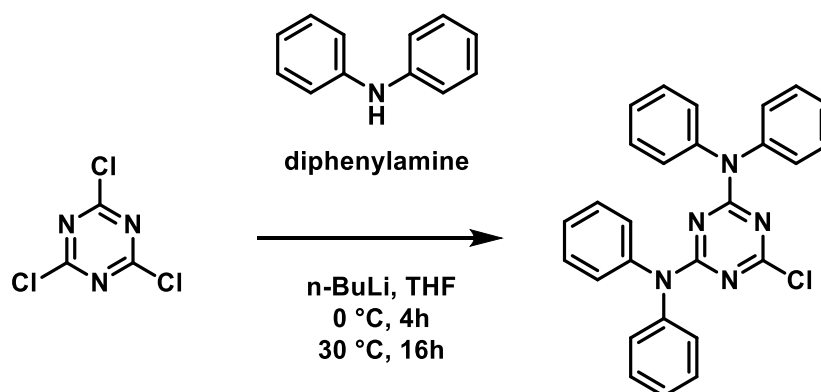


Figure 5.10. Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  du  $\text{TNMePh}_2\text{-O}^{\text{Bu}}$  ( $\text{CDCl}_3$ ).



**6-chloro-*N2,N2,N4,N4*-tetraphenyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine (T(NPh)<sub>2</sub>-Cl)**

La synthèse est adaptée de An et *al.*<sup>21</sup>

Le THF utilisé est récupéré d'une fontaine de solvant. Il a été préalablement distillé sur hydrure de calcium. 4,13 g (24,3 mmol, 2,20 equiv.) de diphenylamine sont introduits dans un Schlenck avec du THF. Le *n*-butyllithium (10,5 mL, 26.3 mmol, 2.38 equiv.) est introduit sous azote à 0 °C dans le Schlenck. Le mélange devient alors jaune. Il est mis sous agitation durant 30 min à 0 °C. Le mélange est ensuite transféré par canule dans un ballon contenant 2,00 g (11.0 mmol, 1.00 equiv.) de 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine. Une couleur orange ainsi qu'un précipité se forment. Le mélange est laissé à 0 °C durant 4h puis à 30 °C durant 16 h. Le mélange est ensuite mis dans 200 mL d'eau désionisée et extrait au dichlorométhane. La phase organique est lavée à la saumure puis séchée sur sulfate de sodium. Le solvant est ensuite évaporé. Le mélange est finalement purifié sur colonne de silice (hexane : dichlorométhane 90 : 20 vol : vol). Après évaporation, on obtient le produit sous forme d'une poudre blanche qui est utilisée directement pour l'étape suivante.

**<sup>1</sup>H NMR** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 5.11) δ ppm : 7,24 (d, 8H), 7.17 (d, 12H)

**<sup>13</sup>C NMR** (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 5.12) δ ppm : 170,03 ; 165,73 ; 142,74 ; 128,90 ; 127,59 ; 126,27

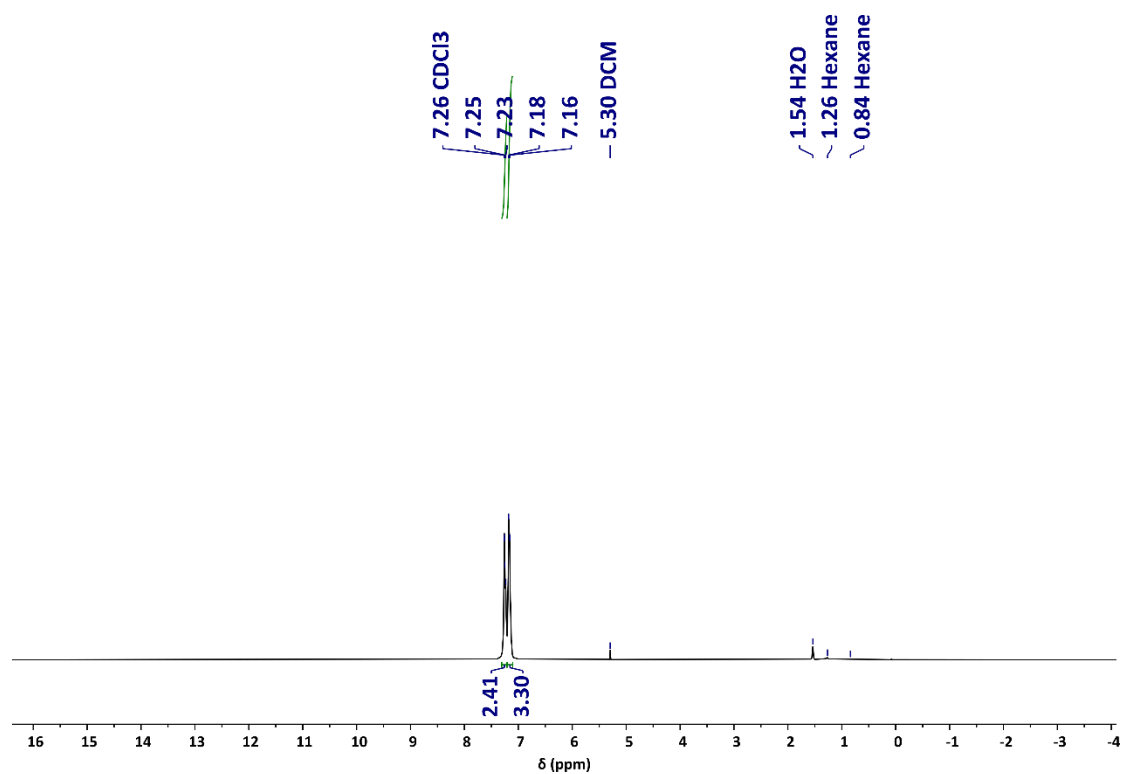


**Figure 5.11.** Spectre RMN <sup>1</sup>H du **T(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Cl** (CDCl<sub>3</sub>).

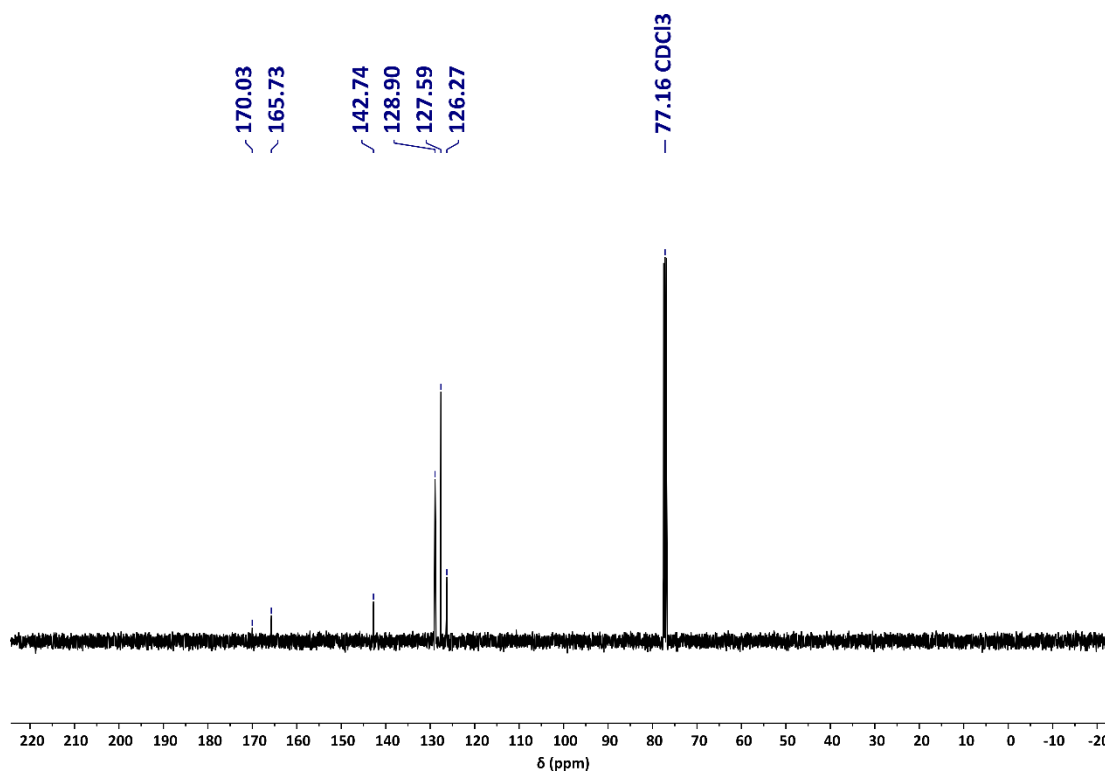
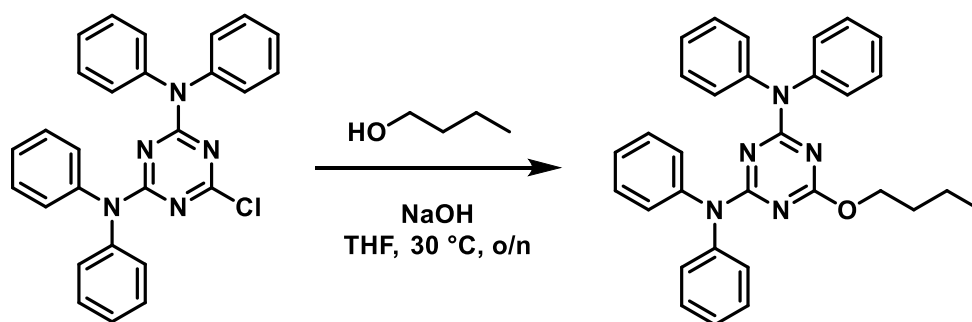


**Figure 5.12.** Spectre RMN <sup>13</sup>C du **T(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Cl** (CDCl<sub>3</sub>).



**6-butoxy-*N2,N2,N4,N4*-tetraphenyl-1,3,5-triazine-2,4-diamine ( $T(NPh_2)_2-O^{Bu}$ )**

Le  $T(NPh_2)_2-Cl$  (0.60 g, 1.4 mmol, 1,0 equiv.) est introduit dans un ballon et solubilisé dans du THF. Le butan-1-ol est ajouté (1.02 g, 13.6 mmol, 9,71 equiv.). L'hydroxyde de sodium est ajouté (0.084 g, 2.05 mmol, 1.50 equiv.) et le mélange réactionnel est mis à reflux pendant 16h. Le THF est évaporé, de l'eau désionisée ajoutée et le produit est extrait à l'acétate d'éthyle. La phase organique est lavée avec une solution de soude à 1,0 M puis à la saumure. La phase organique est ensuite séchée sur sulfate de sodium puis évaporée. Le produit est finalement recristallisé dans un mélange éthanol : THF et une poudre blanche est récupérée.

$^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ , Figure 5.13)  $\delta$  ppm : 7.26 – 7.08 (m, 20H), 4.01 (t, 2H), 1.60 – 1.50 (m, 2H), 1.32 – 1.14 (m, 2H), 0.82 (t, 3H)

$^{13}C$  NMR (101 MHz,  $CDCl_3$ , Figure 5.14)  $\delta$  ppm : 170.89, 167.17, 143.51, 128.68, 127.80, 125.65, 67.05, 30.80, 19.04, 13.87

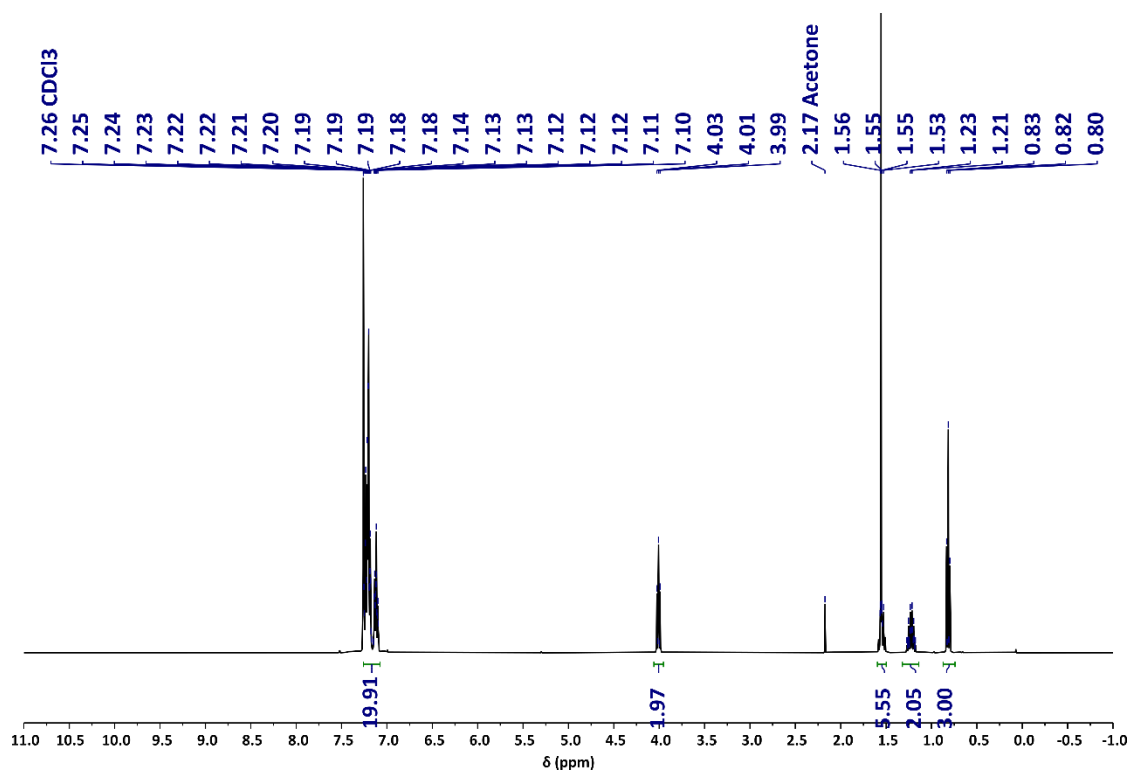


Figure 5.13. Spectre RMN  $^1H$  du  $T(NPh_2)_2-O^{Bu}$  ( $CDCl_3$ ).

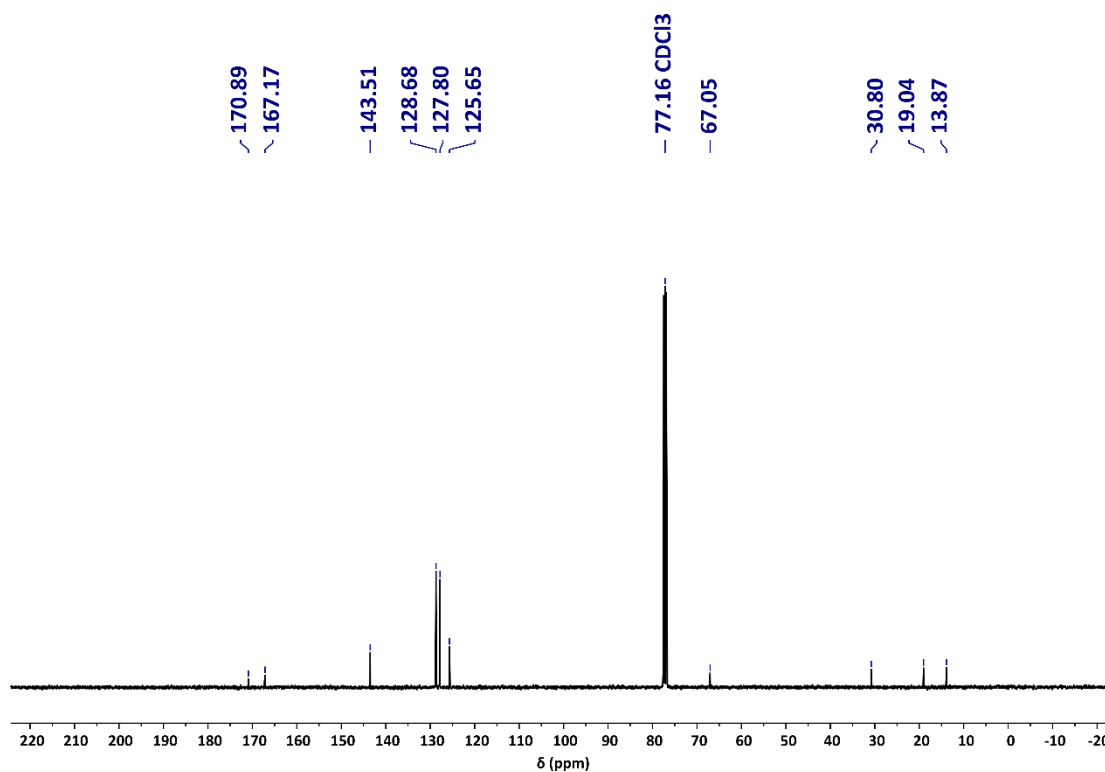
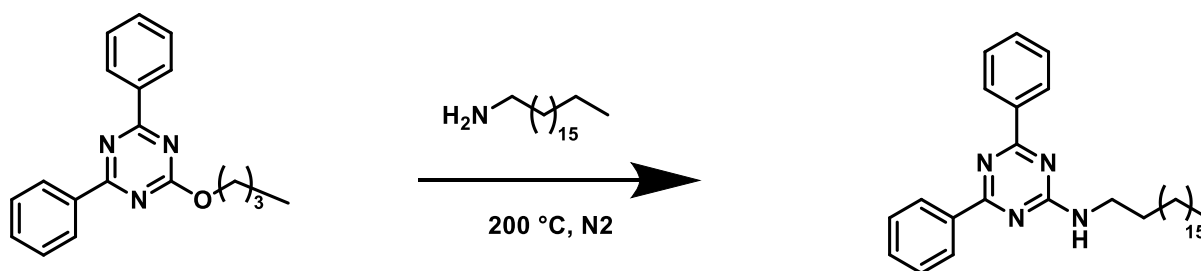


Figure 5.14. Spectre RMN  $^{13}C$  du  $T(NPh_2)_2-O^{Bu}$  ( $CDCl_3$ ).

## 5.3.7 Réactions modèles

**N-octadecyl-4,6-diphenyl-1,3,5-triazin-2-amine (TPH<sub>2</sub>-NH<sup>C18</sup>)**

L'octadécylamine (21 mg, 79 mmol, 1,0 equiv.) est introduite dans un pilulier de 4 mL. Le **TPH<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** est ajouté (22 mg, 74 mmol, 1,0 equiv.) avec le TBD (10 mg, 74 mmol, 1 equiv.). Le pilulier est scellé, puis mis sous flux d'azote durant 15 minutes. Il est ensuite placé dans un bloc chauffant à 200 °C durant 10 min sous pression positive d'azote suivant le schéma décrit en Figure 5.17. A la fin de la réaction, une chromatographie sur couche mince (CCM) (90 : 10 hexane : acétate d'éthyle) confirme la formation d'un nouveau produit, qui est purifié sur colonne de silice dans une pipette pasteur et analysé par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H.

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, Figure 5.15) δ (ppm) 8.74 – 8.39 (dd, 4H), 7.53 (m, 1H), 5.58 (t, 0H), 3.63 (q, 1H), 1.69 (m, 1H), 1.25 (m, 6H), 0.88 (t, 1H)

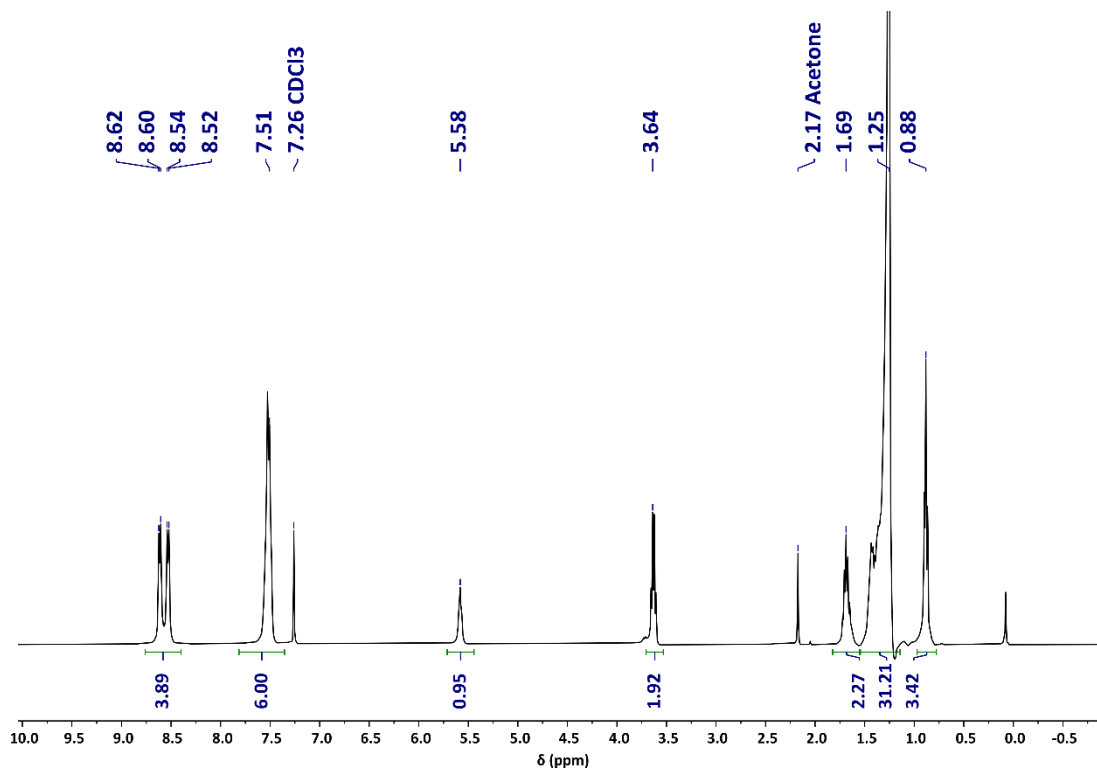


**Figure 5.15.** Spectre RMN <sup>1</sup>H du TPH<sub>2</sub>-NH<sup>C18</sup> (CDCl<sub>3</sub>).

*Suivi de la formation de (TPh<sub>2</sub>-NH<sup>C18</sup>):*

L'octadécylamine (21 mg, 79 mmol, 1,0 equiv.) est introduite dans un pilulier de 4 mL. Une solution de TPh<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup> dans le THF (0,58 M) est ajoutée (195 µL, 114 mmol, 1,45 equiv.). Une solution de TBD dans de l'acétonitrile (0,11 M) est aussi introduite suivant la quantité désirée. Le pilulier est ensuite mis sous vide afin d'évaporer le solvant durant 20 min. Le pilulier est scellé, puis mis sous flux d'azote durant 15 minutes. Il est ensuite placé dans un bloc chauffant à 210 °C durant un temps défini sous pression positive d'azote suivant le schéma décrit en Figure 5.17. Le pilulier est alors enlevé du bloc chauffant et mis à 0 °C. Le mélange solidifie instantanément et un prélèvement est fait pour une analyse RMN <sup>1</sup>H.

### 5.3.8 Procédure de greffage du TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>

Le polyamide NH<sub>2</sub>-PA<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub> (1,0 g, 0,25 mmol, 1,0 equiv.), le TBD (35 mg, 0,25 mmol, 1,0 equiv.) et TPh<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup> (140 mg, 1,5 mmol, 6,0 equiv.) sont introduits avec un agitateur magnétique dans un pilulier qui est alors scellé. Le mélange est mis sous flux d'azote à température ambiante durant 20 min. Le pilulier est ensuite introduit dans un bloc chauffant thermostaté à 220 °C sous pression positive d'azote selon le montage décrit Figure 5.17. Le temps de réaction est mesuré à partir du moment où l'ensemble du polyamide est fondu (environ 5 min). La réaction se poursuit alors durant 20 min. Le pilulier est alors retiré du bloc chauffant et le mélange est refroidi à température ambiante sous azote. Le polymère est alors extrait du pilulier, broyé puis dissout dans un ballon dans un mélange TFA : acétone (50 : 50 vol%) à 80 °C à un rapport massique de 10 %. La solution est refroidie à température ambiante puis le polymère est précipité dans l'éthanol. Il est séché à température ambiante une nuit sous air avant d'être séché à 90 °C sous vide une nuit. 0,72 g de polymère sont récupérés (64 %).

*Procédure d'élimination du TFA résiduel dans le polymère*

Le polymère est alors introduit dans un pilulier qui est scellé. Le pilulier est mis sous vide puis placé dans un bloc chauffant à 220 °C durant 30 min. Le pilulier est alors retiré du bloc chauffant et le polymère refroidi à température ambiante.

## 5.4 Résultats et discussion

### 5.4.1 Réaction sur des molécules modèles

En premier lieu, la réaction d'une amine sur une alcoxytriazine a été testée avec des molécules modèles. La réaction est réalisée sans solvant sous azote à 210 ° durant 5 min avec le **TPh<sub>2</sub>-OBu** et l'octadécylamine (Figure 5.16).

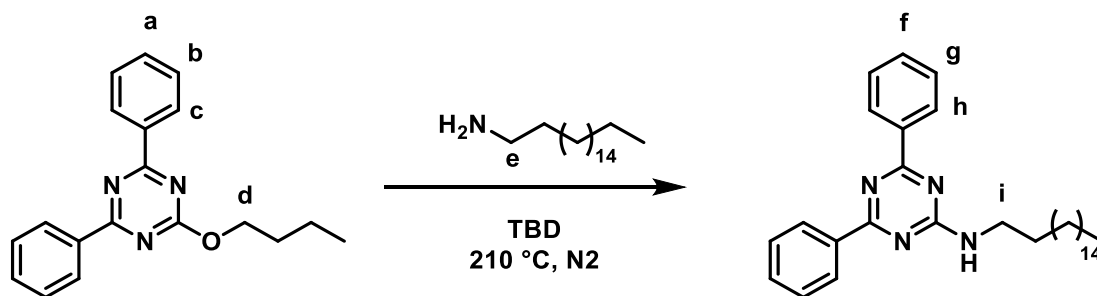


**Figure 5.16.** S<sub>N</sub>Ar de l'octadécylamine sur **TPh<sub>2</sub>-OBu**.

À cette température, le TBD se vaporise et se dégrade. Nous nous plaçons donc en surpression d'azote de façon à minimiser l'évaporation et l'oxydation. Le montage est décrit dans la Figure 5.17. La réaction a été effectuée en présence et en absence de TBD. Sans TBD, les analyses de spectroscopie RMN montre un très faible avancement (<5%). Avec 1 équivalent de TBD, on observe l'apparition d'un seul nouveau produit visible sous UV en CCM. Ce produit est isolé et son spectre RMN <sup>1</sup>H confirme l'obtention du produit **TPh<sub>2</sub>-NH<sup>C18</sup>**. Par rapport aux précédentes études,<sup>19</sup> la formation d'un sous-produit d'hydrolyse de la triazine n'est pas détectée.

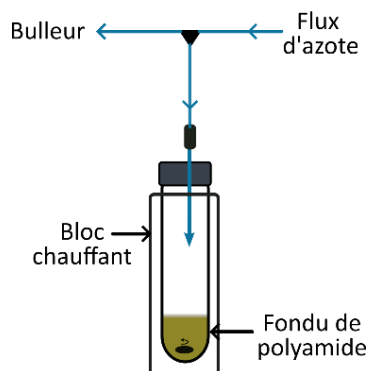


**Figure 5.17.** Montage réactionnel utilisé pour la fonctionnalisation du polyamide.

Afin de déterminer l'influence de la quantité de TBD sur la vitesse de la réaction, la réaction a été réalisée avec différents équivalents molaires de TBD par rapport à l'octadécylamine. Le milieu

réactionnel a été prélevé après 5 min de réaction à 210 °C et analysé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ . Sur la Figure 5.18, on remarque l'apparition du pic correspondant au proton  $\text{H}_i$ , ainsi que la disparition de celui du proton  $\text{H}_d$  suivant la quantité de TBD utilisée. Le pic associé au signal du proton  $\text{H}_e$  de l'octadécylamine disparaît aussi. Le signal des protons  $\text{H}_i$  est caractéristique du phénomène de rotamères déjà décrit dans la littérature.<sup>22</sup> La vitesse de rotation autour de la liaison située entre l'azote et la triazine est lente et les deux protons  $\text{H}_i$  apparaissent comme des doublets de doublets bien qu'ils soient équivalents.

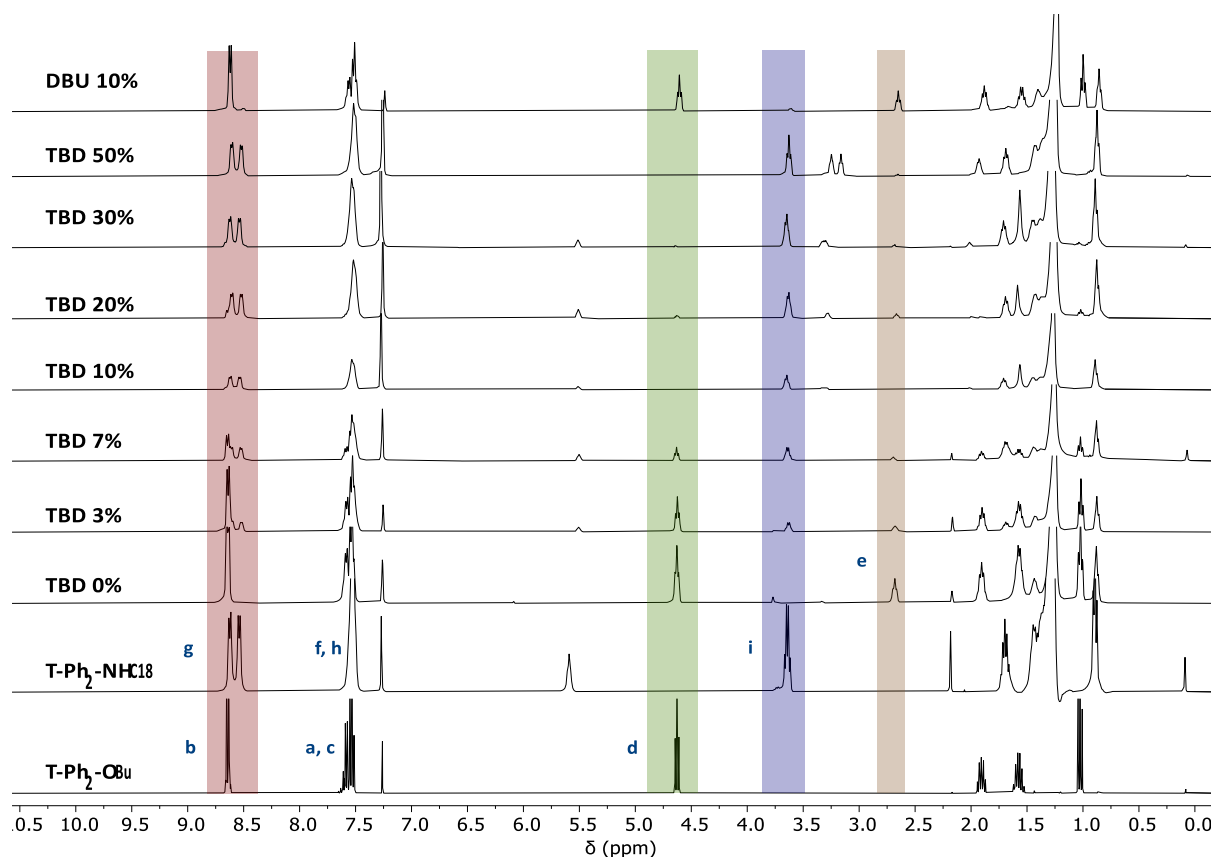


**Figure 5.18.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  du milieu réactionnel en fonction la quantité molaire de TBD introduite par rapport à l'octadécylamine. Les spectres obtenus après 5 min de réaction à 210 °C sous azote sont comparés aux produits purifiés ( $\text{CDCl}_3$ ).

Nous pouvons estimer l'avancement de la réaction en faisant l'hypothèse que les réactifs ainsi que le produit final ne se vaporisent pas au cours de la réaction dans les conditions utilisées (temps courts et le dispositif expérimental). L'avancement de la réaction  $\tau$  par rapport à l'octadécylamine transformée en  $\text{TPh}_2\text{-NH}^{\text{C18}}$  est alors donné par l'Équation 5.1 :

**Équation 5.1.**

$$\tau = \frac{I(\text{H}_i)}{I(\text{H}_e) + I(\text{H}_i)}$$

On remarque ainsi que la quantité de TBD impacte significativement la vitesse de la réaction (Figure 5.19). De plus, aucun produit de dégradation n'est observé par spectroscopie RMN  $^1\text{H}$ .

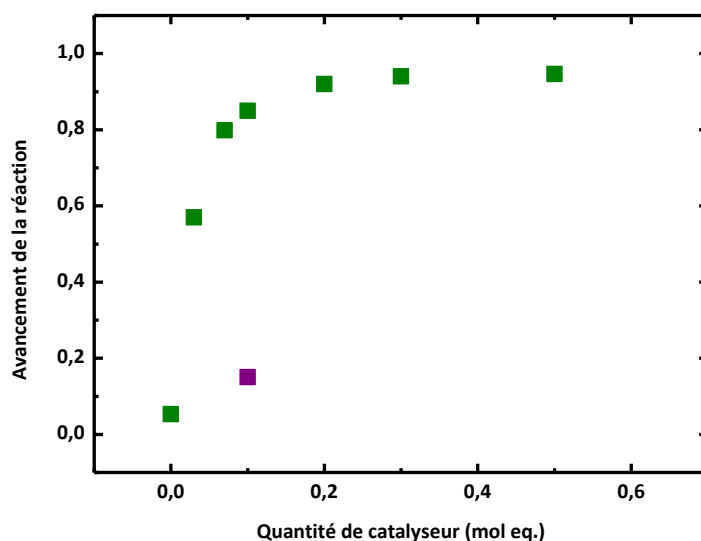


**Figure 5.19.** Avancement de la réaction en fonction de la quantité de catalyseur introduit lors de la réaction à 210 °C sous azote durant 5 min. Vert : TBD ; Violet : DBU.

Les mêmes conditions ont été employées en remplaçant toutefois le TBD par le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène (DBU) (teneur en catalyseur de 10 %mol). L'avancement de la réaction est alors nettement plus faible qu'avec le TBD (**Figure 5.19**). Le TBD réagit probablement en premier sur l'alcoxytriazine pour former un ammonium. Celui-ci réagit ensuite avec l'alkylamine pour former le produit final. Un mécanisme similaire a été proposé par Kunishima et *al.* (Figure 5.20).<sup>23</sup> Dans cet exemple, le chlore de la diméthoxychlorotriazine (CDMT) est tout d'abord substitué par un acide carboxylique en présence d'une amine tertiaire pour former un ester, qui réagit instantanément avec une amine primaire pour donner un amide. L'amine tertiaire intervient pour la formation de l'ester. Les différences de rendement lors de la formation de l'amide ne peuvent pas être expliquées par le pKa des différentes amines tertiaires testées pour cette réaction (Figure 5.20). Il a été possible d'isoler l'ammonium formé par  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  de certaines amines tertiaires sur la CDMT. Une différence de nucléophilie reliée à l'encombrement stérique de l'amine tertiaire a donc été avancée comme explication de la non-formation de l'amide. Un plus faible caractère nucléophile du DBU par rapport au TBD est dans ce cas l'explication de la plus faible vitesse de réaction.

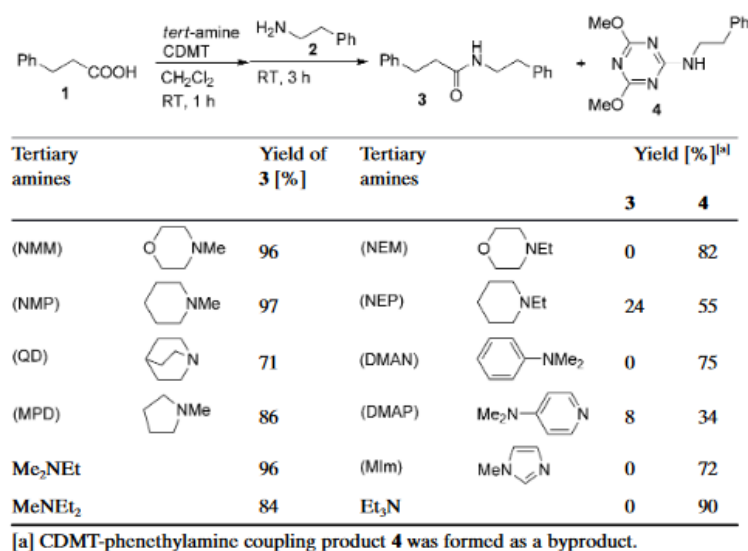


**Figure 5.20.** Réaction d'amidification activée par la diméthoxychlorotriazine, CDMT.<sup>23</sup>

Cette expérience confirme la rapidité de la réaction à 210 °C, qui est la température envisagée pour la fonctionnalisation du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**. Dans le cas de petites molécules, la conversion complète est atteinte en 5 min avec 20% mol equiv. de TBD par rapport à l'amine. Cette quantité peut avoir des conséquences sur les propriétés du matériau. Une stratégie d'élimination du TBD doit donc être développée.

## 5.4.2 Fonctionnalisation des bouts de chaînes du NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>

### 5.4.2.1 Analyse RMN du NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>

Le polyamide utilisé est un polyamide diamino-téléchélique. Il a été synthétisé par réaction du polyamide 11 avec une diamine. Sa structure chimique est décrite dans la Figure 5.21.

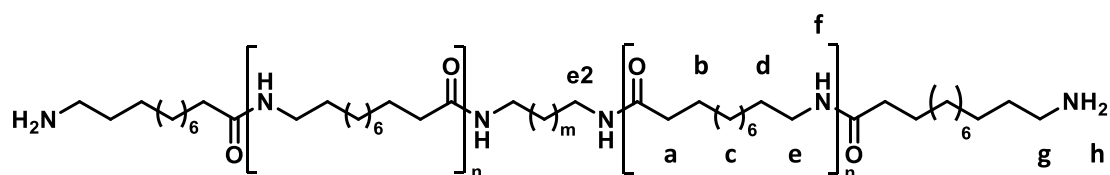


**Figure 5.21.** Structure du polyamide diamino-téléchélique **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** fourni par Arkema.

Le polyamide 11 est insoluble dans la plupart des solvants usuels. Cependant, Anwar et al<sup>24</sup> ont récemment réussi à dissoudre du nylon 11 dans des mélanges TFA : acétone. Le nylon est soluble jusqu'à un pourcentage molaire en acétone de 50 %. Sur la base de ces résultats, nous avons tenté d'obtenir des spectres <sup>1</sup>H-RMN du nylon 11 dans un mélange 50 : 50 (vol : vol) TFA : acétone-*d*<sub>6</sub> (Figure 5.26). Le matériau est dissous avec l'aide d'un bain ultrason dans un mélange TFA : acétone-*d*<sub>6</sub>. Le

proton acide du TFA échange avec les deutériums de l'acétone- $d_6$ , ce qui explique l'apparition au cours du temps du pic à 2,13 ppm correspondant aux protons de l'acétone. La mesure doit donc être effectuée rapidement afin d'obtenir un bon signal. L'attribution des signaux aux différents protons a précédemment été effectuée pour un polymère monoaminotéléchélique **PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** dans un mélange HFIP : CDCl<sub>3</sub> (Figure 5.22).<sup>25</sup> Le faible signal à 2,9 ppm est notamment attribué aux protons du carbone adjacent à l'amine primaire terminale.

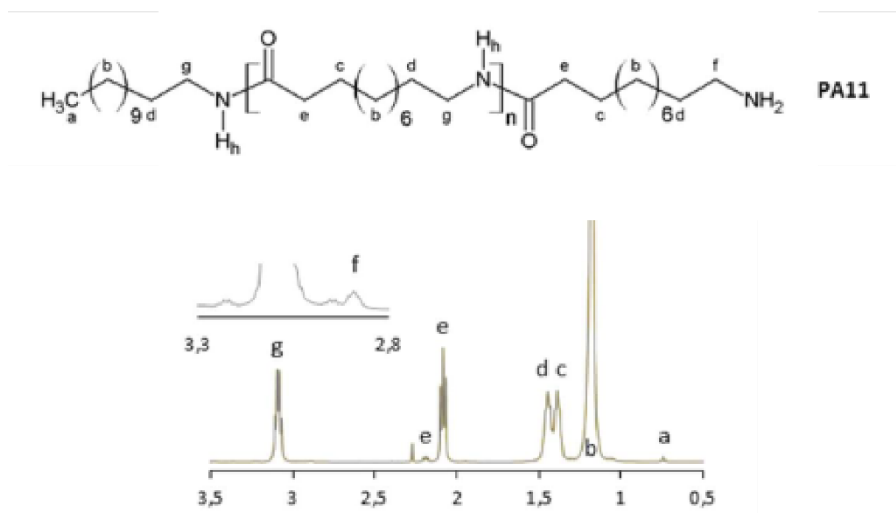


**Figure 5.22.** Spectre RMN <sup>1</sup>H d'un PA11 et attribution des signaux (HFIP : CDCl<sub>3</sub> 300 MHz) issue de Gardella *et al.*.<sup>25</sup>

Nous avons choisi de ne pas utiliser le HFIP pour des raisons de sécurité. Cependant, le spectre du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** est similaire et les attributions de protons sont donc faites par extrapolation de celles réalisées par Gardella *et al.*<sup>25</sup> Afin de confirmer l'attribution, de la spectroscopie 2D a toutefois été réalisée sur le polymère précurseur **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** (Figure 5.23). Le spectre COSY est déplacé par rapport aux précédents spectres du proton avec le pic de l'acétone à 2,15 ppm au lieu de 2,05 ppm. Ce décalage n'a pas pu être corrigé. Le spectre reste cependant exploitable. On peut distinguer une faible corrélation entre un signal à 3,2 ppm et un à 1,7 ppm pour **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**. Cette corrélation, bien que minime, se rapproche de la corrélation entre le pic des protons de la chaîne principale H<sub>e</sub> à 3,4 ppm et H<sub>d</sub> à 1,6 ppm. Par HSQC (Figure 5.24), on remarque aussi la corrélation entre un pic à 3,2 ppm et un pic sur le spectre RMN <sup>13</sup>C à 40 ppm. Cette corrélation est similaire à la corrélation du pic de la chaîne principale aux coordonnées 3,4 ppm-42 ppm (<sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C). Ces deux signaux ont donc le même environnement chimique et sont donc attribués aux protons sur la chaîne principale pour H<sub>e</sub> et à ceux vicinaux de l'amine primaire terminale.

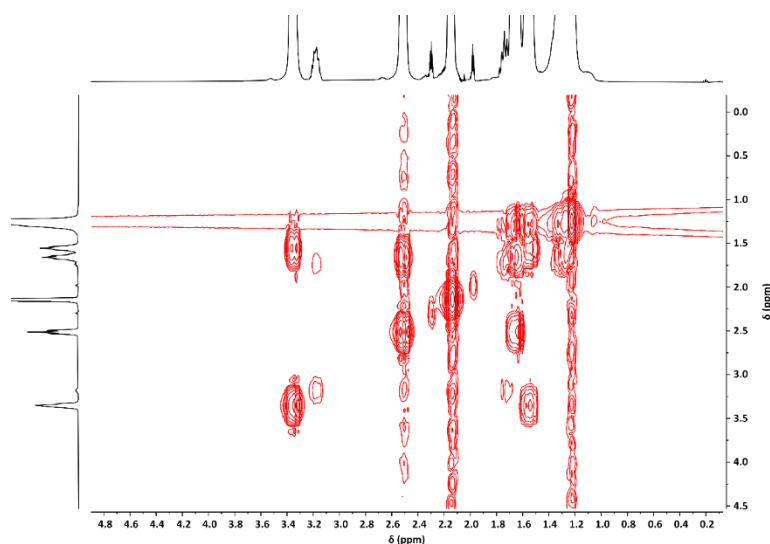


**Figure 5.23.** Spectre COSY  $^1\text{H}$ - $^1\text{H}$ -RMN du  $\text{NH}_2\text{-PA11}_{4k}\text{-NH}_2$  (TFA : acétone- $d_6$  50 : 50 vol%).

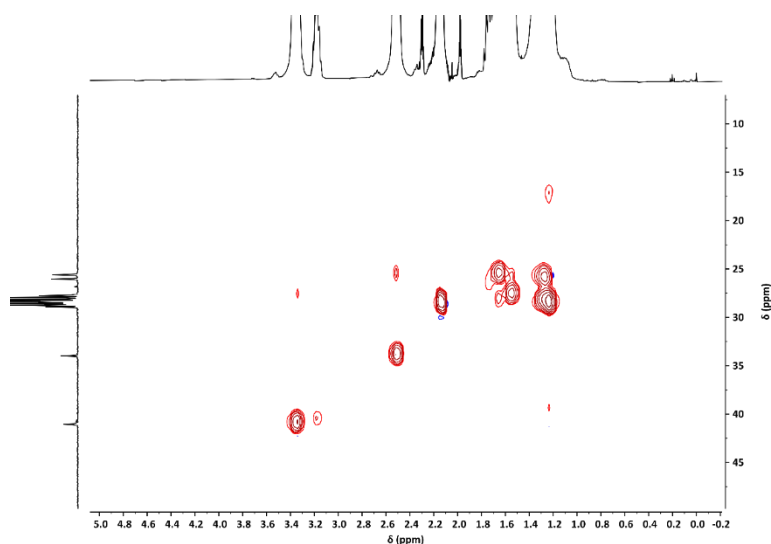


**Figure 5.24.** Spectre HSQC  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -RMN du  $\text{NH}_2\text{-PA11}_{4k}\text{-NH}_2$  (TFA : acétone- $d_6$  50 : 50 vol%  $^1\text{H}$  400 MHz  $^{13}\text{C}$  101 MHz).

Les différents signaux sont donc attribués (Figure 5.26). Du fait de l'utilisation du TFA non deutéré et des caractéristiques du spectromètre, le shim sur le signal de l'acétone- $d_6$  est difficilement effectué par le spectromètre. Nous distinguons cependant les pics d'intérêt. Le calcul du  $DP_n$  peut donc être réalisé grâce aux protons adjacents des groupements amide sur la chaîne ( $H_e$ ) (3,26 ppm) et aux protons en position alpha des amines terminales ( $H_g$ ) (3,08 ppm) (Figure 5.26). Les protons  $H_i$  ont le même environnement chimique que ceux de  $H_e$ . Le signal des protons  $H_i$  chevauche donc probablement celui des protons  $H_e$ . De plus, on observe un faible signal à côté du pic associé aux

protons  $H_e$ . Ce signal est aussi visible pour le spectre du polyamide en Figure 5.22 ainsi qu'un pic similaire à l'exact opposé du pic à 3,0 ppm. Ces deux pics sont les pics satellites du pic  $H_e$ .

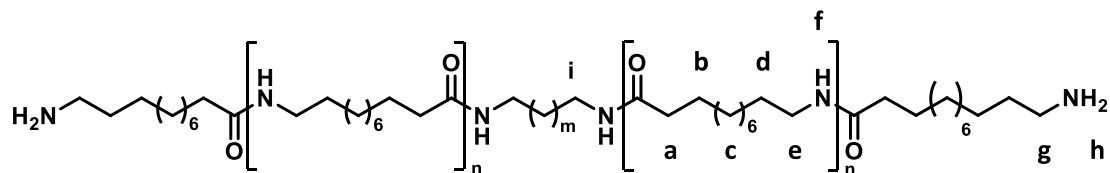


**Figure 5.25.** Structure du polyamide diamino-téléchélique  $\text{NH}_2\text{-PA11}_{4k}\text{-NH}_2$  fourni par Arkema.

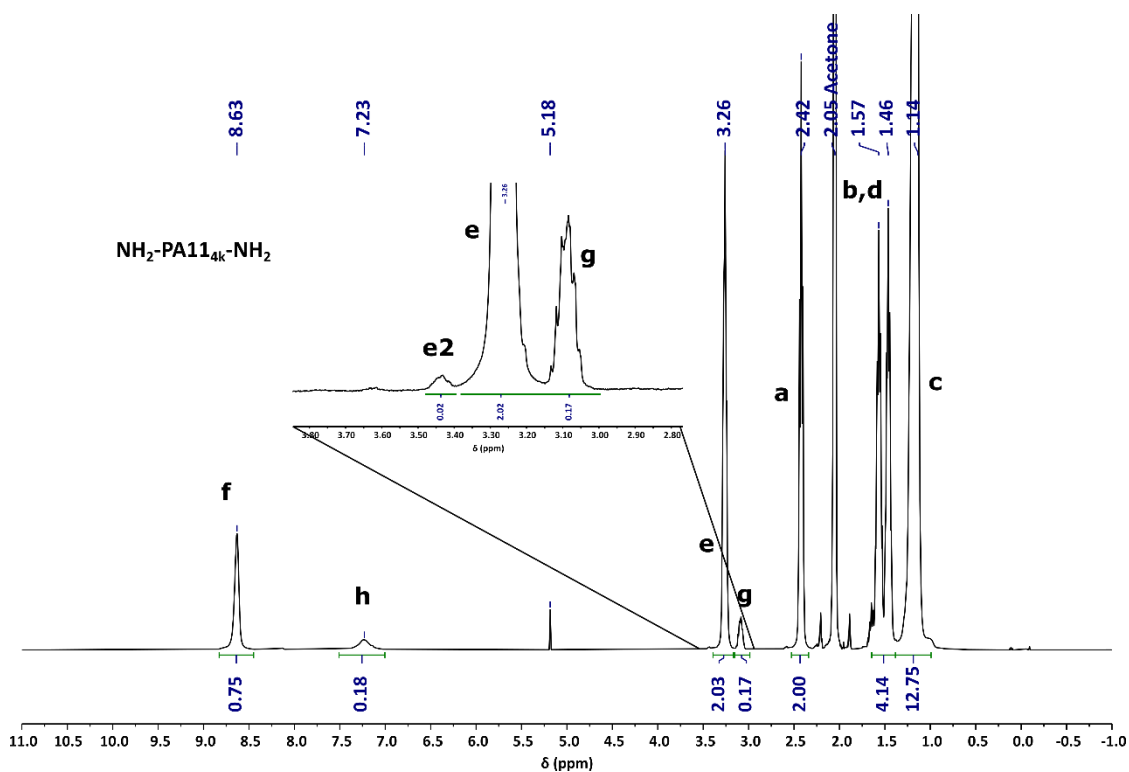


**Figure 5.26.** Spectre  $^1\text{H}$ -RMN du  $\text{NH}_2\text{-PA11}_{4k}\text{-NH}_2$  (TFA : acétone- $d_6$  50 : 50 vol%).

On calcule donc le  $DP_n$  selon l' et à partir du spectre  $^1\text{H}$  en Figure 5.26. L'intégration visible du pic satellite e2 doit être déduite de l'intégration du pic associé au proton  $H_g$ . La diamine n'intervient pas dans le calcul du  $DP_n$ . Il faut donc enlever sa contribution au calcul du  $DP_n$ . Étant équivalent à 4 protons comme pour le monomère undécanamino en bout de chaîne,  $I(H_g) - I(e2)$  équivaut à  $I(H_g)$  et l'équation se simplifie :

Équation 5.2

$$DP_n = \frac{I(H_e) + I(H_g) - I(e2) - I(H_i)}{[I(H_g) - I(e2)]/2}$$

$$= \frac{I(H_e)}{[I(H_g) - I(e2)]/2}$$

Pour le **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** fourni par Arkema, le  $DP_n$  est de 25,9. Suivant la masse molaire de l'unité de répétition undécanamide (183 g·mol<sup>-1</sup>) cela correspond à une masse molaire moyenne en nombre  $M_n$  de 4 730 g·mol<sup>-1</sup>. Le motif diamine en milieu de chaîne n'est pas connu. La valeur obtenue est cependant relativement proche de la masse molaire attendue de 4 000 g·mol<sup>-1</sup> sachant que le spectre obtenu n'est pas très bien résolu.

#### 5.4.2.2 Fonctionnalisation des bouts de chaînes du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** par le TPh<sub>2</sub>-OBu

La fonctionnalisation du polyamide a été réalisée sur le **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** à 220 °C en employant le montage expérimental présenté dans la Figure 5.17. La viscosité du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** à cette température est suffisamment faible pour permettre une agitation magnétique. Une température plus faible ne permet pas le bon mélange du fondu de **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**. Cette faible viscosité est le résultat du faible enchevêtrement du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**. En effet, la masse molaire entre enchevêtrement du PA11 est d'environ 2000 g·mol<sup>-1</sup>.<sup>26</sup> Il n'y a donc pas ou peu d'enchevêtrement dans le **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**. La plus haute viscosité du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>8k</sub>-NH<sub>2</sub>** ne permet par contre pas d'utiliser cette agitation et donc cette méthode de fonctionnalisation. Nous nous sommes donc concentrés sur le **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** de 4 000 g·mol<sup>-1</sup>.

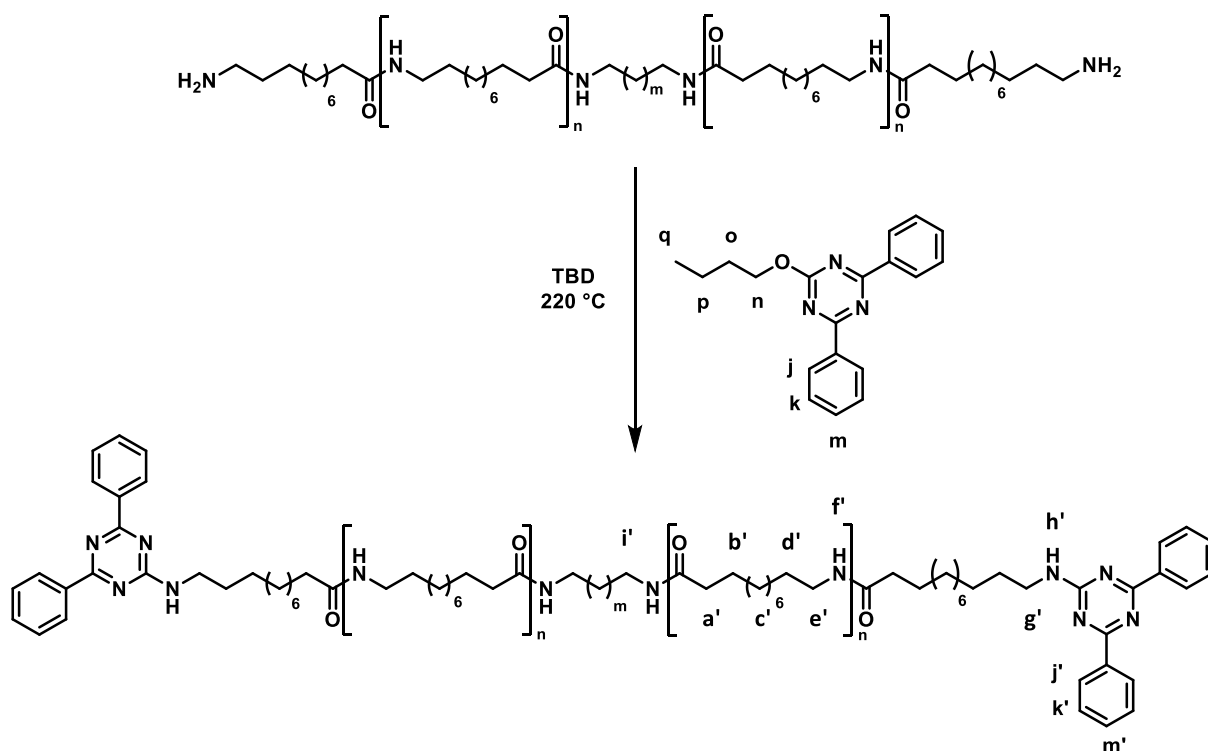


**Figure 5.27.** Synthèse du polyamide **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>**.

La réaction a d'abord été réalisée avec la triazine **TPh<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** (Figure 5.27). Le calcul du taux de fonctionnalisation est réalisé par RMN <sup>1</sup>H. On peut voir sur la Figure 5.28 le spectre RMN <sup>1</sup>H du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** initial comparé à ceux du **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-ap**, qui correspond au milieu réactionnel avant précipitation, et du **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>**, le polymère obtenu après l'étape de solubilisation, précipitation et séchage à 90 °C.

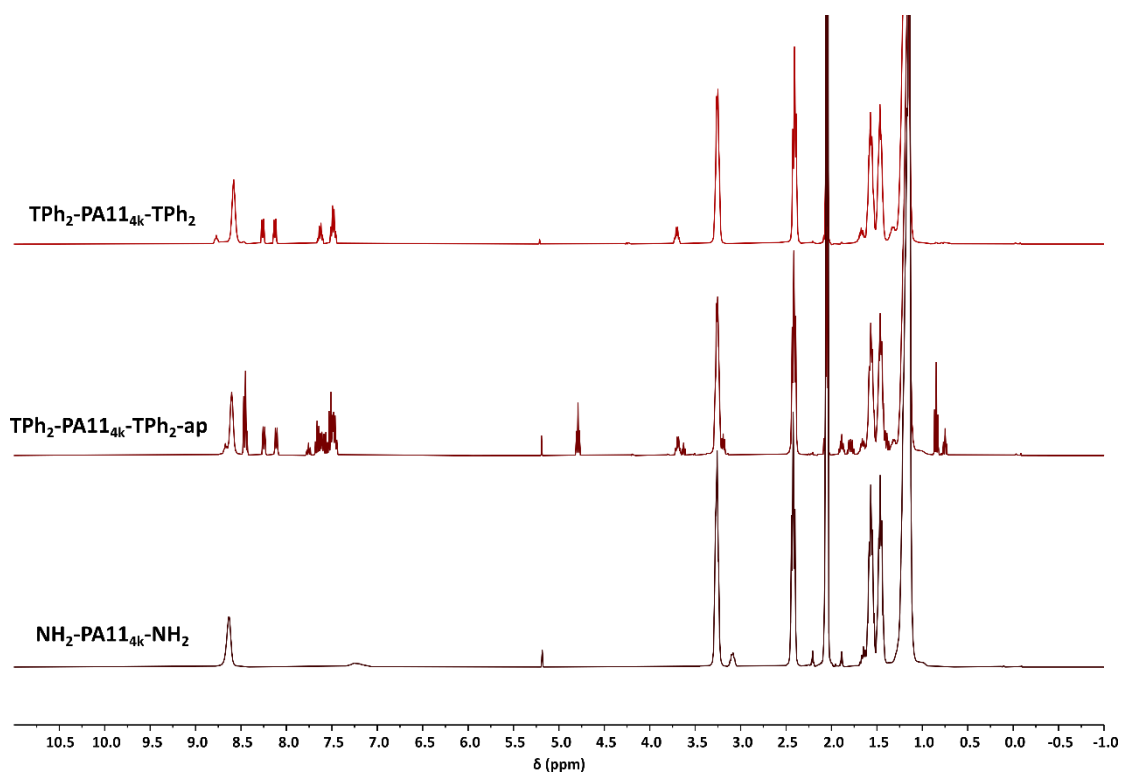


**Figure 5.28.** Spectres RMN  $^1\text{H}$  du  $\text{NH}_2\text{-PA11}_{4\text{k}}\text{-NH}_2$ , du  $\text{TPh}_2\text{-PA11}_{4\text{k}}\text{-TPh}_2\text{-ap}$  et du  $\text{TPh}_2\text{-PA11}_{4\text{k}}\text{-TPh}_2$  (TFA : acétone- $d_6$  50 : 50 vol%).

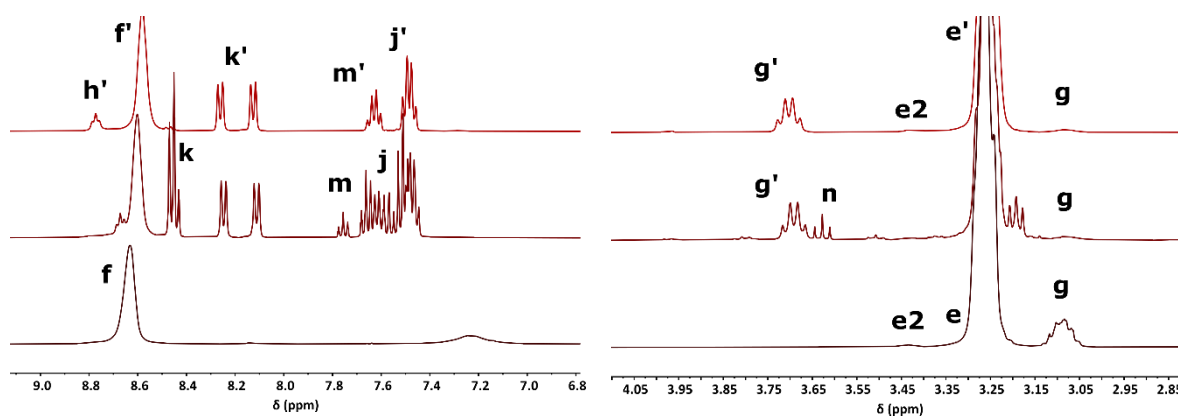


**Figure 5.29.** Zoom sur deux zones caractéristiques (6,00-9,5 ppm à gauche et 2,85-4,00 ppm à droite) du spectre RMN  $^1\text{H}$  de la Figure 5-8 avec les attributions des signaux des protons des différents polymères. De haut en bas :  $\text{TPh}_2\text{-PA11}_{4\text{k}}\text{-TPh}_2$ ,  $\text{TPh}_2\text{-PA11}_{4\text{k}}\text{-TPh}_2\text{-ap}$ ,  $\text{NH}_2\text{-PA11}_{4\text{k}}\text{-NH}_2$  (TFA : acétone- $d_6$  50 : 50 vol%).

Dans la région 2,85-4,00 ppm (Figure 5.29-droite), on observe la disparition du pic associé au signal du proton  $\text{H}_g$  et l'apparition d'un pic attribué au signal du proton  $\text{H}_{g'}$ . La présence de la triazine déblindé ce proton. Dans la zone de déplacement chimique 7,00-9,00 ppm (Figure 5.29-gauche) on observe sur le spectre du polymère avant précipitation  $\text{TPh}_2\text{-PA11}_{4\text{k}}\text{-TPh}_2\text{-ap}$ , l'apparition de signaux attribués aux protons aromatiques du polymère greffé  $\text{TPh}_2\text{-PA11}_{4\text{k}}\text{-TPh}_2$  et de la molécule  $\text{TPh}_2\text{-O}^{\text{Bu}}$ . Après la

précipitation et le séchage, les protons attribués aux pics de la molécule **TPh<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** ont disparu et ne reste plus que les signaux des protons aromatiques de la triazine greffée sur le polyamide.

Afin de déterminer l'avancement de la réaction, on peut utiliser le rapport d'intégration des pics des protons H<sub>g'</sub> de la molécule fonctionnalisée par rapport à ceux de H<sub>g</sub> non fonctionnalisée (Figure 5.40 en annexe). La contribution du pic satellite e2 doit être déduite de l'intégration du signal de H<sub>g</sub>. On obtient donc l'avancement de la réaction avec l'Équation 5.3:

Équation 5.3.

$$\varepsilon = \frac{I(H_{g'})}{I(H_{g'}) + I(H_g) - I(H_{e2})}$$

Le DP<sub>n</sub> est quant à lui donné par l'Équation 5.4. H<sub>i</sub> est l'équivalent de H<sub>i</sub> sur le polymère fonctionnalisé correspondant au proton de la diamine en milieu de chaîne. Les contributions de H<sub>i'</sub> et H<sub>g'</sub> se simplifie ainsi que I(H<sub>g</sub>) - I(H<sub>e2</sub>) - I(H<sub>i</sub>).

Équation 5.4.

$$DP_n = \frac{I(H_{e1}) + [I(H_{g'}) - I(H_{i'})] + [I(H_g) - I(H_{e2}) - I(H_i)]}{[I(H_g) + I(H_{g'}) - I(e2)]/2}$$

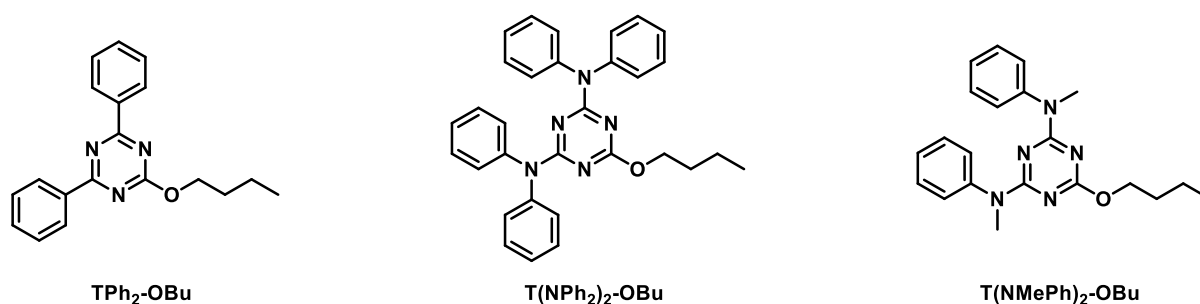
$$= \frac{I(H_{e1})}{[I(H_g) + I(H_{g'}) - I(e2)]/2}$$

Les intégrations sont obtenues après normalisation du signal du proton H<sub>a'</sub> de la chaîne principale. On obtient un DP<sub>n</sub> de 24,0 relativement similaire au **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** sachant les incertitudes liées à la méthode. On obtient un avancement de 99,8 %. La réaction est donc considérée comme totale.

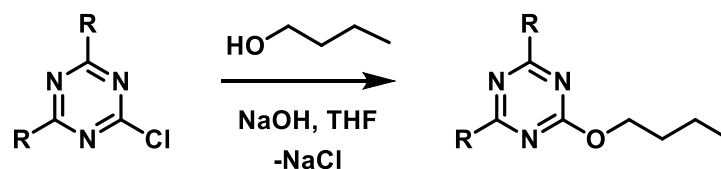
La réaction a également été réalisée sans TBD. Le polymère ainsi obtenu est nommé **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-NOTBD**. Le spectre obtenu après précipitation est présenté en Annexe (Figure 5.41). Après 30 min de réaction on observe un greffage de 24,7 %. La réaction fonctionne donc sans TBD mais est nettement plus lente. Un catalyseur est donc nécessaire. Un DP<sub>n</sub> similaire de 24,2 est obtenu. Un récapitulatif des données est fourni dans le Tableau 5.1. La légère diminution du DP<sub>n</sub> peut s'expliquer, si elle n'est pas simplement liée à des incertitudes de mesure, par des réactions de dégradation de la chaîne comme l'alcoolyse suite à la substitution du butan-1-ol sur la triazine.

**Tableau 5.1.** Quantification du greffage selon les conditions utilisées.

|                                                                | T <sub>réaction</sub><br>(°C) | TBD | Temps<br>(min) | DP <sub>n</sub> | Taux de greffage<br>(%) |
|----------------------------------------------------------------|-------------------------------|-----|----------------|-----------------|-------------------------|
| <b>NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub></b>         | -                             | -   | -              | 25,9            | NA                      |
| <b>TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-NOTBD</b> | 220                           | Non | 30             | 24,2            | 24,7                    |
| <b>TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub></b>       | 220                           | Oui | 20             | 24,1            | 99,8                    |

5.4.2.3 S<sub>N</sub>Ar avec différentes triazines**Figure 5.30.** Structures des alcoxytriazines utilisées pour la synthèse du PA11<sub>4k</sub> téléchélique par S<sub>N</sub>Ar.

La fonctionnalisation a été testée avec différentes triazines (Figure 5.30) : **TPh<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>**, **TN(Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>**, **T(NMePh)<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>**. Elles ont été préalablement synthétisées à partir des dérivés chlorotriazines correspondants selon la schéma réactionnel présenté en Figure 5.31.

**Figure 5.31.** Schéma réactionnel de la synthèse des alcoxytriazines.

Le dérivé chloré **TN(Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-Cl** a été synthétisé à partir de la diphenylamine et de la 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazine. L'hydrure de sodium a premièrement été envisagée comme base. Cependant, aucun avancement de la réaction n'a été observé. Le *n*-BuLi a donc été utilisé suivant une procédure décrite par An et *al.*<sup>21</sup> Les substitutions des derniers atomes de chlore sur les triazines disubstituées ont été réalisées dans le THF avec le butan-1-ol et l'hydroxyde de sodium pour obtenir les différentes alcoxytriazines. Le produit **TN(Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** a pu être recristallisé dans l'éthanol.

La **TN(Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** a notamment été envisagée pour améliorer la séparation de phase entre le PA11 et les bouts de chaînes triazines. Premièrement, la stabilité thermique des différentes triazines a été

étudiée par ATG (Figure 5.32). On remarque que la **TPh<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** se dégrade avant les autres triazines. La présence de substituants *N*-alkylaryle ou *N*-aryle semble augmenter la stabilité thermique de ces triazines. On peut supposer que la présence de substituants amine augmente la force de la liaison éther-triazine qui est la liaison la moins stable chimiquement et la première à se dégrader selon l'étude de Ziser et Braun,<sup>27</sup> notamment. Pour des polyethers formés par la réaction d'une 6-substituée-4,6-dichloro-1,3,5-triazine et du bisphénol A, al avait remarqué des différences de température de dégradation à 1 % suivant le type de substituant utilisé. Une température de dégradation plus faible est observée lorsque le substituant est un phényle comparativement à un groupe diethylamino. Avec un groupement éthoxy, la température de dégradation était encore plus faible. Il est intéressant de noter que la **T-N(Ph<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** et la **T-(NMePh)<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** ont des températures de dégradation  $T_{\text{perte},95\%}$  similaires, malgré le remplacement d'un groupe méthyle par un groupe phényle. En conclusion, la température d'utilisation de ces molécules est restreinte par leur faible stabilité thermique.

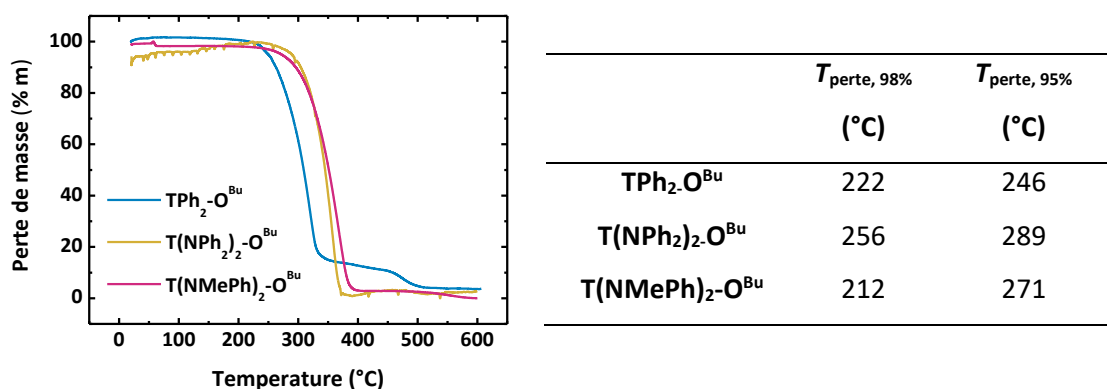


**Figure 5.32.** ATG des trois triazines **TPh<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>**, **T(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** et **T(NMePh)<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** et détermination des températures de dégradation à 2 % de perte de masse,  $T_{\text{perte}, 98\%}$ , et à 5 % de perte de masse,  $T_{\text{perte}, 95\%}$ .

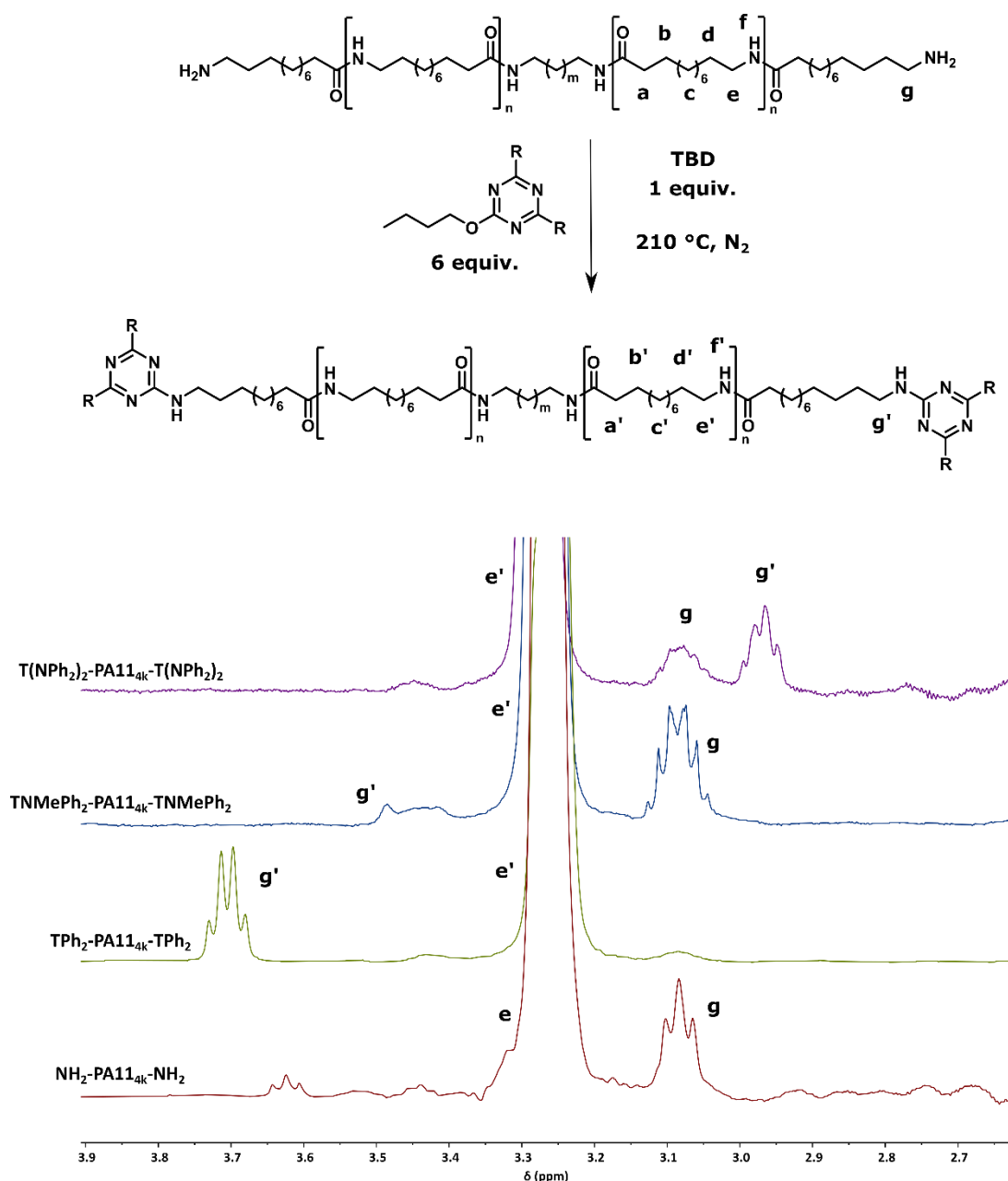


Figure 5.33. Schéma de fonctionnalisation du polyamide  $\text{NH}_2\text{-PA11}_{4k}\text{-NH}_2$  par différentes alkoxytriazines et spectres RMN  $^1\text{H}$  du polyamide après précipitation et séchage (TFA : acetone- $d_6$ ).

Les trois triazines ont été utilisées pour la fonctionnalisation du  $\text{NH}_2\text{-PA11}_{4k}\text{-NH}_2$  (Figure 5.33). Le Tableau 5.2 récapitule les conditions opératoires et les résultats des réactions de fonctionnalisation. Le  $DP_n$  ainsi que le taux de greffage sont respectivement obtenus par l'Équation 5.3. et Équation 5.4. Les spectres sont donnés dans les annexes de ce chapitre. Malgré un temps de réaction plus important pour les triazines  $\text{TN(Ph)}_2\text{-O}^{\text{Bu}}$  et  $\text{T(NMePh)}_2\text{-O}^{\text{Bu}}$ , le taux de greffage est inférieur à celui obtenu pour la  $\text{TPh}_2\text{-O}^{\text{Bu}}$ . La présence des deux groupements amines réduit significativement la réactivité de la liaison alkoxytriazine. Cette désactivation étudiée au Chapitre 3 pour l'échange des phénols et phénoxytriazines se retrouve ici pour la réaction de  $\text{S}_{\text{N}}\text{Ar}$  des alkoxytriazines avec des amines primaires.

Cette désactivation limite donc le type de substituants envisageables pour la fonctionnalisation de polymères par  $S_NAr$  des alcoxytriazines. On remarque aussi une faible diminution du  $DP_n$  pour les produits **T(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-T(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** et **T(NMePh)<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-T(NMePh)<sub>2</sub>**. Les deux réactions sont conduites sur une période d'1 heure ce qui augmente la possibilité de réaction d'hydrolyse ou plus probablement d'alcoolyse suite au relargage du butan-1-ol. Dans le cas de la formation du **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>**, le temps de réaction est plus court et cette réaction d'alcoolyse limitée. Il est difficile d'imaginer l'élimination du 1-butanol à cette température sans éliminer aussi le TBD ce qui diminuerait drastiquement le taux de greffage. Sur la base de ces résultats, nous nous sommes donc intéressés au **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>** dans la suite de l'étude.

**Tableau 5.2.** Conditions expérimentales et taux de greffage obtenu lors de la fonctionnalisation de **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** avec les différentes triazines.

| Produit                                                                                | T (°C) | Temps (min) | $DP_n$ | Taux de greffage (%) |
|----------------------------------------------------------------------------------------|--------|-------------|--------|----------------------|
| <b>TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub></b>                               | 220    | 20          | 24,1   | 99,8                 |
| <b>T(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-T(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub></b> | 220    | 60          | 22,5   | 59,4                 |
| <b>T(NMePh)<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-T(NMePh)<sub>2</sub></b>                     | 220    | 60          | 22,4   | 7,8                  |

#### 5.4.2.4 Élimination du solvant résiduel

La méthode de purification consiste en la solubilisation du polymère dans une solution TFA : acétone puis sa précipitation dans l'éthanol. Comme reporté par Anwar et *al.*,<sup>24</sup> malgré les étapes de séchage à 90 °C, du TFA résiduel peut se retrouver adsorbé sur la chaîne de polymère. Afin d'éliminer toute trace de solvant, nous avons choisi d'imposer au polymère une étape supplémentaire de séchage en fondu sous vide. Pour cela le polymère est chauffé sous vide au-dessus de sa température de fusion. Des bulles apparaissent montrant l'évaporation d'une molécule. Cette évaporation s'arrête au bout de 20 min. La procédure de séchage est stoppée après 30 min. On note désormais **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s** le polymère qui correspondent au PA11 fonctionnalisé obtenu après l'étape de séchage en fondu. Le spectre RMN <sup>1</sup>H du **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s** est donné en Annexe (Figure 5.46). Afin de déterminer l'influence des bouts de chaînes triazine sur les propriétés thermiques du polymère, des analyses DSC et ATG ont été conduites. Le polymère **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s** a été comparé au **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**.

5.4.2.5 Analyse thermique et DSC du TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s

Les courbes d'ATG ont été obtenus pour les polymères **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** et **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s**. Les deux PAs ont sensiblement la même température de dégradation  $T_{\text{perte,95\%}}$ , respectivement 414 °C et 410 °C. La dégradation intervient donc vraisemblablement au hasard sur la chaîne de polymère et n'est pas influencée par les bouts de chaînes triazines. La légère augmentation de masse avant la dégradation est probablement une erreur instrumentale due au changement de densité du gaz lors de l'augmentation en température.<sup>28</sup>

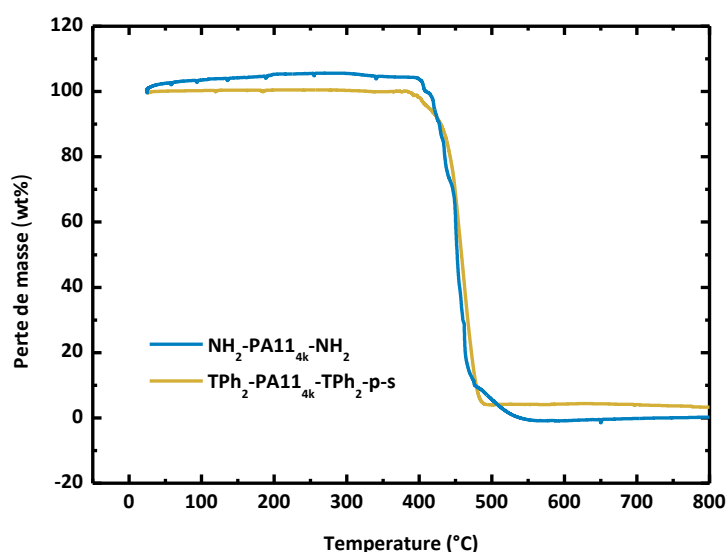


**Figure 5.34.** ATG du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** , **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s**.

Les données des analyses DSC sont rassemblées dans le Tableau 5.3. On remarque que la présence de la triazine augmente la  $T_g$  du PA11. La  $T_g$  du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>-p-s** est aussi supérieure à celle du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**. La température de cristallisation  $T_{c,onset}$  est similaire pour **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s** et **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** et légèrement plus haute pour le **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>-p-s**. Cependant, les enthalpies de cristallisation de **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** et de **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>-p-s** sont similaires. Le calcul de la cristallinité est effectué sur la première montée en température. On observe une diminution de celle-ci lors de l'introduction de la triazine par rapport au **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** initial. On observe par contre une augmentation de la cristallinité pour le **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>-p-s**.

**Tableau 5.3.** Propriétés thermiques et calorimétriques des différents polymères obtenus par ATG et DSC.

|                                                              | $DP_n$ | %massique<br>triazine (%) | $T_{\text{perte,95\%}}$<br>(°C) | $T_g$<br>(°C) | $T_{c,\text{onset}}$<br>(°C) | $\Delta H_c$<br>(J·g <sup>-1</sup> ) | $T_{m,\text{onset}}$<br>(°C) | $\chi_c$<br>(%) |
|--------------------------------------------------------------|--------|---------------------------|---------------------------------|---------------|------------------------------|--------------------------------------|------------------------------|-----------------|
| <b>NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub></b>       | 25,9   | -                         | 414                             | 39,4          | 166                          | 83,8                                 | 186                          | 36,5            |
| <b>NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>-p-s</b>   | 25,5   | -                         | -                               | 45,4          | 170                          | 81,6                                 | 187                          | 40,1            |
| <b>TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s</b> | 26,6   | 12                        | 410                             | 47,3          | 165                          | 47,3                                 | 179                          | 19,4            |

Sur la première montée en température (Figure 5.35), on remarque que la forme de la courbe du flux de chaleur se rapproche de celle attendue pour une cristallisation  $\delta'$  pour le **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s**, alors qu'elle se rapproche de celle attendue pour une cristallisation  $\alpha$  pour le **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>-p-s** et le **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**. On remarque aussi sur la seconde montée en température une forme de la courbe du flux de chaleur différente suivant le PA analysé. Cette forme dépend de la phase cristalline formée lors de la fusion du PA11.<sup>3</sup> Ainsi, l'apparition d'un premier pic à une température plus faible que le pic majeur est synonyme de fusion de cristallites ayant adoptés une forme cristalline  $\alpha'$  déformée par rapport à la forme  $\alpha$ . On remarque que l'on obtient ces deux pics pour le **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** et le **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s**. Cependant, la forme de la courbe du flux de chaleur ne comporte qu'un pic avec un épaulement pour le **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>-p-s**, ce qui pourrait signifier la formation d'une forme cristalline comportant moins de défauts. Il est étonnant d'apercevoir ce caractère sur la seconde montée en température alors que l'histoire thermique a normalement été effacée par la première montée en température. Cela peut venir de la présence résiduelle de petites molécules dans **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** qui sont éliminés par la précipitation dans **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>-p-s**. Les  $DP_n$  calculés pour les deux PA sont similaires. Il s'agit probablement d'un artefact.

Le **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s** ne comporte pas de pic supplémentaire de fusion avant la fusion des cristallites de PA11 qui aurait pu attester d'une séparation de phase. La quantité d'unité **TPh<sub>2</sub>** introduite par rapport à la faible masse moléculaire du PA11 signifie que la fraction volumique de l'unité est grande par rapport au PA11. Ceci diminue les interactions entre les chaînes de PA11 résultant en une baisse de la cristallinité et entraîne la formation de cristallites associées à la cristallinité  $\delta'$  sur la première montée en température et  $\alpha'$  sur la seconde montée.

Des analyses rhéologiques ont ensuite été menées pour étudier l'effet de ce bout de chaîne sur la viscosité du fondu.

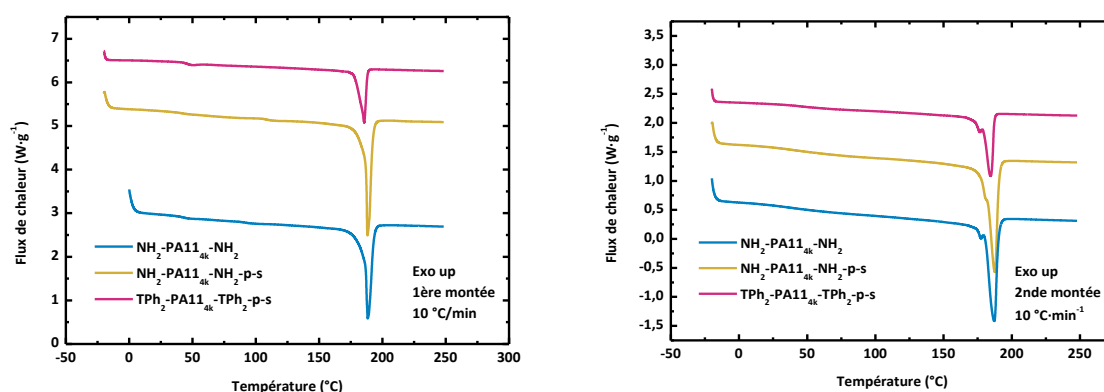


**Figure 5.35.** Courbes DSC de la première montée (gauche) et de la deuxième montée (droite) en température des polymères **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**, **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>-p-s** et **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s**.

#### 5.4.2.6 Viscosité du polyamide modifié

Les courbes d'écoulement du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** sont présentées en Figure 5.36. Chaque courbe a été réalisée deux fois à chaque température, afin d'évaluer l'influence du vieillissement. A ces températures et dans ces gammes de cisaillement, le PA11 a un comportement newtonien, avec une viscosité indépendante du gradient de cisaillement. En effet, la masse du **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** est trop faible pour avoir des enchevêtrements. On remarque aussi que les deux courbes d'écoulement à 200 °C, 210 °C et 220 °C sont similaires. Cependant, on observe une très légère augmentation de la viscosité sur la deuxième courbe d'écoulement à 230 °C. La troisième courbe 200 °C qui a été réalisée à la suite de la courbe d'écoulement à 230 °C témoigne également d'une légère augmentation de la viscosité. Le  $DP_n$  du polymère après les expériences de rhéologie est de 21,1, ce qui est plus faible que le polymère vierge. Cela est surprenant car l'augmentation de la viscosité peut être liée à une augmentation de la masse molaire suite à des réactions de dégradation.<sup>29</sup> La clarification de ce comportement nécessiterait une répétition des mesures.

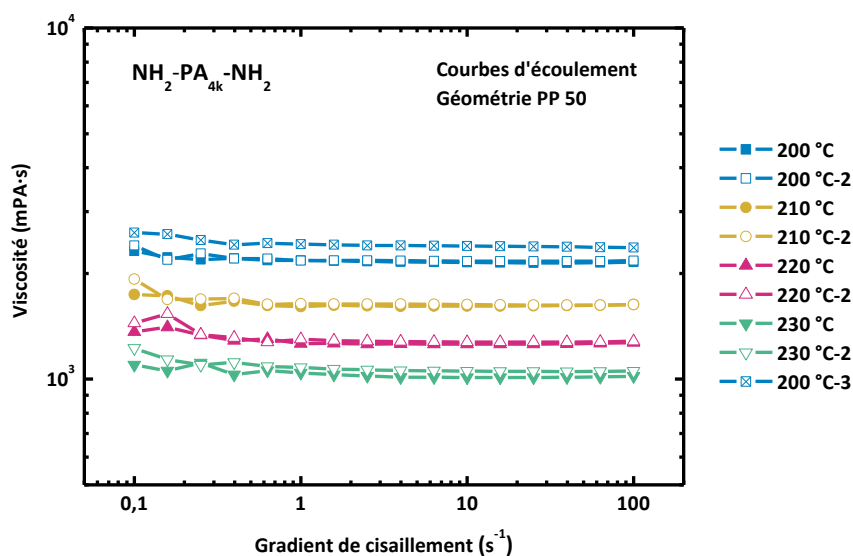


**Figure 5.36.** Courbes d'écoulement du polyamide 4k difonctionnel amine  $\text{NH}_2\text{-PA}_{114k}\text{-NH}_2$  à différentes températures.

Le  $\text{TPh}_2\text{-PA}_{114k}\text{-TPh}_2\text{-p-s}$  montre une légère augmentation de la viscosité avec la diminution du gradient de cisaillement. Cependant, cette augmentation est très faible et l'on peut considérer que le polymère a lui aussi un comportement newtonien sur la gamme de cisaillement étudiée. On observe ensuite que les courbes d'écoulement à la même température se superposent y compris à 230 °C. Il n'est pas observé d'augmentation de la viscosité sur la dernière courbe d'écoulement à 200 °C. Le  $DP_n$  calculée après les expériences de rhéologie est de 26,5, légèrement supérieur à celui initial. Cependant, ces différences sont minimales et aucune augmentation ou dégradation forte n'est observée durant le temps de l'expérience. Il est donc difficile de conclure quant à l'impact de la présence de la triazine en bout de chaîne sur la dégradation du polyamide.

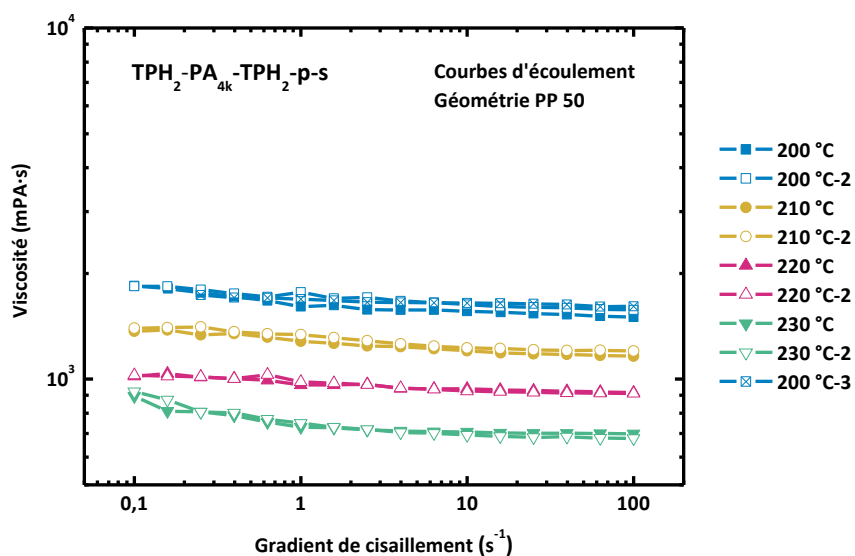


**Figure 5.37.** Courbes d'écoulement du polyamide 4k difonctionnel amine  $\text{TPH}_2\text{-PA}_{114k}\text{-TPh}_2\text{-p-s}$  à différentes températures.

Sur la Figure 5.38, le logarithme de la viscosité pris à  $10 \text{ s}^{-1}$  de cisaillement pour chaque température et pour les deux polymères est tracé en fonction de l'inverse de la température. On retrouve ici une loi d'Arrhenius de la viscosité en fonction de la température (Équation 5.5). Cette relation est attendue pour des fondus de polymères pour des températures supérieures de  $100 \text{ °C}$  ou plus environ à leur  $T_g$ .

Équation 5.5.

$$\ln(\eta) = A + \frac{E_a}{RT}$$

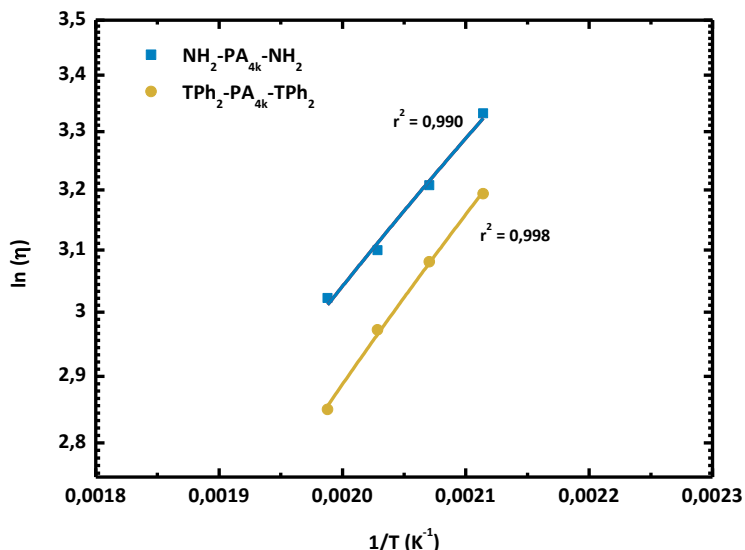


**Figure 5.38.** Viscosité en fonction de la température pour le **NH₂-PA11<sub>4k</sub>-NH₂** et le **TPh₂-PA11<sub>4k</sub>-TPh₂-p-s**.

Aucune influence significative des bouts de chaîne triazine n'est observée sur la viscosité des fondus de PA11<sub>4k</sub>. Par exemple, la viscosité à 200 °C et 1 s<sup>-1</sup> est de 2180 mPa·s et 1610 mPa·s respectivement pour **NH₂-PA11<sub>4k</sub>-NH₂** et **TPh₂-PA11<sub>4k</sub>-TPh₂-p-s**. Cette faible différence de viscosité des fondus de **TPh₂-PA11<sub>4k</sub>-TPh₂-p-s** et **NH₂-PA11<sub>4k</sub>-NH₂** pouvait être anticipée. En effet, les interactions supramoléculaires entre les groupements triazines d'une part, et les fonctions amines et amides d'autre part, sont très faibles aux températures considérées ( $T > 200$  °C). La non-augmentation de la viscosité à haute température est intéressante. En effet, il est recherché des interactions à basse températures, pour améliorer les propriétés mécaniques du matériau aux températures d'utilisation. À haute température, une trop forte augmentation de la viscosité complique la mise en forme du polymère et les procédés doivent être adaptés.<sup>30</sup> Malheureusement, les matériaux ont été impossibles à mouler. Le faible enchevêtrement des chaînes empêche l'obtention d'un régime plastique. Les échantillons sont donc cassants et inutilisables pour des tests mécaniques. Pour pouvoir obtenir des éprouvettes, il aurait fallu utiliser des polyamides de plus grandes masses molaires. Cependant, la viscosité de ceux-ci ne permettait pas l'utilisation de notre méthode de fonctionnalisation en pilulier par agitation magnétique. Pour cela, une agitation mécanique ou l'extrusion aurait été nécessaire.

#### 5.4.2.7 Discussion sur la solubilité de la triazine dans la matrice PA

Le choix du motif **NH-TPh<sub>2</sub>** a été effectué pour la simplicité de la synthèse et l'efficacité de la fonctionnalisation des bouts de chaîne amino du polyamide. Pour déterminer si une ségrégation peut se produire à basse température, il est possible de calculer le coefficient de solubilité de Flory-Huggins de l'élément diphényltriazine (**NH-TPh<sub>2</sub>**) avec le PA11,  $\chi(\text{NH-TPh}_2\text{-PA11})$ , par la méthode Fedors.<sup>31</sup> Cette méthode a été utilisée par Cortese et *al.* dans le cas de poly(propylène glycol)s téléchéliques.<sup>15</sup> Le calcul du coefficient  $\chi(\text{NH-TPh}_2\text{-PA11})$  se fait selon l'Équation 5.6:

**Équation 5.6.**

$$\chi_{\text{NH-TPh}_2\text{-PA11}} = \frac{v_{\text{NH-TPh}_2}}{RT} (\delta_{\text{NH-TPh}_2} - \delta_{\text{PA11}})^2$$

Le paramètre  $\delta_{\text{PA11}}$  est le paramètre de solubilité de Hildebrand du PA11. Sa valeur a déjà été déterminée dans la littérature et vaut 21,5 MPa<sup>1/2</sup>.<sup>32</sup> Le paramètre  $\delta_{\text{NH-TPh}_2}$  est le paramètre de solubilité de l'unité **NH-TPh<sub>2</sub>**. Celui-ci est déterminé suivant la méthode de Fedors détaillée ci-dessous. Le paramètre  $v_{\text{NH-TPh}_2}$  est le volume molaire de l'unité **NH-TPh<sub>2</sub>**. Le paramètre de solubilité  $\delta_{\text{TPh}_2}$  est obtenue par la relation proposée par Hildebrand (Équation 5.7).

**Équation 5.7**

$$\delta_{\text{NH-TPh}_2} = \frac{\Delta E_v}{V_{\text{NH-TPh}_2}}$$

Le coefficient  $\Delta E_v$  est l'enthalpie de vaporisation de la molécule étudiée. Le paramètre  $V_{\text{NH-TPh}_2}$  est le volume molaire de la molécule étudiée.

Fedors a montré que l'on pouvait approximer l'enthalpie de vaporisation de la molécule en faisant la somme des contributions de chaque atome ( $e_i$ ) de la molécule à cette enthalpie (Équation 5.8). Cette contribution est fonction de l'atome et des liaisons qu'il établit avec les atomes vicinaux.

**Équation 5.8**

$$\Delta E_v = \sum_i \Delta e_i$$

De la même façon, le volume molaire est déterminé par l'addition des contributions atomiques ( $v_i$ ) au volume molaire total de la molécule (Équation 5.9).

**Équation 5.9**

$$V_{\text{TPh}_2} = \sum_i \Delta v_i$$

Le calcul des paramètres  $e_i$  et  $v_i$  est réalisé en s'appuyant les valeurs référencées par Barton (Chapitre 6-Table 3).<sup>33</sup> L'intérêt de la méthode de Fedors est qu'elle permet le calcul du paramètre de

solubilité pour un grand nombre de molécules pour lesquelles il n'existe pas de données. De plus, il a montré que le paramètre de solubilité de molécules cycliques pouvait être calculé en étudiant le paramètre de solubilité d'une molécule linéaire de structure similaire. Pour la triazine **NH-TPh<sub>2</sub>**, une structure linéaire est donnée en Figure 5.39.

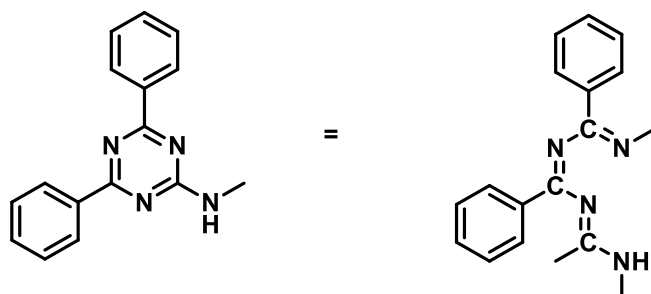


**Figure 5.39.** Linéarisation du bout de chaîne **NH-TPh<sub>2</sub>**.

Les paramètres  $e_i$  et  $v_i$  choisis sont référencés dans le Tableau 5.4.

**Tableau 5.4.** Contributions atomiques et moléculaires à l'énergie de vaporisation ( $\Delta e_i$ ) et au volume molaire ( $\Delta v_i$ ) de l'unité **TPh<sub>2</sub>** d'après les valeurs de Fedors et al.<sup>31</sup> obtenues dans la référence.<sup>33</sup>

|               | $\Delta e_i$<br>$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta v_i$<br>$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|---------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| <b>-NH-</b>   | 8,4                                             | 4,5                                               |
| <b>=C&lt;</b> | 4,31                                            | -5,5                                              |
| <b>=N-</b>    | 11,7                                            | 5,0                                               |
| <b>=C&lt;</b> | 4,31                                            | -5,5                                              |
| <b>Ph</b>     | 31,9                                            | 71,4                                              |
| <b>=N-</b>    | 11,7                                            | 5,0                                               |
| <b>=C&lt;</b> | 4,31                                            | -5,5                                              |
| <b>=N-</b>    | 11,7                                            | 5,0                                               |
| <b>Ph</b>     | 31,9                                            | 71,4                                              |
| <b>Somme</b>  | 120,2                                           | 145,8                                             |

Le paramètre de solubilité  $\delta_{\text{NH-TPh}_2}$  est donc  $28,7 \text{ MPa}^{1/2}$  (Équation 5.10)

**Équation 5.10.**

$$\delta_{\text{NH-TPh}_2} = \frac{\Delta E_v}{V_{\text{NH-TPh}_2}} = \sqrt{\frac{120,2 \times 1000}{145,8}} = 28,7 \text{ MPa}^{1/2}$$

Le calcul du paramètre  $\chi(\text{NH-TPh}_2\text{-PA11})$  à 25 °C (298 K) est donc (Équation 5.11)

**Équation 5.11.**

$$\chi_{NH-TPh_2-PA11} = \frac{Vr}{RT} (\delta_{NH-TPh_2} - \delta_{PA11})^2 = \frac{261}{8,31 \times 298} (28,7 - 21,5)^2 = 2,53 \text{ MPa}^{1/2}$$

Un calcul similaire est détaillé pour l'unité triazine **NH-T(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** en Annexe (Équation 5.13) et donne un résultat similaire (2,92 MPa<sup>1/2</sup>). Les paramètres montrent que le bloc triazine n'est pas un bon solvant du PA11. Il est donc probable qu'il puisse se ségréger. Cortese et *al.* ont obtenu des paramètres similaires pour certains bouts de chaînes dans un système PE.<sup>15</sup> L'interaction entre les bouts de chaîne n'était pourtant pas forcément visible. Une raison avancée est la cristallisation du PE à haute température qui empêche ensuite les interactions entre les bouts de chaînes. Nous avons montré qu'il n'y avait pas d'interactions à chaud supplémentaires dans le **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s**. Selon la même explication, il est possible qu'il n'existe pas ou peu d'interaction supramoléculaire entre les triazines y compris à basse température. Des analyses de rayons X pourraient permettre d'élucider la ségrégation de phase.

## 5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord montré sur des molécules modèles la possibilité de réaliser la S<sub>N</sub>Ar d'une amine primaire sur une alcoxytriazine. Pour la triazine **TPh<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>**, la réaction peut se faire sans solvant en 5 minutes à 210 °C, avec 10 % mol equiv. de TBD.

Nous avons ensuite établi une méthode de fonctionnalisation d'un PA11 de faible masse molaire. La fonctionnalisation a pu être suivie par spectroscopie RMN <sup>1</sup>H après solubilisation du polymère dans un mélange TFA : acétone-*d*<sub>6</sub>. Cette méthode a permis de calculer le taux de greffage de la triazine. La fonctionnalisation du **NH<sub>2</sub>-PA<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** par S<sub>N</sub>Ar sur **TPh<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** est quantitative après 20 min à 220 °C en présence de TBD. Le taux de fonctionnalisation est fonction de la désactivation de la triazine. En effet, il n'a pas été possible d'obtenir des taux de greffage importants avec la **T(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>** ou la **T(NMePh)<sub>2</sub>-O<sup>Bu</sup>**.

Une méthode de purification par séchage a ensuite été appliquée pour obtenir un PA11 ne contenant plus de solvant. Les analyses ATG n'ont pas montré d'augmentation de la température de dégradation du **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s** par rapport au **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**. Les analyses DSC ont montré une augmentation de la *T<sub>g</sub>* du **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s** par rapport au **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>** vierge. L'analyse de la viscosité à chaud n'a pas montré d'interactions supplémentaires pour le **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s** par rapport au **NH<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-NH<sub>2</sub>**. L'étude des propriétés mécaniques n'a pas pu être réalisée du fait de la trop faible masse molaire du PA11 utilisé.

Enfin, les paramètres de solubilité de Flory Huggins des unités **TPh<sub>2</sub>** et **T(NPh<sub>2</sub>)<sub>2</sub>** ont été calculés. Ces données ont permis de calculer et discuter les coefficients  $\chi(\text{TPh}_2\text{-PA11})$  et  $\chi(\text{T(NPh}_2)_2\text{-PA11})$ . Les deux coefficients sont comparables, respectivement 2,53 et 2,92. Il semblerait que ces coefficients ne soient pas suffisamment élevés pour induire une séparation de phase des PA11 téléchéliques de 4 kg/mol. Des substituants interagissant plus fortement entre eux semblent donc nécessaires pour obtenir de la structuration à partir de PA11 téléchéliques de 4 kg/mol.

Cette réaction semble donc particulièrement intéressante pour la fonctionnalisation du polyamide. Ici le produit libéré est le butan-1-ol ce qui est moins dangereux qu'un chlore. L'augmentation de la température de réaction ainsi que l'utilisation d'une extrudeuse pourrait peut-être permettre d'augmenter le taux de fonctionnalisation avec des triazines désactivées. Pour cela, un autre catalyseur doit être trouvé qui soit utilisable à plus température que le TBD. L'utilisation d'une dialcoxytriazine pourrait permettre d'envisager l'extension de chaîne et non simplement la fonctionnalisation des bouts de chaîne du polyamide afin d'obtenir des groupes fonctionnels le long de la chaîne du PA11.

## 5.6 Références

- (1) *Key Properties | Arkema Extreme Materials*. <https://hpp.arkema.com/en/product-families/rilsan-polyamide-11-resins/key-properties/> (accessed 2023-09-01).
- (2) Winnacker, M.; Rieger, B. Biobased Polyamides: Recent Advances in Basic and Applied Research. *Macromol. Rapid Commun.* **2016**, *37* (17), 1391–1413. <https://doi.org/10.1002/marc.201600181>.
- (3) Pepin, J.; Miri, V.; Lefebvre, J.-M. New Insights into the Brill Transition in Polyamide 11 and Polyamide 6. *Macromolecules* **2016**, *49* (2), 564–573. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.5b01701>.
- (4) Jolly, L. Analyse de La Microstructure Du Polyamide 11 Par Diffusion Des Rayons X : Application à Une Déformation Uniaxiale, 2000. <https://core.ac.uk/display/70934399> (accessed 2021-03-10).
- (5) Nair, S. S.; Ramesh, C.; Tashiro, K. Crystalline Phases in Nylon-11: Studies Using HTWAXS and HTFTIR. *Macromolecules* **2006**, *39* (8), 2841–2848. <https://doi.org/10.1021/ma052597e>.
- (6) Tu, N. D. K.; Park, J.; Na, S.; Kim, K. M.; Kwon, T.-H.; Ko, H.; Kang, S. J. Co-Solvent Induced Piezoelectric  $\gamma$ -Phase Nylon-11 Separator for Sodium Metal Battery. *Nano Energy* **2020**, *70*, 104501. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104501>.
- (7) Ramesh, C.; Keller, A.; Eltink, S. J. E. A. Studies on the Crystallization and Melting of Nylon-6,6: 1. The Dependence of the Brill Transition on the Crystallization Temperature. *Polymer* **1994**, *35* (12), 2483–2487. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(94\)90367-0](https://doi.org/10.1016/0032-3861(94)90367-0).
- (8) Pepin, J.; Gaucher, V.; Rochas, C.; Lefebvre, J.-M. In-Situ SAXS/WAXS Investigations of the Mechanically-Induced Phase Transitions in Semi-Crystalline Polyamides. *Polymer* **2019**, *175*, 87–98. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2019.04.073>.
- (9) *Rilsan® Polyamide 11 Resins | Arkema High Performance Polymers*. <https://hpp.arkema.com/en/product-families/rilsan-polyamide-11-resins/> (accessed 2023-11-26).
- (10) Negrell, C.; Frénéhard, O.; Sonnier, R.; Dumazert, L.; Briffaud, T.; Flat, J.-J. Self-Extinguishing Bio-Based Polyamides. *Polym. Degrad. Stab.* **2016**, *134*, 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.09.022>.
- (11) Zhou, C.; Wang, K.; Fu, Q. Toughening of Polyamide 11 via Addition of Crystallizable Polyethylene Derivatives. *Polym. Int.* **2009**, *58* (5), 538–544. <https://doi.org/10.1002/pi.2564>.
- (12) Nam, B.-U.; Son, Y. Enhanced Impact Strength of Compatibilized Poly(Lactic Acid)/Polyamide 11 Blends by a Crosslinking Agent. *J. Appl. Polym. Sci.* **2020**, *137* (35), 49011. <https://doi.org/10.1002/app.49011>.
- (13) Yu, X.; Wang, X.; Zhang, Z.; Peng, S.; Chen, H.; Zhao, X. High-Performance Fully Bio-Based Poly(Lactic Acid)/ Polyamide11 (PLA/PA11) Blends by Reactive Blending with Multi-Functionalized Epoxy. *Polym. Test.* **2019**, *78*, 105980. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.105980>.
- (14) Hong, S.-J.; Jeong, H.; Yuk, J. S.; Park, M.; Kim, G.; Kim, Y.-W.; Shin, J. Semicrystalline-Glassy Multiblock Copolymers via Mechanochemical Synthesis toward Tough Poly(Lactide). *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2022**, *10* (44), 14523–14538. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c04236>.
- (15) 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. <https://doi.org/10.1021/ja2119496>.

- (16) Lacombe, J.; Pearson, S.; Pirolt, F.; Norsic, S.; D'Agosto, F.; Boisson, C.; Soulié-Ziakovic, C. Structural and Mechanical Properties of Supramolecular Polyethylenes. *Macromolecules* **2018**, *51* (7), 2630–2640. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b00270>.
- (17) Lei, Z.; Chen, H.; Luo, C.; Rong, Y.; Hu, Y.; Jin, Y.; Long, R.; Yu, K.; Zhang, W. Recyclable and Malleable Thermosets Enabled by Activating Dormant Dynamic Linkages. *Nat. Chem.* **2022**, *14* (12), 1399–1404. <https://doi.org/10.1038/s41557-022-01046-4>.
- (18) Duan, W.; Meng, F.; Cui, H.; Lin, Y.; Wang, G.; Wu, J. Ecotoxicity of Phenol and Cresols to Aquatic Organisms: A Review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **2018**, *157*, 441–456. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.03.089>.
- (19) Thurston, J. T.; Schaefer, F. C.; Dudley, J. R.; Holm-Hansen, D. Cyanuric Chloride Derivatives. V. Reaction of Alkoxy-s-Triazines and Aryloxy-s-Triazines with Amines. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73* (7), 2992–2996. <https://doi.org/10.1021/ja01151a005>.
- (20) Fulmer, G. R.; Miller, A. J. M.; Sherden, N. H.; Gottlieb, H. E.; Nudelman, A.; Stoltz, B. M.; Bercaw, J. E.; Goldberg, K. I. NMR Chemical Shifts of Trace Impurities: Common Laboratory Solvents, Organics, and Gases in Deuterated Solvents Relevant to the Organometallic Chemist. *Organometallics* **2010**, *29* (9), 2176–2179. <https://doi.org/10.1021/om100106e>.
- (21) An, Z.-F.; Chen, R.-F.; Yin, J.; Xie, G.-H.; Shi, H.-F.; Tsuboi, T.; Huang, W. Conjugated Asymmetric Donor-Substituted 1,3,5-Triazines: New Host Materials for Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. – Eur. J.* **2011**, *17* (39), 10871–10878. <https://doi.org/10.1002/chem.201101118>.
- (22) Birkett, H. E.; Harris, R. K.; Hodgkinson, P.; Carr, K.; Charlton, M. H.; Cherryman, J. C.; Chippendale, A. M.; Glover, R. P. NMR Studies of Exchange between Triazine Rotamers†. *Magn. Reson. Chem.* **2000**, *38* (7), 504–511. [https://doi.org/10.1002/1097-458X\(200007\)38:7<504::AID-MRC710>3.0.CO;2-7](https://doi.org/10.1002/1097-458X(200007)38:7<504::AID-MRC710>3.0.CO;2-7).
- (23) Kunishima, M.; Ujigawa, T.; Nagaoka, Y.; Kawachi, C.; Hioki, K.; Shiro, M. Study on 1,3,5-Triazine Chemistry in Dehydrocondensation: Gauche Effect on the Generation of Active Triazinylammonium Species. *Chem. – Eur. J.* **2012**, *18* (49), 15856–15867. <https://doi.org/10.1002/chem.201202236>.
- (24) Anwar, S.; Pinkal, D.; Zajackowski, W.; von Tiedemann, P.; Sharifi Dehsari, H.; Kumar, M.; Lenz, T.; Kemmer-Jonas, U.; Pisula, W.; Wagner, M.; Graf, R.; Frey, H.; Asadi, K. Solution-Processed Transparent Ferroelectric Nylon Thin Films. *Sci. Adv.* **2019**, *5* (8), eaav3489. <https://doi.org/10.1126/sciadv.aav3489>.
- (25) Gardella, L.; Mincheva, R.; De Winter, J.; Tachibana, Y.; Raquez, J.-M.; Dubois, P.; Monticelli, O. Synthesis, Characterization and Stereocomplexation of Polyamide 11/Poly(lactide) Diblock Copolymers. *Eur. Polym. J.* **2018**, *98*, 83–93. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.11.008>.
- (26) Okamba-Diogo, O.; Richaud, E.; Verdu, J.; Fernagut, F.; Guilment, J.; Fayolle, B. Investigation of Polyamide 11 Embrittlement during Oxidative Degradation. *Polymer* **2016**, *82*, 49–56. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.11.025>.
- (27) Braun, D.; Most, D.; Ziser, T. Triazine-Based Polymers, 2. Synthesis and Characterization of Polyethers. *Angew. Makromol. Chem.* **1994**, *221* (1), 187–205. <https://doi.org/10.1002/apmc.1994.052210116>.
- (28) Tsiptsias, C. On the Latent Limit of Detection of Thermogravimetric Analysis. *Measurement* **2022**, *204*, 112136. <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2022.112136>.
- (29) Filippone, G.; Carroccio, S. C.; Mendichi, R.; Gioiella, L.; Dintcheva, N. T.; Gambarotti, C. Time-Resolved Rheology as a Tool to Monitor the Progress of Polymer Degradation in the Melt State –

Part I: Thermal and Thermo-Oxidative Degradation of Polyamide 11. *Polymer* **2015**, 72, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2015.06.059>.

- (30) Agnaou, R.; Capelot, M.; Tencé-Girault, S.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Supramolecular Thermoplastic with 0.5 Pa·s Melt Viscosity. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, 136 (32), 11268–11271. <https://doi.org/10.1021/ja505956z>.
- (31) Fedors, R. F. A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of Liquids. *Polym. Eng. Sci.* **1974**, 14 (2), 147–154. <https://doi.org/10.1002/pen.760140211>.
- (32) Funk, C. V.; Koreltz, M. S.; Billovits, G. F. Diluent Selection for Nylon 11 and Nylon 12 Thermally Induced Phase Separation Systems. *J. Appl. Polym. Sci.* **2016**, 133 (13). <https://doi.org/10.1002/app.43237>.
- (33) Barton, A. F. M. *CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters: Second Edition*, 2nd ed.; Routledge: New York, 2017. <https://doi.org/10.1201/9781315140575>.

## 5.7 Annexes

### 5.7.1 Spectres RMN $^1\text{H}$ des polyamides

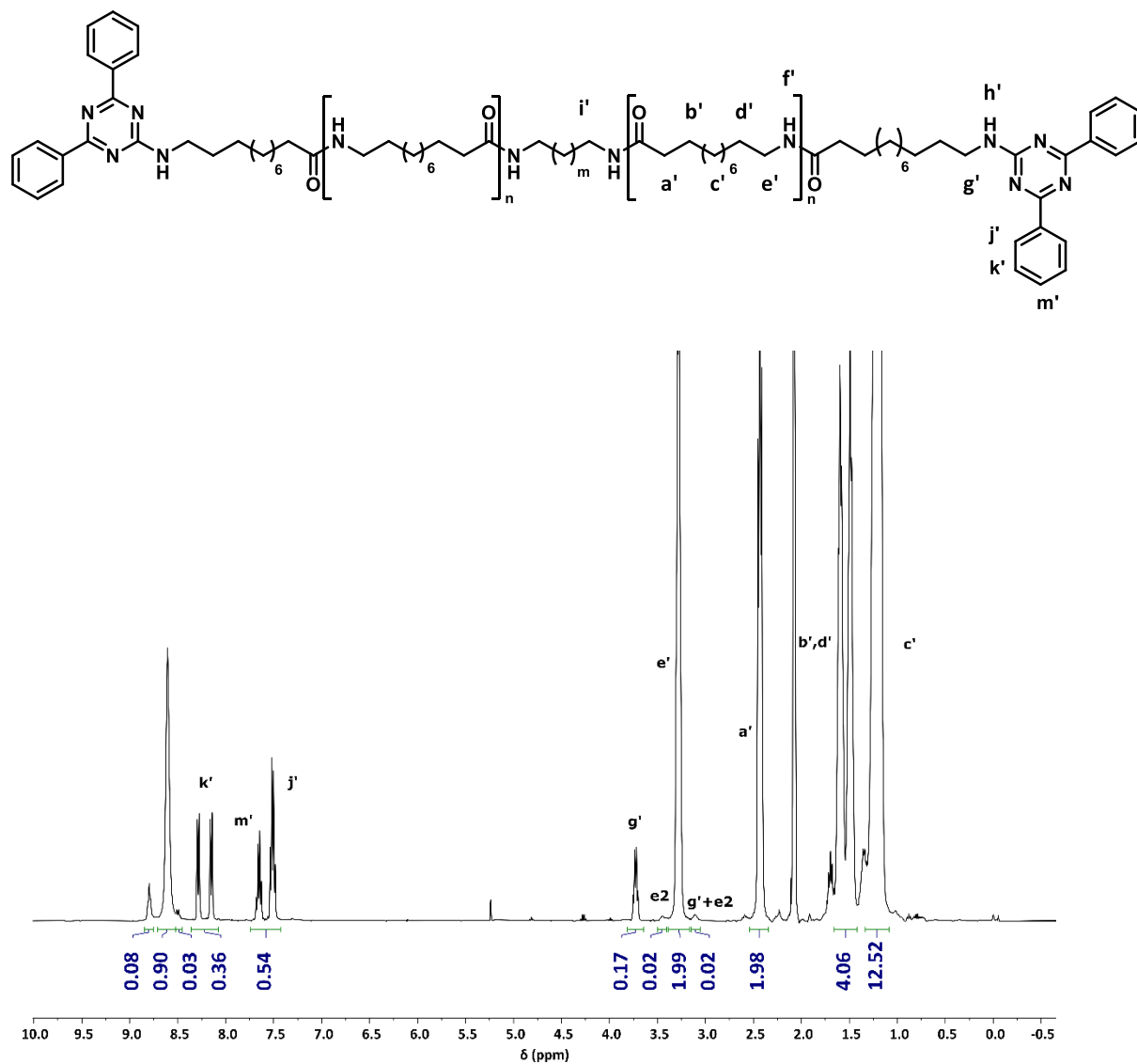


**Figure 5.40.** Spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère fonctionnalisé **TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>** (TFA : acetone- $d_6$ ).

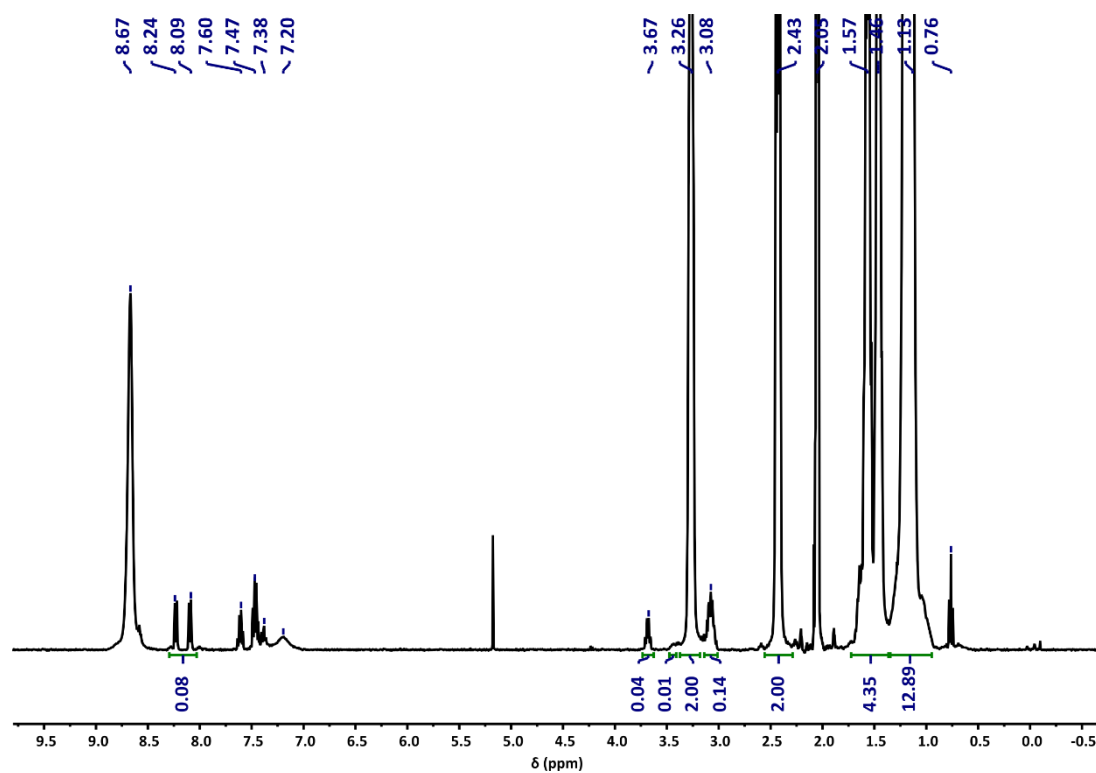


Figure 5.41. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère précipité  $\text{TPh}_2\text{-PA11}_{4\text{k}}\text{-TPh}_2\text{-NO\_TBD}$  (TFA :acetone- $d_6$ ).

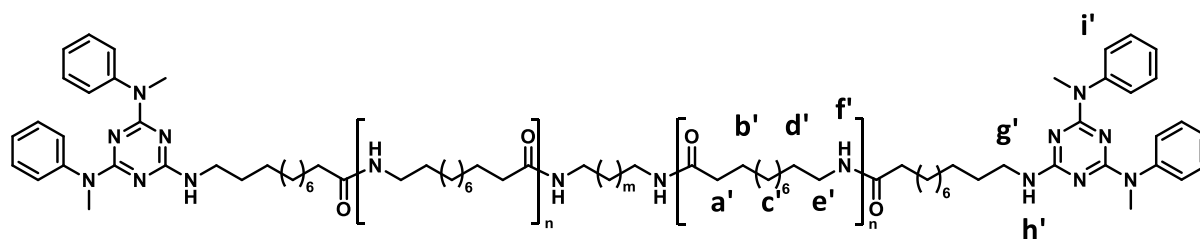


Figure 5.42. Structure chimique du  $T(NMePh)_2-PA_{4k}-T(NMePh)_2$ .

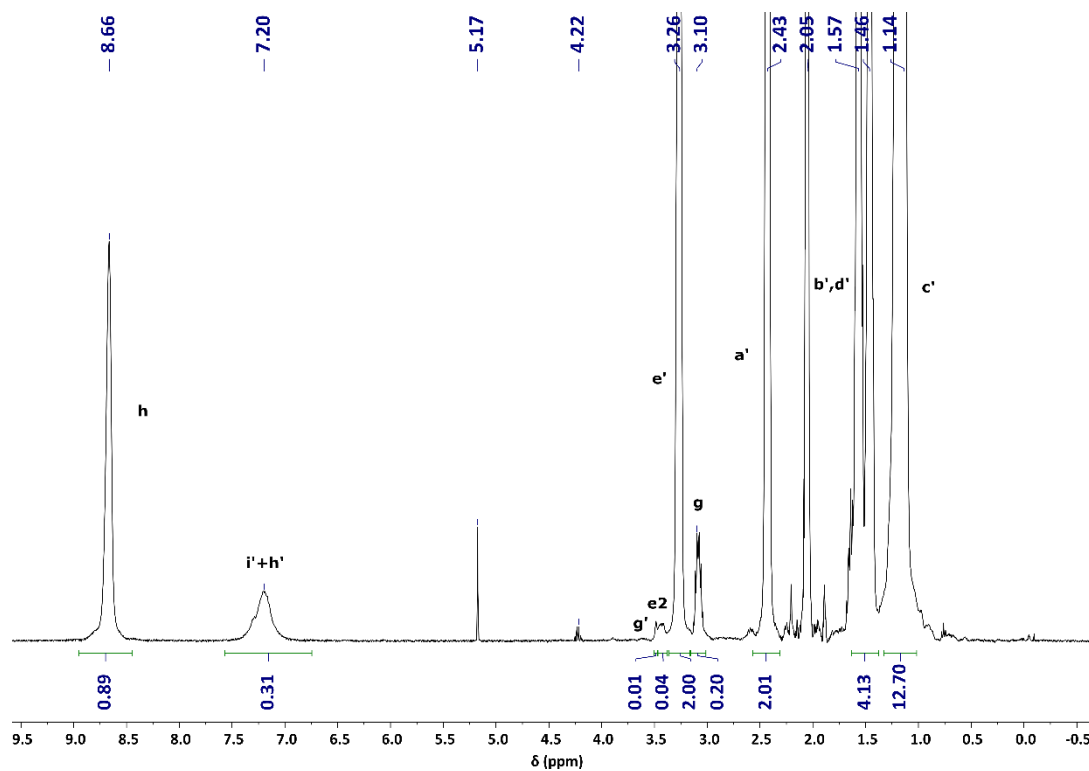


Figure 5.43. Spectre RMN  $^1H$  du polymère précipité  $T(NMePh)_2-PA_{4k}-T(NMePh)_2$  (TFA :acetone- $d_6$ ).

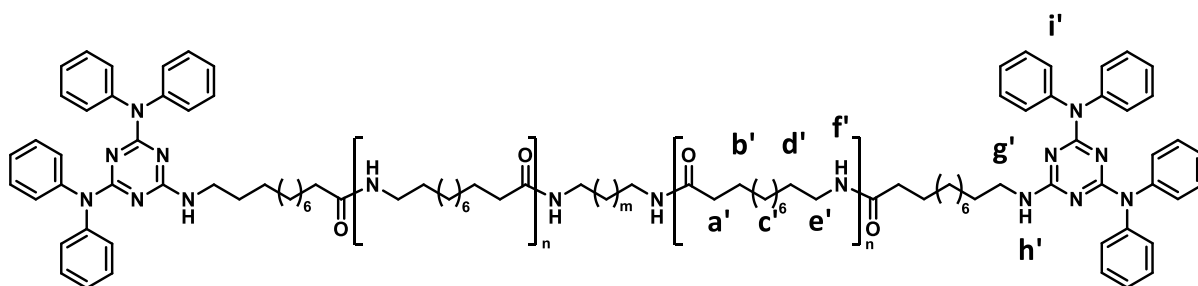


Figure 5.44. Structure chimique du  $T(NPh_2)_2-PA_{4k}-T(NPh_2)_2$ .

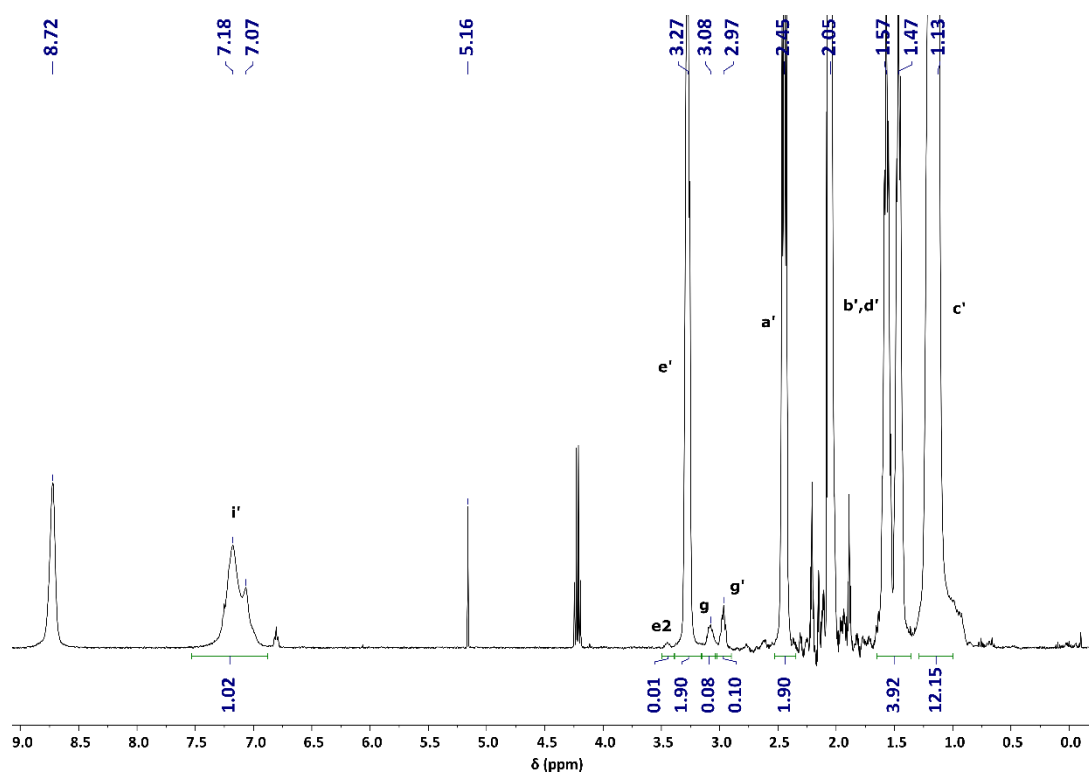


Figure 5.45. Spectre RMN  $^1H$  du polymère précipité  $T(NPh_2)_2-PA_{4k}-T(NPh_2)_2$  (TFA : acetone- $d_6$ ).

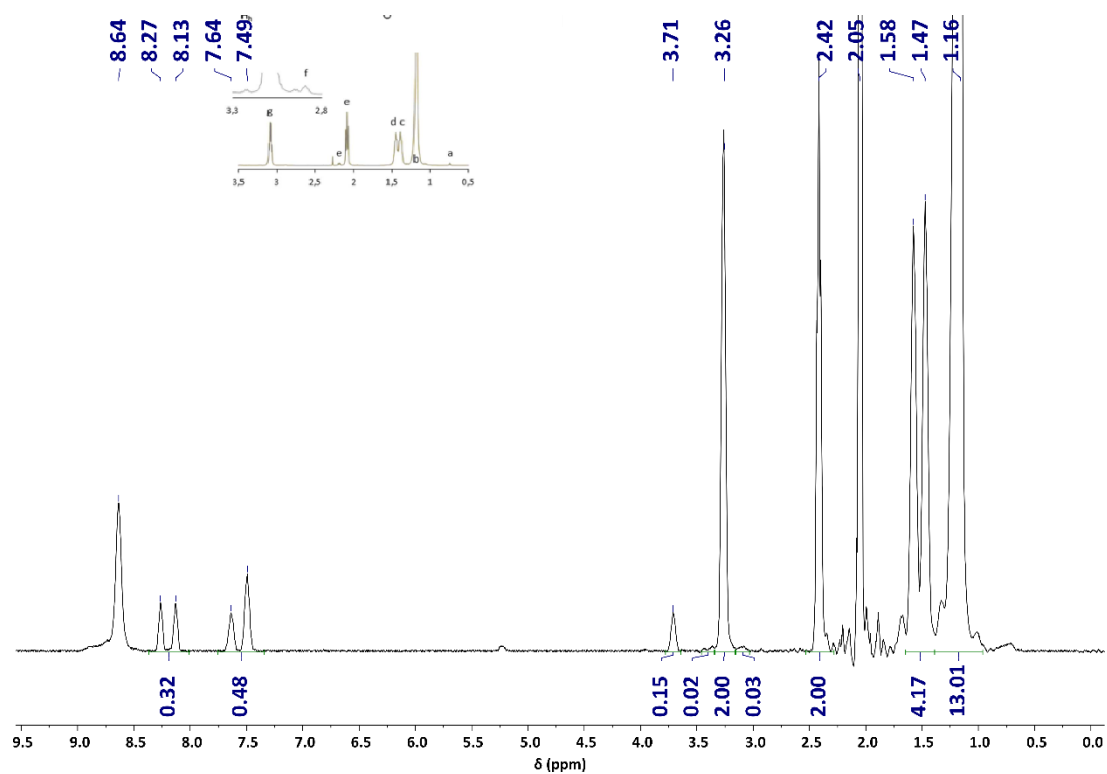


Figure 5.46. Spectre RMN <sup>1</sup>H du TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-s (TFA :acetone-*d*<sub>6</sub>).

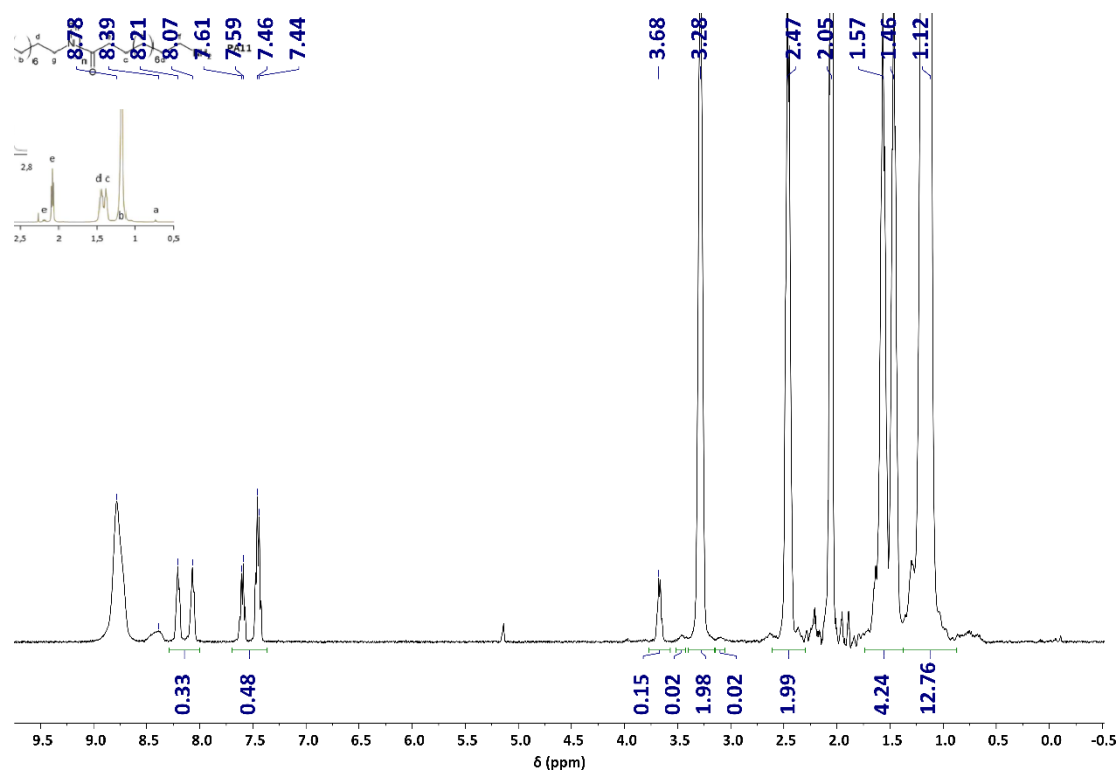


Figure 5.47. Spectre RMN <sup>1</sup>H du polymère TPh<sub>2</sub>-PA11<sub>4k</sub>-TPh<sub>2</sub>-p-s-rheo après les expériences de rhéologie (TFA :acetone-*d*<sub>6</sub>).

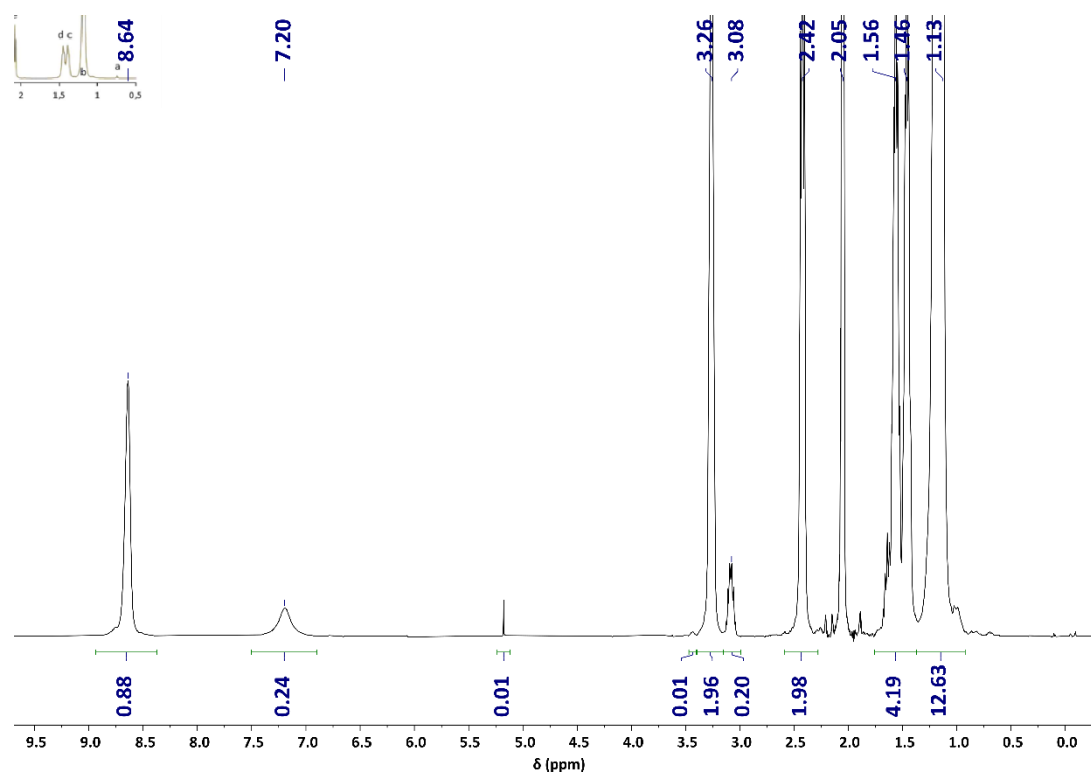


Figure 5.48. Spectre RMN  $^1\text{H}$  du polymère  $\text{NH}_2\text{-PA11}_{4k}\text{-NH}_2$  après les expériences de rhéologie (TFA : acetone- $d_6$ ).

### 5.7.2 Courbes de DSC des polyamides

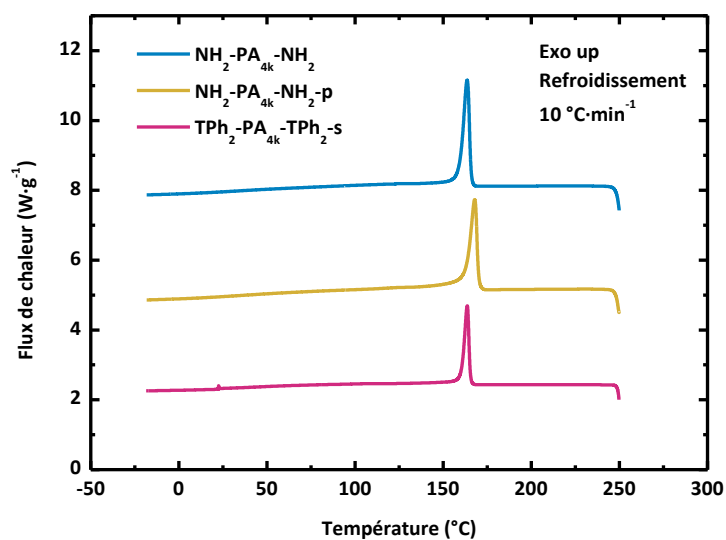
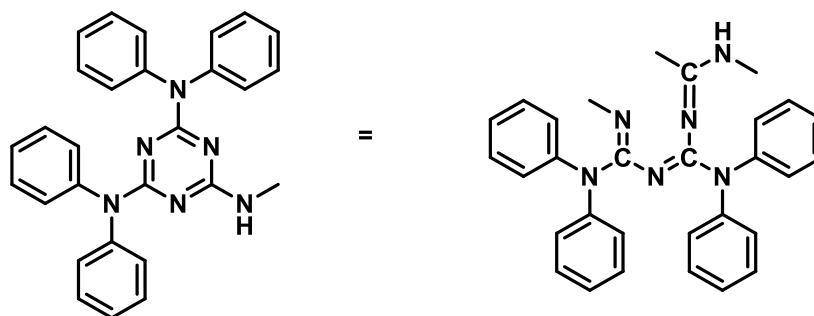


Figure 5.49. Courbes DSC au refroidissement des différents polyamides à  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

5.7.3 Détermination du paramètre de solubilité de l'élément  $\text{NH-T(NPh}_2)_2$ **Figure 5.50.** Linéarisation de la molécule  $\text{NH}_2\text{-T(NPh}_2)_2$ .**Tableau 5.5.** Contributions atomiques et moléculaires à l'énergie de vaporisation ( $\Delta e_i$ ) et au volume molaire ( $\Delta v_i$ ) de l'unité  $\text{NH-T(NPh}_2)_2$  d'après les valeurs de Fedors et al.<sup>31</sup> obtenus dans la référence.<sup>33</sup>

|              | $\Delta e_i$<br>$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $\Delta v_i$<br>$\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ |
|--------------|-------------------------------------------------|---------------------------------------------------|
| Ph           | 31,9                                            | 71,4                                              |
| -N<          | 4,2                                             | -9,0                                              |
| Ph           | 31,9                                            | 71,4                                              |
| >C=          | 4,31                                            | -5,5                                              |
| =N-          | 11,7                                            | 5                                                 |
| =N-          | 11,7                                            | 5                                                 |
| >C=          | 4,31                                            | -5,5                                              |
| -N<          | 4,2                                             | -9,0                                              |
| Ph           | 31,9                                            | 71,4                                              |
| Ph           | 31,9                                            | 71,4                                              |
| =N-          | 11,7                                            | 5                                                 |
| >C=          | 4,31                                            | -5,5                                              |
| -NH-         | 8,4                                             | 4,5                                               |
| <b>Somme</b> | <b>192,4</b>                                    | <b>270,6</b>                                      |

Le paramètre de solubilité  $\delta_{\text{NH-T(NPh}_2)_2}$  est donc (Équation 5.12) :

**Équation 5.12**

$$\delta_{\text{NH}_2\text{-T(NPh}_2)_2} = \frac{\Delta E_v}{V} = \sqrt{\frac{192,4 \times 1000}{270,6}} = 26,6 \text{ MPa}^{1/2}$$

Le calcul du paramètre  $\chi([\text{NH-T(NPh}_2)_2]\text{-PA}_{11})$  à 25 °C (298 K) est donc (Équation 5.13)

Équation 5.13

$$\begin{aligned}\chi_{[\text{NH-T(NPh}_2)_2\text{]-PA11}} &= \frac{Vr}{RT} (\delta_{\text{NH-T(NPh}_2)_2} - \delta_{\text{PA}_{11}})^2 \\ &= \frac{270,6}{8,31 \times 298} (26,67 - 21,5)^2 = 2,92 \text{ MPa}^{1/2}\end{aligned}$$

## Conclusion générale

---

Dans le Chapitre 1, nous avons montré l'intérêt de la chimie covalente dynamique pour la synthèse de réseaux covalents dynamiques. Ces réseaux réticulés chimiquement se comportent comme des solides élastiques à basse température. À haute température, les réactions d'échange permettent la réorganisation topologique du matériau qui peut alors s'écouler. Cette propriété les rend recyclables mécaniquement, ce qui promet des avancées dans le recyclage et l'upcycling des déchets de polymères. Pour cela, l'ajustement de la vitesse d'échange aux températures d'intérêt est indispensable pour empêcher complètement le fluage aux températures d'utilisation tout en diminuant la viscosité à la température de mise en forme. Le développement de chimies robustes dont la vitesse d'échange peut être modulée de plusieurs ordres de grandeurs sans que les propriétés du matériau, autre que sa viscosité, ne soient affectées est ainsi pertinent. Pour cela, la chimie des triazines paraît particulièrement intéressante. L'utilisation de briques de base simples, la présence de trois sites réactionnels sur la trichlorotriazine (TCT) et la modification de la réactivité de la triazine suivant les substituants introduits sont des atouts de poids pour concevoir des réseaux dynamiques modulaires ou fonctionnaliser des polymères.

Dans le Chapitre 2, la synthèse d'une librairie de phénoxytriazine est décrite. Ces molécules ont été caractérisées par spectroscopie RMN et chromatographie gazeuse. Différents substituants ont été introduits sur le cœur triazine à partir de la TCT. La synthèse de phénoxytriazines comportant des groupements mésomères donneurs a notamment pu être réalisée dans la NMP.

L'étude de la réaction d'échange des phénols avec les phénoxytriazines en présence de quantité catalytiques de phénolate a été réalisée dans le chapitre 3. À la suite d'analyses conduites par spectroscopie RMN dans le DMSO, il a été montré que la cinétique d'échange est fortement impactée par les substituants présents sur le cycle triazine. Entre la triazine plus activée (**T-(OPh<sub>Me</sub>)<sup>3</sup>**) et la plus désactivée (**T-NMePh-(OPh<sup>Me</sup>)<sub>2</sub>**), un rapport de réactivité de 300 a été calculée à 80 °C dans le DMSO. Une gamme d'énergie d'activation comprises entre 61.9 et 75.9 kJ·mol<sup>-1</sup> a été mise en évidence. Cette gamme d'énergie d'activation est comparable à d'autres réactions d'échange, comme celle des amines-uréthanes vinylogues notamment. L'influence du solvant sur la réactivité a aussi été mise en évidence en réalisant des cinétiques d'échange dans le toluène. Cet effet a été attribué à une baisse de la réactivité du phénolate, l'espèce active, dans ce solvant apolaire. La caractérisation de cette importante différence de vitesse d'échange suivant le substituant, permet d'envisager la possibilité de moduler la viscosité des vitrimères par des méthodes de synthèse relativement simples.

Dans le chapitre 4, la réaction d'échange des triazines a été utilisée pour réticuler un polymère, le poly(styrène-co-hydroxystyrène). La synthèse du polymère a été réalisée par voie radicalaire. La réticulation a été effectuée en solvant. Plusieurs phénoxytriazines ont été testées dans ce cadre, et seule la triphénoxytriazine **T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>** a conduit à la formation d'un réseau. La réticulation du polymère

**P(S-co-HOS<sub>0,1</sub>)** avec **T-OPh<sup>Et</sup><sub>3</sub>** en solution et en présence d'une base alcoolate permet de former un gel à température ambiante. Les polymères gélifiés montrent bien un plateau caoutchoutique en DMA contrairement aux polymères non réticulés. La présence d'une seconde transition  $T_g$  suggère la formation d'agrégats ioniques. Les réseaux ne sont pas recyclables. L'ajout d'une étape d'extrusion n'a pas permis d'améliorer la recyclabilité des polymères et les études rhéologiques confirment que le réseau n'est pas dynamique.

Enfin, dans le Chapitre 5, la fonctionnalisation d'un polyamide 11 (PA11) de petite masse molaire est effectuée grâce à la substitution d'une alcoxytriazine par les fonctions terminales amine primaire du polyamide. Une méthode d'analyse par RMN <sup>1</sup>H de la fonctionnalisation a été développée. Différentes triazines ont été utilisées, ce qui a permis de mettre en évidence l'importance des substituants sur la réactivité de l'alcoxytriazine. Aucune augmentation de la viscosité à chaud n'est observée pour le polyamide fonctionnalisé par rapport au polyamide initial amino-téléchélique.

L'ensemble des travaux conduits durant cette thèse ont montré l'intérêt de la réaction d'échange des phénoxytriazines et des phénols. La réactivité particulière de la TCT permet l'introduction d'une variété de substituants sur le cœur triazine. Il a été montré que la vitesse de la réaction d'échange est ainsi variée de façon importante suivant le substituant introduit. Cette chimie a pu être utilisée pour la réticulation d'un polymère en solution et pour fonctionnaliser un polyamide en bout de chaîne. Cette chimie est donc prometteuse. Des analyses plus poussées à l'aide de calculs de chimie quantique pourraient permettre de mieux comprendre cette différence de réactivité suivant le substituant. L'agrégation des charges dans le polymère s'est avérée être problématique pour la recyclabilité du matériau. L'utilisation d'un autre copolymère moins apolaire que le styrène pourrait améliorer la solubilisation des charges et ainsi permettre de concevoir des vitrimères avec cette chimie prometteuse afin d'étudier la vitesse de relaxation du réseau suivant le substituant sur la triazine. Enfin, la nouvelle méthode de fonctionnalisation de polyamide est prometteuse. Cette approche permet notamment d'envisager des stratégies d'extension de chaîne grâce à des dialcoxytriazines pour d'obtenir des groupes fonctionnels le long de la chaîne du PA11.



## RÉSUMÉ

---

L'utilisation de la chimie covalente dynamique a étendue considérablement les possibilités de design des matériaux polymères. Elle a notamment permis l'élaboration de stratégies de réticulation dynamique de polymères. Dans un contexte de prise de conscience de la pollution plastique et d'épuisement des ressources fossiles, son développement promet des avancées dans le recyclage et l'upcycling des déchets polymères. La réaction d'échange des phénoxytriazines et des phénols a ainsi été étudiée. La synthèse d'une librairie de phénoxytriazines a été réalisée. Des études cinétiques par spectroscopie RMN ont ensuite été conduites et ont permis de démontrer la variation de la vitesse d'échange sur plusieurs ordres de grandeur selon les substituants présents sur la triazine. L'importance du solvant sur la vitesse de réaction a elle aussi été mise en évidence. La réticulation en solution d'un polymère préalablement synthétisé a pu être réalisée grâce à cette chimie d'échange. Les polymères réticulés présentent bien un plateau caoutchoutique par analyse mécanique dynamique, contrairement aux polymères non réticulés. La présence d'agrégats ioniques restreint cependant la recyclabilité de ces matériaux. L'ajout d'une étape de mélangeage par extrusion n'a pas permis de rendre le réseau dynamique. Enfin, la réaction de substitution d'une amine sur une alcoxytriazine a été développée pour la fonctionnalisation d'un polyamide 11 de faible masse molaire. L'influence des substituants du groupe triazine sur la réaction de substitution des alcoxytriazines est démontrée. Aucune augmentation de la viscosité à chaud n'est observée pour le polyamide fonctionnalisé par rapport au polyamide initial amino-téléchélique.

## MOTS CLÉS

---

Chimie covalente dynamique, triazine, cinétique d'échange, fonctionnalisation de polymères, polyamide

## ABSTRACT

---

The use of dynamic covalent chemistry has greatly expanded the design possibilities for polymer materials. In particular, it has enabled the development of dynamic polymer cross-linking strategies. With the growing awareness of plastic pollution and the depletion of fossil resources, its development promises advances in the recycling and upcycling of polymer waste. The exchange reaction of phenoxytriazines and phenols has been investigated. A library of phenoxytriazines has been synthesized. Kinetic studies by NMR spectroscopy were then performed, showing the variation of the exchange rate over several orders of magnitude as a function of the substituents present on the triazine. The importance of the solvent on the reaction rate was also demonstrated. Cross-linking in solution of a previously synthesized polymer was achieved using this exchange chemistry. Dynamic mechanical analysis showed that the cross-linked polymers did indeed exhibit a rubbery plateau, in contrast to the non-cross-linked polymers. However, the presence of ionic aggregates limits the recyclability of these materials. The addition of an extrusion mixing step failed to make the network dynamic. Finally, the substitution reaction of an amine on an alkoxytriazine was developed for the functionalization of a low molar mass polyamide 11. The influence of triazine group substituents on the substitution reaction of alkoxytriazines is demonstrated. No increase of viscosity is observed in the melt for a functionalized polyamide compared to the starting polyamide.

## KEYWORDS

---

Dynamic covalent chemistry, triazine, exchange kinetics, polymer functionalization, polyamide