

Faculté des sciences

Synthèse de copolymères triblocs ABA comme précurseurs de doubles réseaux dynamiques

Auteur : Romain Moriau

Promoteur : Professeur Charles-André Fustin

Encadrant : Clément Coutouly

Lecteur-rices : Professeur Van Ruymbeek, Professeur Gohy, Professeur Singleton

Année académique 2019-2020

Master [120] en sciences chimiques, à finalité spécialisée : chimie de l'industrie

Synthèse de copolymères triblocs ABA comme précurseurs de doubles réseaux dynamiques

Remerciements

Le présent travail a été réalisé à l'Université catholique de Louvain dans le laboratoire du professeur Charles-André Fustin. Mes premiers remerciements vont à lui pour m'avoir accueilli au sein de son équipe durant toute cette année. Ses conseils avisés, ses remarques et les conversations que nous avons pu avoir sur mon projet de mémoire ont toujours été constructifs et enrichissants. Son attention et sa bienveillance contribuent grandement à la bonne ambiance régnant au sein de son équipe.

J'aimerais tout particulièrement remercier Clément Coutouly pour son encadrement durant toute cette année. Nos discussions sur mon mémoire et les réponses à mes (trop) nombreuses questions qu'il a pu me prodiguer m'ont été d'une aide incommensurable durant toute cette année. Il aura toujours été disponible pour répondre à mes sollicitations et je l'en remercie.

J'aimerais également adresser mes remerciements à tous les membres de l'équipe des professeurs Fustin et Gohy. Leur disponibilité, leur gentillesse, leur humour et les échanges que j'ai pu avoir avec eux, que ce soit d'un point de vue plus professionnel ou bien personnel, m'ont permis d'évoluer dans un environnement chaleureux et propice à la bonne conduite de mon projet de mémoire.

Je remercie les membres du jury Madame Van Ruymbeke, Monsieur Gohy et Monsieur Singleton professeurs à l'université catholique de Louvain, qui ont bien voulu examiner ce travail. Je remercie également tous les enseignants et assistants de mon cursus universitaire qui ont contribué à ma formation. J'aimerais remercier l'Université catholique de Louvain pour tout ce qu'elle a pu m'apporter, aussi bien sur le plan des études, des opportunités que sur le plan humain.

Enfin, je tiens à témoigner toute ma gratitude envers mes parents, qui ont toujours été présents pour moi. Les études universitaires ne sont pas un long fleuve tranquille et ils auront toujours été là pour me motiver dans les moments importants ou bien pour me réconforter dans les moments de doutes. Je leur serai à jamais reconnaissant pour cela. Je remercie également tous mes compagnons de cours qui sont devenus de véritables amis avec qui j'ai pu partager des moments uniques aussi bien dans le cadre des cours qu'en dehors, ils resteront à tout jamais inscrits dans ma mémoire avec une attention particulière pour Corentin, Jonathan et Geoffrey. J'espère pouvoir encore partager des instants inoubliables avec eux dans le futur.

Table des matières

I.	Introduction	1
1.	Etat de l'art	1
1.1.	Projets et orientation des recherches	1
2.	Réseaux et gels polymères.....	2
2.1.	Définitions et concepts	2
2.2.	Gels polymères et hydrogels	8
2.3.	Limitations	10
3.	Polymérisation	11
3.1.	La polymérisation radicalaire libre	11
3.2.	La polymérisation radicalaire contrôlée	13
4.	Les copolymères à blocs.....	16
5.	Réseaux basés sur des copolymères de type ABA.....	18
5.1.	Elastomères	18
5.2.	Hydrogels	20
6.	Les composés fluorés	21
7.	Doubles Réseaux	23
7.1.	Doubles réseaux chimiques.....	25
7.2.	Doubles réseaux physiques.....	26
7.3.	Doubles réseaux hybrides	28
7.4.	Projet DoDyNet	28
II.	Projet de recherche et démarche expérimentale	29
1.	Synthèse du polymère tribloc et résultats.....	31
1.1.	Synthèse des blocs extérieurs (blocs A)	32
1.2.	Synthèse du bloc central de PnBA (bloc B)	43
III.	Conclusion	56
IV.	Références bibliographiques	58

Liste des abréviations

DoDyNet	Double Dynamic Network
ITN	Innovative Training Network
PHFBA	Poly(heptafluorobutyl acrylate)
PSF	Poly(1-(Trifluorométhyl) -3-vinylbenzène)
PnBA	Poly(n-butyl acrylate)
CTA	Chain Transfer Agent
BDMAT	S,S'-bis(α,α' -diméthyle- α'' -acide acétique) trithiocarbonate
DBTTC	Dibenzyl trithiocarbonate
AIBN	Azobisisobutyronitrile
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
NMP	Nitroxide-mediated polymerization
DTT	Dithiothréitol
TPP	Triphényl phosphine
3D	Trois dimensions
Tg	Température de transition vitreuse
DP	Degré de polymérisation
GPC/SEC	Gel Permeation Chromatography / Size Exclusion Chromatography
PVA	Alcool polyvinylique
PAA	Acide polyacrylique
PAN	Polyacrylonitrile
BIS	Bis-acrylamide
AAm	Acrylamide
TPE	Elastomère thermoplastique
SBS	Styrène-Butadiène-Styrène

S-Ba-S	Polystyrène-b-[poly(butyle acrylate)-co-polyacrylamide]-b-polystyrène
RMN	Résonance magnétique nucléaire
PMMA-PMAA-PMMA	Poly(méthyle méthacrylate)-poly(acide méthacrylique)-poly(méthyl méthacrylate)
THF	Tétrahydrofurane
DMF	Diméthylformamide
TFE	Trifluoroéthanol
DAP	Phtalate de diallyle
PAMPS	Poly(2-acrylamido, 2-méthyl, 1-acide propane sulfonique)
BA	Butyl acrylate
KC/PAM	κ -carraghénan/polyacrylamide
MS	Spectrométrie de masse
DN	Double Network
DSC	Calorimétrie différentielle à balayage

Résumé

A l'heure actuelle, les réseaux polymères suscitent toujours un grand intérêt dans le monde scientifique grâce à leurs propriétés, notamment mécaniques, uniques pouvant être exploitées dans de nombreux domaines. Aujourd'hui encore, les matériaux composés de réseaux polymères sont très prisés dans le secteur biomédical, dans le domaine de la robotique pour la confection de matériaux autoréparants ou encore comme revêtement. Les perspectives d'applications sont encore nombreuses. Ils pourraient, à l'avenir, améliorer le quotidien de tout un chacun en trouvant leur place dans des productions industrielles à grande échelle.

Parmi les matériaux composés de polymères, les systèmes basés sur les doubles réseaux constituent une nouvelle classe émergente aux propriétés uniques. En effet, ils forment une famille particulière de réseaux extrêmement résistants grâce à la combinaison des propriétés à priori incompatibles, à savoir une large déformabilité associée à de bonnes propriétés mécaniques.

L'objectif principal de ce mémoire a pour but d'aboutir à la synthèse d'un réseau à base d'un copolymère tribloc ABA à l'état solide (sans solvant) pour élaborer de nouveaux matériaux basés sur le principe de double réseau. Ce projet de recherche s'inscrit dans un cadre plus large d'un projet européen, le projet DoDyNet. Les copolymères synthétisés à base de monomères fluorés (le 1H,1H-Heptafluorobutyl acrylate (HFBA) ou encore le 1-(Trifluorométhyl) -3-vinylbenzène (SF)) et de n-Butyl acrylate (nBA) seront les précurseurs d'un double réseau dynamique et résistant. Toutefois, l'élaboration de tels systèmes reste néanmoins complexe et les propriétés mécaniques n'ont pas encore répondu à toutes les attentes.

Dans cet écrit, les concepts nécessaires à la compréhension du projet de recherche ont été décrits. Dans cette optique, les notions de réseaux, gels polymères ainsi que les doubles réseaux ont été présentés. Par ailleurs, le mécanisme de polymérisation radicalaire ainsi que les copolymères à blocs, au cœur du projet de recherche, ont également été introduits. Enfin, les conditions appropriées pour la synthèse des copolymères triblocs ont été présentés et discutés, que ce soit le chemin vers l'obtention du réseau ou bien encore les futures analyses à effectuer.

Abstract

Polymer networks are still attracting a great deal of interest in the scientific world today thanks to their unique properties, particularly mechanical properties, which can be exploited in many fields. Today, materials composed of polymer networks are very popular in the biomedical sector, robotics domain for the manufacture of self-healing materials or as coatings. We can expect a lot new opportunities for these applications. They could, in the future, improve everyone's daily life by finding their place in large-scale industrial production.

Among polymer-based materials, systems based on double networks are a new emerging class with unique properties. They form a particular family of extremely resistant networks thanks to the combination of properties like a wide deformability combined with good mechanical properties, although they are incompatible with each other.

The purpose of this Master's thesis is to synthesize a network based on a solid-state (solvent-free) ABA triblock copolymer in order to develop new materials based on double networks. This research project is part of a larger European project, the DoDyNet project. Synthesized copolymers based on fluorinated monomers (1H,1H-Heptafluorobutyl acrylate (HFBA) or 1-(Trifluoromethyl)-3-vinylbenzene (SF)) and n-Butyl acrylate (nBA) will be the precursors of a dynamic and resistant double network. However, the development of such systems is still complex and the mechanical properties have not yet met all expectations.

In this document, the concepts needed to understand the research project were described. In this perspective, the notions of networks, polymer gels and double networks were presented. In addition, the mechanism of radical polymerization as well as block copolymers, which are at the heart of the research project, were also introduced. Finally, the appropriate conditions for the synthesis of triblock copolymers were presented and discussed, both the path to obtain the network and further analyses to be carried out.

I. Introduction

1. Etat de l'art

Ce projet de recherche s'inscrit dans un cadre plus large du projet européen DoDyNet [1] (Double Dynamic Network) présenté au point I.7.4 et a pour but d'aboutir à l'élaboration de nouveaux matériaux polymères sans solvant basés sur le principe de double réseau. Les systèmes développés dans ce projet vont faire appel dans un premier temps à des interactions de type métal-ligands et dans un second temps à la mise à profit du phénomène de séparation de phase. Les deux réseaux présentés sont des réseaux physiques possédant des liaisons qui, bien qu'elles soient non-covalentes, sont suffisamment fortes et stables afin de répondre à la demande du projet DoDyNet, à savoir l'élaboration de matériaux doubles réseaux dynamiques.

1.1. *Projets et orientation des recherches*

A la fin du 19^{ème} siècle, les chercheurs se sont mobilisés et ont transformé chimiquement des polymères naturels pour en faire des polymères synthétiques, qui deviendront, avec le temps, plus résistants aux chocs, aux déformations ou encore aux agressions thermiques et chimiques. Aujourd'hui encore, la recherche sur les polymères ne faiblit pas. Gong *et al.* [2] sont les initiateurs de systèmes nouveaux appelés polymères double réseau qui offrent des perspectives de recherche grâce à des propriétés uniques à savoir un grand pouvoir de malléabilité (extensibilité) et un haut niveau de résistance. Ces nouvelles perspectives de recherches dans les domaines du biomédical, de la robotique, de l'ingénierie tissulaire ou encore comme matériau de revêtement rendent ces systèmes très attrayants. Ils pourraient, à l'avenir, permettre d'améliorer le quotidien de tout un chacun en trouvant leur place dans des productions industrielles à grande échelle.

L'élaboration de tels systèmes reste néanmoins complexe et les propriétés mécaniques n'ont pas encore répondu à toutes les attentes. Dans ce mémoire, les concepts nécessaires à la compréhension du projet de recherche seront décrits. Dans cette optique, les notions de réseaux, gels polymères ainsi que les doubles réseaux seront présentés. Par ailleurs, le mécanisme de polymérisation radicalaire ainsi que les copolymères à blocs, au cœur du projet de recherche, seront également introduits. Ensuite, la synthèse du premier réseau, basé sur des copolymères à blocs,

sera étudiée. Enfin, les résultats obtenus et les observations seront présentés et discutés, que ce soit le chemin vers l'obtention du copolymère tribloc ou bien encore les futures analyses à effectuer.

2. Réseaux et gels polymères

2.1. Définitions et concepts [3] [4]

Un polymère résulte de l'assemblage de petites unités, appelées plus communément monomères, afin de former des macromolécules, appelée alors polymère. De telles structures sont présentes naturellement dans le monde qui nous entoure (caoutchouc naturel, protéines, amidon, *etc.*) ou peuvent encore être synthétisées chimiquement.

Depuis de nombreuses années, les polymères synthétiques et leurs applications diverses ne cessent d'influencer le quotidien à tel point qu'à présent notre monde serait inconcevable sans leur utilisation. Que ce soit dans les matériaux plastiques, dans l'automobile, les smartphones, *etc.*, les polymères ont trouvé leur place et sont désormais omniprésents. Leur utilisation abondante provient de leurs propriétés très diverses selon la nature et la composition des unités qui les composent. Le domaine d'application des polymères synthétiques ne cesse de s'élargir sous diverses formes : plastiques, élastomères, fibres et adhésifs. Les polymères naturels, quant à eux, jouent un rôle prépondérant dans les systèmes vivants (plantes, animaux, cellules) mais ne se limitent pas uniquement à cela.

En 1839, l'américain Charles Goodyear [5] a mis au point le processus de vulcanisation pour améliorer les propriétés mécaniques du caoutchouc. Ce procédé de réticulation a consisté à ajouter du soufre au caoutchouc naturel (du *cis*-polyisoprène) pour former un réseau stable (Figure 1). Le soufre en étant chauffé en présence de caoutchouc va lier les chaînes de polymères entre-elles par des ponts disulfures afin d'obtenir un matériau qui aura plus de résistance mécanique et par conséquent qui va moins s'effriter.

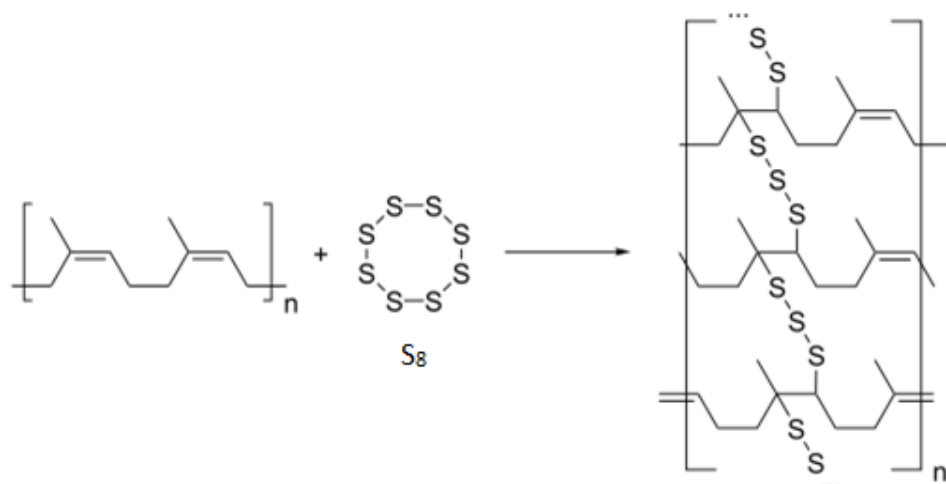


Figure 1: Procédé de vulcanisation du *cis*-(polyisoprène) [6]

Ce procédé est maintenant appliqué à tout type de caoutchouc naturel ou synthétique. Cette découverte fut indispensable pour la création par exemple des pneus de voiture. En effet, à l'état brut le caoutchouc a tendance à s'effriter très facilement et il a d'ailleurs longtemps été utilisé pour ses propriétés gommantes.

Le procédé de vulcanisation a mis en lumière une catégorie de polymères à part entière et particulièrement intéressante qui correspond à celle des réseaux polymères. Les réseaux polymères sont des macromolécules réticulées dans lesquelles les chaînes polymères sont connectées entre elles, dont un exemple a été illustré par le procédé de vulcanisation ci-dessus. La réticulation correspond à la formation de liaisons chimiques suivant les différentes directions de l'espace au cours d'une polymérisation et conduit à la formation d'un réseau tridimensionnel. Lorsque le seuil de percolation est atteint, le système est considéré comme un réseau. Ce seuil est atteint lorsqu'il est possible d'aller d'une extrémité à l'autre du réseau en suivant de manière continue les chaînes constituant le réseau. Il est donc nécessaire que le réseau possède suffisamment de points de jonctions entre les chaînes le constituant afin d'atteindre ce seuil de percolation. Ces réseaux sont donc formés *via* un assemblage de chaînes polymères (linéaires ou ramifiées) dont les unités monomères portent des groupes fonctionnels nécessaires au développement de liens entre les chaînes.

Les liens servant à former un réseau peuvent être de différentes natures et la nature de ces liaisons définit les deux grandes catégories de réseaux existant. D'une part, il existe les réseaux dits « physiques » et d'autre part, ceux qualifiés de « chimiques » (Figure 2).

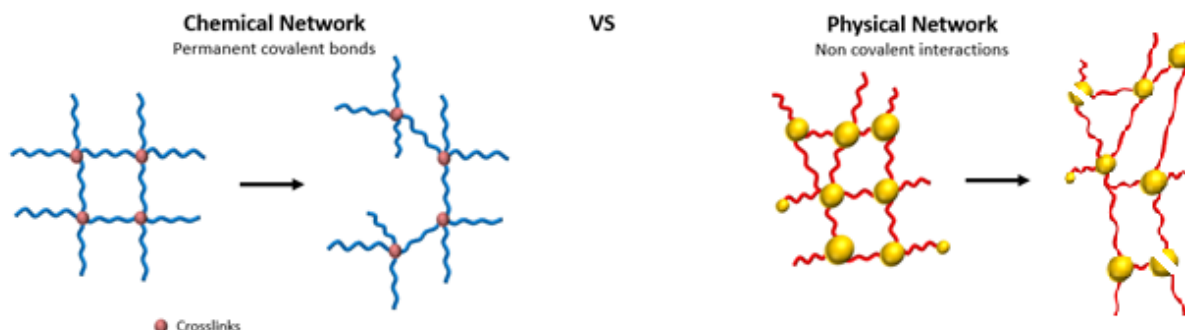


Figure 2 : Classification du type de réseaux

Les réseaux « chimiques » sont des réseaux formés par des chaînes polymères réticulées de manière covalente, c'est-à-dire *via* des liaisons chimiques. Des exemples de tels réseaux polymères dans la vie quotidienne sont nombreux. Les pneus, tout comme les élastiques, sont des exemples très répandus de réseaux polymères chimiques. En effet, ces différents matériaux sont, au départ, faits à base de caoutchouc (qui est initialement d'origine naturelle, mais désormais aussi synthétisable).

C'est au début du 20^{ème} siècle que le belge Leo Baekeland [7] développe à l'échelle industrielle et commercialise le premier plastique synthétique fait d'un dérivé de benzène, la bakélite. La bakélite, aussi appelé le « matériau aux 1000 usages » est chimiquement appelé du polyoxybenzyle méthylène glycol anhydre et est considéré comme une application d'un réseau dit chimique.

A l'origine, ce matériau était formé par la réaction de condensation entre deux molécules à savoir le phénol et le formaldéhyde en présence de catalyseur acide ou basique [8]. Étant donné qu'elle est exothermique, cette réaction n'est stoppée qu'après la mise en œuvre d'un processus de refroidissement. Le matériau, alors composée de chaînes réticulées formant un réseau, est obtenu.

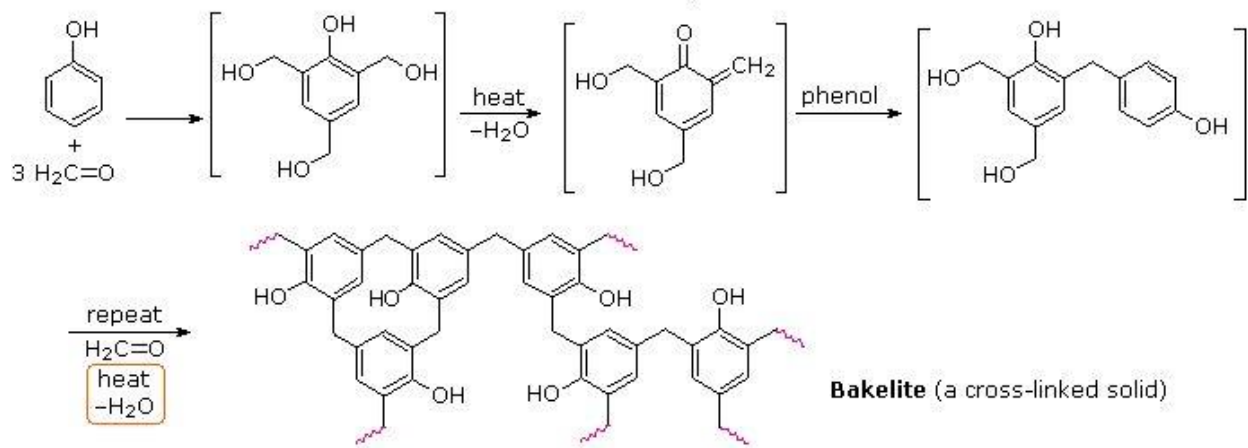


Figure 3 : Procédé de fabrication de la bakélite [9]

Une illustration du procédé de fabrication est représentée à la Figure 3. La réaction est également conduite sous pression afin de permettre d'obtenir un matériau de plus haute densité capable de résister plus facilement à des stimuli extérieurs. Autrement, le produit serait cassant et le matériau formé serait de faible densité.

En raison de ses propriétés à savoir une faible conductivité électrique et une résistance thermique élevée, la bakélite peut être employée dans de nombreuses applications telles que dans la fabrication d'interrupteurs électriques et de pièces de machines de systèmes électriques. Ce polymère a une résistance élevée, ce qui signifie qu'il conserve fondamentalement sa forme, même après une déformation extérieure importante exercée.

Les résines phénoliques, dont la bakélite en fait partie, sont également largement utilisées comme liants ou adhésifs (pour la création par exemple de contre-plaqués), mais aussi à des fins de protection ainsi que dans l'industrie du revêtement. En outre, on retrouve la bakélite dans la fabrication des poignées de divers ustensiles. C'est l'un des polymères les plus courants et les plus importants qui soit employé pour fabriquer différentes parties de nombreux objets courants. Par la suite, la bakélite a été largement remplacée par des alternatives aux propriétés mécaniques et thermiques plus élevées, notamment le DAP (phtalate de diallyle) et les résines à base d'époxy.

Pour les réseaux « physiques », les interactions à la base de la réticulation ne sont pas des liaisons covalentes mais des interactions supramoléculaires comme par exemple des interactions métal-ligands, électrostatiques ou encore des ponts hydrogène.

Un exemple de réseaux dits « physiques » est par exemple celui présentée dans le projet DoDyNet [1]. Il se compose de polymères linéaires ou en étoiles. Ces chaînes de polymères fonctionnalisées à leurs extrémités ou tout au long de la chaîne *via* des groupements terpyridines sont assemblées entre elles pour former un réseau. La réticulation du réseau « physique » est ici assurée par la présence d'interactions métal-ligand maintenant ensemble les différentes chaînes de polymères comme le montre le Figure 4. Notons qu'il existe une multitude d'autres réseaux possibles basés sur d'autres interactions tels que des interactions hôtes-invités, des ponts hydrogène, *etc.*

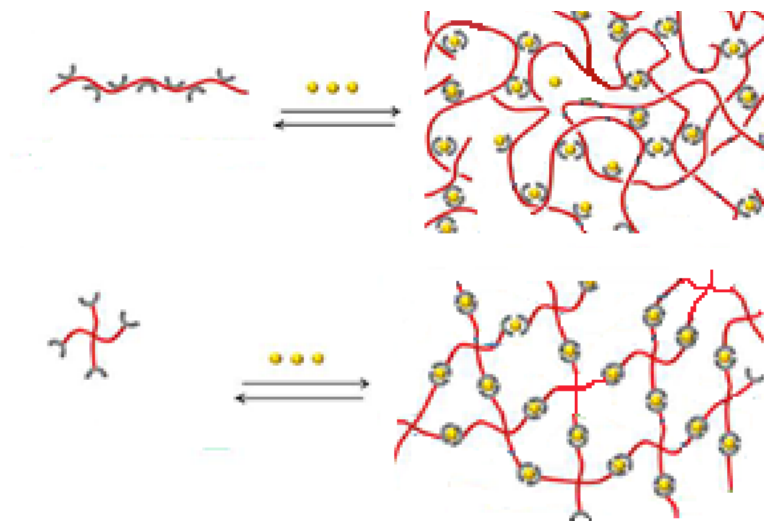


Figure 4 : Polymères linéaires (en haut) et en étoile (en bas) fonctionnalisés avec des groupements terpyridines liés par des métaux (boules jaunes) pour former des réseaux dits physiques [1]

Il existe plusieurs stratégies afin d'obtenir des réseaux polymères (aussi bien physiques que chimiques). Une première stratégie de synthèse consiste à utiliser des chaînes déjà synthétisées et à les réticuler entre elles par la suite. Les chaînes de polymères peuvent former un réseau dès le moment où chacune d'entre elles est connectée à plus de deux de ses homologues par l'intermédiaire de groupes fonctionnels. Dans ce cas de figure, plusieurs options sont possibles :

- Dans un premier temps, des chaînes polymères peuvent porter des groupes fonctionnels qui vont réagir entre eux pour former un réseau connecté. Ces groupes fonctionnels peuvent soit être portés le long des chaînes polymères (partie centrale de la Figure 5) ou bien également se situer en bout de chaîne (partie droite de la Figure 5).

- D'un autre côté, il est possible d'avoir des chaînes polymères réticulées par des petites molécules multifonctionnelles (partie gauche de la Figure 5).

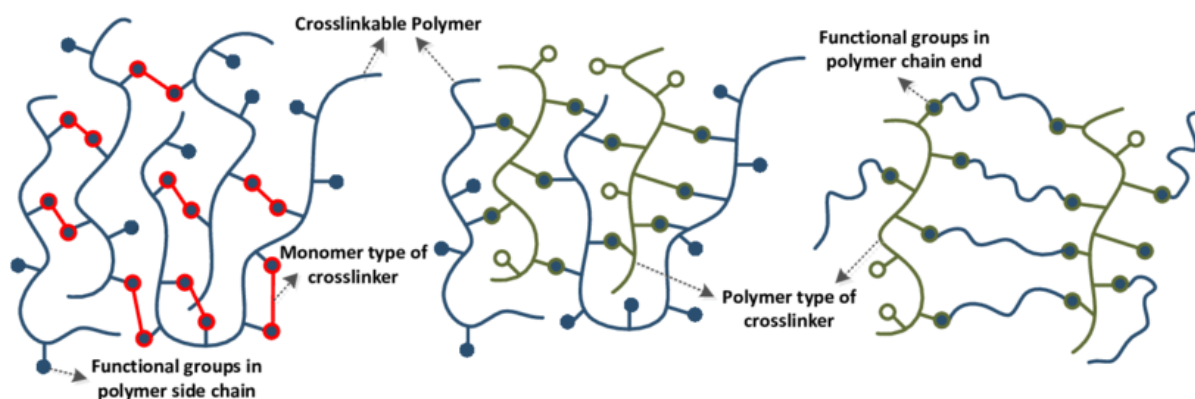


Figure 5 : Représentation schématique de différents réseaux polymères. En bleu, les chaînes polymères réticulables portant des groupements fonctionnels le long de la chaîne ou en bout de chaîne. En vert, les chaînes polymères agissant comme agent de réticulation et portant des groupements fonctionnels le long de leur chaîne. En rouge, petites molécules pouvant agir comme agent de réticulation. Les interactions représentées sont soit covalentes, soit supramoléculaires [4]

Une autre stratégie de synthèse est celle mettant en œuvre des monomères multifonctionnels. Ces monomères forment alors, lors de la polymérisation, directement un réseau grâce à des nœuds de réticulation liant les chaînes entre elles. La bakélite, présentée précédemment dans ce travail (Figure 3), s'inscrit dans cette stratégie de synthèse. En effet, le réseau polymère formant la bakélite est construit tout au long de la synthèse grâce aux réactifs utilisés. Dans le cas des réseaux polymères réticulés par des liens supramoléculaires, d'autres phénomènes peuvent être à l'origine des points de jonctions entre les chaînes. Les interactions métal-ligand, les ponts hydrogène, les interactions hôte-invité font parties des liens supramoléculaires couramment utilisés pour la formation de réseaux. On peut également citer le phénomène de séparation de phase (en phase solide ou en solution), qui sera plus largement abordée dans ce travail (point I.5.). Les diverses options présentées ci-dessus sont étudiées pour permettre la création de réseaux. Notons que certaines des options ci-dessus ne sont pas applicables à toutes les situations.

2.2. Gels polymères et hydrogels [10] [11]

Les gels polymères sont, par définition, des systèmes polymère/solvant. Ces systèmes sont composés d'un réseau de polymères réticulé tridimensionnel. C'est grâce à sa structure constituée de macromolécules en réseau 3D, que le gel polymère a la faculté d'absorber de grandes quantités de solvants comme de l'eau et lui donne des propriétés de déformation quasi illimitées. On les appelle les polymères de type « mous ». Ces gels peuvent se dilater ou rétrécir jusqu'à mille fois leur taille initiale.

Les gels polymères couramment utilisés dans l'industrie sont:

Alcool polyvinylique (PVA)

Acide polyacrylique (PAA)

Polyacrylonitrile (PAN)

Les gels polymères possèdent de nombreuses caractéristiques intéressantes. Ils sont capables de se gonfler (en absorbant du solvant au sein du réseau tridimensionnel) et de se rétracter (via désorption du solvant préalablement absorbé), et ce de manière réversible. Ils possèdent également une masse molaire qualifiable « d'infinie » (dû au fait que, à l'échelle macroscopique, un réseau polymère constitue une seule et même molécule car toutes les chaînes sont liées entre elles). Les gels de polymères peuvent entre autres être caractérisés par le taux de gonflement, le comportement rhéologique et mécanique (informant sur la résistance du système aux déformations et aux contraintes), la synérèse (séparation du liquide d'un gel, désorption du solvant à la suite de la contraction du réseau 3D) ou encore le vieillissement (changement dépendant du temps, altérant la structure physique et/ou chimique du gel) [12]. Il existe également d'autres gels que les gels polymères. En effet, il existe aussi des gels formés par l'auto-assemblage de petites molécules organiques [13].

Les gels peuvent être divisés en deux catégories en fonction de la nature chimique ou physique des jonctions réticulées tout comme les réseaux présentés précédemment. Les réseaux chimiquement réticulés ont des jonctions permanentes, tandis que les réseaux physiques ont des jonctions transitoires qui résultent des enchevêtrements de chaînes polymères ou d'interactions

physiques telles que les interactions ioniques, les liaisons hydrogène ou les interactions hydrophobes.

Sur la Figure ci-dessous (Figure 6), un exemple de gels polymères physique et chimique est illustré. Le gel chimique (Figure 6a) est obtenu par polymérisation radicalaire d'acrylamide (AAm) avec un agent réticulant bifonctionnel, le bis-acrylamide (BIS). L'agent réticulant BIS connecte entre-elles les chaînes linéaires d'AAM conduisant ainsi à l'obtention d'un réseau tridimensionnel. Ce type de gel est utilisé par exemple pour réaliser des électrophorèses (séparation des protéines). L'exemple de gel physique (Figure 6b) a été conçu par August et al [14]. Ce gel est composé de chaînes d'alginate. L'alginate est un polysaccharide portant au sein de sa chaîne des groupements acides carboxyliques. Ce gel se classe bien dans la catégorie physique puisqu'il repose sur des interactions entre les groupes acides carboxyliques des chaînes d'alginate et les ions Ca^{2+} . Cette structure particulière provient de la complexation simultanée des ions Ca^{2+} via des interactions électrostatiques à plus d'une chaîne alginate. Ces gels sont la plupart du temps utilisés pour de l'ingénierie tissulaire ou bien également en cuisine "moléculaire" afin de faire des billes de gels.

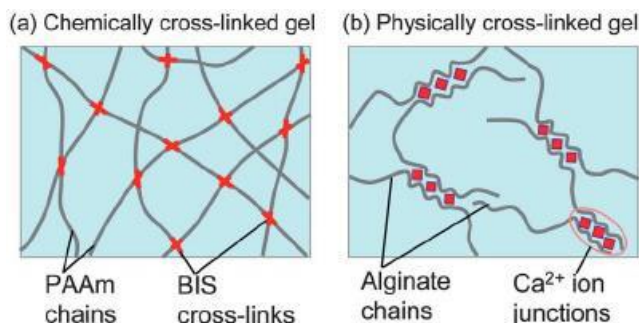


Figure 6 : Représentation schématique d'un gel chimique et d'un gel physique. (a) Gel chimique obtenu par polymérisation d'acrylamide (AAM) en présence d'un agent réticulant : bis-acrylamide (BIS). (b) Gel physique obtenu par complexation entre l'alginate et des ions calcium (Ca^{2+}) [15]

Ces gels trouvent des applications dans les industries suivantes: la robotique avec la fabrication de muscles artificiels ou pour des matériaux auto-réparant, dans la pétrochimie, les peintures et revêtements ou encore dans le biomédical pour le relargage de principes actifs.

Les hydrogels constituent donc une classe de polymère à grande teneur en eau avec des réticulations physiques ou chimiques. La réticulation va permettre la stabilisation du matériau par la liaison qui relie une chaîne polymère à une autre mais en contrepartie, les chaînes polymères

vont perdre une partie de leur capacité à se déplacer en tant que chaîne polymère individuelle. Les polymères réticulés sont importants car ils sont mécaniquement solides et résistants à la chaleur, à l'usure et à l'attaque des solvants. Par contre, l'inconvénient est qu'ils vont perdre leur propriété de recyclage car ils sont insolubles et infusibles (du moins si les réticulations sont de nature covalente).

2.3. *Limitations [1] [16]*

Au cours de ces 30 dernières années, les réseaux et gels polymères ont connu une attention toute particulière dans les mondes de la recherche scientifique et industrielle en raison de leur haut pouvoir de malléabilité tout en conservant une résistance suffisante grâce aux procédés de réticulation. Des recherches plus approfondies sont néanmoins nécessaires et ouvriront de nouvelles portes pour mieux comprendre la complexité de tels systèmes, cette complexité étant parfois un obstacle à la compréhension fondamentale de toutes leurs propriétés.

Le deuxième problème rencontré est que selon leur nature (physique ou chimique), les propriétés de ces réseaux varient grandement. D'un côté, les systèmes dits « physiques » reposent sur des liaisons faibles non covalentes, non figées permettant une modification de leur structure par une perturbation extérieure. La modification peut être réversible lorsque celle-ci n'est pas trop importante et le système peut donc retrouver sa configuration initiale (ou presque). Les ponts hydrogène, interactions métal-ligand ou autres types d'interactions supramoléculaires peuvent en effet se reformer après avoir été endommagées. Toutefois, des déformations peuvent devenir irréversibles après plusieurs cycles au sein du système. Ils présentent néanmoins l'avantage d'être recyclables, contrairement à leurs « homologues » chimiques.

D'un autre côté, les systèmes dits « chimiques », reposant sur des liaisons covalentes (qui sont des liaisons fortes), possèdent une grande résistance mécanique. Ils sont toutefois difficilement recyclables. Lorsque leur structure a été endommagée dû à un facteur extérieur, les dégâts sont irréversibles. En effet, les liaisons rompues ne peuvent pas être reformées, du moins pas de manière spontanée.

3. Polymérisation

Dans le cadre de ce travail, je vais seulement me focaliser sur la polymérisation en chaîne de type radicalaire où le centre actif est un radical puisque c'est l'unique méthode qui a été employée au laboratoire.

3.1. La polymérisation radicalaire libre [17] [18]

La polymérisation est la réaction chimique qui aboutit à la formation de macromolécules. Ces composés de masse molaire élevée sont le résultat de l'addition successive de monomères.

Deux mécanismes différents sont utilisés pour la synthèse de polymères (Figure 7) :

Le premier mécanisme est appelé polymérisation par étape. Dans ce cas-ci, ce sont les réactions chimiques classiques entre les groupements fonctionnels situés aux extrémités des monomères qui sont à l'origine de la croissance des macromolécules. Une réaction de polycondensation avec libération d'un sous-produit de la réaction, (souvent de l'eau) est une réaction de polymérisation par étape.

Le deuxième mécanisme de réaction est appelé polymérisation en chaîne et résulte de la formation d'un centre actif A^* qui fixe de façon successive de nombreuses molécules de monomère.

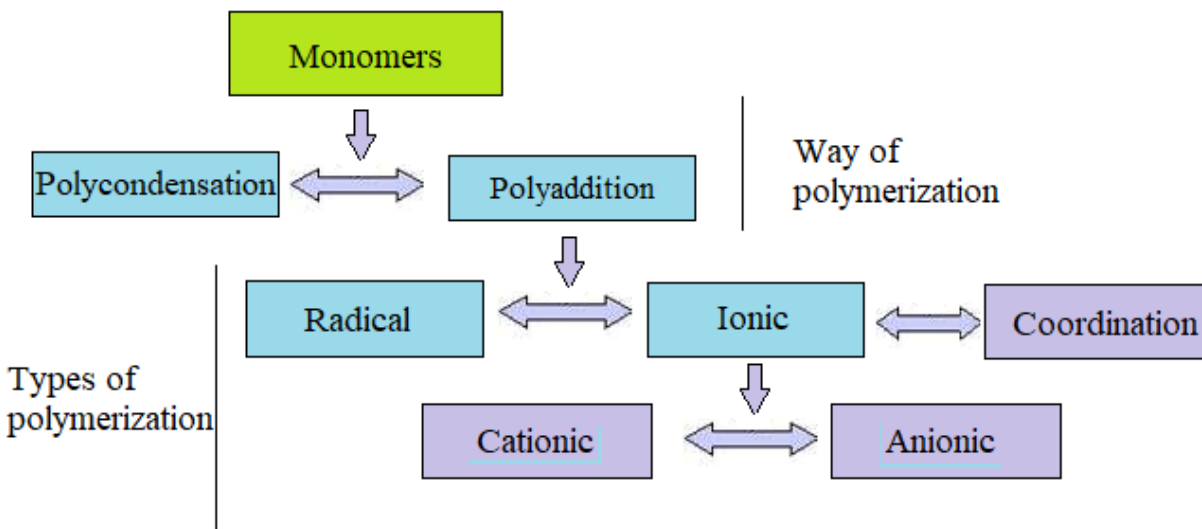


Figure 7 : Classification des méthodes de polymérisation inspiré de [19]

La polymérisation en chaîne se divise encore en diverses catégories selon la nature du centre actif.

La polymérisation radicalaire en chaîne est divisée en plusieurs étapes (Figure 8) :

La polymérisation débute par l'étape d'initiation. Au cours de cette étape, la formation du premier centre actif se fait *via* l'intermédiaire d'un amorceur. Cet amorceur est communément excité par la chaleur ou par la lumière. L'amorceur excité est un radical libre très instable et va alors réagir avec une première molécule de monomère.

Le monomère est principalement une molécule porteuse d'une double liaison réactive. Le radical libre de l'amorceur va réagir avec un des électrons de la double liaison pour former une liaison covalente entre l'amorceur et le monomère. La molécule formée de l'amorceur et du monomère devient un radical libre qui va réagir avec un autre monomère proche, porteur d'une double liaison. Chaque monomère se lie au site actif, aboutissant à la formation d'un polymère. Cette étape est appelée la propagation.

Cette propagation se fait très rapidement dans le milieu réactionnel jusqu'à la terminaison pour aboutir à la formation de macromolécules d'un haut poids moléculaire.

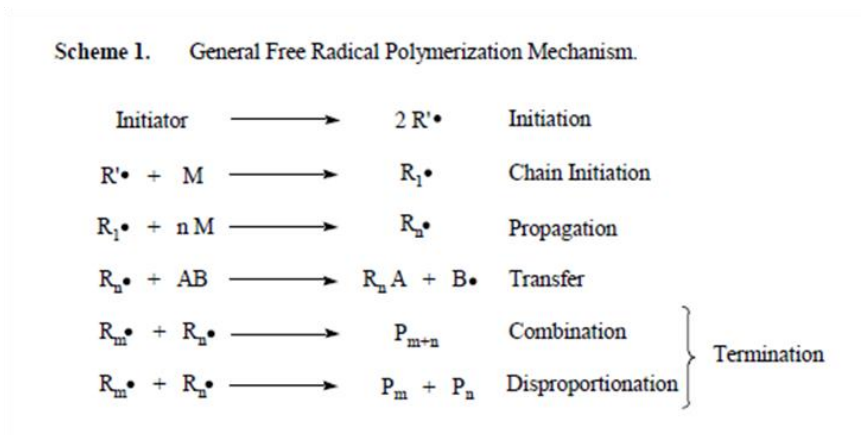


Figure 8 : Mécanisme général de la polymérisation radicalaire [20]

3.2. La polymérisation radicalaire contrôlée

Un polymère est caractérisé par son degré de polymérisation ou sa masse moléculaire. Le degré de polymérisation est le nombre total de monomères contenus dans une macromolécule. Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 20, on parle d'oligomère et lorsqu'il est supérieur, c'est un polymère. Lorsqu'on observe un polymère de synthèse ou un polymère naturel, il est souvent constitué d'un mélange de chaînes macromoléculaires de tailles différentes avec des degrés de polymérisation différents. La masse molaire M d'un polymère est calculée de deux façons :

1. M_w : est la masse molaire moyenne de toutes les macromolécules présentes dans le matériau. Il s'agit de la moyenne des masses molaires pondérée par la masse de chaînes de chaque longueur. $M_w = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$
2. M_n : est la masse molaire majoritaire dans le mélange. En d'autres mots, il s'agit de la moyenne des masses molaires pondérées par le nombre de chaînes de chaque longueur.

$$M_n = \frac{\sum_i N_i M_i}{\sum_i N_i}$$

Où N_i est le nombre de chaînes de masse molaire M_i et M_i est la masse molaire des chaînes de degré de polymérisation i .

On peut également introduire une nouvelle constante appelée dispersité en masse correspondant à M_w/M_n . Lorsque M_n est égal à M_w , toutes les chaînes macromoléculaires du polymère ont la même masse molaire et le même degré de polymérisation. La dispersité en masse sera donc égal à 1, on se trouve ici dans le cas idéal. Cependant, ce cas n'est jamais atteint en pratique. Néanmoins, l'objectif est de se rapprocher de cette valeur de 1 afin que les différentes chaînes aient les mêmes propriétés physico-chimiques. Pour ce faire, différentes méthodes de polymérisation, bien connues à l'heure actuelle, ont été installées. Il s'agit de la polymérisation RAFT, l'ATRP et la NMP.

La polymérisation RAFT (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) permet de polymériser une plus large gamme de monomères que les deux autres techniques de polymérisation radicalaire, à savoir l'ATRP (Atom Transfer Radical Polymerization) et la NMP (Nitroxide

Mediated Polymerization). C'est un grand avantage pour ce projet car les ligands portés par le bloc central devront être incorporés pendant le processus de polymérisation, (en utilisant des monomères semblables mais portant également un ligand). La polymérisation RAFT, de par sa plus grande tolérance pour différents monomères, devrait alors mieux convenir. De plus, étant donné que des ligands seront présents dans le milieu réactionnel, l'utilisation de l'ATRP, qui fait intervenir des métaux, est à éviter à cause des réactions de complexation.

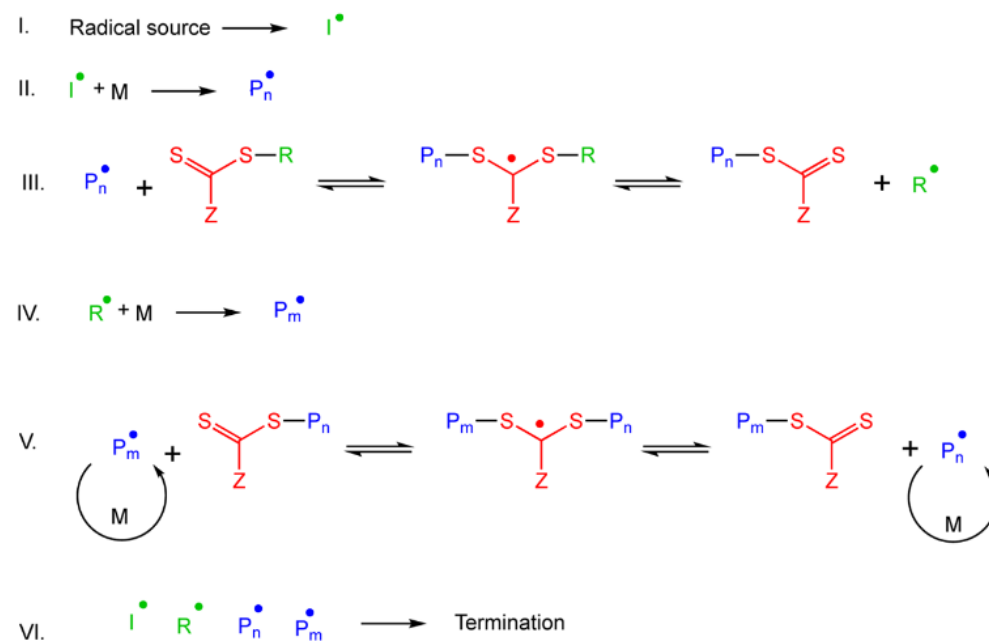


Figure 9 : Mécanisme de la polymérisation RAFT [21]

La polymérisation RAFT se déroule en plusieurs étapes. Tout d'abord, un amorceur se décompose en radicaux (sous l'effet de la chaleur ou de la lumière principalement) et réagit avec un premier monomère, formant ainsi un nouveau radical. Il s'ensuit un phénomène de propagation lors duquel les unités monomères s'additionnent successivement afin de former un radical polymère (c'est-à-dire une espèce radicalaire formée de plusieurs entités monomères, représentée par $P_n^\bullet$ à la Figure 9) tout comme le processus de polymérisation radicalaire classique. Ce radical polymère va pouvoir venir s'additionner sur l'agent de transfert afin de former une nouvelle espèce radicalaire. Cette dernière va alors se fragmenter et libérer un nouveau radical ($R^\bullet$ sur la Figure 9). Ce nouveau radical, propre à chaque agent de transfert, va permettre de réinitier la polymérisation en s'additionnant à une unité monomère afin de former, *via* le processus de propagation, un nouveau radical polymère ($P_m^\bullet$, composé d'un nombre d'unités monomères différent du premier

radical polymère $P_n\bullet$). Ce nouveau radical polymère va ensuite pouvoir à son tour s'ajouter sur l'agent de transfert qu'il a quitté auparavant. Il peut ainsi libérer le radical polymère ($P_n\bullet$) qui s'était dans un premier temps additionné à l'agent de transfert. Ce dernier peut lui-même, après avoir réagi avec de nouvelles unités monomères, se réajouter sur l'agent de transfert. Ce processus d'addition/fragmentation est l'étape clé de la polymérisation RAFT. Il repose sur deux équilibres (k_{addP} et k_{-addP} , comme visibles à l'étape « V » à la Figure 9) qui mettent en œuvre un transfert dégénératif des radicaux. Tout comme pour les autres processus radicalaires, des terminaisons peuvent se produire durant le procédé de polymérisation RAFT. On observe alors la recombinaison de deux radicaux polymères entre eux, conduisant à des chaînes mortes qui ne peuvent alors plus croître ni réagir avec l'agent de transfert.

Les équilibres à la base du phénomène d'addition/fragmentation doivent permettre aux différentes chaînes polymères de grandir simultanément afin d'assurer une faible dispersité en masse et un bon contrôle de la masse molaire finale des chaînes polymères obtenues. Pour ce faire, ils doivent présenter des valeurs de k_{addP} et k_{-addP} sensiblement identiques pour les différents radicaux polymères. De plus, ces étapes d'addition/fragmentation doivent être relativement rapides afin de limiter les réactions de terminaison entre radicaux polymères. Il existe une multitude d'agents de transfert différents qui peuvent correspondre à chaque système selon les besoins de celui-ci.

Une catégorie particulièrement intéressante d'agents de transfert utilisables pour la polymérisation RAFT sont les agents de transfert symétriques. Ceux-ci permettent de faire grandir de part et d'autre des chaînes polymères. Ils sont particulièrement intéressants afin de réaliser la synthèse de polymères triblocs symétriques parce qu'ils peuvent alors être obtenus en seulement deux étapes. Pour ce projet, deux agents de transfert symétrique de type trithiocarbonate ont donc été choisis afin de réaliser la synthèse du polymère tribloc ABA par polymérisation RAFT. Ces agents de transfert symétrique sont le S,S'-bis(α,α' -diméthyl- α'' -acide acétique) trithiocarbonate (BDMAT) et le dibenzyl trithiocarbonate (DBTTC) (Figure 10).

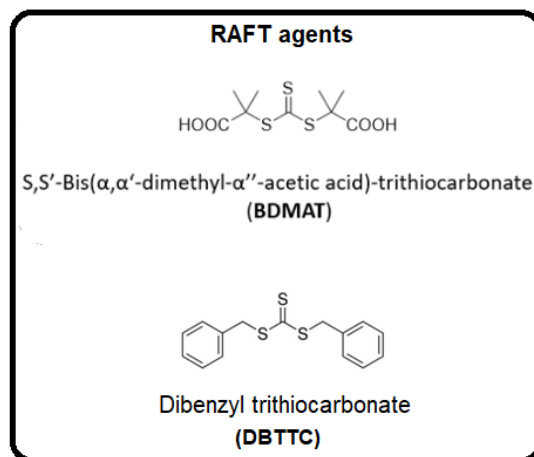


Figure 10 : Agent de transfert de chaîne (CTA) symétrique

4. Les copolymères à blocs [22]

Un copolymère résulte de l'union, régulière ou non de plusieurs motifs monomères différents. Contrairement, un homopolymère est un polymère qui comporte des motifs monomères tous identiques.

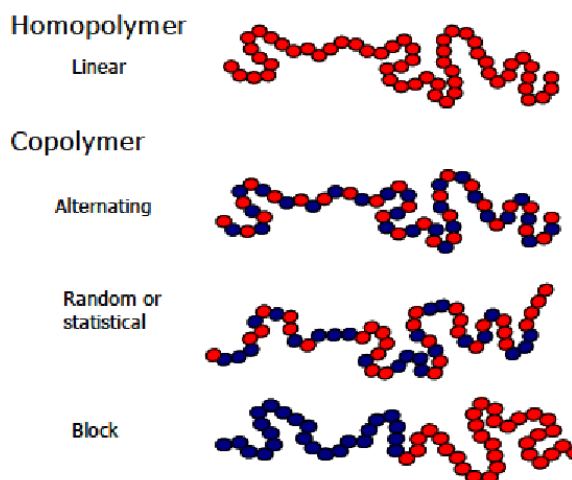


Figure 11 : Classification des différents types de copolymères [23]

La synthèse de copolymères offre la possibilité attrayante d'obtenir des matériaux qui bénéficient des propriétés de chacun des monomères constituant le copolymère. Les propriétés mécaniques et physico-chimiques des copolymères varient néanmoins en fonction du type et de la disposition des monomères (Figure 11). Les copolymères alternés ou statistiques offrent des

matériaux moins intéressants car, bien qu'ils conduisent à l'élaboration de nouveaux matériaux, leurs propriétés ne correspondent pas à la combinaison de celles des homopolymères. Les copolymères à blocs quant à eux permettent l'obtention de matériaux combinant les propriétés des homopolymères le constituant, augmentant l'intérêt pour cette classe de copolymères.

Parmi les copolymères à blocs, la famille la plus simple est celle des polymères composés de deux blocs successifs différents (un bloc nommé « A », composé d'un type de monomère, et un autre appelé « B », représentant un polymère différent) qui peuvent être de longueur différente.

Des polymères composés de trois blocs, de type ABA ou ABC sont également possibles. Dans le cas des polymères triblocs ABA, les blocs extérieurs « A » sont de même composition mais leur taille peut être identique ou différente. Le bloc central « B » diffère quant à lui en termes de composition des blocs extérieurs et peut, encore une fois, être de taille variable. Les triblocs ABC sont des polymères composés de trois blocs qui peuvent être de différentes tailles, tous différents par la nature des monomères le constituant. Suivant le même principe, il existe également des polymères composés de plus de trois blocs.

Les copolymères à blocs peuvent adopter des conformations ou architectures plus complexes qu'une simple chaîne linéaire. Par exemple, ils peuvent être en forme d'étoiles, les différents blocs composant alors les différentes branches des étoiles. Ils peuvent également prendre la forme de brosse/peigne, les différents blocs étant alors greffés sur une chaîne polymère servant de support. Les copolymères à blocs peuvent aussi avoir une structure cyclique. La Figure 12 représente de manière schématique différents types de copolymères à blocs.

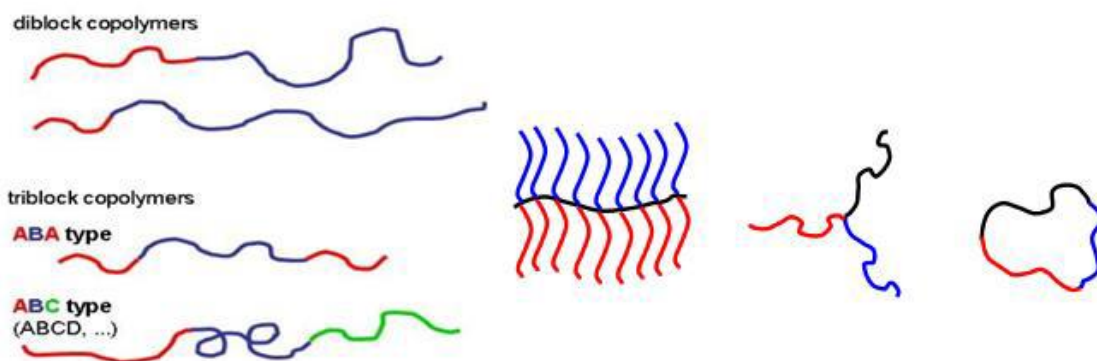


Figure 12 : Classification des copolymères à blocs [24]

Les copolymères à blocs représentent un grand intérêt dans de nombreux domaines car ils possèdent des propriétés très différentes selon la composition des blocs les constituant, la nature chimique de ceux-ci ou bien encore leurs longueurs. Toutes ces propriétés peuvent impacter les propriétés finales de ces polymères à blocs et donc également du système final. Ils représentent donc par leur polyvalence un grand intérêt dans de nombreuses applications.

Les polymères à blocs servent notamment à l'élaboration de gels et d'élastomères (définis ci-après) qui représentent un point essentiel dans le cadre de ce travail de recherche, à savoir l'élaboration de doubles réseaux dynamiques résistants.

5. Réseaux basés sur des copolymères de type ABA

Dans cette partie, nous nous concentrerons principalement sur les polymères triblocs ABA, et notamment sur leur capacité à former des élastomères et des gels.

5.1. Elastomères

Un élastomère est un réseau polymère réticulé présentant des propriétés élastiques importantes. Ce type de système peut supporter de grandes déformations avant sa rupture. Ils sont généralement scindés en deux catégories : les élastomères réticulés chimiquement par un processus de vulcanisation et les élastomères thermoplastiques (TPE).

Un exemple d'élastomères réticulés chimiquement est le caoutchouc réticulé (à base de cis-polyisoprène) par le processus de vulcanisation développé par Charles Goodyear décrit précédemment (point I.2.1.). Ces réticulations vont lier les chaînes entre-elles par des liaisons covalentes. Ces élastomères peuvent se déformer mais lorsqu'ils sont étirés au-delà d'un certain point, appelé point de rupture, les liaisons covalentes constituant les réticulations sont rompues. Il s'ensuit alors la rupture de l'élastomère.

Les élastomères thermoplastiques (TPE) peuvent être formés soit par des copolymères à blocs ou bien alors par des mélanges mécaniques d'élastomères et de polymères thermoplastiques. Ils possèdent à la fois les propriétés d'un élastomère (flexibilité, extensibilité, ...) ainsi que des propriétés thermoplastiques (durcissent ou fondent en fonction de la température, et ce de manière

réversible). Parmi ceux-ci, il existe des réseaux basés sur l'incompatibilité entre les blocs A et B au sein d'un copolymère. Cette incompatibilité s'accompagne d'une séparation de phase menant à la formation d'un réseau de polymère. Contrairement aux gels, ce type de réseau ne contient pas de solvant. Les TPE peuvent être considérés comme des matériaux polymères biphasiques. En effet, la plupart des polymères sont incompatibles d'un point de vue thermodynamique avec d'autres polymères et se séparent alors en deux phases.

Les TPE sont composés par une matrice souple et élastique (composant une phase) qui est réticulée par des domaines plastiques vitreux ou cristallins (composant l'autre phase, sensible à la température).

Un exemple bien connu d'élastomère thermoplastique à base de polymères triblocs de type ABA est le Styène-Butadiène-Styrène (SBS) notamment utilisé pour fabriquer des semelles de chaussures ou bien aussi utilisé dans l'industrie pneumatique. La séparation de phase (formant des domaines plastique vitreux de polystyrène) est assurée par la présence des blocs de polystyrène aux extrémités du copolymère à blocs. Le bloc central constitue lui la matrice souple et élastique (Figure 13).

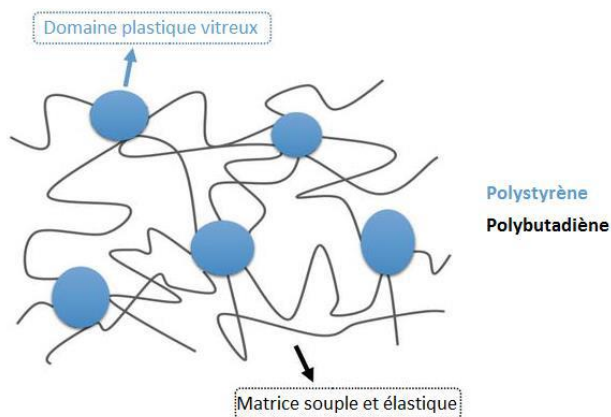


Figure 13 : Illustration structurelle d'un élastomère thermoplastique de type ABA, le SBS [25]

Voorhaar *et al.* [26] ont développé un élastomère reposant sur deux copolymères triblocs ABA différents. Dans les deux cas, les blocs centraux sont de même nature et sont composés d'acrylate de butyle (BA), alors que les blocs extérieurs des deux copolymères possèdent des groupements ionisables. Les interactions électrostatiques entre ces différentes fonctions (et donc entre blocs extérieurs des différents copolymères triblocs) vont permettre la formation d'un réseau

supramoléculaire (Figure 14) basé sur une séparation de phase. Les groupes ionisables sur les blocs extérieurs se chargent lorsque les deux polymères triblocs sont mélangés, et ce *via* un transfert de protons entre groupes acides (acide carboxylique) et basiques (amine).

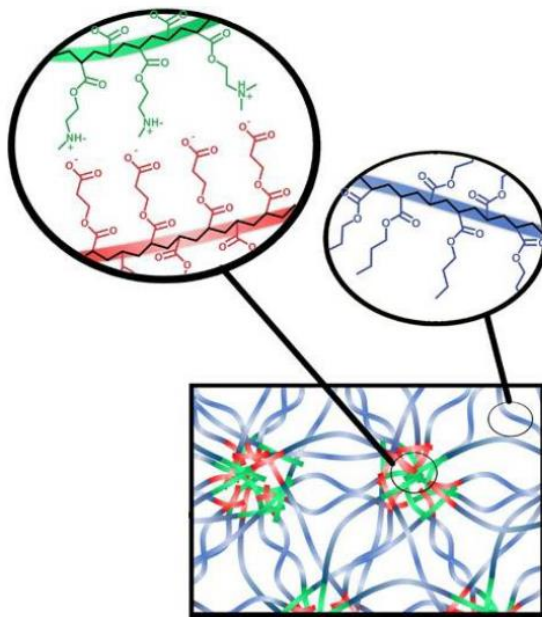


Figure 14 : Représentation schématique de la structure des élastomères supramoléculaires basés sur des interactions électrostatiques développés par Voorhaar et al. [26]

5.2. Hydrogels [27]

Les gels à base de polymères à blocs sont une famille à part entière assez particulière. Les polymères à blocs peuvent, lorsqu'ils se trouvent en solution, adopter différentes conformations selon la nature des blocs les constituant et la concentration de la solution.

En effet, les polymères diblocs composés d'un bloc hydrophile et d'un autre hydrophobe, ou bien encore les polymères triblocs ABA composés d'un bloc central hydrophobe et de blocs extérieurs hydrophiles, s'assemblent en micelles. Lorsque la concentration en micelles devient critique, les agrégats vont former un réseau dense aussi appelé gel.

L'explication ci-dessus est basée sur des effets hydrophiles/hydrophobes et ou encore sur une séparation de phase. D'autres phénomènes associatifs (interactions électrostatiques, métal-

ligands, etc.), basés sur des interactions entre groupes complémentaires pouvant se trouver sur les différents blocs des polymères, peuvent également être à la base de tels assemblages en solution.

Chen *et al.* [28] ont développé un hydrogel basé sur un copolymère tribloc ABA : le poly(méthyle méthacrylate)-poly(acide méthacrylique)-poly(méthyl méthacrylate) (PMMA-PMAA-PMMA). Ce copolymère tribloc s'assemble en micelles une fois mis en contact d'eau, les blocs de PMMA constituant le cœur micellaire tandis que les blocs de PMAA servent de ponts afin de connecter entre eux les différents cœurs micellaires. Ils ont également remarqué que la rigidité et la ténacité de leur hydrogel étaient considérablement améliorées lorsque du poly(4-vinylpyridine) quaternisé (QVP) était incorporé dans le système. Cette rigidité provient d'interactions électrostatiques stabilisantes entre le QVP (chargé positivement) et le PMAA (chargé négativement). Un hydrogel élastique bien défini est alors obtenu (Figure 15).

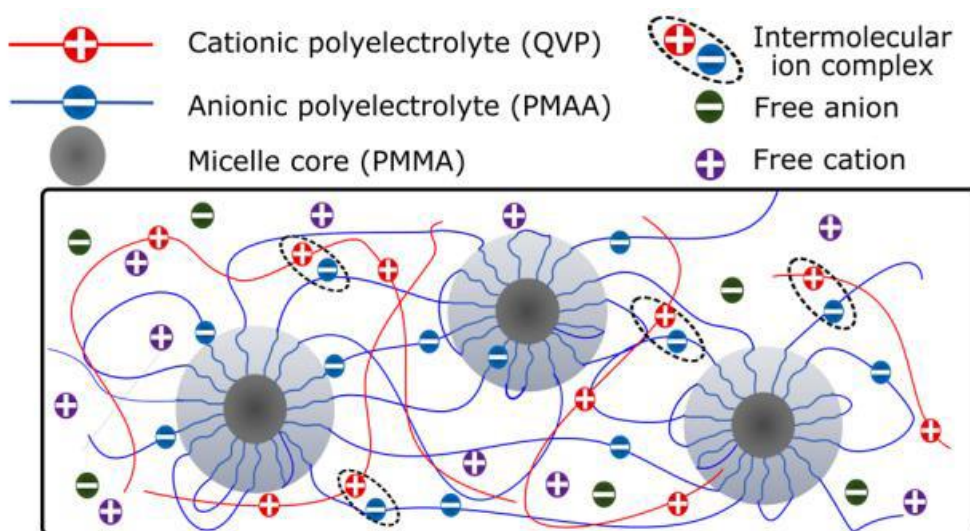


Figure 15 : Représentation schématique de la structure de l'hydrogel obtenu par Chen et al. [28]

6. Les composés fluorés [29] [30] [31]

Depuis quelques années déjà, des polymères à base de fluor ont montré des performances et des caractéristiques impressionnantes. L'incorporation de fluor peut conférer aux polymères des propriétés uniques et hautement souhaitables, en raison de la présence d'une liaison C-F forte et hautement polaire. Les propriétés sont en autres une faible énergie de surface, une stabilité

thermique et chimique et un faible indice de réfraction. Ces propriétés sont actuellement des sujets actifs de recherche et ont permis aux polymères fluorés d'entrer dans de nombreuses applications en dépit de leur prix élevé, tels que des revêtements résistants aux produits chimiques, des matériaux anti-corrosions, *etc.* Les polymères fluorés ont trouvé place dans des applications intéressantes comme les pièces automobiles, les vêtements de protection, les joints toriques ou d'étanchéité, les appareils électriques et électroniques, les dispositifs optiques et médicaux.

L'acrylate de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl (HFBA) par exemple est un fluoroacrylate qui possède un long groupe fluoroalkyle comme le montre la figure suivante (Figure 16).

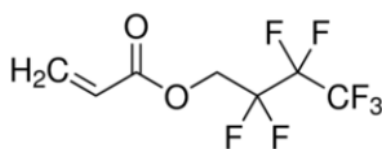


Figure 16 : Molécule de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyle (HFBA)

En raison de la présence de ce long groupe fluoroalkyle, ce composé affiche une température de transition vitreuse relativement faible ($T_g = -18^\circ\text{C}$). De plus, ce composant possède des propriétés intéressantes pour les matériaux de revêtement ou encore pour la formation d'élastomères ou de films.

En plus de toutes ces propriétés attrayantes, les composés fluorés sont connus pour leur propriété de séparation de phase à l'état solide (ce qui est recherché dans le cadre de ce travail) et leur caractère hydrophobe ce qui va permettre d'augmenter le phénomène de séparation de phase pour la formation de réseaux physiques. La T_g faible ainsi que la formation de réseaux ont conduit notre choix de recherche vers l'utilisation de monomères fluorés de type acrylates et styrènes.

La copolymérisation est souvent utilisée pour ajuster les propriétés des polymères fabriqués pour répondre à des besoins spécifiques, tels qu'une solubilité améliorée et des propriétés de surface modifiées. Les polymères fluorés possèdent des propriétés différentes de leurs homologues non fluorés. Les propriétés peuvent donc être modulées selon la composition (ou pourcentage) en polymères fluorés des copolymères formés. En général, plus la teneur en fluor du polymère augmente, plus sa stabilité chimique, sa stabilité thermique ainsi que sa résistance aux solvants augmentent. Dans le cadre de ce travail de recherche, des copolymères à blocs mixant les propriétés des polymères fluorés et non fluorés seront étudiés pour la formation de réseaux.

7. Doubles Réseaux [32] [33] [34]

Les réseaux et gels polymères sont bien connus dans le monde industriel pour leur haut potentiel de malléabilité et facilement influençables par des facteurs extérieurs que ce soit environnementaux ou résultant de l'action humaine, les systèmes composés d'un seul réseau de polymères affichent souvent une plus grande fragilité du point de vue de leurs propriétés mécaniques. Leurs énergies de fracture sont de l'ordre de $10^{0-1} \text{ J.m}^{-2}$ et leur résistance de traction n'est pas supérieure à 10 kPa. C'est pour cette raison que la recherche s'oriente depuis quelques années vers le développement de nouveaux hydrogels plus résistants. Idéalement, un hydrogel dit « dur » affichera une résistance à la traction autour de 0.1-1 MPa et l'énergie de fracture se situera entre 10^2 - 10^3 J.m^{-2} . A titre de comparaison, voici quelques valeurs de résistance à la traction pour divers matériaux [35].

Matériau	Résistance à la traction [MPa]
Peau humaine	20
Cheveux humain	380
Os	130
Soie d'araignée	1000
Caoutchouc	15
Polypropylène	19,7-80
Polyéthylène haute densité	37
Diamant	2800
Graphène	130 000

Les doubles réseaux polymères sont scindés en deux sous-réseaux qui n'auront ni la même nature ni le même rôle au sein du système. L'un des sous-réseaux, également appelé premier réseau ou réseau sacrificiel, est fortement réticulé. Il va avoir le rôle de protection du second réseau. Lorsqu'il sera soumis à une déformation extérieure importante, l'énergie sera mieux dispersée dans l'hydrogel, ce qui améliorera les propriétés mécaniques, en particulier la résistance à la fracture. Le second sous-réseau, plus sensible aux déformations car plus faiblement réticulé, offrira une grande extensibilité au double réseau polymère tout en conservant une homogénéité de l'ensemble

de la structure. Ce second réseau constitue la majorité du système (sa concentration est de 20 à 30 fois plus grande par rapport au premier).

La combinaison des deux facteurs à priori incompatible, à savoir un grand pouvoir de malléabilité (extensibilité) et un haut niveau de résistance des nouveaux hydrogels a permis l'émergence d'une nouvelle classe d'hydrogels présentant une résistance améliorée appelée hydrogels double réseau (Figure 17). L'intérêt porté à ces gels est assez neuf et en plein essor. Le premier exemple n'a été développé qu'en 2003 par Gong *et al.* [2] Ils offrent de nouvelles perspectives de recherches grâce à des propriétés uniques dans les domaines du biomédical, de la robotique ou comme matériau de revêtement. Les perspectives d'applications sont nombreuses. Ils pourraient, à l'avenir, permettre d'améliorer le quotidien de tout un chacun en trouvant leur place dans des productions industrielles à grande échelle.

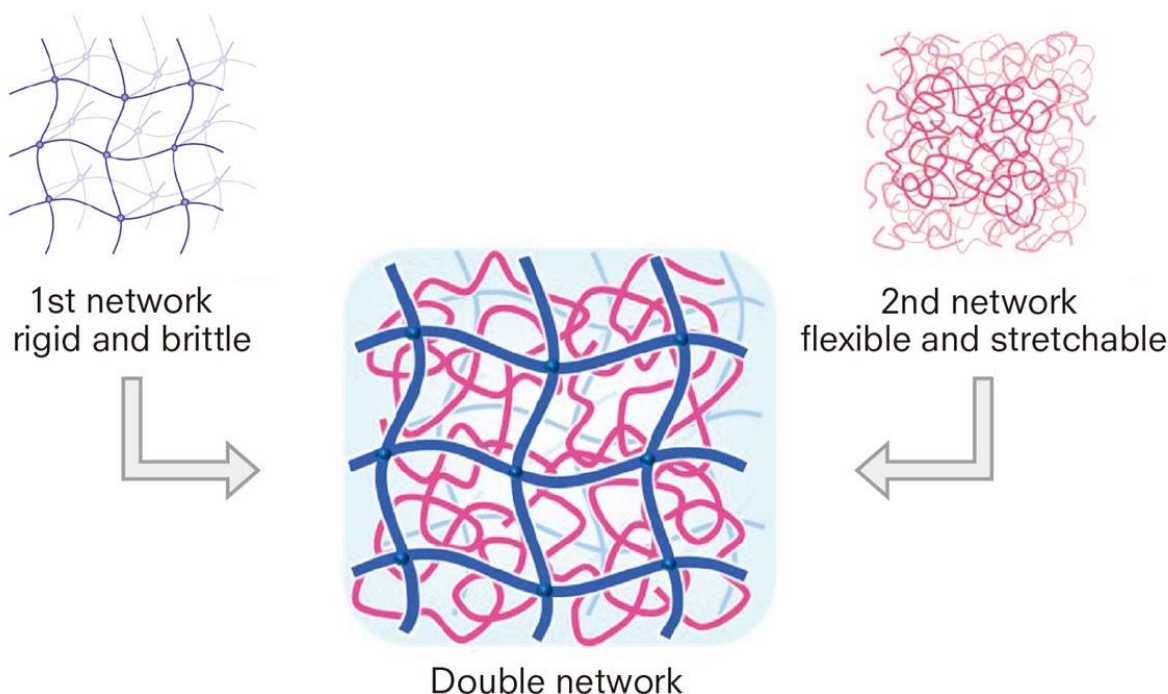


Figure 17 : Représentation schématique d'un hydrogel double réseaux [36]

Parmi les nombreuses stratégies de renforcement qui ont été décrites dans la littérature, les réseaux multiples sortent du lot par le fait qu'ils permettent une amélioration des propriétés mécaniques en jouant sur l'architecture du réseau de polymères, indépendamment de la nature

chimique du réseau. Cette stratégie a tout d'abord été développée par Gong *et al.* [2] et reprise ensuite par d'autres chercheurs. Depuis l'intérêt porté à ces systèmes n'a fait que grandir.

Les doubles réseaux peuvent, tout comme les réseaux simples, être de différentes natures. Les doubles réseaux seront de nature chimique lorsqu'ils sont composés d'interactions covalentes, ils seront de nature physique lorsqu'ils sont structurés d'interactions non covalentes. Il existe également des doubles réseaux hybrides où cohabitent les interactions covalentes et non covalentes. Ces trois catégories sont détaillées dans les points suivants.

L'ingénierie tissulaire et plus particulièrement le remplacement de cartilage montre l'importance des gels dans le monde biomédical [37]. En cas de fracture trop importante, les os humains ne se régénèrent pas spontanément. Différentes techniques existent pour favoriser la réparation osseuse et celle à base d'hydrogels s'annonce prometteuse. Après implantation chez le patient, le gel gonfle en présence de liquide. L'interaction entre les cellules du patient et la structure de l'hydrogel va définir l'acceptation du matériau implanté ainsi que la vitesse de reconstruction de l'os.

7.1. *Doubles réseaux chimiques*

Les hydrogels à double réseau chimique sont connus pour leur haut niveau de résistance grâce à leurs deux réseaux réticulés par les liaisons covalentes. Ils sont généralement plus résistants que par leur force de liaison que les systèmes basés sur des interactions non covalentes. Toutefois, lorsque le premier réseau a subi un dommage, celui-ci est irréversible car les liaisons covalentes sont brisées.

Le système composé de poly(2-acrylamido, 2-méthyl, 1-acide propane sulfonique) (PAMPS) (polyélectrolyte composant le premier réseau) et de polyacrylamide (PAAm) (polymère neutre composant le second réseau) fut le premier double réseau inventé par Gong *et al.* [33]. Ce double réseau chimique est résistant par son concept de liens sacrificiels. Lorsqu'un facteur extérieur agit sur le système, le premier réseau peut se briser sous la contrainte et dissiper de manière importante l'énergie dans le système, formant ainsi des agrégats. Ceux-ci vont alors protéger le second réseau et lui permettre de se déformer. Toutefois, le premier réseau peut être

endommagé de façon irréversible et provoquer une diminution importante des propriétés mécaniques.

Gong *et al.* ont comparé les résistances mécaniques des trois réseaux composant le système : le simple réseau composé de PAMPS, le simple réseau composé de PAAm ainsi que le double réseau composé de PAMPS et de PAAm (Figure 18). Après avoir subi la même force de compression, ils ont constaté que le double réseau est beaucoup plus résistant que les deux simples réseaux, comme le montre la Figure 18. De plus, le gel double réseau conserve sa structure une fois compressé alors que le gel simple réseau s'est décomposé en plusieurs parties.

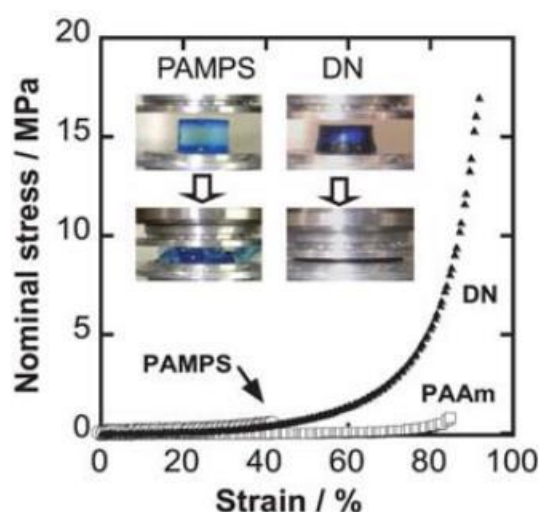


Figure 18 : Graphique montrant l'évolution de la contrainte en fonction de la déformation lors de la compression de différents gels. DN = gel double réseau de PAMPS/PAAm. Les photos montrent l'état visuel des différents gels lorsque ceux-ci sont compressés l'aide d'une presse [33]

7.2. Doubles réseaux physiques

A l'inverse des doubles réseaux chimiques, les doubles réseaux physiques offrent l'avantage de pouvoir retrouver leurs structures de base après avoir subi une déformation, et cela grâce aux interactions non covalentes. Il ne faut toutefois pas oublier que dans ce type de double réseau, les propriétés mécaniques de résistance sont moindres dû à la présence d'interactions non covalentes moins fortes. Ces systèmes reposent donc sur un principe d'association/dissociation réversible des chaînes qui composent le réseau.

Deng *et al.* [38] ont mis au point un nouvel hydrogel double réseau composé de κ -carraghénan et de polyacrylamide (KC/PAM) reposant sur des réticulations physiques (Figure 19). Le premier réseau constitué de PAM est formé par des réticulations physiques entre l'acrylamide et un groupement polymérisable contenu dans une micelle de surfactant. Le second réseau, quant à lui est constitué d'hélices de KC qui vont s'agglomérer et être liées par des interactions ioniques et électrostatiques avec des ions K^+ .

Ces hydrogels à double réticulation physique présentent une excellente résistance à la traction (1320 kPa) et une excellente ténacité (énergie de rupture : 6900 kJ.m^{-2}). Ces performances sont comparables à celles de certains hydrogels double réseau liés chimiquement ou hybrides. De plus, en raison de leur réticulation physique, les hydrogels KC/PAM ont également démontré une capacité d'autoréparation. En conséquence, ce type de système représente une nouvelle stratégie pour la fabrication d'hydrogels autoréparables ayant un comportement mécanique et une biocompatibilité exceptionnels. A l'avenir, ils pourraient trouver place dans de nombreuses applications biomédicales telles que le diaphragme artificiel ou l'ingénierie tissulaire.

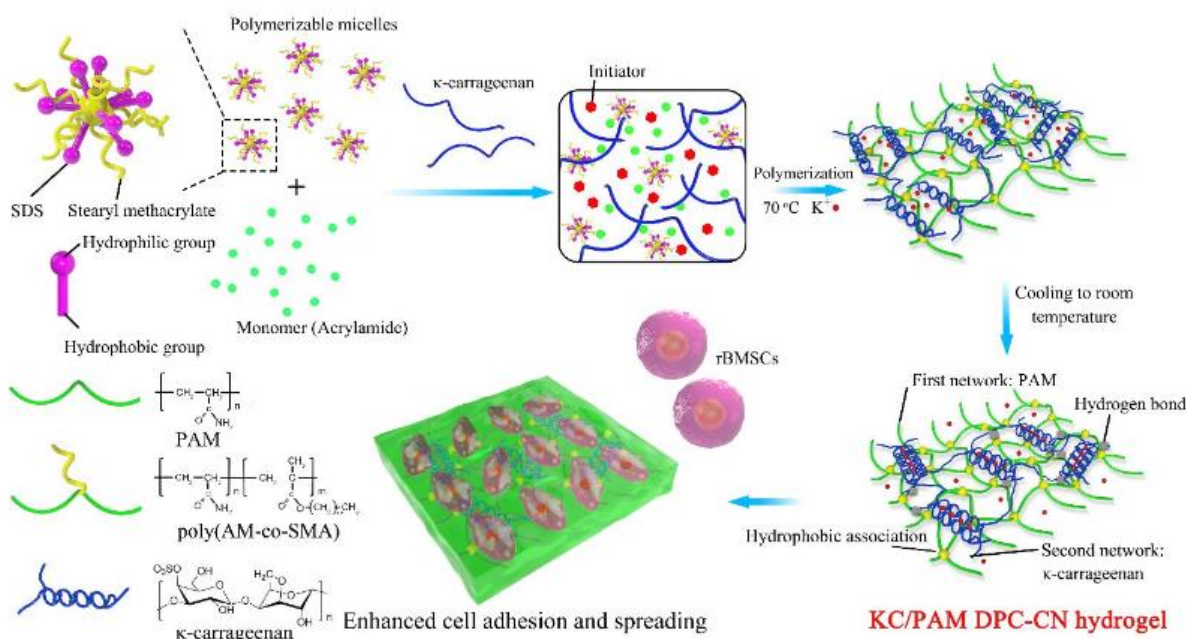


Figure 19 : Représentation du double réseau physique KC/PAM développé par Deng *et al.* [38]

7.3. Doubles réseaux hybrides

Les doubles réseaux hybrides vont combiner à la fois la résistance mécanique du premier réseau chimique et la possibilité de retrouver sa structure d'origine grâce aux interactions réversibles du réseau physique. Ce qui en font des hydrogels de premiers choix.

Suo *et al.* [39] ont développé des gels doubles réseaux hybrides (Figure 20) en combinant un premier gel d'alginate réticulé par des ions Ca^{2+} (premier réseau basé sur des interactions métal-ligands) et un second réseau PAAm réticulé de manière covalente. Le système Ca^{2+} -alginate-PAAm est caractérisé par une grande extensibilité (jusqu'à 20 fois sa taille initiale) et des propriétés mécaniques élevées assurant un système très résistant à la fracture.

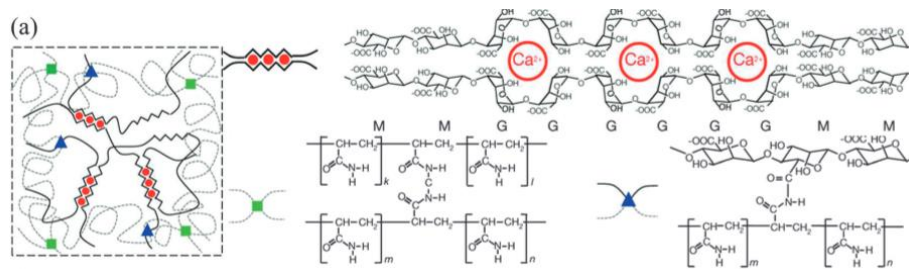


Figure 20 : Représentation du double réseau hybride Ca^{2+} -alginate-PAAm développé par Suo et al. [39]

7.4. *Projet DoDyNet*

Le projet DoDyNet est un projet européen Innovative Training Networks (ITN), en collaboration avec sept pays, qui a pour but de développer de nouveaux matériaux basés sur des doubles réseaux dynamiques.

L'élaboration de ces nouveaux matériaux devront respecter plusieurs normes de faisabilité et environnementales à savoir : les systèmes seront de conception aisée et recyclables. Ils seront capables de résister à des déformations (compression/élongation, gonflement/dégonflement, ...) sans se briser. Les doubles réseaux devront être constitués de liaisons quasi-permanentes et avoir une durée de vie assez longue tout en offrant la réversibilité. La séparation de phase, les liens métal-ligands, les liens covalents réversibles, les enchevêtrements des chaînes, ainsi que les gels coulissants sont des approches qui sont considérées et diversement combinées dans le projet DoDyNet.

II. Projet de recherche et démarche expérimentale

Comme décrit précédemment, ce projet de recherche s'inscrit dans un cadre plus large du projet DoDyNet et a pour but d'aboutir à l'élaboration de nouveaux matériaux basés sur le principe de double réseau à l'état solide (sans solvant). Les systèmes développés dans ce projet se composent dans un premier temps d'interactions de type métal-ligands et dans un second temps d'un phénomène de séparation de phase. Les deux réseaux sont par conséquent des réseaux physiques possédant des liaisons qui, bien qu'elles ne soient pas covalentes, sont assez fortes et stables afin de répondre à la demande exigée.

Le premier réseau, qui remplira la fonction du réseau sacrificiel et permettra la protection du second réseau lors des déformations, sera composé de polymères en étoiles portant aux extrémités des différentes branches, des ligands de type terpyridine ou par des polymères linéaires portant des ligands comme groupes latéraux tout au long de la chaîne. Ce premier réseau physique sera donc réticulé par des interactions de type métal-ligand grâce à l'ajout de cations divalents de métaux de transition.

Le second réseau, qui permettra la déformation du matériau et l'obtention d'un système dynamique, sera composé de copolymères triblocs de type ABA. Les blocs extérieurs seront choisis afin d'assurer de fortes associations entre les différents polymères triblocs par séparation de phase. Le bloc central sera quant à lui une longue chaîne permettant d'assurer la déformabilité du système. De plus, l'incorporation de ligands sur le bloc central du copolymère tribloc ABA permettra de lier les deux réseaux afin d'améliorer les propriétés du matériau final. Cependant, la densité de ligands présents dans le second réseau (c'est-à-dire le long du bloc central du copolymère tribloc ABA) devra être moindre que celle du premier réseau afin que celui-ci puisse pleinement remplir son rôle sacrificiel et protéger le second réseau.

Le projet de recherche est composé de différentes étapes (Figure 21) :

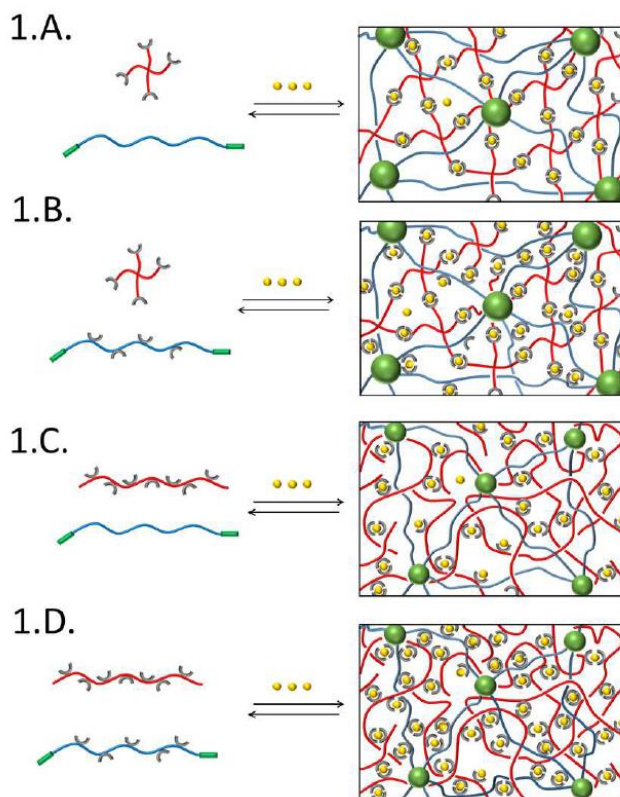


Figure 21 : Représentation schématique des doubles réseaux recherchés. Les polymères en étoiles ou linéaires composant le premier réseau sont représentés en rouge tandis que les ligands sont illustrés par des arcs de cercle gris. Les blocs extérieurs du copolymère tribloc ABA constituant le second réseau sont représentés en vert (les sphères vertes sur le schéma de droite représentent les assemblages de blocs extérieurs menant à la séparation de phase) tandis que le bloc central est en bleu. Les points jaunes sont des cations métalliques qui serviront de point de réticulation pour le premier réseau ainsi qu'entre les deux réseaux [1]

- En premier lieu, le polymère tribloc ABA (représenté en vert et bleu sur la Figure 21) constituant le second réseau est synthétisé par polymérisation radicalaire contrôlée de type RAFT. Le polymère tribloc est synthétisé à la base sans l'incorporation des ligands au bloc central (partie 1.A. de la Figure 21). Cette première étape vise à analyser la capacité du tribloc synthétisé à former un réseau uniquement basé sur la séparation de phase (sur base de l'association des blocs extérieurs hydrophobes).
- Ensuite, le tribloc ABA avec des ligands présents le long du bloc central sera synthétisé (partie 1.B. de la Figure 21). Cette étape permettra l'analyse du réseau formé par le simple réseau basé sur la séparation de phase mais qui aura été renforcé par l'incorporation d'interactions métal-ligand au système.

- Au final, le premier réseau basé sur des interactions métal-ligand est synthétisé. Cette dernière étape devra permettre l'élaboration du système final voulu, reposant alors sur le principe de doubles réseaux et aboutissant à des systèmes aux propriétés mécaniques accrues.

Le projet DoDyNet s'étalant sur quatre années, nous nous focaliserons essentiellement dans le cadre de ce mémoire sur la première étape du projet de recherche, à savoir la synthèse de triblocs ABA ainsi que l'étude rhéologique de différents réseaux basés sur les triblocs synthétisés. Cette étape est cruciale puisque les copolymères synthétisés pourraient à terme remplir le rôle de second réseau du projet de recherche menant à la formation d'un double réseau dynamique résistant.

En ce qui concerne le polymère tribloc, les blocs extérieurs seront composés de monomères fluorés de 1H,1H-Heptafluorobutyl acrylate (HFBA) ou encore du 1-(Trifluorométhyl) -3-vinylbenzène (SF) tandis que le bloc central sera lui composé de n-butyl acrylate (nBA). Le nBA a été choisi car il permet d'avoir une température de transition vitreuse (T_g) très basse (-54°C). Une basse T_g permet d'avoir un système qui n'est pas vitreux mais bien caoutchouteux à température ambiante et par conséquent pas figé dans le but d'avoir une certaine dynamique dans le système. Le système sera donc solide mais réversible. En ce qui concerne le choix de monomères fluorés, ces deux monomères ont été choisis pour favoriser davantage le phénomène de séparation de phase et permettre de conférer une plus grande stabilité au système.

1. Synthèse du polymère tribloc et résultats

Le polymère tribloc est synthétisé par polymérisation RAFT, et ce avec la présence d'un agent de transfert de chaîne (CTA) symétrique. La polymérisation RAFT se distingue des autres techniques de polymérisation radicalaire (comme l'ATRP (polymérisation radicalaire par transfert d'atomes ou Atom Transfer Radical Polymerization) ou la NMP (Nitroxide-mediated radical polymerization)) par l'utilisation d'un agent de transfert.

Deux polymères triblocs ont été visés simultanément, le premier à base de monomère 1-(Trifluorométhyl) -3-vinylbenzène (SF) et le second polymère à partir du 1H,1H-Heptafluorobutyl acrylate (HFBA). Les compositions de chacun des blocs seront de 15% pour les blocs extérieurs A et 85% pour le bloc central B. Pour obtenir un réseau qui correspond à celui de la Figure 21, il

est nécessaire d'avoir des sphères de bloc A dans une matrice de B. Le bloc doit par conséquent être le composé minoritaire du copolymère. La présence des composés fluorés au sein du système permettrait d'avoir une bonne séparation de phase et cela même avec des blocs externes courts. Ce choix permet donc d'assurer un réseau dynamique et élastique de par la matrice souple du bloc central tout en conservant les interactions nécessaires à la formation de celui-ci.

1.1. Synthèse des blocs extérieurs (blocs A)

1-(Trifluorométhyl) -3-vinylbenzène

Tout d'abord, il est nécessaire de synthétiser les blocs extérieurs de poly(1-(trifluorométhyl) -3-vinylbenzène) (PSF). En effet, étant donné que les chaînes grandissent à partir de deux des soufres composant le groupe trithiocarbonate de l'agent de transfert, les groupes extérieurs doivent être synthétisés en premier (Figure 22). L'agent de transfert étant soluble dans le monomère, la synthèse de ces blocs peut être réalisée sans solvant également appelé polymérisation « bulk », ce qui représente un avantage important pour le contrôle de la synthèse.

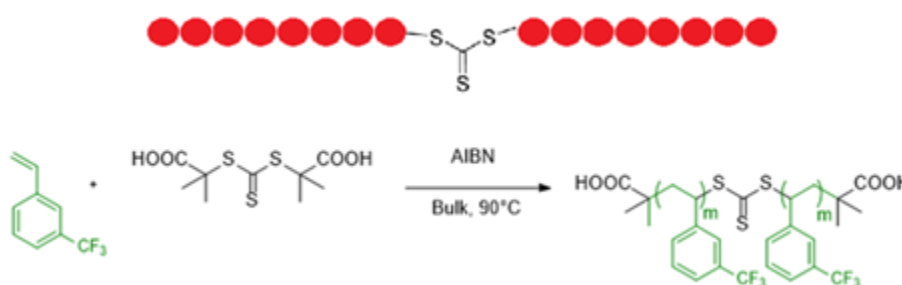


Figure 22 : Réaction de polymérisation des homo SF

Une méthode typique de synthèse est la suivante :

Dans un Schlenk muni d'un barreau magnétique, l'agent de transfert (CTA), de l'azobisisobutyronitrile (AIBN) et finalement le monomère SF sont introduits. On peut noter que le monomère SF a été acheté commercialement et ne possède pas d'inhibiteur hydroquinone, il n'est donc pas nécessaire de le faire passer au travers d'une colonne d'alumine pour débiter la polymérisation. Le Schlenk est alors désoxygéné par alternance de cycles gel-dégel et placé sous atmosphère inerte d'azote. Le mélange est alors immergé dans un bain d'huile thermostaté à 90°C.

La polymérisation est suivie par analyse RMN ^1H à différents temps de réaction dans du chloroforme deutéré. Le taux de conversion est calculé à partir du spectre et la réaction est stoppée lorsque ce taux tourne autour de 50% de conversion. Pour ce faire, le Schlenk est plongé dans de l'azote liquide et ouvert ensuite à l'atmosphère afin de neutraliser les radicaux par la présence d'oxygène.

Le polymère est alors purifié à deux reprises par précipitation successive dans un mélange méthanol/eau (80/20, v/v) à froid. L'homopolymère est séché et finalement récupéré par évaporation à 40°C sous vide.

Le produit obtenu est analysé par RMN ^1H et par GPC pour déterminer l'indice de dispersité, la masse molaire moyenne en poids et en nombre ainsi que le degré de polymérisation et le taux de conversion.

Le Tableau 1 reprend tous les échantillons de PSF synthétisés :

Rapport		Temps de réaction	GPC		RMN		Conditions			
CTA/AIBN	SF/CTA		Mn [g/mol]	Dispersité	Conversion [%]	M [g/mol]	Solvant	AIBN	CTA	T (°C)
10/1	56/1	14h	15 500	1,69	98	9700	Bulk	/	BDMAT	110
10/1	56/1	18h	6400	1,09	50	5100	THF	Non recristallisé		90
10/1,25	388/1	4h	42 500	1,20	60	40 400	Bulk	Recristallisé		
10/1,25	388/1	2,5h	21 800	1,13	35	23 700				
10/1,25	465/1	3,5h	29 300	1,49	34	27 500				
10/1,25	350/1	4,5h	33 100	1,35	52	31 600				

*Les éléments en gras ont été choisis pour réaliser la synthèse de copolymères triblocs ABA poly(SF-nBA-SF) car ceux-ci présentaient une dispersité en masse faible, une conversion égale ou inférieure à 50% et des masses molaires recherchées.

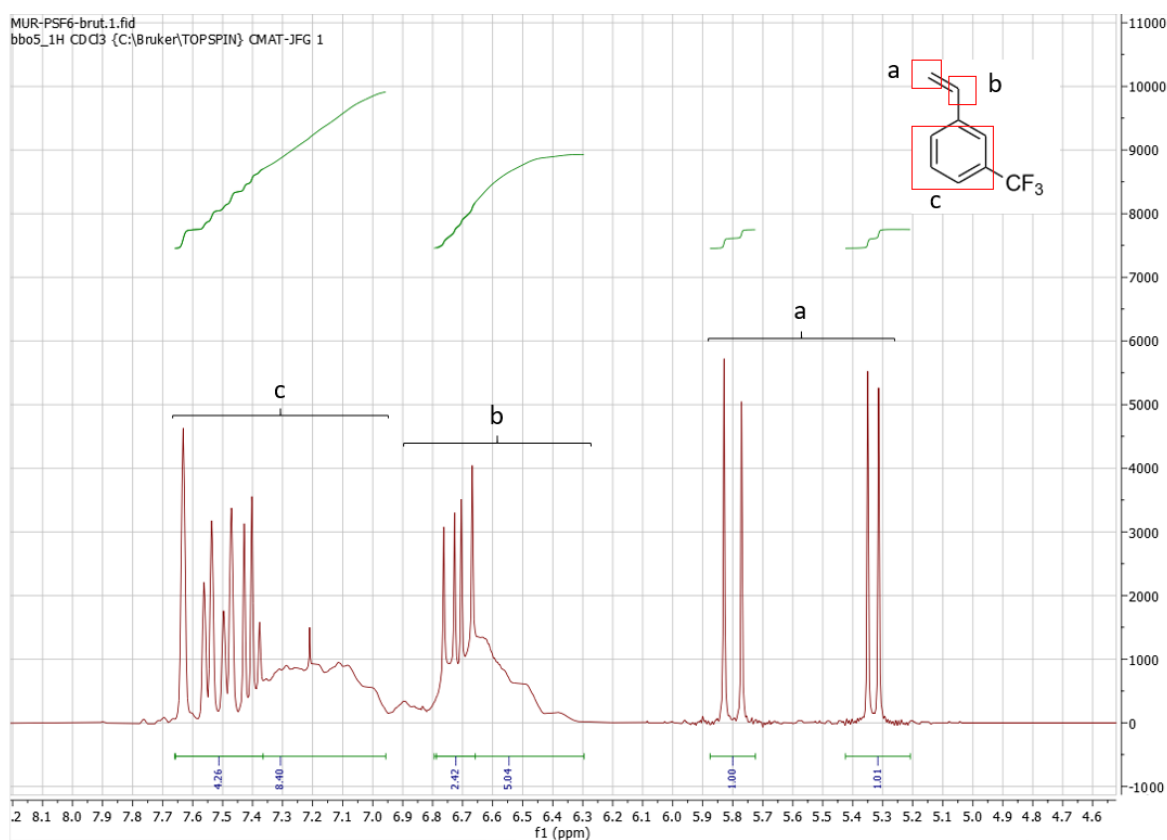
Le taux de conversion, déterminé par RMN ^1H , est calculé par le rapport d'intensité des pics associés au monomère et au polymère. La formule utilisée est :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Intensité pic polymère} - \text{Intensité pic monomère}}{\text{Intensité pic polymère}} \cdot 100$$

Pour exemple dans le cas du spectre ci-dessous (Spectre 1) : l'intensité relative au pic « b » du monomère est de 2,4 H, alors que l'intensité du pic « b » du polymère correspond à 5,0 H.

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{5,0 - 2,4}{5,0} \cdot 100 = 52 \%$$

On trouve une estimation du taux de conversion égal à 52% correspondant au dernier polymère synthétisé dans le Tableau 1 ci-dessus. Il s'agit bien d'une estimation car il est difficile de distinguer les signaux correspondant au monomère et au polymère. Ce taux indique que la moitié de la concentration en monomère a réagi lors de la réaction de polymérisation. De plus, cette valeur est très proche de la valeur souhaitée à savoir 50% de conversion.



Spectre 1 : RMN ^1H de l'homo PSF à 52% de conversion

La masse molaire est calculée par la formule suivante :

$$M_{n,théo} = \frac{[M_0]}{[RAFT]} \cdot M_{monomère} \cdot conversion + M_{RAFT}$$

Où $[M_0]$ est la concentration initiale en monomère, $[RAFT]$ est la concentration de l'agent RAFT, $M_{monomère}$ est la masse molaire du monomère et M_{RAFT} est la masse molaire de l'agent RAFT

Selon la formule ci-dessus, on trouve pour le dernier polymère du Tableau 1 :

$$M_{n,théo} = \frac{350}{1} \cdot 172,15 \cdot 0,52 + 282,39 = 31\,600 \text{ g/mol}$$

Les deux méthodes GPC et RMN ^1H donnent des résultats en masse très similaires. On peut également remarquer que dépendant de la conversion à laquelle on se trouve, la dispersité en masse des échantillons de PSF réalisés diffère grandement (1,69 à 98% de conversion contre 1,13 à 35%). Il serait par conséquent plus intéressant de travailler à une conversion proche ou inférieure à 50% pour conserver cette dispersité en masse proche de 1.

Les différents tests présentés dans le Tableau 1 ont permis d'optimiser la synthèse des blocs extérieurs de poly(1-(trifluorométhyl) -3-vinylbenzène) (PSF). En effet, grâce à ces tests, nous avons pu affiner la sélection des paramètres à savoir l'utilisation ou non de solvant, la quantité d'amorceur ainsi que la température appropriée pour permettre un bon contrôle cinétique. Les observations montrent que travailler en absence d'amorceur ralentit la cinétique de polymérisation. Ce phénomène est également observé pour la réaction en présence de solvant (le THF). De plus, les premières réactions de polymérisation montraient un temps d'inhibition relativement long, celui-ci était de l'ordre de quelques heures. Après recristallisation de l'amorceur, l'azobisisobutyronitrile (AIBN), ce temps d'inhibition a été fortement réduit. On en a conclu que la pureté de l'amorceur jouait un rôle important sur la cinétique de réaction.

Les conditions de réaction qui ont été retenues pour la réaction de polymérisation du PSF sont une réaction sans solvant dite « bulk » immergée dans un bain d'huile thermostaté à 90°C avec un amorceur purifié par recristallisation (cfr., les quatre dernières lignes du Tableau 1).

1H, 1H-Heptafluorobutyl acrylate (HFBA)

Parallèlement, la synthèse des blocs extérieurs de poly(heptafluorobutyl acrylate) (PHFBA) s'est réalisée approximativement de la même manière que pour le SF (Figure 23). Contrairement au monomère précédent, l'agent de transfert n'étant pas soluble dans le monomère ici présent, la synthèse de ces blocs est réalisée avec une faible quantité de solvant, le tétrahydrofurane (THF).

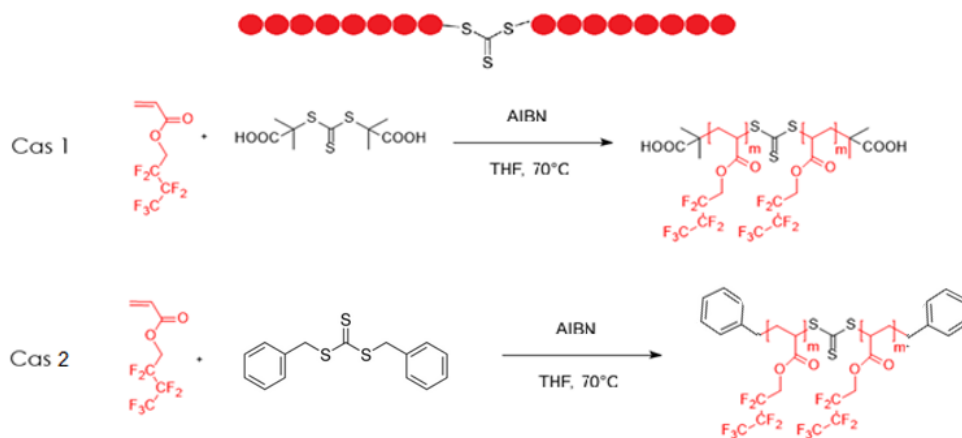


Figure 23 : Réaction de polymérisation des homo HFBA

La méthode de synthèse étant à quelques paramètres près identiques à celle du PSF, celle-ci ne sera pas retranscrite. Il faut toutefois noter que pour dissoudre tous les composants, 20% en volume de THF a été ajouté au mélange réactionnel. La température du bain d'huile a également été changée pour des questions de cinétique. En effet, la cinétique de polymérisation varie selon la nature des monomères. Des recherches préalables [30] ont été faites et ont montré que le taux de conversion suivait une droite linéaire (Figure 24) à 90°C mais également à 70°C. Néanmoins, lorsque la polymérisation est effectuée à 90 °C, la vitesse de polymérisation est plus rapide, ce qui rend difficile l'arrêt de la réaction au taux de conversion souhaité. De plus la dispersité en masse des polymères y est relativement plus élevée et la concordance des résultats entre RMN et GPC est plus faible. Pour ce faire, les réactions réalisées au laboratoire se sont faites à une température de 70°C.

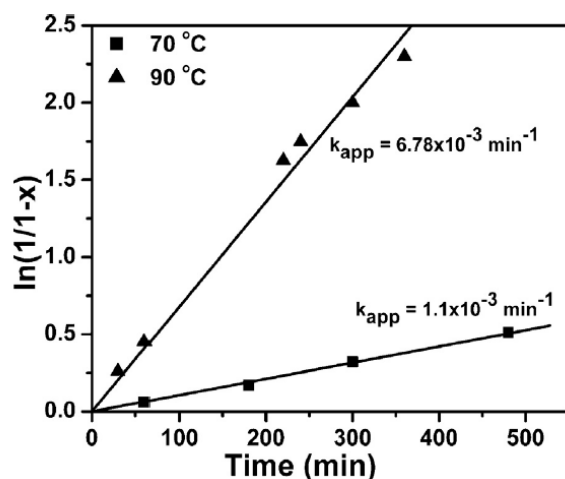


Figure 24 : Droite semi logarithmique de la cinétique de réaction de polymérisation RAFT de l'HFBA à 70°C et 90°C [30]

La polymérisation est suivie par analyse RMN ^1H à différents temps de réaction dans de l'acétone deutéré. Comme précédemment, le taux de conversion est calculé à partir du spectre et la réaction est stoppée lorsque ce taux tourne autour de 50% de conversion. Pour ce faire, le Schlenk est plongé dans de l'azote liquide et ouvert ensuite à l'atmosphère afin de neutraliser les radicaux.

Le polymère est alors purifié à deux reprises par précipitation successive dans de l'hexane à froid. L'homopolymère est séché et récupéré par évaporation à 40°C sous vide.

Le produit obtenu est analysé par RMN ^1H et par GPC pour déterminer l'indice de dispersité, la masse molaire moyenne en poids et en nombre ainsi que le degré de polymérisation et le taux de conversion.

La masse molaire des polymères obtenus a été calculé de deux différentes façons :

1. Sur base de la conversion à partir du rapport d'intensité des pics associés au monomère et au polymère (méthode similaire à celle employée pour le PSF) :

$$\text{Conversion (\%)} = \frac{\text{Intensité pic polymère} - \text{Intensité pic monomère}}{\text{Intensité pic polymère}} \cdot 100$$

Pour exemple dans le cas du spectre ci-dessous (Spectre 2) : l'intensité relative au pic « b » du monomère est de 2,4 H, alors que l'intensité du pic « b » du polymère correspond à 6,7 H.

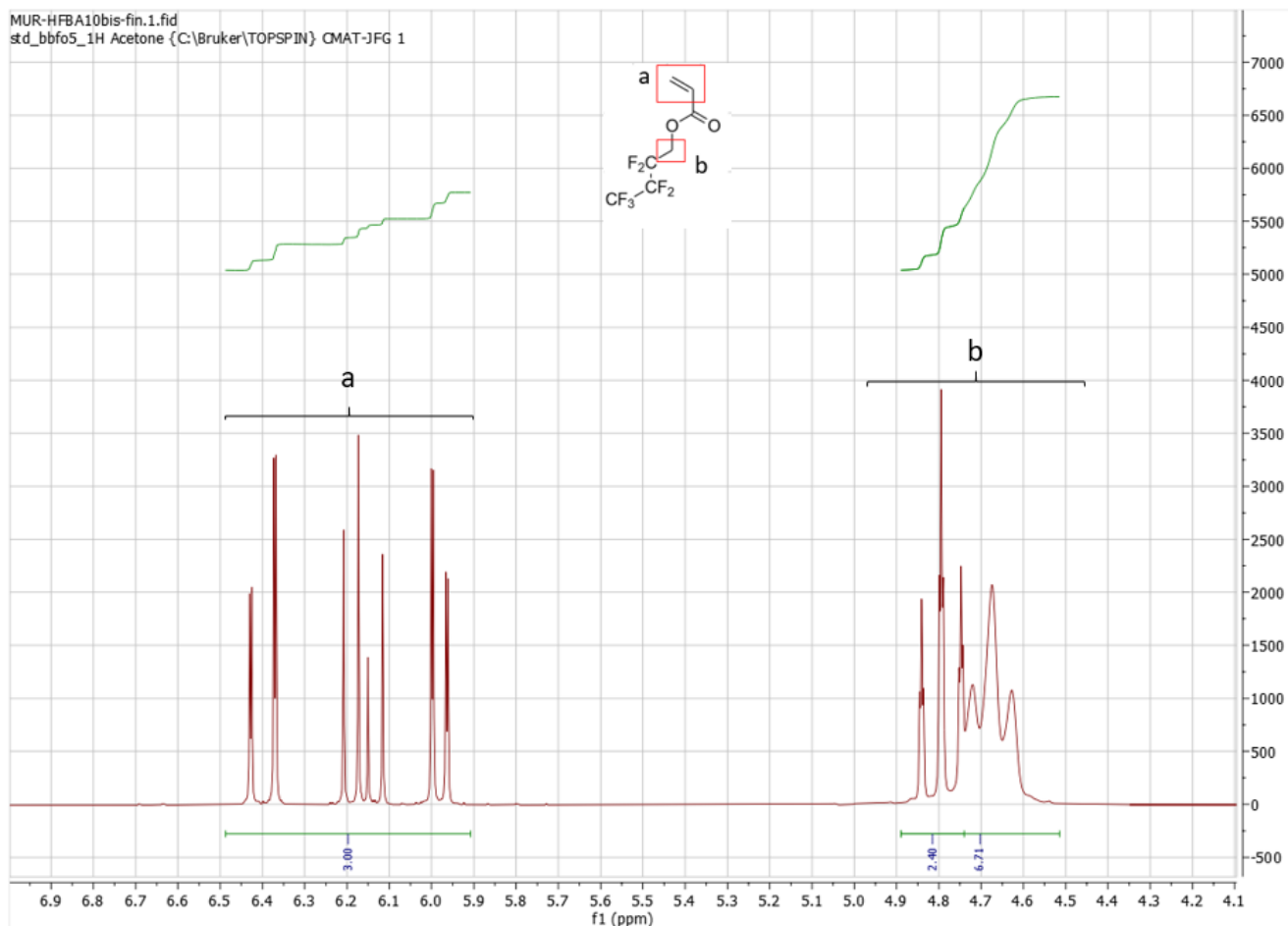
$$\text{Conversion (\%)} = \frac{6,7 - 2,4}{6,7} \cdot 100 = 64 \%$$

On trouve un taux de conversion égal à 64% correspondant au dernier polymère synthétisé dans le Tableau 2.

De même, la masse molaire est obtenu comme précédemment :

$$M_{n,théo} = \frac{[M_0]}{[RAFT]} \cdot M_{monomère} \cdot \text{conversion} + M_{RAFT}$$

$$Mn, théo = \frac{262}{1} \cdot 254,1 \cdot 0,64 + 282,39 = 42\,900 \text{ g/mol}$$



2. Sur base de l'agent RAFT employé, en d'autres mots sur base de la fin de chaîne des polymères synthétisés.

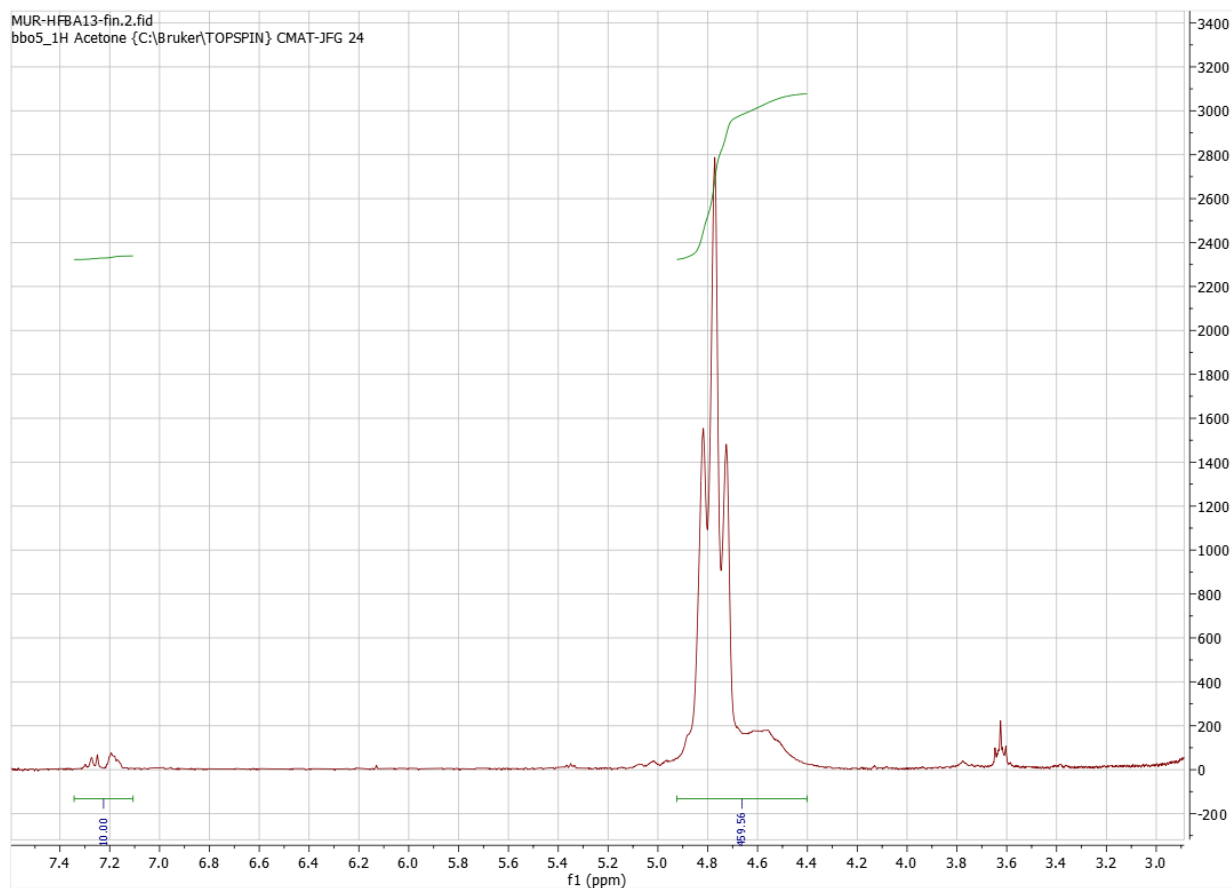
La masse molaire de PHFBA peut être évaluée par RMN ^1H à partir de l'intégration relative des protons du groupe ester caractéristique du squelette PHFBA ($-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$, $2n\text{H}$ à $\delta = 4,8$ ppm, avec n étant le degré de polymérisation) et les protons aromatiques caractéristiques du DBTTC (PhH, 10H à $\delta = 7,12-7,30$ ppm). Le degré de polymérisation « n » peut être trouvé, permettant de calculer la masse molaire et par conséquent de déduire le taux de conversion.

Dans le spectre ci-dessous (Spectre 3), on trouve le pic caractéristique de l'agent RAFT normalisé à 10H à 7,2 ppm. L'intégration du pic du groupement ester étant de 460, il suffit de diviser cette valeur par deux pour obtenir le degré de polymérisation. On trouve donc un DP = 230, soit une masse molaire de 58 400 g/mol.

Le taux de conversion peut être calculé par :

$$Conversion (\%) = \frac{M_{n,theo} - M_{RAFT}}{\frac{[M_0]}{[RAFT]} \cdot M_{monomère}} \cdot 100 = \frac{58\,400 - 282,39}{\frac{262}{1} \cdot 254,1} \cdot 100 = 87\%$$

Le taux de conversion est donc de 87%.



Spectre 3 : RMN 1H de l'homo HFBA contenant le DBTTC (CTA) à 87% de conversion

Cependant, cette méthode n'est pas infaillible, pour les hautes masses molaires par exemple l'erreur sur la mesure peut devenir trop importante et des résultats non concevables peuvent être obtenus. De plus, la correction de phase de la RMN peut entraîner une erreur sur l'intégration et par conséquent sur le degré de polymérisation calculé, la masse molaire et le taux de conversion.

Le Tableau 2 reprend tous les échantillons de PHFBA synthétisés :

Rapport		Temps de réaction	GPC		RMN		Conditions			
CTA/AIBN	HFBA/CTA		Mn [g/mol]	Dispersité	Conversion [%]	M [g/mol]	Solvant	AIBN	CTA	T (°C)
10/1	60/1	25h	7900	1,31	100	15 500	DMF	Non recristallisé	BDMAT	70
10/1	60/1	22h	8500	1,18	98	15 200	THF			
10/1	60/1	22h	5700	1,21	96	14 900				
10/1	60/1	18h	6150	1,27	60	9400				
10/1	60/1	16h	6300	1,21	47	7450	THF sec	Recristallisé		
10/1	60/1	16h	6600	1,25	47	7450				
10/1	60/1	20h	/	/	65	10 200				
10/1	60/1	20h	/	/	8	1500				
10/1,5	262/1	5h	7360	1,48	64	42 900				
10/1,5	262/1	4h	10 300	1,13	22	14 900				
10/1,5	262/1	4,5h	8900	1,14	50	33 600				
10/1,5	262/1	3h	8400	1,19	87	58 200				
10/1,5	262/1	3h	8300	1,21	34	22 900				
10/1,5	360/1	3,5h	7900	1,13	79	72 600				
10/1,5	470/1	3h	5100	1,32	84	100 600				

*Les éléments en gras ont été choisis pour réaliser la synthèse de copolymères triblocs ABA poly(HFBA-nBA-HFBA) car ceux-ci présentaient une dispersité en masse faible, une conversion proche ou inférieure à 50% et des masses molaires recherchées.

Plusieurs paramètres de réaction ont été changés pour faciliter et permettre un meilleur contrôle de la polymérisation à savoir :

- Le choix du solvant : DMF, **THF**
- La pureté de l'amorceur
- La quantité d'amorceur : 1 éq ; **1,5 éq**
- L'agent de transfert de chaîne : BDMAT ou **dibenzyl trithiocarbonate**
- Mélange de purification : méthanol, méthanol/eau (80/20, 50/50 ; v/v) ou **hexane**

*les éléments en gras semblent être les paramètres optimaux pour la réaction de polymérisation du HFBA

Le choix du solvant a été l'un des critères les plus importants pour la synthèse du poly(heptafluorobutyl acrylate) puisqu'au fil des expériences on a observé des problèmes de dissolution. En effet à la base, le diméthylformamide (DMF) semblait un bon candidat puisqu'il permettait l'obtention d'un mélange homogène. Cependant, lors de la formation du polymère, deux phases distinctes apparaissaient dans le Schlenk. Il a été démontré que malgré que le monomère se mélange de manière homogène au DMF, le polymère, lui, est insoluble dans ce solvant. Ceci nous

a conduit à nous diriger vers un autre solvant. Des tests avec du tétrahydrofurane (THF) ont alors été réalisés. Ce solvant semble à priori un candidat de choix car une bonne dissolution du monomère et du polymère a été observée. Néanmoins lorsque la longueur des chaînes de polymère devenait trop importante (de l'ordre de 30 000 g/mol), la solubilité devenait de plus en plus compliquée. Dans la littérature [29], le 1,4-dioxane a été utilisé pour la polymérisation de l'HFBA, des tests avec ce solvant aurait pu être envisagés. Cependant, pour faciliter la dissolution du polymère, notre choix s'est tourné vers un solvant fluoré dans le but d'augmenter l'affinité polymère-solvant. Notre choix s'est porté sur le trifluoroéthanol (TFE). Ce solvant permet la dissolution immédiate du polymère et cela même avec des chaînes de haute masse molaire. Il pourrait donc être le solvant idéal pour la polymérisation de l'HFBA. D'autres tests devraient être réalisés dans le futur afin de confirmer ou non cette hypothèse.

Parallèlement, la pureté de l'amorceur impacte, comme pour le PSF, la cinétique de polymérisation. Un amorceur plus pur permet de réduire la période d'inhibition. Il a été démontré [18] que la polymérisation RAFT des acrylates peut parfois présenter une période d'inhibition plus ou moins longue. Cela a également pu être observé dans le cas de ce projet. En effet, pour les premières synthèses réalisées (avec un rapport agent de transfert/amorceur de 10/1), les temps de réaction étaient très variables, et parfois la polymérisation n'avait toujours pas démarrée après plusieurs heures (cfr. Tableau 2).

Les rapports agent de transfert/amorceur ont également été étudiés précédemment au laboratoire. Lorsque celui-ci était trop élevé (10/2 et 10/3), un bon contrôle de la polymérisation (au niveau de la conversion et donc de la masse molaire) était très compliqué. En effet, les temps de réactions étant assez courts à cause de la rapidité des polymérisations, il était difficile de stopper les polymérisations au taux de conversion voulu. De plus, les synthèses n'étaient pas reproductibles, notamment dû à des différences de cinétique de polymérisation.

Un rapport intermédiaire de 10/1.5 a donc été testé. Avec ce rapport, les polymérisations semblaient beaucoup plus contrôlées. Il a pu être observé par RMN que la conversion suivait une évolution assez linéaire. La cinétique de polymérisation est également suffisamment lente (sans l'être trop non plus) pour qu'on puisse arrêter la polymérisation à la conversion voulue avec une certaine précision.

Il est crucial de ne pas trop monter en conversion car ces échantillons doivent être aptes à réamorcer la polymérisation afin de pouvoir incorporer le bloc central de nBA. En effet, au plus la conversion est importante, au plus le risque de réaction de terminaison est important également. Cela mènerait alors à l'apparition de chaînes mortes qui ne pourraient pas réinitier la polymérisation permettant de synthétiser le bloc central de nBA.

La purification du polymère, en d'autres mots l'enlèvement du monomère résiduel et du solvant, s'est présentée comme un véritable défi. Différents mélanges ont été testés à savoir le méthanol, méthanol/eau (80/20, 50/50 ; v/v) à froid. Bien qu'il ait été possible de récupérer le PHFBA dans le mélange méthanol/eau (50/50 ; v/v), la quantité de polymère restait très faible. De plus, l'observation en RMN de monomère résiduel après deux purifications successives nous a montré que ce mélange n'était pas adéquat pour la purification. L'utilisation d'hexane a alors été envisagée. Ce dernier a permis de récupérer une quantité plus importante de polymère avec une pureté beaucoup plus grande.

Finalement le dernier paramètre qui a été varié fut le choix de l'agent de transfert. Il a été observé que les résultats entre la GPC et le RMN différaient grandement. Dans le laboratoire, deux colonnes d'analyses GPC sont disponibles ; une colonne où l'éluant est une solution d'hexafluorophosphate d'ammonium dans le DMF et une autre colonne où l'éluant est du THF. Dans le cas du PSF, ce dernier étant soluble dans le DMF, les résultats entre GPC et RMN étaient en relativement bonne adéquation. Toutefois, l'HFBA étant insoluble dans le DMF, la colonne au THF a été utilisée.

Les masses molaires calculées par GPC sont largement inférieures aux masses molaires théoriques déterminées par RMN. La différence de résultats observée peut provenir du standard utilisé comme étalon pour l'analyse par GPC. Le volume hydrodynamique des polymères fluorés est différent de celui du polystyrène [40,41] qui a été utilisé comme étalon pour l'analyse GPC et représente par conséquent une source d'erreur sur la mesure. La solubilité du polymère dans l'éluant représente également une source d'erreur importante. En effet, si seulement les chaînes de basses masses molaires sont solubles dans le THF, la mesure ne représente pas la globalité du polymère synthétisé faussant ainsi les résultats.

Nous avons jugé que les résultats les plus fiables étaient ceux de la RMN. C'est dans cette optique là que le changement de l'agent de transfert a été envisagé. En effet, le dibenzyl trithiocarbonate (DBTTC) présente des pics caractéristiques à environ 7 ppm correspondant aux 10 protons des deux cycles benzyles. Ce pic a été utilisé pour déterminer le degré de polymérisation du polymère dans le but de connaître sa masse molaire ainsi que sa conversion. L'utilisation de DBTTC pour le PSF n'est pas envisageable car les pics du monomère et de l'agent de transfert ne seraient plus distincts. La GPC était principalement utilisée pour connaître la dispersion en masse du polymère HFBA synthétisé.

Les conditions qui ont été testées au laboratoire sont l'utilisation de THF comme solvant ainsi que l'utilisation de l'agent RAFT DBTTC et d'amorceur recristallisé et une température de réaction de 70°C (cfr., les quatre dernières lignes du Tableau 2). Toutefois, des tests de polymérisation dans un solvant fluoré, le trifluoroéthanol (TFE) doivent être effectués.

Tous les différents tests réalisés ont permis l'optimisation de la réaction de polymérisation de deux monomères fluorés à savoir le 1-(Trifluorométhyl) -3-vinylbenzène (SF) et le 1H, 1H-Heptafluorobutyl acrylate (HFBA).

1.2. Synthèse du bloc central de PnBA (bloc B)

Du fait de l'utilisation d'un agent de transfert symétrique, le bloc central est donc synthétisé après les blocs extérieurs. Le n-butyle acrylate (nBA) formera le bloc central. Les échantillons d'HFBA et de PSF synthétisés lors de la première étape servent alors de macro-CTA pour cette seconde polymérisation RAFT (Figure 25).

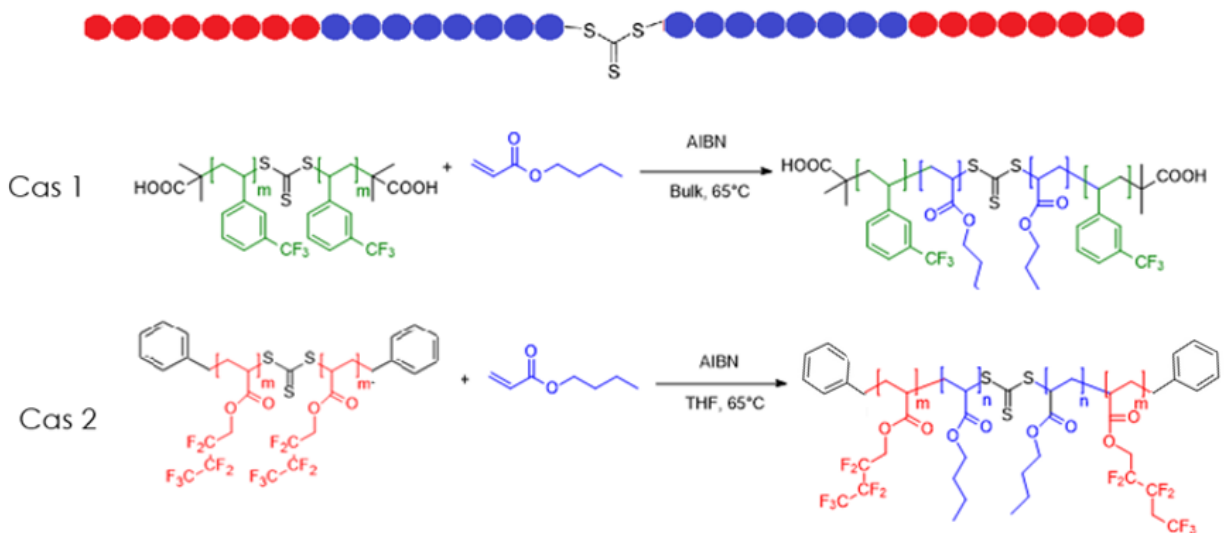


Figure 25 : Réaction de copolymérisation pour l'obtention de copolymères triblocs ABA

Une méthode typique de synthèse est la suivante :

Dans un Schlenk muni d'un barreau magnétique, le produit obtenu lors de la synthèse de l'homopolymère HFBA ou PSF *via* un agent de transfert symétrique, le n-butyle acrylate (nBA), de l'AIBN et dans le cas de l'HFBA une faible quantité de solvant sont introduits. Le nBA contient un inhibiteur type hydroquinone, il est donc nécessaire de le passer au préalable au travers d'une colonne d'alumine pour l'éliminer. Le Schlenk est alors désoxygéné par alternance de cycles gel-dégel et placé sous atmosphère inerte d'azote. Le mélange est alors placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C.

La polymérisation est suivie par analyse RMN ^1H à différents temps de réaction dans de l'acétone deutéré. Le taux de conversion est calculé à partir du spectre et la réaction est stoppée lorsque ce taux tourne autour de 30% de conversion. Pour ce faire, le Schlenk est plongé dans de l'azote liquide et ouvert ensuite à l'atmosphère.

Le polymère est alors purifié à deux reprises par précipitation successive dans un mélange méthanol/eau (80/20, v/v) à froid. Le copolymère tribloc est alors récupéré et séché par évaporation à 40°C sous vide.

Le Tableau 3 reprend les copolymères triblocs synthétisés à partir de l'homo PSF :

Rapport		Temps de réaction	GPC		Conditions			
<i>m</i> -CTA /AIBN	<i>n</i> BA / <i>m</i> -CTA		<i>Mn</i> [g/mol]	Dispersité	Solvant	AIBN	<i>m</i> -CTA	<i>T</i> (°C)
10/1	327/1	18h	59 000	1,28	Bulk	Non recristallisé	PSF 5100 50%	70
10/1	327/1	48h	19 000	2,61				
10/1	327/1	48h	/	/				
10/3	560/1	3h	54 600	1,53		Recristallisé	PSF 31 600 52%	
10/3	560/1	3h	46 800	1,78				

*Les éléments en gras représentent les conditions optimales pour la réaction de copolymérisation du PSF avec le nBA.

On peut remarquer que la dispersité en masse des différents triblocs synthétisés est bien plus élevée que pour les homopolymères synthétisés précédemment. Cette large dispersité est due entre autres à une asymétrie dans la distribution de masse molaire obtenue par GPC. En effet, on peut remarquer un évasement du pic du côté des faibles masses molaires. En plus de cet évasement, le pic lui-même est asymétrique, deux voire trois composants sont visibles (pic non résolu) dans le pic principal. La distribution des masses molaires de l'échantillon présentant une dispersité de 1,53 est visible à la Figure suivante (Figure 26).

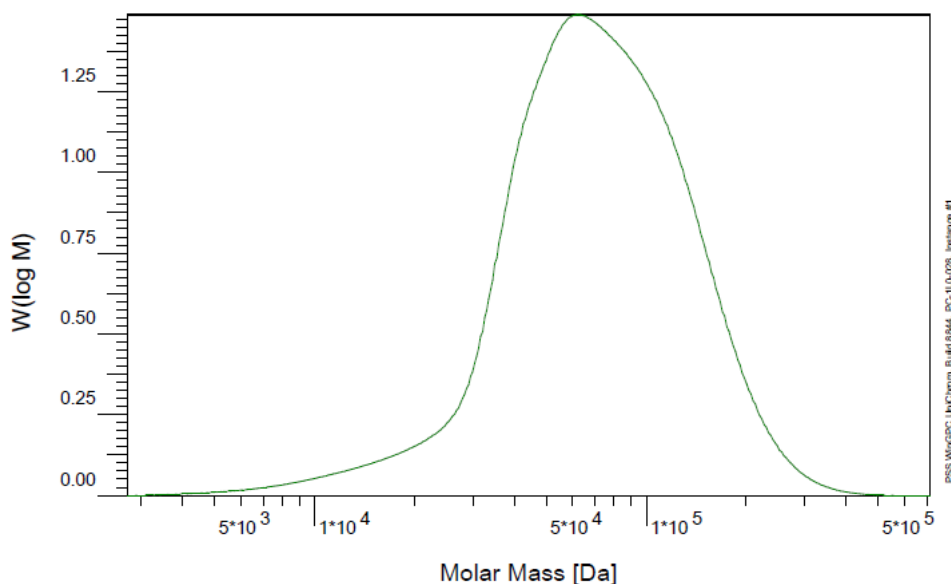


Figure 26 : Analyse GPC du copolymère triblocs (PSF-nBA-PSF) de masses molaires 54 600 avec une dispersité en masse de 1,53

L'évasement du pic est peut-être dû à une polymérisation asymétrique du nBA ou pourrait provenir de la présence de chaînes mortes d'HFBA ou PSF résultant de la première étape de synthèse. Ces chaînes mortes ne pourraient alors pas réinitier la polymérisation et resteraient des espèces de faibles masses molaires. Une dialyse dans l'eau des copolymères triblocs n'est pas possible car les polymères y sont insolubles. Une séparation des chaînes selon leur masse au travers d'une colonne d'exclusion stérique aurait pu être réalisée afin de vérifier que l'évasement du pic au niveau des espèces de faibles masses molaires pouvait être dû à la présence de chaînes mortes (ayant subies une réaction de terminaison).

Le Tableau 4 reprend les copolymères triblocs synthétisés à partir de l'homo HFBA :

Rapport		Temps de réaction	GPC		RMN		Conditions			
<i>m</i> -CTA /AIBN	<i>n</i> BA / <i>m</i> -CTA		<i>M_n</i> [g/mol]	Dispersité	Conversion [%]	<i>M</i> [g/mol]	Solvant	AIBN	<i>m</i> -CTA	<i>T</i> (°C)
10/1	1305/1	25h	/	/	/	/	THF	Non recristallisé	HFBA 9400 60%	70
10/1	1305/1	22h	11 000	2,08	95	168 300				
10/1,5	613/1	25h	/	/	/	/	THF sec	Recristallisé	HFBA 7450 47%	
10/1,5	613/1	19h	8000	2,02	97	83 600				
10/1,5	900/1	25h	/	/	/	/			HFBA 33 600 50%	
10/3	600/1	18h	13 000	2,30	96	96 700			HFBA 22 900 34%	90
10/3	850/1	16h	13 600	2,26	90	126 700				
10/2	900/1	6h	9 400	1,97	85	148 000	TFE		HFBA 50 000	75
10/2	900/1	4h	216 000	2,32	65	125 000				

*Les éléments en gras représentent les conditions optimales pour la réaction de copolymérisation de l'HFBA avec le nBA.

Le produit obtenu est analysé par RMN ¹H et par GPC pour déterminer l'indice de dispersité, la masse molaire moyenne en poids et en nombre ainsi que le degré de polymérisation et le taux de conversion.

Les résonances à 7,1 ppm sont dues à différents protons des cycles aromatiques du DBTTC. Ceci confirme que le copolymère a un groupe terminal RAFT. Cependant, le poids moléculaire de ce copolymère ne peut pas être calculé en comparant le rapport intégral des protons aromatiques à ceux de l'HFBA à $\delta = 4,65$ et nBA à $\delta = 3,95$ ppm. La mesure donne des résultats non concevables

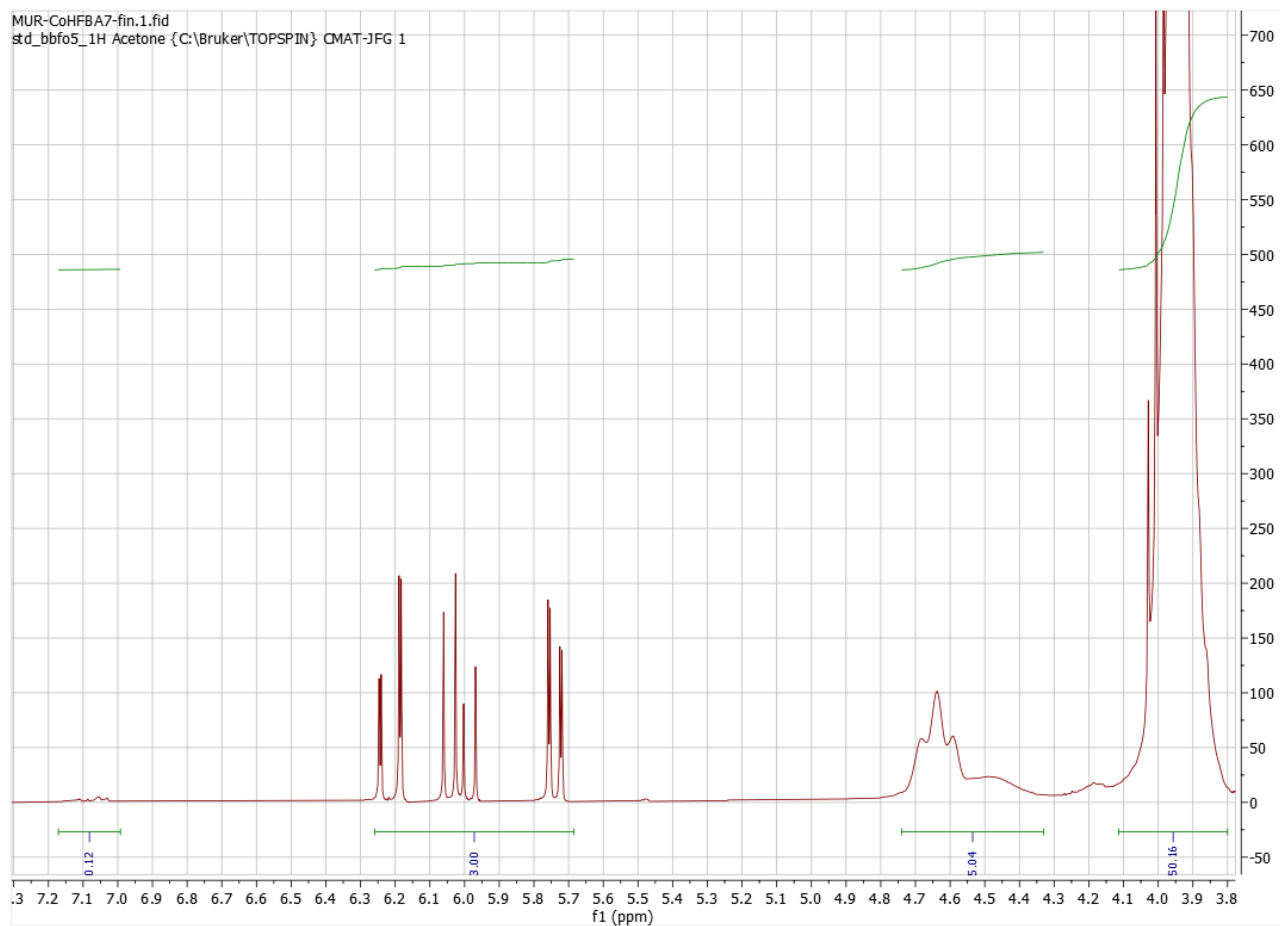
pour les conditions de réactions. Par exemple, une masse molaire 223 000 g/mol a été calculée pour un copolymère donné, qui selon les quantités introduites, ne pouvait pas dépasser 135 000 g/mol.

Un autre élément essentiel que l'on peut retirer des spectres RMN ^1H des copolymères triblocs est le rapport entre le polymère fluoré et son homologue non fluoré. Les résonances intenses (Spectre 4) à 4,65 ppm et 3,95 ppm sont dues aux protons $-\text{OCH}_2-$ pour les parties HFBA et nBA respectivement. Ces deux résonances distinctes ont été utilisées pour déterminer les compositions molaires dans le copolymère (HFBA-nBA-HFBA) de masse molaire 126 700 g/mol à 90% de conversion selon cette équation :

$$\text{Mol (\%)} \text{ de HFBA} = \frac{A}{A + B} \cdot 100 = \frac{5,0}{5,0 + 50} \cdot 100 = 9\%$$

Où A est l'intégrale des protons $-\text{OCH}_2-$ dans la partie HFBA et B est l'intégrale des protons $-\text{OCH}_2-$ dans la partie nBA du copolymère.

Rappelons-nous que l'objectif était de synthétiser des copolymères triblocs où les compositions de chacun des blocs étaient de 15% pour les blocs extérieurs A et 85% pour le bloc central B. Dans le cas présent, on trouve une composition de 9% en HFBA (bloc extérieur) et par conséquent de 91% en nBA (bloc central). Ceci montre que la RMN est un outil permettant d'estimer la composition du copolymère synthétisé.



Spectre 4 : RMN 1H du copolymère tribloc (HFBA-nBA-HFBA) de masse molaire 126 700 g/mol à 90% de conversion

Le Tableau 5 reprend les compositions molaires des différents blocs dans le copolymère ABA :

Copolymère triblocs	% en HFBA (bloc A)	% en nBA (bloc B)
HFBA-nBA-HFBA 96 700 g/mol 96 % conversion	8	92
HFBA-nBA-HFBA 126 700 g/mol 90 % conversion	9	91
HFBA-nBA-HFBA 148 000 g/mol 85 % conversion	12,5	77,5
HFBA-nBA-HFBA 125 000 g/mol 65 % conversion	16	84

La dispersité en masse des différents triblocs synthétisés à partir d'homo HFBA est bien plus élevée que pour les homopolymères synthétisés précédemment. Plusieurs séries de modifications du procédé de polymérisation ont donc été effectuées afin d'essayer de réduire cette dispersité :

- Tout d'abord, la nature du solvant utilisé a été changée afin d'en vérifier l'impact. Les polymérisations avec les homo HFBA ont été réalisées dans le THF. A basse température (70°C), la solution restait trouble même après plusieurs heures de réactions pouvant conclure à des problèmes de solubilité. Cette homogénéité a été améliorée par l'augmentation de la température à 90°C du bain. Cependant, la température d'ébullition du solvant étant de 66°C, des mesures de sécurité ont été mises en place. Par ailleurs lors des polymérisations d'homo HFBA, il a été démontré que l'utilisation d'un solvant fluoré, le TFE, améliorerait grandement la solubilité du polymère. Une polymérisation a par conséquent été effectuée dans le TFE et en plus d'avoir une solution parfaitement homogène, l'essai n'a présenté aucun problème. Le trifluoroéthanol pourrait être un solvant idéal pour la réaction de copolymérisation de l'HFBA avec le nBA mais plus de tests doivent être réalisés pour le confirmer.

- Le second paramètre étudié a été le rapport agent de transfert/amorceur. Celui-ci a été augmenté (passant de 10/1 à 10/3) et a permis de faciliter l'amorçage de la réaction. Néanmoins, la dispersité en masse est devenue plus élevée. Normalement, le contrôle sur la polymérisation est censé diminuer lorsque la quantité d'amorceur augmente. Par conséquent, des polymérisations à des rapports plus faibles tels que 10/2 ou encore 10/1,5 permettraient peut-être de réduire cette dispersion tout en gardant un amorçage adéquat.

- Enfin, un autre paramètre important est la température. La température joue un rôle essentiel sur la cinétique de réaction comme cela a été démontré auparavant. Dans le cas présent, les changements de température ont été effectués pour pallier aux problèmes de solubilité du polymère dans le solvant. Ce changement a également permis l'obtention d'une solution plus homogène, mais cette dernière n'égalait pas l'utilisation de TFE comme solvant de réaction.

On peut remarquer qu'il n'y a pas toujours de relation directe entre masse molaire théorique et expérimentale déterminée par GPC. Cela est sûrement dû au fait que la détermination des masses molaires expérimentales a été faite en GPC à l'aide de standards de polystyrène. On a donc ici une

calibration relative qui peut donner lieu à des valeurs de masses molaires sensiblement différentes des théoriques. Les dernières conditions semblent être les plus optimales mais davantage d'expériences auraient été nécessaires pour affiner à nouveau ces conditions. Bien que la dispersité reste relativement importante, des améliorations ont été observées.

Afin de déterminer si le problème rencontré avec la dispersité des différents triblocs provient des homopolymères HFBA et PSF synthétisés mal définis (polymère plus long d'un côté que de l'autre du groupe trithiocarbonate, polymère grandissant seulement d'un seul côté du groupe trithiocarbonate, ...), des essais de clivage des homopolymères au niveau du groupe trithiocarbonate ont été effectués. Ceci devrait permettre de vérifier l'aspect symétrique des polymères. Ces clivages (Figure 27) sont basés sur des procédés référencés dans la littérature.

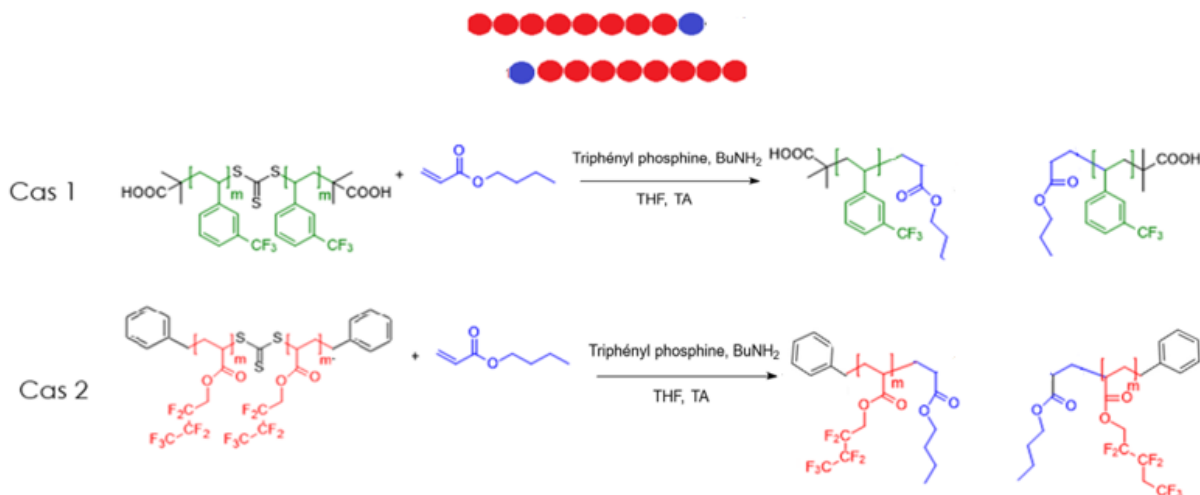


Figure 27 : Réaction de clivage des homopolymères de PSF et HFBA

Dans ces procédés de clivage, l'agent de transfert de type trithiocarbonate est d'abord réduit en thiol par une réaction d'aminolyse. Afin de prévenir la formation de disulfure au départ de deux groupements thiols, une réaction d'addition de Michael a lieu en même temps. Celle-ci fait intervenir des acrylates qui servent alors d'accepteurs pour l'addition de Michael. Un réducteur est également ajouté pour défavoriser les réactions de couplages entre thiols.

En pratique, les réactions de clivage réalisées pour ce projet se déroulent comme suit. Le polymère dissous dans du THF est introduit dans un ballon. Par la suite, un excès de dithiothréitol (DTT) qui va servir à prévenir de la formation de disulfure, ainsi qu'un excès de butylamine (agent

d'aminolyse de l'agent de transfert) sont ajoutés successivement. Le mélange est alors dégazé *via* un flux de gaz inerte (azote) pendant 5 minutes. La solution est alors mise sous agitation pendant environ 24 heures. Au terme des 24 heures, un nouvel excès de butylamine ainsi qu'un excès de n-butyle acrylate (dont le rôle est de faire l'addition de Michael) est ajouté au mélange. Le mélange est une nouvelle fois dégazé *via* un flux de gaz inerte et mis sous agitation pendant 48 heures. Le polymère clivé est récupéré par précipitation dans un solvant adéquat. La masse molaire des différents polymères clivés obtenus est déterminée par GPC.

Des réactions de clivage ont été effectuées sur des échantillons d'HFBA et de PSF (synthétisés lors de la première étape). Les premières expériences de clivage n'ont pas été concluantes, le mode opératoire a été adapté à de nombreuses reprises.

Le mode opératoire décrit ci-dessus n'est pas le plus approprié. Il a été montré au cours des expériences que :

- Premièrement, la durée de réaction était un critère important. En effet, un temps de réaction trop court ne permettait pas à la réaction de clivage de se produire. Au contraire, un temps de réaction trop long permettait la reformation des chaînes par recombinaison n'entraînant aucun changement entre le produit initial et final.

Nos expériences et observations ont montré qu'en pratique il est plus adéquat de travailler de la manière suivante. Le mélange dégazé *via* un flux de gaz inerte (azote) pendant 5 minutes est mis sous agitation pendant environ 6 heures. Au terme des 6 heures, un nouvel excès de butylamine ainsi qu'un excès de n-butyle acrylate (dont le rôle est de faire l'addition de Michael) est ajouté au mélange. Le mélange est une nouvelle fois dégazé *via* un flux de gaz inerte et mis sous agitation pendant 24 heures. Le polymère clivé est récupéré par précipitation dans un solvant adéquat. La masse molaire des différents polymères clivés obtenus est déterminée par GPC.

- Deuxièmement, le choix de l'agent de prévention de la formation de disulfure a été changé. Le DTT initialement employé n'a pas montré de résultats concluants. Lorsque ce dernier a été remplacé par de la triphényl phosphine (Ph_3P), les réactions de clivages ont montré un taux de réussite plus élevé.

Le Tableau 6 représente les diverses réactions de clivage effectuées :

Homopolymères	Agent	Temps de réaction [h]	GPC – Avant clivage <i>Mn [g/mol]</i>	GPC - Après clivage <i>Mn [g/mol]</i>
HFBA 7450 g/mol 47% conversion	DTT	24 – 48	6600	850
HFBA 41 600 g/mol 62% conversion	DTT	24 – 48	7400	12 300
HFBA 33 600 g/mol 50% conversion	DTT	24 – 48	8600	5000
HFBA 15 750 g/mol 24% conversion	DTT	24 – 48	8600	10 400
HFBA 22 900 g/mol 34% conversion	DTT	24 – 48	6700	9200
HFBA 100 600 g/mol 84 % conversion	Ph ₃ P	6 – 24	5100	6400
HFBA 50 000 g/mol	Ph ₃ P	6 – 24	5500	7400
HFBA 72 600 g/mol 79% conversion	Ph ₃ P	6 – 24	4400	5800
PSF 31 600 g/mol 52% conversion	Ph ₃ P	6 – 48	33 100	32 000
PSF 27 500 g/mol 34% conversion	Ph ₃ P	6 – 48	29 250	28 280
PSF 23 700 g/mol 35% conversion	Ph₃P	6 – 24	21 300	12 700

Dans le cas des HFBA, un déplacement vers les plus basses masses molaires n'est pas observé en GPC (Figure 28) après réaction, ce qui signifie que le polymère n'a pas été clivé. Ceci est encore affirmé par les masses molaires calculées avant et après la réaction de clivage. Suite à divers problèmes rencontrés avec l'instrumentation, ces résultats ne peuvent pas être considérés comme fiables. Cependant, ces expériences ont permis d'affiner les conditions de réaction.

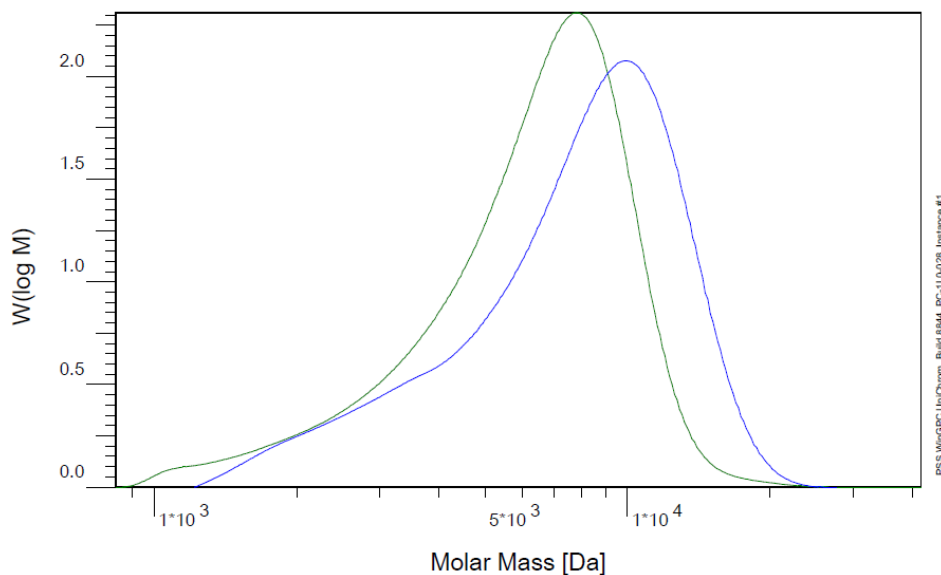


Figure 28 : Analyse GPC avant et après la réaction de clivage pour l'homo HFBA 60 000 g/mol; la courbe verte représente l'analyse GPC avant le clivage; la courbe bleue représente l'analyse après le clivage

Toutefois, la dernière réaction de clivage du Tableau 6 montre un résultat concluant. La différence de masse avant et après la réaction est divisée par un facteur proche de 2, ce qui pourrait signifier que le clivage a fonctionné et de plus que l'homopolymère était bien symétrique comme le montre l'analyse GPC suivante (Figure 29).

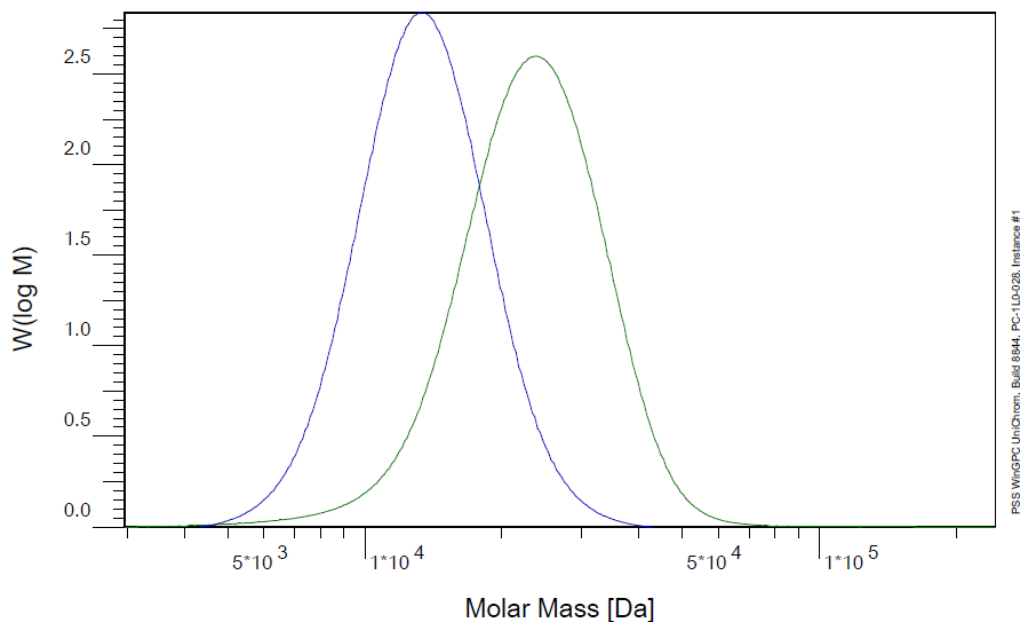


Figure 29 : Analyse GPC avant et après la réaction de clivage pour l'homo PSF 23 700 g/mol; la courbe verte représente l'analyse GPC avant le clivage; la courbe bleue représente l'analyse après le clivage

Dans certains cas, la masse molaire obtenue n'est pas la moitié de la masse de départ, comme cela aurait pu être attendu si les échantillons avaient grandi de manière symétrique de part et d'autre de l'agent de transfert. La M_n avant clivage est de 33kg/mol et 31kg/mol après clivage. Cela pourrait signifier dans le cas présent que le PSF n'a pas grandi de manière symétrique de part et d'autre du CTA. De plus, le pic avant la réaction de clivage est déjà asymétrique, trois composants sont visibles. Toutefois, après le clivage, le pic redevient symétrique pouvant être interprété par la perte d'un composant lors de la purification de la réaction.

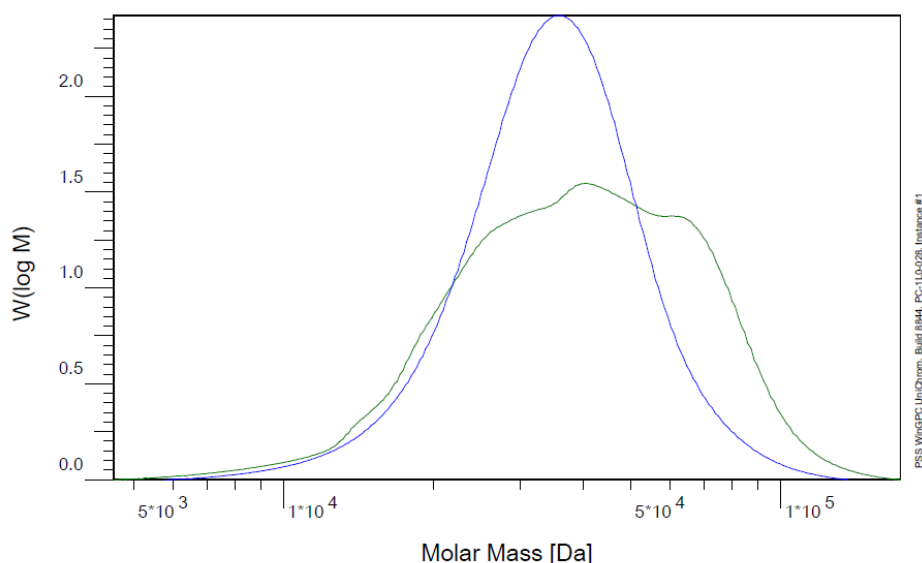


Figure 30 : Analyse GPC avant et après la réaction de clivage pour l'homo PSF 31 600 g/mol; la courbe verte représente l'analyse GPC avant le clivage; la courbe bleue représente l'analyse après le clivage

Cependant, le polymère avant la réaction de clivage possède une couleur légèrement jaunâtre (qui est liée à la présence du groupe trithiocarbonate de l'agent de transfert). Dans quelques cas, cette couleur disparaît une fois la réaction de clivage terminée (polymère blanchâtre). Cela pourrait signifier que le clivage a quand même fonctionné. Une autre hypothèse pourrait alors être celle qui suggère que le clivage a fonctionné mais que les espèces obtenues ont des rayons hydrodynamiques similaires (et donc des masses molaires obtenues en GPC identiques).

De manière générale, la synthèse des différents polymères par polymérisation RAFT a été assez laborieuse. Il a fallu trouver des conditions propices à la polymérisation des premiers blocs extérieurs à savoir le temps de réaction, le solvant et la température, tout en prenant en compte les périodes d'inhibition relatives à cette étape. Par après, le réamorçage des macro-CTA ne se

produisait pas dans tous les cas et une large dispersité en masse a été observée. Il faut toutefois retenir que de nombreux tests (conditions différentes, investigation de la polymérisation des homopolymères et réaction de clivage) ont été réalisés afin de faciliter l'obtention des polymères triblocs mais également pour diminuer cette dispersité qui représente toujours un défi de taille.

Les conditions optimales pour la formation de triblocs ABA est dans le cas du PSF, une réaction sans solvant « bulk » à 70°C avec l'amorceur purifié par recristallisation (cfr. Tableau 3). Dans le cas du HFBA, les conditions optimales de réaction semblent être l'utilisation de trifluoroéthanol à 75°C avec l'amorceur purifié par recristallisation (cfr. Tableau 4). Néanmoins, des tests supplémentaires sont requis pour confirmer que les conditions décrites ci-dessus sont les plus appropriées.

III. Conclusion

Ce projet de recherche a permis la synthèse par polymérisation RAFT de copolymères triblocs, et ce à l'aide d'un agent de transfert symétrique. Des obstacles ont été rencontrés au cours des différentes étapes de polymérisation. Plusieurs paramètres ont ainsi été testés afin d'améliorer les caractéristiques de ces copolymères (optimisation des temps et des conditions de réaction, reproductibilité des réactions, *etc.*) et nous avons également tenté d'influencer certaines propriétés des copolymères finaux notamment la masse molaire et la dispersité. Nous avons déterminé des conditions qui semblent favorables pour les réactions de polymérisation menant à la formation des copolymères triblocs. D'un autre côté, les réactions de clivage se sont avérées difficiles mais plusieurs pistes d'améliorations dans le mode opératoire ont déjà été mises en place à savoir les réactifs utilisés et le temps de réaction.

Le but initial du projet DoDyNet (dans lequel s'inscrit ce mémoire) étant de développer des matériaux basés sur des doubles réseaux dynamiques, d'autres chemins restent encore à parcourir avant de mener à terme ce projet de recherche. Les étapes d'incorporation de ligands le long du bloc central du copolymère tribloc ainsi que la synthèse du second réseau et l'élaboration du système double réseau final sont autant de points cruciaux nécessitant un travail de recherche approfondi. Les premiers résultats obtenus avec le simple réseau sont cependant prometteurs mais pas suffisants à l'heure actuelle. L'incorporation de nouveaux éléments au système (notamment les interactions métal-ligands qui devraient fortement renforcer les propriétés des gels) offre également des perspectives allant dans ce sens.

Les polymères doubles réseaux doivent encore faire l'objet de nombreuses recherches avant de pouvoir trouver leur place dans des applications concrètes et à plus large échelle. Mais, de par les nombreuses possibilités existantes pour modifier les structures et les compositions de ces doubles réseaux, ils représentent un très grand intérêt pour le futur.

A l'avenir, plusieurs méthodes d'analyses brièvement expliquées ci-dessous nous permettraient d'obtenir des informations supplémentaires aux composés synthétisés précédemment.

La rhéologie est une méthode d'analyse permettant d'étudier les déformations et l'écoulement de la matière sous l'effet d'une contrainte appliquée. Cette technique étudie les rapports entre toute une série de paramètres, que ce soit l'élasticité, la viscosité ou bien encore la plasticité d'un échantillon. La rhéologie consiste à déformer un matériau entre deux plaques (déformation assurée par la rotation de ces deux plaques) selon une contrainte appliquée à une fréquence sinusoïdale et d'étudier la déformation qui en résulte (l'inverse est également possible). Cette méthode sera une aide capitale pour déterminer les propriétés mécaniques des copolymères triblocs ABA synthétisés ainsi que leur capacité à former un réseau solide (sans solvant).

La calorimétrie différentielle à balayage (DSC) est une technique d'analyse thermique utilisée pour caractériser un échantillon selon la quantité de chaleur absorbée ou dégagée lorsqu'il est chauffé à vitesse constante. Cette technique sert principalement à étudier les transitions thermiques ou de phase d'un matériau. Dans le cadre de ce travail de recherche, la transition de phase qui nous intéresse est la transition vitreuse des polymères. Dans le cas d'un copolymère à bloc, il est possible d'observer les températures de transition vitreuse de chacun des polymères le constituant, à condition qu'il y ait une séparation de phase entre les blocs. Dans le cas contraire, une seule température de transition vitreuse serait observée. Cette technique d'analyse permettrait de déterminer si les copolymères synthétisés présentent bel et bien une séparation de phase.

Une autre méthode d'analyse utilisée pour caractériser les polymères est la spectrométrie de masse. Il s'agit d'une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur ratio masse/charge et de caractériser leur structure chimique. La spectrométrie de masse peut être utilisée sur les polymères pour déterminer leur masse molaire ou encore d'identifier certains éléments notamment les fins de chaînes. Pour ce travail de recherche, cette méthode aurait été utile pour déterminer la masse molaire des différents polymères mais également de confirmer la présence du groupe terminal de l'agent RAFT sur les macromolécules constituant les polymères. Néanmoins, ce dernier élément a déjà pu être déterminé par les analyses RMN ^1H .

Une analyse plus en profondeur des polymères obtenus tout comme une augmentation du nombre d'expériences sont encore nécessaires afin de s'assurer des performances des composés fluorés dans la formation d'un réseau solide (sans solvant).

IV. Références bibliographiques

1. DoDyNet Project
2. J. Gong, Y. Katsuyama, T. Kurokawa, Y. Osada, Double-Network Hydrogels with Extremely High Mechanical Strength, *Advanced Materials*, **2003**, 15 (14), 1155-1158.
3. R.F.T. Stepto, 10 - Fundamentals of the Formation, Structure and Properties of Polymer Networks, Editor(s): G. Allen, J.C. Bevington, *Comprehensive Polymer Science and Supplements*, Pergamon, **1989**, 199-226.
4. S. Ye Yun, J. Rick, J. Hwang Bing, Water Soluble Polymers as Proton Exchange Membranes for Fuel Cells, *Polymers*, **2012**, 4, 913-963.
5. Les plastiques : histoire et synthèse, <http://www.curieuxdesavoir.com/112-les-plastiques-histoire-et-s.html>, consulté le 22/07/2020.
6. Wikipedia Commons, Vulcanisation skeletal, https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Vulcanisation_skeletal.svg, consulté le 22/07/2020.
7. Bakélite, <https://www.universalis.fr/encyclopedie/bakelite/>, consulté le 01/08/2020.
8. Bakelite: Structure and Uses, <https://byjus.com/chemistry/bakelite-structure-properties-application/>, consulté le 01/08/2020.
9. BakeliteGroup62, Structure, <https://bakelitegroup62.wordpress.com/2016/09/25/structure/>, consulté le 01/08/2020.
10. A.K. Nayak, B. Das, 1 - Introduction to polymeric gels, Editor(s): Kunal Pal, Indranil Banerjee, *In Woodhead Publishing Series in Biomaterials, Polymeric Gels*, Woodhead Publishing, **2018**, 3-27.
11. P.A. Hassan, Gunjan Verma, R. Ganguly, 1 - Soft Materials - Properties and Applications, Editor(s): S. Banerjee, A.K. Tyagi, *Functional Materials*, Elsevier, **2012**, 1-59.
12. IUPAC Gold Book, Gel aging, <https://goldbook.iupac.org/html/G/GT07620.html>, consulté le 02/08/2020.
13. A. Vintiloiu, J. Leroux, Organogels and their use in drug delivery — A review, *Journal of Controlled Release*, **2008**, 125 (3), 179-192.
14. A. D. Augst, H. J. Kong and D. J. Mooney, Alginate hydrogels as biomaterials, *Macromol. Biosci.*, **2006**, 6, 623–633.

15. S. Raghavan, J. Douglas, The conundrum of gel formation by molecular nanofibers, wormlike micelles, and filamentous proteins: Gelation without cross-links?, *Soft Matter*, **2012**, 8, 8539-8546.
16. F. Horkay, J.F. Douglas, Polymer Gels: Basics, Challenges and Perspectives, Gels and Other Soft Amorphous Solids, *ACS Symposium Series*, **2018**, Chapter 1, 1-13.
17. La Chimie des polymères, Support de cours,
http://campus.cerimes.fr/odontologie/enseignement/chap3/site/html/cours.pdf?fbclid=IwAR0mVBVhgVm1nPlvKfB924YStuDUrRMsxpvDALbg_IzJCyYqDjN8b4-30XQ, consulté le 03/08/2020.
18. G. Moad, E. Rizzardo, H. Thang San, Living Radical Polymerization by the RAFT Process – A Third Update, *Aust. J. Chem.*, **2012**, 65, 985-1076.
19. La polymérisation : Les méthodes de polymérisation et applications, <https://www.futura-sciences.com/sciences/dossiers/physique-vulgarisation-polymeres-synthetiques-709/page/5/>, consulté le 03/08/2020.
20. Mécanisme polymérisation radicalaire libre, https://studopedia.net/1_14272_Explain-the-general-stable-free-radical-polymerization-mechanism.html, consulté le 03/08/2020.
21. Polymérisation RAFT, <https://en.chem-station.com/reactions-2/2016/05/raft-polymerization.html>, consulté le 03/08/2020.
22. H. Feng, X. Lu, W. Wang, N. Kang, J. Mays, Block Copolymers: Synthesis, Self-Assembly, and Applications, *Polymers*, **2017**, 9 (12), 494.
23. Représentation des types de copolymères,
https://www.researchgate.net/figure/Representation-of-the-homopolymer-and-varieties-of-copolymers_fig3_282670206, consulté le 05/08/2020.
24. Copolymères à blocs,
https://www.cmu.edu/matv/materials/Synthesis_of_well_defined_macromolecules/block-copolymers.html, consulté le 05/08/2020.
25. W. Wang, W. Lu, N. Kang, J. Mays and K. Hong, Thermoplastic Elastomers Based on Block, Graft, and Star Copolymers, *Elastomers*, IntechOpen, **2017**, 97-120.
26. L. Voorhaar, M. M. Diaz, F. Leroux, S. Rogers, A. M. Abakumov, G. Van Tendeloo, G. Van Assche, B. Van Mele, R. Hoogenboom, Supramolecular thermoplastics and thermoplastic elastomer materials with self-healing ability based on oligomeric charged triblock copolymers, *NPG Asia Materials*, **2017**, 9 (5), e385-e385.

27. C. Chassenieux, T. Nicolai, L. Benyahia, Rheology of associative polymer solutions, *Curr. Opin. Colloid. Interface Sci.*, **2011**, 16, 18-26.
28. Y. Chen, K.R. Shull, High-Toughness Polycation Cross-Linked Triblock Copolymer Hydrogels, *Macromolecules*, **2017**, 50, 3637–3646.
29. Wenqiang Yao, Yongjun Li**, Xiaoyu Huang, Fluorinated poly(meth)acrylate: Synthesis and properties, *Polymer*, **2014**, 55, 6197-6211.
30. Bishnu P. Koiry, M. Moukwab, Nikhil K. Singha, Reversible addition–fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization of 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl acrylate (HFBA), *Journal of Fluorine Chemistry*, **2013**, 153, 137-142.
31. Bishnu P. Koiry, M. Moukwab, Nikhil K. Singha, Copolymerization of 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutyl acrylate with butyl acrylate via RAFT polymerization, *Journal of Fluorine Chemistry*, **2014**, 165, 109-115.
32. Q. Chen, H. Chen, L. Zhu, J. Zheng, Engineering of Tough Double Network Hydrogels, *Macromolecular Chemistry and Physics*, **2016**, 217 (9), 1022-1036.
33. J. Gong, Why are double network hydrogels so tough?, *Soft Matter*, **2010**, 6 (12), 2583-2590.
34. Q. Chen, H. Chen, L. Zhu, J. Zheng, Fundamentals of double network hydrogels, *J. Mater. Chem. B*, **2015**, 3, 3654-3676.
35. Engineers Edge, Yield Strength – Strength (Mechanics) of Materials, https://www.engineersedge.com/material_science/yield_strength.htm, consulté le 15/08/2020.
36. Double réseau, <https://www.global.hokudai.ac.jp/wp-content/uploads/2018/11/c-13.jpg>, consulté le 08/05/2020.
37. M. Haque, T. Kurokawa, J. Gong, Super tough double network hydrogels and their application as biomaterials, *Polymer*, **2012**, 53 (9), 1805-1822.
38. Y. Deng, M. Huang, D. Sun, Y. Hou, Y. Li, T. Dong, X. Wang, L. Zhang, W. Yang, Dual Physically Cross-Linked # Carrageenan-Based Double NetworkHydrogels with Superior Self-Healing Performance for Biomedical Application, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2018**.
39. J. Li, W. R. K. Illeperuma, Z. Suo and J. J. Vlassak, Hybrid Hydrogels with Extremely High Stiffness and Toughness, *ACSMacro Lett.*, **2014**,3, 520–523.

40. Y. Zhu, W.T. Ford, Dual-responsive copolymer poly(2,2,3,4,4,4-hexafluorobutyl methacrylate)-block-poly[2-(dimethylamino)ethyl methacrylate] synthesized *via* photo ATRP for surface with tunable wettability, *Macromolecules*, **2008**, 41, 6089–6093.
41. J. Zhou, L. Zhang, J. Ma, Fluorinated polyacrylate emulsifier-free emulsion mediated by poly(acrylic acid)-b-poly(hexafluorobutyl acrylate) trithiocarbonate *via ab initio* RAFT emulsion polymerization, *Chem. Eng. J.*, **2013**, 223, 8–17.

Informations complémentaires

Mode opératoire :

Synthèse de l'homopolymère : 1-(Trifluorométhyl) -3-vinylbenzène (PSF)

Dans un Schlenk muni d'un barreau magnétique, approximativement 30 mg d'agent de transfert (BDMAT) (1 équivalent), 2 mg d'AIBN (0,125 équivalent), 5 mL de PSF (350 équivalents) sont introduits. Le Schlenk est alors désoxygéné par alternance de cycles gel-dégel et placé sous atmosphère inerte d'azote. Le mélange est alors placé dans un bain d'huile thermostatisé à 90°C.

La polymérisation est suivie par analyse RMN ^1H à différents temps de réaction dans du chloroforme deutéré. Le taux de conversion est calculé à partir du spectre et la réaction est stoppée lorsque ce taux tourne autour de 50% de conversion. Pour ce faire, le Schlenk est plongé dans de l'azote liquide et ouvert ensuite à l'atmosphère afin de neutraliser les radicaux par la présence d'oxygène.

Le polymère est alors purifié à deux reprises par précipitation successive dans un mélange méthanol/eau (80/20, v/v) à froid. L'homopolymère est alors séché et récupéré par évaporation à 40°C sous vide (évaporateur rotatif).

Le produit obtenu est analysé par RMN ^1H et par GPC pour déterminer l'indice de dispersité, la masse molaire moyenne en poids et en nombre ainsi que le degré de polymérisation et le taux de conversion.

Synthèse de l'homopolymère : Heptafluorobutylacrylate (HFBA)

Dans un Schlenk muni d'un barreau magnétique, approximativement 20 mg d'agent de transfert (DBTTC) (1 équivalent), 1,3 mg d'AIBN (0,15 équivalent), 20% en volume de tétrahydrofurane sec (THF) et 4 mL d'HFBA (360 équivalents) sont introduits. Le Schlenk est alors désoxygéné par alternance de cycles gel-dégel et placé sous atmosphère inerte d'azote. Le mélange est alors placé dans un bain d'huile thermostatisé à 70°C.

La polymérisation est suivie par analyse RMN ^1H à différents temps de réaction dans de l'acétone deutéré. Le taux de conversion est calculé à partir du spectre et la réaction est stoppée

lorsque celui-ci tourne autour de 50% de conversion. Pour ce faire, le Schlenk est plongé dans de l'azote liquide et ouvert ensuite à l'atmosphère.

Le polymère est alors purifié à deux reprises par précipitation successive dans de l'hexane à froid. L'homopolymère est alors séché et récupéré par évaporation à 40°C sous vide (évaporateur rotatif).

Le produit obtenu est analysé par RMN ^1H et par GPC pour déterminer l'indice de dispersité, masse molaire moyenne en poids et en nombre ainsi que le degré de polymérisation et le taux de conversion.

Paramètres variés :

- Choix du solvant : DMF ou **THF**
- Quantité d'initiateur : 1 éq ; **1,5 éq**
- Choix de l'agent de transfert : BDMAT ou **dibenzyl trithiocarbonate**
- Mélange de purification : méthanol/eau (50/50 ; 80/20 ; v/v) ou **hexane**

Une étude cinétique a été réalisée, cependant, cette dernière a montrée qu'elle n'était pas applicable à toutes les réactions. La période d'inhibition de l'acrylate s'avère être relativement aléatoire et s'étend entre 1 heure et une nuit complète.

Synthèse de copolymère à bloc ABA

Dans un Schlenk muni d'un barreau magnétique, approximativement 400 mg du produit obtenu lors de la synthèse de l'homopolymère (PSF ou HFBA), 3,5 mL de n-butylacrylate (n-BA) passé au préalable au travers d'une colonne d'alumine pour éliminer les inhibiteurs, 1 mg d'AIBN (et 1 mL de TFE pour les homo HFBA) sont introduits. Le Schlenk est alors désoxygéné par alternance de cycles gel-dégel et placé sous atmosphère inerte d'azote. Le mélange est alors placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C.

La polymérisation est suivie par analyse RMN ^1H à différents temps de réaction dans de l'acétone deutéré. Le taux de conversion est calculé à partir du spectre et la réaction est stoppée lorsque celui-ci tourne autour de 30% de conversion. Pour ce faire, le Schlenk est plongé dans de l'azote liquide et ouvert ensuite à l'atmosphère.

Le polymère est alors purifié à deux reprises par précipitation successive dans de l'hexane (HFBA) ou dans un mélange méthanol/eau (80/20 v/v) (PSF). L'homopolymère est alors séché et récupéré par évaporation à 40°C sous vide (évaporateur rotatif).

Le produit obtenu est analysé par RMN ^1H et par GPC pour déterminer l'indice de dispersité, masse molaire moyenne en poids et en nombre ainsi que le degré de polymérisation et taux de conversion.

Paramètres variés :

- Quantité d'initiateur : 1 éq ; 1,15 éq ; 1,5 éq ; **3 éq**
- Mélange de purification : méthanol/eau (50/50 ; **80/20**) ou hexane
- Température du bain thermostatisé : **70°C** ou 90°C
- Solvant (HFBA) : THF ou **TFE**

Clivage des polymères par aminolyse du groupe trithiocarbonate

Sous atmosphère inerte, est introduit dans un ballon, le polymère est alors dissous avec suffisamment de tétrahydrofurane. Un large excès d'acrylate de butyle ainsi qu'une pointe de spatule de ditriothréitol est ajoutée au mélange. Le mélange réactionnel est alors agité dix minutes et s'ensuit l'addition de butylamine (10 équivalents) afin de réduire l'agent de transfert. Le mélange est alors agité durant 16h. Il s'ensuit une nouvelle addition de butylamine (10 équivalents). Après 48 heures, le polymère clivé est récupéré par précipitation dans un solvant. Pour le clivage des échantillons de HFBA, les polymères clivés sont précipités dans de l'hexane. La masse molaire des différents polymères clivés obtenus est déterminée par GPC.

50 mg de polymère (1 équivalent) est dissous dans du THF et introduit dans un ballon. Par la suite, un excès de triphényl phosphine (10 équivalents) ainsi qu'un excès de butylamine (10 équivalents) sont ajoutés successivement. Le mélange est alors dégazé *via* un flux de gaz inerte (azote) pendant 5 minutes. La solution est alors mise sous agitation pendant environ 6 heures. Au terme des 6 heures, un nouvel excès de butylamine (10 équivalents) ainsi qu'un excès de n-butyle acrylate (10 équivalents) est ajouté au mélange. Le mélange est une nouvelle fois dégazé *via* un flux de gaz inerte pendant 5 minutes et mis sous agitation pendant 24 heures. Le polymère clivé

est récupéré par précipitation dans un solvant adéquat. La masse molaire des différents polymères clivés obtenus est déterminée par GPC.

Appareils utilisés :

- RMN

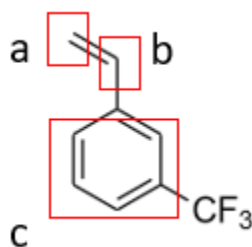
Les spectres RMN ^1H présentés dans ce travail ont été enregistrés sur des spectromètres Bruker 300 ou 500 MHz et ce à 25 °C. Les déplacements chimiques sont donnés en ppm et la référence utilisée est le tétraméthylsilane (TMS).

- GPC

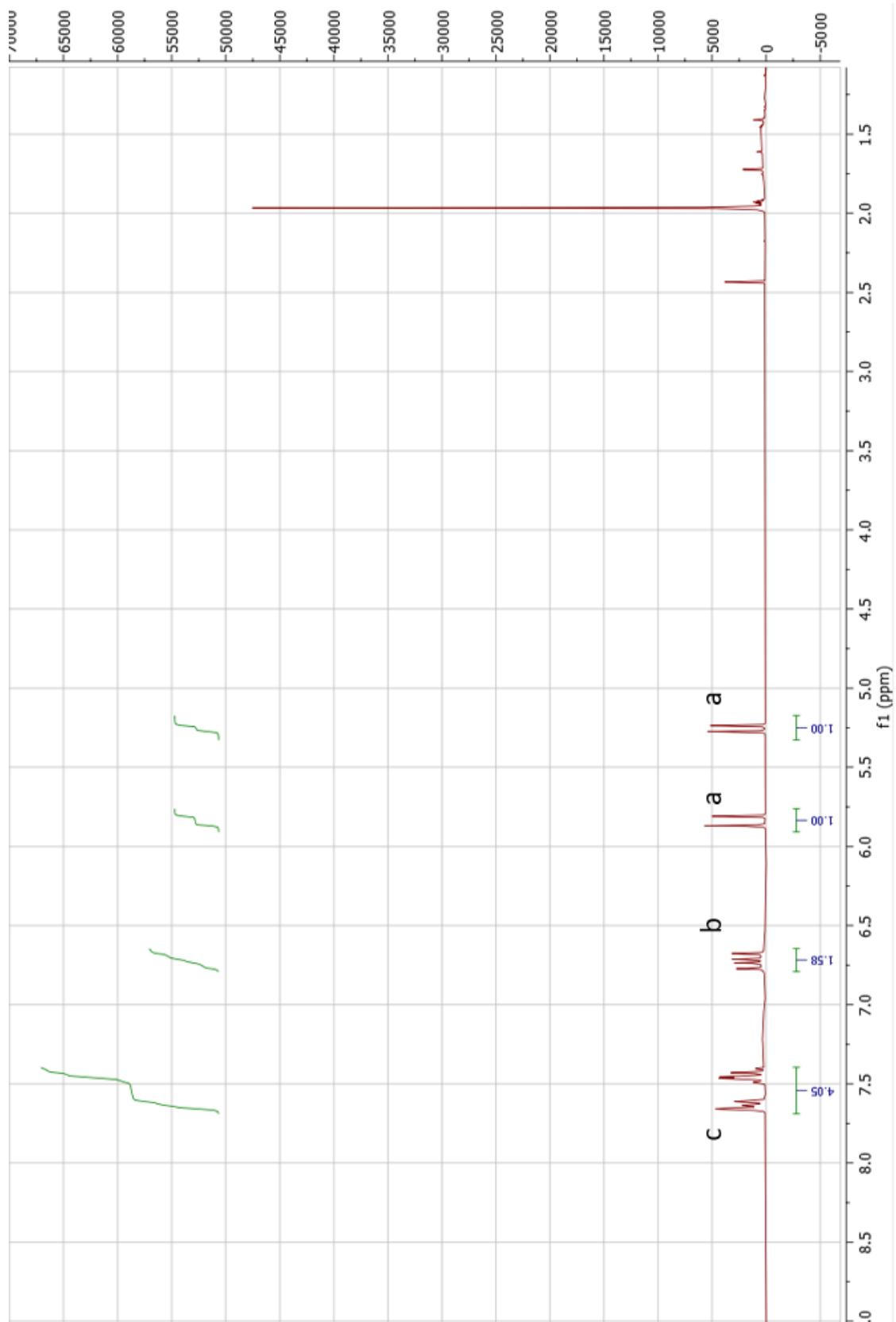
Les analyses de chromatographie d'exclusion stérique (SEC ou GPC) ont été réalisées à l'aide d'un système Agilent composé de deux colonnes PSS Gram (100 et 1000 Å) connectées à un réfractomètre différentiel Agilent. L'éluant utilisé est le N,N-diméthylformamide avec une concentration en sel NH_4PF_6 de 2,5mM ou par tétrahydrofurane pour les composés insolubles dans le DMF. Les analyses ont été effectuées à 35°C avec un débit d'éluant de $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Des standards de polystyrène (pour les échantillons d'homo PSF, homo PHFBA ainsi que pour les copolymères triblocs ABA) ont été utilisés pour la calibration. Le détecteur associé s'appuie sur l'indice de réfraction.

Spectres RMN :

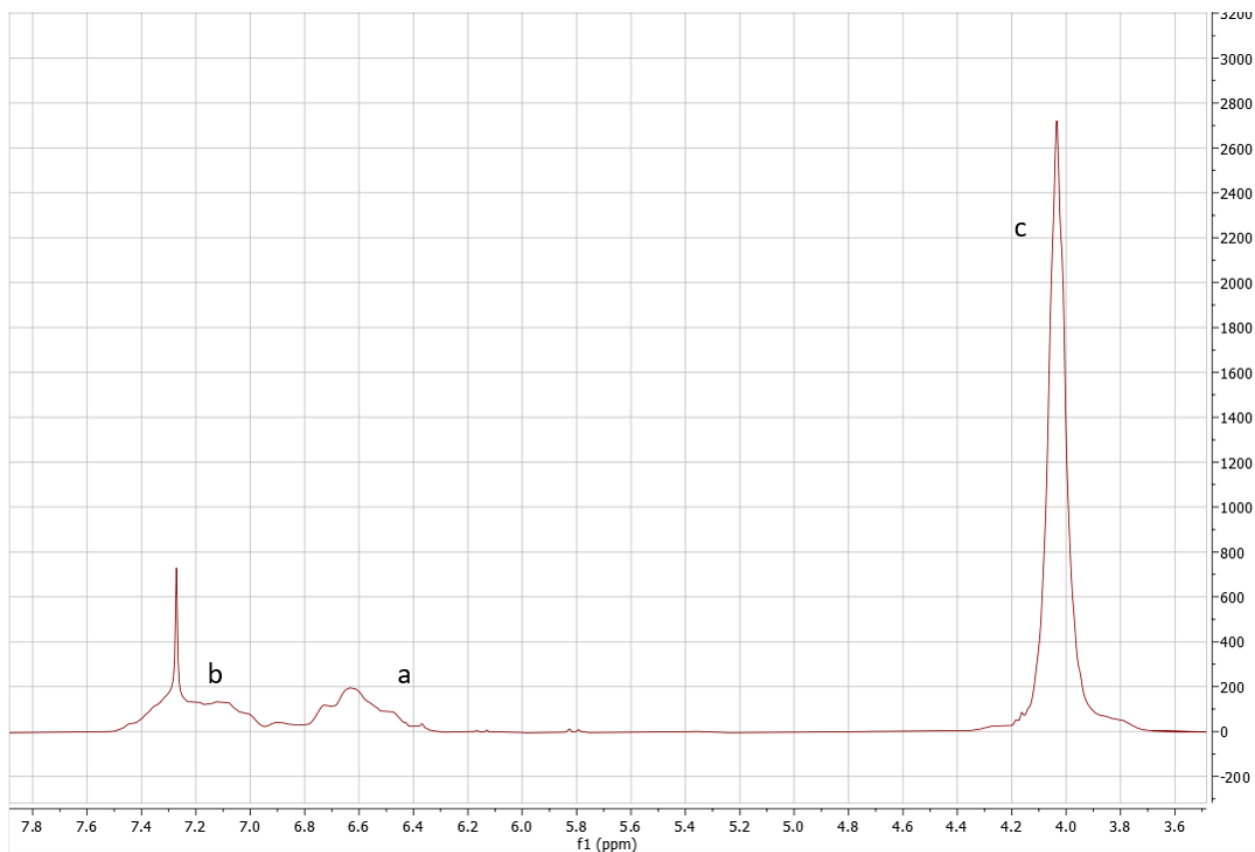
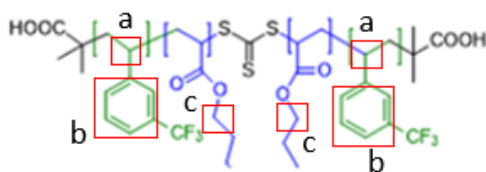
1-(Trifluorométhyl) -3-vinylbenzène



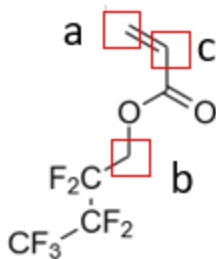
^1H NMR (300 MHz, Acetone) δ 7.67 – 7.40 (m, 4H), 6.72 (dd, J = 17.7, 11.0 Hz, 1H), 5.84 (dd, J = 17.7, 0.7 Hz, 1H), 5.26 (dd, J = 11.0, 0.7 Hz, 1H).



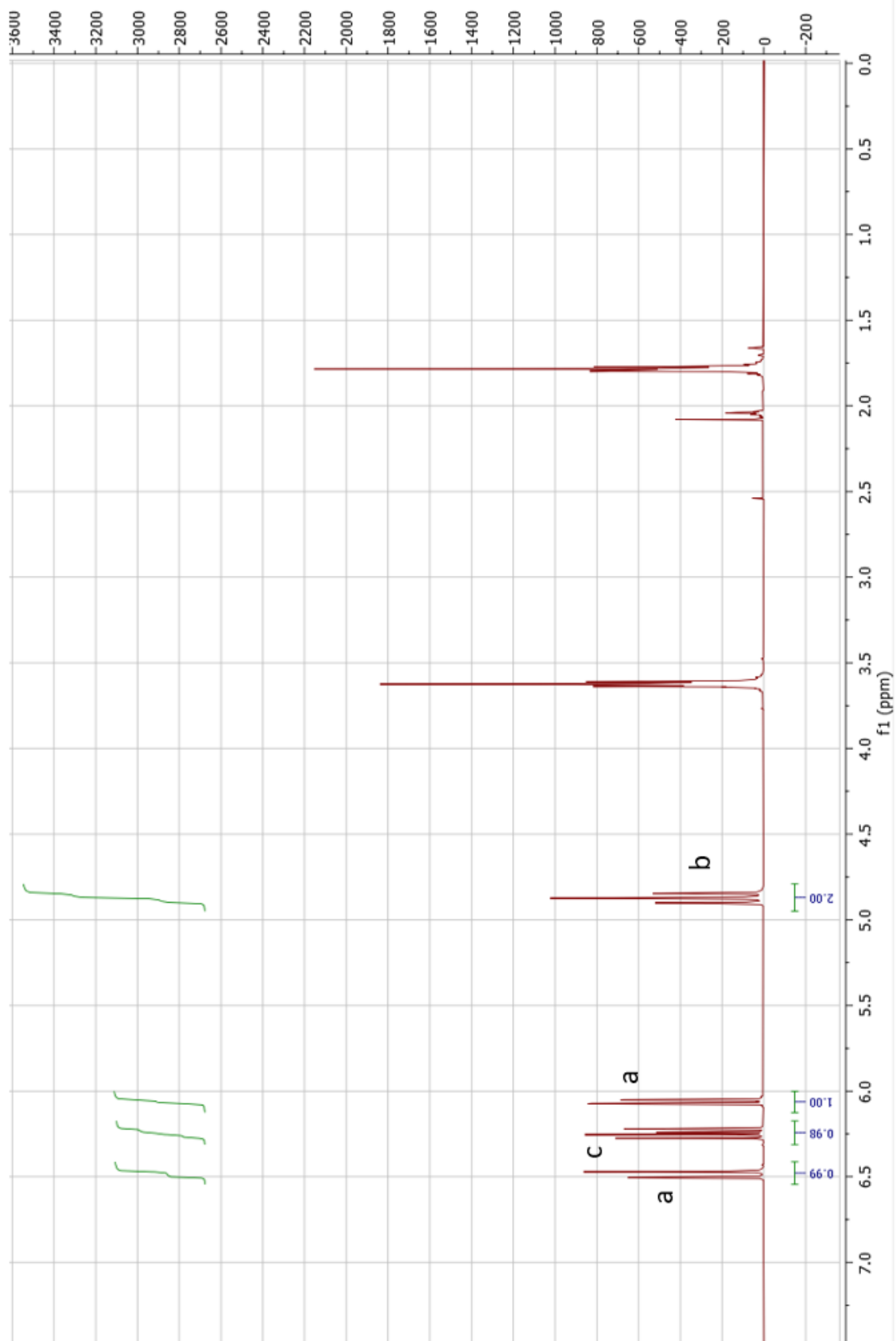
Copolymère tribloc ABA à base de 1-(Trifluorométhyl) -3-vinylbenzène : (PSF-nBA-PSF)



1H, 1H-Heptafluorobutyl acrylate (HFBA)



^1H NMR (500 MHz, Acetone) δ 6.49 (dd, $J = 17.3, 1.3$ Hz, 1H), 6.25 (dd, $J = 17.3, 10.5$ Hz, 1H), 6.06 (dd, $J = 10.5, 1.3$ Hz, 1H), 4.87 (t, $J = 1.4$ Hz, 2H).



**Copolymère tribloc ABA à base de 1H, 1H-Heptafluorobutyl acrylate (HFBA) :
(HFBA-*n*BA-HFBA)**

