

## Liste des abréviations

3,3,5,5-tétraméthyl- $\epsilon$ -CL	3,3,5,5-tétraméthyl- $\epsilon$ -caprolactone
4- <i>n</i> -pentyl- $\epsilon$ -CL	4- <i>n</i> -pentyl- $\epsilon$ -caprolactone
4-Ph- $\epsilon$ -CL	4-phenyl- $\epsilon$ -caprolactone
4- <i>tert</i> -pentyl- $\epsilon$ -CL	4- <i>tert</i> -pentyl- $\epsilon$ -caprolactone
ACE	<i>Active Chain End</i> , Activation des bouts de chaînes
AFM	<i>Atomic Force Microscope</i> , Microscope à force atomique
Al(O <sup><i>i</i></sup> Pr) <sub>3</sub>	Tris-isopropylate d'aluminium
AM	<i>Activated Monomer</i> , Activation du monomère
AMS	Acide Méthane Sulfonique
ATG	Analyse Thermogravimétrique
ATRP	<i>Atom Transfer Radical Polymerization</i> , Polymérisation radicalaire par transfert d'atomes
BEMP	2- <i>tert</i> -butylimino-2-diéthylperhydro-1,3,2-diazaphosphorine
CES	Chromatographie d'Exclusion Stérique
<i>D</i>	Dispersité des masses molaires (CES)
DBU	1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène
DCM	Dichlorométhane
$\delta$ -DL	$\delta$ -décalactone
$\delta$ -VL	$\delta$ -valérolactone
DFT	<i>Density Functionnal Theory</i> , Théorie de la fonctionnelle dynamique
<i>D,L</i> -LA	<i>D,L</i> -lactide
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DP	Degré de polymérisation

DPP	Diphényl phosphate
DPPTf	<i>N</i> -triflyl-diphénylphosphoramide
DRX	Diffraction des Rayons X
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> , Calorimétrie différentielle à balayage
DXO	1,5-dioxepane-2-one
ESFR	<i>European Synchrotron Radiation Facility</i>
$\epsilon$ -CL	$\epsilon$ -caprolactone
$\epsilon$ -DL	$\epsilon$ -décalactone
EUV	<i>Extreme Ultraviolet</i> , ultraviolet extrême
GC/MS	<i>Gaz Chromatography coupled with Mass Spectrometry</i> , Chromatographie en phase gazeuse couplée à un spectromètre de masse
HOTf	Acide triflique
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i> , Chromatographie en phase liquide à haute performance
IDPA	Acide imidodiphosphorique
$\chi_{A-B}$	Paramètre d'interaction de Flory-Huggins
$\chi_c$	Taux de cristallinité
Krasol	Krasol LBH-P3000 <sup>®</sup> , Cray Valley
Krasol H	Krasol HLBH-P3000 <sup>®</sup> , Cray Valley
$L_0$	Espacement de domaine
<i>L</i> -LA	<i>L</i> -lactide
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MeOH	Méthanol
MET	Microscopie Electronique à Transmission
MH	Maltoheptaose

ML2	<i>Maskless Lithography</i> , Lithographie sans masque
MTBD	7-methyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène
N	Degré de polymérisation total
NHC	Carbène <i>N</i> -Hétérocyclique
NHO	Oléfine <i>N</i> -Hétérocyclique
NMP	<i>Nitroxide Mediated radical Polymerization</i> , Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
P1- <i>t</i> -Bu	<i>Tert</i> -butylimino-tris(diméthylamino)phosphorane
P(4- <i>n</i> -pentyl- $\epsilon$ -CL)	Poly(4- <i>n</i> -pentyl- $\epsilon$ -caprolactone)
P(4-Ph- $\epsilon$ -CL)	Poly(4-phenyl- $\epsilon$ -caprolactone)
PB	Polybutadiène
PBL/PHB	Poly( $\beta$ -butyrolactone)
PCHE	Poly(cyclohexyl éthylène)
PCL	Poly( $\epsilon$ -caprolactone)
"PCL <sub>am.</sub> "	Copolyester amorphe composé majoritairement en $\epsilon$ -caprolactone
Pd/C	Palladium sur charbon
P( $\delta$ DL)	Poly( $\delta$ -décalactone)
PDL	$\omega$ -pentadécalactone
P( <i>D,L</i> )LA	Poly( <i>D,L</i> -lactide)
PDMS	Poly(diméthylsiloxane)
PDMSB	Poly(1,1-diméthyl silacyclobutane)
PE	Poly(éthylène)
PEG/PEO	Poly(éthylène glycol)
PEP	Poly(éthylène- <i>co</i> -propylène)
P( $\epsilon$ DL)	Poly( $\epsilon$ -décalactone)

PETS	Trichloro(phényléthyl)silane
PGMEA	Acétate de l'éther monométhyle du propylène glycol
PHIC	Poly( <i>n</i> -hexyl isocyanate)
PI	Poly(isoprène)
PLLA	Poly( <i>L</i> -lactide)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
P(MTC-Me)	Poly(méthyl 5-méthyl-2-oxo-1,3-dioxane-5-carboxylique acide)
PPO	Poly(oxyde de propylène)
PTMC	Poly(triméthylène carbonate)
PTMSS	Poly(triméthylsilyl styène)
PS	Poly(styrène)
PSOH	Poly(styrène) terminé par une fonction alcool primaire
RAFT	<i>Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer</i> , Polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
RIE	<i>Reactive Ion Etching</i> , gravure ionique réactive
RMN	Résonance Magnétique Nucléaire
ROH	Alcool
ROP	<i>Ring Opening Polymerization</i> , Polymérisation par ouverture de cycle
SANS	<i>Small-Angle Neutron Scattering</i> , Diffusion des neutrons aux petits angles
SAXS	<i>Small-Angle X-Ray Scattering</i> , Diffusion des rayons X aux petits angles
SCFT	<i>Self-Consistent Field Theory</i> , Théorie conforme des champs
<i>sec</i> -BuLi	Sec-butyllithium
SFIL	<i>Step-and-Flash Imprint Lithography</i>
Sn(Oct) <sub>2</sub>	Octanoate d'étain



TBD	1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène
T <sub>c</sub>	Température de cristallisation
T <sub>d</sub>	Température de dégradation
T <sub>f</sub>	Température de fusion
T <sub>g</sub>	Température de transition vitreuse
THF	Tétrahydrofurane
TMC	Triméthylène carbonate
T <sub>ODT</sub>	Température de transition ordre-désordre
TU	Thiourée
WAXS	<i>Wide-Angle X-Ray Scattering</i> , Diffraction des rayons X aux grands angles



## Sommaire

<b>Introduction générale.....</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre I : Etude bibliographique.....</b>	<b>21</b>
<b>I.A. Contexte général.....</b>	<b>23</b>
<b>I.B. Lithographie optique .....</b>	<b>25</b>
<b>I.C. Lithographie à haute résolution suivant l'approche "top-down" .....</b>	<b>28</b>
I.C.1. Lithographie dans l'extrême ultraviolet (EUV) .....	28
I.C.2. Lithographie à faisceaux d'électrons.....	29
I.C.3. Nanoimpression.....	30
I.C.4. Bilan des approches "top-down" de nanolithographie.....	31
<b>I.D. Auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs.....</b>	<b>32</b>
I.D.1. Copolymères à blocs .....	32
I.D.2. Nanostructuration de copolymères à blocs .....	33
I.D.3. Préparation de films nanostructurés à partir de copolymère à blocs .....	39
I.D.4. Contrôle de l'alignement des copolymères à blocs à grande échelle .....	43
<b>I.E. Propriétés du PS-<i>b</i>-PMMA .....</b>	<b>49</b>
<b>I.F. Exemples de copolymères à blocs présentant un bloc biodégradables étudiés pour la nanostructuration.....</b>	<b>51</b>
<b>I.G. Conclusion .....</b>	<b>56</b>
<b>Chapitre II : Synthèse de copolymères à blocs possédant au moins un bloc polyester et étude de leurs propriétés de nanostructuration.....</b>	<b>57</b>
<b>II.A. Systèmes catalytiques permettant la ROP de monomères cycliques .....</b>	<b>59</b>
II.A.1. Catalyseurs métallo-organique.....	59
II.A.2. Catalyseur enzymatique.....	61
II.A.3. Catalyseurs organiques .....	62
II.A.4. Tendance générale et choix du système catalytique.....	67
<b>II.B. Copolymère à blocs PCL-<i>b</i>-PTMC-<i>b</i>-PCL.....</b>	<b>69</b>
II.B.1. Intérêts copolymères à blocs PCL- <i>b</i> -PTMC .....	69
II.B.2. Etat de l'art des voies de synthèse pour la préparation de copolymères PCL- <i>co</i> -PTMC.....	69
II.B.3. Mécanismes de propagation du TMC .....	70
II.B.4. Préparation de copolymères à blocs .....	72
II.B.5. Synthèse et caractérisation de copolymères PCL- <i>b</i> -PTMC- <i>b</i> -PCL.....	77
II.B.6. Evaluation de la nanostructuration de copolymère PCL- <i>b</i> -PTMC- <i>b</i> -PCL.....	79
II.B.7. Conclusion .....	80
<b>II.C. Copolymères à blocs PCL-<i>b</i>-Krasol (H)-<i>b</i>-PCL et PBL-<i>b</i>-Krasol (H)-<i>b</i>-PBL .....</b>	<b>81</b>
II.C.1. Intérêts des copolymères à blocs PCL- <i>b</i> -Krasol (H)- <i>b</i> -PCL et PBL- <i>b</i> -Krasol (H)- <i>b</i> -PBL .....	81
II.C.2. Description des systèmes organocatalytiques permettant la ROP de la $\beta$ -BL.....	84
II.C.3. Synthèse de copolymères à blocs PCL- <i>b</i> -Krasol (H)- <i>b</i> -PCL et PBL- <i>b</i> -Krasol (H)- <i>b</i> -PBL .....	86
II.C.4. Analyses thermiques de copolymères à blocs PCL- <i>b</i> -Krasol (H)- <i>b</i> -PCL et PBL- <i>b</i> -Krasol (H)- <i>b</i> -PBL .....	93
II.C.5. Analyses SAXS de copolymères à blocs PCL- <i>b</i> -Krasol (H)- <i>b</i> -PCL et PBL- <i>b</i> -Krasol (H)- <i>b</i> -PBL ...	96

II.C.6. Nanostructuration de films minces de PBL- <i>b</i> -Krasol (H)- <i>b</i> -PBL .....	99
II.C.7. Conclusion .....	104
<b>II.D. Copolymères à blocs PS-<i>b</i>-PCL et PS-<i>b</i>-PBL.....</b>	<b>105</b>
II.D.1. Intérêts des copolymères à blocs de type PS- <i>b</i> -polyester.....	105
II.D.2. Etat de l'art sur la nanostructuration de copolymères PS- <i>b</i> -polyester/polycarbonate .....	106
II.D.3. Stratégies permettant la synthèse de polystyrène- <i>bloc</i> -polyester.....	110
II.D.4. Caractérisation du polystyrène monohydroxylé.....	113
II.D.5. Synthèse et caractérisations de copolymères diblocs polystyrène-bloc-polyester .....	115
II.D.6. Propriétés thermiques des diblocs polystyrène- <i>bloc</i> -polyester .....	118
II.D.7. Nanostructuration en masse des diblocs polystyrène- <i>bloc</i> -polyester.....	121
II.D.8. Nanostructuration de films minces de PS <sub>100</sub> - <i>b</i> -PBL <sub>43</sub> .....	123
<b>II.E. Conclusion .....</b>	<b>126</b>
<b>II.F. Partie expérimentale.....</b>	<b>128</b>
 <b>Chapitre III : Rupture de la cristallinité de la PCL et élaboration de copolymères à blocs composés de "PCL<sub>am</sub>." et étude de nanostructuration.....</b>	
<b>III.A. Introduction.....</b>	<b>135</b>
III.A.1. Intérêts de la préparation de copolymères amorphes .....	135
III.A.2. Stratégies envisageables en vue d'inhiber la cristallisation de la poly( $\epsilon$ -caprolactone) .....	139
III.A.3. Etat de l'art des lactones substituées envisageables .....	140
III.A.4. Structures des lactones substituées envisagées pour rompre la cristallinité.....	144
<b>III.B. Rupture de la cristallinité de la PCL par copolymérisation.....</b>	<b>145</b>
III.B.1. Etudes de (co)polymérisations avec des lactones bio-sourcées .....	145
III.B.2. Synthèse de lactones permettant d'étudier l'impact du substituant sur la réactivité et la capacité à empêcher la cristallisation du copolymère .....	161
III.B.3. Elaboration 2 <sup>nd</sup> e génération de lactones afin de combiner rupture de la cristallinité et modification de la polarité.....	180
III.B.4. Conclusion .....	187
<b>III.C. Synthèse et caractérisation de copolymères à blocs composés de "poly(<math>\epsilon</math>-caprolactone) amorphe" .....</b>	<b>188</b>
III.C.1. Copolymères triblocs de type "PCL <sub>am</sub> ."- <i>b</i> -PTMC- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> ." .....	188
III.C.2. Synthèse et caractérisation de copolymères triblocs de type "PCL <sub>am</sub> ."- <i>b</i> -Krasol (H)- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> ." ..	194
III.C.3. Synthèse et caractérisation de copolymères diblocs de type PS- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> ." .....	203
<b>III.D. Conclusion .....</b>	<b>207</b>
<b>III.E. Partie expérimentale .....</b>	<b>208</b>
 <b>Bibliographie .....</b>	<b>225</b>
 <b>Conclusion générale.....</b>	<b>237</b>

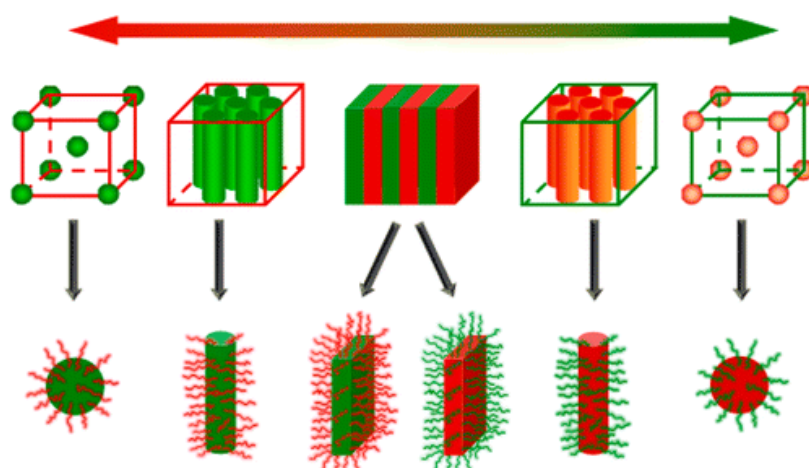
## **Introduction générale**



La production de matière plastique n'a cessé d'augmenter depuis les années 1950, passant de 1,5 à plus de 320 millions de tonnes/an de plastiques en 2015. Cette croissance significative s'explique par les propriétés variées (mécaniques, thermiques, chimiques, optiques, ...) et la légèreté de ces matériaux, principalement dans le domaine de l'emballage et la construction, mais pas seulement. La modification à façon des propriétés des matières plastiques, notamment grâce à la copolymérisation, permet d'élargir son champ d'application. La richesse des copolymères vient d'une part de la diversité des monomères, d'origine naturelle ou synthétique, qu'il est possible d'associer. D'autre part, il est possible d'ajuster l'architecture (copolymère linéaire, étoilé, cyclique, ...) ainsi que le type des copolymères (aléatoire ou à blocs, par exemple) synthétisés afin de contrôler les propriétés du copolymère en fonction des applications visées.

Les copolymères aléatoires sont généralement préparés lorsqu'un impact sur les propriétés thermiques du matériau est recherché, tandis que dans le cas des copolymères à blocs, une combinaison synergique des propriétés de chacun des blocs est possible suite à l'organisation structurée du copolymère lorsque l'incompatibilité des blocs est suffisamment élevée. Un des premiers types de copolymères à blocs à avoir été étudié est le poly(oxyde d'éthylène)-*bloc*-poly(oxyde de propylène) (PEO-*b*-PPO) suite aux propriétés amphiphiles de ce copolymère dibloc<sup>1,2</sup>. La découverte de la polymérisation anionique contrôlée par Szwarc<sup>3</sup> en 1956 a permis de faciliter son industrialisation ainsi que le *design* de nouveaux copolymères à blocs. Un grand nombre de thermoplastiques élastomères (PS choc, PS-*b*-PI-*b*-PS, PS-*b*-PB-*b*-PS, ABS) utilisés quotidiennement sont préparés *via* cette méthode de synthèse<sup>4</sup>.

De nombreux travaux<sup>5-9</sup> ont également été effectués afin de comprendre l'organisation des copolymères à blocs en masse, en solution et en film mince. Il s'avère que les copolymères à blocs ont tendance à s'auto-organiser à l'échelle macromoléculaire sous différentes morphologies, en fonction de la fraction volumique de chacun des blocs. Cette nanostructuration de la matière joue un rôle majeur sur les propriétés des copolymères<sup>10,11</sup>.



**Fig. O-1** : Représentation schématique des différentes géométries accessibles en masse ou films minces (rangée du haut) et en solution (rangée du bas) à partir de copolymères diblocs<sup>11</sup>

En solution, les copolymères amphiphiles s'auto-organisent sous la forme de micelles sphériques lorsque le bloc hydrophobe est minoritaire et sont généralement utilisés en tant que tensio-actifs<sup>1,2</sup> ou en tant qu'agents de formulation pour des systèmes de libération contrôlée de médicaments<sup>12-14</sup> ou d'imagerie médicale<sup>15</sup>. Les morphologies des copolymères en masse et sous la forme de films minces sont similaires et dépendent également de la fraction volumique de chacun des blocs. L'auto-assemblage des copolymères à blocs se révèle particulièrement intéressant pour le développement de nouveaux matériaux élastomériques ayant des propriétés mécaniques intéressantes<sup>16-18</sup>, de systèmes organiques photovoltaïques<sup>19</sup>, de membranes de filtration<sup>20</sup> et de masques de nanolithographie<sup>21,22</sup>. Pour l'ensemble des applications citées un stricte contrôle de l'organisation du copolymère est requis pour tirer profit des propriétés de ces matériaux.

Avec l'essor de nouvelles méthodes de polymérisation contrôlée (ROP, ATRP, NMP, RAFT, ...) il est possible de modifier à façon la composition et l'architecture des copolymères à blocs. Au cours de mes travaux de thèse, nous nous sommes focalisés sur la synthèse contrôlée de copolymères à blocs par polymérisation par ouverture de cycle (ROP) et sur leur nanostructuration en masse et sous la forme de film mince en vue d'évaluer leur potentiel pour la réalisation de masque nanolithographique. Le(s) bloc(s) synthétisé(s) par ROP présente(nt) l'avantage d'être facilement dégradé(s) par traitement chimique ou gravure, ce qui est un atout non négligeable lorsque l'élimination sélective d'un bloc du copolymère est souhaitée, notamment lors de la préparation de masques poreux de nanolithographie.

Dans le chapitre I, nous exposerons la problématique liée à la miniaturisation des composants électroniques ainsi que les techniques émergentes actuellement développées pour répondre aux besoins (des industries dans le domaine) de la micro-électronique. Nous nous intéresserons ensuite sur l'approche dite "bottom-up" qui repose sur l'auto-assemblage des copolymères à blocs. Enfin, nous discuterons des propriétés du copolymère à blocs principalement étudié à cet effet, à savoir le PS-*b*-PMMA, ainsi que les améliorations à apporter afin de permettre une réduction de la taille des motifs.

Dans le chapitre II, nous présenterons la synthèse et la caractérisation de nouveaux copolymères à blocs composés d'au moins un bloc biodégradable de type polyester (PCL ou PBL) ou polycarbonate (PTMC). Pour chacune de ces macromolécules, une attention particulière sera portée sur le contrôle de la copolymérisation (RMN, CES) ainsi que sur l'étude de leur nanostructuration (DSC, SAXS). Des études de nanostructuration en film mince (AFM, MEB) seront également présentées pour les copolymères à blocs les plus prometteurs.

Dans le chapitre III, nous avons étudié l'impact du caractère semi-cristallin/amorphe de la PCL sur la nanostructuration de copolymères à blocs. Ainsi, nous décrirons dans un premier temps la synthèse de nouveaux copolyesters par copolymérisation simultanée de l' $\epsilon$ -CL avec différents co-monomères afin de modifier les propriétés physico-chimiques de la poly( $\epsilon$ -caprolactone). Dans un second temps, nous évaluerons l'impact de ces modifications sur la nanostructuration de nouveaux copolymères à blocs de composition similaire à ceux étudiés lors du second chapitre.



## **Chapitre I : Etude bibliographique**



## I.A. Contexte général

Ces dernières décennies ont été marquées par la miniaturisation des composants électroniques présents dans les nouvelles technologies tournées vers le grand public. L'écart entre le premier ordinateur conçu en 1946 et connu sous le nom d'ENIAC<sup>23</sup> (*Electronic Numerical Integrator Analyser and Computer*) et les ordinateurs actuels est considérable. En effet, le premier ordinateur pesait 30 tonnes, occupait une surface de 167 m<sup>2</sup> et était composé d'environ 17 000 tubes à vide. Le gap entre l'ENIAC et l'ensemble des produits *high-tech* de notre quotidien (*smartphone*, ordinateur portable, écran plat,...) a pu être franchi notamment grâce à l'invention du transistor et à la miniaturisation des circuits intégrés.

Le premier transistor a été inventé en 1948 par trois physiciens de la société Bell: John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley<sup>24</sup>. Ce composant électronique combine à la fois les propriétés des tubes à vides et des relais électromécaniques. Il peut ainsi être utilisé comme interrupteur dans les circuits logiques ou comme amplification de signal.

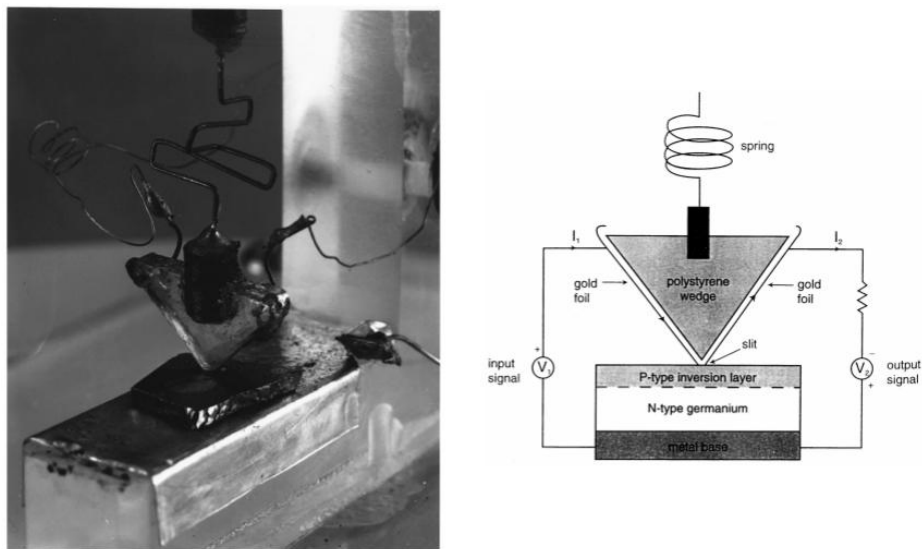


Fig. I-1 : Photo (gauche) et schéma descriptif (droite) du premier transistor à point de contact<sup>24</sup>

L'effet transistor a été observé à l'aide d'une feuille d'or enroulée à l'un des coins d'un triangle en polystyrène positionné au-dessus d'une fente à la surface d'une couche dopée P. Par action mécanique, la bande en or présente deux points de contact, faiblement espacés, avec la surface de germanium dopée N et permet le passage du courant. Cette découverte a permis de substituer les tubes à vide pour certaines applications étant donné que les transistors sont plus petits, plus légers et plus robustes que les tubes électroniques. De plus, ce composant électronique fonctionne à des faibles tensions, il est donc possible de l'alimenter avec des piles contrairement aux tubes à vide. John Bardeen, Walter Brattain et William Shockley ont reçu le prix nobel de physique en 1956 pour la découverte de l'effet transistor.

En 1958, Jack Kilby<sup>25</sup> relia par cablage manuel cinq transistors entre eux, à partir d'un seul bloc de matériau semi-conducteur, et inventa ainsi le premier circuit intégré. Il fut lauréat du prix nobel de physique en 2000 pour cette découverte. L'interconnection de plusieurs composés électroniques au sein d'un même circuit intégré permet l'exécution d'instructions et le traitement de données des programmes informatiques grâce à la combinaison de plusieurs fonctions électroniques.

Depuis la commercialisation du premier microprocesseur en 1971 par Intel, la réalisation de microprocesseurs de plus en plus puissants est rendue possible grâce à l'augmentation exponentielle du nombre de circuits intégrés disposés au sein d'un seul élément. Moore<sup>26</sup> avait prédit en 1975 qu'il serait possible de doubler le nombre de transistors par microprocesseur tous les 2 ans, tout en réduisant leur coût de production. Le premier microprocesseur Intel 4004 était composé de 2 300 transistors et avait une capacité de traitements de données de 4 bits avec une taille de grille de 12  $\mu\text{m}$ . Les microprocesseurs actuellement commercialisés sont constitués de plusieurs milliards de transistors ayant une taille de grille de 22 voire 14 nm et présentent une capacité de traitement de données de 64 bits.

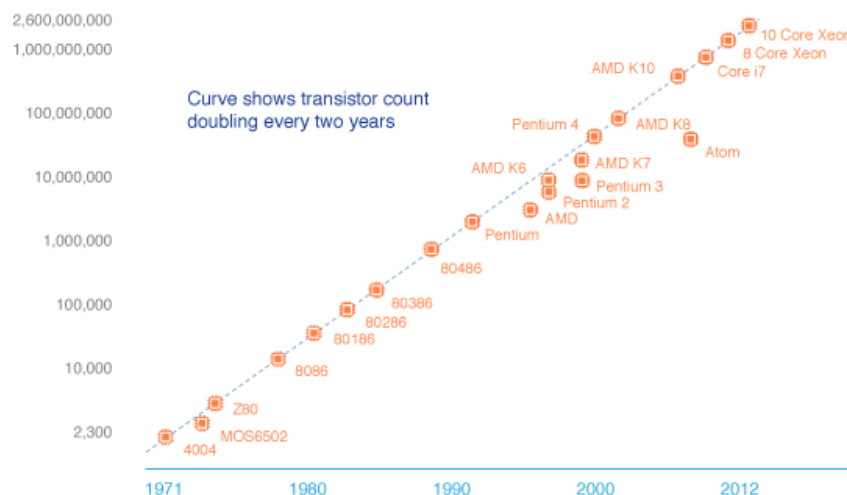


Fig. I-2 : Evolution du nombre de transistors par puce électronique entre 1971 et 2012 (source ASML)

Deux stratégies peuvent être utilisées pour préparer des microprocesseurs présentant des motifs de faibles dimensions: l'approche "top-down" et l'approche "bottom-up". L'approche "top-down" consiste à partir d'un matériau brut qui va être sélectivement détruit de manière à former les motifs désirés. La méthode traditionnellement employée est la photolithographie. Cependant, la résolution maximale qu'il est possible d'atteindre via cette technique est de l'ordre de 65 nm. De nouvelles stratégies de type "top-down" ont été développées afin d'augmenter la résolution. L'approche "bottom-up" est principalement basée sur l'auto assemblage de copolymères à blocs qui va permettre l'obtention de géométries régulières bien définies. L'approche "bottom-up" est la plus rentable au vu de la complexité des procédés "top-down" développés ces dernières décennies.

## I.B. Lithographie optique

En photolithographie, une résine photosensible déposée au préalable sur un substrat est exposée à des radiations lumineuses d'intensité contrôlée et de longueur d'onde d'exposition fixe. Un masque permet une exposition sélective de la résine photosensible aux radiations lumineuses. La radiation lumineuse incidente induit une modification de la résine au niveau des zones exposées. Pour les résines positives (Fig. I-3), la solubilité de celles-ci va être altérée au niveau des zones exposées rendant possible son retrait sélectif en utilisant un solvant adapté. La résine photosensible qui n'a pas été retirée lors du lavage sert de masque de gravure et permet de transférer le motif sur le substrat. Un substrat présentant une topographie bien définie est ainsi obtenu.

Notons qu'il est également possible d'utiliser une résine négative. Dans ce cas là, les zones exposées au rayonnement lumineux vont se réticuler et ne seront pas éliminées lors de l'étape de lavage contrairement aux zones non exposées<sup>27,28</sup>.

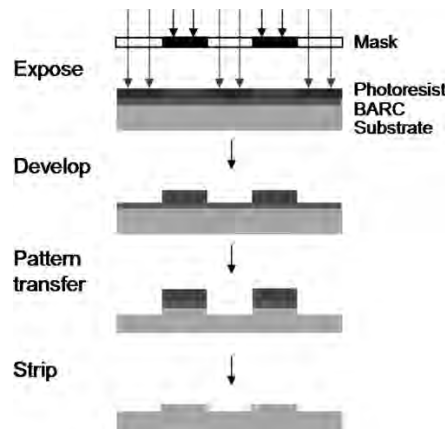


Fig. I-3 : Procédé lithographique faisant intervenir une résine positive<sup>29</sup>

La résolution minimale (dimension critique ou demi-période), nommée  $R$ , qu'il est possible d'atteindre via un procédé lithographique est décrit par l'équation de Rayleigh :

$$R = k_1 \frac{\lambda_0}{n \cdot \sin\theta}$$

Où :

$k_1$  représente le coefficient de résolution de Rayleigh,  $\lambda_0$  est la longueur d'onde émise par la source,  $n$  l'indice de réfraction du milieu et  $\theta$  correspond à l'angle d'ouverture de la lentille.

Le produit  $n \cdot \sin\theta$  est également connu sous le nom d'ouverture numérique du système d'imagerie. Le terme  $k_1$  est un paramètre du procédé qui est déterminé à partir des conditions d'exposition, de la technologie du masque et des capacités de la résine photosensible.

La résolution a principalement été améliorée en réduisant la longueur d'onde d'exposition. Ainsi, au fil des décennies les longueurs d'onde d'exposition n'ont cessé de diminuer passant de 436 nm ("g-line") à 365 nm ("i-line") puis à 248 nm (avec une source lumineuse de KrF) pour finir à 193 nm (ArF). La lithographie à longueur d'onde plus faible (157 nm) a également été envisagée mais de nombreux verrous technologiques et économiques (développement de nouvelles résines, système de lentille onéreux)<sup>30</sup> ont rendu cette technologie moins attractive que la lithographie 193 nm à immersion<sup>29</sup>, par exemple.

En effet, d'après l'équation de Rayleigh, l'utilisation d'un milieu présentant un indice de réfraction supérieur à celui de l'air ( $n_{\text{air}} = 1,0$ ) suggère une augmentation de la résolution du procédé. La longueur d'onde effective peut être échelonnée sans modifier la longueur d'onde de la source lumineuse d'ArF ( $\lambda_0 = 193 \text{ nm}$ ) :

$$\lambda_{\text{eff}} = \lambda_0 / n_{\text{milieu}}$$

Ainsi, en utilisant de l'eau ( $n_{\text{eau}} = 1,44$ ) comme milieu d'immersion *via* un procédé lithographique à 193 nm, il est possible de réduire la longueur d'onde effective de 30%. A partir de 2007, la lithographie par immersion a été utilisée industriellement pour la fabrication de circuits électroniques ayant des dimensions de l'ordre de 45 nm, à une cadence relativement élevée<sup>31</sup>.

Il est possible d'augmenter la résolution du procédé lithographique 193 nm à immersion en répétant plusieurs fois le processus de lithographie. La figure I-4 représente un exemple de doublement de la densité de motifs. Tout d'abord, une couche sacrificielle est déposée entre la résine photosensible et le substrat. La résine est éliminée sélectivement après exposition aux rayonnements afin de définir les motifs correspondant au premier masque. Le motif est ensuite transféré sur la fine couche sacrificielle par gravure. Une nouvelle couche de résine photosensible est déposée sur le substrat afin de réitérer le processus en présence d'un second masque d'exposition. Il est ainsi possible de préparer un substrat présentant des motifs deux fois plus fins.

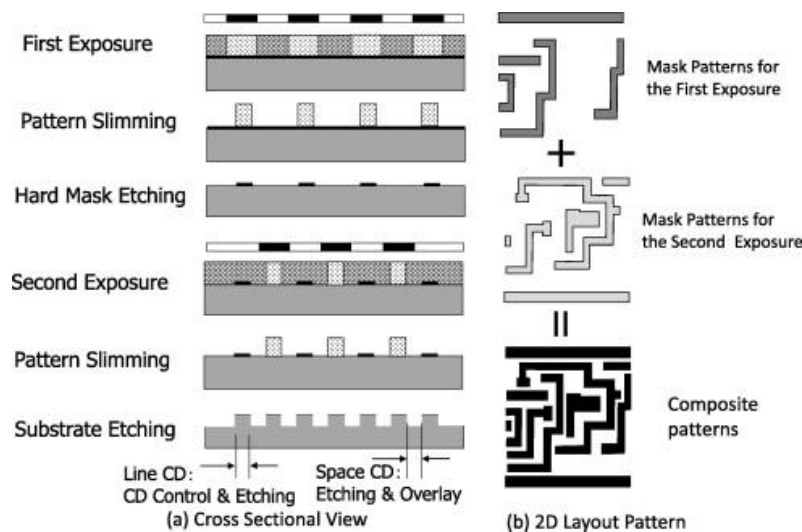


Fig. I-4 : Représentation schématique du processus de doublement de motif par double exposition<sup>32</sup>

La gravure d'un motif de densité élevée peut également être effectuée par lithographie à dédoublement de pas (Fig. I-5). Une résine photosensible est déposée sur un substrat de silicium et gravée par lithographie afin de former un premier motif. Une couche d'espaceur, d'épaisseur bien définie, est par la suite déposée en vue d'être gravée de manière à n'avoir que le substrat pour les zones présentant une épaisseur en espaceur moindre. La résine photosensible est ensuite retirée pour conserver uniquement les espaceurs. Ces espaceurs étant résistant à la gravure plasma, il est donc possible de transférer le motif sur le substrat par gravure. Les espaceurs sont éliminés une fois la gravure du substrat achevée.

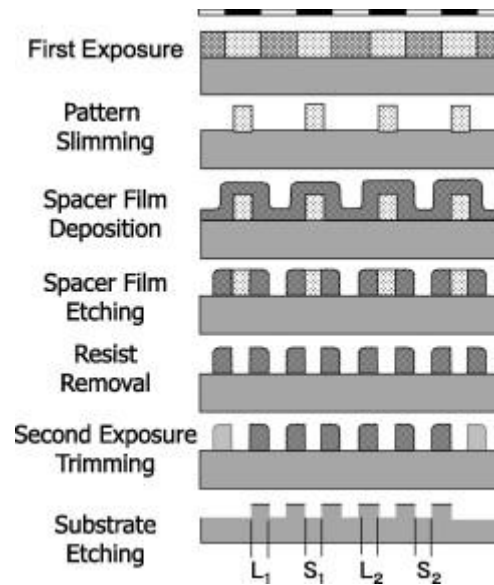


Fig. I-5 : Représentation schématique du processus de lithographie par dédoublement de pas<sup>32</sup>

En appliquant ces stratégies de dédoublement de motif, il est possible d'atteindre des résolutions d'environ 19 nm. En réitérant le processus une seconde fois, des motifs ayant un demi-espacement d'environ 15-16 nm sont envisageables. Le principal inconvénient du procédé de lithographie dit de "multiple patterning" est le nombre d'étapes nécessaires pour atteindre les motifs de tailles désirées qui s'avère être chronophage, rendant ainsi cette méthode peu viable économiquement.

Des techniques de lithographies alternatives ont également été étudiées afin de dépasser les limites de résolution atteignables en un seul procédé. Les techniques les plus avancées sont la lithographie dans l'extrême UV, la lithographie à faisceaux d'électrons, la nano-impression ainsi qu'une approche "bottom-up" qui repose sur l'auto-assemblage contrôlé de copolymères à blocs.

## I.C. Lithographie à haute résolution suivant l'approche "top-down"

### I.C.1. Lithographie dans l'extrême ultraviolet (EUV)

La lithographie dans l'extrême UV<sup>33</sup> permet d'envisager de baisser la résolution minimale en-dessous de 10 nm suite à la valeur de la longueur d'onde d'exposition. L'utilisation d'une source laser de CO<sub>2</sub> ( $\lambda = 10,6 \mu\text{m}$ ) permet la conversion de goutte d'étain en plasma qui émet à 13,5 nm. Une modification du procédé de lithographie est requis étant donné que la majorité de la matière absorbe les radiations UV extrême (EUV).

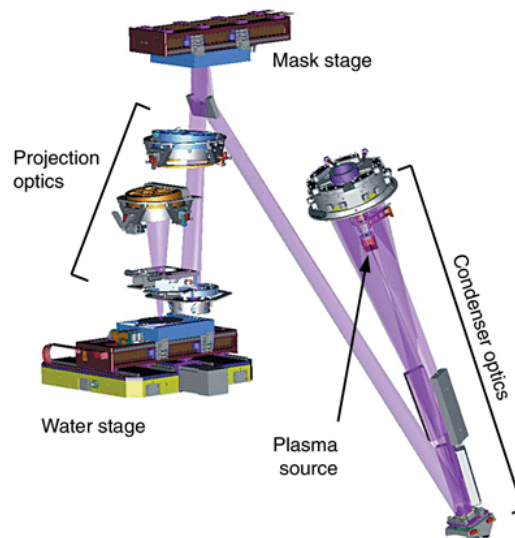


Fig. I-6 : Représentation du procédé de lithographie dans l'extrême ultraviolet<sup>34</sup>

Tout d'abord, un changement du système optique est nécessaire en remplaçant les objectifs par une série de miroirs de précision afin de concentrer le signal. Ces miroirs sont généralement constitués d'une centaine de couches alternées de molybdène et de silicone car ces éléments absorbent peu les EUV. Toutefois, chaque miroir ne réfléchit théoriquement au maximum que 72% du rayonnement incident. Pour se rapprocher de cette valeur théorique, des miroirs de très hautes spécifications sont requis, d'autant plus que le système optique est composé d'au moins 6 miroirs.

Il est également à mentionner que l'ensemble du système optique doit être placé dans une chambre sous vide, étant donné que l'air absorbe les radiations ultraviolets extrêmes, ce qui impacte sur la durée de vie du scanner.

Le développement de nouvelles résines ayant des propriétés bien spécifiques (hautement sensibles, absorbant peu dans l'extrême UV et résistant à la gravure) est également requis pour former des motifs présentant une haute résolution. Le groupe de Buitrago<sup>35</sup> a ainsi testé différentes résines photosensibles amplifiées chimiquement afin d'identifier celles présentant un intérêt pour ce procédé lithographique. Sur la figure I-7, des bandes ayant une résolution de 11 et 12 nm ont pu être obtenues. Notons toutefois l'écroulement et la jonction de certains motifs.



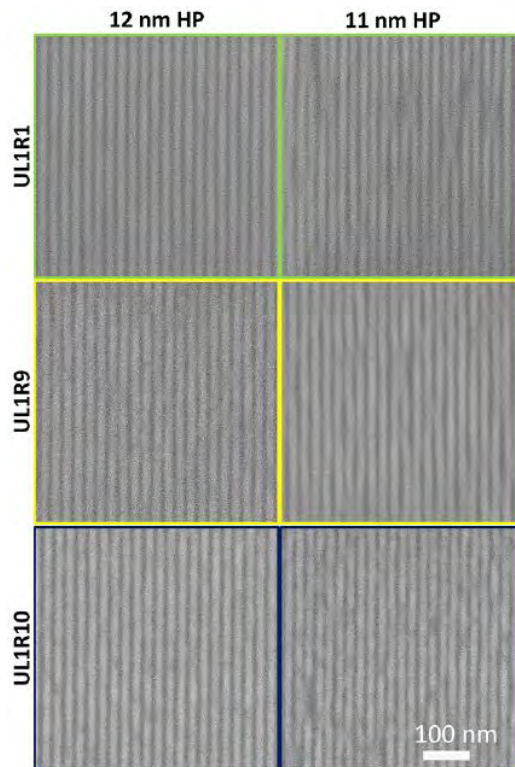


Fig. I-7 : Images MEB représentant l'aspect de la surface de substrat obtenu par EUV lithographie en utilisant des résines photosensibles chimiquement amplifiées (UL1R1, UL1R9 et UL1R10)<sup>35</sup>

Pour que ce procédé lithographique prometteur puisse être utilisé pour la production à grande échelle de nombreux verrous technologiques restent à lever (réduction du coût et augmentation de la puissance des sources d'extrême UV, développement de résines adaptées, réduction du coût du système optique).

### I.C.2. Lithographie à faisceaux d'électrons

Le premier système lithographique à faisceaux d'électrons, basé sur la microscopie MEB, a été développé au court des années 1960. Cette méthode est également connue sous le terme ML2 ("Maskless Lithography") étant donné que la source de photons trace directement le motif désiré sur le substrat. Ce procédé permet d'atteindre des résolutions de l'ordre du nanomètre et de contrôler précisément le motif souhaité. Les zones exposées aux photons sont ainsi détériorées<sup>36</sup>. De façon à éliminer totalement le matériau exposé au faisceau d'électrons, un temps d'exposition de 2,5  $\mu\text{s}$ /tir est nécessaire dans le cas où la sensibilité de la résine est adéquate ( $< 10\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ). Le motif est écrit, point par point, par exposition séquentielle de la résine aux faisceaux de photons ce qui se traduit par des temps de gravure beaucoup trop importants pour être économiquement viables par rapport aux autres procédés lithographiques. Si l'on souhaite par exemple préparer des motifs ayant une résolution de 45 nm à partir d'une fine couche de résine (65 nm), 60 heures sont requises avec un temps d'exposition idéal de 1  $\mu\text{s}$ /tir<sup>37</sup>. Des sources multi-faisceaux<sup>38</sup> ont été développées afin d'améliorer la productivité de ce procédé<sup>39</sup>.

Cependant, la lithographie à faisceaux d'électrons n'est pas économiquement viable au vu du prix des sources utilisées et de sa productivité. Notons toutefois que cette technique est adaptée pour la préparation de masque lithographique de haute résolution.

### I.C.3. Nanoimpression

La lithographie par nanoimpression se différencie des procédés conventionnels de lithographie. Cette méthode ne requiert pas l'utilisation de source lumineuse ou d'électrons pour contraster chimiquement la résine déposée sur le substrat.

Ce procédé permet la réplique inverse du motif présent sur le moule. En 1995, Chou<sup>40,41</sup> a décrit la nanoimpression thermique en utilisant une résine de PMMA. Lors de ce procédé, le moule ainsi que le PMMA déposé sur le substrat sont chauffés séparément à 200°C de manière à se placer au-dessus de la température de transition vitreuse de la résine ( $T_{g\text{PMMA}} \sim 105^\circ\text{C}$ ). Ensuite, le moule est compressé contre le substrat et conserve cette position jusqu'à ce que la température du système soit inférieure à la  $T_g$  du PMMA. Il est à mentionner que la pression appliquée doit être ajustée afin de transférer complètement le motif sans endommager le dispositif.

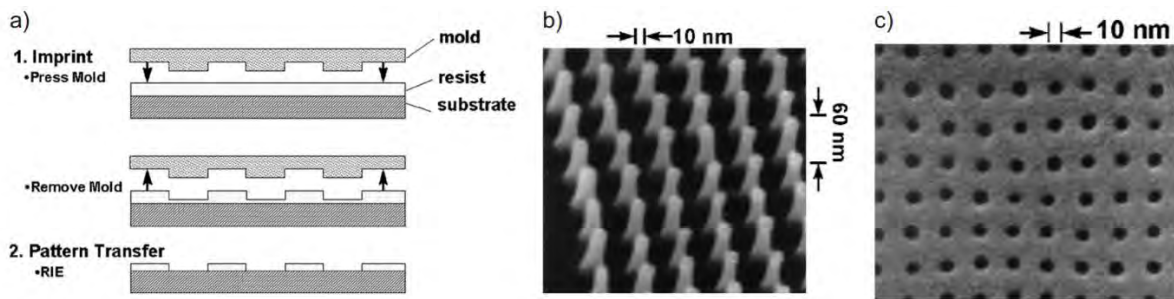


Fig. I-8 : a) Représentation schématique du procédé original de lithographie par nanoimpression b) Image MEB d'un moule composé de cylindres, ayant un diamètre de 10 nm, espacés de 60 nm c) Image MEB de l'impression obtenu à partir du moule sur une résine de PMMA<sup>42</sup>

Des méthodes de lithographie par nanoimpression assistées par rayonnement UV<sup>43,44</sup> ont également été employées afin d'augmenter la productivité du procédé. Cette stratégie repose sur l'utilisation d'un moule transparent aux rayonnements UV et d'un précurseur liquide sensible aux radiations UV. Dans ce cas, le liquide est déposé sur le substrat avant d'être comprimé par le moule. Ensuite, une exposition aux rayons UV permet la polymérisation du précurseur employé. Une fois que la totalité du précurseur a réagi, le moule est retiré.

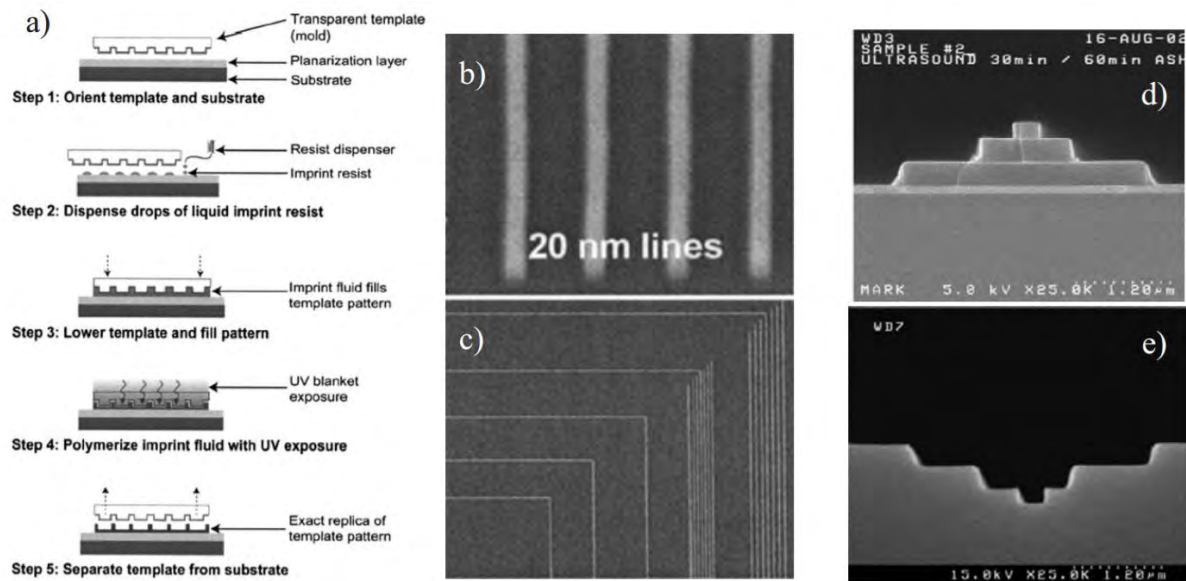


Fig. I-9 : a) Représentation schématique du procédé SFIL ("Step-and-flash imprint lithography") b-e) Images MEB des motifs répliqués : lignes ayant une épaisseur de 20 nm (b) ; lignes avec une épaisseur de 40 nm obtenus après avoir utilisé le moule plus de 1 500 fois ; (e) motif d'épaisseur variable obtenu en utilisant un moule adapté (d)<sup>42</sup>

Ce procédé permet la réplique de motif à des cadences élevées mais est limité en résolution, celle-ci correspondant à celle du moule utilisé.

#### I.C.4. Bilan des approches "top-down" de nanolithographie

L'ensemble des approches "top-down" présentées requiert des systèmes lithographiques onéreux (lithographie par exposition aux extrêmes UV, lithographie par exposition de photons) ou chronophage ("multiple patterning" lithographie, lithographie par exposition de photons), ce qui rend leur utilisation limitée pour la production à grande échelle de circuits intégrés de faibles dimensions.

Des approches de type "bottom-up" ont suscité l'intérêt des chercheurs afin de réduire la périodicité des motifs et le coût du procédé lithographique. L'auto-assemblage dirigé de copolymères s'avère être une approche très prometteuse étant donné que les copolymères à blocs peuvent former des structures ordonnées à l'échelle nanométrique. L'ensemble des paramètres thermodynamiques qui régissent cette nanostructuration ainsi que les stratégies employées pour favoriser leur alignement vont être détaillés dans la partie qui suit.

## I.D. Auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs

### I.D.1. Copolymères à blocs

Un polymère correspond à un ensemble de macromolécules constituées de plusieurs unités répétitives liées entre elles par liaison covalente. Les copolymères sont des polymères composés au moins de deux motifs différents. En fonction de l'enchaînement des monomères au sein de la chaîne polymérique, plusieurs types de copolymères peuvent être définis: les copolymères alternés, aléatoires, gradients et à blocs.

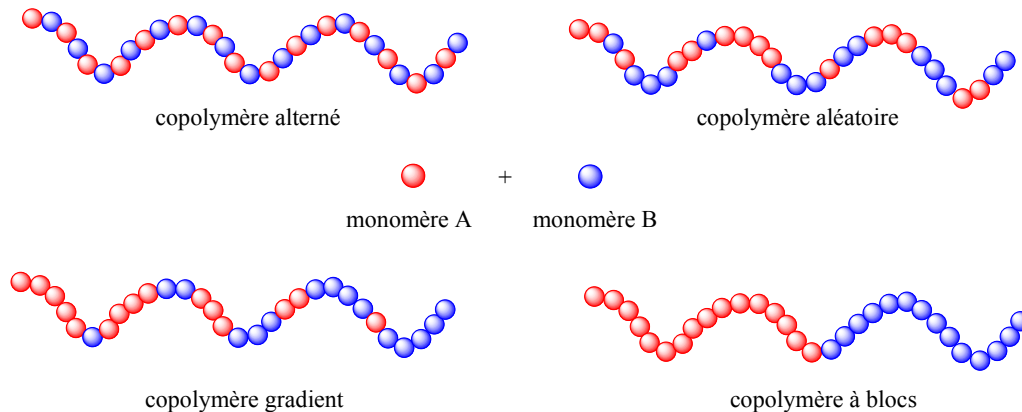


Fig. I-10 : Représentation des copolymères possibles à partir de 2 monomères différents

Les copolymères alternés correspondent à une stricte distribution en alternance de chacun des monomères. Tandis qu'une distribution statistique des motifs caractérise les copolymères aléatoires. Un enrichissement progressif d'un des monomères le long de la chaîne est caractéristique aux copolymères gradients. Des copolymères gradients sont généralement obtenus lorsqu'un des co-monomères est plus réactif. Les copolymères à blocs sont issus de l'association de deux ou plusieurs homopolymères de nature chimique différente, par liaison covalente. Des copolymères à blocs d'architecture variées (linéaire, cyclique, réticulé, étoilé, ...) peuvent être obtenus en fonction du nombre de blocs combinés, de la nature de l'amorceur et/ou de la méthode de préparation des blocs :

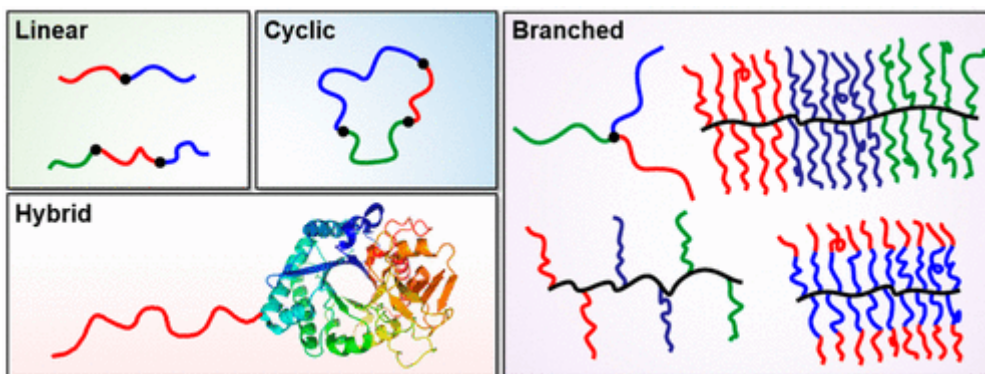


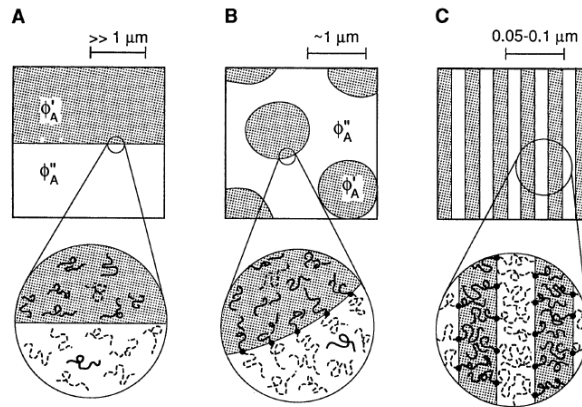
Fig. I-11 : Illustration d'architectures de copolymères à blocs accessibles<sup>4</sup>

Dans notre cas, nous nous sommes particulièrement intéressés aux copolymères diblocs (A-B) et triblocs composés de 2 blocs différents (A-B-A) car ces matériaux peuvent s'auto-organiser en nanodomains de morphologies bien définies.

### I.D.2. Nanostructuration de copolymères à blocs

#### *I.D.2.a. Origine de la micro-séparation de phases*

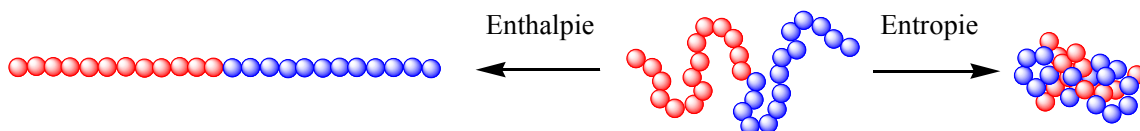
Les propriétés mécaniques d'un polymère peuvent être améliorées en ajoutant un second polymère afin de modifier les propriétés globales du matériau. Cependant, le mélange de deux homopolymères se traduit généralement par l'obtention d'un milieu hétérogène étant donné que chacun des homopolymères a tendance à se dissocier de l'autre. Ainsi une macro-séparation de phase peut être constatée. Ce phénomène de séparation de phase génère un matériau présentant des propriétés mécaniques moins bonnes que celles des homopolymères pris séparément.



**Fig. I-12** : Représentation des phases polymère-polymère observables pour différentes architectures moléculaires. Macro-séparation de phase (A) résultante de l'incompatibilité thermodynamique d'un mélange d'homopolymères linéaires. La présence d'une liaison covalente entre les blocs d'un copolymère à blocs entraîne une micro-séparation de phase (C). Un mélange d'homopolymères et de copolymères à blocs de même nature, produit une séparation de phase de taille intermédiaire (B).<sup>6</sup>

Dans le cas de copolymères à blocs, une micro-séparation de phase (entre 10 et 100 nanomètres) est envisageable car les blocs de natures différentes sont liés chimiquement entre eux, par une liaison covalente. Le paramètre thermodynamique qui va régir l'espacement des domaines est l'énergie libre du copolymère à travers l'enthalpie libre et l'entropie<sup>5,6,45</sup>.

La minimisation de l'enthalpie libre va étirer au maximum les chaînes de copolymères afin de réduire les surfaces de contacts entre chacun des blocs tandis que l'entropie force un confinement des chaînes en vue de favoriser le désordre:



**Fig. I-13** : Représentation schématique de l'influence de l'enthalpie et de l'entropie sur l'étirement des blocs



La variation d'énergie libre du système  $\Delta G_m$  entre l'état de mélange et celui de démixtion est caractérisée par l'équation :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Où  $\Delta H_m$  représente la différence d'enthalpie et  $\Delta S_m$  la variation d'entropie

Une séparation de phase est possible thermodynamiquement lorsque la variation de l'énergie libre est positive. La contribution enthalpique doit être supérieure à celle de l'entropie pour qu'il y ait séparation de phase. Il est également à noter qu'une augmentation de la température va renforcer le terme entropique  $T\Delta S_m$  et favoriser le mélange.

En considérant, un copolymère dibloc de type A-B, l'enthalpie peut également s'exprimer sous la forme:  $\Delta H_m = f_A f_B \chi_{AB} k_B T$

Avec :  $f_A$  et  $f_B$  correspondant aux fractions volumiques en A et B respectivement

$k_B$  la constante de Boltzmann

et  $\chi_{AB}$  étant le paramètre d'interaction de Flory-Huggins<sup>46</sup>

Conceptuellement, le paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi_{AB}$  est une mesure sans dimension du coût énergétique associé à l'échange d'une unité répétitive du polymère A par des motifs de polymère B pour un volume similaire ( $V_{ref}$ ). Il peut être estimé à partir des paramètres de solubilité ( $\delta_A$  et  $\delta_B$ ) de chacun des blocs via l'expression :

$$\chi_{AB} \approx \frac{V_{ref}}{k_B T} (\delta_A - \delta_B)^2$$

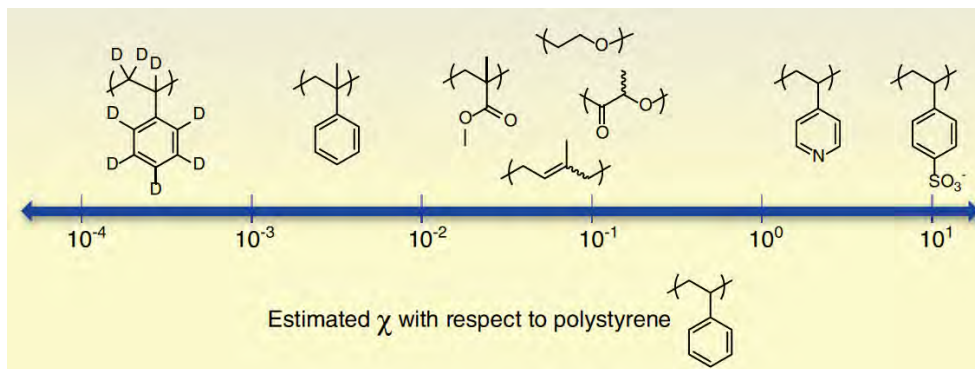


Fig. I-14 : Estimation de la valeur du paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$ , à 373K, dans le cas de copolymère à blocs présentant un bloc de PS<sup>47</sup>

Ce paramètre nous informe sur l'incompatibilité des blocs en fonction de leur nature chimique.

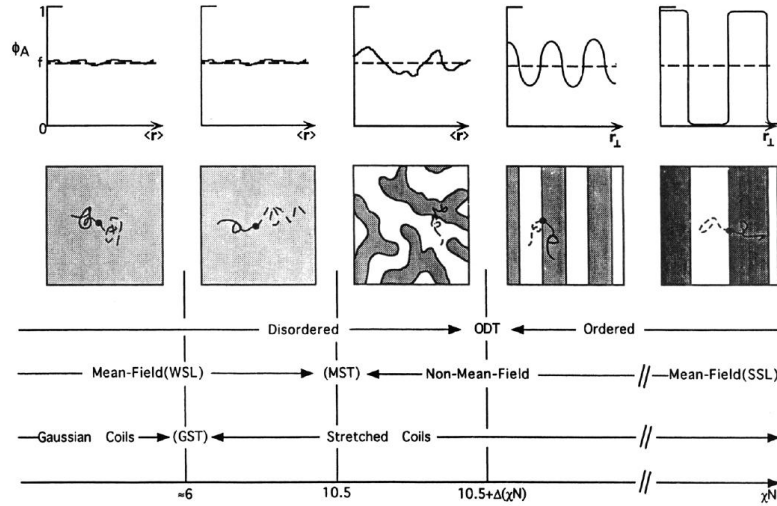
Le terme entropique dépend de la fraction volumique de chacun des blocs mais également du degré de polymérisation ( $N$ ) de ces derniers et peut s'écrire de la façon suivante:

$$\Delta S_m = -k_B \left( \frac{f_A}{N_A} \ln f_A + \frac{f_B}{N_B} \ln f_B \right)$$

La variation de l'énergie libre du système peut alors se traduire par l'équation ci-dessous :

$$\frac{\Delta G_m}{k_B T} = f_A f_B \chi_{AB} + \frac{f_A}{N_A} \ln f_A + \frac{f_B}{N_B} \ln f_B$$

La force motrice de l'auto-assemblage est la minimisation de l'énergie libre de mélange *via* la formation de morphologies bien définies par séparation de phase. Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi_{AB}$  ainsi que le degré de polymérisation ( $N = N_A + N_B$ ) sont les paramètres qui vont régir la séparation de phase.



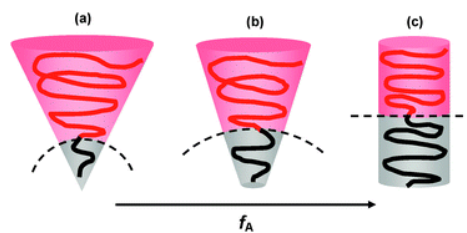
**Fig. I-15 :** Représentation des 5 régimes de ségrégation possibles, dont les limites correspondent au régime de faible ségrégation (WSL) et à la forte ségrégation de phase (SSL) pour un copolymère dibloc. Les esquisses du haut illustrent la variation de la composition locale d'un des blocs en fonction de la ségrégation. La deuxième ligne de schéma traduit les morphologies adoptées par le système dans les cas présentés. Les échelles définissent les différents régimes et transition en fonction de la valeur du facteur  $\chi N$ <sup>48</sup>

En effet, si le produit  $\chi_{AB}N$  est faible ( $\chi_{AB}N < 6$ ) alors une miscibilité des blocs est thermodynamiquement favorisée et est caractérisée par l'obtention d'un milieu homogène. En augmentant ce facteur ( $6 < \chi_{AB}N < 10,5$ ), les chaînes de copolymères s'étirent suite à l'augmentation des forces de répulsion entre chaque bloc.

La séparation de phase débute pour une valeur de  $\chi_{AB}N$  estimée à 10,5 se traduisant par la visualisation d'une surface hétérogène et désordonnée. Lorsque que  $\chi_{AB}N$  est suffisamment élevé pour franchir la transition ordre-désordre (ODT), une micro-séparation de phase en domaines bien définis a lieu. Un contraste marqué (zones exclusivement composées du bloc A ou du bloc B, épaisseur interface négligeable) est caractéristique d'une forte ségrégation de phase ( $\chi_{AB}N \gg 10,5$ ).

### I.D.2.b. Diagramme de phase pour un copolymère dibloc A-B

Lors de la micro-séparation de phase, les deux blocs se séparent l'un de l'autre de façon à minimiser l'énergie interfaciale en limitant leur surface de contact. Le degré d'étirement de la chaîne va dépendre de la fraction volumique relative d'un bloc par rapport à celle du dibloc. Lorsque le copolymère est hautement dissymétrique (Fig. I-16, cas a où la fraction volumique en A est faible), le bloc A préfère s'agréger sous la forme de microdomaines sphériques entourés d'une matrice constituée du bloc B. En augmentant la fraction volumique en A, le volume de la matrice diminue (bloc B) et une interface moins incurvée est favorisée (cas b et c). Les chaînes de copolymères adoptent ainsi de nouveaux arrangements en vue de réduire leur élancement, générant ainsi une transition de morphologies<sup>8</sup>.



**Fig. I-16** : Représentation de l'interface (courbe en pointillée) entre les domaines A et B pour des copolymères diblocs A-B présentant des morphologies sphériques (a), cylindriques (b) ou lamellaires (c) en fonction de la fraction volumique en bloc A<sup>9</sup>

A partir de la théorie du champ moyen, Bates et Matsen<sup>49</sup> ont établi le diagramme de phase communément utilisé pour un copolymère dibloc. L'évolution de la morphologie d'un copolymère à blocs y est présentée en fonction des fractions volumiques et du produit  $\chi_{AB}N$ . Ce diagramme est composé de 2 zones distinctes : une caractéristique des systèmes désordonnés (pour les copolymères à blocs ayant un produit  $\chi_{AB}N < 10,5$  ou qui possèdent de très faibles proportions volumiques du second bloc) et une autre, correspondant aux copolymères à blocs qui se nanostructurent, qui est divisée en plusieurs domaines. Chacun de ces domaines est associé à une morphologie (sphérique, cylindrique, gyroïde ou lamellaire) en fonction de la fraction volumique.

Ainsi, pour des copolymères présentant une faible fraction volumique en A ( $f_A \sim 0,10 - 0,15$ ), des sphères de A dans une matrice de B seront observées dans le cas où le système est ordonné. Une augmentation de la proportion volumique en bloc A, dans le copolymère à blocs, permet d'accéder à des morphologies cylindriques ( $0,15 < f_A < 0,30$ ) puis lamellaires ( $0,35 < f_A < 0,50$ ). La morphologie gyroïde a été observée pour la première fois, par Gruner et Thomas<sup>50</sup>, avec un copolymère dibloc de poly(isoprène)-*bloc*-poly(styrène) ( $f_{PS} = 0,33$ ). Cette organisation de domaine est possible uniquement pour des systèmes peu ordonnés ( $\chi_{AB}N < 60$ ).



L'équipe de Bates<sup>51</sup> a également déterminé expérimentalement le diagramme de phase des copolymères à blocs de poly(isoprène)-*bloc*-poly(styrène). Le diagramme de phase issu des analyses de diffusion de rayons X (SAXS) et de neutrons (SANS) aux petits angles est en accord avec celui prédit théoriquement. Notons toutefois l'observation d'une morphologie qui n'avait pas été prédite, à savoir la morphologie lamellaire perforée.

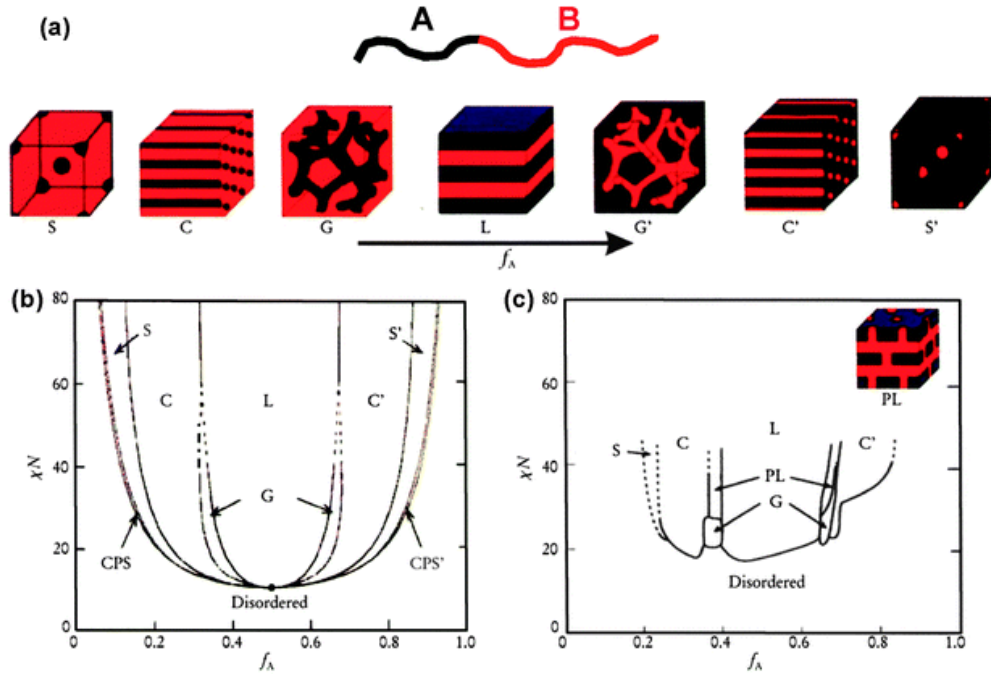


Fig. I-17 : (a) Morphologies adoptées à l'équilibre pour un dibloc A-B en masse : S, S' : sphérique, C, C' : cylindrique, G, G' : gyroïde et L : lamellaire (b) Diagramme de phase théorique, calculé par SCFT, pour un dibloc A-B en fonction de la fraction volumique en A et du produit  $\chi_{AB}N$  ; CPS et CPS' correspondent à une morphologie de type sphère compacte (c) Représentation des morphologies observées expérimentalement pour des copolymères de poly(isoprène)-*bloc*-poly(styrène) pour lesquels  $f_A$  quantifie la fraction volumique en poly(isoprène) ; PL signifie morphologie lamellaire perforée<sup>8</sup>

### I.D.2.c. Nanostructuration de copolymère triblocs A-B-A

En passant d'un copolymère dibloc A-B à un tribloc A-B-A, des morphologies similaires sont attendues<sup>52</sup>. Dans le cas des copolymères A-B-A, deux configurations de chaînes peuvent être adoptées, en fonction du degré d'élongation du bloc central : en pont ou en boucle.

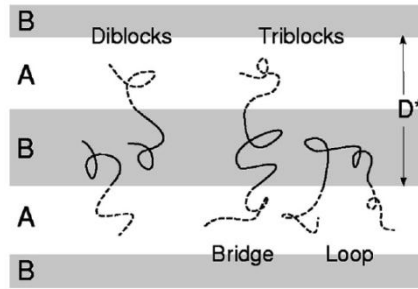


Fig. I-18 : Configurations typiques pour un copolymère dibloc A-B et tribloc A-B-A pour une morphologie lamellaire<sup>52</sup>

Dans une configuration en boucle, les deux extrémités de chaîne résident au sein d'une interface similaire contrairement à la configuration en pont où chaque bout de chaînes est situé dans des interfaces distinctes.

Le pourcentage de copolymères adoptant une configuration en pont a pu être déterminé théoriquement<sup>52,53</sup> pour chacune des morphologies (lamellaire: entre 40 et 45%, cylindrique: entre 60 et 65% et sphérique: entre 75 et 80%). Watanabe<sup>54</sup> a également déterminé expérimentalement par rhéologie que la proportion de tribloc étiré (en pont) est d'environ 40% pour des copolymères de PS-*b*-PI-*b*-PS présentant une structuration lamellaire.

Mai<sup>55</sup> a montré que le passage d'une architecture de copolymères diblocs à triblocs A-B-A, se traduit par une légère augmentation de l'espacement des domaines du fait de l'étirement du bloc central en configuration pont.

La présence de bouts de chaînes de nature chimique similaire, dans le cas de tribloc A-B-A, favorise l'ordre et se traduit par une diminution de la valeur  $\chi_{AB}N$  à partir de laquelle une phase ordonnée est observable ainsi que par une augmentation de la  $T_{ODT}$ <sup>56</sup>.

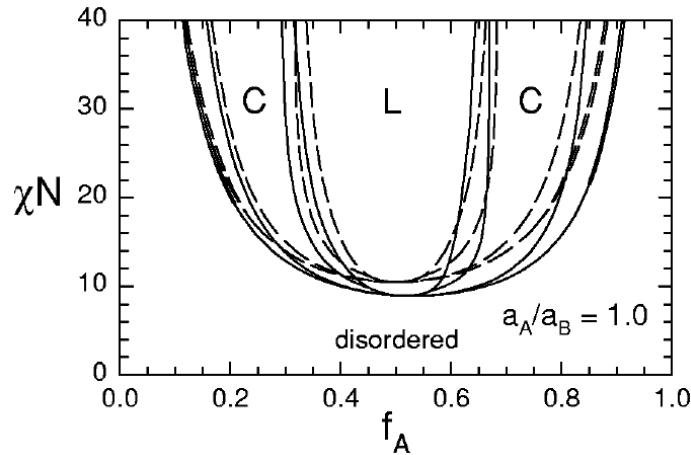


Fig. I-19 : Superposition du diagramme de phase théorique d'un copolymère dibloc (en pointillés) et du copolymère tribloc A-B-A correspondant (en trait plein).<sup>52</sup>

La micro-séparation de phases de copolymères di- et tri-blocs semble adaptée pour la réalisation de films présentant des morphologies bien définies. En effet, dans le cas de copolymères diblocs A-B ou triblocs A-B-A hautement ségrégés ( $\chi_{AB}N \gg 10,5$ ), il est possible d'obtenir des nanostructurations sphériques, cylindriques ou lamellaires en jouant sur les fractions volumiques des blocs. La périodicité ( $L_0$ ) de ces domaines dépend à la fois du degré de polymérisation et du paramètre d'interaction<sup>22</sup> :  $L_0 = N^{2/3} \chi_{AB}^{1/6}$ .

Le contrôle de l'orientation et de l'alignement des domaines au sein de couches minces est primordial en vue d'applications dans le domaine de la microélectronique.

### I.D.3. Préparation de films nanostructurés à partir de copolymère à blocs

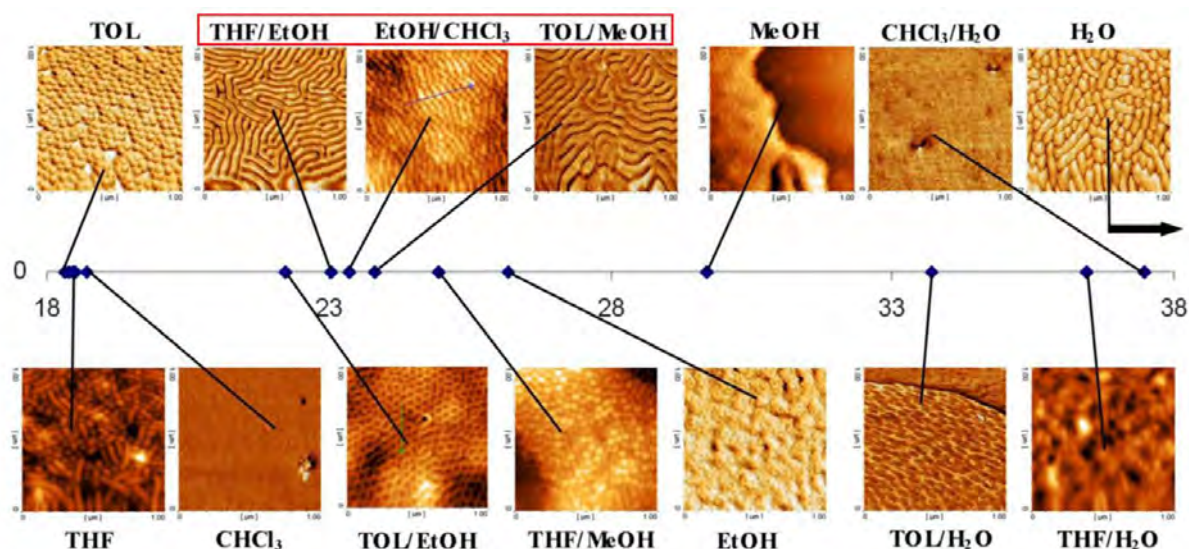
#### *I.D.3.a. Procédure générale*

Un film mince est typiquement préparé par enduction centrifuge : une solution de copolymère à blocs dans un bon solvant est déposée sur le substrat afin d'y être étalée de façon uniforme par force centrifuge. Le solvant utilisé doit être assez volatil pour qu'il soit évaporé à la fin de cette étape. L'épaisseur du film obtenu dépend principalement de la concentration de la solution, de la vitesse de rotation ainsi que de la masse molaire du copolymère à blocs.

Une étape de traitement *post-dépôt* est réalisée afin de faciliter et d'accélérer la formation de microdomaines. Ces traitements (recuit thermique ou exposition à des solvants) augmentent la mobilité des chaînes de copolymères pour que le film atteigne plus rapidement sa structure finale<sup>21</sup>.

Lors du recuit thermique, l'échantillon est maintenu à une température plus ou moins élevée en fonction du copolymère à blocs ( $T_{gA}, T_{gB} < T_{\text{recuit}} < T_{\text{ODT}}, T_{\text{dégradation}}$ ), pour une durée suffisamment longue afin d'atteindre la morphologie d'équilibre<sup>57</sup>.

La pénétration de vapeur de solvant dans le copolymère joue le rôle de plastifiant (baisse de la  $T_g$  du copolymère) et permet ainsi d'augmenter la mobilité des chaînes. L'efficacité du traitement dépend de la sélectivité de chaque bloc pour le (mélange de) solvant(s) utilisé(s). Dans le cas présenté ci-dessous, des nanostructurations sont visibles lorsque le paramètre de solubilité d'Hildebrand du copolymère à blocs est en adéquation avec celui du (mélange de) solvant(s) (des bons solvants pour le copolymère dibloc de PS-*b*-P4VP correspondent à ceux ayant un paramètre de solubilité  $\sim 23,0 \text{ MPa}^{1/2}$ )<sup>58</sup>.



**Fig. I-20** : Images AFM de films de PS-*b*-P4VP, ayant une épaisseur de 60 nm, après exposition à diverses vapeurs de solvants et mélanges. L'échelle allant de 18 à 38 indique la valeur du paramètre de solubilité correspondant au solvant utilisé ( $\text{MPa}^{1/2}$ )<sup>58</sup>

Le comportement des copolymères à blocs sous la forme de films minces est complexe du fait que de nombreux paramètres (épaisseur du film, interactions substrat-copolymère et copolymère-air) vont influencer la nanostructuration. Gardons en mémoire qu'une orientation perpendiculaire des domaines est désirée en vue de former des surfaces présentant des trous ou des bandes alignés de manière périodique.

### I.D.3.b. Influence de l'épaisseur du film

Magerle<sup>59,60</sup> a déterminé expérimentalement le diagramme de phase pour des copolymères triblocs de poly(styrène)-*bloc*-poly(butadiène)-*bloc*-poly(styrène) visant une morphologie cylindrique. Lors de cette étude, il a observé par AFM que la morphologie de la surface évoluait en fonction de son épaisseur :

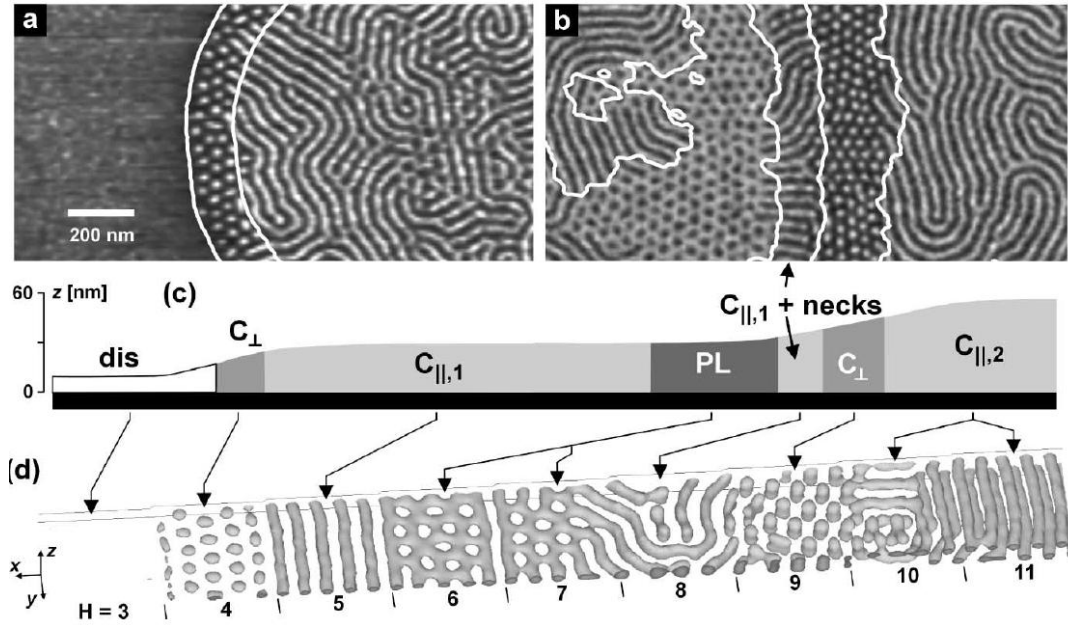


Fig. I-21 : Images AFM (a et b) de la surface d'un film de PS-*b*-PB-*b*-PS, déposé sur un substrat de Si, après exposition à des vapeurs de chloroforme. Les zones sombres (claires) correspondent aux microdomaines de PS (PB). (c) Schéma du profil de l'épaisseur des films observés (a et b). (d) Simulation estimant la variation de la morphologie du film en fonction de l'épaisseur, dans le cas où le bloc de PB est préférentiellement attiré par la surface.<sup>59</sup>

Sur les images AFM (a et b), une majorité de la surface présente des lignes claires, indiquant la présence de cylindres de PS orientés parallèlement au substrat. Pour des régions où le dépôt est différent, deux autres morphologies sont visibles. La première qui est caractérisée par la visualisation de point sombres suggère la présence de micro-domaines de PB sur une couche de PS. Ceci indique qu'une morphologie lamellaire de PS perforée est obtenue dans ce cas. La seconde où des points brillants sont présents à la surface du film illustre la présence de cylindres de PS, dans une matrice de PB, orientés perpendiculairement à la surface de dépôt. La zone la plus fine, n'est pas structurée dans le cas présenté.

Van Dijk<sup>61</sup> avait prédit par la théorie de la fonctionnelle de la densité dynamique (DDFT) que des morphologies parallèles au substrat sont obtenues dans le cas où la surface a une préférence pour l'un des blocs du copolymère. Suite à l'orientation préférentielle induite par la surface, les micro-domaines s'arrangent parallèlement à la surface. Cependant, à certaines épaisseurs de films, des cylindres perpendiculaires peuvent être formés. Des morphologies perpendiculaires sont observées lorsque le gain en énergie suite à l'interaction surface-copolymère n'est plus suffisamment élevé pour contrer la perte d'énergie libre associée à l'étirement ou au confinement des chaînes orientées parallèlement.

### I.D.3.c. Interaction substrat-copolymère et air-copolymère

Des films présentant des épaisseurs non homogènes et des orientations différentes peuvent être également observés pour des copolymères présentant une morphologie lamellaire ( $f_{\text{volA}} \sim 0,50$ )<sup>62</sup>.

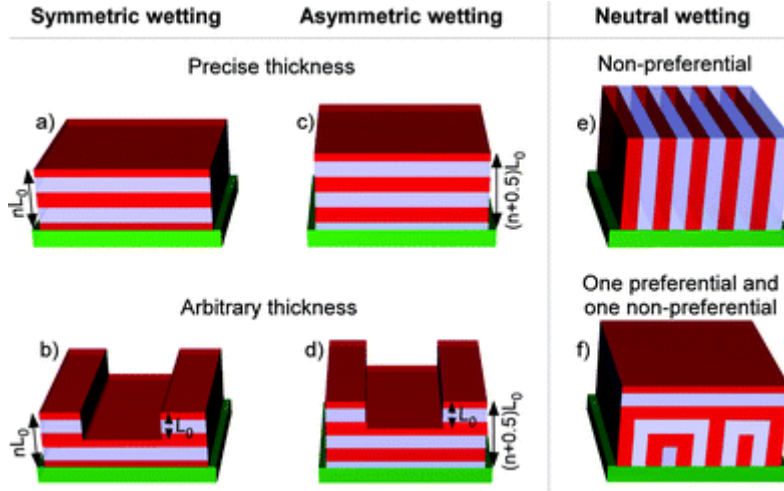


Fig. I-22 : Aspects de films minces envisageables pour des copolymères à blocs présentant une morphologie lamellaire<sup>63</sup>

Dans le cas idéal (Fig. I-22 : schéma e), les lamelles sont orientées perpendiculairement à la surface du substrat. Ce cas de figure est possible lorsque chacun des blocs ne présente pas d'interaction préférentielle pour le substrat ou l'air. Si le substrat est adapté au copolymère à blocs mais que l'un des blocs est spécialement attiré par l'air, alors une surface non structurée peut en découler (schéma f).

Dans le cas où l'un des blocs présente une interaction préférentielle pour le substrat (et/ou l'air), des morphologies parallèles au substrat sont attendues (schémas a à d). Notons que pour avoir une surface homogène (schémas a et c), il est essentiel que l'épaisseur du film déposé soit égale à  $(n + 0,5)L_0$ , où  $L_0$  correspond à la périodicité des lamelles. Lorsque le film présente une épaisseur initiale différente de  $L_0$  et de  $(n + 0,5)L_0$  alors des terrasses ayant une profondeur correspondant à un multiple de  $L_0$  sont attendues<sup>64,65</sup>.

Ces interactions préférentielles sont plus marquées pour des copolymères constitués de blocs hautement incompatibles ( $\chi_{AB}$  élevé). Notons qu'il est possible de limiter ces interactions en adaptant la tension de surface du substrat par greffage d'un copolymère aléatoire de composition similaire<sup>66</sup> ou en déposant une couche de copolymère supplémentaire à l'interface film/air<sup>67</sup> afin de favoriser la nanostructuration perpendiculaire.

#### I.D.4. Contrôle de l'alignement des copolymères à blocs à grande échelle

Un contrôle de l'alignement des copolymères à blocs sur l'ensemble d'une plaquette (*wafer*) de silicium est requis pour permettre la production de nombreux composants électroniques à des cadences élevées. Les diamètres des *wafers* classiquement utilisés sont de 200 et 300 mm voire 450 mm suite au développement de nouvelles méthodes de préparation<sup>68</sup>. Idéalement, une surface totalement nanostructurée ne présentant aucun défaut est visée. Un des enjeux technologiques réside sur la nanostructuration contrôlée de copolymères à blocs sur une surface de l'ordre du  $\text{cm}^2$ . Celle-ci doit s'effectuer de manière reproductible de façon à ce que l'ensemble du *wafer* (surface globale de  $0,16 \text{ m}^2$  pour  $\varnothing = 450 \text{ mm}$ ) soit exploitable.

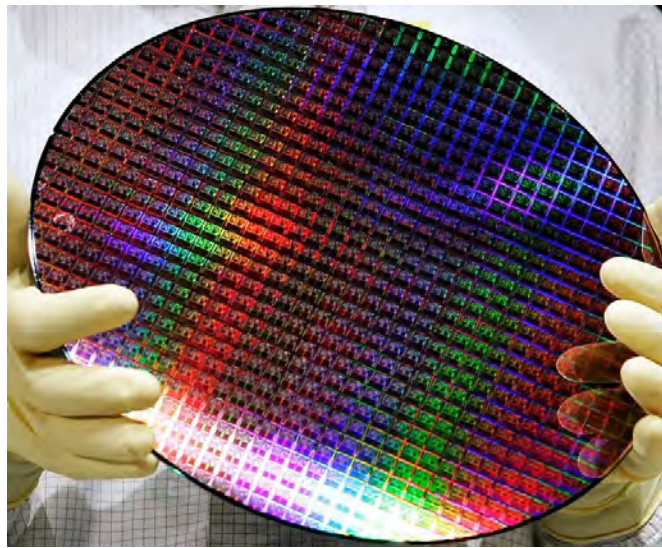


Fig. I-23 : Photo d'un *wafer* de silicium ayant un diamètre de 450 mm (Source : iTechPost)

En vue de contrôler la nanostructuration sur grande échelle, l'élaboration de substrats de composition et d'architecture bien définies a fait l'objet de nombreux travaux. Les techniques les plus étudiées à ce jour sont la graphoépitaxie et la chemo-épitaxie.

##### *I.D.4.a. Graphoépitaxie*

Un substrat présentant un relief bien défini peut favoriser l'auto-assemblage des microdomaines de copolymères à blocs<sup>69–73</sup>. En effet, le microrelief symétrique du substrat (*cf* Fig I-24 (b)), préparé par lithographie classique, induit l'alignement des domaines au niveau des creux du substrat (Fig (c)). Une meilleure organisation est observée étant donné que celle-ci a lieu sur une surface très petite suite au confinement exercé par la géométrie du substrat et à l'interaction surface-copolymère. Pour des films plus épais ((d)), la nanostructuration du copolymère dans les creux peut également entraîner celle du copolymère à la surface et permettre ainsi un alignement à grande échelle.



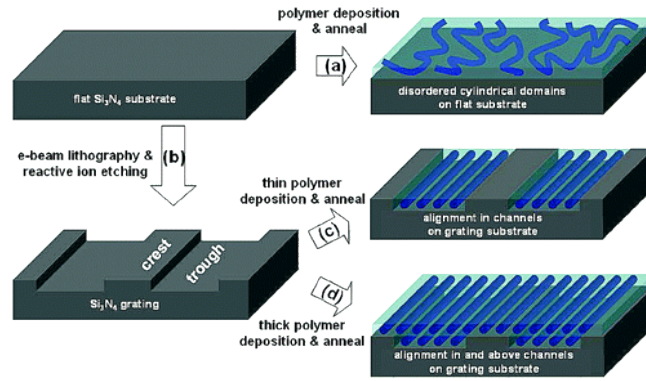


Fig. I-24 : Illustration du principe de DSA par graphoépitaxie<sup>71</sup>

Le groupe d'Hadziioannou<sup>73</sup> a utilisé ce procédé pour préparer des films de PDMSB-*b*-PMMA hautement organisés, ayant une périodicité de 9,7 nm. Notons qu'il est possible d'ajuster l'orientation du copolymère à blocs en jouant sur l'épaisseur du film déposé (Fig. I-25).

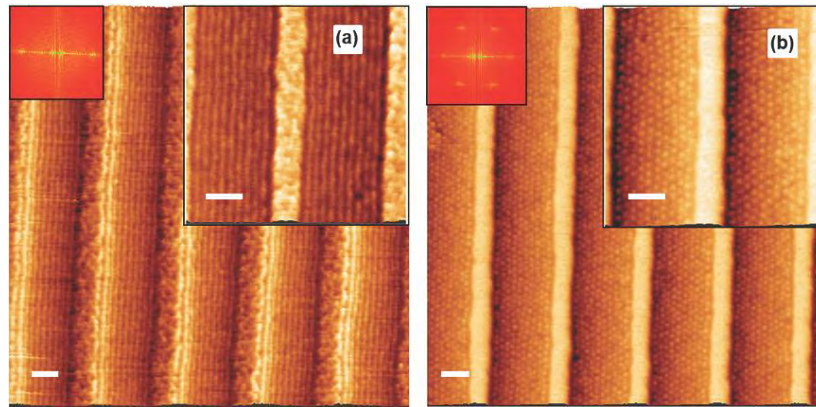


Fig. I-25 : Image AFM (phase) d'un film de copolymère à blocs de PDMSB<sub>122</sub>-*b*-PMMA<sub>43</sub> (morphologie cylindrique) après traitement thermique à 180°C pendant 10 minutes. L'épaisseur du film (40 nm : images (a) ; 30 nm : images (b)) déposé sur un substrat présentant un microrelief a été ajustée. Echelle (trait blanc) : 100 nm<sup>73</sup>

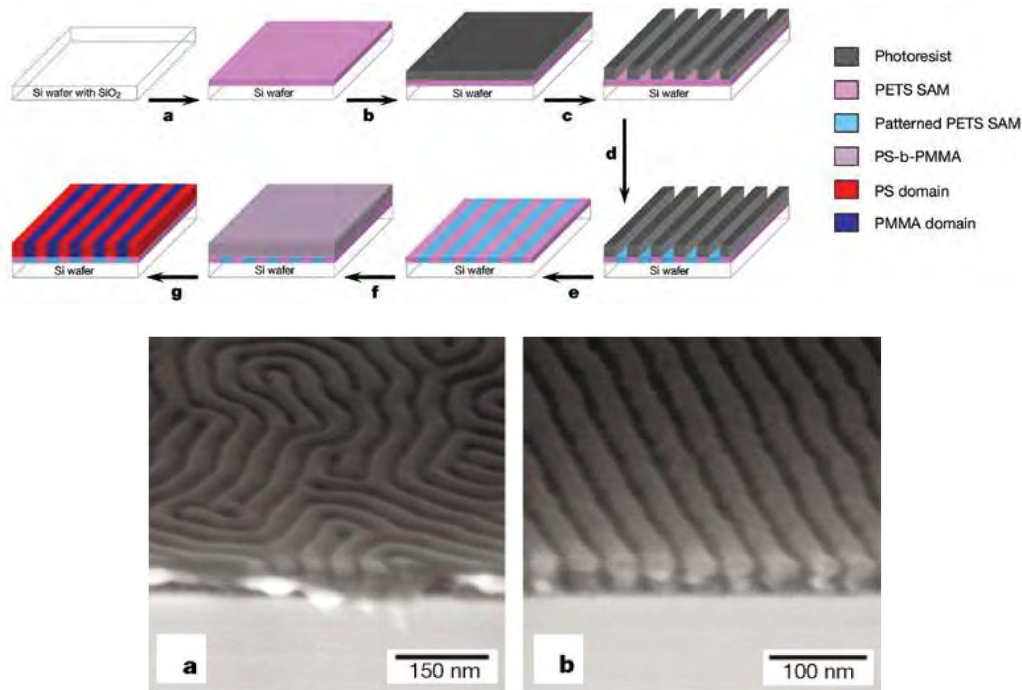
#### I.D.4.b. Chemo-épitaxie

En contrôlant précisément l'hétérogénéité chimique d'une surface plane, il est également possible de favoriser l'alignement des domaines. Ce principe est connu sous le nom de chemo-épitaxie<sup>74-79</sup>.

Russell<sup>74</sup> a établi un lien entre le contrôle à l'échelle nanométrique de la surface d'interaction et l'auto-assemblage du copolymère qui en résulte. Son équipe a préparé un substrat de silicium présentant des bandes d'or métallique de largeur comparable à l'espacement de domaines du PS-*b*-PMMA étudié. En utilisant ce substrat, une orientation lamellaire normale à la surface du substrat est favorisée suite aux fortes interactions entre le PMMA et l'oxyde de silicium d'une part, et le PS et l'or d'autre part.

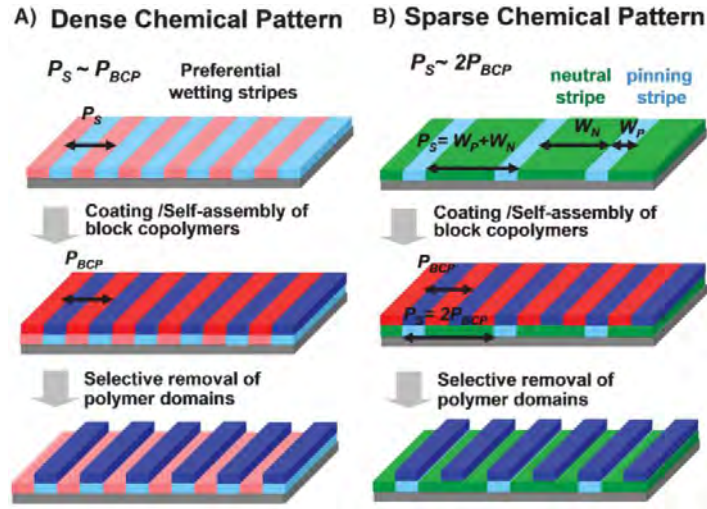


Nealey<sup>75-77</sup> a par la suite montré qu'il était possible de contraster la nature chimique du substrat en modifiant sélectivement la couche de polymère déposé au préalable (Fig. I-26, image du haut). Lors de cette étude<sup>75</sup>, une interaction préférentielle entre le PMMA et le phenylethyltrichlorosilane (PETS) modifié permet de contrôler l'alignement des domaines lamellaires.



**Fig. I-26** : (Haut) Représentation schématisée de la préparation du substrat nanostructuré chimiquement (a-e) et étude de l'assemblage de copolymère à blocs par chemo-épitaxie (f-g). (a) Une monocouche de PETS est déposée sur la surface d'un substrat en silicium. (b) Une résine photosensible est déposée par enduction centrifuge. (c) Des lignes présentant une périodicité  $L_s$  sont obtenus par lithographie dans l'extrême UV. (d) Un bombardement de rayon X sur les zones non protégées permet de modifier chimiquement le PETS. (e) Retrait de la résine photosensible par lavage. (f) Dépôt de film mince de PS-*b*-PMMA présentant une morphologie lamellaire. (g) Traitement post-dépôt afin de favoriser la nanostructuration. (Bas) Images MEB de films de PS-*b*-PMMA ( $L_0 = 48$  nm) ayant une épaisseur de 60 nm obtenus en utilisant un substrat brut (a) et le substrat à motifs (b).<sup>75</sup>

Le groupe de Nealey<sup>77,79</sup> a également montré qu'il était possible de multiplier par un facteur 2 le nombre de motifs périodiquement organisés en utilisant un substrat modifié partiellement (Fig I-27 schéma b). L'interaction préférentielle d'un bloc avec la zone traitée va induire l'alignement à grande échelle.



**Fig. I-27 :** Représentation schématique de l'auto-assemblage dirigé d'un copolymère à blocs (BCP) présentant un espacement de domaines  $p_{BCP}$  sur des substrats à motif. (a) Le substrat possède une alternance de bandes de mouillabilité préférentielle espacé d'une période  $p_s$  de taille comparable à  $p_{BCP}$ . L'affinité entre le motif chimique et les domaines du copolymères à blocs conduit à l'auto-assemblage du copolymère à blocs. Des motifs mieux définis de faibles dimensions sont aussi obtenus. (b) Le substrat est modifié sélectivement en bandes d'épaisseur ( $\sim 0,5 p_{BCP}$ ) et de périodicité ( $p_s/p_{BCP} \sim 2$ ) bien définies.<sup>78</sup>

Cheng<sup>78</sup> s'est intéressé à multiplier le nombre de motifs par substrat d'un facteur 2, 3 voire 4 en ajustant la périodicité des bandes. Il a ainsi observé par MEB un auto-assemblage à grande échelle pour un copolymère de PS-*b*-PMMA présentant une morphologie lamellaire. L'auto-assemblage de cercles espacés de 28,8 nm, à grande échelle, a été obtenu à partir d'un substrat peu défini ayant une périodicité de 57,5 nm. Lors de l'auto-assemblage du copolymère, s'opère une correction des défauts présents initialement sur le substrat (*cf* Fig I-28). La perte du contrôle de l'alignement du copolymère à bloc est visible pour les zones où le substrat n'a pas été modifié (image MEB C Fig. I-28).

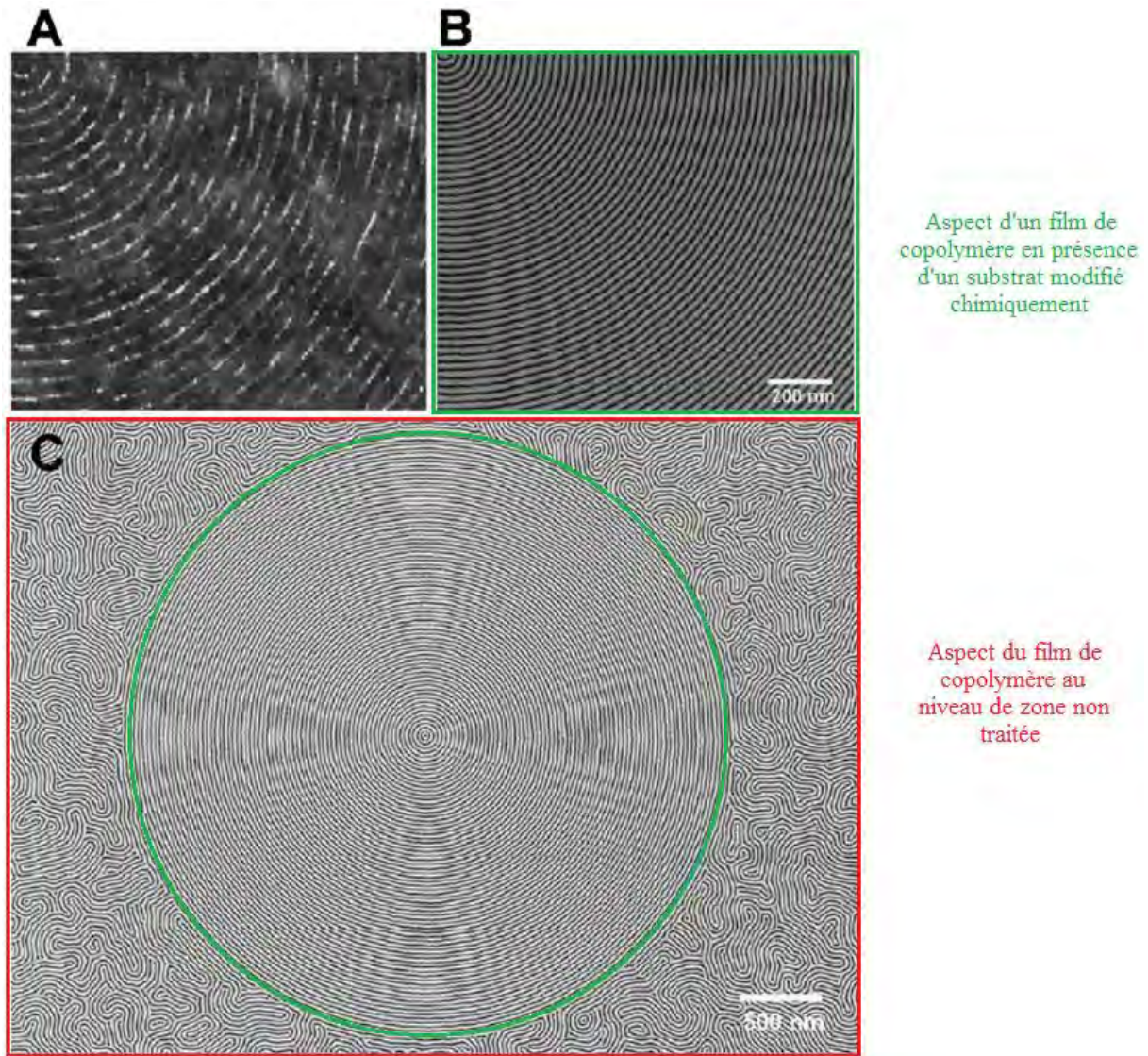


Fig. I-28 : (A) Image AFM du substrat utilisé (B, C) Images MEB du film auto-assemblé après retrait du bloc de PMMA par gravure plasma sous atmosphère d'oxygène<sup>78</sup>

La chemo-épitaxie et la graphoépitaxie se révèlent être des approches efficaces pour contrôler l'alignement périodique de copolymères à blocs à grande échelle.

#### *I.D.4.c. Design de substrat pour l'auto-assemblage en géométrie précise*

Le groupe de Wong<sup>80</sup> a contrôlé précisément l'architecture du substrat afin d'accéder à l'ensemble des configurations de micro-vias ("contact hole") désirés pour un circuit intégré sur un même substrat. La surface de dépôt a été façonnée par lithographie par bombardement d'électrons (*cf* I.C.2). Le PS-*b*-PMMA est ensuite déposé sur le substrat. Les cylindres de PMMA croissent perpendiculairement au substrat. Un retrait sélectif du bloc de PMMA, par exposition sous UV et lavage à l'acide acétique, permet la reproduction du motif désiré à plus petite échelle.

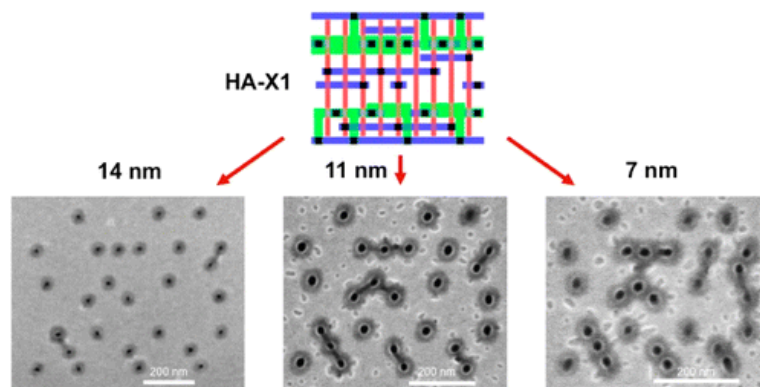


Fig. I-29 : Réduction de la taille des vias pour l'élaboration de circuits intégrés<sup>80</sup>

Peu de défauts sont présents lorsque des trous de 14 nm sont visés. En souhaitant diminuer la taille de ces derniers, des géométries moins régulières sont obtenues.

Le design de substrats en vue de contrôler l'auto-assemblage des copolymères à blocs souligne les avancées technologiques et le potentiel de cette approche pour la miniaturisation des composants électroniques (médias de stockage magnétique, nanofils, micro-vias de circuit intégré, ...). Les travaux concernant l'auto-assemblage de copolymères à blocs ont principalement été réalisés à partir du PS-*b*-PMMA. Les atouts et les limites de ce système vont être présentés dans la partie qui suit.



## I.E. Propriétés du PS-*b*-PMMA

Les copolymères à blocs de PS-*b*-PMMA ont fait l'objet de nombreuses études de nanostructuration étant donné les propriétés de chacun de ces blocs mais également en raison de l'excellent contrôle de la copolymérisation anionique<sup>3</sup>.

La dispersité en masse molaire d'un copolymère à blocs influe sur la majorité des aspects de la nanostructuration<sup>81</sup>. Une augmentation de la dispersité en masse molaire de copolymères à blocs se traduit par un accroissement de la périodicité des domaines<sup>82-85</sup>, un élargissement de l'interface entre les 2 micro-domaines<sup>86,87</sup>, une possible modification de morphologies<sup>85,88,89</sup> ainsi qu'une variation de la température de transition ordre-désordre<sup>88-90</sup>. De ce fait, il est important de synthétiser des copolymères à blocs de manière contrôlée ( $D < 1,2$ ) afin d'évaluer convenablement les propriétés de nanostructuration de ces derniers.

Un des avantages du PS-*b*-PMMA est l'élimination sélective du bloc PMMA par gravure plasma sous atmosphère d'O<sub>2</sub><sup>78,91</sup> ou par exposition UV et lavage à l'acide acétique<sup>80,92</sup>. Après ce traitement de surface, un masque dur ( $T_{gPS} \sim 100^{\circ}C$ ) de nanolithographie est obtenu. De plus, l'association d'un bloc de PS avec celui de PMMA permet d'obtenir de manière relativement aisée une orientation perpendiculaire car le PS et le PMMA possèdent une énergie de surface assez proche<sup>93</sup>.

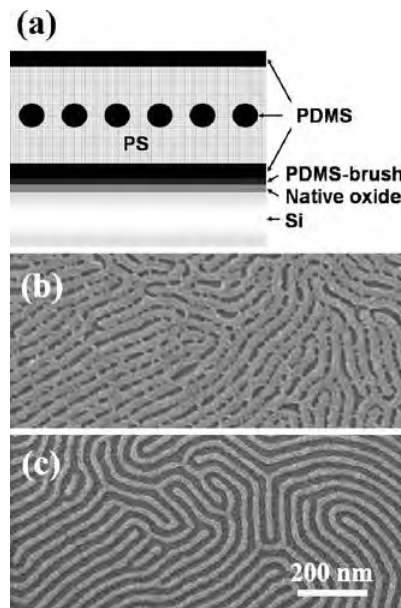
Lorsque deux polymères présentent des paramètres de solubilité proches, leur paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi_{AB}$  est faible. Comme mentionné précédemment, le produit  $\chi_{AB}N$  doit être supérieur à 10,5 pour qu'il y ait nanostructuration. Le paramètre de Flory-Huggins pour ce copolymère peut être estimé en fonction de la température par l'équation déterminée par Russell<sup>94</sup>, en 1990 :

$$\chi_{AB} = (0,028 \pm 0,002) + \frac{(3,9 \pm 0,6)}{T}$$

Ainsi à température ambiante,  $\chi_{AB}$  est environ égal 0,04. Afin que la ségrégation de phase en nanodomaines soit possible, un degré de polymérisation relativement important est requis. Pour une morphologie lamellaire ayant une période de 17,5 nm, une largeur d'interface de l'ordre de 5 nm a été déduite par analyses SANS<sup>95</sup>. Une telle largeur d'interface limite l'utilisation de ce copolymère à blocs pour la préparation de masque de nanolithographie de haute résolution. Wan<sup>96</sup> a évalué l'étape de transfert de motif à partir de copolymères de PS-*b*-PMMA présentant un espacement de domaines compris entre 18,5 et 27 nm. Une bonne reproduction des motifs a pu être accomplie lorsque la périodicité des lamelles est égale ou supérieure à 22 nm.

Pour accéder à des espacements de domaines plus faibles (*sub*-18 nm) et bien définis, il faut donc préparer des copolymères à blocs ayant un paramètre d'interaction de Flory-Huggins  $\chi_{AB}$  supérieur à celui du PS-*b*-PMMA. En modulant la composition chimique d'un des blocs de ce copolymère, il est possible d'accroître l'incompatibilité des blocs. Bates<sup>97</sup> a estimé un paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$  de 0,09 à 25°C pour un copolymère de poly(4-*tert*-butylstyrene)-*bloc*-poly(méthacrylate de méthyle) PtBS-*b*-PMMA. Les analyses SAXS qu'il a effectué ont permis de déterminer des nanostructurations lamellaires présentant des espacements de domaines de 14,4 nm pour un copolymère de PtBS-*b*-PMMA ( $M_n = 17\,600$  g/mol,  $f_{volPtBS} = 0,53$ ,  $N = 236$ ).

En remplaçant le bloc de PMMA par une chaîne de polymère non-carbonnée  $(SiO)_n$ , il est possible d'augmenter de façon significative l'incompatibilité des blocs comme dans le cas des copolymères à blocs de poly(styrène)-*bloc*-poly(diméthylsiloxane) PS-*b*-PDMS<sup>98-100</sup> ( $\chi_{AB} \sim 0,26$  à 27°C). Au cours des études de nanostructuration de films minces à partir de ces copolymères, le bloc de PDMS interagit préférentiellement avec l'air et le substrat (pré-enduit avec du PDMS). Ces interactions conduisent à la présence de 2 couches de PDMS aux interfaces du film (substrat/copolymère à bloc et copolymère/air) avec une orientation parallèle des cylindres (*cf* Fig. I-30, schéma a). Deux étapes successives de gravure plasma sont requises afin de révéler le motif désiré : la première afin d'éliminer la couche surfacique de PDMS suivie d'un second traitement pour retirer sélectivement le PS. Ces observations expérimentales limitent l'utilisation de ce copolymère à bloc pour la microélectronique.

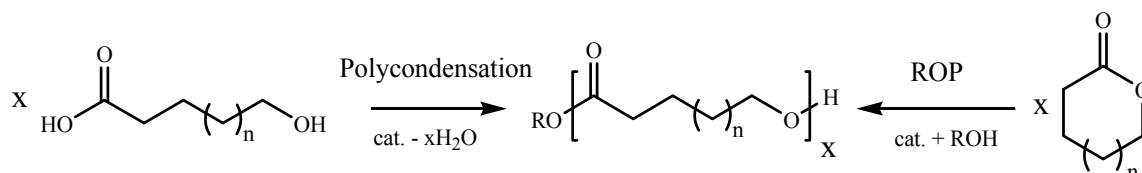


**Fig. I-30** : (a) Coupe schématique représentant la nanostructuration d'un copolymères diblocs de PS-*b*-PDMS déposé sur un substrat pré-enduit avec du PDMS. (b, c) Images MEB de films minces de PS-*b*-PDMS après (b) exposition à une gravure plasma d'O<sub>2</sub> pendant 1 min ; (c) exposition à une gravure plasma sous atmosphère de CF<sub>4</sub> (5 s) puis d'O<sub>2</sub> (1 min)<sup>98</sup>

Des copolymères à blocs constitués d'un bloc biodégradable, principalement de poly(*D,L*-lactide) P(*D,L*)LA, ont également fait l'objet d'études de nanostructuration. Ces travaux seront discutés dans la section suivante.

## I.F. Exemples de copolymères à blocs présentant un bloc biodégradable étudiés pour la nanostructuration

L'émergence d'autres méthodes de polymérisation pour la préparation de copolymères à blocs de manière contrôlée ( $D \leq 1,2$ ) permet l'évaluation de la nanostructuration de nouvelles associations de blocs. La synthèse de copolymères à blocs d'architectures bien définies, ayant une faible dispersité de masses molaires est envisageable par ROP en présence d'amorceur protique. Ce qui n'est pas le cas lorsque la polycondensation est choisie comme méthode de synthèse. Lors de la polycondensation, des conditions de polymérisation poussées sont requises afin de retirer l'eau formée. Cette polymérisation par étape génère des polyesters de faibles masses molaires lorsque la conversion maximale n'est pas atteinte. De plus, une dispersité en masse molaire importante ( $D \sim 2$ ) est caractéristique de ce type de réaction.

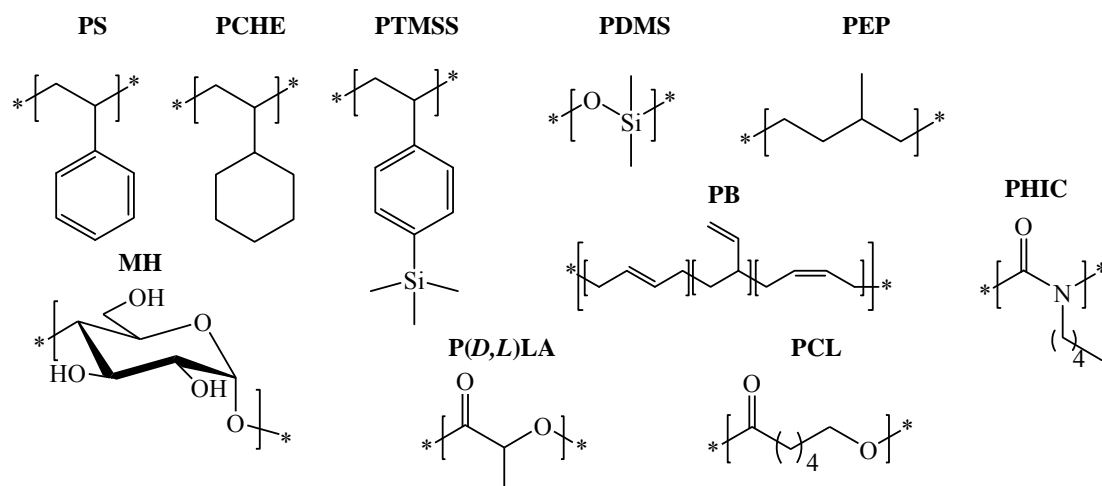


La ROP organocatalysée, quant à elle, (plus de détails dans la partie II.A.) semble adaptée pour le design de nouveaux copolymères à blocs visant des applications dans le domaine de la microelectronique pour différentes raisons. Tout d'abord, cette méthode de polymérisation rend possible l'association d'un bloc biodégradable (polyester ou polycarbonate) avec un bloc potentiellement issu d'une autre voie de synthèse à condition qu'une fonction hydroxyle (ou amine, thiol, ...) terminale y soit présente. Une fois ces nouveaux copolymères à blocs auto-assemblés, le bloc biodégradable pourrait par la suite être sélectivement retiré afin d'obtenir le masque de nanolithographie désiré. Notons également que la ROP organocatalysée limite la contamination métallique du milieu lors de l'utilisation du copolymère à blocs pour l'application visée.

Le tableau I-1 regroupe des copolymères à blocs composés d'au moins un bloc biodégradable, pour lesquels une nanostructuration a été déduite d'analyses SAXS et/ou microscopie (MET, MEB ou AFM).

Tableau I-1 : Aperçu des copolymères à blocs étudiés pour la nanostructuration en film mince

Entrée	Copolymère à blocs A-B ou A-B-A	N <sub>total</sub>	f <sub>volB</sub>	Morphologie	Espacement de domaines (nm)	$\chi$ (25°C)	Ref.
1	PS- <i>b</i> -P( <i>D,L</i> )LA	78	0,45	lamellaire	17,5	0,22	<sup>101,102</sup>
2	PCHE- <i>b</i> -P( <i>D,L</i> )LA	83	0,43	cylindrique	20	0,45	<sup>103</sup>
3	PTMSS- <i>b</i> -P( <i>D,L</i> )LA	52	0,58	lamellaire	13,7	0,46	<sup>104</sup>
4	PEP- <i>b</i> -P( <i>D,L</i> )LA	21	0,38	lamellaire	8,6	0,85	<sup>105</sup>
5	P( <i>D,L</i> )LA- <i>b</i> -PB- <i>b</i> -P( <i>D,L</i> )LA	114	0,40	lamellaire	13	0,32	<sup>17</sup>
6	MH- <i>b</i> -PCL	49	0,72	cylindrique	12,2	n.d.	<sup>106– 108</sup>
7	PHIC- <i>b</i> -PCL	174	0,47	lamellaire	19,2	n.d.	<sup>109,110</sup>
8	P( <i>D,L</i> )LA- <i>b</i> -PDMS- <i>b</i> - P( <i>D,L</i> )LA	286	0,26	cylindrique	36	1,4	<sup>111</sup>



En remplaçant le bloc PMMA par du P(*D,L*)LA (entrée 1), le paramètre d'incompatibilité  $\chi_{AB}$  du copolymère à blocs obtenu est plus de 5 fois supérieur à celui du PS-*b*-PMMA. Cela s'explique par la différence de polarité plus marquée entre le PS et le P(*D,L*)LA. L'équipe d'Hillmyer<sup>101</sup> a ainsi préparé des films poreux de poly(styrène) présentant des diamètres compris entre 15 et 45 nm (*cf* Fig. I-31) à partir de copolymères à blocs de PS-*b*-P(*D,L*)LA présentant des morphologies cylindriques. Le bloc de P(*D,L*)LA est dégradé sélectivement par hydrolyse en plaçant le substrat dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium (0,5 mol/L)/méthanol à 65°C. La sélectivité de la dégradation repose sur la stabilité chimique du PS (non dégradé + insoluble) dans le mélange de solution aqueuse d'hydroxyde de sodium/méthanol contrairement au produit de dégradation du PLA. Notons également que la température de dégradation appliquée au cours de cette étape est inférieure à la  $T_g$  du PS ( $T_{gPS} \sim 100^\circ\text{C}$ ) de façon à éviter une fluctuation de la matière. La présence de défauts suite à la nanostructuration et/ou la dégradation du PLA est malgré tout visible à la surface du film.



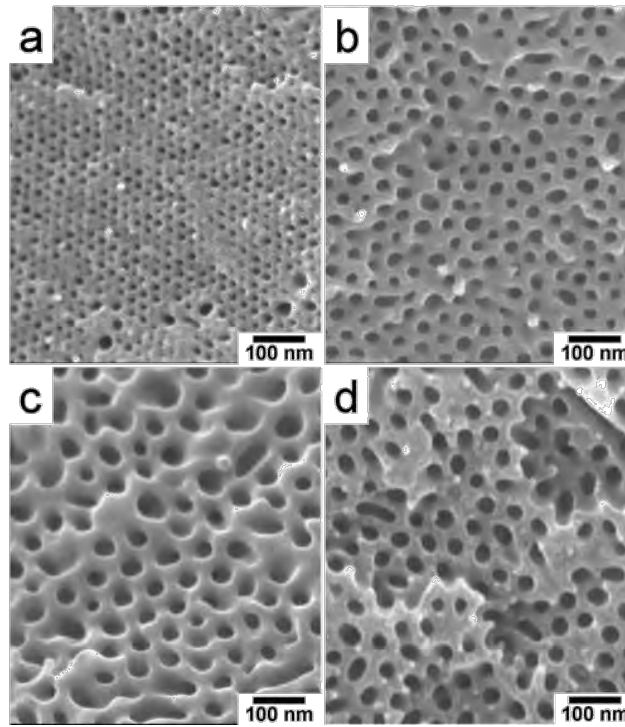


Fig. I-31 : Images MEB de films nanoporeux de PS obtenus par nanostructuration perpendiculaire à la surface de cylindres de P(*D,L*)LA dans une matrice de PS après dégradation du bloc de P(*D,L*)LA. En fonction de la masse molaire globale du dibloc (pour  $f_{volP(D,L)LA}$  compris 0,28 et 0,42) des pores ayant un diamètre de 15 (a), 31 (b), 45 (c) et 42 nm (d) sont observés<sup>101</sup>.

Il est à mentionner qu'une hydrogénation du poly(styrène) *post*-polymérisation (entrée 2) ou l'introduction d'un groupement triméthylsilyle sur le styrène (entrée 3) permet une augmentation du paramètre d'incompatibilité d'un facteur 2. Il devient alors possible de visualiser des morphologies lamellaires ayant une période de 13,7 nm, tout en conservant une orientation perpendiculaire au substrat pour des films de PTMSS-*b*-P(*D,L*)LA ayant une épaisseur d'environ 15 nm.

En remplaçant le polystyrène par du poly(éthylène-*alt*-propylène) ou du polybutadiène (entrées 4 et 5), des espacements de domaines *sub*-18 nm sont également accessibles. Le groupe d'Hillmyer<sup>112</sup> a montré qu'il était possible d'obtenir des masques nanoporeux de P(*D,L*)LA à partir de copolymères diblocs de poly(1,4-butadiène)-*bloc*-poly(*D,L*-lactide) PB-*b*-P(*D,L*)LA présentant une morphologie cylindrique ( $f_{volPB}$  minoritaire). L'élimination du bloc de PB est effectuée par métathèse en présence d'un catalyseur de Grubbs. Un film de P(*D,L*)LA avec des pores ayant un diamètre moyen de  $31 \pm 4$  nm a ainsi été préparé (Fig. I-32).

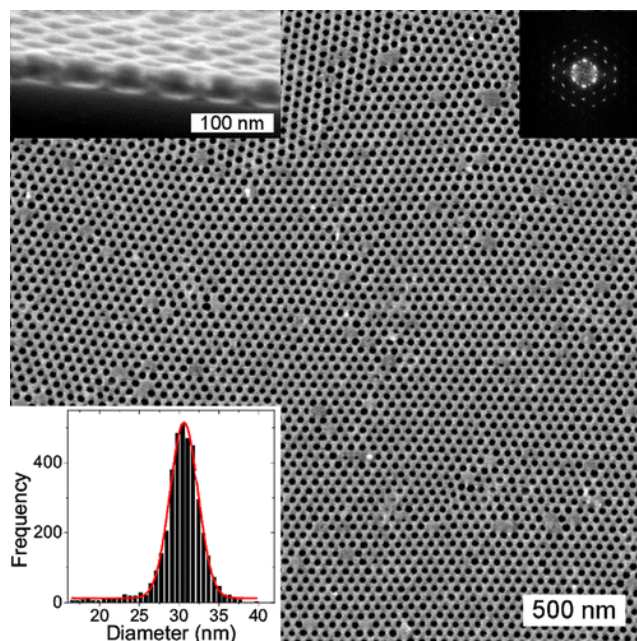


Fig. I-32 : Images MEB d'un film nanoporeux de P(D,L)LA obtenus par nanostructuration perpendiculaire à la surface de cylindres de PB dans une matrice de P(D,L)LA après dégradation du bloc de PB par métathèse. (En haut à gauche) Image MEB d'une section de film. (En haut à droite) Transformée de Fourier. (En bas) Distribution gaussienne de la taille des pores<sup>112</sup>.

Un autre type de polyester, la poly( $\epsilon$ -caprolactone), a également été étudié. Lorsque ce polymère biodégradable est associé à des blocs de maltoheptaose (entrée 6) ou de poly(n-hexyl isocyanate) (entrée 7) par chimie click, des morphologies présentant des espacements de domaines inférieurs à 20 nm sont obtenues. Notons toutefois qu'une modification de la structuration peut avoir lieu pour les copolymères de MH-*b*-PCL en fonction de la température de recuit appliquée. En effet la "caramélisation" de l'oligosaccharide, pour des températures de l'ordre de 220°C, peut induire une modification de la morphologie et de la périodicité. De façon surprenante, des morphologies lamellaires sont identifiées pour le copolymère PHIC-*b*-PCL pour une fraction volumique en poly( $\epsilon$ -caprolactone) de 0,75. Il semblerait que la cristallisation de la PCL favorise cette morphologie.

Le copolymère constitué d'un bloc central de PDMS ( $P(D,L)LA$ - $b$ -PDMS- $b$ - $P(D,L)LA$ , entrée 8) est celui qui possède le paramètre d'incompatibilité le plus élevé (1,4 à 25°C). Dans le cas présenté ci-dessous (Fig. I-32), une élimination sélective du bloc de PDMS est accomplie par gravure plasma en présence d'atmosphère de  $SF_6$ . Si la gravure est effectuée sous atmosphère d' $O_2$ , alors le  $P(D,L)LA$  est sélectivement dégradé tandis que le PDMS s'oxyde, formant ainsi des plots ayant une symétrie hexagonale<sup>111</sup>. En adaptant le degré de polymérisation de chacun des blocs ( $N_{total}$ ), il est possible de réduire considérablement l'espacement de domaines pour ce tribloc. Notons que contrairement aux copolymères de PS- $b$ -PDMS, des cylindres orientés perpendiculairement au substrat ont pu être observés (Fig. I-33). Il semble donc qu'il n'y ait pas d'interactions préférentielles entre les interfaces et le copolymère, dans le cas du  $P(D,L)LA$ - $b$ -PDMS- $b$ - $P(D,L)LA$ .

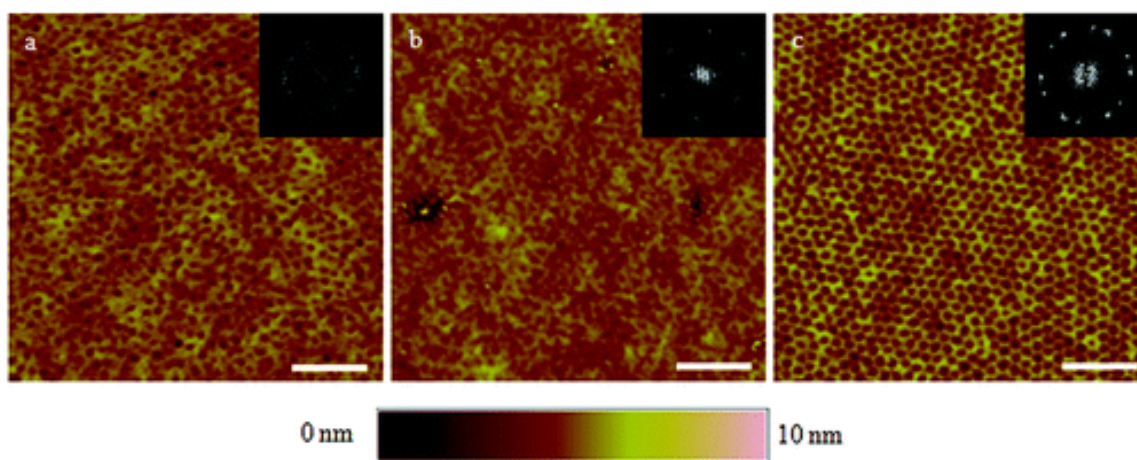


Fig. I-33 : Images AFM (topographie) d'un film de  $P(D,L)LA_{90}$ - $b$ - $PDMS_{106}$ - $b$ - $P(D,L)LA_{90}$  après : (a) dépôt par enduction centrifuge, (b) traitement à des vapeurs de toluène pendant 45 minutes et (c) gravure plasma sous atmosphère de  $SF_6$  pendant 20 s. Les transformées de Fourier correspondantes à chaque surface sont disposées au coin supérieur droit de chaque image. Echelle (trait blanc) : 200 nm<sup>111</sup>.

De manière générale, les études de nanostructuration sur des copolymères à blocs possédant au moins un bloc biodégradable concernent principalement l'association de  $P(D,L)LA$  avec un bloc de nature différente. Les espacements de domaines observés pour ces copolymères à blocs soulignent la forte incompatibilité des blocs combinés et le potentiel de ces matériaux pour la nanolithographie. Cependant, peu voire pas d'études concernent la nanostructuration de copolymères à blocs constitué de poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly( $\beta$ -butyrolactone) ou de poly(triméthylène carbonate).

## I.G. Conclusion

La lithographie reposant sur l'auto-assemblage de copolymères à blocs est très prometteuse au vu des espacements de domaines qu'il est possible d'atteindre grâce à l'incompatibilité des blocs. Ceci est d'autant plus intéressant qu'à partir de copolymères à blocs présentant des morphologies cylindriques ou lamellaires, il est possible de préparer des substrats ayant les motifs requis pour l'élaboration de composants électroniques d'intérêt. Notons toutefois que le système majoritairement étudié (PS-*b*-PMMA) ne permet pas d'exploiter au maximum le potentiel de cette approche (périodicité minimale de l'ordre de 20 nm).

Idéalement, des copolymères à blocs présentant une forte ségrégation de phase ( $\chi_{AB}N \gg 10,5$ ) pour de faibles espacement de domaines (*sub*-18 nm, se traduisant par un faible degré de polymérisation  $N$  et un paramètre d'incompatibilité élevé) sont désirés afin de miniaturiser les composants électroniques qu'il serait envisageable de préparer par nanolithographie. De plus, une destruction sélective du bloc biodégradable est souhaitée. Des systèmes, ayant une morphologie cylindrique ou lamellaire, hautement ordonnés et orientés perpendiculairement au substrat répondraient à l'ensemble des critères requis pour substituer le PS-*b*-PMMA.

Comme mentionné précédemment, la majorité des travaux sur la nanostructuration de copolymères à blocs constitués d'au moins un bloc biodégradable fait référence à des copolymères obtenus par ROP du (*D,L*)-lactide. Il serait alors intéressant de moduler les propriétés physico-chimiques du bloc biodégradable afin d'en évaluer la répercussion sur la nanostructuration. En optant pour un bloc de poly( $\beta$ -butyrolactone), de "poly( $\epsilon$ -caprolactone) amorphe" ou de poly(triméthylène carbonate), il serait possible d'observer l'impact de la température de transition vitreuse du bloc biodégradable ( $T_{gPCL} (-60^\circ\text{C}) < T_{gPTMC} (-20^\circ\text{C}) < T_{gPBL} (-10^\circ\text{C}) < T_{gP(D,L)LA} (60^\circ\text{C})$ ) sur la nanostructuration des copolymères à blocs correspondants ainsi que sur l'efficacité de l'élimination sélective du bloc biodégradable, une fois le film nanostructuré. La préparation de copolymères à blocs constitué d'un bloc semi-cristallin, à savoir la poly( $\epsilon$ -caprolactone), permettrait de moduler la nature (amorphe *vs* semi-cristallin) du copolymère en vue d'évaluer l'influence de la cristallisation d'un bloc sur la nanostructuration.

Les objectifs de mes travaux de thèse étaient de synthétiser de manière contrôlée de nouveaux copolymères à blocs composés d'au moins un bloc biodégradable de type polyester (PCL, PBL, "PCL<sub>am</sub>.") ou polycarbonate (PTMC) en vue d'étudier leur incompatibilité et leur aptitude à se nanostructurer. Plus généralement, les objectifs de ce projet sur le long terme consistent en l'évaluation du potentiel de ce type de copolymères à blocs pour des applications en microélectronique (nanostructuration à grande échelle: contrôle de l'orientation et de l'alignement des domaines, mesure de la défektivité, ...).

**Chapitre II : Synthèse de copolymères à blocs possédant  
au moins un bloc polyester et étude de leurs propriétés de  
nanostructuration**



## II.A. Systèmes catalytiques permettant la ROP de monomères cycliques

Les systèmes catalytiques permettant la polymérisation contrôlée par ouverture de cycle de lactones et de carbonates en présence d'un amorceur protique sont abondants. Néanmoins, chacun de ces types de catalyseurs (métallo-organiques, enzymatiques et organiques) présentent des caractéristiques propres à leur mode d'action. Ci-dessous est présenté un bref résumé de ces systèmes, avec une attention particulière pour les organocatalyseurs.

### II.A.1. Catalyseurs métallo-organique

Les catalyseurs traditionnellement utilisés pour la préparation par ROP de polyesters ou de polycarbonates biodégradables sont de nature métallo-organique. L'octanoate d'étain<sup>113-115</sup>  $[\text{Sn}(\text{Oct})_2]$  ainsi que le tris-isopropylate d'aluminium<sup>116</sup>  $[\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3]$  ont été principalement employés dans le milieu industriel mais aussi dans l'académique, du fait de leur robustesse, solubilité dans de nombreux solvants organiques et disponibilité. La coordination du monomère suivie de son insertion dans la liaison M-O a été identifiée comme étant le mécanisme de cette polymérisation. Notons que la polymérisation est réalisable une fois que l'alcool amorceur s'est coordonné sur le catalyseur :

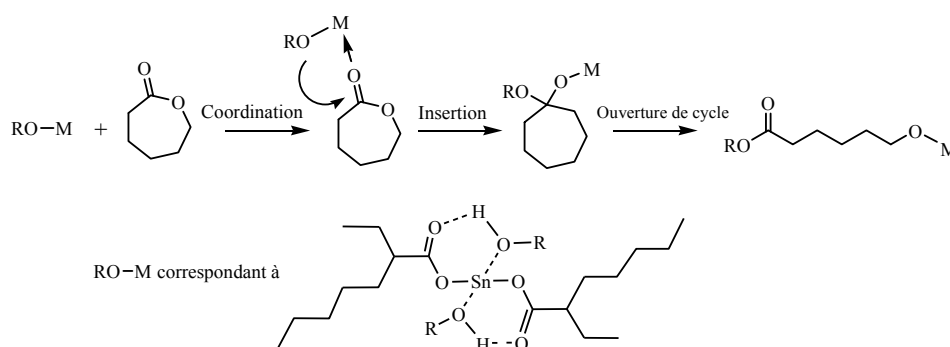


Fig. II-1 : Ouverture d' $\epsilon$ -caprolactone, *via* un mécanisme de "coordination-insertion" sur le centre métallique, lors de la ROP effectuée en présence d'un amorceur protique (ROH) et de l'octanoate d'étain ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ )

L' $\epsilon$ -caprolactone se coordine au centre métallique puis une attaque de l'alcoolate sur le carbonyle électrophile du monomère s'effectue via une insertion "formelle" dans la liaison O-M. L'ouverture de la lactone par rupture de la liaison O-acyle entraîne la formation d'un nouvel alcoolate. Cet alcoolate peut activer un second monomère permettant ainsi la propagation. Ces catalyseurs métalliques ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et  $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ) possèdent plusieurs sites de coordination, la croissance de plusieurs chaînes de polymères sur le même centre métallique est possible. La proximité de ces chaînes peut engendrer des réactions de transestérification qui sont caractérisées par un élargissement du profil de CES.

Ces systèmes n'étant pas très actifs, la polymérisation est généralement effectuée à des températures élevées ( $\sim 120^\circ\text{C}$ ), ce qui semble également favoriser des réactions de transestérification. La qualité du catalyseur métallique doit également être contrôlée. En effet, lors d'une étude de la ROP de lactide et d' $\epsilon$ -CL, Kowalski<sup>117</sup> a observé la présence d'agrégats d'isopropoxyde d'aluminium sous la forme de tétramère. Cette espèce non active peut également engendrer une baisse de la réactivité ainsi qu'un élargissement de la distribution des masses molaires du polymère synthétisé.

En préparant des complexes comportant des ligands ancillaires et d'un seul groupement alcoolate<sup>118,119</sup>, la croissance d'une seule chaîne par centre métallique est possible. Ce type de système catalytique augmente le contrôle de la polymérisation ( $\bar{D}$  a été rendue plus faible que dans le cas de l'octanoate d'étain) et permet, dans certains cas, d'effectuer la polymérisation de manière stéréosélective.

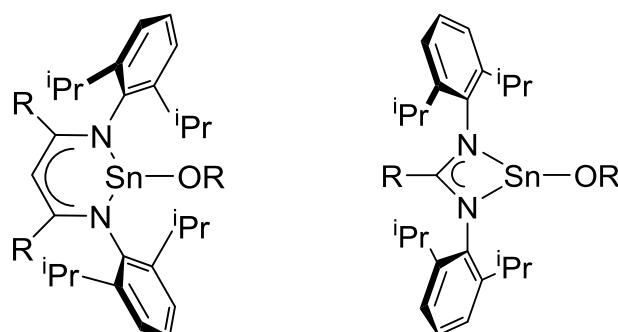


Fig. II-2 : Exemples de systèmes métalliques permettant la croissance d'une seule chaîne par centre métallique<sup>119</sup>

De nombreux systèmes catalytiques ont été développés<sup>120-123</sup> en jouant sur la nature du centre métallique (moins toxique que l'étain, voire biocompatible : Ca, Zn ou Mg) et/ou des ligands afin d'évaluer l'impact de ces différents paramètres sur la cinétique, la stéréosélectivité et le contrôle de la polymérisation. Certains de ces catalyseurs<sup>124</sup> sont très actifs à température ambiante, il est donc possible de travailler dans des conditions douces et ainsi améliorer le contrôle de la polymérisation. Toutefois, la faible robustesse de ces systèmes catalytiques limite leur utilisation dans l'industrie.

Deux problématiques concernant l'utilisation de catalyseurs métalliques sont la sélectivité de la ROP par rapport aux réactions de transestérification ainsi que l'élimination quantitative de ces catalyseurs. En effet, de part leur acidité de Lewis, ces derniers peuvent facilement interagir avec les fonctions carbonyles des polymères synthétisés. La présence de ces résidus métalliques peut s'avérer problématique pour différentes raisons. Tout d'abord, les propriétés du copolymère peuvent être altérées lors de sa mise en œuvre, souvent à haute température, suite à sa dégradation favorisée par la présence de catalyseur. Mentionnons également que des traces de catalyseurs métalliques peuvent être une source de contamination et perturber les propriétés électroniques des dispositifs lors du dépôt des couches conductrices *via* un procédé de nanolithographie.



### II.A.2. Catalyseur enzymatique

La synthèse de polyesters aliphatiques est également envisageable par catalyse enzymatique grâce à des lipases. En milieu aqueux, la lipase est une enzyme qui catalyse l'hydrolyse des esters d'acide gras au sein d'organismes vivants. Alors qu'en milieu organique, la tendance inverse est observée se traduisant par des réactions d'estérification ou de transestérification<sup>125</sup>. La ROP enzymatique de lactones a été reportée pour la première fois en 1993, par les groupes de Kobayashi<sup>126</sup> et de Knani *et al.*<sup>127</sup>, à partir de lipases *Pseudomonas fluorescens* et d'autres issues de pancréas de porc respectivement.

Le mécanisme proposé pour la ROP avec des lipases<sup>128,129</sup> implique une étape d'acylation et de désacylation :

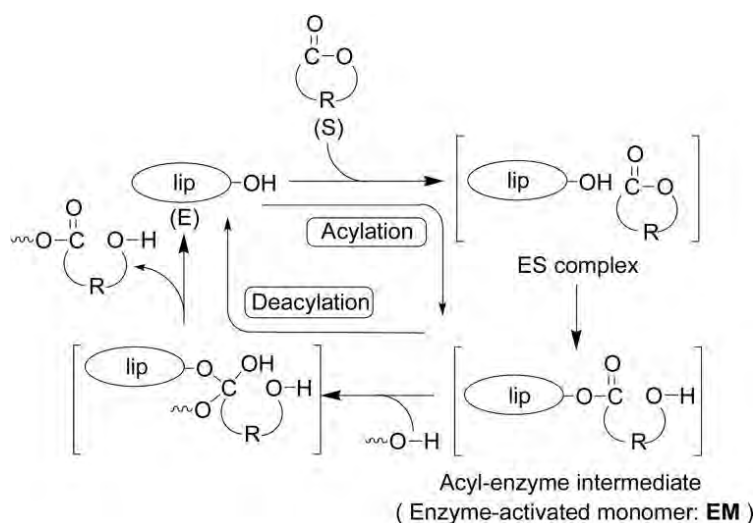


Fig. II-3 : Mécanisme proposé pour la ROP de lactone catalysée par de la lipase<sup>129</sup>

La formation d'un intermédiaire acyle-enzyme suivi d'une attaque nucléophile d'un alcool "d'amorçage" ou de l'extrémité d'une chaîne de polymère en croissance sur le carbonyle de cet intermédiaire permet la polymérisation par transestérification. Contrairement à la polymérisation métal-induite, une plus grande réactivité est observée pour les macrocycles par rapport à des lactones présentant des tailles de cycle plus faibles, telle que l' $\epsilon$ -caprolactone ou le lactide.

La ROP enzymatique de lactones s'effectue dans des conditions douces (entre 25 et 75°C) du fait de la faible stabilité thermique des enzymes, et requiert des durées de polymérisation nettement supérieures que les dérivés métalliques. Il semble également difficile de contrôler efficacement la polymérisation. En effet, des distributions de masses molaires relativement importantes,  $\bar{D} > 2$ , sont généralement observées en chromatographie d'exclusion stérique (CES). L'ensemble de ces facteurs fait que les enzymes ne sont pas les systèmes catalytiques de choix lorsqu'un contrôle fin de la structure du polymère est requis.

### II.A.3. Catalyseurs organiques

Les premiers travaux présentés par l'équipe d'Hedrick<sup>130</sup> en 2001 concernant la polymérisation par ouverture de cycle contrôlée de lactide en présence de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) ont permis de souligner le potentiel de certains composés organiques à catalyser la ROP. Il a été proposé que la polymérisation procède *via* un mécanisme d'activation du monomère au cours duquel une attaque nucléophile de l'amine sur le lactide résulte en la formation d'une espèce zwitterionique qui est susceptible de réagir avec une fonction alcool de l'amorceur ou d'une chaîne en croissance :

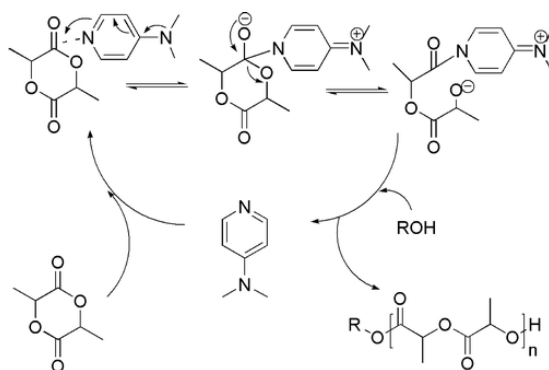


Fig. II-4 : Mécanisme proposé pour la ROP de lactide en présence de DMAP<sup>131</sup>

La polymérisation de *D,L*- et *L*-lactide en présence de DMAP s'effectue de manière vivante à la fois en masse à 135 et 185°C et en solution (DCM) à 35°C. Une bonne corrélation entre les rapports  $[M]_0/[amorceur]_0$  et le degré de polymérisation (DP) observé ainsi qu'une variation linéaire de la masse molaire du polymère en fonction de la conversion ont permis d'illustrer le contrôle de la polymérisation.

Depuis ces premiers travaux, de nombreux catalyseurs organiques agissant selon des modes d'activation variés ont été développés afin de promouvoir la polymérisation contrôlée par ouverture de cycle d'une large gamme de monomères (lactides, lactones, carbonates, phosphoesters,...)<sup>131-135</sup>.

#### II.A.3.a. Espèces nucléophiles de type NHC et NHO

Les carbènes N-hétérocycliques (NHC), des espèces nucléophiles plus fortes que la DMAP, se montrent également actifs pour la polymérisation de lactones<sup>136,137</sup>, époxides<sup>138,139</sup>, carbonates<sup>140</sup> et siloxanes cycliques<sup>141,142</sup> dans des conditions douces. Le mécanisme généralement accepté est équivalent à celui proposé pour la DMAP (*cf* Fig II-4). Dans un premier temps, le monomère est activé par une attaque nucléophile du carbène, suivie d'une ouverture de la lactone en position O-acyle. L'espèce zwitterionique générée peut réagir avec un second monomère et ainsi propager la polymérisation. En l'absence d'amorceur protique, des polymères cycliques<sup>143</sup> sont obtenus lors de l'élimination du NHC par attaque intramoléculaire de l'extrémité alcoolate grâce à un mécanisme de polymérisation zwitterionique.

Naumann et Dove ont montré très récemment que les oléfines N-hétérocycliques (NHO) peuvent aussi promouvoir la ROP et s'avèrent être les systèmes catalytiques non-métalliques les plus actifs pour la polymérisation de l'oxyde de propylène<sup>144</sup>. Des poly(oxyde de propylène)s ayant des masses molaires allant jusqu'à 6 700 g/mol ont été synthétisés de manière contrôlée ( $D = 1,04$ ) en optimisant la structure du NHO.

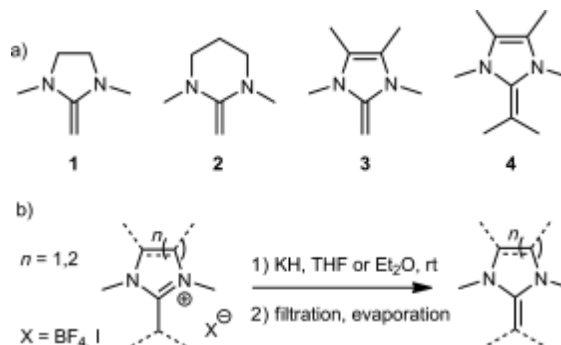


Fig. II-5 : NHO étudiés pour la ROP de l'oxyde de propylène<sup>144</sup>

Ils ont également évalué le potentiel de ces NHO pour la ROP de *L*-lactide, des lactones ainsi que du triméthylène carbonate<sup>145</sup>. Le NHO (**4**) permet l'ouverture de nombreux monomères cycliques (*L*-LA,  $\delta$ -VL,  $\epsilon$ -CL, PDL, TMC) lorsqu'un DP de 50 est visé. De faibles temps de réaction, compris entre 10 s et 4 h en fonction du monomère, sont requis. Cependant, le contrôle de la polymérisation est médiocre voire mauvais ( $1,24 < D < 4,26$ ). En modifiant la structure du NHO, il est possible d'améliorer le contrôle de la polymérisation ( $1,12 < D < 1,64$ ) au détriment de l'universalité du catalyseur (ROP du TMC et du *L*-lactide uniquement).

Naumann<sup>146</sup> a par la suite observé que l'association d'un NHO avec un dérivé métallique à caractère acide de Lewis permet la synthèse de poly( $\epsilon$ -caprolactone) et de poly( $\delta$ -valérolactone) de manière contrôlée ( $D < 1,2$ ). Il semblerait que le rôle des acides de Lewis soit double : activation du monomère et contrôle de la proportion de NHO actif libre présent dans le milieu réactionnel.

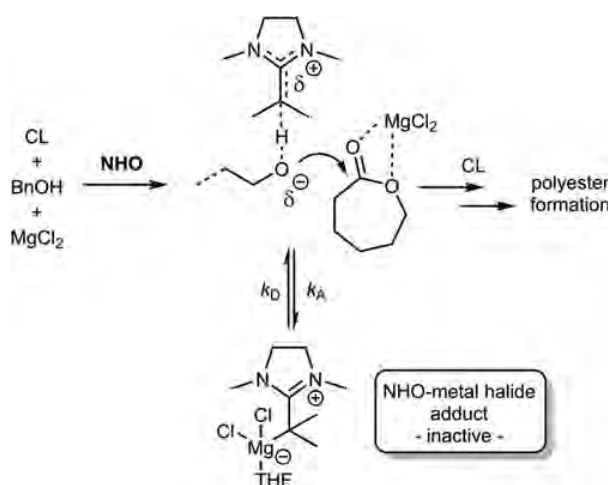


Fig. II-6 : Mécanisme de polymérisation proposé<sup>146</sup> lors de l'association de NHO et d'acide de Lewis

### II.A.3.b. Catalyseurs basiques

Hedrick<sup>147</sup> a décrit que l'utilisation de bases fortes de type phosphazènes, telles que la 2-*tert*-butylimino-2-diéthylperhydro-1,3,2-diazaphosphorine (BEMP) et le *tert*-butylimino-tris(diméthylamino)phosphorane (P1-*t*-Bu), permettent la ROP contrôlée de la  $\delta$ -valérolactone et du lactide. Ces bases peuvent également promouvoir la ROP de l' $\epsilon$ -caprolactone mais de faibles conversions (14%) sont observées après 10 jours malgré les conditions poussées de la polymérisation (polymérisation en masse, 80°C,  $[M]_0/[I]=100$ , 1% BEMP). L'activation de la fonction alcool de l'amorceur et de la chaîne en croissance par la base forte semble permettre l'attaque nucléophile de l'alcool activé sur la lactone. S'en suit une ouverture de la lactone au niveau de la liaison O-acyle, formant ainsi un ester terminé par une fonction alcool. La synthèse du polymère se fait via une itération de l'activation de l'alcool par la base.

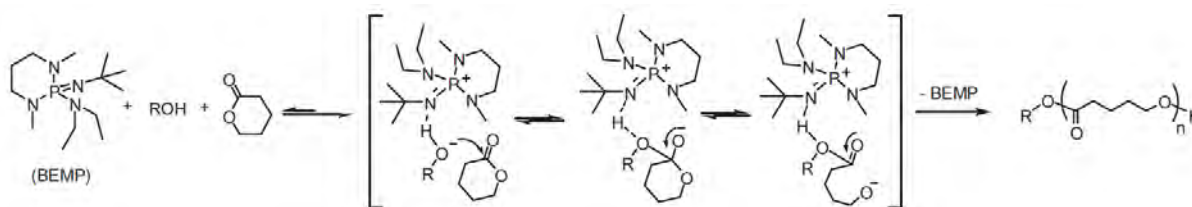


Fig. II-7 : Mécanisme postulé pour la ROP de lactone en présence de BEMP<sup>148</sup> (adapté des travaux d'Hedrick<sup>147</sup>)

Cette même équipe a également étudié la ROP promue par des bases moins fortes, de la famille des amidines (la 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undéc-7-ène, DBU) et guanidines (la 7-méthyl-1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène, MTBD)<sup>149</sup> :

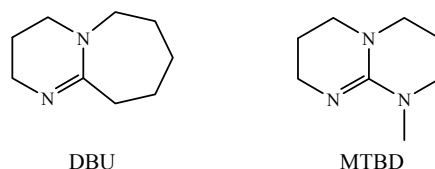


Fig. II-8 : Structures chimiques de la DBU et de la MTBD

Des PLLA de masses molaires comprises entre 21 000 et 85 000 g/mol peuvent être obtenus de manière contrôlée ( $1,05 < D < 1,10$ ) pour des courtes durées de polymérisation (entre 30 min et 2 h en fonction de la base utilisée). Le mécanisme associé à ces bases est identique à celui des phosphazènes (Fig. II-7, activation basique de l'amorceur/chaîne en croissance). Mentionnons néanmoins que celles-ci n'arrivent pas à ouvrir des lactones telles que l' $\epsilon$ -CL, la  $\delta$ -VL ainsi que la  $\beta$ -BL.

### II.A.3.c. Activation bifonctionnelle

Des travaux évaluant l'efficacité des amidines et des guanidines pour la ROP, ont également montré que la 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]déc-5-ène (TBD) permettait la polymérisation d'un plus grand nombre de monomères cycliques (*L*-LA,  $\epsilon$ -CL,  $\delta$ -VL<sup>149</sup> et TMC<sup>140</sup>). Cet organocatalyseur présente en même temps une fonction basique et une fonction donneur de liaison-H ce qui lui permet ainsi d'activer à la fois l'amorceur et le monomère. Des études DFT<sup>150,151</sup> suggèrent que la double activation de ces espèces par liaisons hydrogènes avec la TBD est la force motrice de la ROP.

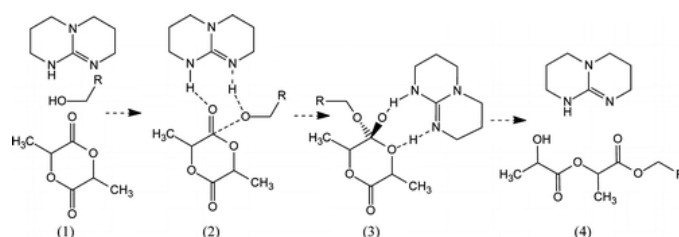


Fig. II-9 : Mécanisme postulé pour la ROP du lactide en présence de TBD<sup>151</sup>

Ce double mode d'activation permet d'étendre la gamme de monomères polymérisables et d'augmenter la cinétique de la polymérisation (en 20 s, du PLLA de 24 200 g/mol ayant une dispersité des masses molaires de 1,19 est préparé en présence de 0,1%<sub>mol</sub>TBD à T<sub>ambiante</sub>)<sup>149</sup>. Un meilleur contrôle de la polymérisation est possible si la TBD est neutralisée avant la fin de la polymérisation. Une perte du contrôle de la réaction est notable lorsque le catalyseur n'est pas neutralisé dès la fin de la polymérisation. Au vu de la cinétique de polymérisation, il est compliqué de stopper la réaction au bon moment.

Mentionnons qu'il est possible d'utiliser une thiourée présentant à la fois une fonction acceptrice de liaison H et une fonction donneuse de liaison H afin de synthétiser du PLA<sup>152</sup> par activation bifonctionnelle, *via* un mécanisme similaire à celui postulé pour la TBD. Cependant, le couple thiourée/(-)spartéine<sup>153</sup> présente un des meilleurs compromis entre activité et sélectivité pour la ROP du lactide. Des polylactides de masses molaires d'environ 25 500 g/mol ( $\bar{D} = 1,06$ ) sont obtenus en 2 heures en présence de 5 et 10 %<sub>mol</sub> de ce couple de co-catalyseur. Notons toutefois que la (-)spartéine n'est pas assez active pour conduire à la ROP d' $\epsilon$ -CL et de  $\delta$ -VL.

En combinant un donneur de liaison hydrogène (de type thiourée) avec un accepteur de liaison hydrogène plus basique (DBU ou MTBD), une activation bifonctionnelle de l'amorceur et du monomère permet ainsi la ROP de l' $\epsilon$ -caprolactone et de la  $\delta$ -valérolactone :

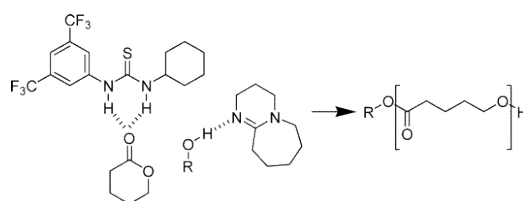


Fig. II-10 : ROP de la  $\delta$ -valérolactone *via* une activation bifonctionnelle par la DBU et la thiourée<sup>149</sup>

### II.A.3.d. Catalyseurs acides

Notre équipe a mis en évidence l'efficacité des acides sulfoniques (AMS et HOTf) pour la polymérisation contrôlée de divers monomères cycliques ( $\epsilon$ -CL<sup>154</sup>, TMC<sup>155</sup> et  $\beta$ -BL<sup>156</sup>) en présence d'un amorceur protique. Il est à mentionner que l'acide triflique permet également l'ouverture de lactide<sup>157</sup>.

De manière surprenante, l'acide méthane sulfonique (AMS) s'est révélé être aussi efficace que l'acide triflique (HOTf) pour la ROP contrôlée de l' $\epsilon$ -CL, malgré une acidité moindre. Motivé par cette observation expérimentale, une étude théorique<sup>158</sup> a également été réalisée afin de comprendre le mode d'action des acides sulfoniques. Il semblerait que les acides sulfoniques catalysent la ROP par une activation bifonctionnelle :

- du monomère, *via* la liaison hydrogène entre le proton acide de l'acide sulfonique et l'oxygène du carbonyl de l' $\epsilon$ -CL
- de l'amorceur, *via* un des sites accepteurs de liaisons hydrogène (S=O) du catalyseur et le proton acide de l'alcool

L'ouverture de la lactone au niveau de la liaison O-acyle semble être également facilitée par le caractère bifonctionnel de l'organocatalyseur.

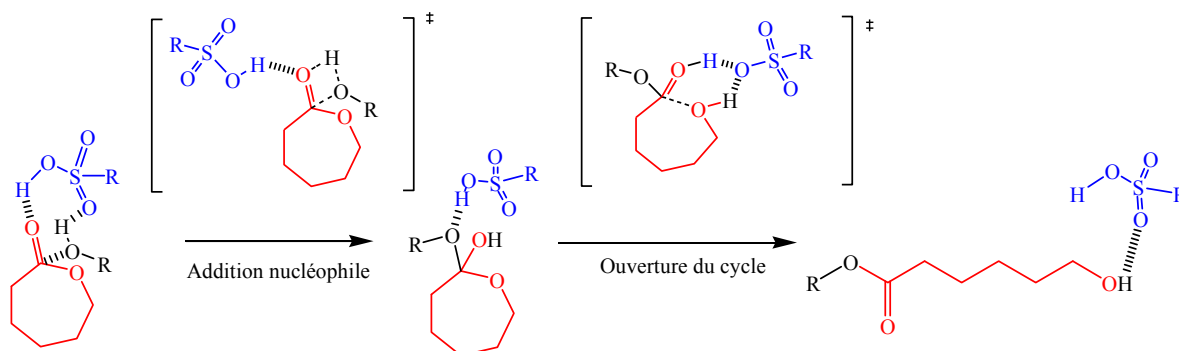


Fig. II-11 : Mécanisme proposé pour la ROP de l' $\epsilon$ -caprolactone en présence d'acide sulfonique (R= CH<sub>3</sub>:AMS, CF<sub>3</sub>:HOTf)

L'acide sulfonique joue ainsi le rôle de navette à protons et permet dans un premier temps l'addition nucléophile de l'amorceur, suivi de l'ouverture de la lactone au niveau de la position O-acyle. Une conversion totale de l' $\epsilon$ -CL est possible sans perte de contrôle de la ROP ( $D < 1,2$ ) lors de la synthèse de PCL de 12 000 g/mol<sup>154</sup>.

En 2011, l'équipe de Kakuchi<sup>159</sup> a décrit la synthèse de poly( $\epsilon$ -caprolactone) et de poly( $\delta$ -valérolactone) à partir d'acide phosphorique (DPP). Au cours de cette même année, notre équipe a montré qu'il était possible d'accroître la cinétique de polymérisation de l' $\epsilon$ -CL en optant pour l'acide phosphoramidique<sup>160</sup> (DPPTf). L'étude théorique, associée à ces derniers travaux, suggère que la DPP et la DPPTf catalysent la ROP par activation bifonctionnelle, comme les acides sulfoniques.

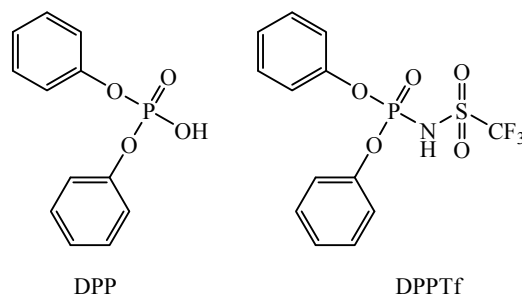


Fig. II-12 : Structures chimiques de la DPP et de la DPPTf

Par la suite, Kakuchi a montré que l'acide phosphorique peut également induire la ROP du TMC<sup>161</sup> et de la 1,5-dioxepan-2-one (DXO)<sup>162</sup>.

#### II.A.4. Tendance générale et choix du système catalytique

Les exemples cités précédemment ne sont qu'un panel représentatif des organocatalyseurs utilisables pour la ROP contrôlée. La diversité des modes d'action (nucléophile, basique, acide et bifonctionnel) des organocatalyseurs permet l'obtention de (co)polymères bien définis, de compositions ajustables, tout en conservant des conditions de polymérisation douces.

Notons qu'il n'existe pas de catalyseur "universel" permettant l'ouverture de l'ensemble des monomères cycliques. En effet, la tendance observée est que les organocatalyseurs nucléophiles et basiques sont plus appropriés à la ROP de lactide, du TMC et de la  $\beta$ -BL que de l' $\epsilon$ -CL. Tandis que les organocatalyseurs acides sont plus efficaces pour l'ouverture de  $\epsilon$ -CL, du TMC et de  $\beta$ -BL que du lactide. Le système catalytique doit être judicieusement choisi en fonction des copolymères (aléatoires ou à blocs) désirés.

Le design de nouveaux organocatalyseurs afin d'accroître la cinétique de la polymérisation, mais également d'étendre la gamme de monomères polymérisables à partir d'un seul système catalytique, tout en conservant un bon contrôle de la polymérisation, suscite toujours autant d'intérêt pour la communauté scientifique.

Très récemment, plusieurs études ont porté sur l'augmentation de la cinétique de la ROP à partir d'urée. Kieseewetter<sup>163</sup> a montré que l'utilisation de bis- et tris-urée permet d'augmenter significativement l'activité des couples de co-catalyseur de type urée/MTBD pour la polymérisation contrôlée d' $\epsilon$ -caprolactone et de  $\delta$ -valérolactone.

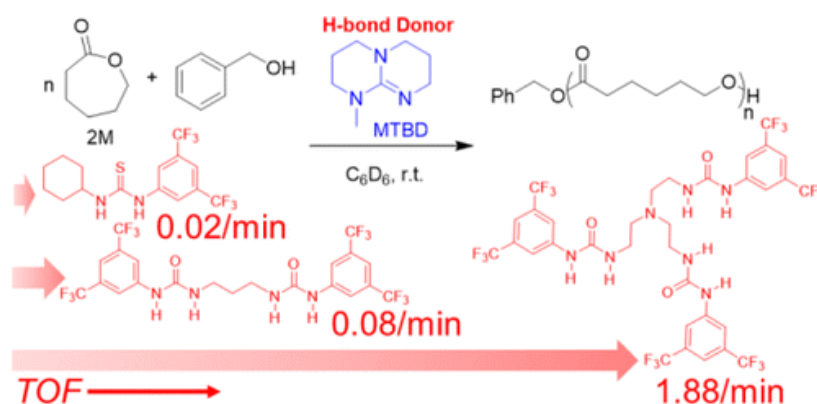


Fig. II-13 : ROP de l' $\epsilon$ -CL en présence de MTBD/(bis-/tris-)urée<sup>163</sup>

Waymouth a décrit fin 2016 que des urées anioniques sont nettement plus actives que les urées neutres correspondantes. En utilisant des alkoxides adaptés, les cinétiques de ROP de lactides<sup>164</sup>, de lactones, de carbonates fonctionnels ainsi que de phosphoéthers<sup>165</sup> ont été améliorées.

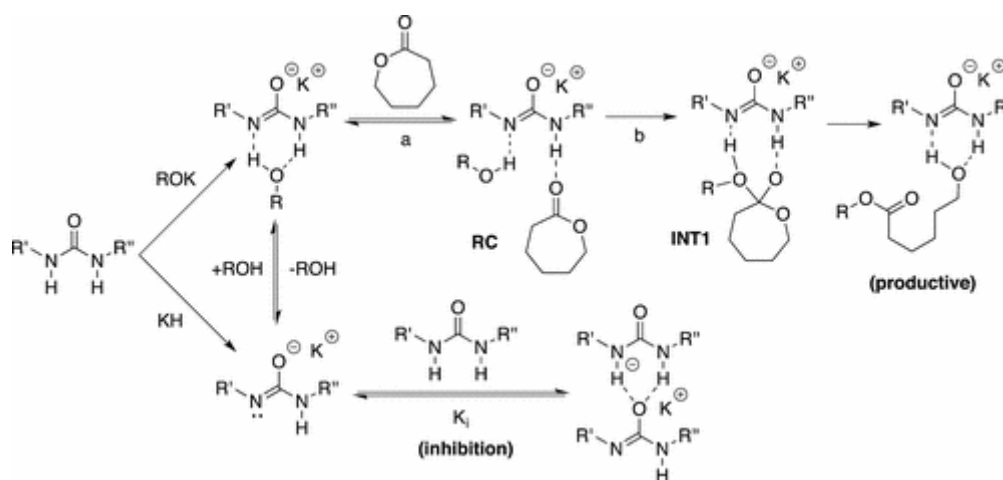


Fig. II-14 : Mécanisme proposé pour la ROP de l' $\epsilon$ -caprolactone en présence d'urées anioniques<sup>165</sup>

Dans le cadre de mes travaux de thèse, nous avons opté pour l'utilisation d'organocatalyseurs ayant montré leur efficacité pour la ROP afin de synthétiser, de manière contrôlée, de nouveaux copolymères à blocs en vue *in fine* d'évaluer leur aptitude à se nanostructurer. Désirant préparer des copolymères composés de blocs biodégradables de PCL, PTMC ou PBL, nous avons privilégié les acides sulfoniques comme système catalytique étant donné leur efficacité pour la préparation des copolymères à blocs envisagés, leur simplicité (activation bifonctionnelle à partir d'une seule espèce, commerciale et peu onéreuse) et leur élimination aisée en fin de polymérisation.



## II.B. Copolymère à blocs PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL

### II.B.1. Intérêts des copolymères à blocs PCL-*b*-PTMC

Dans un premier temps, la combinaison de blocs PCL et PTMC a suscité notre intérêt au vu des propriétés de chacun des homopolymères. Les copolymères de type polyester-*b*-polycarbonate ont démontré leur intérêt dans le domaine médical pour la préparation de fils de sutures<sup>166</sup>, d'implants<sup>167-169</sup> ou de guides de nerfs<sup>170</sup>, par exemple. Pour l'ensemble des applications précédemment citées, les propriétés intrinsèques de la PCL et du PTMC, à savoir biocompatibilité et biodégradabilité combinées à des propriétés mécaniques intéressantes, permettent l'utilisation de ces polymères dans le domaine médical. La PCL est un polymère semi-cristallin présentant une température de fusion de 60°C et le PTMC est un polymère amorphe ayant une faible température de transition vitreuse (-24°C). L'association de ces deux homopolymères peut s'avérer intéressante en vue d'obtenir des copolymères à blocs constitués d'un bloc dur (PCL) et d'un bloc mou (PTMC), qui peuvent potentiellement se structurer en nanodomains ordonnés. De plus, une dégradation sélective<sup>171,172</sup> de l'un ou l'autre bloc semble possible en fonction des conditions appliquées. Il serait alors envisageable de conserver uniquement la géométrie associée au bloc PCL permettant ainsi l'élaboration de masque lithographique.

### II.B.2. Etat de l'art des voies de synthèse pour la préparation de copolymères PCL-*co*-PTMC

La synthèse de copolymères aléatoires ou blocs de PCL-*co*-PTMC peut s'effectuer grâce à des complexes métalliques à base de zinc<sup>173</sup>, de bismuth<sup>174</sup>, d'étain<sup>171</sup> et également de terres rares<sup>170,175-177</sup>. Cependant, une distribution des masses molaires comprise entre 1,20 et 1,70 est généralement observée, probablement suite à des réactions de transestérification. Des études ont également été menées pour la production de copolymères à blocs PCL-*b*-PTMC par ROP enzymatique en utilisant un macro-amorceur de PCL présentant deux extrémités -OH<sup>178</sup>. Via cette voie de synthèse, des copolymères à blocs de faibles masses molaires ( $4\,500 < M_{nCES} \text{ (g/mol)} < 10\,600$ ) présentant une dispersité relativement élevée ( $1,26 < D < 1,69$ ) sont obtenus après 8 heures de réaction.

Les organocatalyseurs permettant à la fois la ROP efficace du TMC et de l' $\epsilon$ -CL ne sont pas abondants. Des catalyseurs basiques, tels que le 1,8-diazabicyclo[5.4.0]-undec-7-ène (DBU)<sup>179,180</sup> ou le 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-1-ène (TBD),<sup>140</sup> se sont montrés efficaces pour la ROP de la TMC. Cependant, pour permettre la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL, l'ajout d'un co-catalyseur, de type thiourée, est requis. Malgré cela, des faibles conversions en  $\epsilon$ -CL sont observées après des temps de réaction relativement longs (pour un DP visé égal à 100, une conversion de 78% est atteinte au bout de 120 h)<sup>149</sup>. Par contre, des catalyseurs acides, tels que les acides phosphoriques (DPP<sup>160</sup>, DPPTf<sup>160,181</sup> et IDPA<sup>182</sup>) et sulfoniques<sup>155,158</sup> (HOTf et AMS) se révèlent être efficaces pour la ROP de l' $\epsilon$ -CL et du TMC, permettant ainsi la synthèse de copolymères<sup>161,183-185</sup> aléatoires ou à blocs.

Afin d'obtenir des copolymères à blocs de type PCL-*b*-PTMC, nous avons opté pour l'acide méthane sulfonique comme catalyseur étant donné que ce dernier est le plus actif<sup>183</sup> et permet d'obtenir une conversion totale de chacun des monomères, ce qui n'est pas forcément le cas lorsque les bases azotées sont combinées avec une thiourée. De plus, l'élimination de l'acide méthane sulfonique *post* polymérisation est plus aisée que pour les couples de co-catalyseurs composés de thiourée.

### II.B.3. Mécanismes de propagation du TMC

Lors de la polymérisation du TMC, la compétition entre deux mécanismes de propagation a été mise en évidence<sup>155</sup> (cf Fig.II-15) : la propagation par monomère activé ("AM") et la propagation par extrémité de chaîne activée ("ACE") :

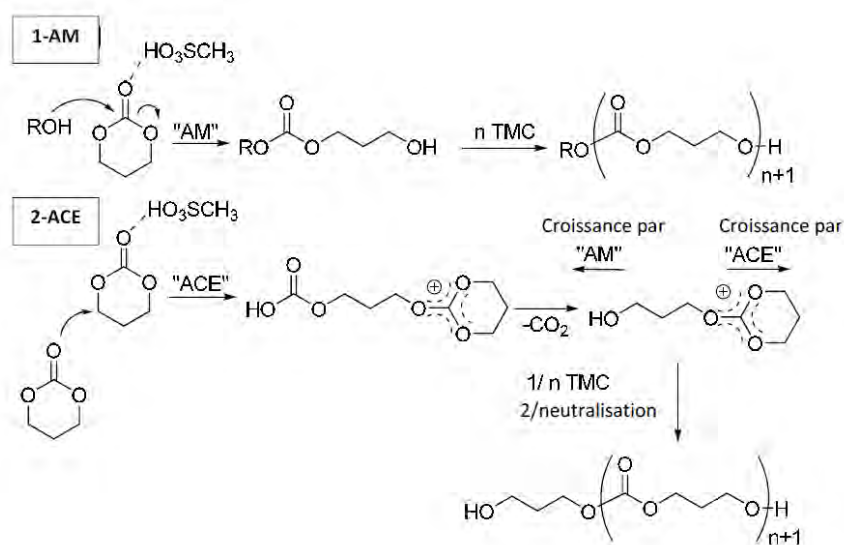


Fig. II-15 : Mécanismes de propagation observés dans le cas de la ROP du TMC en présence d'AMS<sup>155</sup>

Ainsi lors de l'utilisation d'un amorceur mono-fonctionnel, deux types de populations de poly(triméthylène carbonate) sont observables lors de l'homopolymérisation du TMC (cf Fig. II-16). Une première population correspond à celle attendue, avec des chaînes à terminaison ester d'un côté, correspondant à l'amorçage avec un alcool, et hydroxyl de l'autre. La deuxième population comprend deux terminaisons hydroxyles. Cette deuxième population est issue du mécanisme de propagation compétitif ("ACE"). En limitant la quantité de TMC présent dans le milieu, par additions successives de monomères ou ajout lent par coulée, il est possible de réduire cette réaction non désirée<sup>155</sup>. Notons toutefois que l'utilisation d'un amorceur bifonctionnel (eau) conduit à la formation de PTMC téléchélique (dihydroxylé) monodisperse. Si de l' $\epsilon$ -CL est ajoutée par la suite dans le milieu réactionnel, alors il est possible de préparer des copolymères triblocs de PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL monodisperses<sup>183</sup>.

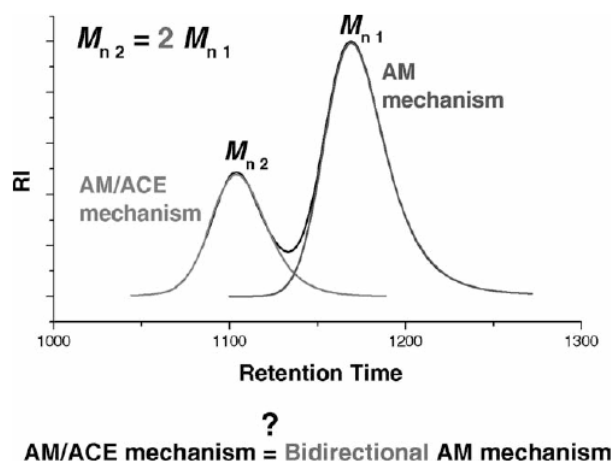


Fig. II-16 : Profil de CES observé par Peruch<sup>186</sup> lors de l'homopolymérisation du TMC en présence d'AMS avec un amorceur monofonctionnel

Peruch<sup>184</sup> avait également noté que l'utilisation d'un amorceur monofonctionnel se traduisait par l'observation d'un profil bimodal en CES lors de la copolymérisation simultanée de l' $\epsilon$ -CL et du TMC. La seconde population de copolymère présente dans le milieu est probablement due à l'activation du TMC par "ACE". En optant pour un amorceur bifonctionnel, de type diol, des copolymères présentant un profil de CES monomodal sont obtenus étant donné que l'ensemble des chaînes de polymère croît par ses deux extrémités. Le groupe de Peruch a également étudié plus en détails l'homopolymérisation du TMC en présence d'amorceurs mono- et di-hydroxylés<sup>186</sup>. Ces travaux mettent en avant l'impact de l'activation par "ACE" sur le contrôle de la polymérisation et que l'utilisation d'un amorceur bifonctionnel permet d'accéder à du PTMC téléchélique monomodal.

Partant de ces observations, nous avons donc cherché à obtenir des copolymères à blocs d'architecture bien définie afin d'évaluer leur nanostructuration.

## II.B.4. Préparation de copolymères à blocs

### II.B.4.a. Synthèse de copolymères à blocs monodisperses

Désirant évaluer la préparation de copolymères à blocs d'architecture contrôlée, 2 voies de synthèse ont été choisies :

- Préparation de copolymères diblocs de PCL-*b*-PTMC où le TMC est ajouté par coulée une fois l' $\epsilon$ -CL totalement consommée
- Synthèse de triblocs de PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL en utilisant un amorceur bifonctionnel pour obtenir le bloc central

Tableau II-1 : Synthèse de copolymères à blocs

Amorceur	Ordre ajout	Ajout 2 <sup>nd</sup> monomère	Copolymère visé	Premier bloc		Copolymère	
				M <sub>n</sub> <sup>*</sup> (g/mol)	$\bar{D}$ <sup>*</sup>	M <sub>n</sub> <sup>*</sup> (g/mol)	$\bar{D}$ <sup>*</sup>
n-pentanol	$\epsilon$ -CL puis TMC	Ajout lent par coulée	PCL <sub>80</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>80</sub>	11 400	1,13	15 200	1,30
1,4-butanediol	TMC puis $\epsilon$ -CL	Totalement introduit une fois TMC consommé	PCL <sub>40</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>80</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>40</sub>	9 200	1,13	17 800	1,17

Conditions typiques utilisées pour la (co)polymérisation : I/AMS : 1/3, 40°C [TMC]<sub>0</sub> = 1M ;

\* Déterminées par CES, standards PS

Lorsqu'un amorceur monofonctionnel est utilisé pour la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL dans un premier temps, de la PCL est obtenue de manière contrôlée (M<sub>nCES</sub> = 11 400 g/mol,  $\bar{D}$  = 1,13). Lorsque le TMC est introduit par la suite par coulée dans le milieu réactionnel, afin de limiter la proportion de TMC disponible (4 ml d'une solution de TMC dans du toluène à 1 mol/L, à une vitesse 1,2 mL/h), une légère augmentation de la masse molaire est visible (M<sub>nCES</sub> = 15 200 g/mol). Malheureusement, un élargissement du profil de CES est observé ( $\bar{D}$  = 1,30), principalement pour des temps d'élutions plus importants. Il semblerait donc que l'ajout lent de TMC permet de réduire de façon notable la propagation par "ACE" mais ne l'inhibe pas complètement, ce qui est problématique lorsque des copolymères à blocs sont visés. En effet, un mélange de copolymère dibloc de PCL-*b*-PTMC et de PTMC téléchélique est obtenu.

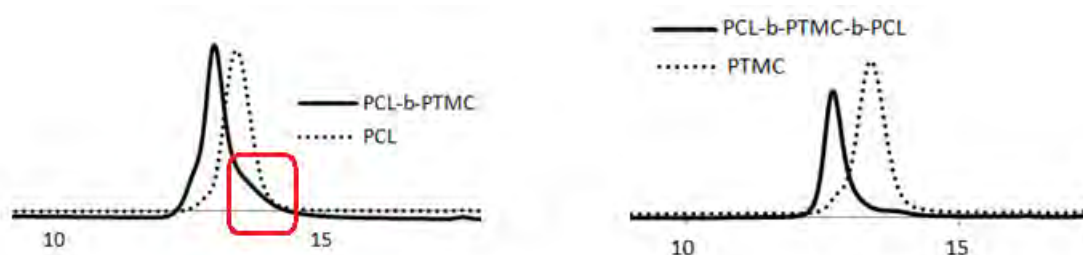


Fig. II-17 : Superposition des profils de CES: lors de la synthèse du dibloc (à gauche); du premier bloc (PCL, représenté en pointillés) et du copolymère à bloc (PCL-*b*-PTMC, représenté en trait plein) et lors de la synthèse du tribloc (à droite); du premier bloc (PTMC, représenté en pointillés) et du copolymère PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL (en trait plein).

L'utilisation d'un amorceur bifonctionnel pour la polymérisation de la TMC dans un premier temps, suivi d'un ajout séquentiel d' $\epsilon$ -CL (une fois la TMC totalement consommée), permet la synthèse de copolymères présentant des masses molaires plus élevées. En effet, un copolymère ayant une masse molaire moyenne non corrigée de 17 800 g/mol ainsi qu'une faible dispersité en masse molaire ( $D = 1,17$ ) est obtenu d'après les analyses de CES.

De manière générale (*cf* Fig. II-18), il semblerait qu'uniquement cette stratégie soit efficace pour l'obtention de copolymères à blocs monodisperses. En effet, c'est le seul cas dans lequel le mécanisme de propagation "ACE" ne perturbe que faiblement (masses molaires du bloc central légèrement plus faible que celle attendue) la formation de copolymères à blocs bien définis.

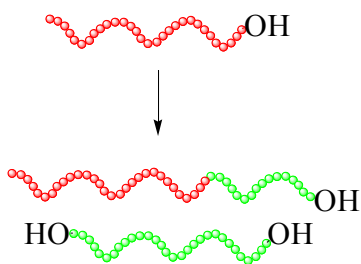
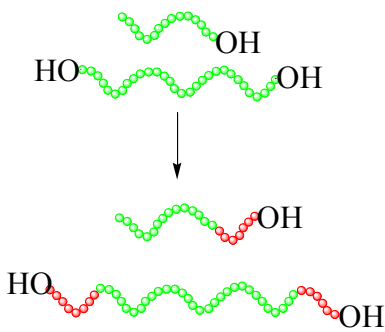
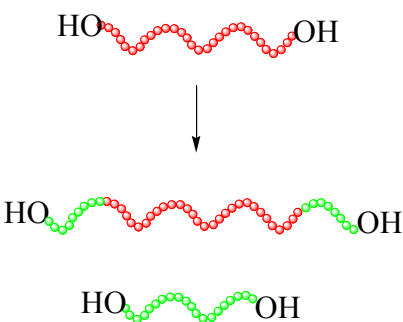
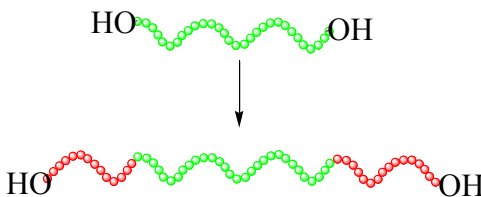
Amorceur	Polymérisation $\epsilon$ -CL en premier	Polymérisation TMC en premier
Monofonctionnel		
Bifonctionnel		

Fig. II-18 : Illustration des différentes possibilités envisageables, en tenant compte de la propagation par "ACE", lors de la synthèse de copolymères di- ou tri-blocs

Il est ainsi possible de réaliser la synthèse de triblocs de manière exclusive:

- 1) en utilisant un amorceur bifonctionnel permettant la synthèse d'un bloc central téléchélique de PTMC,
- 2) en vérifiant que le TMC est totalement consommée (par RMN  $^1\text{H}$ ) et que la masse molaire observée en CES correspond à celle estimée dans des conditions similaires,
- 3) en ajoutant par la suite l' $\epsilon$ -CL au milieu réactionnel.

La formation d'une seule espèce de copolymère est également confirmée par analyse RMN du proton (*cf* Fig. II-19). En effet, le multiplet caractéristique des  $\text{CH}_2\text{OH}$  terminaux appartenant au PTMC téléchélique disparaît au profit de celui des  $\text{CH}_2\text{OH}$  terminaux de la PCL entre 3,70 et 3,60 ppm comme espéré lorsque toutes les extrémités alcool du PTMC amorcent la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL. La composition du copolymère est déterminée en calibrant les protons  $\text{CH}_2\text{OH}$  terminaux pour 4.

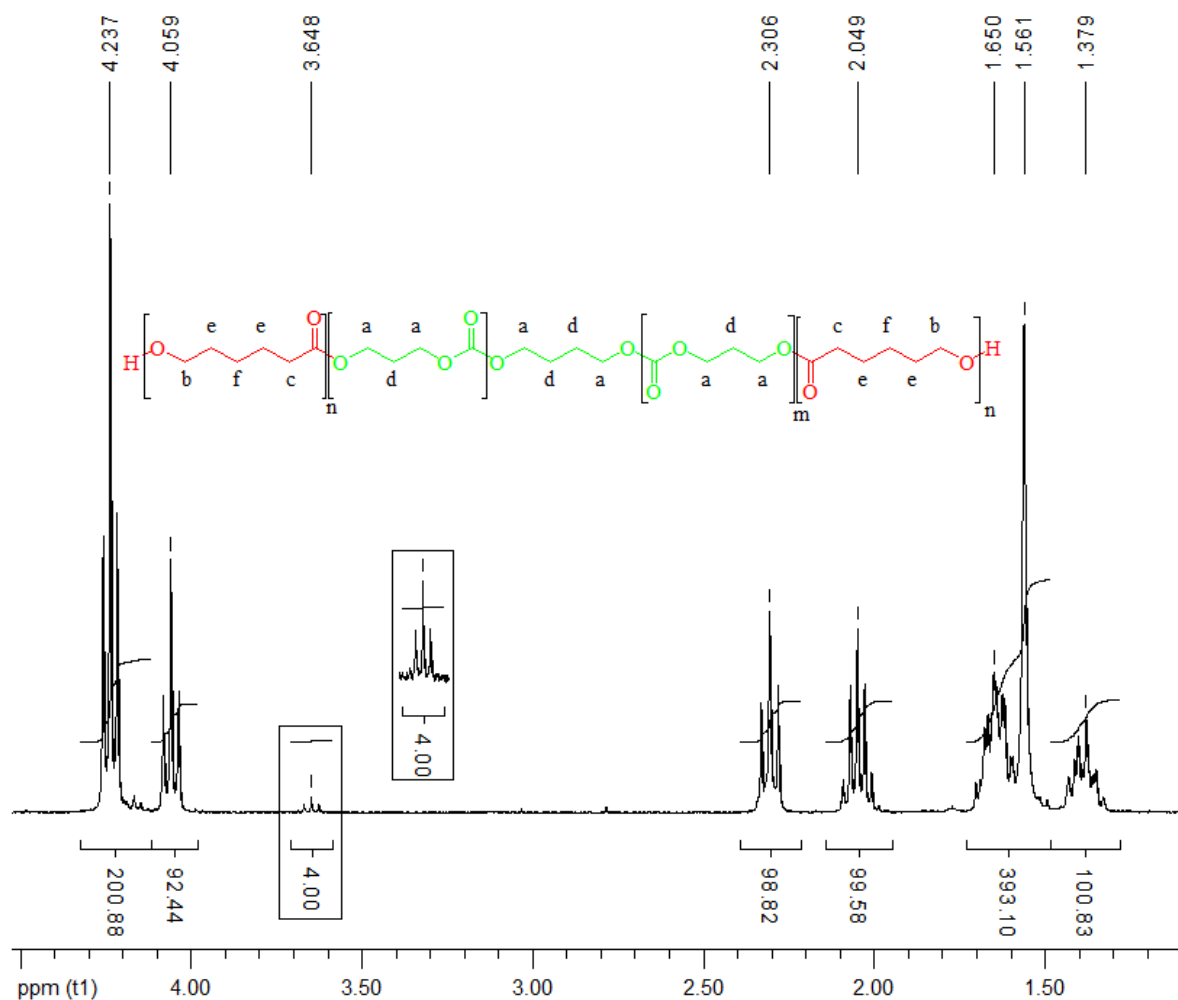


Fig. II-19 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du copolymère  $\text{PCL}_{23}\text{-}b\text{-PTMC}_{50}\text{-}b\text{-PCL}_{23}$

### II.B.4.b. Caractérisation du PTMC téléchélique

Une étude de l'homopolymérisation du TMC en présence d'amorceurs bifonctionnels a été effectuée en vue de caractériser le PTMC téléchélique ainsi obtenu :

Tableau II-2 : Homopolymérisation du TMC en présence d'acide méthane sulfonique

Entrée	Amorceur utilisé	DP visé	Conversion°	M <sub>n</sub> <sup>*</sup> (g/mol)	D <sup>*</sup>
1	eau	40	0,98	7 000	1,18
2	eau	80	0,97	9 800	1,20
3	1,4-butanediol	80	0,95	10 600	1,12
4	1,4-benzènediméthanol	80	0,87	10 000	1,09

Conditions typiques utilisées pour la polymérisation : Amorceur/AMS : 1/3, 40°C [TMC]<sub>0</sub> = 1M ;

° Déterminée par RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) \* Déterminées par CES, standards PS

Tout d'abord, il est à noter que l'utilisation d'amorceurs bifonctionnels permet la synthèse de PTMC monodisperses, de masses molaires comparables. Les dispersités des masses molaires du PTMC, estimées par CES, pour les homopolymères amorcés à l'eau sont légèrement supérieures à celles observées pour les polymères initiés au 1,4-butanediol et au 1,4-benzènediméthanol. Ceci est probablement dû à la faible miscibilité de l'eau dans le toluène se traduisant par un amorçage sur une période plus étendue.

Mentionnons que l'utilisation de 1,4-benzènediméthanol en tant qu'amorceur permet de déterminer le taux de PTMC issus de chacun des mécanismes de propagation. En effet, par analyse RMN <sup>1</sup>H (*cf* Fig. II-20), en intégrant les protons issus de l'amorçage classique ("AM") PhCH<sub>2</sub>O(C=O)O (multiplet a entre 7,45 et 7,35 ppm) et PhCH2O(C=O)O (multiplet b vers 5,20-5,10 ppm) avec une calibration de 4 et en observant la valeur de l'intégration des CH2OH terminaux correspondant au multiplet (c') compris entre 3,80 et 3,70 ppm (signaux similaires dans le cas de propagation "AM" et "ACE"), il est possible d'estimer la proportion de PTMC issu de l'auto-amorçage.

Si les chaînes en croissance étaient uniquement obtenues *via* l'amorçage classique et en l'absence de propagation *via* "ACE", alors l'intégrale des CH2OH terminaux devrait être égale à 4, en ayant calibré au préalable les multiplets de l'amorceur pour 4. Or, dans le cas ci-dessous, lorsqu'un DP 80 est visé, une valeur d'intégrale des protons terminaux égale à 5,15 est déterminée par RMN <sup>1</sup>H. De cette intégrale, il est possible d'en déduire la proportion de PTMC n'ayant pas été amorcée classiquement. En tenant compte du fait que dans chacun des cas des polymères téléchéliques sont formés, il est alors possible de calculer le % de PTMC qui ne contient aucun phényle en appliquant l'équation suivante :

$$\%PTMC \text{ sans Ph} = \frac{\int CH_2OH \text{ observée (3,73 ppm)} - \int CH_2OH \text{ théorique}}{\int Ph CH_2 (5,14 ppm)} \times 100 = \frac{5,14 - 4}{4} = 28\%$$

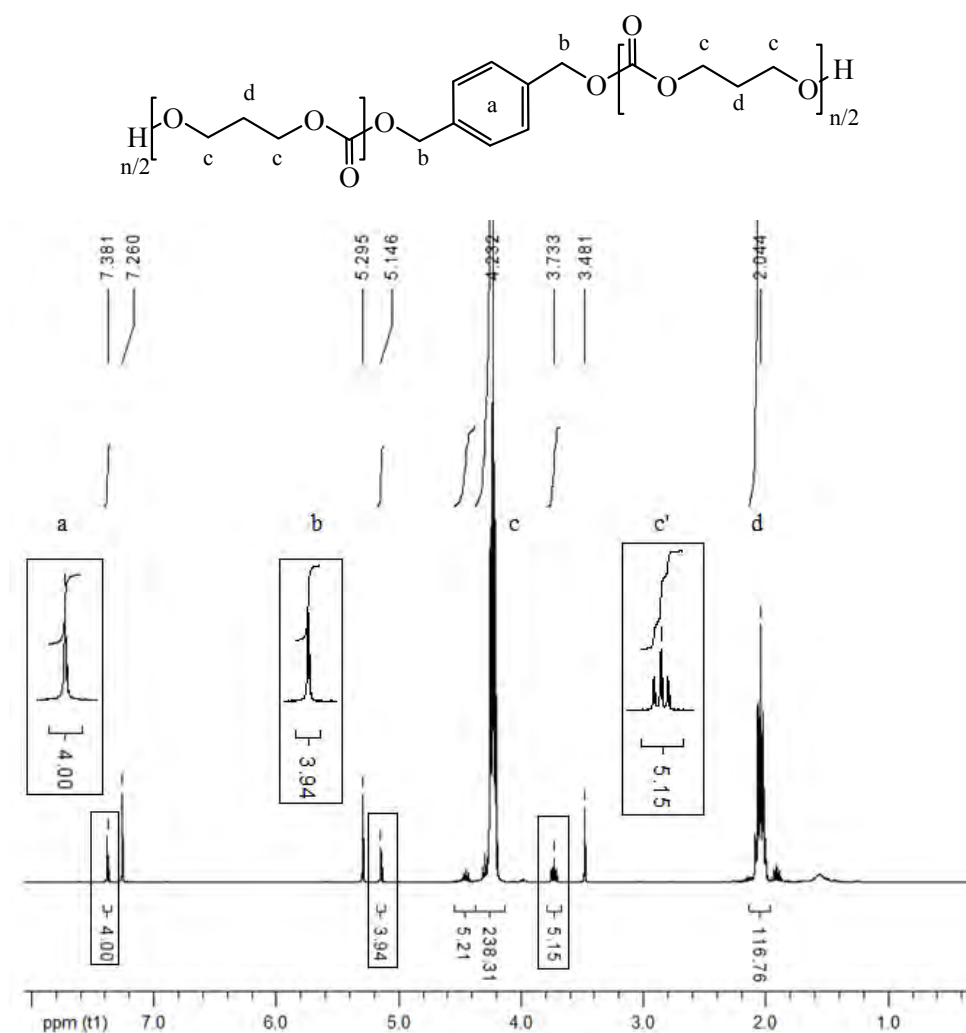


Fig. II-20 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de l'homopolymère obtenu en utilisant le 1,4-benzenedimethanol comme amorceur

En appliquant le facteur de correction (0,73) déterminé par Guillaume *and co.*<sup>176</sup> pour des PTMC de masses molaires similaires, une masse molaire corrigée de 7 300 g/mol est estimée par CES. En l'absence de propagation/amorçage par "ACE", une masse molaire de 8 300 g/mol est attendue. Du PTMC téléchélique de masse molaire légèrement inférieure est obtenue en optant pour un amorceur bifonctionnel.



### II.B.5. Synthèse et caractérisation de copolymères PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL

En suivant l'enchaînement d'étapes précédemment décrit (II.B.4.a), des copolymères triblocs de compositions différentes ont été synthétisés :

Tableau II-3 : Copolymères triblocs de PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL

Composition visée	M <sub>nPTMC</sub> <sup>*</sup> (g/mol)	$\bar{D}^*$	Conv. <sub>TMC</sub> <sup>°</sup>	M <sub>nTribloc</sub> <sup>*</sup> (g/mol)	$\bar{D}^*$	Composition réelle <sup>°</sup>
PCL <sub>20</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>80</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>20</sub>	9 100	1,14	0,99	13 300	1,18	PCL <sub>13</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>55</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>13</sub>
PCL <sub>40</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>80</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>40</sub>	9 200	1,13	0,99	17 800	1,17	PCL <sub>23</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>50</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>23</sub>
PCL <sub>80</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>80</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>80</sub>	9 200	1,12	0,99	25 600	1,18	PCL <sub>51</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>52</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>51</sub>

Conditions typiques utilisées pour la (co)polymérisation : 1,4-butanediol/AMS : 1/6, 40 °C, [TMC]<sub>0</sub> = 1M ;  
Ajout ε-CL au bout de 2h30 ; ° Déterminées par RMN <sup>1</sup>H (300 MHz) ; \* Déterminées par CES, standards PS

Une augmentation de la masse molaire est bien visible en CES après la polymérisation de l'ε-CL. Celle-ci est d'autant plus marquée que la quantité d'ε-CL introduite est importante. Comme mentionné antérieurement, des copolymères ayant un degré de polymérisation plus faible sont obtenus. Cependant, il est à noter que les fractions molaires (ou volumiques) pour chacun des blocs ne sont pas affectées.

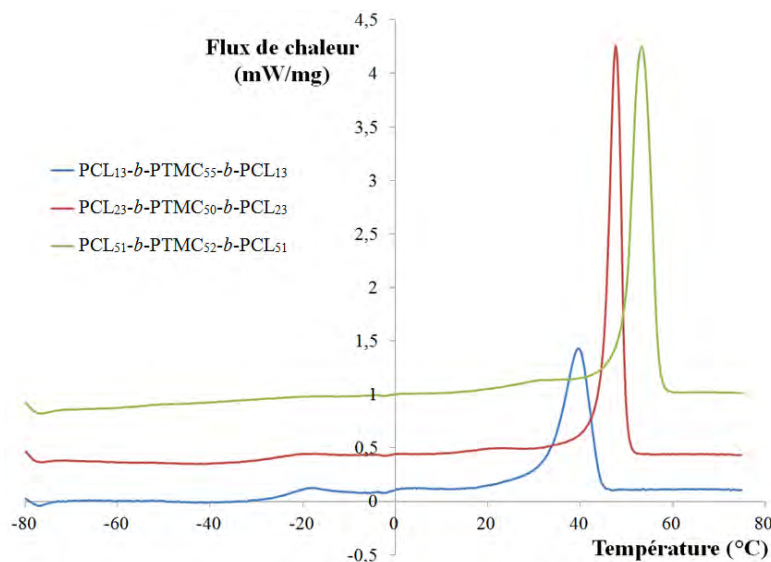


Fig. II-21 : Thermogrammes DSC (2<sup>nd</sup> cycle de chauffe) des copolymères PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL

Tableau II-4 : Caractérisation thermique des copolymères PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL

Copolymère A-B-A	f <sub>mol.A</sub>	f <sub>mol.B</sub>	f <sub>vol.A</sub> <sup>§</sup>	f <sub>vol.B</sub> <sup>§</sup>	χ <sub>c</sub> <sup>#</sup> (%)	T <sub>g</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>f</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>c</sub> <sup>#</sup> (°C)
PCL <sub>13</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>55</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>13</sub>	0,35	0,65	0,37	0,63	60	-22,5	39,5	3,3
PCL <sub>23</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>50</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>23</sub>	0,51	0,49	0,54	0,46	56	-28,9	47,7	16,7
PCL <sub>51</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>52</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>51</sub>	0,69	0,31	0,71	0,29	52	-59,3	53,3	24,4

<sup>§</sup> Calculées avec d<sub>PCL</sub> = 1,145 ; d<sub>PTMC</sub> = 1,3 ; <sup>#</sup> Déterminées par DSC ;

%cristallinité calculé par : χ<sub>c</sub> = Aire pic de fusion (J/G) / (f<sub>PCL</sub> × ΔH<sub>PCL</sub><sup>0</sup>) avec ΔH<sub>PCL</sub><sup>0</sup> = 139,5 J/g

L'analyse thermique (Fig. II-21) de ces copolymères permet de déterminer le taux de cristallinité ainsi que les températures caractéristiques. Tout d'abord, il est à noter que dans chacun des cas, une seule température de transition vitreuse est visualisée. Les valeurs des  $T_g$  de la PCL et du PTMC étant d'environ  $-60^\circ\text{C}$  et  $-25^\circ\text{C}$  respectivement, il est ainsi possible d'évaluer la miscibilité des blocs. Les  $T_g$  des copolymères étant proche de la valeur de la  $T_g$  du PTMC (pour  $\text{PCL}_{13}\text{-}b\text{-PTMC}_{55}\text{-}b\text{-PCL}_{13}$  et  $\text{PCL}_{23}\text{-}b\text{-PTMC}_{50}\text{-}b\text{-PCL}_{23}$ ) ou de celle de la PCL ( $\text{PCL}_{51}\text{-}b\text{-PTMC}_{52}\text{-}b\text{-PCL}_{51}$ ), il semblerait donc qu'il y ait une séparation de phase pour chacun de ces copolymères à blocs. Pour les deux premiers cas, la présence d'un taux de cristallinité important ainsi qu'une faible proportion de PCL dans le copolymères à blocs (particulièrement pour  $\text{PCL}_{13}\text{-}b\text{-PTMC}_{55}\text{-}b\text{-PCL}_{13}$ ) semblent perturber la visualisation de la  $T_g$  de ce bloc. Pour le copolymère tribloc  $\text{PCL}_{51}\text{-}b\text{-PTMC}_{52}\text{-}b\text{-PCL}_{51}$ , le bloc de PTMC est minoritaire et positionné au centre du copolymère, cela pourrait expliquer pourquoi sa  $T_g$  n'est pas visible sur le thermogramme DSC. Mentionnons également que dans le cas où il y aurait une miscibilité partielle des blocs de PCL et de PTMC, une seule  $T_g$  estimée à  $-44^\circ\text{C}$  est attendue selon la loi de Fox pour des copolymères composés de 50% en masse de PTMC et de PCL. Cette valeur est bien inférieure à celle déterminée pour le copolymère à blocs  $\text{PCL}_{23}\text{-}b\text{-PTMC}_{50}\text{-}b\text{-PCL}_{23}$  et conforte notre hypothèse concernant la ségrégation de phase de ces copolymères.

Le PTMC étant un polymère amorphe et la PCL un polymère semi-cristallin, les pics exothermiques et endothermiques observées lors des analyses DSC correspondent respectivement à la cristallisation et à la fusion de certaines zones au sein des blocs de PCL. Le taux de cristallinité reporté à la proportion massique du bloc de PCL a ainsi pu être déterminée en utilisant l'équation suivante :

$$\chi_c = \Delta H_{\text{fusion copolymère}} / (\Delta H_{\text{PCL}}^0 \times f_{\text{massique PCL}})$$

L'enthalpie libre de fusion de la PCL étant connue ( $139,5 \text{ J/g}$  <sup>187</sup>), il a ainsi été possible de déterminer le taux de cristallinité pour chacun des copolymères à blocs. Il est à mentionner que le taux de cristallinité le plus élevé est observé pour le copolymère à blocs de plus faibles masses molaires et possédant le bloc de PCL le plus court. D'autre part, des valeurs de température de fusion et de cristallisation plus basses ont été observées pour le copolymère  $\text{PCL}_{13}\text{-}b\text{-PTMC}_{55}\text{-}b\text{-PCL}_{13}$ . Il semblerait que le copolymère à blocs constitué de PCL de faible DP possède certes un taux de cristallinité plus élevé mais le domaine cristallin qui en résulte semble moins ordonné. En effet, plus le réseau cristallin de la PCL est ordonné, plus la température de fusion sera élevée étant donné qu'il faudra fournir plus d'énergie pour le fondre. Des études ont montré un comportement similaire sur des homopolymères de PCL <sup>188-191</sup>. Pour des homopolycaprolactones <sup>189</sup> de masses molaires plus faibles, la forte proportion relative de bout de chaînes semble perturber la cristallisation.

Les analyses thermiques ayant permis de déduire une séparation de phase pour l'ensemble de ces copolymères, des analyses SAXS ont été réalisées afin de caractériser cette ségrégation de phase.

### II.B.6. Evaluation de la nanostructuration de copolymère PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL

Des analyses SAXS ont été effectuées à  $T_{\text{ambiante}}$ , après avoir effectué un recuit à l'étuve (120°C) pendant une nuit sur les copolymères préalablement déposés dans des capillaires :

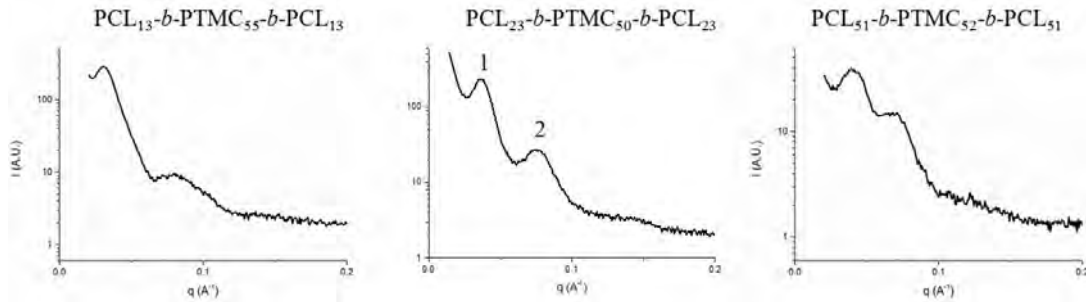


Fig. II-22 : Analyses SAXS des copolymères triblocs PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL effectuées à  $T_{\text{ambiante}}$

Pour chacun des copolymères triblocs, deux pics de diffraction sont observables. Cela permet de bien confirmer la présence de domaines enrichis en PCL et d'autres en PTMC. Pour les copolymères visant des nanostructurations cylindriques (PCL<sub>13</sub>-*b*-PTMC<sub>55</sub>-*b*-PCL<sub>13</sub> et PCL<sub>51</sub>-*b*-PTMC<sub>52</sub>-*b*-PCL<sub>51</sub>), au vue des fractions volumiques, des pics de diffractions assez larges sont visibles. Il semblerait donc qu'il y ait bien une séparation de phase mais que celle-ci n'est pas ordonnée. Dans le cas du copolymère visant une morphologie lamellaire (PCL<sub>23</sub>-*b*-PTMC<sub>50</sub>-*b*-PCL<sub>23</sub>), un pic de diffraction ayant un rapport  $q/q^*$  égale à 2 est visible, ce qui laisse présager une structuration lamellaire. Le pic de diffraction primaire permet d'estimer un espacement des domaines de 17,3 nm.

### II.B.7. Conclusion

Dans un premier temps, en se basant sur des observations expérimentales et l'art antérieur, un procédé de contrôle de la structure de copolymères à blocs par copolymérisation sélective de la TMC et de l' $\epsilon$ -CL en présence d'AMS a été établi. Cette voie de synthèse permet l'obtention d'une seule population de copolymères à blocs, de type PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL, libre de contamination par d'autres copolymères ou homopolymères. Les copolymères ainsi obtenus présentent une architecture bien définie et contrôlée.

Dans un second temps, la caractérisation de ces copolymères a permis de mettre en évidence une séparation de phase. En effet, les analyses DSC *via* l'observation de la  $T_g$  caractéristique de l'un des blocs et les analyses SAXS à travers la visualisation de plusieurs pics de diffraction ont permis de souligner l'hétérogénéité en masse de ces copolymères. Cependant, au vu des résultats des analyses SAXS (pics de diffraction assez larges), il est assez compliqué de statuer sur la présence de domaines nano-structurés. Des tests de nanostructurations de films minces à partir de ces copolymères à blocs n'ont pas été entrepris étant donné que la ségrégation de phase de ces macromolécules ne semblent pas s'effectuer de manière ordonnée, d'après les analyses SAXS.

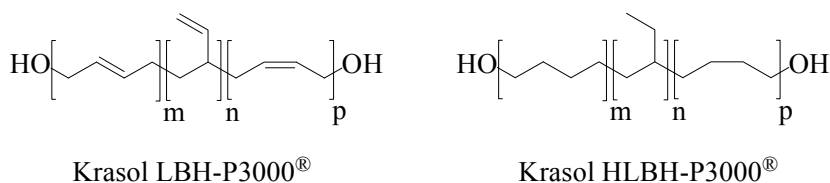
Souhaitant augmenter l'incompatibilité des blocs, des macro-amorceurs issus de voies de polymérisation différentes ont été choisis. Une modulation de la nature du bloc polyester (PCL ou PBL) a également été effectuée.

## II.C. Copolymères à blocs PCL-*b*-Krasol (H)-*b*-PCL et PBL-*b*-Krasol (H)-*b*-PBL

### II.C.1. Intérêts des copolymères à blocs PCL-*b*-Krasol (H)-*b*-PCL et PBL-*b*-Krasol (H)-*b*-PBL

Des macro-amorceurs ayant une polarité inférieure à celle des polyesters étant souhaitée, notre choix s'est porté sur des polybutadiènes dihydroxytéléchéliques (PBHT), à savoir le Krasol LBH-P3000<sup>®</sup> (qui sera nommé Krasol par la suite) ainsi que sur son équivalent hydrogéné, le Krasol HLBH-P3000<sup>®</sup> (qui sera quant à lui appelé Krasol H). Les propriétés de ces polymères commercialisés par Cray Valley sont consignées dans le tableau ci-dessous :

Tableau II-5 : Caractéristiques de ces macro-amorceurs commerciaux



1,2-vinyle (%)	65	65
1,4-cis (%)	12,5	12,5
1,4-trans (%)	22,5	22,5
densité	0,9	0,9
M <sub>n</sub> (g/mol)*	3 500	3 100
M <sub>n</sub> (g/mol) <sup>°</sup>	5 800	5 600
D <sup>°</sup>	1,09	1,10
T <sub>g</sub> (°C) <sup>#</sup>	-55,4	-68,8
Nature <sup>#</sup>	amorphe	amorphe

\* Déterminée par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>°</sup> Déterminées par CES, standards PS ; <sup>#</sup> Déterminées par DSC

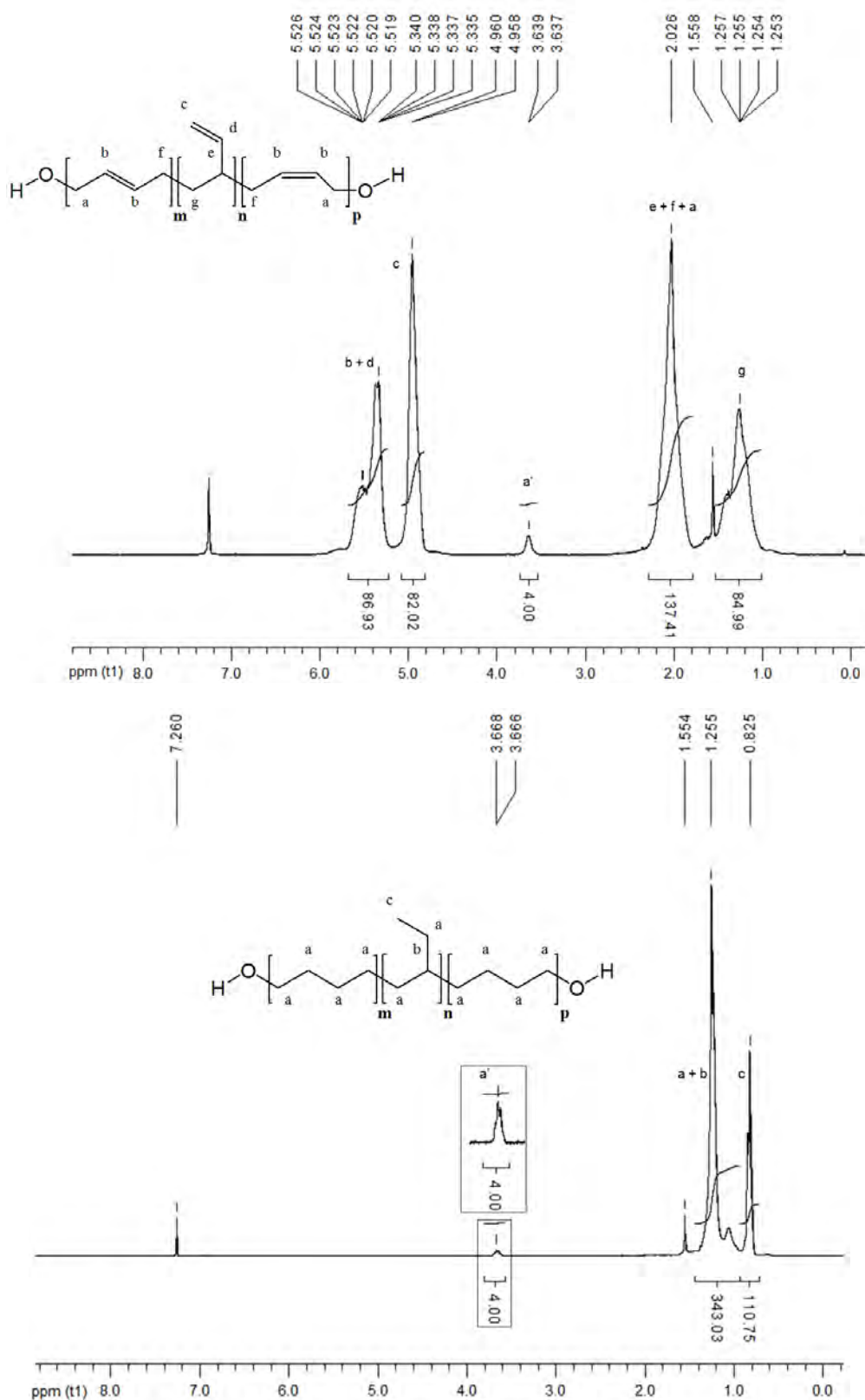


Fig. II-23 : Spectres RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du Krasol (en haut) et du Krasol H (en bas)

Ces polybutadiènes ont suscité notre intérêt, de part leur polarité mais également suite à :

- leur masse molaire et faible  $D$ , ayant pour objectif de synthétiser des copolymères qui se nanostructurent, il est primordial que le macro-amorceur soit de structure bien définie;
- leur compatibilité vis-à-vis des acides sulfoniques (plus de détails concernant cet aspect dans la partie II.C.3.a.);
- la présence de doubles liaisons (pour le Krasol), permettant l'utilisation d'agents de contraste ( $\text{OsO}_4$ ) lors de l'étude de nanostructuration par MET.

Il est également à prendre en compte que ces macro-amorceurs ont été très peu utilisés pour la synthèse de copolymères triblocs afin d'effectuer des études de nanostructuration. En effet, au début de la thèse, uniquement un article reportait l'utilisation de Krasol pour la préparation de copolymères triblocs et multiblocs, composés de blocs polyesters<sup>17</sup>. Lors de son étude, l'équipe de Bates s'est intéressée aux propriétés mécaniques des copolymères de type  $\text{P}(D-L)\text{LA}-b\text{-Krasol}-b\text{-P}(D-L)\text{LA}$ , obtenus par polymérisation du lactide avec le  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  en se servant du Krasol comme macro-amorceur. Ainsi, ils ont pu observer une séparation de phase à l'échelle nanométrique présentant des morphologies lamellaires, cylindriques ou sphériques. La nanostructuration, tout comme le fait de réaliser des multi-blocs par utilisation de diisocyanate, permet l'obtention de copolymères présentant des propriétés mécaniques intéressantes.

Au cours de ces trois dernières années de thèse, Chang *et al.*<sup>18</sup> et Bates *and co.*<sup>192</sup> ont décrit l'utilisation de Krasol H (Krasol HLBH-P3000 et Krasol HLBH-P2000 respectivement) pour la synthèse de copolymères tri- et multi-blocs de type  $\text{P}(L)\text{LA}-b\text{-Krasol H}-b\text{-P}(L)\text{LA}$  par ROP en présence d'octanoate d'étain. Dans chacun des cas, une attention particulière était portée sur les propriétés mécaniques des copolymères afin d'évaluer le potentiel de ces matériaux pour substituer les élastomères thermoplastiques traditionnellement utilisés. Il est à noter que lors de ces études, de faibles espacements de domaines (compris entre 8 et 15 nm) ont été observés par SAXS et par MET dans le cas d'un tribloc présentant une morphologie cylindrique du même ordre de grandeur.

L'association d'un bloc PBHT, éventuellement hydrogéné, (Krasol (H)) avec des blocs polyesters (PBL et PCL) semble donc pertinent au vu des propriétés physico-chimiques de chacun des blocs, d'autant plus que les propriétés de nanostructuration de ces copolymères à blocs n'ont que peu été évaluées.

### II.C.2. Description des systèmes organocatalytiques permettant la ROP de la $\beta$ -BL

Il est important de rappeler que le contrôle de la polymérisation de la  $\beta$ -BL s'avère plus complexe que celle de l' $\varepsilon$ -CL. En effet, si elle bénéficie de la contrainte du cycle à 4 chaînons, l'ouverture de la lactone peut avoir lieu à différentes positions et également entraîner des réactions de crotonisation<sup>193</sup> :

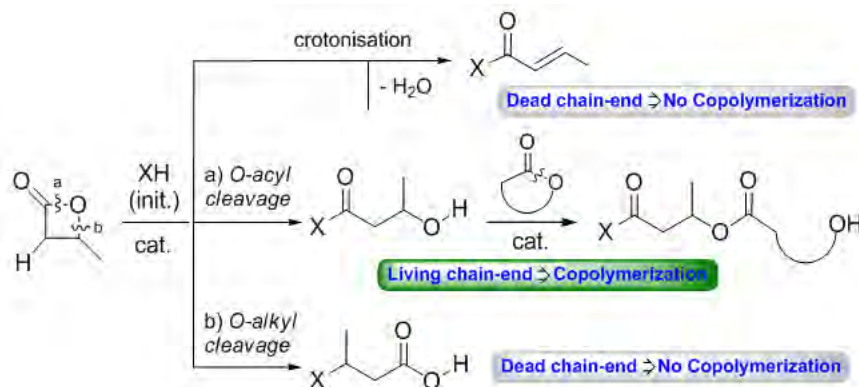


Fig. II-24 : Réactions possibles lors de la ROP de la  $\beta$ -BL<sup>156</sup>

Il est à souligner qu'uniquement une ouverture de la  $\beta$ -BL au niveau de la liaison O-acyle (position a, Fig. II-24) conduit à un polymère à extrémité hydroxyle permettant ainsi la préparation de copolymères par ajout simultané ou successif de lactones de natures différentes. En effet, la réaction de déshydratation par crotonisation entraîne la formation de chaînes de polymères mortes, à extrémité alcène, tandis que l'ouverture au niveau de la position O-alkyle induit la formation de PBL présentant une extrémité acide carboxylique et non alcool. La modification de la nature chimique de la chaîne en croissance ne perturbe pas la propagation de la ROP de la  $\beta$ -BL mais empêche l'ouverture d'autres lactones telles que l' $\epsilon$ -CL, par exemple, rendant ainsi impossible la formation de copolymères aléatoires ou à blocs. Afin de conserver une copolymérisation vivante et contrôlée, il est primordial que l'ouverture de la  $\beta$ -BL se fasse sélectivement au niveau de la position O-acyle (notée a).

Les principaux organocatalyseurs ayant été étudiés pour la ROP de la  $\beta$ -BL sont de type NHC<sup>194,195</sup>, basique<sup>196,197</sup> (DBU, TBD, BEMP) et acide sulfonique<sup>156</sup> (HOTf, MSA) :

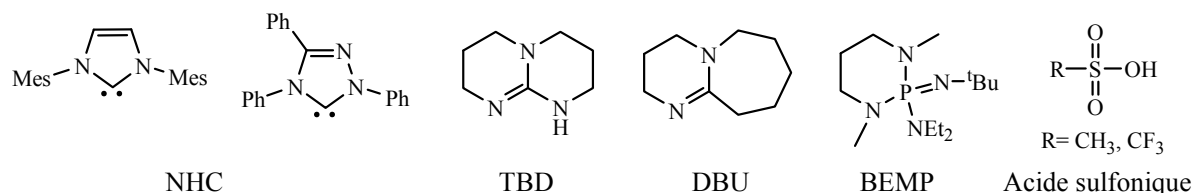


Fig. II-25 : Structure des principaux organocatalyseurs reportés pour la ROP de la  $\beta$ -BL

Les carbènes N-hétérocycliques (NHC), ainsi que les bases azotées (TBD, DBU, BEMP) permettent de réaliser la ROP de la  $\beta$ -BL. Cependant, l'utilisation de ces systèmes catalytiques ne permet pas d'obtenir de façon sélective des PBL terminées par une fonction



hydroxyle. Il est également à noter que la TBD, la DBU et le BEMP se comportent plutôt comme des amorceurs de polymérisation que comme de véritables catalyseurs. Cela est donc problématique si l'utilisation de macro-amorceur est désirée. De plus, ces systèmes catalytiques requièrent des conditions de polymérisations relativement poussées (60°C, en masse), favorisant ainsi les réactions de crotonisation.

Au sein de notre équipe, il a été démontré que les acides sulfoniques<sup>156</sup> (AMS et HOTf) permettent l'ouverture de la  $\beta$ -BL de manière exclusive au niveau de la liaison O-acyle. L'absence de réaction de crotonisation peut s'expliquer par les conditions de polymérisation qui sont plus douces (30°C, [amorceur]/[cat] = 1, [ $\beta$ -BL]<sub>0</sub> = 4 mol/L) que dans les cas présentés précédemment. L'acide triflique s'est révélé plus efficace que l'acide méthane sulfonique et a permis l'obtention d'homopolymères ayant des masses molaires allant jusqu'à 8 200 g/mol tout en conservant un bon contrôle de la polymérisation ( $\bar{D} \sim 1,2$ ).

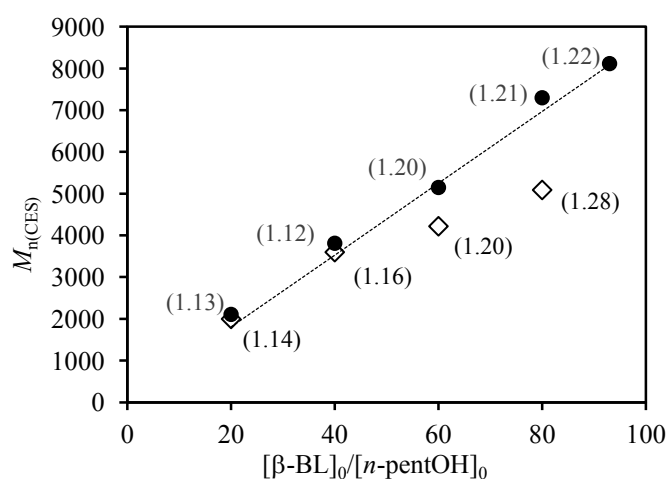


Fig. II-26 : Tracé de la variation de la masse molaire en CES (PS standards) en fonction du DP visé ( $[\beta\text{-BL}]_0/[n\text{-pentanol}]_0$ ) lors de la polymérisation en présence d'acide sulfoniques : HOTf (point noir) et AMS (losange blanc)

De plus, l'HOTf a montré son efficacité pour la synthèse de copolymères à blocs en utilisant des macro-amorceurs bifonctionnels, à savoir du PEG di-hydroxylé ainsi que le Krasol. La présence de doubles liaisons au niveau du bloc polybutadiène (Krasol) ne semble pas induire de réactions parasites, lors de la préparation de copolymères tri- ou penta-blocs de  $\text{PBL}_{30}\text{-}b\text{-Krasol}\text{-}b\text{-PBL}_{30}$  et de  $\text{PCL}_{30}\text{-}b\text{-PBL}_{30}\text{-}b\text{-Krasol}\text{-}b\text{-PBL}_{30}\text{-}b\text{-PCL}_{30}$ <sup>156</sup>. Ces résultats nous ont permis d'évaluer la compatibilité du macro-amorceur avec l'acide triflique.

Les acides sulfoniques, l'AMS pour l' $\epsilon$ -CL et l'HOTf pour la  $\beta$ -BL, semblent donc être des systèmes catalytiques adéquats pour l'obtention des copolymères à blocs désirés.

### II.C.3. Synthèse de copolymères à blocs PCL-*b*-Krasol (H)-*b*-PCL et PBL-*b*-Krasol (H)-*b*-PBL

Des copolymères triblocs (PBL-*b*-Krasol-*b*-PBL, PCL-*b*-Krasol-*b*-PCL, PBL-*b*-Krasol H-*b*-PBL et PCL-*b*-Krasol H-*b*-PCL) de compositions différentes ont été synthétisés en ajustant les rapports molaires monomère/macro-amorceur. Notons qu'un mélange racémique de  $\beta$ -BL a été utilisé pour la ROP. Les longueurs des blocs polyesters ont été fixées afin de viser des structurations cylindriques et lamellaires pour chaque type de copolymère à blocs :

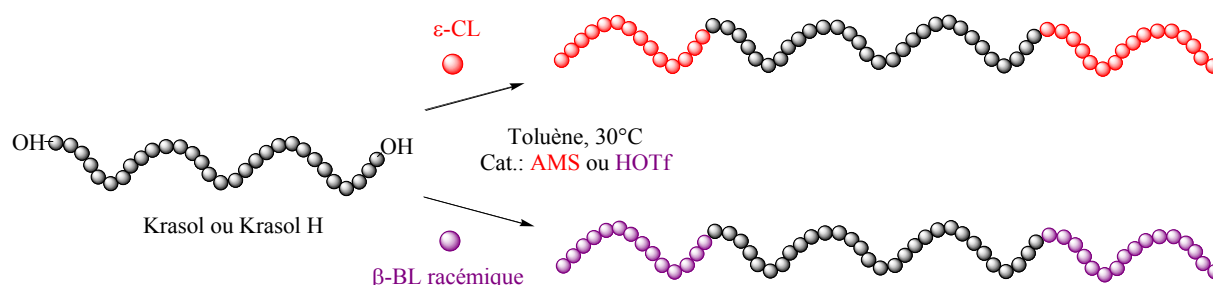


Fig. II-27 : Formation de copolymères triblocs de nature et composition ajustables

#### *II.C.3.a. Synthèse de copolymères à blocs PBL-*b*-Krasol (H)-*b*-PBL*

##### II.C.3.a.1. Amorçage au Krasol

Le contrôle de la polymérisation a été suivi par RMN  $^1\text{H}$  (Fig. II-28) ainsi que par CES (Fig. II-29). La RMN  $^1\text{H}$  du Krasol permet d'observer 5 multiplets dont un correspondant aux  $\text{CH}_2\text{OH}$  entre 3,75 et 3,50 ppm (*cf* Fig. II-23). Une fois la polymérisation en cours, les protons correspondants à ces signaux ( $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ , multiplet nommé a' sur la Fig II-28) ont été déplacés vers les bas champs (entre 4,15 et 4,10 ppm) étant donné la modification de l'environnement chimique. L'ensemble du macro-amorceur a donc efficacement initié la polymérisation (absence de multiplet vers 3,60 ppm). Il est à noter que les protons correspondants aux extrémités du copolymère  $\text{PBL}_{37}\text{-}b\text{-Krasol-}b\text{-PBL}_{37}$  ( $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$ , multiplet i') ont un déplacement chimique compris entre 4,20 et 4,10 ppm. La valeur des intégrales des multiplets caractéristiques des protons  $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$  d'amorçage (3,95) et des extrémités de chaînes  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  (1,84) permet de vérifier le caractère contrôlé de la polymérisation.

La composition du copolymère à blocs est déterminée en calibrant le spectre par rapport au multiplet (c) du Krasol ayant un déplacement chimique compris entre 5,10 et 4,85 ppm dont l'intégrale est de 82,02. Ainsi, en observant la valeur de l'intégrale du multiplet (h) entre 2,50 et 2,80 ppm, qui correspond à 2 protons d'un motif PBL, il est possible de déterminer son degré de polymérisation. La faible variation entre les proportions  $[\text{M}]_0/[\text{I}]$  introduites dans le milieu réactionnel et le degré de polymérisation, à conversion quasi-totale, est en accord avec le caractère vivant de la polymérisation.

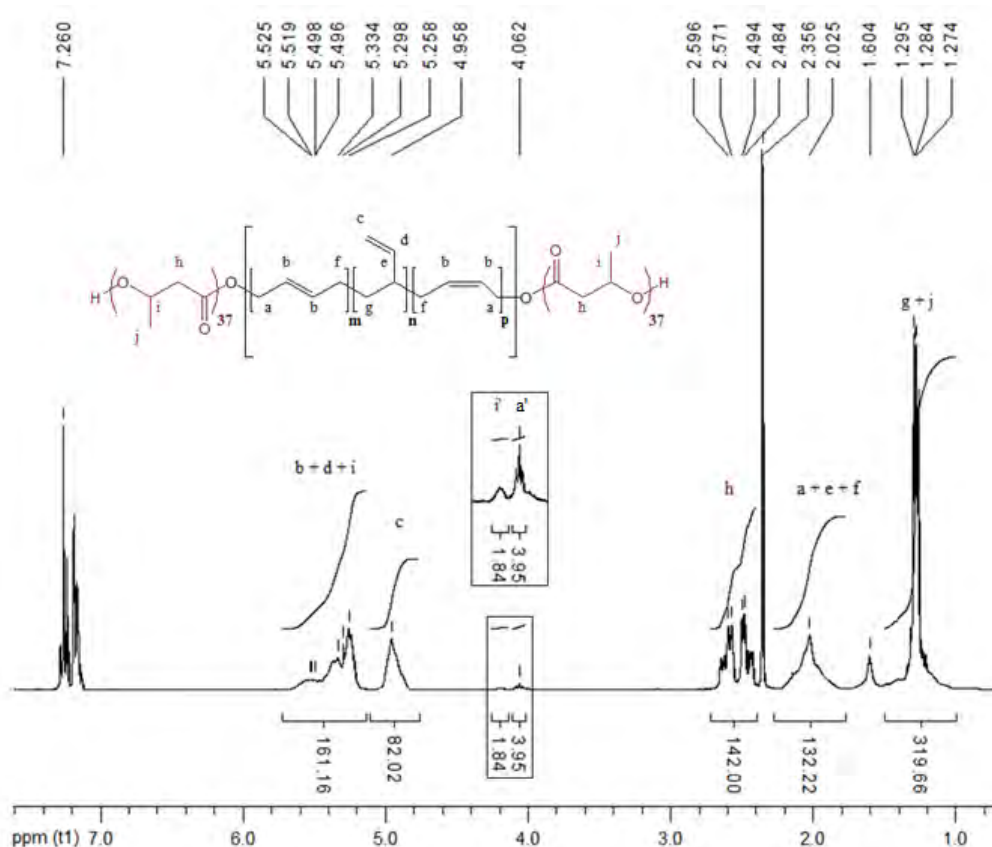


Fig. II-28 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du copolymère à bloc  $\text{PBL}_{37}\text{-}b\text{-Krasol-b-PBL}_{37}$

En CES, un profil monomodal qui élué à des temps plus courts que le macro-amorceur est visualisé. Cette observation suggère également la formation de copolymères à blocs de manière contrôlée (faible  $D$ ).

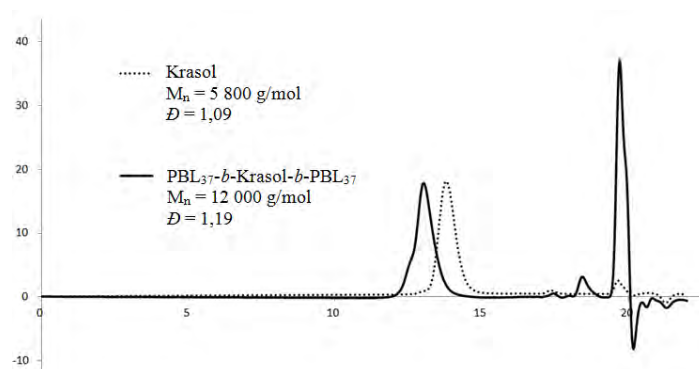


Fig. II-29 : Superposition des profils de CES du Krasol (en pointillés) et du copolymère à bloc  $\text{PBL}_{37}\text{-}b\text{-Krasol-b-PBL}_{37}$  (en trait plein)

### II.C.3.a.2. Amorçage au Krasol H

La polymérisation du mélange racémique de  $\beta$ -BL amorcée au Krasol H, en présence d'acide triflique a également été suivie par RMN  $^1\text{H}$  et CES. L'analyse RMN  $^1\text{H}$  (Fig. II-30) du copolymère à blocs formé suppose une polymérisation contrôlée *via* :

- l'observation de l'amorçage total du Krasol H par la disparition des signaux des  $\text{CH}_2\text{OH}$  du Krasol H entre 3,75 et 3,60 ppm au profit d'un multiplet (a') vers 4,10 ppm.
- la valeur de l'intégrale des protons correspondants aux  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  des extrémités des chaînes en croissance (multiplet e') situées entre 4,25 et 4,00 ppm souligne le caractère contrôlé de la polymérisation.
- la longueur du bloc de PBL, calculée à partir de la valeur des intégrales des multiplets (d) ou (e), est en accord avec les proportions  $[\beta\text{-BL}]_0/[\text{Krasol H}]_0$  introduites.

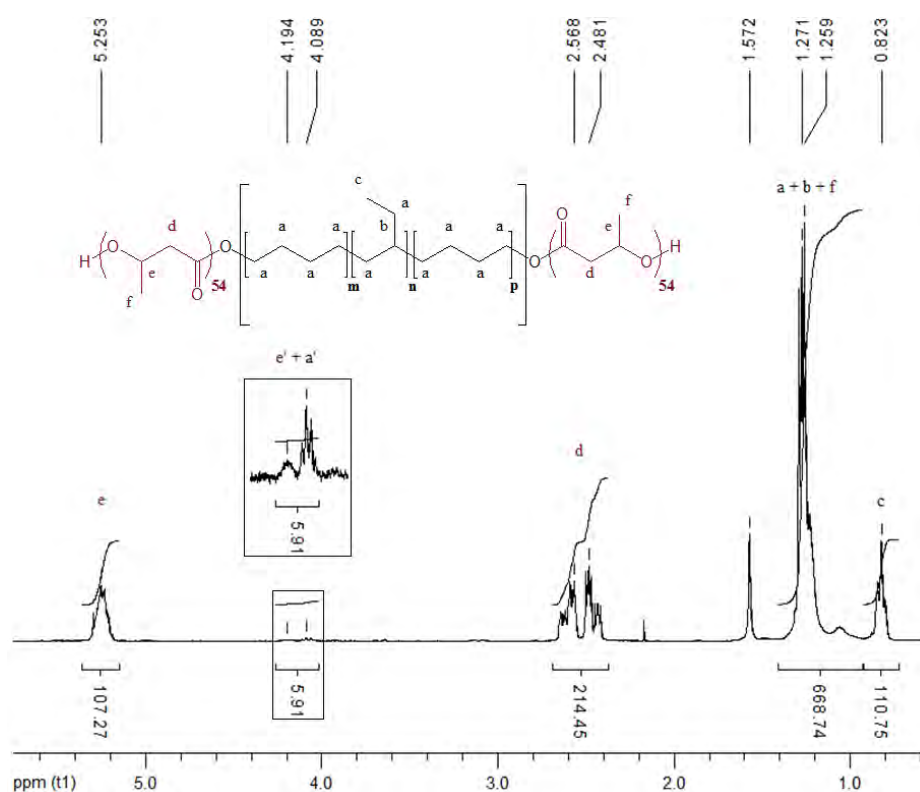


Fig. II-30 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du copolymère à bloc  $\text{PBL}_{54}\text{-b-Krasol H-b-PBL}_{54}$

En CES, un déplacement du profil vers des temps d'élution plus faibles confirme la formation de copolymères à blocs monodisperses (profil monomodal,  $D$  faible) :

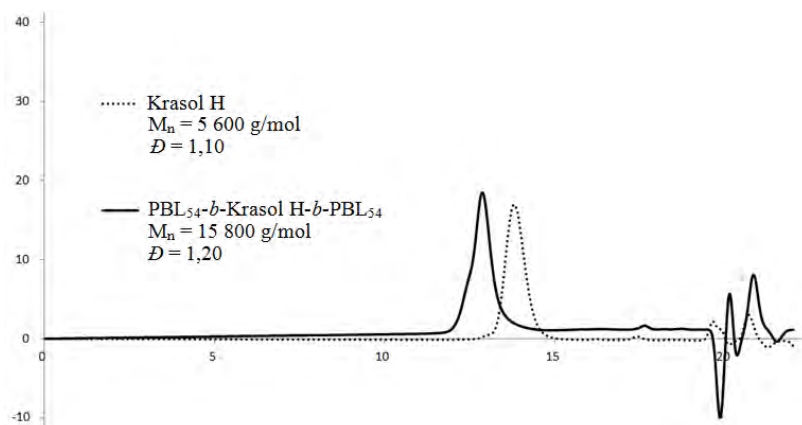


Fig. II-31 : Superposition des profils de CES du Krasol H (en pointillés) et du copolymère à bloc PBL<sub>54</sub>-*b*-Krasol H-*b*-PBL<sub>54</sub> (en trait plein)

### II.C.3.a.3. Caractérisations des copolymères à blocs

Des copolymères à blocs avec des compositions visant des morphologies lamellaires et cylindriques ont été obtenus en utilisant des conditions de polymérisation douces (30°C, [β-BL]<sub>0</sub> = 4 mol/L) en présence de 2 équivalents molaires d'acide triflique par équivalent molaire de macro-amorceur di-hydroxylé :

Tableau II-6 : Copolymères triblocs de PBL-*b*-Krasol (H)-*b*-PBL

Copolymère à bloc visé	Conv.*	M <sub>n</sub> <sup>théo.</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> <sup>RMN</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> <sup>CES</sup> (g/mol)	D°	Composition* A-B-A	f <sub>vol.A</sub> <sup>§</sup>	f <sub>vol.B</sub> <sup>§</sup>
PBL <sub>40</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PBL <sub>40</sub>	0,94	10 000	9 900	12 000	1,19	PBL <sub>37</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PBL <sub>37</sub>	0,57	0,43
PBL <sub>80</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PBL <sub>80</sub>	0,99	17 100	16 400	18 000	1,15	PBL <sub>75</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PBL <sub>75</sub>	0,73	0,27
PBL <sub>30</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PBL <sub>30</sub>	0,99	8 200	7 500	10 000	1,18	PBL <sub>25</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PBL <sub>25</sub>	0,53	0,47
PBL <sub>40</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PBL <sub>40</sub>	0,99	9 900	9 100	14 500	1,14	PBL <sub>35</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PBL <sub>35</sub>	0,58	0,42
PBL <sub>60</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PBL <sub>60</sub>	0,98	13 200	12 400	15 800	1,20	PBL <sub>54</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PBL <sub>54</sub>	0,68	0,32

Conditions typiques utilisées pour la copolymérisation : HOTf(eq.) /Krasol (H) (eq.) = 2, 30°C, Toluène, [β-BL]<sub>0</sub> = 4 mol/L ;

\* Déterminées par RMN <sup>1</sup>H ; M<sub>n</sub>Krasol = 3 500 g/mol ; M<sub>n</sub>Krasol H = 3 100 g/mol ; ° Déterminées par CES, standards PS ;

M<sub>n</sub>Krasol = 5 800 g/mol, D = 1,09 ; M<sub>n</sub>Krasol H = 5 600 g/mol, D = 1,10 ; # M<sub>n</sub><sup>théo</sup> = M<sub>n</sub><sup>visée</sup> x Conversion + M<sub>n</sub>Krasol H ;

§ Calculées avec d<sub>PBL</sub> = 1,25 ; d<sub>Krasol (H)</sub> = 0,9

Les polymérisations étant effectuées dans du toluène et non dans un solvant deutéré, il n'est pas possible de suivre la conversion de la β-BL par RMN <sup>1</sup>H, par prélèvement d'aliqots au cours de la polymérisation (neutralisation du catalyseur avec de la diisopropylethylamine, suivie d'une évaporation du toluène puis d'une dissolution dans du CDCl<sub>3</sub>). En effet, la β-BL est volatile d'où son élimination lors de l'évaporation sous vide du solvant. Néanmoins, en ajustant les temps de réaction en fonction des DP visés, il est possible d'obtenir des copolymères à blocs de masses molaires ajustables.

### II.C.3.b. Synthèse de copolymères à blocs PCL-*b*-Krasol (H)-*b*-PCL

#### II.C.3.b.1. Amorçage au Krasol

Le suivi du contrôle de la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL amorcée au Krasol a été réalisé de la même manière que précédemment (*cf* II.C.3.a.). Il est à noter que dans le cas des copolymères PCL-*b*-Krasol-*b*-PCL, les  $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$  d'amorçage du Krasol ne sont plus visibles distinctement en RMN  $^1\text{H}$  (Fig. II-32) étant donné que ces derniers possèdent un déplacement chimique du même ordre de grandeur que ceux des  $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$  de la PCL. Néanmoins, en calibrant le multiplet (c) du Krasol vers 5 ppm pour 82,02, les  $\text{CH}_2\text{OH}$  correspondants aux extrémités du copolymères sont présents entre 3,75 et 3,60 ppm (k') et intègrent pour 4,49. Ces observations indiquent un bon contrôle de la polymérisation, tout comme la superposition des profils de CES (*cf* Fig. II-33).

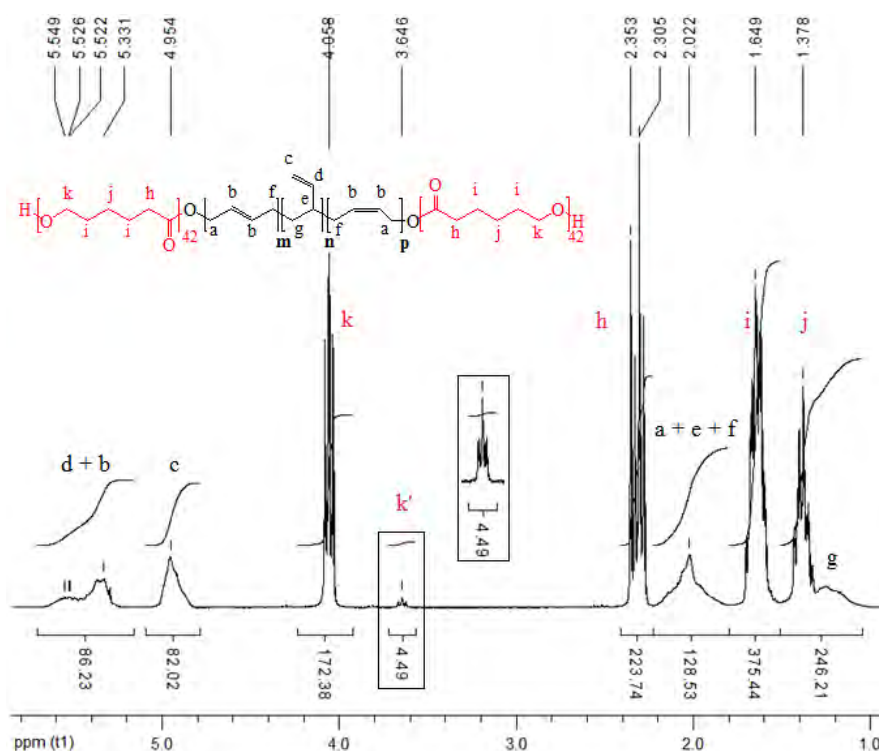


Fig. II-32 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du copolymère à bloc  $\text{PCL}_{42}$ -*b*-Krasol-*b*- $\text{PCL}_{42}$

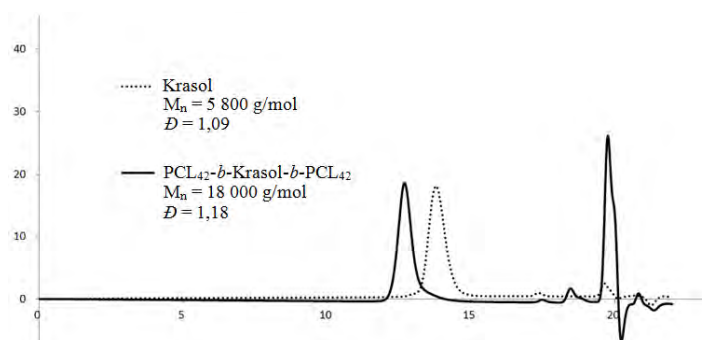


Fig. II-33 : Superposition des profils de CES du Krasol (en pointillés) et du copolymère à bloc  $\text{PCL}_{42}$ -*b*-Krasol-*b*- $\text{PCL}_{42}$  (en trait plein)

### II.C.3.b.2. Amorçage au Krasol H

Le contrôle de la ROP de l' $\epsilon$ -CL catalysée par l'AMS et initiée au Krasol H a également été vérifié en utilisant comme outils analytiques la RMN ainsi que la CES. Comme dans le cas des copolymères PCL-*b*-Krasol-*b*-PCL (II.C.3.b.1.), les protons correspondants aux  $\underline{\text{CH}_2\text{O}}(\text{C}=\text{O})$  d'amorçage ne sont plus visibles (3,75-3,60 ppm) et présentent un déplacement chimique similaire au  $\underline{\text{CH}_2\text{O}}(\text{C}=\text{O})$  de la PCL (multiplet g situé entre 4,10 et 4,00 ppm) en RMN  $^1\text{H}$ . L'ensemble du Krasol H a donc été amorcé. Les intégrations des signaux RMN  $^1\text{H}$  étant calibrées à partir du multiplet (c) du Krasol H vers 0,80 ppm ( $\int \underline{\text{CH}_3} = 110,75$ ), il est possible de visualiser le contrôle de la polymérisation grâce à la valeur de l'intégrale du multiplet (g') correspondant aux extrémités du copolymères à blocs (entre 3,70 et 3,60 ppm,  $\int \underline{\text{CH}_2\text{OH}} = 4,35$ ). Celle-ci se rapproche de la valeur attendue (4) dans le cas idéal.

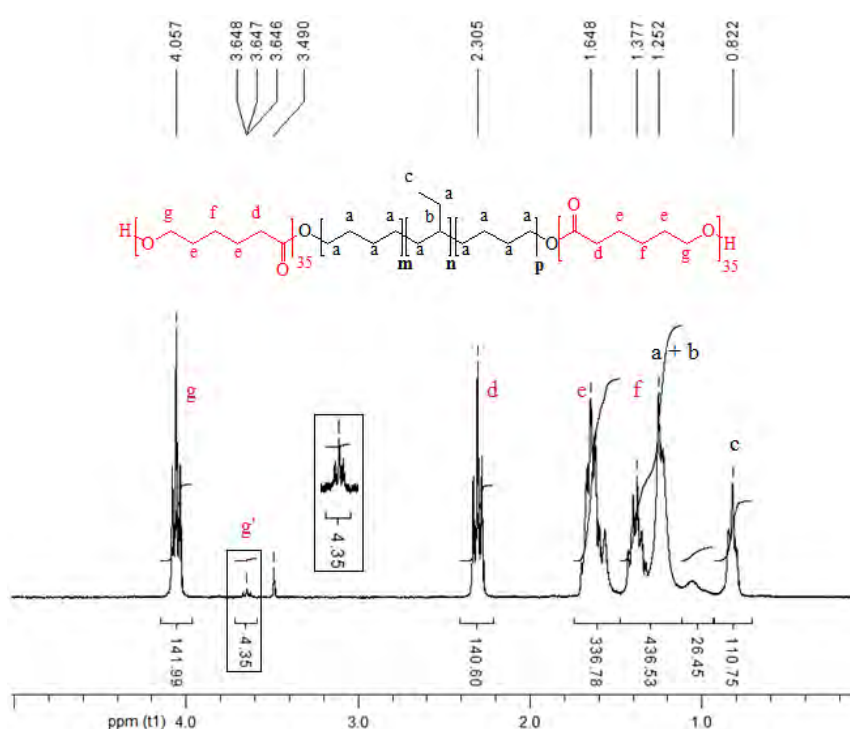


Fig. II-34 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du copolymère à bloc  $\text{PCL}_{36}$ -*b*-Krasol H-*b*- $\text{PCL}_{36}$

L'observation d'un profil monomodal à un temps d'élution plus court ainsi qu'une faible dispersité des masses molaires ( $D = 1,10$ ) suggèrent que les copolymères triblocs sont synthétisés de manière contrôlée.



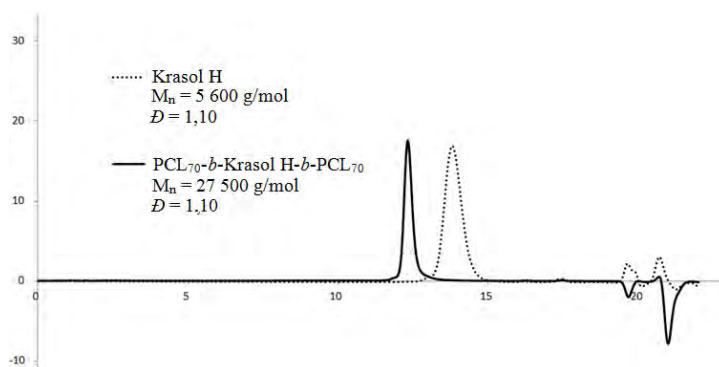


Fig. II-35 : Superposition des profils de CES du Krasol H (en pointillés) et du copolymère à bloc PCL<sub>70</sub>-*b*-Krasol H-*b*-PCL<sub>70</sub> (en trait plein)

### II.C.3.b.3. Caractérisations des copolymères à blocs

Des copolymères à blocs présentant un bloc central de type Krasol ou Krasol H ont été synthétisés en ajustant la longueur du bloc de polycaprolactone de manière à viser des nanostructurations cylindriques ( $f_{vol} \sim 0,20 - 0,35$ ) et lamellaires ( $f_{vol} \sim 0,50$ )

Tableau II-7 : Copolymères triblocs de PCL-*b*-Krasol (H)-*b*-PCL

Copolymère à bloc visé	Conv.*	M <sub>n</sub> <sup>théo.</sup> <sup>#</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> <sup>RMN</sup> <sup>*</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> <sup>CES</sup> <sup>°</sup> (g/mol)	D <sup>°</sup>	Composition* A-B-A	f <sub>vol.A</sub> <sup>§</sup>	f <sub>vol.B</sub> <sup>§</sup>
PCL <sub>20</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PCL <sub>20</sub>	0,99	8 000	8 300	14 000	1,12	PCL <sub>21</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PCL <sub>21</sub>	0,52	0,48
PCL <sub>40</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PCL <sub>40</sub>	0,99	12 500	13 300	18 000	1,18	PCL <sub>42</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PCL <sub>42</sub>	0,69	0,31
PCL <sub>80</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PCL <sub>80</sub>	0,99	21 600	21 800	33 000	1,13	PCL <sub>80</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PCL <sub>80</sub>	0,80	0,20
PCL <sub>35</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PCL <sub>35</sub>	0,99	11 000	11 300	20 000	1,14	PCL <sub>36</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PCL <sub>36</sub>	0,68	0,32
PCL <sub>70</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PCL <sub>70</sub>	0,99	18 900	19 100	27 500	1,10	PCL <sub>70</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PCL <sub>70</sub>	0,80	0,20

Conditions typiques utilisées pour la copolymérisation : AMS(eq.) /Krasol (H) (eq.) = 2, 30°C, Toluène, [ε-CL]<sub>0</sub> = 4 mol/L ;

\* Déterminées par RMN <sup>1</sup>H ; M<sub>n</sub><sup>Krasol</sup> = 3 500 g/mol ; M<sub>n</sub><sup>Krasol H</sup> = 3 100 g/mol ; ° Déterminées par CES, standards PS ;

M<sub>n</sub><sup>Krasol</sup> = 5 800 g/mol, D = 1,09 ; M<sub>n</sub><sup>Krasol H</sup> = 5 600 g/mol, D = 1,10 ; <sup>#</sup>M<sub>n</sub><sup>théo</sup> = M<sub>n</sub><sup>visée</sup> x Conversion + M<sub>n</sub><sup>Krasol</sup> ;

<sup>§</sup> Calculées avec d<sub>PCL</sub> = 1,145 ; d<sub>Krasol (H)</sub> = 0,9

L'augmentation de masses molaires est d'autant plus visible que le degré de polymérisation visé pour le bloc polyester est important. Les masses molaires observées par CES sont plus élevées que les masses molaires théoriques étant donné que celles-ci sont exprimées en équivalents de polystyrènes et qu'il n'est pas possible d'estimer précisément le facteur de correction dans le cas de copolymères à blocs.



#### II.C.4. Analyses thermiques de copolymères à blocs PCL-*b*-Krasol (H)-*b*-PCL et PBL-*b*-Krasol (H)-*b*-PBL

Des analyses DSC ont été réalisées sur l'ensemble des copolymères triblocs obtenus afin d'estimer si ces derniers se ségrégent (observation de 2  $T_g$  correspondants à la  $T_g$  de chacun des homopolymères) ou forment un matériau homogène (miscibilité des blocs caractérisée par l'observation d'une  $T_g$  intermédiaire) :

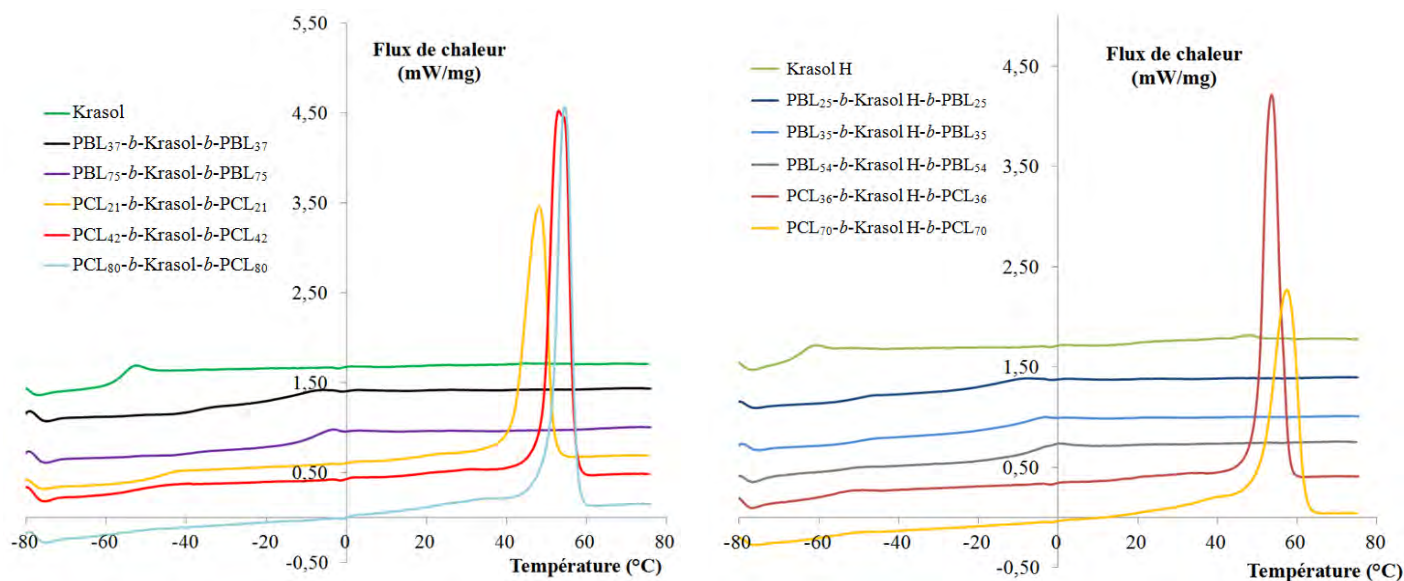


Fig. II-36 : Thermogrammes DSC (2<sup>nd</sup> cycle de chauffe) pour les copolymères à blocs présentant un bloc central Krasol (à gauche) et Krasol H (à droite)

Tableau II-8 : Caractérisation thermique des copolymères amorcés au Krasol (H)

Bloc central	Copolymère A-B-A	$\chi_c^{\#}(\%)$	$T_g^{\#} (^{\circ}\text{C})$	$T_f^{\#} (^{\circ}\text{C})$	$T_c^{\#} (^{\circ}\text{C})$
Krasol	HO-Krasol-OH	-	-55,4	-	-
	PBL <sub>37</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PBL <sub>37</sub>	-	-39,9 et -17,7	-	-
	PBL <sub>75</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PBL <sub>75</sub>	-	-40,5 et -10,8	-	-
	PCL <sub>21</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PCL <sub>21</sub>	68,4	-45,8	48,1	17,0
	PCL <sub>42</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PCL <sub>42</sub>	67,8	-53,8	53,3	25,3
	PCL <sub>80</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -PCL <sub>80</sub>	53,5	-53,6	54,6	27,6
Krasol H	HO-Krasol H-OH	-	-68,8	-	-
	PBL <sub>25</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PBL <sub>25</sub>	-	-50,0 et -15,3	-	-
	PBL <sub>35</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PBL <sub>35</sub>	-	-49,5 et -7,1	-	-
	PBL <sub>54</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PBL <sub>54</sub>	-	-52,4 et -4,3	-	-
	PCL <sub>36</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PCL <sub>36</sub>	57,8	-55,5	53,4	27,5
	PCL <sub>70</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -PCL <sub>70</sub>	49,0	-53,9	57,4	29,6

<sup>#</sup> Déterminés par DSC ; %cristallinité calculé par :  $\chi_c = \text{Aire pic de fusion (J/G)} / (f_{\text{PCL}} \times \Delta H_{\text{PCL}}^0)$  avec  $\Delta H_{\text{PCL}}^0 = 139,5 \text{ J/g}$

L'absence de températures de fusion (*cf* Fig. II-36) et de cristallisation pour les copolymères triblocs PBL-*b*-Krasol-*b*-PBL et PBL-*b*-Krasol H-*b*-PBL permet de constater le caractère amorphe de ces copolymères. La visualisation de deux températures de transition vitreuse, à environ -40°C (Krasol)/-50°C (Krasol H) et -17/-5°C, se rapprochant fortement des températures de transition vitreuse du Krasol (H) et de la PBL respectivement, indique une séparation de phase pour ces copolymères à blocs.

Concernant les copolymères composés de PCL, des températures de fusion et de cristallisation sont observées dans chacun des cas. Il est à noter que le copolymère à blocs majoritaire en PCL (PCL<sub>80</sub>-*b*-Krasol-*b*-PCL<sub>80</sub>) présente un taux de cristallinité inférieur (53,5%) par rapport aux deux autres copolymères de même type (68%). Ceci est probablement dû au fait que le copolymère a une masse molaire plus élevée, la viscosité du milieu fondu est donc plus importante. Cette augmentation de viscosité semble affecter la mobilité des chaînes de PCL et limiter sa cristallisation. Une seule température de transition vitreuse, comprise entre -45 et -54°C, est déterminée pour l'ensemble des copolymères PCL-*b*-Krasol (H)-*b*-PCL. L'observation d'une unique température de transition vitreuse ne signifie pas forcément qu'il y a une miscibilité des deux blocs. Dans le cas présent, les homopolymères correspondants à chacun des blocs ont une température de transition vitreuse du même ordre de grandeur.

Des analyses WAXS ont été effectuées à  $T_{\text{ambiante}}$  (cf Fig. II-37) afin de caractériser les copolymères à blocs présentant un bloc central de type Krasol. Le caractère amorphe des copolymères obtenus par ROP du mélange racémique de  $\beta$ -BL est vérifié par l'absence de signal en WAXS. Tandis que dans le cas des copolymères à blocs PCL-*b*-Krasol-*b*-PCL, une signature similaire à celle d'homopolycaprolactones<sup>198</sup> est observée. En effet, les analyses WAXS présentées par l'équipe de Strobl lors de l'étude de la cristallisation isotherme de la PCL sont comparables (nombre de pics de diffraction et intensité relative de chacun des pics) aux données obtenues avec les copolymères à blocs composés de PCL. Cela confirme que les températures de cristallisation et de fusion identifiées par DSC correspondent bien à la présence de zones cristallines de PCL. Notons également que la cinétique de cristallisation de la PCL est rapide. En effet d'après les travaux de Strobl (Fig. II-37 du haut), des zones semi-cristallines sont nettement observées après une cinquantaine de minutes (2892 s) à 48°C.

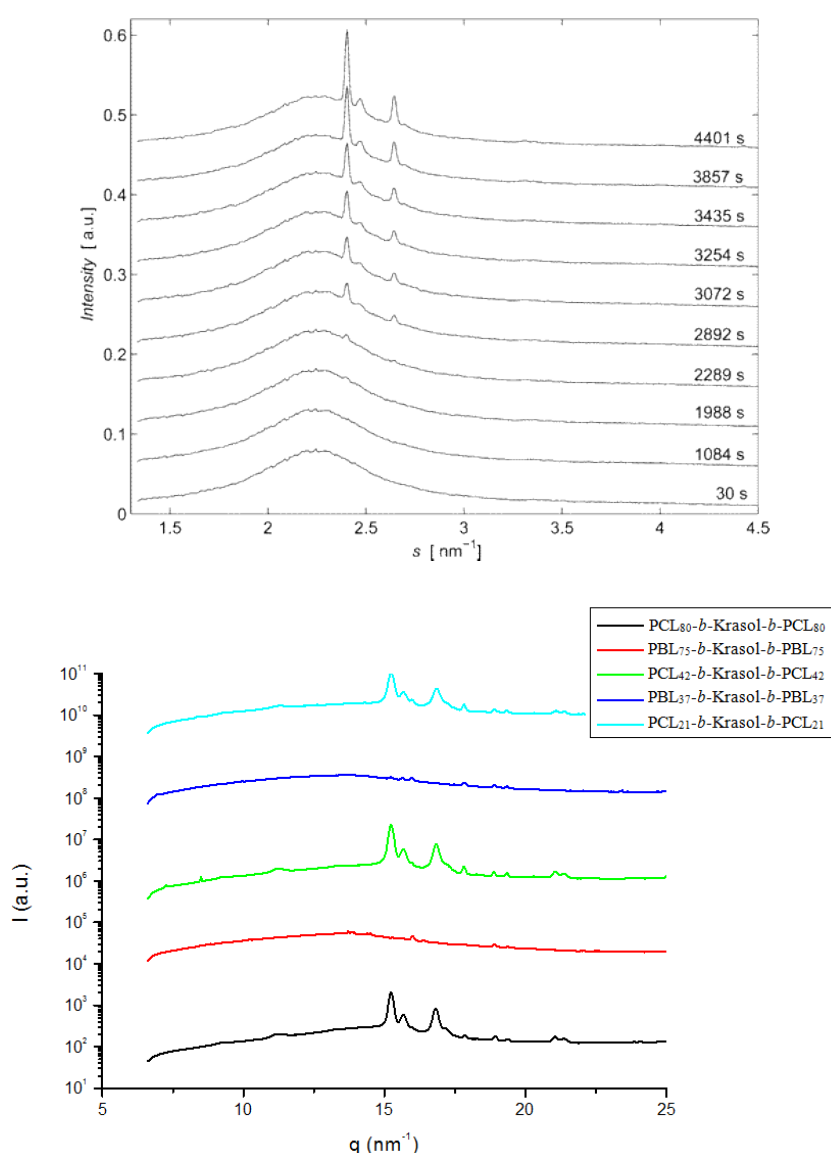


Fig. II-37 : (Haut) Suivi de la cristallisation isotherme à 48°C, après un recuit thermique à 130°C pendant 20 minutes, d'un homopolymère de PCL ( $M_n = 42\,500$  g/mol,  $D = 1,5$ ) par analyses WAXS<sup>198</sup>. (Bas) Analyses WAXS à 30°C des copolymères triblocs ayant un bloc central Krasol.

### II.C.5. Analyses SAXS de copolymères à blocs PCL-b-Krasol (H)-b-PCL et PBL-b-Krasol (H)-b-PBL

#### *II.C.5.a. Analyses SAXS de copolymères PCL-b-Krasol-b-PCL et PBL-b-Krasol-b-PBL*

Des analyses SAXS ont été réalisées afin d'évaluer si les copolymères triblocs synthétisés se structurent en nanodomains de géométrie définie.

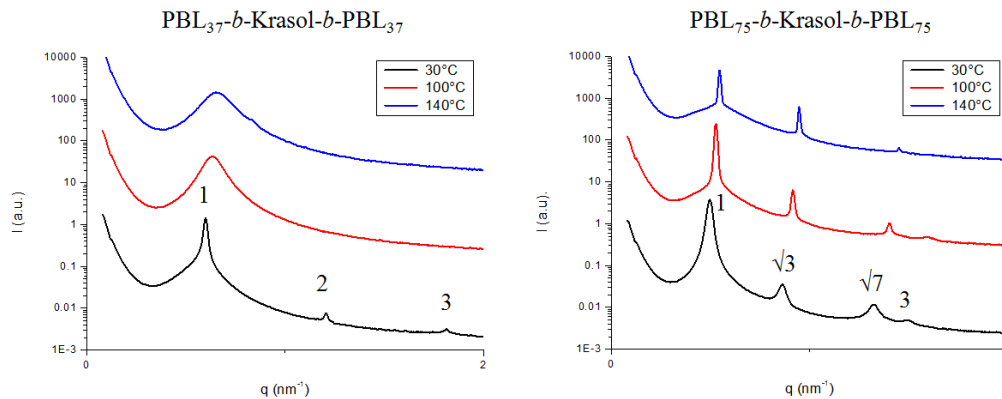


Fig. II-38 : Analyses SAXS à différentes températures des copolymères triblocs PBL-b-Krasol-b-PBL

Plusieurs pics de diffraction sont observés pour les copolymères PBL-b-Krasol-b-PBL, notamment à  $T_{\text{ambiante}}$ . L'observation de plusieurs pics de diffraction permet d'identifier les morphologies associées et laisse présager une nanostructuration à grande échelle. La position du pic primaire permet de déterminer les espacements de domaines.

Ainsi, l'identification de pics de diffractions ayant des valeurs  $q/q^*$  de 1, 2 et 3 pour le copolymère PBL<sub>37</sub>-b-Krasol-b-PBL<sub>37</sub> suggère une structuration lamellaire présentant un espacement de domaines de 10,5 nm. Cette morphologie est en accord avec les fractions volumiques de chacun des blocs ( $f_{\text{vol.PBL}} = 0,57$ ). Il est également à noter que si l'analyse SAXS est effectuée à 100°C ou 140°C, alors uniquement le pic primaire de diffraction est observable. Ce copolymère tribloc n'est donc plus nanostructuré à ces températures. Sa température de transition ordre-désordre  $T_{\text{ODT}}$  semble être comprise entre 30 et 100°C.

Pour le copolymère PBL<sub>75</sub>-b-Krasol-b-PBL<sub>75</sub>, une nanostructuration cylindrique, ( $q/q^* = 1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}$  et 3) peut être associée suite aux valeurs  $q/q^*$  observées, présentant un espacement de domaines de 12,5 nm. La géométrie cylindrique est cohérente étant donnée la fraction volumique en PBL ( $f_{\text{vol.PBL}} = 0,73$ ) dans le copolymère. Pour ce copolymère, l'ensemble des pics de diffractions persiste jusqu'à 100°C. A 140°C, le pic ayant une valeur  $q/q^*$  égale à 3 disparaît et celui ayant une valeur de  $\sqrt{7}$  est nettement moins visible. Il semble qu'une miscibilité partielle des blocs débute vers 140°C.

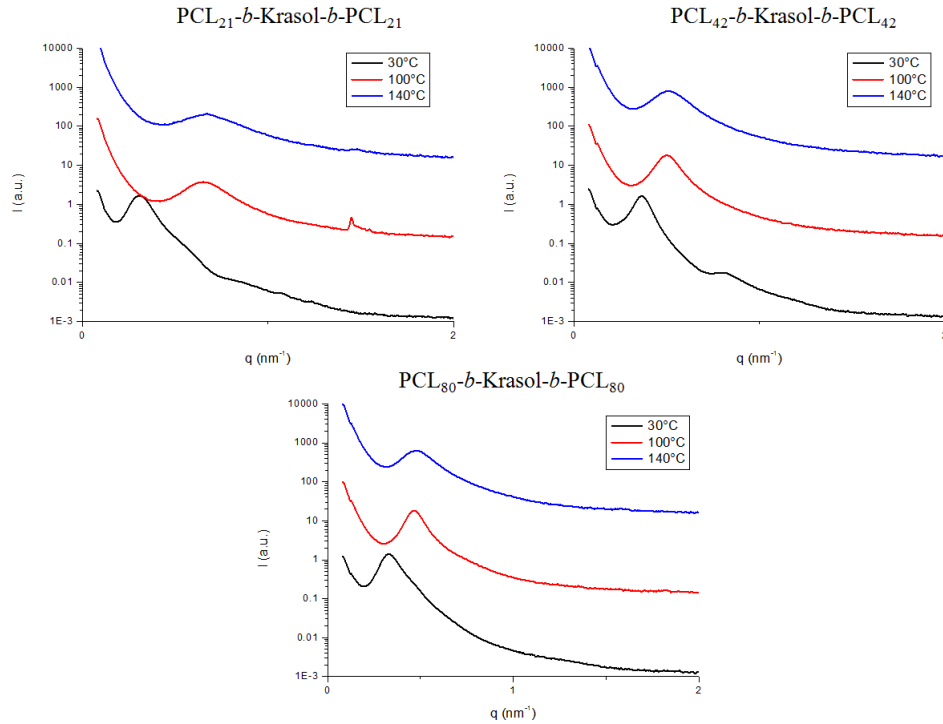


Fig. II-39 : Analyses SAXS à différentes températures des copolymères triblocs PCL-*b*-Krasol-*b*-PCL

Les analyses SAXS des copolymères PCL-*b*-Krasol-*b*-PCL révèlent la présence d'un seul pic de diffraction. Cette observation permet de déduire qu'il y a bien une séparation de phase mais celle-ci ne semble pas s'effectuer de manière ordonnée (absence de pics secondaires de diffraction). La séparation de phase semble être induite par la cristallisation de la PCL étant donné qu'une signature similaire est discernée sur les diffractogrammes de chacun de ces copolymères.

Même lorsque les analyses SAXS sont effectuées à des températures supérieures (100 et 140°C) à la température de fusion de la PCL (~60°C), aucune nanostructuration n'est visible pour les copolymères PCL-*b*-Krasol-*b*-PCL. En comparant les résultats des analyses SAXS à 100°C de copolymères de composition volumique du même ordre de grandeur et de nature différente (PBL<sub>75</sub>-*b*-Krasol-*b*-PBL<sub>75</sub>, PCL<sub>42</sub>-*b*-Krasol-*b*-PCL<sub>42</sub> et PCL<sub>80</sub>-*b*-Krasol-*b*-PCL<sub>80</sub>), il est possible de supposer que pour ces copolymères :  $\chi_{N_{Krasol-PBL(100^\circ C)}} > 10,5 > \chi_{N_{Krasol-PCL(100^\circ C)}}$ .

### II.C.5.b. Analyses SAXS de copolymères PCL-*b*-Krasol H-*b*-PCL et PBL-*b*-Krasol H-*b*-PBL

Pour cette série de copolymères, uniquement des analyses SAXS à  $T_{\text{ambiante}}$  ont été accomplies.

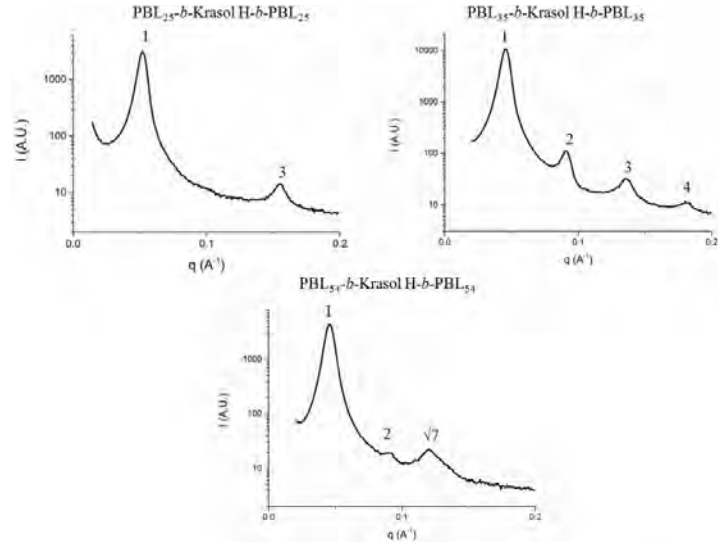


Fig. II-40 : Analyses SAXS à 30 °C des copolymères triblocs PBL-*b*-Krasol H-*b*-PBL

Des structurations lamellaires ( $q/q^* = 1, 2, 3, 4, \dots$ ) ont été observées pour les copolymères PBL<sub>25</sub>-*b*-Krasol H-*b*-PBL<sub>25</sub> et PBL<sub>35</sub>-*b*-Krasol H-*b*-PBL<sub>35</sub>, avec des espacements de domaines de 12,1 et 13,7 nm respectivement. Cette morphologie est cohérente avec les fractions volumiques des blocs polyester ( $f_{\text{vol.PBL}} = 0,51$  et  $0,58$ ) pour ces copolymères.

Une structuration cylindrique avec un espacement de domaines de 13,7 nm a pu être déterminée pour le copolymère présentant une fraction volumique supérieure en PBL ( $f_{\text{vol.PBL}} = 0,68$ ), PBL<sub>54</sub>-*b*-Krasol H-*b*-PBL<sub>54</sub>.

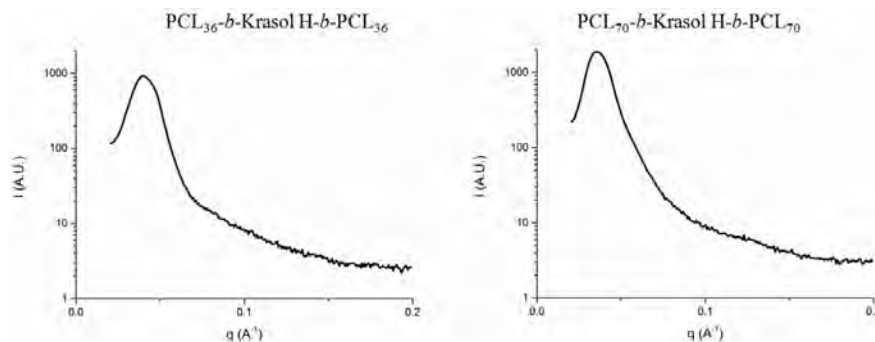


Fig. II-41 : Analyses SAXS à 30°C des copolymères triblocs PCL-*b*-Krasol H-*b*-PCL

Les analyses SAXS à  $T_{\text{ambiante}}$  pour les copolymères PCL-*b*-Krasol H-*b*-PCL indiquent la présence d'une séparation de phase désordonnée. Il semblerait que, comme pour les copolymères PCL-*b*-Krasol-*b*-PCL, la cristallisation de la PCL en soit la cause.

En conclusion, les analyses SAXS ont montré des nanostructurations cylindriques et lamellaires pour les copolymères à blocs amorphes PBL-*b*-Krasol-*b*-PBL et PBL-*b*-Krasol H-*b*-PBL. Des espacements de domaines intéressants, compris entre 10,5 et 13,7 nm, ont été déduits. Des tests de nanostructuration de films minces ont ensuite été réalisés pour ces copolymères à blocs.

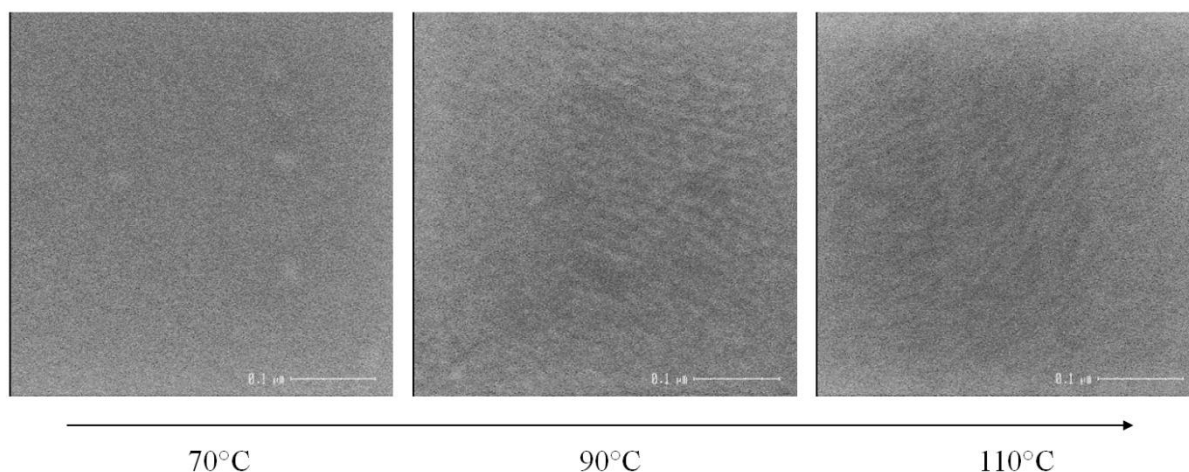
#### II.C.6. Nanostructuration de films minces de PBL-*b*-Krasol (H)-*b*-PBL

Pour l'ensemble des tests de nanostructuration décrits ci-dessous, le substrat de silicium a dans un premier temps été recouvert par une couche neutre. La couche neutre correspond à un copolymère de PS-*co*-PMMA, préparé par Arkema selon la technologie BlocBuilder® (SG1), qui a été greffé sur le substrat par traitement thermique à 230°C. Les substrats ont ensuite été rincés avec une solution de 1-méthoxy-2-propanol acétate (PGMEA) afin de retirer le copolymère qui ne s'est pas fixé à la surface du substrat. Cette couche de copolymère a été utilisée pour conserver une tension de surface de substrat semblable au cours du temps, ce qui n'est pas forcément le cas si un substrat de silicium brut est utilisé.

Ces tests de nanostructuration ont été effectués par des collègues d'Arkema, Xavier Chevalier (II.C.6.a.), Sylvain Tombaloto (II.C.6.b.) et moi-même (II.C.6.c.) lors d'un stage au LCPO sous la direction de Guillaume Fleury.

##### *II.C.6.a. Nanostructuration de films minces de PBL<sub>75</sub>-*b*-Krasol-*b*-PBL<sub>75</sub>*

Des films minces de copolymère à blocs PBL<sub>75</sub>-*b*-Krasol-*b*-PBL<sub>75</sub> ont été déposés sur des substrats en silicium par enduction centrifuge (à 500 rpm, dans un premier temps) à partir d'une solution de PGMEA contenant 1%<sub>massique</sub> de copolymère. Des traitements thermiques différents ont été appliqués afin d'évaluer l'impact de la température sur la structuration des films :



**Fig. II-42** : Images MEB de films minces de PBL<sub>75</sub>-*b*-Krasol-*b*-PBL<sub>75</sub> après différents traitements thermiques pendant 5 min suivi d'une gravure sous plasma d'O<sub>2</sub>. Echelle (trait blanc) : 0,1 μm

Les clichés obtenus par MEB (Fig. II-42) laissent supposer la présence de cylindres parallèles au substrat à partir de 90°C. Lorsque la température de traitement est de 70°C, il ne semble pas y avoir de nanostructuration. Il est probable qu'à 70°C, pendant 5 minutes, les chaînes/blocs de copolymères n'ont pas suffisamment de mobilité pour se structurer. Des traitements thermiques à températures plus élevées ont également été accomplis afin d'évaluer si la structuration du copolymères est meilleure dans ces conditions :

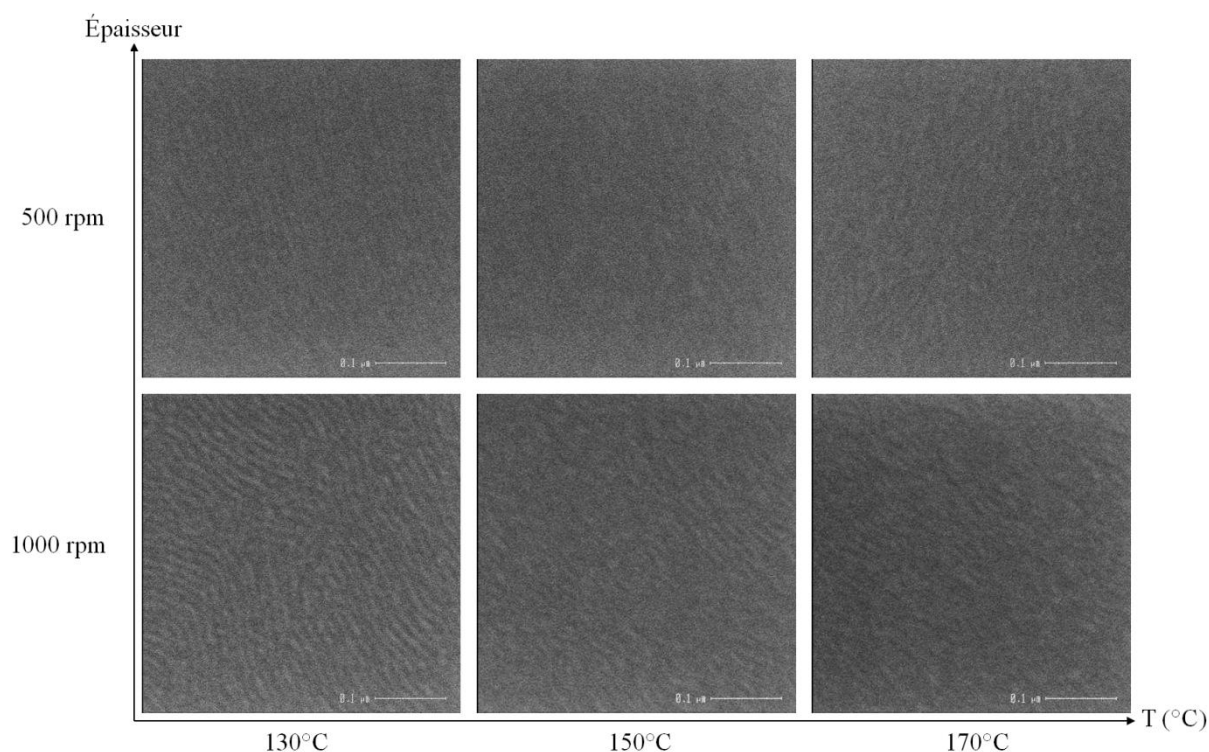


Fig. II-43 : Images MEB de films minces de PBL<sub>75</sub>-*b*-Krasol-*b*-PBL<sub>75</sub>, d'épaisseur variable, après différents traitements thermiques pendant 5 min suivi d'une gravure sous plasma d'O<sub>2</sub>. Echelle (trait blanc) : 0,1 µm

Pour les films les plus épais, obtenus via un dépôt à 500 rpm, il semblerait que les cylindres soient mieux organisés après un traitement thermique à 130°C. La préparation de films plus minces (1 000 rpm) ayant une épaisseur optique estimée à 30 nm permet de mieux visualiser la nanostructuration. En effet, des cylindres parallèles au substrat, présentant un espacement de domaines de 14 nm, sont obtenus après un traitement thermique à 130°C. Cette périodicité observée par imagerie MEB est cohérente avec les estimations déduites des analyses SAXS. Pour rappel, une morphologie cylindrique avec un espacement de domaines de 12,5 nm avait été déterminée par SAXS.

L'étape de gravure sélective par plasma d'O<sub>2</sub> rend possible la visualisation des cylindres par MEB. En effet, ce traitement de surface permet d'éliminer uniquement la matrice constituée de PBL sans affecter les cylindres de Krasol, augmentant ainsi le contraste.

Il est à noter que si la température est supérieure à 130°C, il semblerait que l'enthalpie de mélange soit supérieure à la force de ségrégation de phase. Le système tend vers un milieu de plus en plus miscible en augmentant la température. La T<sub>ODT</sub> pour ce copolymère peut ainsi être estimée entre 130 et 150°C, d'autant plus que ces observations sont cohérentes avec

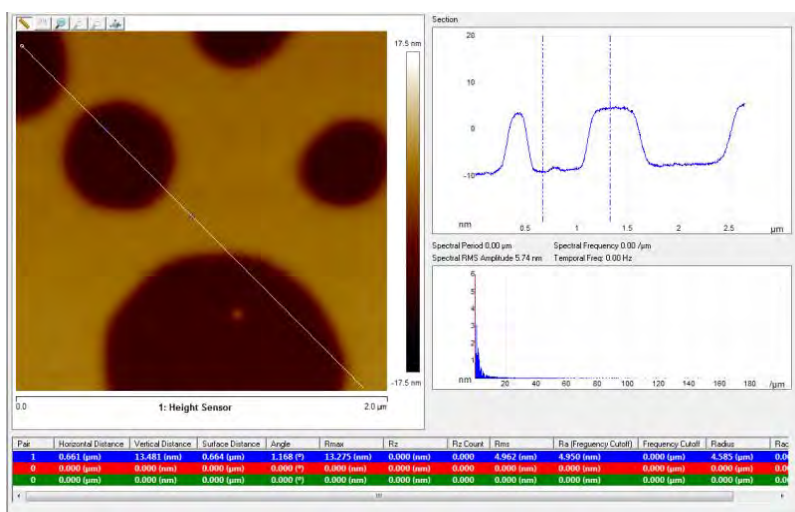


les analyses SAXS effectuées à températures variables (30, 100 et 140°C), où une perturbation de la nanostructuration en masse avait été aperçue pour une température de 140°C.

### II.C.6.b. Nanostructuration de films minces de $PBL_{25}$ -*b*-Krasol H-*b*- $PBL_{25}$ et $PBL_{35}$ -*b*-Krasol H-*b*- $PBL_{35}$

Des tests de nanostructuration de films minces de PBL-*b*-Krasol H-*b*-PBL, présentant des morphologies lamellaires en SAXS ont également été entrepris. Malheureusement, les différents traitements thermiques n'ont pas permis la visualisation de lamelles de façon distincte.

Cependant, des hétérogénéités ont été constatées à la surface des films de copolymères, après un traitement thermique à 130°C, comme l'illustre la figure ci-dessous :



**Fig. II-44** : Image AFM de film mince de  $PBL_{35}$ -*b*-Krasol H-*b*- $PBL_{35}$  et profil de la section après un traitement thermique à 130°C pendant 30 min

En observant la topographie de la section, une différence de niveau de l'ordre de 12 nm est visible entre les zones planes (en jaune sur la Fig. II-42) et creuses (en marron). La distance ainsi estimée est similaire à l'espacement de domaine attendu d'après les analyses de nanostructuration en masse. La visualisation d'hétérogénéités au niveau de la surface est connue pour les copolymères à blocs qui se nanostructurent en lamelles parallèlement à la surface du substrat<sup>199-201</sup>.

Ce phénomène est encore plus marqué pour le copolymère  $\text{PBL}_{25}\text{-}b\text{-Krasol H-}b\text{-PBL}_{25}$  où des terrasses sont observés par AFM, lorsque le film mince a été exposé à des vapeurs de THF/MeOH (2/1) pendant 2 heures :

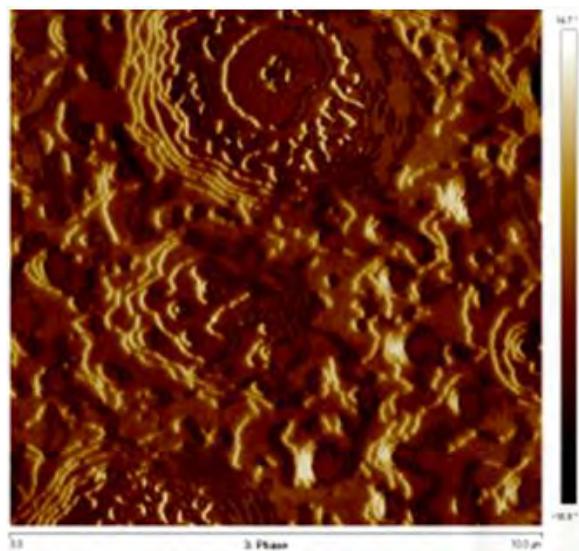


Fig. II-45 : Image AFM de film mince de  $\text{PBL}_{25}\text{-}b\text{-Krasol H-}b\text{-PBL}_{25}$  après exposition à des vapeurs de THF/MeOH (2/1) pendant 2 heures

Dans le cas présenté ci-dessus, l'espacement entre les différentes épaisseurs de films est également de 10 nm. Il semblerait donc que l'un des blocs du copolymère soit préférentiellement attiré par la surface du substrat et/ou l'air entraînant ainsi la formation de lamelles parallèles au substrat.

#### II.C.6.c. Nanostructuration de films minces de $\text{PBL}_{54}\text{-}b\text{-Krasol H-}b\text{-PBL}_{54}$

Des tests de nanostructuration ont aussi été réalisés pour le copolymère à blocs  $\text{PBL}_{54}\text{-}b\text{-Krasol H-}b\text{-PBL}_{54}$ . Une morphologie cylindrique est attendue pour ce copolymère d'après les analyses SAXS. Des films minces ont été préparés par la méthode de spin-coating (1000 rpm, pendant 30 s) sur un substrat de silicium recouvert d'une surface neutre en utilisant une solution de PGMEA/THF (50/50) composée de 1%<sub>massique</sub> de  $\text{PBL}_{54}\text{-}b\text{-Krasol H-}b\text{-PBL}_{54}$ . Des films minces de  $\text{PBL}_{54}\text{-}b\text{-Krasol H-}b\text{-PBL}_{54}$  d'une épaisseur optique estimée à 70 nm par ellipsométrie sont ainsi formées.

L'évolution de l'aspect de la surface de ces films a été observé par AFM en fonction des températures de recuit appliquées :

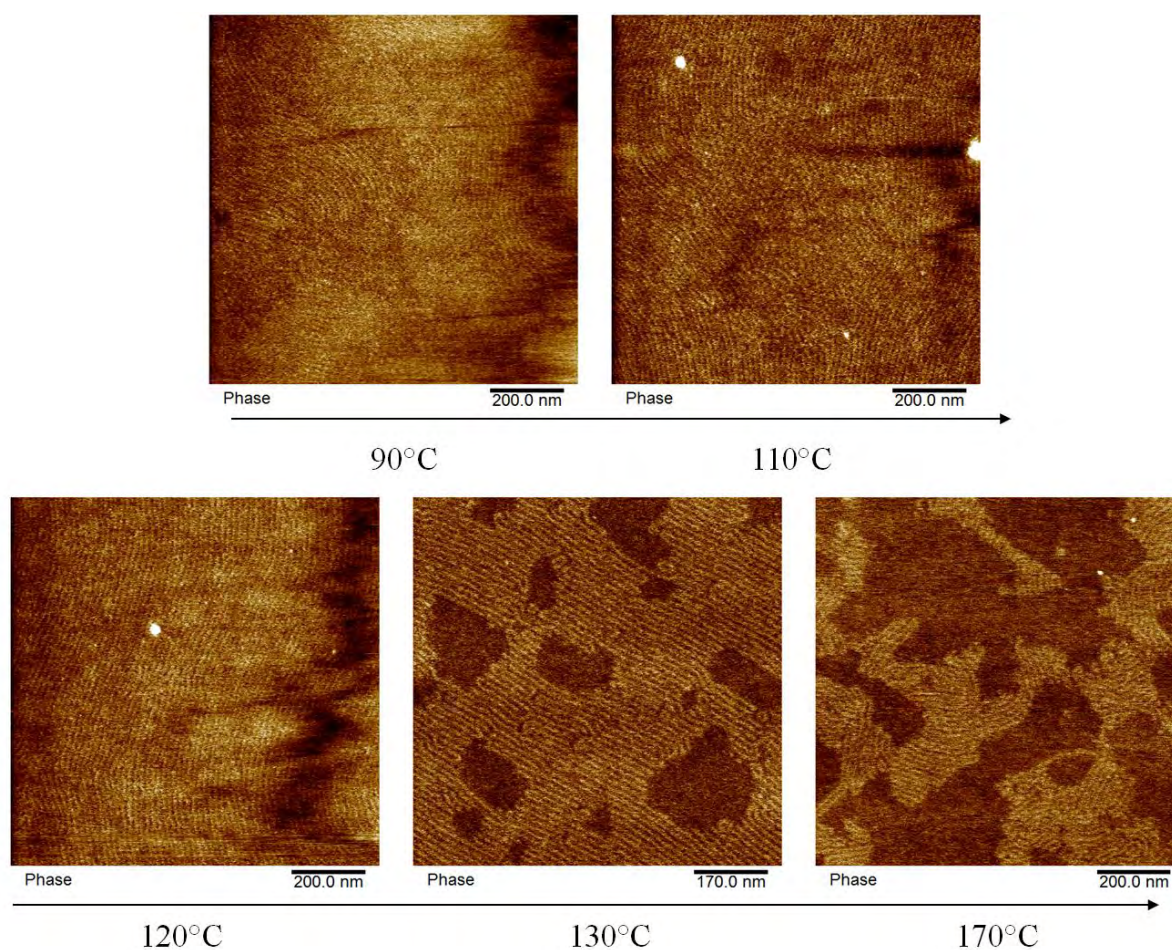


Fig. II-46 : Images AFM de films minces de PBL<sub>54</sub>-*b*-Krasol H-*b*-PBL<sub>54</sub> après différents traitements thermiques pendant 10 min

Entre 90 et 120°C, des cylindres parallèles au substrat sont observables. L'espacement de domaine déterminé par imagerie AFM est d'environ 15 nm. Il semblerait que ces cylindres soient mieux organisés après un recuit thermique à 120 voire 110°C pendant 10 minutes.

Lorsque la température appliquée est supérieure à 120°C, des zones non structurées (zone marron observables sur les clichés AFM de la Fig. II-44) apparaissent. La proportion de zones non structurées augmente avec une élévation de la température. L'augmentation de la température de recuit peut être à l'origine de plusieurs phénomènes :

- 1) dégradation thermique du copolymère;
- 2)  $T_{\text{recuit}} > T_{\text{ODT}}$ ;
- 3) démouillage du copolymère.

La première hypothèse est peu probable étant donné que la température de dégradation du copolymère est d'environ 310°C d'après les analyses ATG. Afin d'estimer quelle hypothèse est la plus envisageable (entre la 2<sup>nd</sup>e et la 3<sup>ème</sup>), il aurait été intéressant d'effectuer des analyses SAXS à des températures similaires ou de modifier la nature de la couche neutre et ainsi évaluer l'impact de la tension de surface du substrat sur l'adhésion du copolymère à blocs.

### II.C.7. Conclusion

La synthèse de copolymères triblocs possédant un bloc central de type polybutadiène ou polyéthylène ramifié et des blocs polyesters (poly( $\epsilon$ -caprolactone) ou poly( $\beta$ -butyrolactone)) aux extrémités a été réalisée de manière contrôlée. La modulation de la longueur des blocs polyesters a permis de viser des morphologies différentes.

Les études de nanostructuration de films minces accomplies avec les copolymères à blocs PBL-*b*-Krasol-*b*-PBL et PBL-*b*-Krasol H-*b*-PBL ont confirmé les nanostructurations en masse déduites des analyses SAXS. Dans le cas des copolymères PBL-*b*-Krasol-*b*-PBL, la gravure plasma sous atmosphère d'O<sub>2</sub> est adaptée pour conserver sélectivement les domaines de polybutadiène. Des nanostructurations lamellaires et cylindriques parallèles à la surface du substrat ont pu être imagées par MEB et AFM. Il est à noter que des températures de recuit assez faibles pendant de courtes durées permettent la nanostructuration de ces copolymères. Les espacements de domaines observés compris entre 10 et 15 nm illustrent le potentiel de ces copolymères à blocs en vue de futures applications dans le domaine de la nano-lithographie.

Cependant, uniquement des nanostructurations parallèles au substrat ont pu être visualisées pour ces copolymères. Il serait intéressant de modifier la nature de la couche neutre afin d'obtenir une structuration perpendiculaire à celui-ci. En effet, Hawker<sup>66</sup> a démontré que le greffage de copolymères aléatoires, de composition différente, à la surface d'un substrat permettait d'ajuster sa tension de surface. Il est donc possible de modifier les interactions substrat-copolymère à blocs et ainsi favoriser une nanostructuration ordonnée perpendiculairement au substrat.

Un autre problème auquel on peut être confronté provient des faibles valeurs de  $T_g$  ( $T_g < T_{\text{ambiante}}$ ) de la PBL et du bloc central (Krasol et Krasol H) qui peuvent entraîner une modification dimensionnelle du motif lors de l'étape de réplique. Afin de pallier les problèmes de fluctuation de la matière, nous avons souhaité poursuivre notre étude de nanostructuration sur des copolymères à blocs comprenant au moins un bloc dur ( $T_g > 25^\circ\text{C}$ ). La synthèse ainsi que l'étude de nanostructuration de copolymères à blocs de type polystyrène-*bloc*-polyester a ainsi été réalisée et est exposée dans la partie suivante.

## II.D. Copolymères à blocs PS-*b*-PCL et PS-*b*-PBL

### II.D.1. Intérêts des copolymères à blocs de type PS-*b*-polyester

La préparation de copolymères à blocs composés de blocs polystyrène et polyester a suscité notre intérêt étant donné les propriétés physico-chimiques de chacun des blocs. Le polystyrène atactique est un polymère amorphe qui possède une température de transition de vitreuse élevée ( $T_{gPS} \sim 100^{\circ}C$ ). De plus, ce polymère est résistant à certaines gravures plasma et/ou dégradations chimiques contrairement aux polyesters. Il est donc envisageable d'obtenir des masques lithographiques constitués uniquement de polystyrène en utilisant des copolymères à blocs de type polystyrène-*bloc*-polyester.

Ce bloc oléfinique a été particulièrement étudié pour la nanostructuration lorsqu'il est combiné avec un bloc méthacrylique, notamment le PMMA. La composition chimique de copolymère à blocs de type PS-*b*-PMMA, PS-*b*-PBL et PS-*b*-PCL étant relativement proche, il nous a semblé intéressant de voir l'impact de la nature du second bloc (fonction ester au sein de la chaîne principale vs groupement pendant) sur les propriétés de nanostructuration de ces copolymères à blocs :

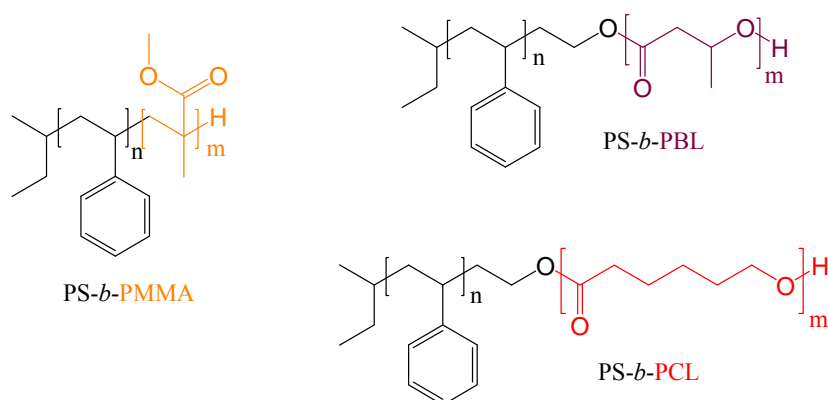


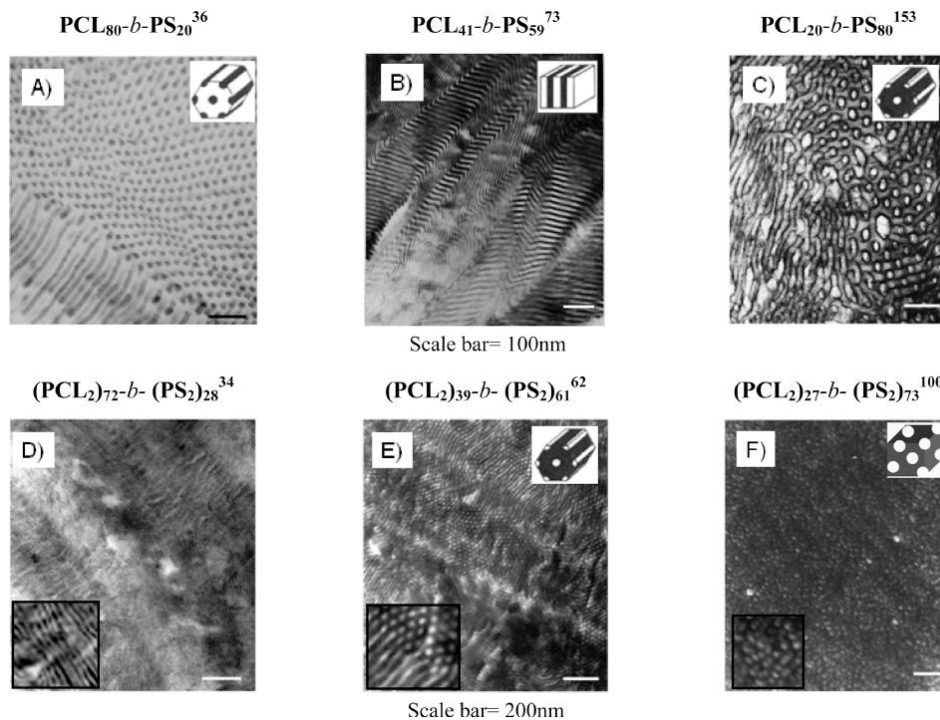
Fig. II-47 : Structures chimiques de différents copolymères diblocs

Une étude bibliographique a été réalisée afin de faire le point sur les travaux concernant la nanostructuration de copolymères à blocs composés d'un bloc polystyrène et d'au moins un bloc biodégradable ainsi que sur les différents modes de synthèse de ces copolymères à blocs.



### II.D.2. Etat de l'art sur la nanostructuration de copolymères PS-*b*-polyester/polycarbonate

Les copolymères à blocs de type PS-*b*-PCL ont majoritairement fait l'objet d'études sur la cristallisation du bloc PCL en milieu confiné<sup>202-205</sup>, étant donné que la vitrification du PS ( $T_{gPS} \sim 100^\circ\text{C}$ ) intervient avant la cristallisation de la PCL ( $T_{cPCL} \sim 35^\circ\text{C}$ ) lors du passage de l'état fondu à l'état solide (à  $T_a$ ) au cours du refroidissement du copolymère. Dans certains cas la nanostructuration de films minces à partir de ces copolymères à blocs<sup>206</sup> est observée :



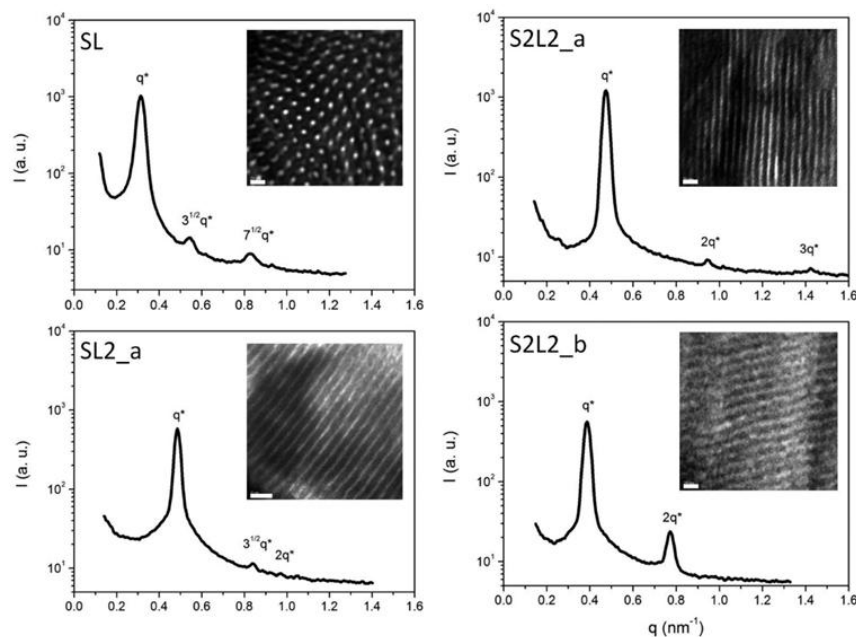
**Fig. II-48** : Images MET de films minces de copolymères à blocs linéaires (les 3 images du haut) et en étoile (images du bas) de PCL-*b*-PS<sup>206</sup>

Des morphologies cylindriques, lamellaires et sphériques ont pu être visualisées par microscopie électronique à transmission. Pour ces copolymères à blocs, uniquement le pic primaire de diffraction avait été observé par analyses SAXS à 41 et 120°C. Des copolymères présentant une architecture linéaire (Fig. II-48 images MET a-c) ou étoilée (images MET d-f) ont été étudiés pour évaluer l'impact de l'architecture sur la nanostructuration. Des morphologies lamellaires et cylindriques, en accord avec les fractions volumiques de chacun des blocs, ont été observées dans le cas des copolymères à blocs linéaires. Tandis qu'à fraction volumique comparable, une modification des morphologies (de lamellaire à cylindrique et de cylindrique à sphérique) est déduite des images MET pour les copolymères étoilés majoritaires en PS.

Les copolymères à blocs de PS-*b*-P(D,L)LA ont également montré leur capacité à se nanostructurer. En effet, le groupe d'Hillmyer<sup>101</sup> a synthétisé une trentaine de copolymères à blocs de PS-*b*-P(D,L)LA en ajustant les fractions volumiques ainsi que la masse molaire globale afin d'établir le diagramme de séparation de phase en se basant sur les données SAXS obtenues pour ces copolymères diblocs. Il a ainsi pu estimer le paramètre de Flory-Huggins  $\chi$

pour ce type de copolymères à blocs:  $\chi_{\text{PS-PLA}}(110^\circ\text{C}) = 0,15 \pm 0,03$ . Celui-ci étant trois fois supérieurs à celui du PS-*b*-PMMA ( $\chi_{\text{PS-PMMA}}(110^\circ\text{C}) = 0,04^{207}$ ), il est possible d'obtenir des morphologies présentant des espacements de domaines inférieurs à ceux connus pour les copolymères de PS-*b*-PMMA.

L'équipe de Kramer<sup>208</sup> a également étudiée la nanostructuration de copolymères constitués de blocs de polystyrène et de polylactide d'architectures différentes. Dans son étude, des copolymères linéaires et en étoile (avec des taux de branchement différents) ont été préparés. Des nanostructurations cylindriques et lamellaires avec des espacements de domaines d'environ 13 nm ont été visualisés :



**Fig. II-49** : Données SAXS et images MET (barre d'échelle blanche représente 20 nm) de films minces de copolymères à blocs linéaires (SL) et en étoile (S2L\_a, S2L2\_a et S2L2\_b) de PS-*b*-PLA<sup>208</sup>

Des espacements de domaines plus faibles ont été déduits pour les copolymères à blocs en étoile. Il est toutefois difficile de juger l'impact de l'architecture sur la périodicité, étant donné que des copolymères étoilés de masses molaires plus faibles que celle du copolymère linéaire ont été préparés lors de cette étude. La modification de la structure du copolymère n'affecte pas la morphologie (cylindrique) mais se traduit par une modification de son orientation (*cf* analyses des copolymères SL et SL2\_a Fig. II-47 qui possède une  $f_{\text{volPS}}$  comparable de 0,74).

Une nanostructuration tubulaire (cylindre dont le centre est de même nature que la matrice qui l'entoure) a pu être observée pour un copolymère dibloc de  $PS_{55}-b-PLLA_{95}$  suite à la cristallisation hélicoïdale du bloc chiral de  $PLLA$ <sup>209</sup> :

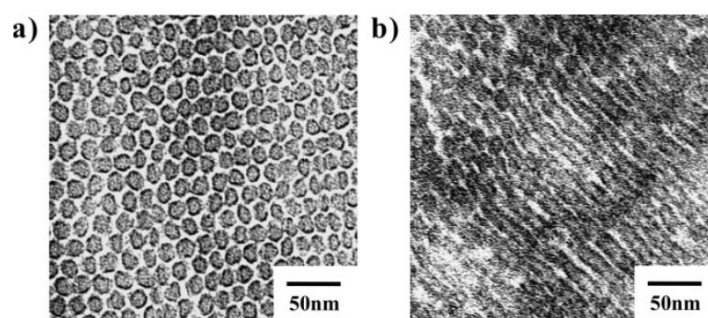


Fig. II-50 : Images MET de films minces de  $PS_{55}-b-PLLA_{95}$  ( $f_{PLLA} = 0,65$ ) a) vue de dessus b) projection normale à l'axe des cylindres<sup>209</sup>

Un seul article fait mention d'une ségrégation de phase pour des copolymères à blocs combinant un bloc polystyrène avec un bloc PHB/PBL, plus précisément le poly((R)-3-hydroxybutyrate). L'objectif de ces travaux<sup>210</sup> était la préparation du copolymère  $PS-b-PHB-b-PS$  dans le but de comptabiliser le mélange des deux homopolymères. La caractérisation par DSC de ce tribloc montre deux valeurs distinctes de  $T_g$  à des valeurs du même ordre de grandeur que celles des homopolymères, ce qui est en accord avec une séparation de phase. Selon ce document, l'analyse d'un film de ce copolymère tribloc ( $M_n = 5\,400\text{ g/mol}$ ,  $D = 1,6$ ) par AFM, après une période de recuit de 24 heures à  $120^\circ\text{C}$ , présente une morphologie lamellaire avec une période de  $40\text{ nm}$  :

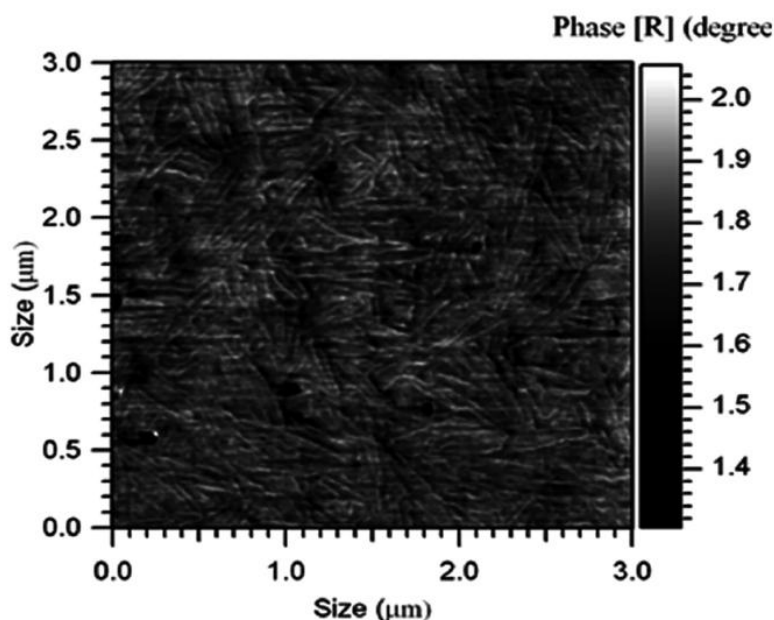


Fig. II-51 : Image AFM d'un film obtenu avec le copolymère  $PS-b-PHB-b-PS$  après recuit thermique<sup>210</sup>



Au cours de mes travaux de thèse, Vora<sup>211</sup> a montré que des copolymères à blocs de PS-*b*-PTMC peuvent se nanostructurer en masse (SAXS) sous la forme de cylindres et de lamelles ayant des espacements de domaines de 16 et 17 nm respectivement. Des films minces de PS<sub>63</sub>-*b*-PTMC<sub>47</sub> ( $f_{\text{volPTMC}} = 0,36$ ) ont permis l'observation de cylindres couchés par analyse AFM :

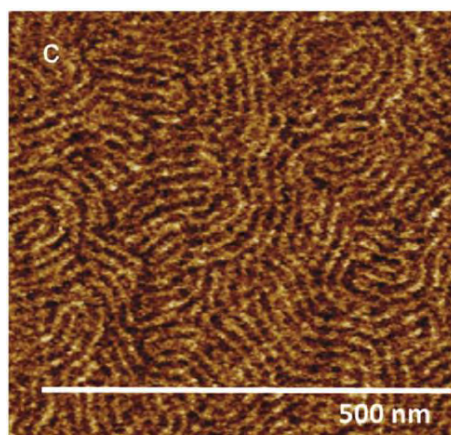


Fig. II-52 : Image AFM d'un film obtenu avec le copolymère PS<sub>63</sub>-*b*-PTMC<sub>47</sub><sup>211</sup>

Il est à noter que cette équipe a par la suite étudiée la nanostructuration de PS-*b*-P(MTC-Me)<sup>212</sup>. Le bloc P(MTC-Me) correspond à du polytriméthylène carbonate présentant des substituants de type méthyle et ester méthylique. Le copolymère dibloc présenté se nanostructure sous forme de lamelles ayant un espacement de domaine de 19 nm.

En 2017, Nealey et Xu<sup>213</sup> ont décrit la synthèse de polystyrène-*bloc*-poly(propylène de carbonate) par ROP alternée d'oxyde de propylène et de CO<sub>2</sub> en partant d'un macro-amorceur PS-OH. Les copolymères diblocs ainsi préparés sont capables de présenter des morphologies sphériques, cylindriques ou lamellaires avec des espacements de domaines compris entre 14,5 et 17 nm.

A partir de ces exemples, il semble pertinent de réaliser la synthèse de copolymère à blocs de type PS-*b*-PBL étant donné qu'un seul exemple fait référence à la structuration de ce type de copolymères à blocs. Pour rappel, la périodicité observée dans le cas du tribloc de PS-*b*-PHB-*b*-PS était de l'ordre de 40 nm. Une telle période est encore trop élevée pour pouvoir utiliser un tel film de copolymère à blocs en tant que masque de gravure par nanolithographie.

Une étude bibliographique sur les différentes voies de synthèse permettant la préparation de copolymères de type PS-*b*-Polyester/Polycarbonate de manière contrôlée a également été effectuée.

### II.D.3. Stratégies permettant la synthèse de polystyrène-bloc-polyester

L'obtention de copolymères multi-blocs de polystyrène-*bloc*-polybutadiène-*bloc*-poly( $\epsilon$ -caprolactone) a été décrit par Stadler<sup>214</sup> au moyen d'une polymérisation anionique par ajout séquentiel de chacun des monomères. Cette stratégie ne peut être appliquée pour la synthèse de copolymère à blocs contrôlée de PS-*b*-PBL étant donné que la polymérisation anionique de la  $\beta$ -BL est limitée par la sélectivité de son ouverture. D'autres moyens permettant l'utilisation de la ROP pour l'obtention du copolymère désiré ont également été décrits. Ainsi, nous nous sommes focalisés sur les différents moyens envisageables pour préparer du polystyrène présentant une fonction alcool terminale afin de l'utiliser ensuite comme amorceur dans la ROP organocatalysée de la  $\beta$ -BL.

En 1988, Quirk<sup>215</sup> fut le premier à décrire la synthèse de polystyrène monohydroxylé. En se basant sur le fait que les alkoxydes de lithium ne propagent pas lors de la polymérisation anionique de l'oxyde d'éthylène, ce dernier semble donc être un agent de fonctionnalisation de choix.

Lors de son étude, Quirk et son équipe ont montré par analyse CES, mesure de pression osmotique et dosage des fonctions alcools que la fonctionnalisation s'effectue de manière quantitative et permet l'obtention de PS-OH ( $M_n = 1\,300 - 9\,400\text{g/mol}$ ;  $\bar{D} = 1,05-1,08$ ) sans formation d'oligomères d'oxyde d'éthylène ou de polystyrène non fonctionnalisé. Le macro-amorceur est ensuite purifié par précipitation dans un mélange de 2-propanol/méthanol (50/50).

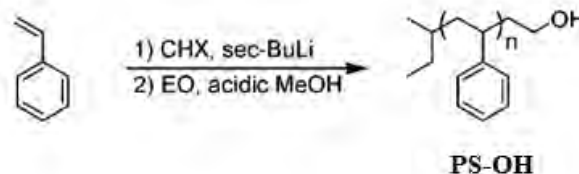


Fig. II-53 : Obtention de polystyrène monohydroxylé

Cette approche a été utilisée par Hillmyer<sup>101</sup> pour la synthèse de copolymères à blocs de PS-*b*-P(*D,L*)LA présentant une faible dispersité des masses molaires ( $1,03 < \bar{D} < 1,33$ ) lors de la détermination du diagramme de phase pour ce type de dibloc.

Une stratégie similaire a été décrite par Frey<sup>216</sup> afin d'obtenir des poly(styrène)s di- et tri-hydroxylés en utilisant différents époxydes fonctionnalisés.

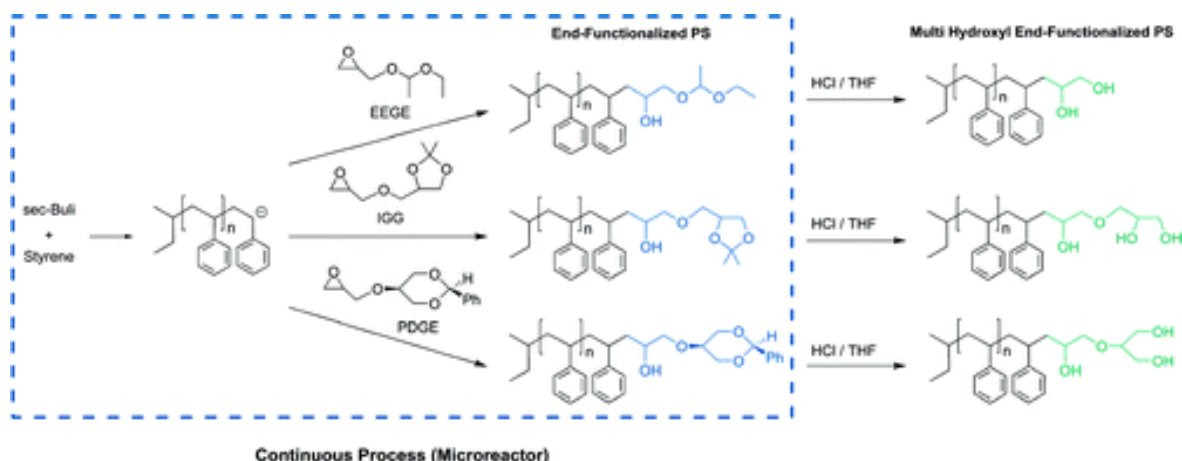


Fig. II-54 : Synthèse de polystyrènes présentant 2 voire 3 fonctions alcools terminales<sup>216</sup>

Les copolymères branchés de PS-*b*-P(*D,L*)LA, présentés précédemment par l'équipe de Kramer<sup>208</sup> ont également été obtenus en utilisant des époxydes fonctionnalisés afin de préparer les macro-amorceurs désirés.

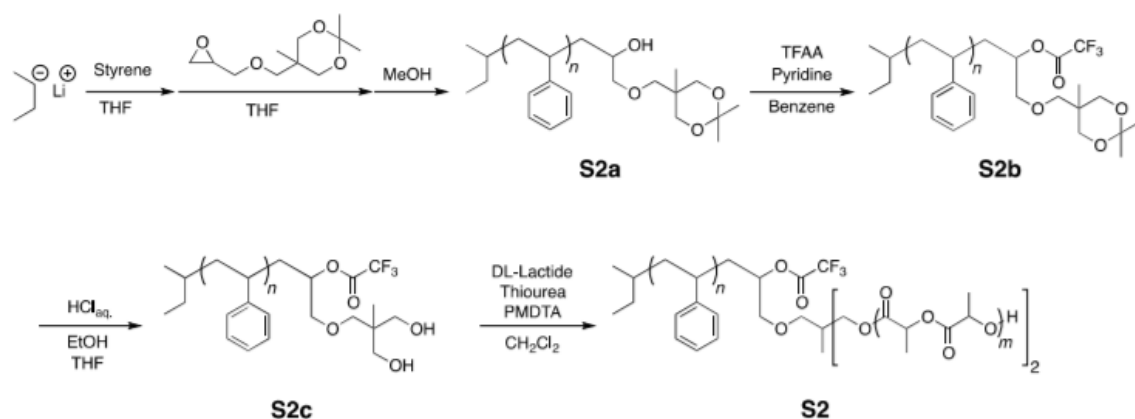
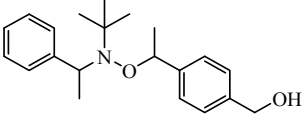
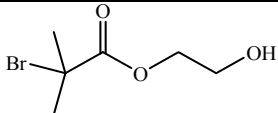
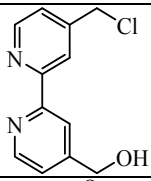
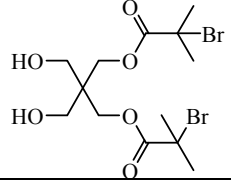


Fig. II-55 : Synthèse de PS-*b*-(P(*D,L*)LA)<sub>2</sub><sup>208</sup>

Ces époxydes rendent possible la préparation de macro-amorceurs de polystyrène possédant deux fonctions hydroxyles primaires terminales, après une étape de protection et de déprotection. Cette voie de synthèse a permis l'obtention de copolymères de PS-*b*-(P(*D,L*)LA)<sub>2</sub> de composition ajustable ayant des masses molaires d'environ 11 000 g/mol ( $D \leq 1,14$ ).

L'utilisation d'amorceurs bifonctionnels a également été décrit afin de combiner la ROP avec de la polymérisation radicalaire contrôlée (RAFT, ATRP ou NMP) :

Tableau II-9 : Synthèse de PS-*b*-Polyester à partir d'amorceurs bifonctionnels

Exemples d'amorceurs étudiés	Nature polymérisation radicalaire	Cat. ROP	Copolymères à blocs	M <sub>n</sub> CES (g/mol)	<i>D</i>	Réf.
	NMP	TU/spartéine	PS- <i>b</i> -PTMC	21 900	1,08	140
HS-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -OH	RAFT	Lipase	PS- <i>b</i> -PCL	5 400 - 12 500	1,40-4,10	217
	ATRP	Sn(Oct) <sub>2</sub>	PS- <i>b</i> -PLLA	19 900*	1,17	209
	ATRP	Al(Et) <sub>3</sub>	PS- <i>b</i> -PCL	57 000 - 161 400	1,13-1,39	218
	ATRP	Sn(Oct) <sub>2</sub>	(PCL) <sub>2</sub> - <i>b</i> -(PS) <sub>2</sub>	34 200 - 100 000*	1,15-1,41	206,219

\*M<sub>n</sub> déterminée par RMN <sup>1</sup>H et non par CES

Cette stratégie permet la préparation de copolymères à blocs de manière contrôlée ( $1,08 < D < 1,41$ ) présentant des masses molaires relativement importantes lorsqu'un système catalytique adapté est utilisé (majorité des cas présentés à l'exception des copolymères de PS-*b*-PCL obtenus par RAFT et catalyse enzymatique). Généralement, ces copolymères à blocs sont obtenus par polymérisation de façon séquentielle, après avoir préalablement purifié le polymère obtenu lors la première étape de polymérisation. Les copolymères à blocs linéaire PCL-*b*-PS et en étoile (PCL)<sub>2</sub>-*b*-(PS)<sub>2</sub>, pour lesquels Lorenzo<sup>206</sup> a observé une différence de morphologie en fonction de l'architecture, ont été synthétisés selon ce mode opératoire<sup>219</sup>. En effet, la polymérisation de l' $\epsilon$ -CL a tout d'abord été réalisée au niveau des extrémités alcools de l'amorceur en présence de Sn(Oct)<sub>2</sub>, suivie de la polymérisation du styrène par ATRP grâce aux halogènes qui sont également présents sur le macro-amorceur de PCL synthétisé :

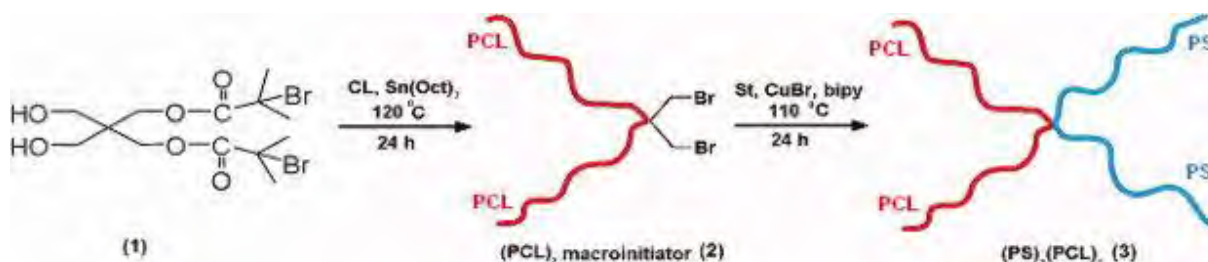


Fig. II-56 : Synthèse de copolymères étoilés de (PCL)<sub>2</sub>-*b*-(PS)<sub>2</sub><sup>219</sup>

Désirant connaître rapidement l'intérêt des copolymères à blocs PS-*b*-PBL, nous avons opté pour l'utilisation d'un macro-amorceur mono-hydroxylé commercial étant donné que plusieurs grades de PSOH (5 000 et 10 000 g/mol) ayant un faible indice de polydispersité ( $\bar{D} < 1,10$ ) étaient disponibles.

#### II.D.4. Caractérisation du polystyrène monohydroxylé

La qualité du macro-amorceur (PS<sub>100</sub>-OH) a été vérifiée afin de s'assurer que celui-ci était bien totalement fonctionnalisé et possédait une distribution de masses molaires étroite. En effet, s'il n'est pas totalement fonctionnalisé, un mélange d'homopolystyrène et de copolymères à blocs serait obtenu lors de son utilisation en ROP.

La CES a permis de confirmer la faible polydispersité ( $\bar{D} = 1,06$ ) de ce macro-amorceur et de contrôler que la masse molaire ( $M_n = 8\,100$  g/mol) était conforme à la description du fournisseur.

L'analyse RMN <sup>1</sup>H (cf Fig. II-57) a permis d'identifier les signaux correspondant au polystyrène ainsi que la présence de protons proches de fonction alcool  $\text{CH}_2\text{OH}$  (multiplet visible entre 3,35 et 3,25 ppm). En calibrant le signal (e) du multiplet vers 3,30 ppm pour 2, un degré de polymérisation comparable (102) à celui observé par CES a été estimé. Il est à noter que l'observation de signaux (d) à environ 0,70 ppm laisse supposer que le macro-amorceur a été préparé selon la façon décrite par Quirk en utilisant du *sec*-BuLi et de l'oxyde d'éthylène.

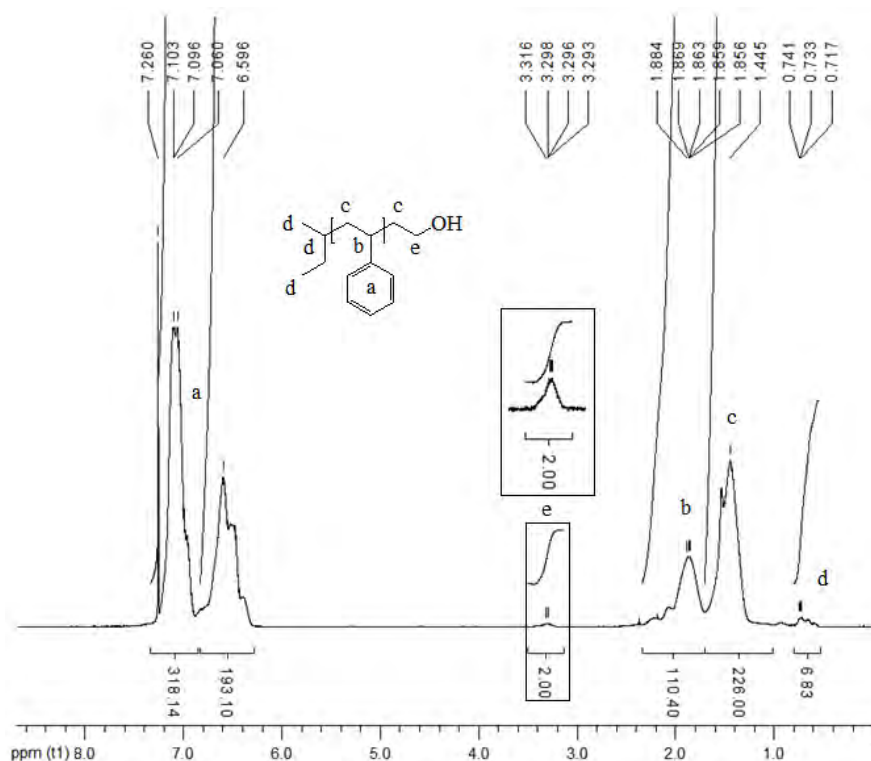


Fig. II-57 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du PS<sub>100</sub>-OH

Souhaitant s'assurer que le polystyrène est bien totalement fonctionnalisé, une analyse par chromatographie HPLC en condition critique couplée à une CES a été effectuée. L' HPLC en condition critique permet de séparer efficacement les polymères en fonction de la nature des bouts de chaînes, sans tenir compte de leur masse molaire. Ainsi, des polystyrènes non fonctionnalisés sont élués à des temps différents de ceux observés pour les polystyrènes fonctionnalisés, sans que leur masse molaire ne joue sur la séparation. La CES permet ensuite de séparer les polymères (de même nature) en fonction de leur masse molaire<sup>220,221</sup>.

Lors de l'analyse du PS-OH, un temps d'élution différent de celui observé pour des PS non fonctionnalisés est déterminé par HPLC en condition critique. L'analyse de CES qui suit permet de vérifier que la différence de composition chimique observée par HPLC provient du macro-amorceur et non d'une petite molécule. L'ensemble de ces analyses a permis de constater que le PS-OH est bien totalement fonctionnalisé.

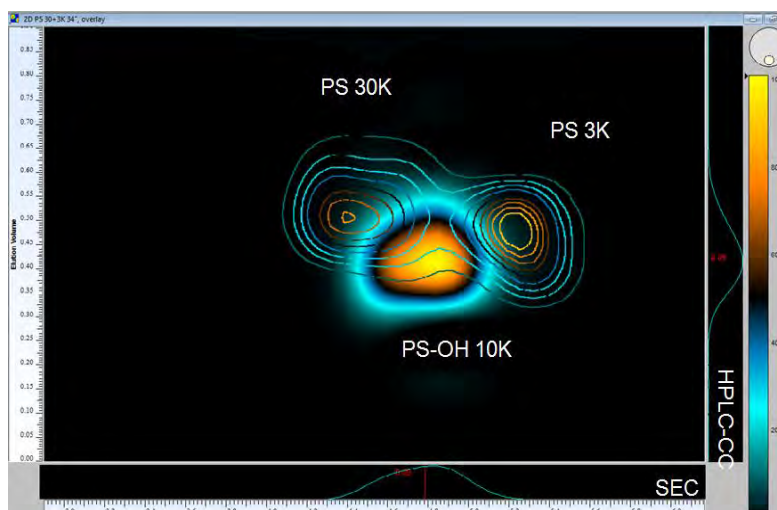


Fig. II-58 : Représentation de la superposition des chromatogrammes 2D obtenus pour le PS<sub>100</sub>-OH et pour des polystyrènes non fonctionnalisés de masses molaires comparables

Il est à noter que des analyses élémentaires révèlent la présence de traces de Lithium (~ 250 ppm), ce qui conforte notre hypothèse sur la synthèse suivie par le fournisseur. La présence de sels de lithium dans des copolymères pouvant influencer la nanostructuration de ces derniers<sup>222</sup>, une attention particulière a été portée à la purification du macro-amorceur et des copolymères préparés. Par la suite, les résultats des analyses élémentaires des copolymères diblocs synthétisés ont confirmé l'élimination de ces sels (teneur en Li < 2 ppm).

Remarque : Un second macro-amorceur de qualité comparable mais présentant un degré de polymérisation plus faible (PS<sub>45</sub>-OH,  $M_{nCES} = 4\,800$  g/mol,  $\bar{D} = 1,04$ ) a également été acheté chez le même fournisseur.

### II.D.5. Synthèse et caractérisations de copolymères diblocs polystyrène-bloc-polyester

La synthèse de copolymères à blocs à partir des macro-amorceurs PS-OH a permis de jouer sur différents paramètres tels que: la nature du bloc polyester (amorphe ou semi-cristallin), la fraction volumique de chacun des blocs (en adaptant les quantités de monomères introduites) et la masse molaire globale du copolymère (en choisissant le PS<sub>45</sub>-OH ou le PS<sub>100</sub>-OH).

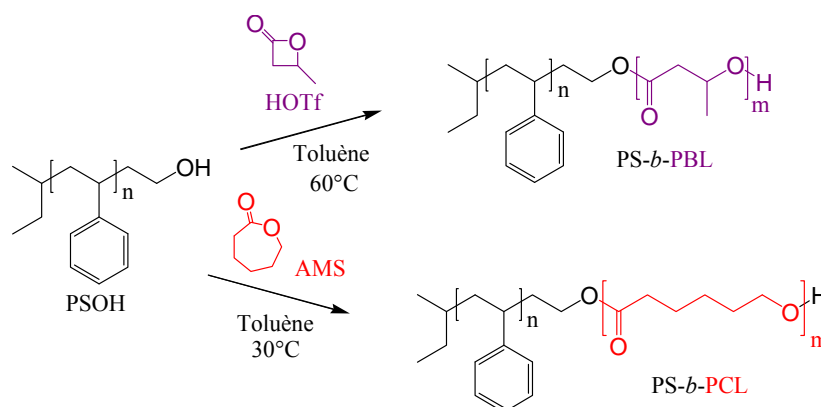


Fig. II-59 : Synthèse de copolymères à blocs PS-*b*-PBL et PS-*b*-PCL

Le PS-OH semble être compatible avec l'HOTf étant donné que la formation de copolymère à blocs est confirmée par CES (*cf* Fig. II-60) *via* la visualisation de copolymères éluant à des temps plus courts que le macro-amorceur. De plus, ces copolymères possèdent une faible distribution des masses molaires  $\bar{D}$ .

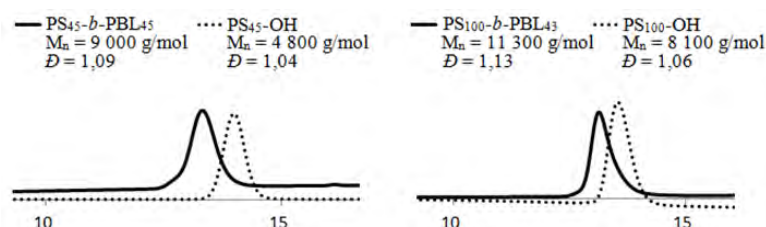


Fig. II-60 : Superposition des profils de CES du macro-amorceur (en pointillés), PS<sub>45</sub>-OH (à gauche) et PS<sub>100</sub>-OH (à droite), et des copolymères diblocs (trait plein) PS<sub>45</sub>-*b*-PBL<sub>45</sub> (à gauche) et PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub> (à droite)

L'analyse RMN <sup>1</sup>H (*cf* Fig. II-61) du PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub> indique également la formation de copolymère dibloc de structure contrôlée. En effet, l'efficacité de l'amorçage se traduit par une disparition du multiplet correspondant précédemment à l'extrémité  $\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$  du macro-amorceur, entre 3,35 et 3,25 ppm au profit de signaux correspondants au  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)\text{OH}$  terminal de la PBL entre 4,25 et 4,15 ppm (signal f'). La modification de l'environnement chimique des protons (e) du PS-OH, suite à la ROP se traduit par un déplacement chimique vers les bas champs (multiplet entre 3,75 et 3,50 ppm). En calibrant, le multiplet (a) compris entre 6,80 et 6,30 ppm pour 193,10 (PS<sub>100</sub>-OH) (*cf* Fig. II-57, nombre de protons correspondant au macro-amorceur après avoir fixé la valeur des protons du signal e à 2), le caractère contrôlé de la polymérisation peut être facilement évalué à l'aide de la valeur de l'intégrale du multiplet (f') correspondant au proton  $\underline{\text{CH}}(\text{CH}_3)\text{OH}$  de l'extrémité de chaîne



(vers 4,00 ppm) qui doit idéalement valoir 1. Le degré de polymérisation de la  $\beta$ -BL est déduit grâce à la valeur du signal f qui a un déplacement chimique compris entre 5,30 et 5,45 ppm.

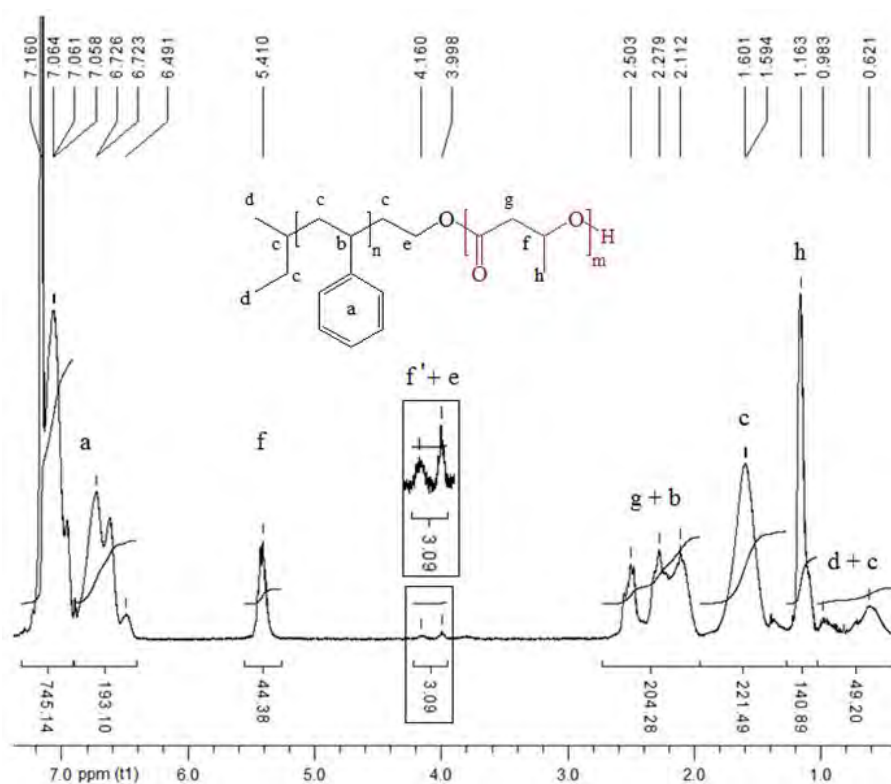


Fig. II-61 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ) du  $\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PBL}_{43}$

En suivant une méthodologie analytique similaire à celle mentionnée précédemment (CES et RMN  $^1\text{H}$ ), il est possible de vérifier le caractère contrôlé de la ROP de l' $\epsilon$ -CL en présence d'AMS. Notons que les protons (e) du macro-amorceur possèdent dans le cas des copolymères à blocs de  $\text{PS-}b\text{-PCL}$  un déplacement chimique du même ordre de grandeur (entre 4,10 et 4,00 ppm) que ceux des  $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$  de la PCL. Le signal e' correspondant aux protons  $\text{CH}_2\text{OH}$  de l'extrémité de la chaîne en croissance possède un déplacement chimique compris entre 3,70 et 3,60 ppm. La valeur de son intégrale (2,16) indique que la polymérisation semble être contrôlée. Le DP de l' $\epsilon$ -CL est aisément déduit des analyses RMN  $^1\text{H}$  grâce aux multiplets correspondants aux protons e ou f (cf Fig. II-63), qui intègrent chacun pour 2 par motif d' $\epsilon$ -CL ouvert.

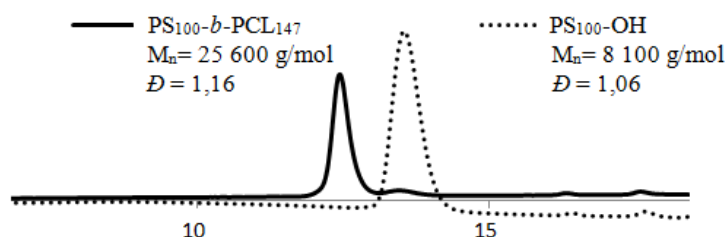


Fig. II-62 : Superposition des profils de CES du  $\text{PS}_{100}\text{-OH}$  (en pointillés) et du copolymère dibloc  $\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PCL}_{147}$  (trait plein)



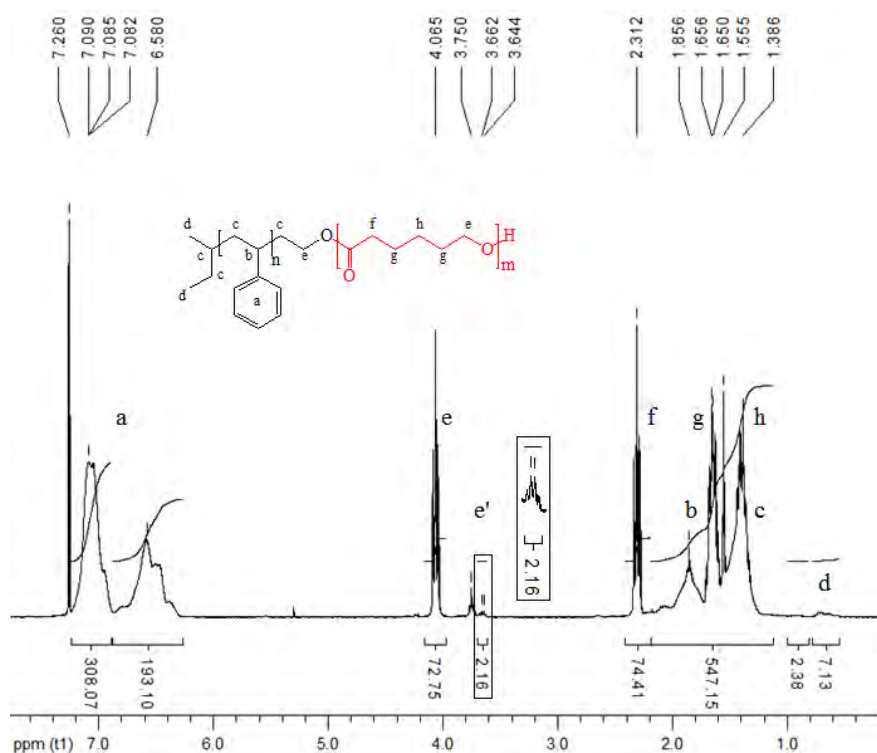


Fig. II-63 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du  $\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PCL}_{36}$

Il a ainsi été possible de synthétiser de manière contrôlée des copolymères présentant des fractions volumiques et masses molaires ajustables :

Tableau II-10 : Copolymères diblocs PS-*b*-PCL et PS-*b*-PBL

Copolymère à bloc visé	Conversion*	$M_{\text{nthéo.}}^{\#}$ (g/mol)	$M_{\text{nRMN}}^*$ (g/mol)	$M_{\text{nCES}}^{\circ}$ (g/mol)	$\bar{D}^{\circ}$	Composition*
$\text{PS}_{45}\text{-}b\text{-PBL}_{20}$	0,85	6 300	6 100	6 700	1,07	$\text{PS}_{45}\text{-}b\text{-PBL}_{15}$
$\text{PS}_{45}\text{-}b\text{-PBL}_{60}$	0,81	9 000	8 800	9 000	1,09	$\text{PS}_{45}\text{-}b\text{-PBL}_{45}$
$\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PBL}_{60}$	0,83	14 700	14 100	11 300	1,13	$\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PBL}_{43}$
$\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PBL}_{135}$	0,85	20 300	19 900	14 500	1,19	$\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PBL}_{110}$
$\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PCL}_{50}$	0,71	14 500	14 500	15 800	1,10	$\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PCL}_{36}$
$\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PCL}_{100}$	0,96	21 300	22 400	20 500	1,15	$\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PCL}_{105}$
$\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PCL}_{150}$	0,96	26 800	27 200	25 600	1,16	$\text{PS}_{100}\text{-}b\text{-PCL}_{147}$

Conditions typiques utilisées pour la polymérisation de l' $\epsilon\text{-CL}$  : 2 eq. AMS, 30°C, Toluène,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1 \text{ mol/L}$  ;  
et de la  $\beta\text{-BL}$  : 1 eq. HOTf, 60°C, Toluène,  $[\beta\text{-BL}]_0 = 1 \text{ mol/L}$  ; \*Déterminées par RMN  $^1\text{H}$  ;  $M_{\text{nPS45-OH}} = 4 800 \text{ g/mol}$  ;

$M_{\text{nPS100-OH}} = 10 400 \text{ g/mol}$  ;  $^{\circ}$  Déterminées par CES, standards PS ;  $M_{\text{nPS45-OH}} = 4 800 \text{ g/mol}$ ,  $\bar{D} = 1,04$  ;

$M_{\text{nPS100-OH}} = 8 100 \text{ g/mol}$ ,  $\bar{D} = 1,06$  ;  $^{\#} M_{\text{nthéo}} = M_{\text{nvisée}} \times \text{Conversion} + M_{\text{nPSOH}}$

Les masses molaires estimées par CES (en équivalents PS) sont du même ordre de grandeur que celles déterminées théoriquement et par analyse RMN  $^1\text{H}$ . Cela est surprenant car un facteur de correction compris entre 0,5 et 0,6 est généralement utilisé pour estimer les masses molaires d'homopolystères (PCL et PBL). Il semblerait que ces facteurs de correction ne soient plus adaptés dans le cas de ces copolymères à blocs. La présence d'un bloc polystyrène se traduit par une réduction du rayon de giration du bloc polyester.

### II.D.6. Propriétés thermiques des diblocs polystyrène-bloc-polyester

Les propriétés thermiques de l'ensemble des copolymères diblocs ont été déterminées par analyse DSC:

Tableau II-11 : Propriétés thermiques des copolymères à blocs PS-*b*-PCL et PS-*b*-PBL

Copolymère diblocs A-B	$f_{vol.A}^*$	$f_{vol.B}^*$	Nature dibloc <sup>#</sup> (% <sub>crist.</sub> )	$T_g^{\#}$ (°C)	$T_f^{\#}$ (°C)	$T_c^{\#}$ (°C)
PS <sub>45</sub> -OH	1	0	amorphe	90,2	-	-
PS <sub>45</sub> - <i>b</i> -PBL <sub>15</sub>	0,82	0,18	amorphe	56,4	-	-
PS <sub>45</sub> - <i>b</i> -PBL <sub>47</sub>	0,58	0,42	amorphe	-0,2/58,3	-	-
PS <sub>100</sub> -OH	1	0	amorphe	97,1	-	-
PS <sub>100</sub> - <i>b</i> -PBL <sub>43</sub>	0,77	0,23	amorphe	-0,3/75,8	-	-
PS <sub>100</sub> - <i>b</i> -PBL <sub>110</sub>	0,57	0,43	amorphe	-0,7	-	-
PS <sub>100</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>36</sub>	0,73	0,27	amorphe	-	-	-
PS <sub>100</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>105</sub>	0,49	0,51	semi-cristallin (42,4)	-56,4	51,2	10,8
PS <sub>100</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>147</sub>	0,40	0,60	semi-cristallin (38,9)	-57,3	52,1	21,5

\* Calculées en prenant  $d_{PS} = 1,05$  ;  $d_{PBL} = 1,25$  ;  $d_{PCL} = 1,145$  ; <sup>#</sup> Déterminées par DSC ;

%cristallinité calculé par :  $\chi_c = \text{Aire pic de fusion (J/G)} / (f_{mPCL} \times \Delta H_{PCL}^0)$  avec  $\Delta H_{PCL}^0 = 139,5 \text{ J/g}$

Concernant les températures de transition vitreuse, notons tout d'abord que la  $T_g$  du macro-amorceur dépend de sa masse molaire étant donné que la masse molaire critique, masse à partir de laquelle la  $T_g$  reste inchangée ( $\sim 100^\circ\text{C}$ ) en fonction de la longueur du polymère, n'a pas été atteinte. Ainsi des  $T_g$  plus faibles sont constatées pour des polystyrènes de masses molaires inférieures à environ 170 000 g/mol, d'après les travaux de Flory<sup>223</sup> et de Roland<sup>224</sup> :

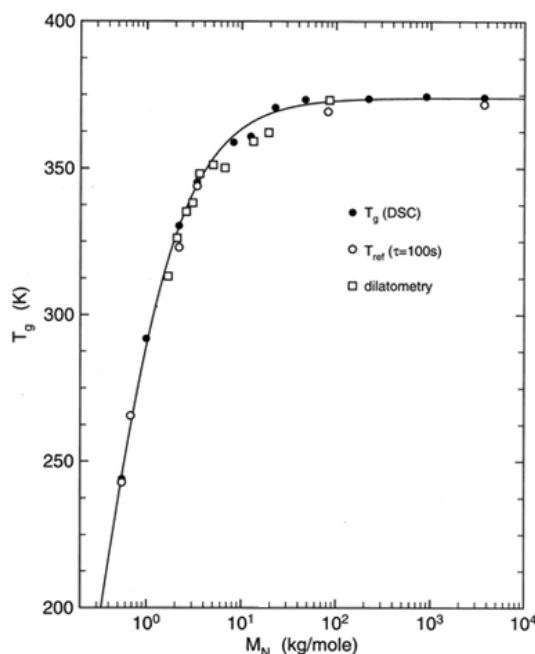


Fig. II-64 : Mesure de la  $T_g$  du polystyrène, par DSC lors du refroidissement à  $10^\circ\text{C/min}$  (point noir), en fonction de sa masse molaire<sup>224</sup>. Les valeurs de  $T_g$  déterminées ultérieurement par Fox et Flory<sup>223</sup> par dilatométrie (carré blanc) ou par mesure de la température requise pour observer un temps de relaxation de 100 s (rond blanc) en fonction de la masse molaire du polystyrène, y sont également mentionnées.

Pour les copolymères de PS-*b*-PBL, la visualisation d'une première  $T_g$  aux alentours de la  $T_g$  de la PBL ( $T_{gPBL} \sim -5^\circ\text{C}$ ) et d'une seconde à une température plus élevée ( $\sim 57^\circ\text{C}$  pour les PS<sub>45</sub>-*b*-PBL et  $\sim 76^\circ\text{C}$  pour les PS<sub>100</sub>-*b*-PBL) semble indiquer une ségrégation de phase. En effet, la seconde température de transition observée pourrait être attribuée à celle du bloc de PS. Ces valeurs sont plus faibles probablement à cause des mouvements des blocs de PBL ( $T_{gPBL} < T_{gPS}$ ) qui induisent une mobilité précoce des chaînes de PS.

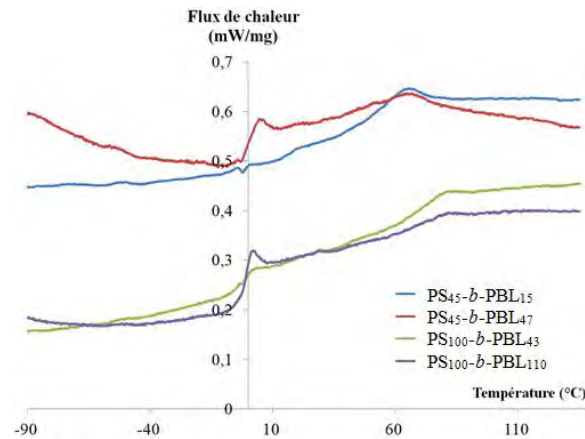


Fig. II-65 : Représentation de la variation du flux de chaleur lors du 2<sup>nd</sup> cycle chauffe à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  pour les diblocs de PS-*b*-PBL

Ce phénomène a également été souligné par Prud'homme<sup>225</sup> sur des copolymères de PS-*b*-PI. En effet, lors des analyses thermiques (cf Fig. II-66), une nette diminution de la  $T_g$  du bloc dur (PS,  $T_g$  encadrée en rouge) est observée lorsque la masse molaire globale du copolymère est abaissée (à fraction volumique comparable) alors que la  $T_g$  du bloc mou (PI,  $T_g$  encadrée en bleu) n'est que très peu affectée. A titre d'exemple, la  $T_g$  du bloc de PS est de  $65^\circ\text{C}$  pour un PS-*b*-PI de 12 600 g/mol tandis qu'une  $T_g$  de  $31^\circ\text{C}$  est mesurée lorsque la masse molaire globale est de 8 500 g/mol. La mobilité des chaînes de PS est ainsi accrue par la présence d'un bloc mou notamment dans le cas de copolymères à blocs de faibles masses molaires.

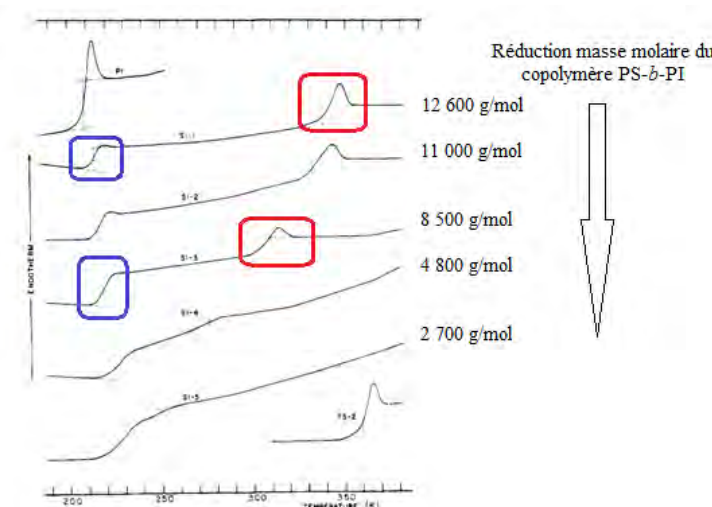


Fig. II-66 : Représentation des courbes DSC de diblocs de PS-*b*-PI ( $f_{volPS} \sim 0,50$ ) et des homopolymères correspondants lors d'une chauffe à  $40^\circ\text{C}/\text{min}$ <sup>225</sup>

D'après les analyses DSC (Tableau II-11), des copolymères amorphes sont obtenus pour les copolymères à blocs composés du bloc PBL mais également pour le copolymère PS<sub>100</sub>-*b*-PCL<sub>36</sub>. Il semblerait que la vitrification ( $T_g \sim 97^\circ\text{C}$ ) du PS réduit la mobilité des chaînes de polyester de la PCL empêchant de ce fait sa cristallisation. En effet la cristallisation de la PCL a généralement lieu à des températures plus faibles ( $10,8^\circ\text{C}$  dans le cas du PS<sub>100</sub>-*b*-PCL<sub>105</sub> et  $21,5^\circ\text{C}$  pour le PS<sub>100</sub>-*b*-PCL<sub>147</sub>) que la  $T_g$  du PS. L'équipe de Sasaki<sup>202</sup> avait également observé par DSC l'absence de zone semi-cristalline pour des copolymères de PS-*b*-PCL de masses molaires (12 000 g/mol) et de composition comparables ( $f_{\text{volPCL}} = 0,34$  et  $0,13$ ). En jouant sur la  $T_g$  du bloc de polystyrène, par ajout de plastifiant, la cristallisation des blocs de PCL a pu être observée lorsque la  $T_g$  du polystyrène devenait inférieure à la température de cristallisation de la polycaprolactone.

Pour les autres copolymères de PS-*b*-PCL, présentant une fraction volumique plus importante en PCL ( $f_{\text{volPCL}} = 0,51$  et  $0,60$ ), la cristallisation de ce bloc est possible. Des taux de cristallinité assez proches ( $\sim 40\%$ ) sont estimés par DSC pour les copolymères diblocs PS<sub>100</sub>-*b*-PCL<sub>105</sub> et PS<sub>100</sub>-*b*-PCL<sub>154</sub>.

Une seule température de transition vitreuse ( $\sim -56^\circ\text{C}$ ) a pu être déterminée pour les copolymères semi-cristallins de PS-*b*-PCL. Il semblerait que la  $T_g$  du PS soit masquée par la fusion de la PCL ou que l'augmentation de la chaleur spécifique traduisant une température de transition vitreuse est très faible pour le polystyrène dans les conditions appliquées :

$$T. A. \xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}} 140^\circ\text{C} \xrightarrow{2\text{min}} 140^\circ\text{C} \xrightarrow{10^\circ\text{C}/\text{min}} -100^\circ\text{C} \xrightarrow{2\text{min}} -100^\circ\text{C} \xrightarrow{20^\circ\text{C}/\text{min}} 140^\circ\text{C}$$

Néanmoins, l'observation d'une  $T_g$  proche de celle de la PCL permet de supposer une ségrégation de phase pour ces copolymères à blocs.

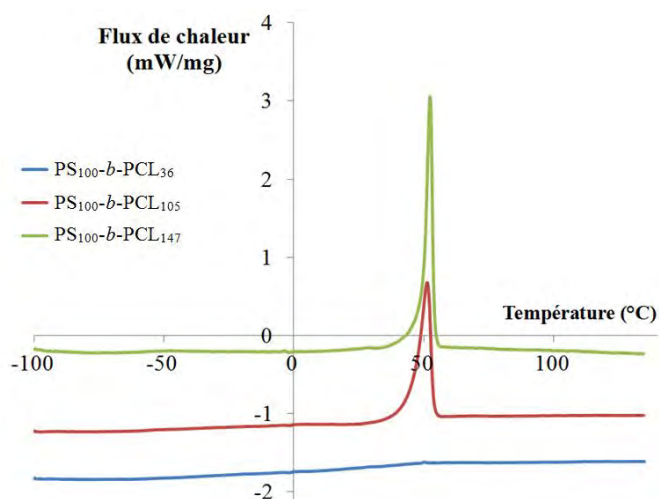


Fig. II-67 : Représentation de la variation du flux de chaleur lors du 2<sup>nd</sup> cycle chauffe à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  pour les diblocs de PS-*b*-PCL

Pour le copolymère  $PS_{100}-b-PCL_{36}$  qui est amorphe, aucune température de transition vitreuse n'a pu être clairement détectée par DSC. Il est donc difficile de savoir s'il y a une miscibilité partielle des blocs ou une ségrégation de phase.

Les analyses thermiques permettant de supposer une ségrégation de phase pour ces copolymères à blocs, des analyses SAXS à  $T_{\text{ambiante}}$  ont été effectuées, après un recuit thermique à  $120^{\circ}\text{C}$  d'une nuit, afin d'évaluer si celle-ci a lieu de manière ordonnée à l'échelle nanométrique.

### II.D.7. Nanostructuration en masse des diblocs polystyrène-bloc-polyester

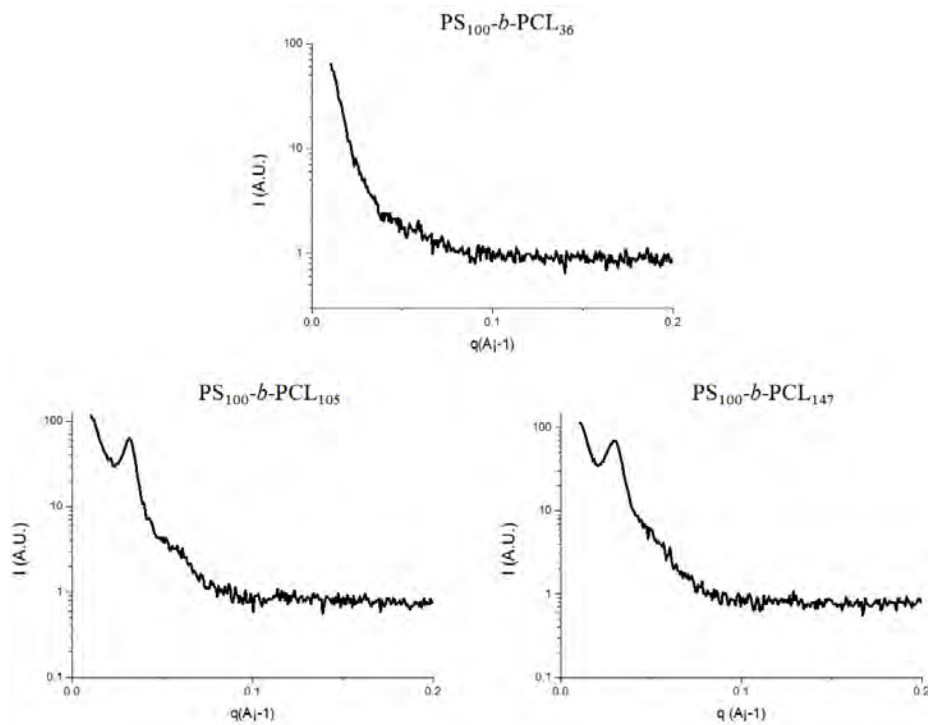


Fig. II-68 : Analyses SAXS à  $T_{\text{ambiante}}$  pour les copolymères à blocs PS-*b*-PCL

De manière surprenante, aucun signal SAXS n'est obtenu pour le copolymère amorphe  $PS_{100}-b-PCL_{36}$ . L'absence de contraste en SAXS peut être attribué à l'homogénéité du matériau analysé ou à une faible différence de densité électronique entre les 2 phases (PS et PCL, dans le cas présent) pour lesquelles une nanostructuration est escomptée. Nakahama<sup>203</sup> a étudié la cristallisation de la PCL en milieu confiné pour des copolymères de PS-*b*-PCL. Lors des analyses SAXS effectuées à  $T_{\text{ambiante}}$  et à une température légèrement supérieure à la fusion de la PCL ( $60^{\circ}\text{C}$ ), il a noté qu'il était plus difficile de visualiser les pics de diffraction d'ordre secondaire lors des analyses à  $60^{\circ}\text{C}$ . L'intensité et l'étroitesse du pic primaire étant inchangée, il a supposé que la nanostructuration est conservée à  $60^{\circ}\text{C}$  et que la disparition des pics d'ordre supérieur était probablement dû au fait que la PCL amorphe possède une densité électronique comparable à celle du PS. En se basant sur les travaux de Nakahama et sur le fait que l'analyse DSC indique que le copolymère  $PS_{100}-b-PCL_{36}$  est amorphe (sans distinction de  $T_g$ ), il n'est donc pas possible de tirer une conclusion quant à la nanostructuration en masse de ce copolymère, à partir des données SAXS recueillies.

Les autres copolymères à blocs de PS-*b*-PCL, ayant un bloc de PCL plus long et capable de cristalliser, se ségrègent étant donné qu'un pic primaire de diffraction est visible. Cependant, il est difficile de conclure quant à la nanostructuration de ces copolymères, le bruit du signal collecté ne permettant pas de distinguer des pics de diffraction secondaires. Notons que Lorenzo<sup>206</sup> avait uniquement visualisé les pics primaires de diffraction pour les copolymères étoilés à partir desquels une nanostructuration avait été observée par imagerie MET. Il semble donc possible que ces copolymères de PS-*b*-PCL puissent se nanostructurer.

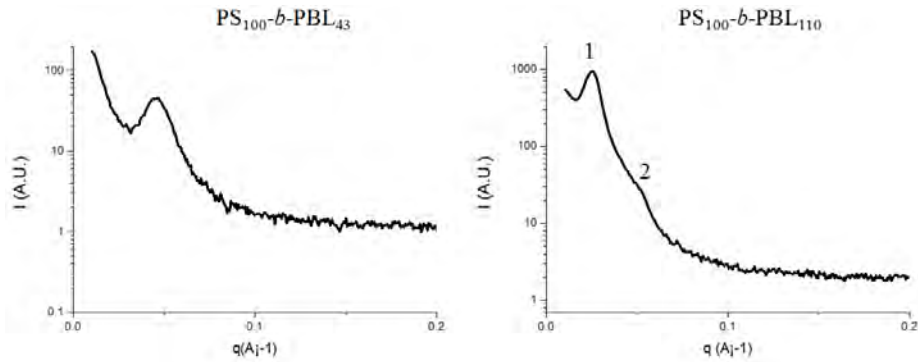


Fig. II-69 : Analyses SAXS à  $T_{\text{ambiante}}$  pour les copolymères à blocs PS-*b*-PBL

L'analyse du copolymère PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>110</sub> permet de supposer une nanostructuration lamellaire ( $q/q^* = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ ) suite à la présence des pics de diffraction ayant des valeurs  $q/q^*$  de 1 et de 2. La morphologie déterminée est en accord avec les fractions volumiques associées à chacun des blocs. Un espacement de domaines estimé à 24,5 nm est déduit du pic primaire.

Remarque : Les analyses SAXS sur les copolymères obtenus à partir du macro-amorceur PS<sub>45</sub>-OH sont en cours de réalisation.

D'après les analyses SAXS à  $T_{\text{ambiante}}$ , un milieu hétérogène est observé pour le copolymère PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub>. Il n'est pas possible d'en déduire une nanostructuration en masse car uniquement le pic primaire de diffraction est visible. Afin de déterminer si le PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub> peut se nanostructurer, des films minces ont été préparés avec ce copolymère et analysés lors d'un stage au LCPO.



### II.D.8. Nanostructuration de films minces de $PS_{100}-b-PBL_{43}$

Des films minces de  $PS_{100}-b-PBL_{43}$  ayant une épaisseur optique estimée à 35 nm ont été obtenus par enduction centrifuge (à 2500 tr/min pendant 30 s) d'une solution de THF/PGMEA (50/50) contenant un pourcentage massique de 0,5% de ce copolymère.

Des tests de nanostructuration par exposition des films à des vapeurs de toluène et d'eau ont d'abord été réalisés. Ce traitement avait montré son efficacité pour favoriser la nanostructuration de cylindres parallèles à la surface dans le cas de copolymères de  $PS-b-PEO^{226}$ . Des films minces de  $PS_{100}-b-PBL_{43}$  ont ainsi été exposés à des vapeurs de solvant pour différentes durées :

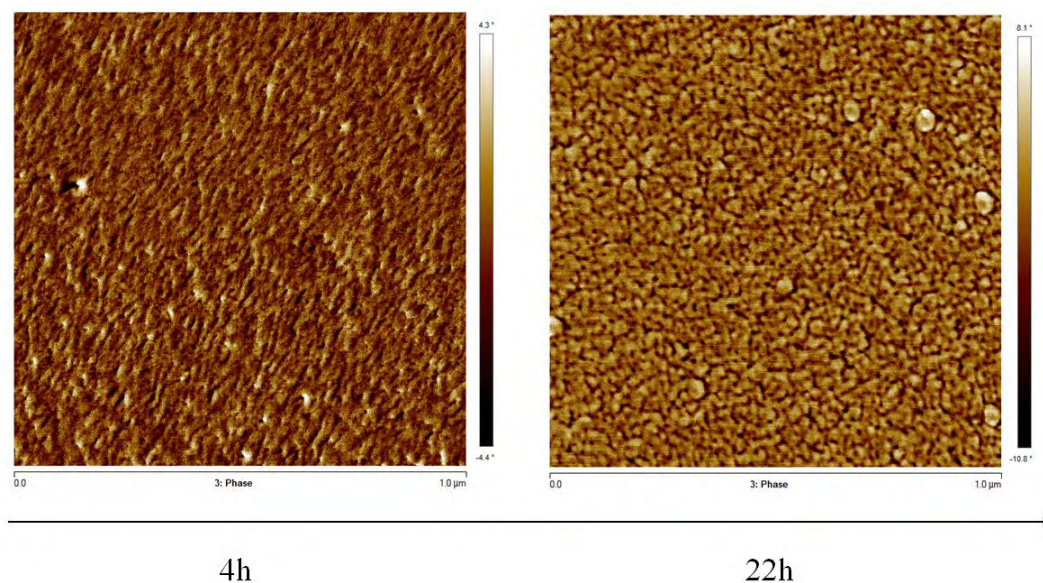


Fig. II-70 : Images AFM pour des films minces de  $PS_{100}-b-PBL_{43}$  après exposition à des vapeurs de toluène et d'eau pendant 4 et 22 heures, suivie d'une gravure plasma sous atmosphère de  $CF_4$  (40 w, 20 s)

Malheureusement, il semblerait que ces conditions ne permettent pas la nanostructuration du copolymère. Au niveau de certaines zones, du film exposé aux vapeurs du mélange de solvants toluène/eau pendant 22 heures, des trous sont visibles à la surface du films, après gravure plasma sous atmosphère  $CF_4$ . Cela laisse supposer qu'une élimination sélective du PBL a lieu et qu'un film hétérogène est obtenu, au préalable. Souhaitant évaluer l'impact des vapeurs de solvant sur les films minces de  $PS_{100}-b-PBL_{43}$ , d'autres mélanges de solvants ont été testés (dichlorométhane/eau, dichlorométhane, THF/eau et THF).

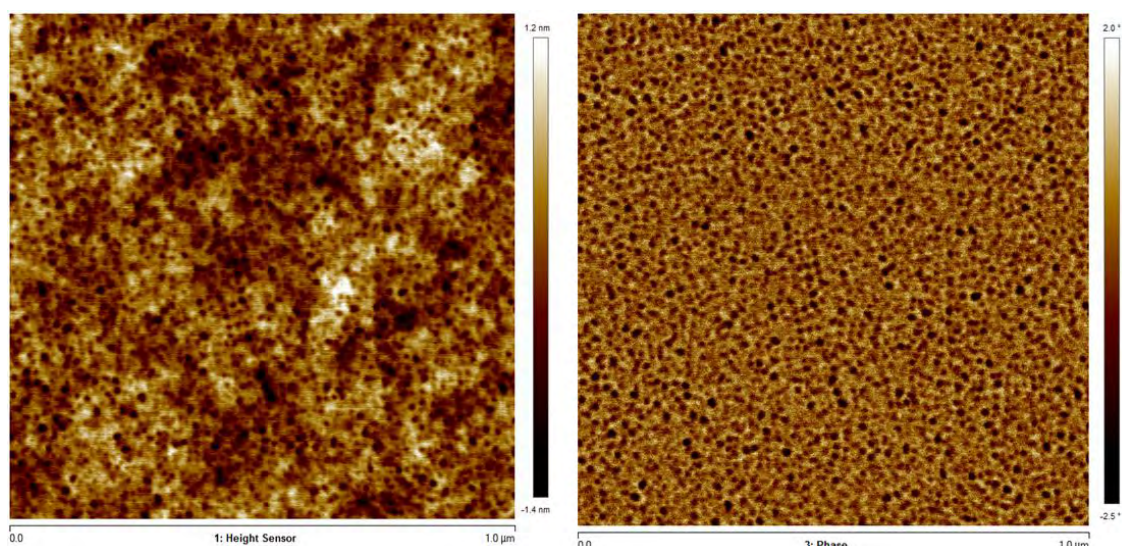


Fig. II-71 : Images AFM pour des films minces de PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub> après exposition à des vapeurs de THF et d'eau pendant 2 heures, suivie d'une gravure plasma sous atmosphère de CF<sub>4</sub> (40 w, 20 s)

L'analyse de la surface du film exposé à des vapeurs de THF/eau (Fig. II-71) pendant 2 heures semble indiquer la présence de cylindres perpendiculaires peu ordonnés. Afin de déterminer s'il est préférable d'avoir recours au traitement thermique pour favoriser la nanostructuration, des recuits de 10 min pour une gamme de température allant de 110°C à 190°C ont été accomplis. L'aspect de la surface du film après un recuit thermique à 110 et 130°C est présentée dans la figure II-72.

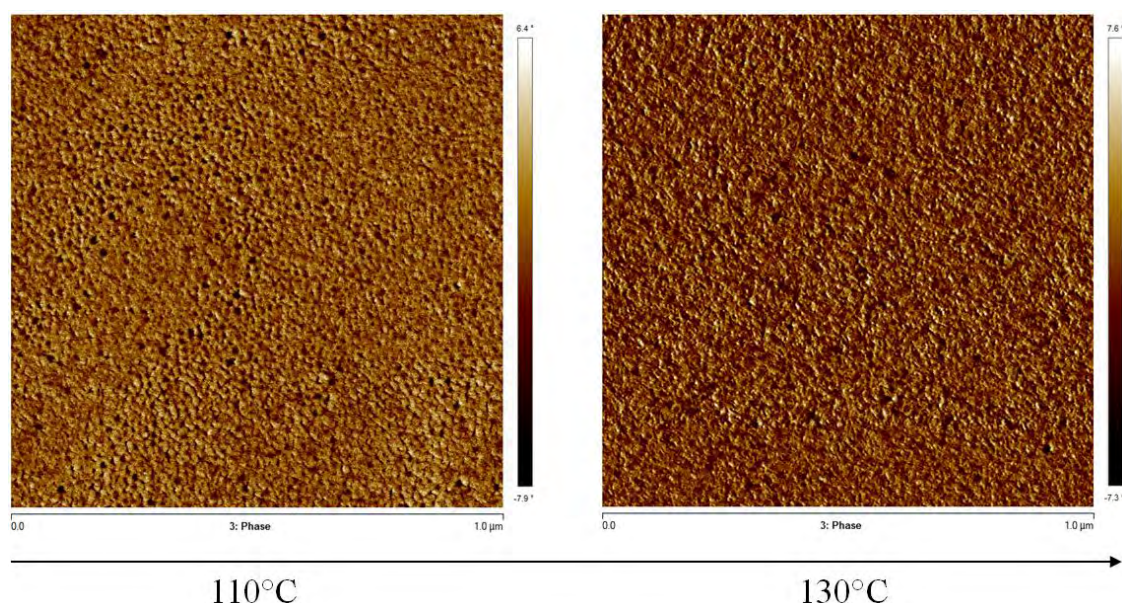
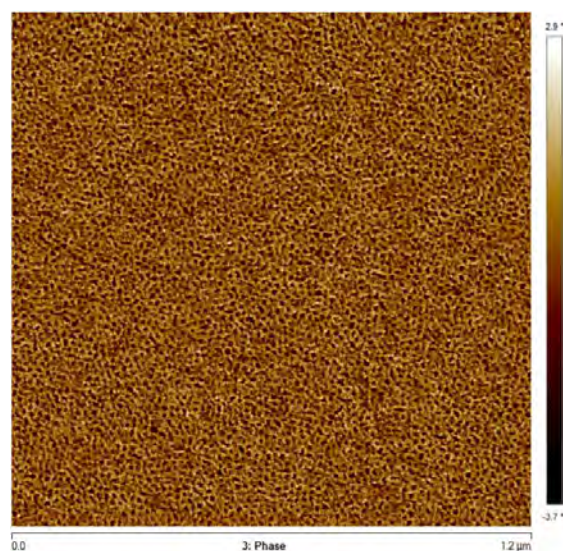


Fig. II-72 : Images AFM pour des films minces de PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub> après des traitements thermiques à différentes température pendant 10 minutes, suivie d'une gravure plasma sous atmosphère de CF<sub>4</sub> (40 w, 20 s)

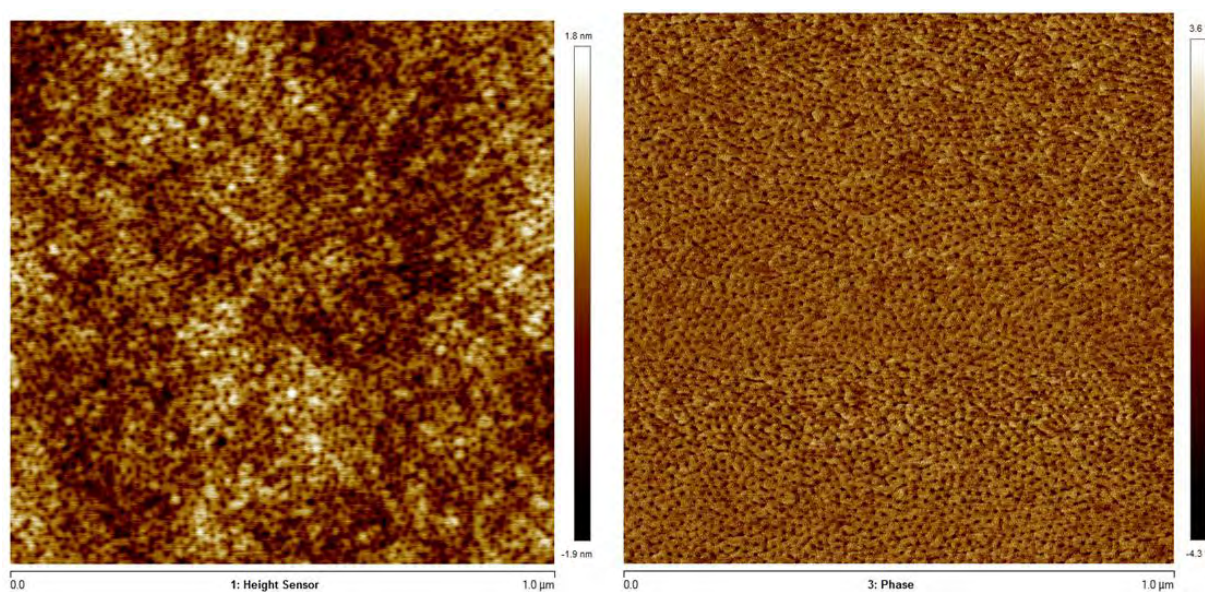
Lors du recuit thermique à 110°C, il semblerait qu'il y ait à la fois la présence de zones ordonnées et désordonnées. Un recuit thermique à 110°C plus long (1 heure), a été réalisé sur un autre film de copolymères afin de voir s'il est possible d'améliorer l'organisation du copolymère à blocs.





**Fig. II-73** : Image AFM pour un film mince de PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub> après un recuit thermique à 110 °C pendant 1 heure, suivie d'une gravure plasma sous atmosphère de CF<sub>4</sub> (40 w, 20 s)

En optant pour une recuit plus long (Fig. II-73), une structure plus ordonnée est visible en AFM. Néanmoins l'aspect du film suggère que l'on est à limite entre structure ordonnée et désordonnée. Un recuit à une température plus faible a été fait afin de vérifier cette hypothèse.



**Fig. II-74** : Images AFM (topographie: à gauche et phase: à droite) pour un film mince de PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub> après un recuit thermique à 90°C pendant 4 heures, suivie d'une gravure plasma sous atmosphère de CF<sub>4</sub> + O<sub>2</sub> (40 w, 30 s)

L'analyse du film mince de PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub> par AFM après un recuit à 90°C pendant 4 heures (Fig. II-74) permet l'observation d'une surface présentant des trous ordonnés, espacés de 15 nm. Cela indique que les cylindres de PBL dans une matrice de PS avec un alignement perpendiculaire au substrat ont été sélectivement détruits par gravure plasma. Cette morphologie est cohérente étant donné les fractions volumiques de chacun des blocs ( $f_{PS} = 0,77$  et  $f_{PBL} = 0,23$ ). La baisse de la température de recuit ayant permis ces observations, il semblerait que la  $T_{ODT}$  de ce copolymère soit proche de 110°C.

## II.E. Conclusion

Dans ce chapitre, des copolymères à blocs d'architecture (dibloc et tribloc) et de composition ( $f_{vol}$  et nature chimique des blocs) différentes ont été préparés par ROP organocatalysée afin d'évaluer les propriétés de nanostructuration de ces copolymères à blocs présentant au moins un bloc biodégradable.

A cet effet, la synthèse de copolymères triblocs de PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL bien définis par catalyse à l'AMS a été rendue possible en suivant une procédure expérimentale spécifique. Cette stratégie a permis de contrôler les fractions volumiques ainsi que les masses molaires des copolymères désirés. Des analyses SAXS à  $T_{ambiante}$  ont confirmé la ségrégation de phase déduite de la DSC. Cependant, les pics de diffraction étant assez larges, il semble difficile de conclure que des copolymères nano-structurés sont obtenus en masse étant donné que la cristallisation de la PCL peut avoir également induit une séparation de phase.

Dans un second temps, la synthèse de copolymères à blocs présentant des blocs polybutadiènes/polyesters amorphes (PBL) ou semi-cristallins (PCL) a été effectuée en vue d'estimer l'impact de la cristallisation sur la nanostructuration des copolymères. Lors de l'analyse des copolymères Polyester-*bloc*-Krasol (H)-*bloc*-Polyester une nanostructuration en masse a été observée en SAXS exclusivement pour les copolymères constitués de PBL. Les espacements de domaines, compris entre 10,5 et 13,7 nm, soulignent la forte incompatibilité de ces blocs. L'observation de films minces nanostructurés par AFM et MEB a confirmé la nanostructuration. Une nanostructuration *sub*-18 nm a ainsi été démontrée, pour la première fois, pour des copolymères composés de PBL.

Par la suite, des copolymères de PS-*bloc*-Polyesters ont été préparés et caractérisés. Concernant les copolymères PS-*b*-PCL, une inhibition de la cristallinité est remarquée dans le cas où le bloc de PCL est suffisamment court (PS<sub>100</sub>-*b*-PCL<sub>36</sub>). Les analyses SAXS ont permis de supposer une ségrégation de phase pour les copolymères PS<sub>100</sub>-*b*-PCL<sub>105</sub> et PS<sub>100</sub>-*b*-PCL<sub>147</sub> sans pouvoir toutefois déterminer si celle-ci se fait de manière ordonnée (absence de pics de diffraction d'ordre secondaire). Un intérêt particulier a été porté pour les copolymères de type PS-*b*-PBL étant donné qu'aucun article ou brevet ne mentionne la nanostructuration de ce copolymère pour des espacements de domaines inférieurs à 20 nm. Dans le cas des copolymères de PS<sub>100</sub>-*b*-PBL, les analyses thermiques suggèrent une ségrégation de phase qui a été confirmée par les analyses SAXS. Des cylindres perpendiculaires au substrat avec des espacements de domaines de 15 nm ont été observés par AFM sur des films minces de PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub>. La réalisation de masques de nanolithographie comprenant un motif poreux à partir de PS-*b*-PBL semble prometteuse au vu de l'orientation des domaines, des espacements de domaines observés (*sub*-18nm), du recuit thermique rapide à faible température et de l'élimination sélective du bloc polyester par gravure plasma.

La préparation de copolymères à blocs présentant des blocs polyesters amorphes (PBL) ou semi-cristallins (PCL) a souligné l'impact de la cristallinité du copolymère à blocs sur la nanostructuration. Les séparations de phase déduites des analyses thermiques et SAXS semblent indiquer que la cristallisation de la PCL soit à l'origine d'une séparation de phase peu ordonnée, dans la majorité des cas présentés. Ces observations nous ont incité à chercher un moyen d'inhiber la cristallisation de la PCL, c'est ce qui sera présenté dans le chapitre suivant.

## II.F. Partie expérimentale

### Procédure générale pour la préparation de PCL<sub>23</sub>-*b*-PTMC<sub>50</sub>-*b*-PCL<sub>23</sub>

A une solution de TMC ( 368 mg, 3,6 mmol, 80 equiv.) dans du toluène ( 7,2 mL, [TMC]<sub>0</sub>= 0,5 mol/L) sont ajoutés successivement l'amorceur, du 1,4-butane-diol ( 4 µL, 0,045 mmol, 1 equiv.), et l'acide méthane sulfonique ( 18 µL, 0,3 mmol, 6 equiv.(3 par fonction hydroxyle)). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 40°C durant 2h30. Une fois le monomère de TMC entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN <sup>1</sup>H, l'ε-CL (420 µL, 3,6 mmol, 80 equiv.) est additionnée et la solution est agitée sous argon à 40°C durant 1 h. Un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est ensuite additionné pour neutraliser le catalyseur, et le solvant est évaporé sous vide. Le polymère est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 99% (bloc central) puis 96% Rendement : 85%

CES :  $M_n = 17\,800$  g/mol ;  $\bar{D} = 1,14$

DSC :  $T_g = -28,9^\circ\text{C}$  ;  $T_f = 47,7^\circ\text{C}$

ATG :  $T_d = 286^\circ\text{C}$

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 4,35-4,15 (t, 50×2×2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4,05-3,75 (m, 46×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)C), 3,70-3,45 (m, 2×2H, CH<sub>2</sub>OH terminaux), 2,40-2,20 (m, 46×2H, O(C=O)CH<sub>2</sub>), 2,20-1,90 (m, 50×2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1,70-1,50 (m, 46×4H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1,40-1,20 (m, 46×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).

### Procédure générale pour la préparation de PCL<sub>42</sub>-*b*-Krasol-*b*-PCL<sub>42</sub>

Le macro-amorceur (Krasol LBH-P3000®, Cray Valley, 1,50 g, 0,4 mmol, 1eq.) ainsi que l'ε-CL (4,11 g, 36,0 mmol, 90 eq.) sont pesés en boîte à gants et introduits dans un schlenk sec. Le schlenk est disposé sous atmosphère contrôlée d'argon, puis sont ajoutés successivement le solvant (9 mL de toluène, [ε-CL]<sub>0</sub> = 4 mol/L) et l'acide méthane sulfonique (78 µL, 0,4 mmol, 1 eq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C durant 2h30. Une fois le monomère entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN <sup>1</sup>H, un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est additionné pour neutraliser le catalyseur acide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le polymère obtenu est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 99% Rendement : 90%

CES :  $M_n = 18\,000$  g/mol ;  $\bar{D} = 1,18$

DSC :  $T_g = -55,4^\circ\text{C}$  ;  $T_f = 52,7^\circ\text{C}$

ATG :  $T_d = 333^\circ\text{C}$

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 5,70-5,20 (m, 40×1H, CHCH=CH<sub>2</sub>, 2×10×2H, CHCH=CHCH), 5,00-4,80 (m, 40×2H, CHCH=CH<sub>2</sub>), 4,10-4,00 (m, 84×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)), 3,70-3,45 (m, 2×2H, CH<sub>2</sub>OH terminaux), 2,40-2,20 (m, 84×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>), 2,20-1,75 (m, 40×1H, CHCH=CH<sub>2</sub>, 2×10×4H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-), 1,70-1,50 (m, 84×4H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1,45-1,10 (m, 84×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 40×2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH).

### Procédure générale pour la préparation de PBL<sub>37</sub>-*b*-Krasol-*b*-PBL<sub>37</sub>

Le macro-amorceur (Krasol LBH-P3000®, Cray Valley, 2,35 g, 0,67 mmol, 1eq.) ainsi que la  $\beta$ -BL (4,60 g, 53,5 mmol, 80 eq.) sont pesés en boîte à gants et introduits dans un schlenk sec. Le schlenk est disposé sous atmosphère contrôlée d'argon, puis sont ajoutés successivement le solvant (14 mL de toluène,  $[\beta\text{-CL}]_0 = 4$  mol/L) et l'acide trifluorométhane sulfonique (168  $\mu\text{L}$ , 1,34 mmol, 2 eq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C durant 2h30. Une fois le monomère entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN  $^1\text{H}$ , un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est additionné pour neutraliser le catalyseur acide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le polymère obtenu est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 99% Rendement : 92%

CES :  $M_n = 12\,000$  g/mol ;  $D = 1,19$

DSC :  $T_g = -39,9^\circ\text{C}$  et  $-17,4^\circ\text{C}$  ;  $T_f = -$

ATG :  $T_d = 276^\circ\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 5,55-5,30 (m, 40 $\times$ 1H,  $\text{CHCH}=\text{CH}_2$ , 2 $\times$ 10 $\times$ 2H,  $\text{CHCH}=\text{CHCH}$ , 74 $\times$ 1H  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})$ ), 5,00-4,80 (m, 40 $\times$ 2H,  $\text{CHCH}=\text{CH}_2$ ), 4,30-4,00 (m, 2 $\times$ 1H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  terminaux, 2 $\times$ 2H,  $\text{CH}_2\text{O}$  d'amorçage), 2,70-2,40 (m, 74 $\times$ 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ ), 2,20-1,75 (m, 40 $\times$ 1H,  $\text{CHCH}=\text{CH}_2$ , 2 $\times$ 10 $\times$ 4H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ), 1,45-1,10 (m, 74 $\times$ 3H,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})$ , 40 $\times$ 2H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}$ ).

### Procédure générale pour la préparation de PCL<sub>36</sub>-*b*-Krasol H-*b*-PCL<sub>36</sub>

Le macroamorceur (Krasol HLBH-P3000®, Cray Valley, 0,33 g, 0,09 mmol, 1 eq.) ainsi que l' $\epsilon$ -CL (0,75 g, 6,58 mmol, 70 eq.) sont pesés en boîte à gants et introduits dans un schlenk sec. Le schlenk est disposé sous atmosphère contrôlée d'argon, puis sont ajoutés successivement le solvant (6,6 mL de toluène,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1$  mol/L) et l'acide méthane sulfonique (7,3  $\mu\text{L}$ , 0,18 mmol, 2 eq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C durant 1h30. Une fois le monomère entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN  $^1\text{H}$ , un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est additionné pour neutraliser le catalyseur acide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le polymère obtenu est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 99% Rendement : 95%

CES :  $M_n = 20\,000$  g/mol ;  $D = 1,04$

DSC :  $T_g = -55^\circ\text{C}$  ;  $T_f = 53,4^\circ\text{C}$

ATG :  $T_d = 306^\circ\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 4,10-4,00 (m, 72 $\times$ 2H,  $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ ), 3,70-3,60 (m, 2 $\times$ 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$  terminaux), 2,40-2,20 (m, 72 $\times$ 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ ), 1,70-1,50 (m, 2 $\times$ 72 $\times$ 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,45-0,95 (m, 72 $\times$ 2H,  $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 36 $\times$ 1H,  $\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2+$  2 $\times$ 36 $\times$ 2H,  $\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ , 2 $\times$ 10 $\times$ 8H,  $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ ), 0,95-0,75 (m, 36 $\times$ 3H,  $\text{CH}_2-\text{CH}_3$ ).

### Procédure générale pour la préparation de PBL<sub>54</sub>-*b*-Krasol H-*b*-PBL<sub>54</sub>

Le macroamorceur (Krasol HLBH-P3000®, Cray Valley, 0,50 g, 0,16 mmol, 1 eq.) ainsi que la  $\beta$ -BL (1,71 g, 19,9 mmol, 120 eq.) sont pesés en boîte à gants et introduits dans un schlenk sec. Le schlenk est disposé sous atmosphère contrôlée d'argon, puis sont ajoutés successivement le solvant (4,8 mL de toluène,  $[\beta\text{-BL}]_0 = 4$  mol/L) et l'acide trifluorométhane sulfonique (29  $\mu\text{L}$ , 0,32 mmol, 2 eq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C durant 3h30. Une fois le monomère entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN  $^1\text{H}$ , un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est additionné pour neutraliser le catalyseur acide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le polymère obtenu est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 99% Rendement : 96%

CES :  $M_n = 15\,800$  g/mol ;  $D = 1,20$

DSC :  $T_g = -52,4^\circ\text{C}$  et  $-4,3^\circ\text{C}$  ;  $T_f = -$

ATG :  $T_d = 312^\circ\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) : 5,35-5,15 (m,  $108 \times 1\text{H}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})$ ), 4,30-4,00 (m,  $2 \times 1\text{H}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{OH}$  terminaux,  $2 \times 2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  d'amorçage), 2,70-2,40 (m,  $108 \times 2\text{H}$ ,  $\text{COCH}_2$ ), 1,45-0,95 (m,  $36 \times 1\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH-CH}_2$ ,  $2 \times 36 \times 2\text{H}$ ,  $\text{CH-CH}_2\text{-CH}_3$ ,  $2 \times 10 \times 8\text{H}$ ,  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2-$ ,  $108 \times 3\text{H}$ ,  $\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}(\text{C}=\text{O})$ ), 0,95-0,75 (m,  $36 \times 3\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{-CH}_3$ ).

### Procédure générale pour la préparation de PS<sub>100</sub>-*b*-PCL<sub>105</sub>

Le macro-amorceur (PS<sub>100</sub>-OH, Scientific Polymer Products, Inc. , 0,60 g, 0,07 mmol, 1eq.) ainsi que l' $\epsilon$ -CL (0,826 g, 7,25 mmol, 100 eq.) sont pesés en boîte à gants et introduits dans un schlenk sec. Le schlenk est disposé sous atmosphère contrôlée d'argon, puis sont ajoutés successivement le solvant (7,3 mL de toluène,  $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 1$  mol/L) et l'acide méthane sulfonique (3  $\mu\text{L}$ , 0,07 mmol, 1 eq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C durant 7h30. Une fois le monomère entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN  $^1\text{H}$ , un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est additionné pour neutraliser le catalyseur acide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le polymère obtenu est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 96% Rendement : 90%

CES :  $M_n = 20\,500$  g/mol ;  $D = 1,15$

DSC :  $T_g = -56,4^\circ\text{C}$  ;  $T_f = 51,2^\circ\text{C}$

ATG :  $T_d = 332^\circ\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) : 7,40-6,90 (m,  $100 \times 3\text{H}$ ,  $\text{Ph}$ ), 6,90-6,25 (m,  $100 \times 2\text{H}$ ,  $\text{Ph}$ ), 4,10-3,95 (m,  $105 \times 2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ ), 3,70-3,60 (m,  $2 \times 2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$  terminaux), 2,40-2,20 (m,  $105 \times 2\text{H}$ ,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ ), 2,20-1,20 (m,  $100 \times 1\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHPh}$  ,  $105 \times 4\text{H}$ ,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $105 \times 2\text{H}$ ,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ,  $100 \times 2\text{H}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHPh}$ ), 0,80-0,50 (m,  $3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{-CH}$ ,  $3\text{H}$   $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}$ ).

### Procédure générale pour la préparation de PS<sub>100</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub>

Le macro-amorceur (PS<sub>100</sub>-OH, Scientific Polymer Products, Inc. , 0,60 g, 0,07 mmol, 1eq.) ainsi que la  $\beta$ -BL (0,335 g, 3,89 mmol, 60 eq.) sont pesés en boîte à gants et introduits dans un schlenk sec. Le schlenk est disposé sous atmosphère contrôlée d'argon, puis sont ajoutés successivement le solvant (4 mL de toluène,  $[\beta\text{-BL}]_0 = 1 \text{ mol/L}$ ) et l'acide trifluorométhane sulfonique (6  $\mu\text{L}$ , 0,07 mmol, 1 eq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C durant 2h30. Une fois le monomère entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN  $^1\text{H}$ , un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est additionné pour neutraliser le catalyseur acide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le polymère obtenu est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 83% Rendement : 75%

CES :  $M_n = 11\,300 \text{ g/mol}$  ;  $D = 1,12$

DSC :  $T_g = 75,8^\circ\text{C}$  et  $-0,3^\circ\text{C}$  ;  $T_f = -$

ATG :  $T_d = 262^\circ\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 7,40-6,90 (m, 100×3H, Ph), 6,90-6,25 (100×2H, Ph), 5,35-5,15 (m, 43×1H CH(CH<sub>3</sub>)O(C=O)), 4,30-4,00 (m, 2×1H, CH(CH<sub>3</sub>)OH terminaux, 2×2H, CH<sub>2</sub>O d'amorçage), 2,70-2,40 (m, 43×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>), 2,20-1,20 (m, 100×1H, CH<sub>2</sub>CHPh, 100×2H, CH<sub>2</sub>CHPh, 43×3H, CH(CH<sub>3</sub>)O(C=O)), 0,80-0,50 (m, 3H, CH<sub>3</sub>-CH, 3H CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH).

### Procédure générale pour la préparation de PS<sub>45</sub>-*b*-PBL<sub>43</sub>

Le macro-amorceur (PS<sub>45</sub>-OH, Scientific Polymer Products, Inc. , 0,60 g, 0,14 mmol, 1eq.) ainsi que la  $\beta$ -BL (0,706 g, 8,21 mmol, 60 eq.) sont pesés en boîte à gants et introduits dans un schlenk sec. Le schlenk est disposé sous atmosphère contrôlée d'argon, puis sont ajoutés successivement le solvant (8,2 mL de toluène,  $[\beta\text{-BL}]_0 = 1 \text{ mol/L}$ ) et l'acide trifluorométhane sulfonique (6  $\mu\text{L}$ , 0,14 mmol, 2 eq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 60°C durant 1h. Une fois le monomère entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN  $^1\text{H}$ , un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est additionné pour neutraliser le catalyseur acide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le polymère obtenu est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 81% Rendement : 72%

CES :  $M_n = 9\,000 \text{ g/mol}$  ;  $D = 1,09$

DSC :  $T_g = 58,3^\circ\text{C}$  et  $-0,2^\circ\text{C}$  ;  $T_f = -$

RMN  $^1\text{H}$  (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 7,40-6,90 (m, 45×3H, Ph), 6,90-6,25 (45×2H, Ph), 5,35-5,15 (m, 43×1H CH(CH<sub>3</sub>)O(C=O)), 4,30-4,00 (m, 2×1H, CH(CH<sub>3</sub>)OH terminaux, 2×2H, CH<sub>2</sub>O d'amorçage), 2,70-2,40 (m, 43×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>), 2,20-1,20 (m, 45×1H, CH<sub>2</sub>CHPh, 45×2H, CH<sub>2</sub>CHPh, 43×3H, CH(CH<sub>3</sub>)O(C=O)), 0,80-0,50 (m, 3H, CH<sub>3</sub>-CH, 3H CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH).





**Chapitre III : Inhibition de la cristallinité de la PCL et  
élaboration de copolymères à blocs composés de "PCL<sub>am</sub>."  
et étude de nanostructuration**



## III.A. Introduction

### III.A.1. Intérêts de la préparation de copolymères amorphes

Pour chacun des cas présentés précédemment (*cf.* chapitre II), il est à noter qu'une nanoségrégation en domaines bien définis est uniquement observable, à  $T_{\text{ambiante}}$ , pour les copolymères à blocs amorphes. En effet, les analyses SAXS à  $T_{\text{ambiante}}$  ont permis d'observer la nanostructuration des copolymères en lamelles ou cylindres exclusivement pour les copolymères à blocs contenant un ou deux blocs de PBL. Alors que dans le cas des copolymères à blocs constitués de PCL, une séparation de phases inhérente à la cristallisation de ce polymère est visible. Cependant, les structururations potentiellement obtenues lors de la cristallisation de ce polyester sont peu ordonnées. Effectivement, le pic d'ordre 1 observé en SAXS pour ces copolymères est très large et la présence de pic d'ordre supérieur n'est pas visible.

De plus, il se trouve que dans certains cas, lorsque l'on effectue les analyses SAXS à une température supérieure à la température de fusion de la PCL (Fig. III-1), une nanostructuration du copolymères à blocs est observable. Dans le cas présenté ci-dessous, une nanostructuration lamellaire avec un espacement de domaine de 21 nm est visible, pour un copolymère dibloc de PCL-*b*-PTMC, lorsque l'analyse SAXS est effectuée à 80°C (pour rappel la température de fusion de la PCL est d'environ 55°C). Alors qu'à 25°C, des pics de diffraction des rayons X nettement plus larges sont observés, suggérant la présence d'une séparation de phases peu ordonnée. Il semblerait que la nanostructuration lamellaire observée à 80°C ne soit pas conservée suite à la cristallisation de la PCL à  $T_{\text{ambiante}}$ .

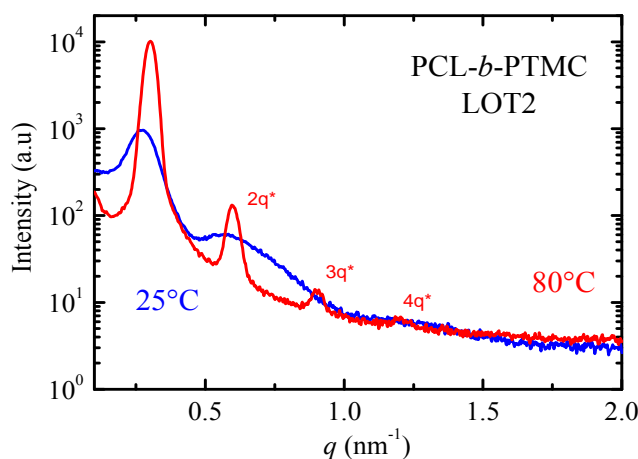


Fig. III-1 : Analyse SAXS à 25°C (courbe en bleu) et à 80°C (courbe en rouge) pour un copolymère dibloc PCL-*b*-PTMC

Bates<sup>227</sup> avait constaté dans le cas de copolymères à blocs de type poly(éthylène)-*bloc*-poly(éthyléthylène) et poly(éthylène)-*bloc*-poly(éthylène-*alt*-propyléthylène) par analyse SAXS à température variable, que la cristallisation du bloc poly(éthylène) entraîne une modification de la nanostructuration. En effet, des espacements de domaines plus élevés ainsi que dans certains cas une modification de la géométrie (passage d'une structuration cylindrique à l'état fondu à lamellaire une fois que le bloc de poly(éthylène) a cristallisé) sont observées.

Un phénomène similaire a également été identifié par imagerie au microscope électronique à transmission (MET) pour un mélange de copolymère dibloc poly(caprolactone)-*bloc*-poly(butadiène) et d'homopoly(butadiène)<sup>228</sup>.

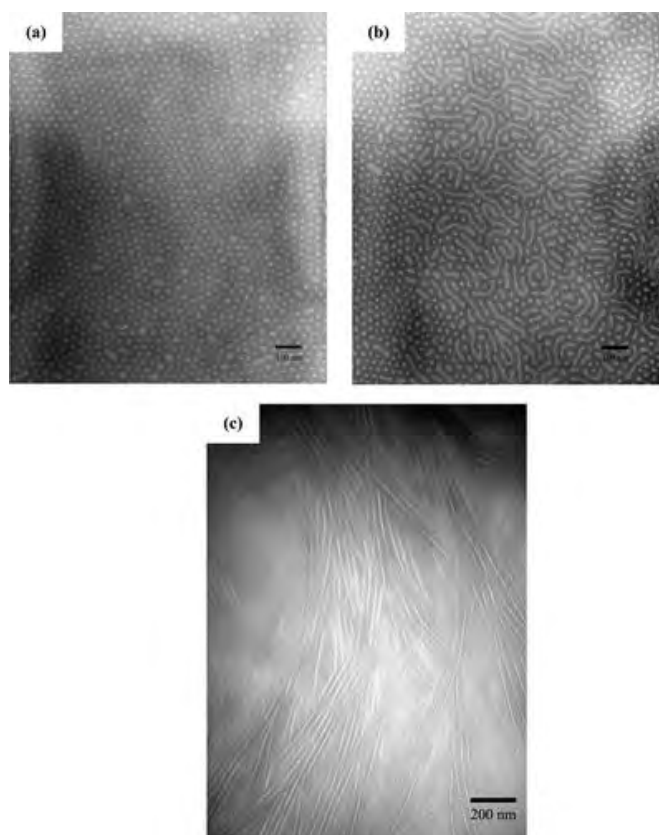


Fig. III-2 : Images MET<sup>228</sup> pour un mélange de PCL-*b*-PB/PB ayant une  $f_{vPB} = 0,78$  obtenu après une cristallisation isotherme à 26°C pendant (a) 0, (b) 1,5 et (c) 24h

Le film de copolymère obtenu après traitement thermique à 85°C (Fig. III-2 (a) ), présente une morphologie cylindrique, où il est possible de bien visualiser les cylindres de PCL au sein de la matrice de PB. Au bout d'une heure et demi à 26°C (cliché b), une coalescence de domaines de PCL se traduit par l'observation de striations tortueuses. Cette coalescence de domaines est induite par la cristallisation de la PCL. Après 24 heures à 26°C (image c), la nanostructuration de départ a totalement été modifiée et uniquement des lamelles inhérentes à la cristallisation de la PCL sont visualisées. Le film de polymère ainsi observé, n'est plus ordonné.

Dans certains cas, il semblerait que la cristallisation d'un des blocs du copolymère ne soit pas problématique. En effet, l'équipe de Register<sup>229</sup> a réalisé une étude sur les modes de cristallisation du poly(éthylène) au sein de copolymères diblocs, poly(éthylène)-*bloc*-poly(styrène-*alt*-éthylène-*alt*-butadiène), pour lesquels la température de transition vitreuse du second bloc est inférieure à la  $T_c$  du PE. Dans ces travaux, le bloc de PE est présent minoritairement. Il est à noter que lorsque la force de ségrégation au cours de la cristallisation est suffisamment élevée (environ 3 fois supérieure à la force de ségrégation de transition ordre-désordre), la cristallisation du PE entraîne peu de modifications de la nanostructuration par rapport à celle observée dans le fondu.

De manière générale, lorsqu'un copolymère à blocs possède au moins un bloc semi-cristallin, deux modes de cristallisation peuvent avoir lieu : confiné ou destructrice. Dans le cas de la cristallisation destructrice, la force conductrice de cristallisation surpasse celle de la séparation de microphase. La cristallisation couvre différents micro-domaines et se traduit par la destruction de la nanostructuration observée dans le fondu. Contrairement à la cristallisation confinée, où la force conductrice de cristallisation est plus faible que celle de la séparation de phase. Au cours de la cristallisation confinée, la cristallisation a lieu dans les microdomaines semi-cristallins entraînant ainsi peu de modifications sur la nanostructuration<sup>230</sup>.

Les principaux paramètres qui rentrent en compte sur le type de cristallisation sont: la proportion de polymère semi-cristallin dans le copolymère ainsi que la relation entre 3 températures caractéristiques, à savoir la  $T_g$  du bloc amorphe, la  $T_c$  du bloc semi-cristallin et la  $T_{ODT}$ . L'ensemble des cas de figures possibles sont présentés dans le schéma qui suit (Fig.III-3).

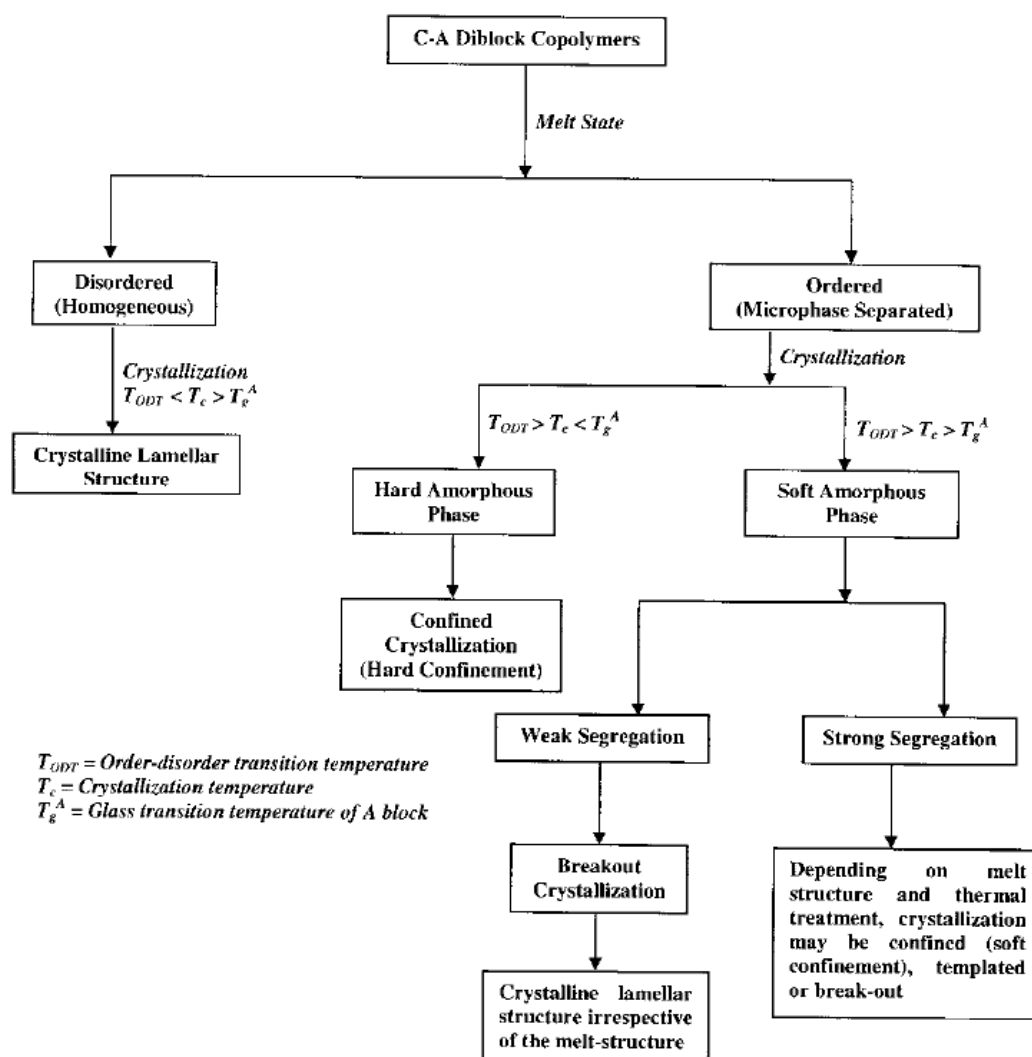


Fig. III-3 : Schéma récapitulatif<sup>231</sup> des différents modes de cristallisation dans le cas de copolymères di-blocs composé d'un bloc semi-cristallin et d'un bloc amorphe

Dans le cas des copolymères à blocs possédant un bloc central Krasol (H) ou PTMC, la température de transition de vitreuse étant inférieure ( $-20^{\circ}\text{C}$  pour la PTMC et  $\sim -55^{\circ}\text{C}$  pour le Krasol (H)) à la  $T_c$  de la PCL ( $\sim 35^{\circ}\text{C}$ ), plusieurs possibilités sont envisageables, telles que la cristallisation destructive, confinée ou structurée, indépendamment du fait que le facteur de ségrégation soit potentiellement élevé.

Au vue de ces observations, il semble judicieux de modifier le(s) bloc(s) de PCL afin d'empêcher la cristallisation de ce(s) dernier(s) et évaluer l'influence de cette modification sur la nanostructuration des copolymères à blocs correspondants à  $T_{\text{ambiante}}$ . Le fait que les copolymères à blocs conservent leur nanostructuration à  $T_{\text{ambiante}}$  est primordial si l'on souhaite utiliser ces derniers en nanolithographie.

### III.A.2. Stratégies envisageables en vue d'inhiber la cristallisation de la poly( $\epsilon$ -caprolactone)

Plusieurs moyens sont possibles afin d'inhiber la cristallisation d'un polymère. Par exemple, dans certains cas une trempe peut permettre l'obtention d'un matériau amorphe. Cependant, dans le cas de la PCL, la cinétique de cristallisation à  $T_{\text{ambiante}}$  est assez rapide (cf. Fig. III-2 pour laquelle une modification de la nanostructuration est déjà observée au bout d'une heure et demi). Cette technique ne semble pas adaptée pour conserver un matériau amorphe, dans le cas de la PCL.

Il est également envisageable de modifier chimiquement la structure de la poly(caprolactone) afin d'introduire des ramifications ou groupements fonctionnels le long de la chaîne de polyester.

Vert<sup>232-234</sup> a montré qu'il était possible de former des poly(énolates) par réaction de la PCL avec du diispropylamide de lithium. Les énolates peuvent ensuite réagir avec des espèces électrophiles (Fig. III-4), telles que le dioxyde de carbone, le benzaldéhyde, les précurseurs d'acides et d'hydroxyles. Des taux de fonctionnalisation de 10 à 25% peuvent être obtenus en fonction de l'espèce électrophile choisie et des conditions expérimentales<sup>235</sup>.

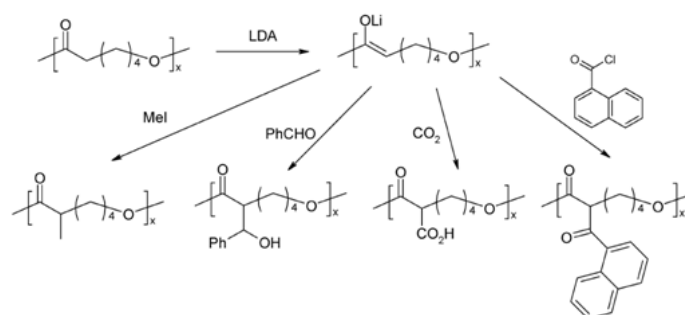


Fig. III-4 : Dérivation chimique de la PCL par voie anionique<sup>235</sup>

Lors de la modification de la PCL avec le  $\text{CO}_2$ <sup>234</sup>, il a été noté une baisse du taux de cristallinité pour le polyester obtenu, passant de 35% à 23,6% de cristallinité, pour un taux de substitution d'environ 11%. En modifiant la PCL de cette façon, un élargissement de la distribution en masses molaires ainsi qu'une réduction de la masse molaire en nombre ont été remarqués. La dérivation chimique de la PCL semble donc entrer en compétition avec une réaction de dégradation de la PCL dans les conditions utilisées. L'utilisation de cette stratégie pour fonctionnaliser la PCL semble donc limitée étant donné que la réaction de dégradation du polymère entre en compétition avec la métallation, que les taux de fonctionnalisation restent assez faibles et qu'il est difficile de contrôler précisément la distribution des substituants le long de la chaîne de PCL. De plus, dans notre cas, cette stratégie de fonctionnalisation pourrait ne pas être sélective et également modifier le PTMC ou le Krasol, par exemple.

Au lieu d'effectuer une fonctionnalisation post-polymérisation, une fonctionnalisation pré-polymérisation par copolymérisation aléatoire avec un co-monomère "défaut", préférentiellement une lactone possédant un substituant, peut être réalisée en vue d'obtenir un copolymère amorphe.

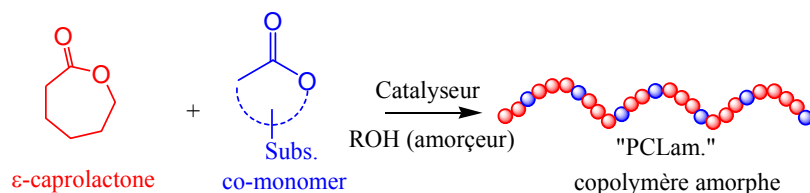


Fig. III-5 : Illustration de la copolymérisation aléatoire d' $\epsilon$ -CL et de co-monomère afin d'obtenir un copolyester amorphe

Les co-monomères devront répondre à différents critères tels que :

- une réactivité comparable à l' $\epsilon$ -CL en vue de former des copolymères aléatoires
- la présence d'une modification structurale importante afin d'empêcher la cristallisation du copolymère pour un minimum de co-monomère introduit
- son homopolymère soit amorphe afin de s'affranchir de la formation de plusieurs réseaux cristallins.

### III.A.3. Etat de l'art des lactones substituées envisageables

L' $\epsilon$ -CL est un monomère de choix pour la polymérisation par ouverture de cycle. En effet, celui-ci possède une température seuil de polymérisation élevée ce qui permet une conversion totale que la polymérisation soit effectuée en masse ou en solution. Il est à noter que cette remarque n'est pas valable pour l'ensemble des lactones. Albertsson<sup>236</sup> a publié récemment une étude sur les considérations thermodynamiques à prendre en compte lors de la synthèse de polyesters par ROP.

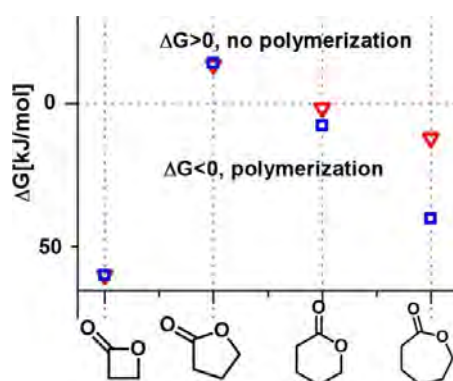


Fig. III-6 : Variation de  $\Delta G$  en fonction de la taille du cycle, à pression atmosphérique et à 25°C; les carrés bleus<sup>237</sup> et les triangles rouges<sup>148</sup> correspondent aux valeurs extraites de la littérature<sup>236</sup>

Un des paramètres à prendre en considération pour l'ouverture d'une lactone est notamment sa taille, étant donné que celle-ci a un impact non négligeable sur sa polymérisabilité. L'ensemble des lactones possèdent un équilibre thermodynamique de polymérisation  $\rightleftharpoons$  dépolymérisation plus ou moins marqué en fonction de la taille du cycle.



Ainsi, les  $\gamma$ -lactones (cycle à 5), sont difficilement polymérisables et l'équilibre thermodynamique est fortement déplacé vers la dépolymérisation<sup>238</sup>. Dans certains cas, il est possible de former des oligomères<sup>239</sup> en optant par exemple pour de la catalyse enzymatique dans des conditions assez poussées (60°C pendant une vingtaine de jours)<sup>240</sup> ou en effectuant la polymérisation à basse température avec un catalyseur métallique adapté<sup>241</sup>.

L'ouverture d' $\varepsilon$ -lactones est thermodynamiquement plus favorable, et se traduit par des valeurs très faibles de concentration en monomère à l'équilibre ( $[M]_{eq.}$ ) rendant possible la conversion quasi-totale de ce type de lactone.

Les  $\delta$ -lactones<sup>242</sup> présentent des équilibres thermodynamiques de polymérisation  $\rightleftharpoons$  dépolymérisation intermédiaires à ceux observés pour les  $\gamma$  et  $\varepsilon$ -lactones. La conversion maximale qu'il est possible d'atteindre avec ces lactones dépend de leur  $[M]_{eq.}$ .

Des facteurs supplémentaires, tels que l'addition d'hétéroatomes et la présence de substituant (dont la position et le degré de substitution peuvent varier) ont également un impact sur l'équilibre thermodynamique et  $[M]_{eq.}$  (Fig. III-6) :

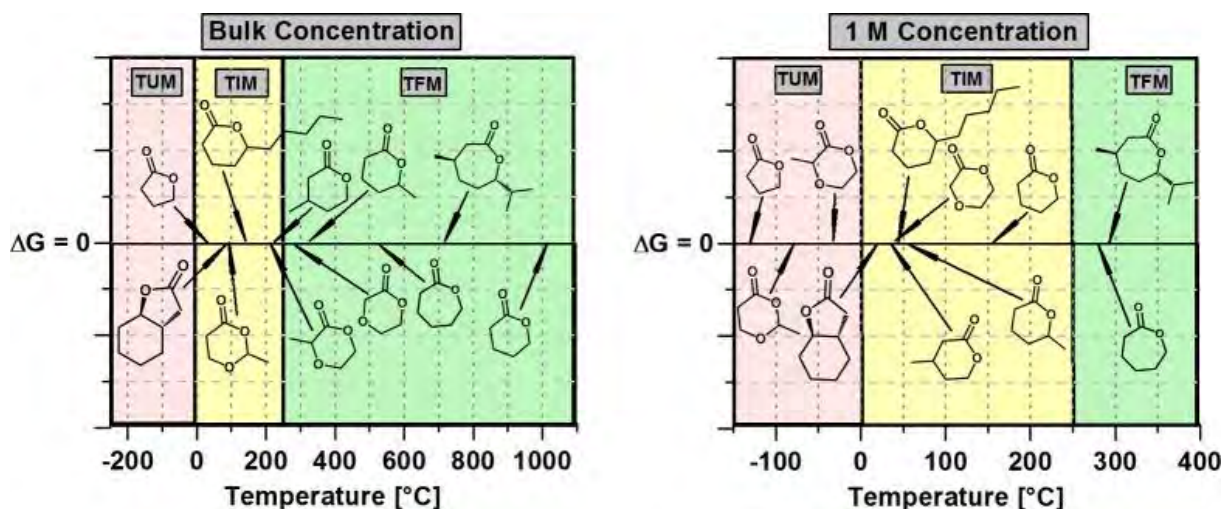


Fig. III-6 : Evaluation de la température seuil de polymérisation  $T_c$  pour diverses lactones lors de polymérisations en masse (à gauche) ou en solution à 1M (à droite) ; les intervalles de  $T_c$  sont délimités en 3 zones (TUM, TIM et TFM) en fonction de la valeur de la  $T_c$  du monomère en question: TUM signifiant que l'ouverture du monomère est thermodynamiquement non-favorable ( $T_c \leq 0^\circ\text{C}$ ), TFM indique que l'ouverture de lactone est thermodynamiquement favorable ( $T_c \geq 250^\circ\text{C}$ ), le cas intermédiaire étant désigné par le terme TIM ( $0^\circ\text{C} \leq T_c \leq 250^\circ\text{C}$ )<sup>236</sup>

Notre choix de co-monomères s'est principalement porté sur des lactones ayant des tailles de cycle similaire à celle de l' $\varepsilon$ -CL (cycle à 7) étant donné que leur ouverture est thermodynamiquement plus favorable et qu'une conversion élevée peut être attendue. De ce fait, il est probable d'avoir une réactivité assez proche en vue de réaliser des copolymères aléatoires.

Un large panel d' $\varepsilon$ -CL substituées (*cf* Fig. III-7) issues de ressources naturelles ou de synthèse ont suscité l'intérêt des chercheurs principalement au cours de ces deux dernières décennies<sup>235,243,244</sup>.

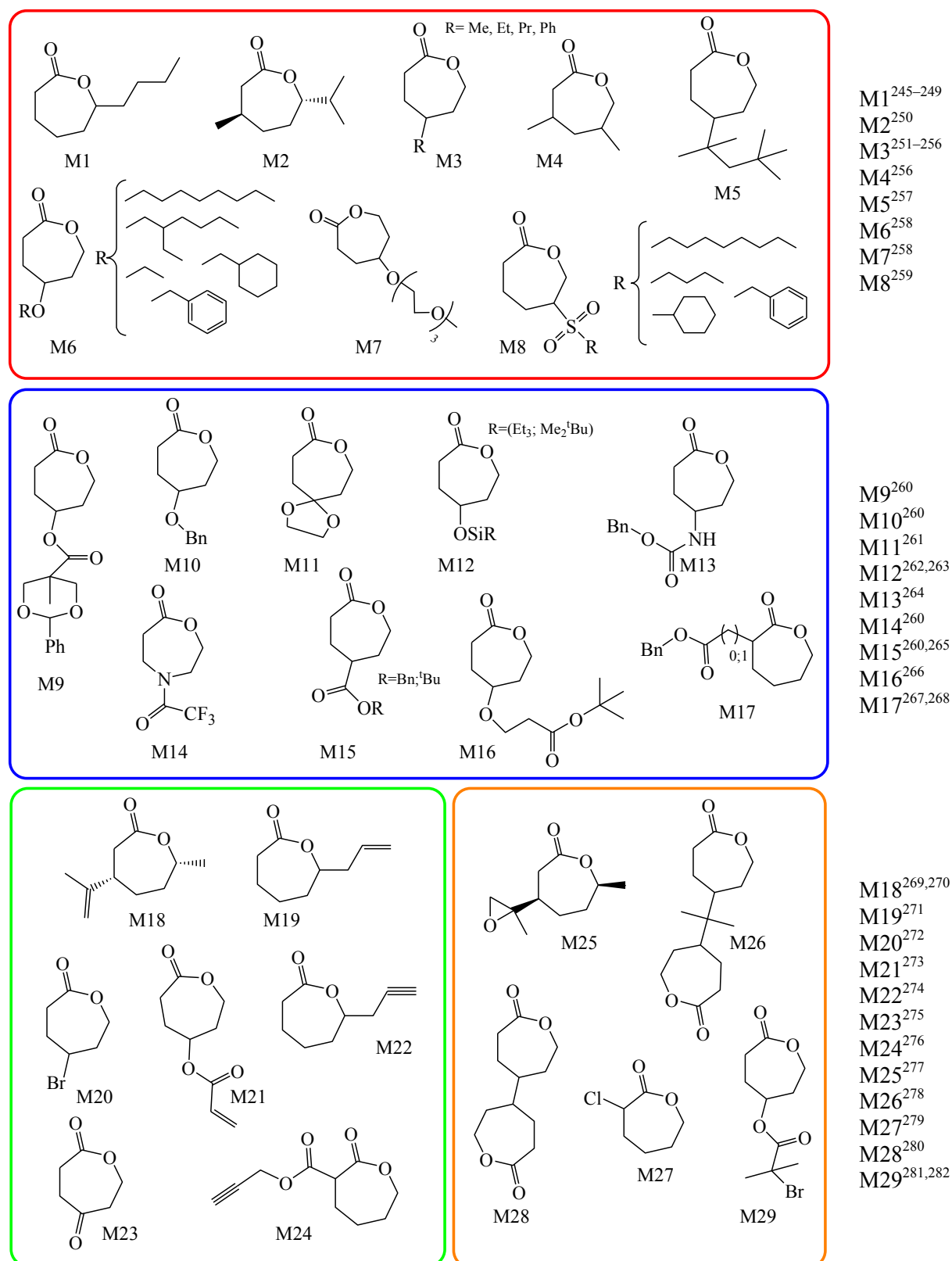


Fig. III-7 : Exemples d' $\epsilon$ -lactones substituées, possédant directement les substituants désirés (rouge), protégées afin de libérer la fonction post-polymérisation (bleu), présentant des fonctions réactives en vue de réaliser des réactions de couplage (vert) et permettant la synthèse de copolymères greffés ou réticulés (orange).

Pour l'ensemble des cas présentés dans la figure précédente, les  $\epsilon$ -lactones substituées sont utilisées afin :

- de réaliser des élastomères, en utilisant M1 seule<sup>245,246,250</sup> ou en mélange statistique avec l' $\epsilon$ -CL<sup>249</sup> au sein de copolymères à blocs.
- d'étudier l'énantiosélectivité de la ROP enzymatique<sup>251–253</sup> pour les lactones présentant des chaînes alkyles de tailles variables (M3)
- d'obtenir des copolymère à blocs amphiphiles<sup>258,267,273,275,282</sup>: thermosensibles (M3 et M5)<sup>255,257</sup>, pH-sensibles (M16)<sup>266</sup>, ou possédant un bloc hydrophobe amorphe par copolymérisation aléatoire de M1 avec l' $\epsilon$ -CL<sup>248</sup> mais également pour avoir un bloc hydrophobe possédant des groupements OH pendants<sup>265</sup> voire même de la cyclodextrine<sup>274</sup> par réaction de couplage post-polymérisation de M22.
- de synthétiser de nouveaux (homo/co)polymères: homopolymères amorphes opaques<sup>259</sup> ayant des  $T_g$  supérieures à celles de la PCL pour M8 ainsi que la réalisation de matériau opaque au rayon X<sup>261</sup> par fonctionnalisation post-polymérisation de la fonction cétone (M11).
- de permettre la formation de copolymères réticulés, de type polyester (M25, M26 et M28)<sup>277,278,280</sup> ou de natures différentes par chimie click (M23)<sup>274</sup> ou via l'introduction de fonctions réactives (M27 et M29) permettant de réaliser un autre type de polymérisation<sup>279,281,282</sup>

Il faut souligner que l'ensemble des co-monomères présentés ont été (co)polymérisé en utilisant principalement les catalyseurs métalliques typiquement utilisés pour la ROP, à savoir l'octanoate d'étain ( $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ) ainsi que l'isopropoxyde d'aluminium ( $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ).

Dans l'ensemble des travaux cités, il n'y a que 4 cas dans lequel le taux de défauts requis pour rompre la cristallinité de la PCL est discuté. Albertsson<sup>248</sup> a choisi d'introduire 50% d' $\epsilon$ -DL (M1) lors de la copolymérisation avec l' $\epsilon$ -CL amorcée au PEG-OH afin d'obtenir des micelles possédant un noyau hydrophobe amorphe. Cette stratégie a permis d'observer que la modification de la nature du bloc hydrophobe impacte sur la cmc ainsi que sur la taille des micelles. Hillmyer<sup>249</sup> a également choisi l' $\epsilon$ -DL pour modifier les propriétés d'élastomères obtenu à partir de la ROP d' $\epsilon$ -CL et de lactide. Dans son cas, il a démontré que 30% d' $\epsilon$ -DL était nécessaire pour rompre la cristallinité de la PCL. Wang<sup>251</sup> a remarqué qu'il fallait introduire 33% de 4-Me- $\epsilon$ -CL (M3) pour totalement rompre la cristallinité de la PCL. Lang<sup>264</sup> a montré qu'en présence d'un groupement protecteur Cbz sur le co-monomère M13 uniquement 18,5% de celui-ci sont requis pour rompre totalement la cristallinité alors qu'une fois la déprotection effectuée, 22,5% de co-monomère est nécessaire. Le but dans ce cas était de réaliser un polyester possédant un groupe amino en vue d'y greffer de la biotine.

Le choix de totalement rompre la cristallinité de la PCL par copolymérisation semble adapté et offre la possibilité de modifier à façon la structure du co-monomère en fonction des propriétés recherchées. De plus, aucun travaux, sur la rupture de cristallinité de PCL afin de conserver la nanostructuration de films minces n'ont été effectuées, à notre connaissance.

### III.A.4. Structures des lactones substituées envisagées pour rompre la cristallinité

L'ensemble des co-monomères visés afin de totalement inhiber la cristallisation de la PCL sont consignés dans le schéma récapitulatif ci-dessous (Fig. III-8). Ces co-monomères peuvent être regroupés en fonction de leur disponibilité et de leur structure. Ainsi, il est possible de différencier les lactones commerciales, et issues de ressources naturelles (encadré vert), des synthétiques, possédant une chaîne alkyle ou phényle (rouge), ou des groupements fonctionnels permettant d'ajuster la polarité du copolymère (bleu).

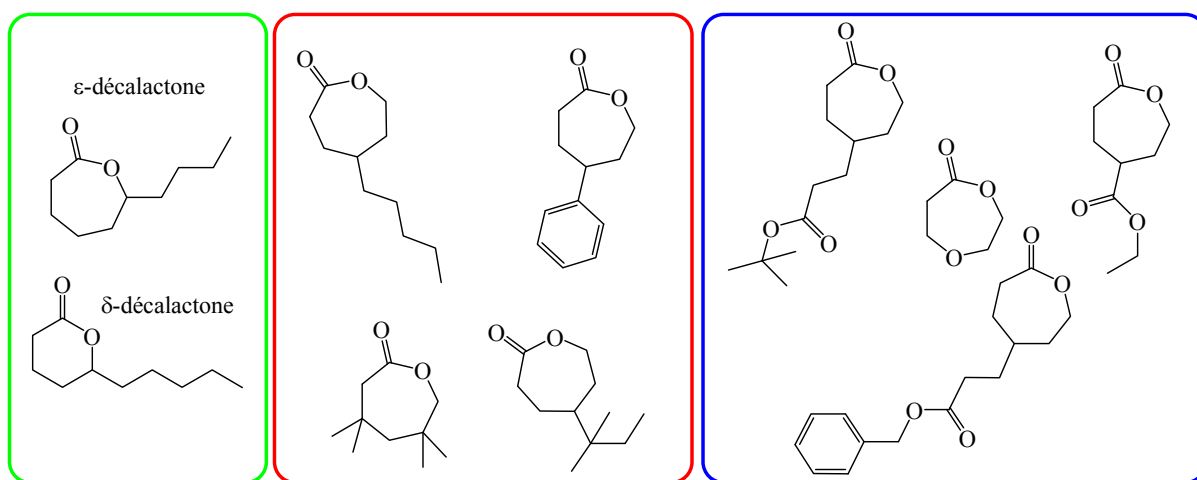


Fig. III-8 : Co-monomères envisagés pour rompre la cristallinité de la PCL par copolymérisation

### III.B. Rupture de la cristallinité de la PCL par copolymérisation

Dans un premier temps, notre choix s'est porté sur des co-monomères naturels et commerciaux, à savoir l' $\epsilon$ -décalactone ainsi que la  $\delta$ -décalactone.

#### III.B.1. Etudes de (co)polymérisations avec des lactones bio-sourcées

##### III.B.1.a. (Co)polymérisation de l' $\epsilon$ -décalactone

##### III.B.1.a.1. Etat de l'art

Duchateau<sup>245</sup> fut le premier à étudier la copolymérisation de l' $\epsilon$ -décalactone ( $\epsilon$ -DL) avec l' $\epsilon$ -CL ainsi qu'avec une macrolactone, la pentadecalactone, en présence d'un catalyseur métallique (Fig. III-9). Il est à signaler que la ROP de macrolactones, lactone possédant peu de tension de cycle, est possible car l'ouverture de celles-ci est entropiquement favorable<sup>283</sup>. Le but de son étude était d'obtenir des matériaux de type polyester mimant les propriétés de polyoléfines.

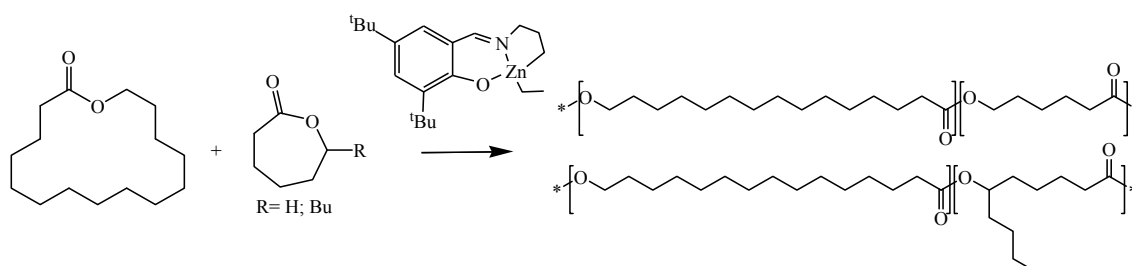


Fig. III-9 : (Co)polyesters synthétisés par ROP<sup>245</sup>

Lors de la copolymérisation de l' $\epsilon$ -DL avec l' $\epsilon$ -CL, des copolymères aléatoires sont obtenus en présence du catalyseur métallique décrit. Cependant, en se plaçant dans des conditions expérimentales similaires pour la copolymérisation de la macrolactone avec l' $\epsilon$ -DL, uniquement des copolymères à blocs sont obtenus. Effectivement, l'ouverture de la macrolactone a lieu uniquement une fois que l' $\epsilon$ -DL est totalement consommée. L'encombrement stérique au niveau de l'extrémité de la chaîne en croissance, suite à l'ouverture d' $\epsilon$ -DL, en est probablement la cause étant donné que des copolymères aléatoires sont obtenus lorsque l' $\epsilon$ -DL est remplacée par l' $\epsilon$ -CL.

Albertsson a aussi étudié la ROP de l' $\epsilon$ -DL en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et de TBD<sup>16</sup>. Des homopolymères ayant des masses molaires comprises allant jusqu'à des  $M_{n\text{CES}}$  de 40 000 g/mol ont été obtenus. En se plaçant dans des conditions expérimentales similaires (visant un DP de 200, en masse, à 100°C), un meilleur contrôle de l'homopolymérisation est observé en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  bien que la durée de la polymérisation soit plus longue :

Tableau III-1 : Résultats des tests d'homopolymérisation de l' $\epsilon$ -DL en présence de  $\text{Sn}(\text{Oct})_2$  et TBD<sup>16</sup>

Catalyseur	Conversion (%)	Temps (h)	$M_{n\text{CES}}$ (g/mol)	$D$
$\text{Sn}(\text{Oct})_2$	73	48	8 200	1,14
TBD	86	24	12 200	1,45

Par ajout simultané de l' $\epsilon$ -DL et du *L*-lactide en présence de Sn(Oct)<sub>2</sub>, des copolymères de type gradient, composé majoritairement de PLLA en début de polymérisation, sont obtenus.

Par la suite, son équipe s'est également intéressée, comme mentionné précédemment, à modifier la cristallinité du bloc hydrophobe dans un copolymère amphiphile<sup>248</sup>. Dans cette optique, des copolymères de type PEG-*b*-(PCL-*co*-P $\epsilon$ DL) ont été synthétisés en utilisant le Sn(Oct)<sub>2</sub> comme catalyseur. Le polyester amorphe a été obtenu grâce à un mélange équimolaire d' $\epsilon$ -CL et d' $\epsilon$ -DL.

La cristallinité ayant un impact sur la vitesse de dégradation de polyester, des tests de dégradation ont également été effectués sur des copolymères à blocs composé d'un bloc amorphe à savoir la P( $\epsilon$ -DL) et d'un bloc semi-cristallin de PLLA ou de PCL<sup>247</sup>. Dans le cas des copolymères présentant des blocs PCL et PDL, un réseau amorphe homogène est obtenu, traduisant une miscibilité partielle des zones amorphes. Alors que pour les copolymères à blocs de PLLA et de PDL, un réseau amorphe hétérogène est observé. Une dégradation plus lente a été observée dans le cas des copolymères ayant un bloc PCL.

En vue de réaliser des élastomères thermoplastiques issus principalement de ressources naturelles, Lin<sup>246</sup> a décrit la synthèse et la caractérisation de copolymères multi-blocs obtenus dans un premier temps, par copolymérisation séquentielle d' $\epsilon$ -DL et de *L*-lactide en présence de catalyseurs métalliques (Sn(Oct)<sub>2</sub>, La(OAr)<sub>3</sub> et La(BH<sub>4</sub>)<sub>3</sub>(THF)<sub>3</sub>), suivi d'une extension des chaînes en utilisant un diisocyanate. De cette façon, un matériau présentant 2 T<sub>g</sub> a été obtenu, suggérant une séparation de phases en domaines mou et dur.

Les travaux présentés par Schneiderman<sup>249</sup> concernant la synthèse de copolymères triblocs de type PLA-*b*-(PCL-*co*-P $\epsilon$ DL)-*b*-PLA, en vue de réaliser également des élastomères, ont souligné le fait que lors de la copolymérisation de l' $\epsilon$ -CL et d' $\epsilon$ -DL en présence de Sn(Oct)<sub>2</sub>, des copolymères gradients sont obtenus. En effet, la détermination des ratios de réactivité de ce couple de monomère ( $r_{CL} = 5,9$  et  $r_{DL} = 0,03$ ) illustre bien le fait que l' $\epsilon$ -CL est principalement consommée en début de polymérisation. La différence de réactivité entre ces 2 monomères peut s'expliquer par le fait que la chaîne alkyle se trouve en position 6 sur la lactone. Ce substituant peut donc affecter l'approche du catalyseur et de l'amorceur/la chaîne en croissance vers ce monomère, ce qui rendrait donc l' $\epsilon$ -DL plus difficile à ouvrir. De plus, une fois que l' $\epsilon$ -DL a réagi, une chaîne propageante ayant un alcool terminal secondaire, moins réactif qu'un alcool primaire, est formée. La propagation se fait donc moins rapidement que dans le cas de la poly( $\epsilon$ -caprolactone).

Afin d'étudier l'impact de différents paramètres (flexibilité de la chaîne principale, densité de greffage, longueur de la chaîne principale, compositions et longueurs des chaînes pendantes) sur les propriétés de thermoplastiques, la synthèse de copolymères à blocs greffés possédant des blocs de nature différente, incluant la P $\epsilon$ DL, a été décrite récemment<sup>284</sup>. L' $\epsilon$ -DL a été choisie afin de donner de la flexibilité aux chaînes pendantes grâce aux propriétés de ce polymère (faible T<sub>g</sub> et amorphe).

La présence d'une chaîne aliphatique sur cette  $\epsilon$ -lactone semble intéressante pour perturber la cristallisation de la PCL mais peut également affecter la cinétique de polymérisation de ce monomère. Une interrogation persiste sur le type de copolymère qu'il est possible d'obtenir en présence d'acide sulfonique : copolymère aléatoire, comme dans le cas de Duchateau<sup>245</sup>, ou de copolymère gradient, observé lors de l'utilisation de Sn(Oct)<sub>2</sub> ?

### III.B.1.a.2. Etude de la polymérisation de l' $\epsilon$ -DL en présence d'acides sulfoniques

Dans un premier temps, l'homopolymérisation de l' $\epsilon$ -décalactone a été évaluée en présence de deux acides sulfoniques : l'HOTf ou l'AMS. L'ensemble des tests d'homopolymérisation ont été effectués en solution, visant un degré de polymérisation de 40. Les données analytiques d'une partie représentative de ces tests sont consignées dans le tableau ci-dessous.

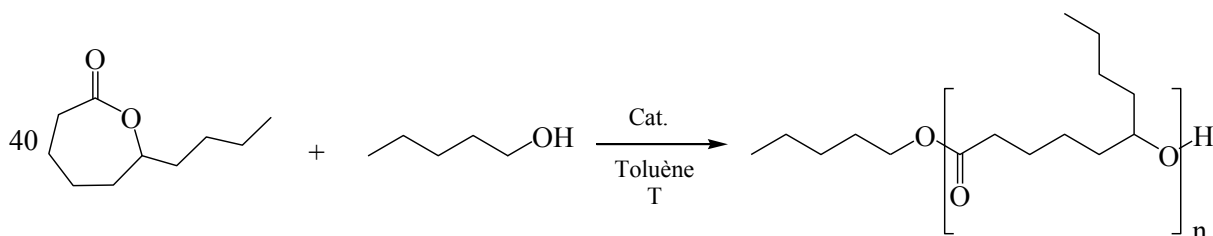


Tableau III-2 : Homopolymérisation de l' $\epsilon$ -DL, visant un DP 40, en présence d'acides sulfoniques

Entrée	Catalyseur	Conditions	T (°C)	$t_{\text{polymérisation}}$ (h)	Conversion (RMN <sup>1</sup> H)	DP <sub>RMN</sub>	M <sub>nCES</sub> <sup>*</sup> (g/mol)	D <sup>*</sup>
1	HOTf <sup>a</sup>	Diluée	30	21	0,91	17	1 000	1,70
2	AMS <sup>a</sup>	Diluée*	30	74	0,91	28	5 000	1,20
3	AMS <sup>a</sup>	Diluée	30	74	0,90	30	6 800	1,12
4	AMS <sup>a</sup>	En masse	30	71	0,76	22	3 100	1,27
5	AMS <sup>a</sup>	Diluée	50	30	0,92	34	3 400	1,34
6	AMS <sup>a</sup>	Diluée	80	28	0,78	29	2 800	1,43
7	AMS <sup>b</sup>	Diluée	30	28	0,93	28	3 100	1,40

Conditions typiques de polymérisation : M/I/cat. : 40/1/1, [ $\epsilon$ -DL]<sub>0</sub> = 4 mol/L

\* [ $\epsilon$ -DL]<sub>0</sub> = 1 mol/L ; <sup>a</sup> 1 équivalent molaire par rapport à l'amorceur ; <sup>b</sup> 3 équivalents molaires par rapport à l'amorceur ;

<sup>\*</sup> Déterminées par CES, standards PS

En présence d'acide triflique, la polymérisation de l' $\epsilon$ -DL s'effectue nettement plus rapidement qu'avec l'AMS dans des conditions similaires (entrées 1 et 3 du tableau ci-dessus). En effet, une conversion de 91% est observée au bout de 21 heures, alors que pour l'AMS, 74 heures sont requises pour obtenir une conversion similaire.

Cependant, la polymérisation en présence d'HOTf se montre bien moins contrôlée qu'avec l'AMS. Des chaînes de tailles plus courtes sont obtenues (1 000 g/mol contre 6 800 g/mol) présentant une dispersité des masses molaires nettement plus élevée (1,70 contre 1,12). Lors de l'analyse RMN du proton, des homopolymères obtenus en utilisant l'HOTf comme catalyseur, la présence d'un multiplet à un déplacement chimique de 5,36 ppm, zone caractéristique des doubles liaisons  $\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2$ , est observable. Ces signaux nous indiquent la présence de réaction secondaire de crotonisation au cours de la ROP. Cette réaction de déshydratation est bien connue pour des lactones  $\alpha$  substituées<sup>285,286</sup>, telle que la  $\beta$ -BL par exemple<sup>193</sup>, en fonction du système catalytique utilisé.

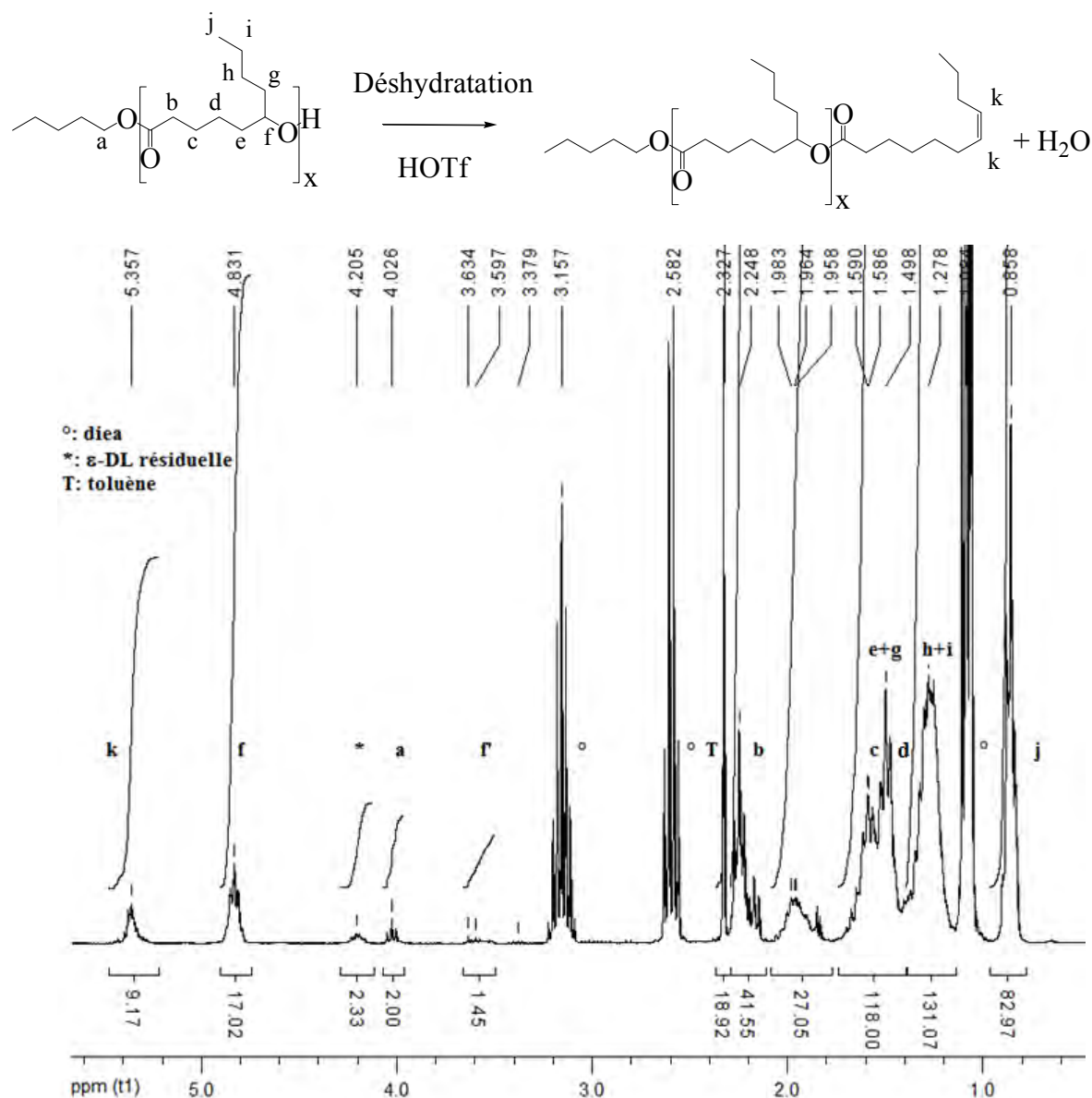


Fig. III-10 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) d'une homopolymérisation d'ε-DL en présence d'HOTf

La crotonisation entraîne une terminaison des chaînes en croissance et la libération d'un nouvel amorceur, l'eau, dans le milieu réactionnel. Ainsi, des chaînes de polymères plus courtes, de DP inférieur au rapport  $[M]/[I]$  initial, ayant une distribution en masses molaires plus large, sont obtenues. Contrairement à l'HOTf, l'utilisation d'un catalyseur moins acide, tel



que l'AMS, permet d'éviter ces réactions non désirées de crotonisation (absence de signaux en RMN <sup>1</sup>H à 5,36 ppm) pour des conditions expérimentales similaires à celles utilisées avec l'HOTf. Cependant, une durée de polymérisation nettement supérieure (74 heures contre 21 heures avec l'HOTf) est requise pour atteindre des conversions similaires.

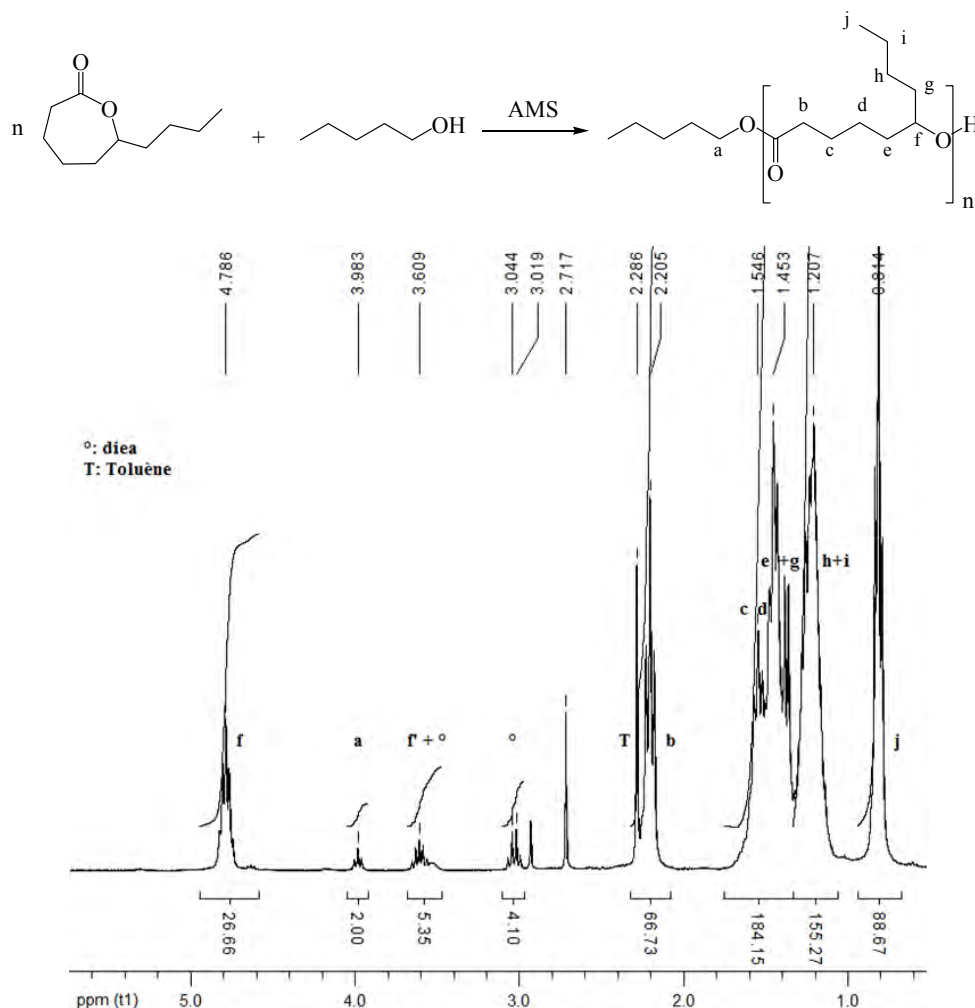


Fig. III-11 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) d'une homopolymérisation contrôlée d'ε-DL en présence d'AMS

Désirant augmenter la cinétique de polymérisation de l'ε-DL en présence d'AMS différents paramètres ont été modifiés, tels que la concentration en monomère (condition de polymérisation diluée ou en masse, entrées 2, 3 et 4), la température de réaction en passant de 30°C à 50°C et 80°C (entrées 5 et 6) ainsi que la quantité de catalyseur introduite (entrée 7).

Lors de la polymérisation en masse (entrée 4), un effet inverse à celui escompté est observé. En effet, des conversions inférieures sont obtenues pour des temps de réactions similaires. Il est possible que l'augmentation de la viscosité du milieu réactionnel au cours de la polymérisation entraîne un ralentissement de la vitesse de polymérisation en fin de réaction. Le multiplet représentatif de la réaction de déshydratation est également observable par analyse RMN <sup>1</sup>H. D'après les analyses de CES, des homopolymères de plus faibles masses sont également obtenus. Il semblerait donc que la polymérisation en masse de ce monomère limite le contrôle de la polymérisation dans les conditions testées.

L'augmentation de la température de polymérisation ainsi que de la quantité de catalyseur introduite permet de réduire significativement les temps de réaction, passant de 74 à 28 heures, mais favorisent également les réactions de déshydratation d'après les analyses RMN <sup>1</sup>H et la CES.

Il est donc essentiel de conserver des conditions expérimentales douces (30°C ainsi qu'un rapport [AMS]/[ROH] = 1) afin de garder un bon contrôle de polymérisation. Malgré la faible réactivité de l' $\epsilon$ -DL, nous avons décidé d'étudier sa copolymérisation avec l' $\epsilon$ -CL étant donné que la réactivité en copolymérisation peut s'avérer être différente.

### III.B.1.a.3. Etude de la copolymérisation de l' $\epsilon$ -DL avec l' $\epsilon$ -CL en présence d'AMS

Afin d'évaluer la réactivité du couple de co-monomère  $\epsilon$ -DL/ $\epsilon$ -CL, la synthèse de copolymère, visant un DP global de 40 (20 équivalents molaires de chacun des monomères), a été effectuée dans des conditions permettant de conserver un bon contrôle de la copolymérisation ( $[M]_0 = 1 \text{ mol/L}$  ; 30°C;  $[AMS]/[ROH] = 1$ ).

Les deux lactones étant de structure assez proche, un nombre important de signaux ont des déplacements chimiques du même ordre de grandeur, se traduisant par un spectre complexe. Cependant, en se concentrant sur les déplacements chimiques compris entre 3,50 et 5,00 ppm, il est possible de différencier chacun des 2 polymères du mélange de co-monomère, permettant ainsi de déterminer la conversion de chaque monomère (Fig. III-12).

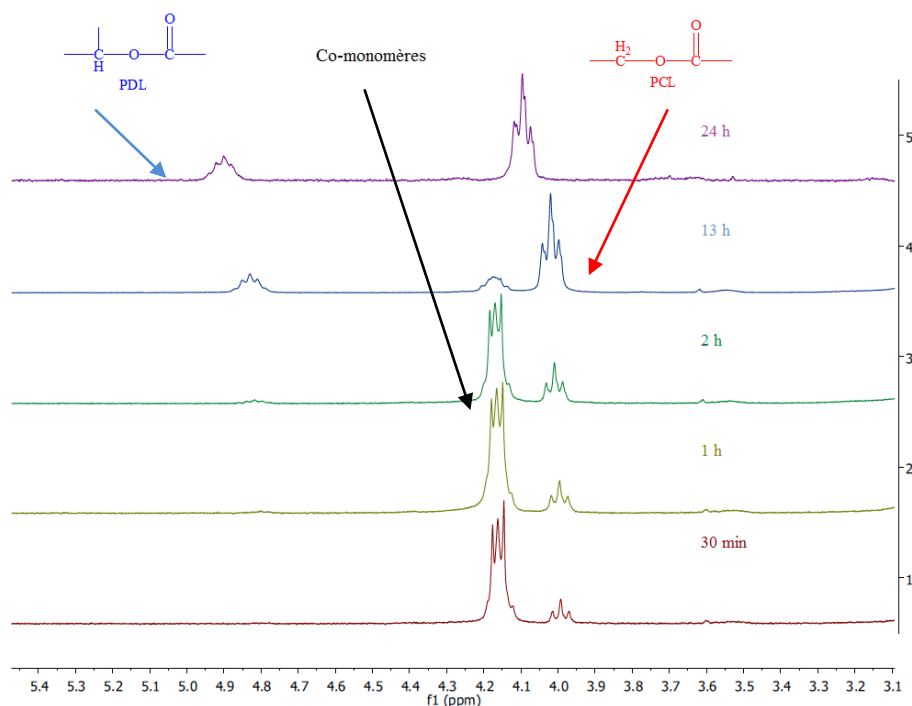


Fig. III-12 : Spectres RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), dans la région des  $-\underline{\text{CH}}\text{CO}_2-$ / $-\underline{\text{CH}_2}\text{CO}_2-$ , obtenus en effectuant une copolymérisation  $\epsilon$ -DL/ $\epsilon$ -CL (20/20,  $[M]_0 = 1\text{M}$ ) à 30°C en présence d'un équivalent d'AMS

**Tableau III-3** : Suivi de la conversion de chacun des co-monomères, introduit en proportion équimolaire, pour un DP global visé de 40

Temps <sub>copolymérisation</sub>	Conversion <sub>ε-DL</sub>	Conversion <sub>ε-CL</sub>	Composition copolymère
30min	0,01	0,16	P(ε-DL) <sub>0,2</sub> -co-P(ε-CL) <sub>3,15</sub>
1h	0,04	0,21	P(ε-DL) <sub>0,75</sub> -co-P(ε-CL) <sub>4,15</sub>
2h	0,06	0,30	P(ε-DL) <sub>1,3</sub> -co-P(ε-CL) <sub>5,9</sub>
13h	0,51	0,99	P(ε-DL) <sub>10,2</sub> -co-P(ε-CL) <sub>20</sub>
24h	0,70	0,99	P(ε-DL) <sub>14,1</sub> -co-P(ε-CL) <sub>21</sub>

Lors des tests de copolymérisation avec l'ε-CL, le copolymère formé est majoritairement constitué de poly(ε-caprolactone) pour de faibles temps de réaction. En effet, la présence d'un multiplet à 4,00 ppm correspondant aux signaux des CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCOCH<sub>2</sub> de la poly(ε-caprolactone) ainsi que celle d'un multiplet vers 3,60 ppm caractéristique des extrémités CH<sub>2</sub>OH terminaux de ce polymère sont principalement observés. Ainsi, l'ε-CL a été totalement consommée en 13 heures alors qu'à peine la moitié d'ε-DL introduite a réagit. En fin de réaction, uniquement des unités ε-décalactone (pic caractéristique à 4,80 ppm) sont insérées dans la chaîne en croissance. En utilisant le couple de co-monomère ε-CL/ε-DL, des copolymères de type gradient sont obtenus.

Il est à noter que les copolymères gradients sont obtenus de manière contrôlée: absence de crotonisation, profil de CES monomodal ainsi qu'un faible dispersité des masses molaires. La composition du copolymère diffère des ratios de co-monomère introduits étant donné que, dans chacun des cas présentés, la copolymérisation a été stoppée au bout d'une journée. Pendant ce laps de temps, uniquement l'ε-CL a totalement réagit.

**Tableau III-4** : Caractérisations des copolymères gradients obtenus, pour un DP global de 40

[ε-DL] <sub>0</sub> /[ε-CL] <sub>0</sub> /[ROH]	Composition copolymère <sup>°</sup>	M <sub>n</sub> <sup>*</sup> (g/mol)	D <sup>*</sup>
20/20/1	P(ε-DL) <sub>14,1</sub> -co-P(ε-CL) <sub>21</sub>	5 100	1,13
10/30/1	P(ε-DL) <sub>4,4</sub> -co-P(ε-CL) <sub>30</sub>	5 100	1.13

<sup>°</sup> Déterminée par RMN 1H (300 MHz) ; <sup>\*</sup> Déterminées par CES, standards PS

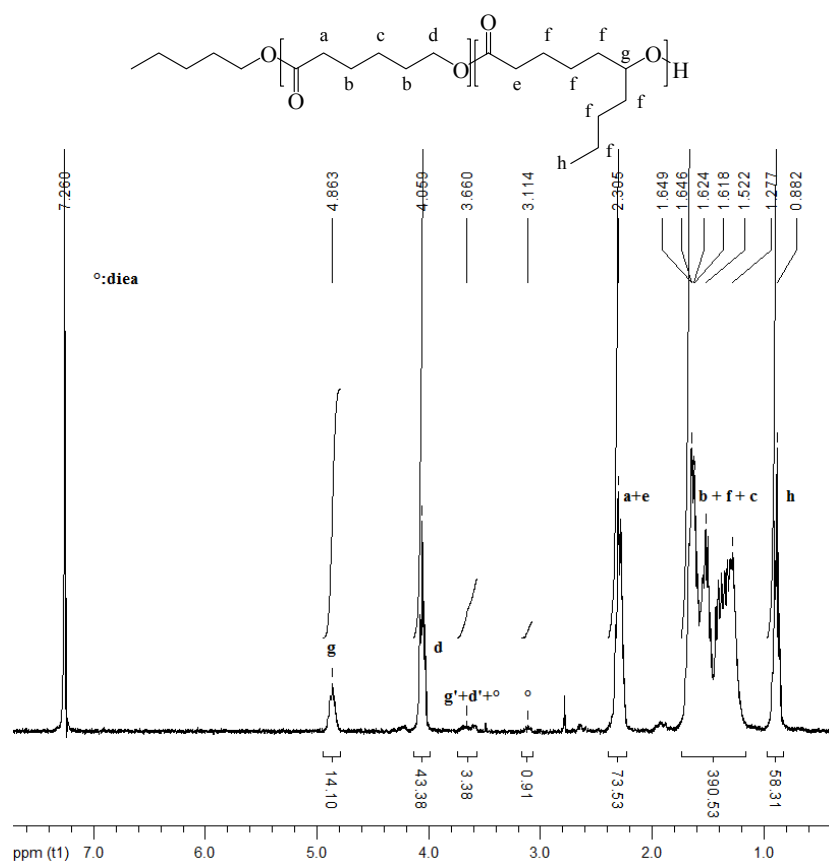


Fig. III-13 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du copolymère gradient  $P(\epsilon\text{-DL})_{14,1}\text{-co-}P(\epsilon\text{-CL})_{21}$

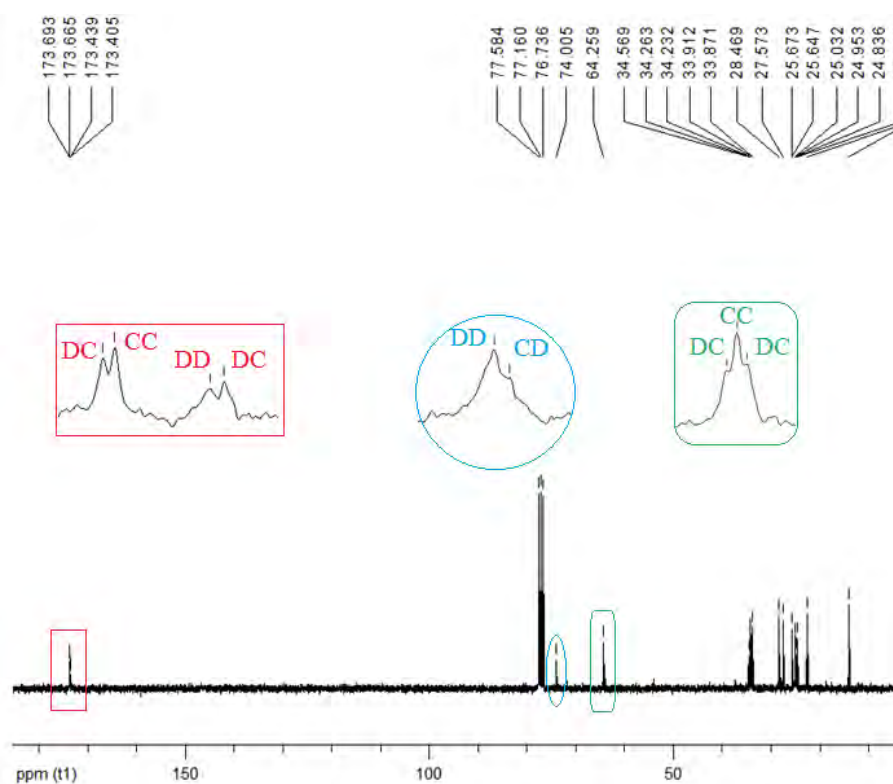


Fig. III-14 : Spectre RMN  $^{13}\text{C}$  (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du copolymère gradient  $P(\epsilon\text{-DL})_{14,1}\text{-co-}P(\epsilon\text{-CL})_{21}$

L'analyse RMN  $^{13}\text{C}$  du copolymère  $\text{P}(\epsilon\text{-DL})_{14,1}\text{-co-P}(\epsilon\text{-CL})_{21}$ , permet de confirmer qu'il y a plus d'enchaînements successifs de monomère de même nature (noté CC et DD pour l' $\epsilon\text{-CL}$  et l' $\epsilon\text{-DL}$  respectivement) que d'alternance (DC). L'observation de signaux relativement intenses associés à des enchaînements DC ou CD illustre bien le fait que des copolymères gradients et non à blocs sont obtenus. L'obtention de copolymères gradients ne semble pas adapté pour rompre efficacement la cristallinité de la PCL étant donné que de faibles enchaînements de motifs d' $\epsilon\text{-CL}$  (oligomères présentant 4, 8 ou 16 motifs d' $\epsilon\text{-CL}$ ) sont suffisants pour permettre la cristallisation d'oligomères de PCL<sup>287</sup>.

Souhaitant obtenir un copolymère aléatoire, notre choix s'est porté sur un second co-monomère naturel, à savoir la  $\delta$ -décalactone. Dans ce cas, nous avons décidé d'utiliser une lactone de type cycle à 6 pour tirer profit du fait que ce type de cycle présente une polymérisation cinétiquement favorable par rapport au cycle 7, compensant l'impact négatif du substituant en  $\alpha$  de l'alcoolate. Par contre, comme mentionné précédemment, des conversions plus faibles sont attendues pour ce co-monomère étant donné que l'équilibre thermodynamique de polymérisation  $\Leftrightarrow$  dépolymérisation est bien plus marqué pour les  $\delta$ -lactones.

### III.B.1.b. (Co)polymérisation de la $\delta$ -décalactone avec l' $\epsilon$ -CL

#### III.B.1.b.1. Etat de l'art

Hillmyer<sup>288</sup> fut le premier en 2012, à étudier l'homopolymérisation de la  $\delta$ -décalactone ( $\delta$ -DL) en présence d'un organocatalyseur, à savoir la 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]dec-5-ene (TBD, 1 équivalent molaire par bouts de chaînes,  $DP_{visé} = 50 \times 2$ ). Lors de cette étude, la présence d'un équilibre thermodynamique de polymérisation  $\rightleftharpoons$  dépolymérisation relativement marqué pour une  $\delta$ -lactone, a été mise en évidence (*cf* Fig. III-15). L'ensemble des données thermodynamiques gouvernant cet équilibre ont été déterminées :  $\Delta H_p = -17,1 \pm 0,6$  kJ/mol et  $\Delta S_p = -54 \pm 2$  J/(mol.K). Ainsi, lorsque la réaction est effectuée à  $T_{ambiante}$ , une conversion plafond de 88% est atteinte au bout d'environ vingt heures.

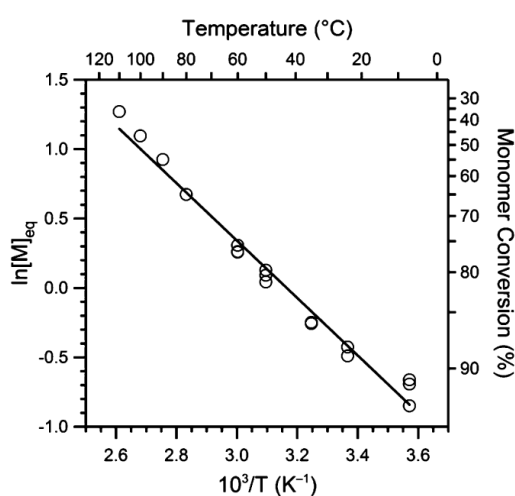


Fig. III-15 : Etude thermodynamique de la ROP pour la  $\delta$ -DL

A partir de ces données thermodynamiques, il est possible de déterminer la valeur de la concentration en  $\delta$ -décalactone à l'équilibre, et ainsi la conversion maximale, en fonction de la température à laquelle est effectuée la polymérisation.

Tableau III-5 : Variation de la  $[\delta\text{-DL}]_{eq}$  et de la conversion maximale en fonction de la température

T (°C)	$[\delta\text{-DL}]_{eq}$ (mol/L)	Conversion <sub>max.</sub>
30	0,74	0,87
50	1,14	0,79
70	1,65	0,71

Par la suite, il a choisi d'utiliser ce polymère amorphe présentant une faible  $T_g$  ( $\sim -51^\circ\text{C}$ ) afin de réaliser des élastomères thermoplastiques biossourcés<sup>289</sup>. La synthèse d'homopolymères suivi de l'élimination de la  $\delta$ -DL n'ayant pas réagi (lavage avec une solution de KOH), du fait de l'équilibre thermodynamique, a été décrit. L'utilisation de diisocyanates permet ensuite d'obtenir un matériau présentant de meilleures propriétés mécaniques.

Pendant mes travaux de thèse, Hadjichristidis<sup>290</sup> a montré que le diphenyl phosphate (DPP) est également efficace pour la polymérisation contrôlée de la  $\delta$ -DL. Une conversion de 78% de  $\delta$ -DL ( $[\delta\text{-DL}]_0 = 3,5 \text{ mol/L}$ ,  $\text{DP}_{\text{visé}} = 40$ ) a été observée, au bout de 72 heures, lors de la polymérisation à température ambiante en présence d'un équivalent molaire de catalyseur. La synthèse de copolymères à blocs de type polyether-bloc-polyester a été effectuée, de manière séquentielle, en optant pour un changement de catalyseur (base  $\Rightarrow$  acide).

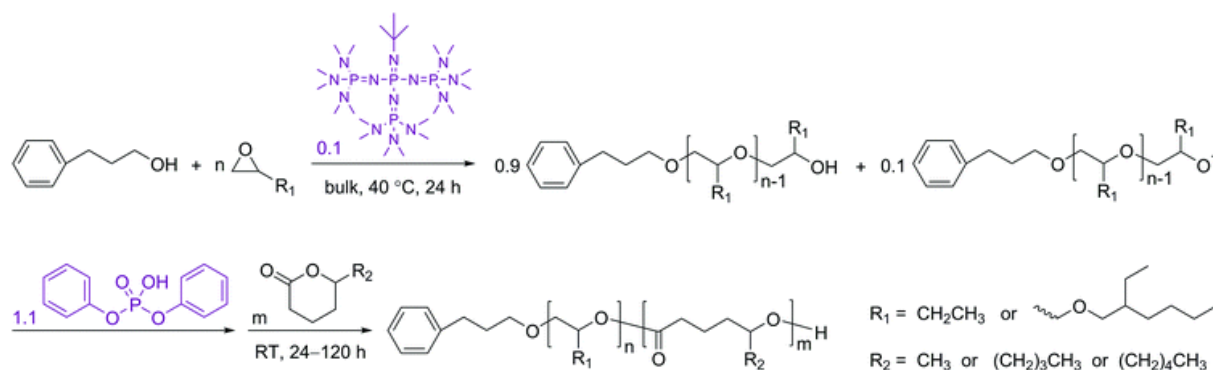


Fig. III-16 : Synthèse séquentielle de polyether-*b*-polyester<sup>290</sup>

L'homopolymérisation de la  $\delta$ -DL en présence d'organocatalyseur a été très peu étudiée. D'après les travaux présentés, il semblerait que la TBD soit plus efficace que le DPP pour la ROP de ce monomère. Des catalyseurs plus acides que le DPP, à savoir l'AMS ou l'HOTf pourraient donc être de bons candidats pour la polymérisation de cette lactone.

### III.B.1.b.2. Etude de l'homopolymérisation de la $\delta$ -DL en présence d'acide sulfonique

Des tests d'homopolymérisation de la  $\delta$ -décalactone en présence d'acides sulfoniques ont été effectués:

Tableau III-6 : Polymérisation de la  $\delta$ -DL, catalysée par des acides sulfoniques, à T<sub>ambiante</sub>

Entrée	Catalyseur	$[\delta\text{-DL}]_0$	Durée <sub>polymérisation</sub>	Conversion <sub>RMN</sub>	DP <sub>RMN</sub>	M <sub>n</sub> <sup>*</sup> (g/mol)	D <sup>*</sup>
1	AMS	1 mol/L	48h	0,12	5	1 500	1,16
2	AMS	4 mol/L	23h	0,74	17	3 200	1,31
3	AMS	masse	18h <sup>#</sup>	0,81	26	6 100	1,13
4	HOTf	masse	22h <sup>#</sup>	0,81	26	5 000	1,22

Conditions typiques de polymérisation : M/I/cat. : 40/1/1 ; \* Déterminées par CES, standards PS ; <sup>#</sup> Non optimisée

Lorsque la polymérisation de la  $\delta$ -DL est effectuée en solution (entrées 1 et 2), des homopolymères de faibles masses sont obtenus. En effet, suite à l'équilibre thermodynamique polymérisation  $\Leftrightarrow$  dépolymérisation assez prononcé pour cette lactone, plus le système sera dilué, plus la polymérisation sera plafonnée à un DP faible. D'après les données thermodynamiques présentées par Hillmyer<sup>288</sup>, si l'on fixe la température de réaction à 30°C alors la concentration à laquelle on atteint l'équilibre  $[\delta\text{-DL}]_{\text{eq}}$  est de 0,74 mol/L. Il est donc nécessaire de travailler en masse afin d'obtenir des taux de conversions élevés.

Effectivement, lorsque la polymérisation est réalisée sans utiliser de solvant (entrée 3), un taux de conversion plus important est atteint. Dans ces conditions, des poly( $\delta$ -décalactone)s ayant des masses molaires plus élevées (6 100 g/mol) sont obtenus de manière contrôlée, d'après les données de CES et de RMN  $^1\text{H}$  :

- CES : profil monodisperse et  $D$  faible
- RMN  $^1\text{H}$  (cf. Fig. III-17) :
  - bonne corrélation des intégrations des  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$  d'amorçage (signal a à 4,00 ppm) avec ceux caractéristiques du proton  $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{OH}$  de bouts de chaînes (multiplet d' à 3,55 ppm)
  - absence de réaction de déshydratation (pas de signal observable à 5,36 ppm).

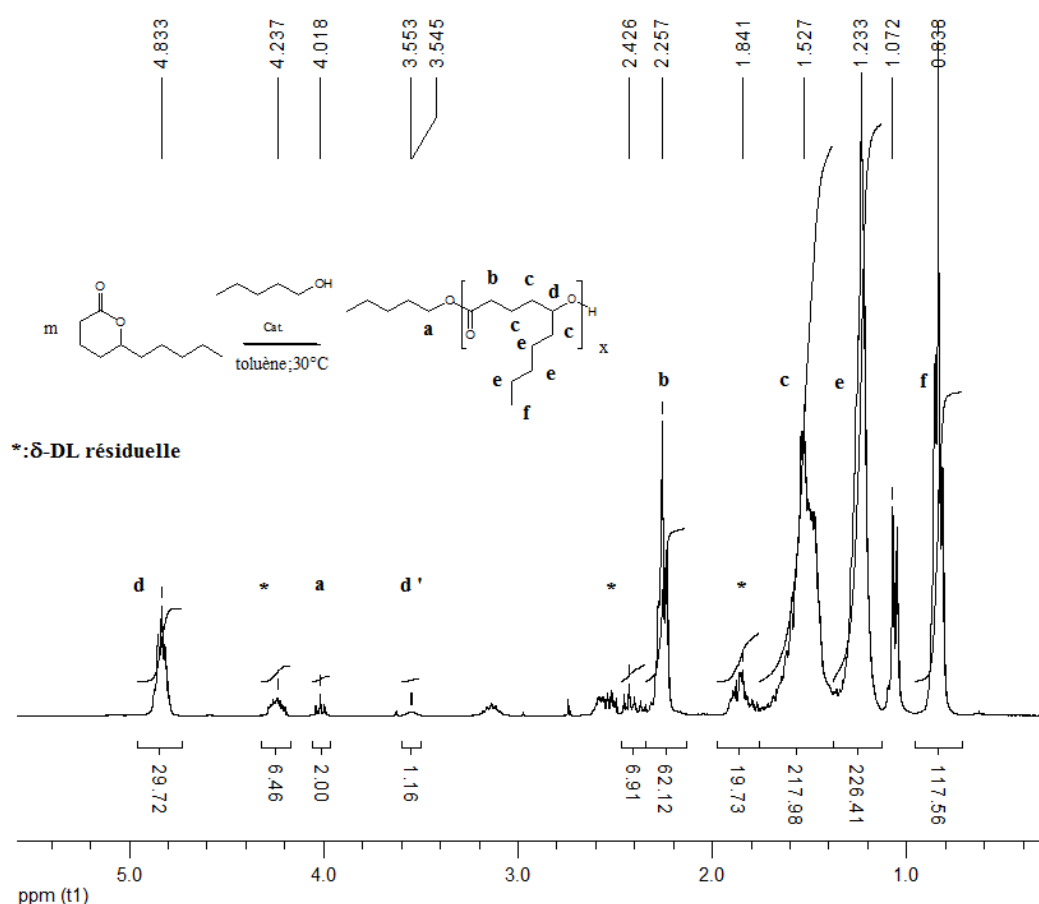


Fig. III-17 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la poly( $\delta$ -décalactone) obtenue en utilisant l'AMS comme catalyseur

Comme dans le cas de l' $\varepsilon$ -DL, si la polymérisation de la  $\delta$ -DL est effectuée avec l'HOTf des réactions de crotonisation sont observables par RMN  $^1\text{H}$  (présence de signaux à 5,36 ppm caractéristiques de doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$ , ainsi qu'une intégration plus faible pour le signal à 3,55 ppm, correspondant au proton  $\text{CH}(\text{C}_5\text{H}_{11})\text{OH}$  (0,8 au lieu de 1)). Cette réaction parasite entraîne la formation de chaînes plus courtes (5 000 g/mol contre 6 100 g/mol sans déshydratation) ayant une dispersité de masse molaire plus élevé (1,22).



D'après ces observations, il semblerait que la  $\delta$ -DL ait :

- une cinétique d'homopolymérisation intermédiaire (18h sont requises pour atteindre l'équilibre thermodynamique): inférieure à celle de l' $\epsilon$ -CL (1h30 de réaction pour un DP 40) mais supérieure à la  $\epsilon$ -DL (74h)
- un meilleur contrôle de la polymérisation lorsque celle-ci est effectuée en présence d'acide méthanesulfonique (absence de réaction parasite de déshydratation) par rapport à l'acide triflique
- besoin d'être polymérisée en masse afin d'obtenir des conversions les plus importantes possibles.

Un dernier aspect à mentionner est la possibilité d'atteindre une conversion supérieure à 80%, au détriment de la cinétique de polymérisation. En effet, en baissant la température, la valeur de  $[\delta\text{-DL}]_{\text{eq}}$  est plus faible et il serait donc possible de former des chaînes plus longues. Au vue de la cinétique de la  $\delta$ -DL à 30°C, cette piste n'a pas été explorée.

### III.B.1.b.3. Etude de la copolymérisation de la $\delta$ -DL avec l' $\epsilon$ -CL en présence d'AMS

L'acide méthanesulfonique a été choisi comme catalyseur pour la suite de l'étude étant donné que celui-ci permet d'avoir un meilleur contrôle de la (co)polymérisation. Dans un premier temps, un suivi de la conversion de chacun des co-monomères a été effectué pour un copolymère ayant un degré de polymérisation visé de 40.

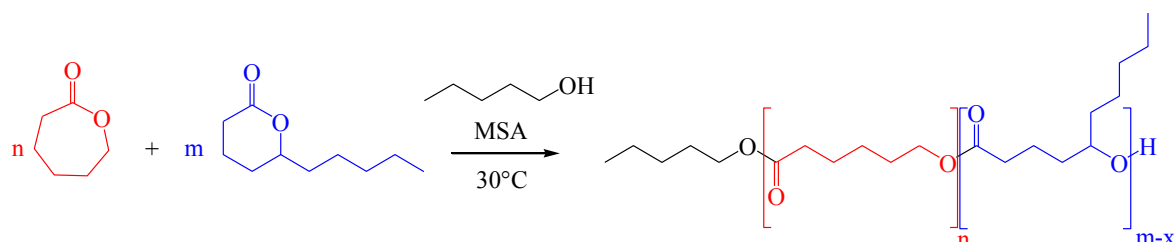


Tableau III-7 : Suivi de la copolymérisation en masse de la  $\delta$ -DL et de l' $\epsilon$ -CL à 30°C

Temps <sub>copolymérisation</sub>	Conversion <sub><math>\delta</math>-DL</sub> *	Conversion <sub><math>\epsilon</math>-CL</sub> *	Rapport P( $\delta$ DL)/PCL (eq.)	M <sub>n</sub> <sup>°</sup> (g/mol)	$\bar{D}^\circ$
30min	0,09	0,17	0,56	1 200	1,20
2h	0,35	0,52	0,68	3 000	1,12
4h30	0,67	0,93	0,71	-	-
7h	0,73	0,99	0,72	5 300	1,16

Conditions typiques de polymérisation, en masse à 30°C :  $\delta$ -DL/ $\epsilon$ -CL/I/cat. : 20/20/1/1 ;

\* Déterminées par RMN <sup>1</sup>H ; ° Déterminées par CES, standards PS

La copolymérisation de la  $\delta$ -DL avec l' $\varepsilon$ -CL semble être aléatoire. En effet, la composition du copolymère formé (rapport P( $\delta$ DL)/PCL) est à peu près constante tout au long de la réaction. Cependant, la composition du copolymère obtenu diffère des proportions  $\varepsilon$ -CL/ $\delta$ -DL introduites, suite à l'équilibre thermodynamique. Le fait d'effectuer une copolymérisation ne semble pas affecter ce dernier.

La  $\delta$ -décalactone résiduelle doit être éliminée une fois l'équilibre thermodynamique atteint. La méthode de purification traditionnellement utilisée, solubilisation dans du dichlorométhane puis précipitation dans du méthanol froid, n'est pas efficace dans ce cas. En revanche, lorsque le copolymère brut est solubilisé dans de l'acétone et traité par une extraction liquide-liquide avec une solution aqueuse de KOH à 2 mol/L, la  $\delta$ -DL résiduelle est efficacement éliminée. La  $\delta$ -DL est soluble en milieu basique alors que le (co)polymère ne l'est pas<sup>289</sup>.

Les tests préliminaires de copolymérisation ayant montré la formation de copolymères aléatoires, nous avons poursuivi notre étude et visé des copolymères ayant des masses molaires plus élevées. Dans un premier temps, une copolymérisation ( $\delta$ -DL/ $\varepsilon$ -CL/ROH/AMS 20/60/1/1) en masse, par agitation à l'aide d'un barreau aimanté, à 30°C a été effectuée. Au bout de 6 heures de réaction, le milieu réactionnel devient trop visqueux et la polymérisation s'arrête. Des copolymères de masses molaires assez faibles, par rapport au DP visé sont ainsi obtenus:  $M_n = 6\,800$  g/mol et  $\bar{D} = 1,11$ . En vue de réduire la viscosité du milieu réactionnel, différents paramètres expérimentaux ont été modifiés :

Tableau III-8 : Optimisation des conditions expérimentales pour la copolymérisation de  $\delta$ -DL et d' $\varepsilon$ -CL

T(°C)	Toluène (%vol)	$M_n^\circ$ (g/mol)	$\bar{D}^\circ$	Observations
30	-	6 800	1,11	Système figé
50	-	9 000	1,43	Système figé
70	-	7 500	1,75	Système figé + crotonisation*
30	10	10 800	1,28	Système figé
30	18	10 100	1,26	Système figé
30	25	12 900	1,20	Viscosité OK

Conditions typiques de polymérisation :  $\delta$ -DL/ $\varepsilon$ -CL/I/cat. : 20/60/1/1 ;

\* Observée par RMN  $^1\text{H}$  ;  $^\circ$  Déterminées par CES, standards PS

L'augmentation de la température, n'est pas efficace pour diminuer la viscosité de milieu de façon significative. En effet, en passant de 30°C à 50°C voire 70°C, le milieu réactionnel se fige dans chacun des cas au bout de 4 heures et les copolymères ainsi obtenus ont des masses molaires plus importantes au détriment du contrôle de la copolymérisation ( $\bar{D}$  élevé et crotonisation observable). De plus, l'augmentation de la température entraîne également une augmentation de la  $[\delta\text{-DL}]_{\text{eq}}$ , les copolymères ainsi synthétisés seront d'autant plus appauvris en  $\delta$ -DL que la température sera élevée.

L'ajout d'un minimum de solvant a également été effectué afin de réduire la viscosité du milieu réactionnel lorsque la copolymérisation se fait à 30°C. L'ajout de 25%<sub>vol</sub> de toluène permet d'avoir une viscosité raisonnable tout en conservant un bon contrôle de la copolymérisation et en affectant un minimum la conversion maximale de la  $\delta$ -DL.

Des copolymères de compositions différentes ont ainsi été synthétisés, à 30°C en présence de 25%<sub>vol</sub> de toluène, de façon à déterminer le taux de co-monomère ( $\delta$ -DL) requis pour rompre la cristallinité de la poly( $\epsilon$ -caprolactone).

**Tableau III-9** : Synthèses de copolymères de PCL-co-P( $\delta$ -DL) de compositions différentes à 30°C

$\epsilon$ -CL <sub>0</sub> / $\delta$ -DL <sub>0</sub>	Degré polymérisation PCL/P $\delta$ DL	Durée <sub>copo</sub>	Conversion $\delta$ -DL (RMN <sup>1</sup> H)	M <sub>n</sub> <sup>*</sup> (g/mol)	$\bar{D}$ <sup>*</sup>
0/120	0/95	71h	0,79	9 400	1,16
60/60	60/44	42h30	0,73	12 500	1,17
80/40	80/26	22h	0,65	7 200	1,16
90/30	90/15	22h	0,51	12 500	1,21
96/24	96/13	23h	0,54	15 700	1,20
120/0 <sup>a</sup>	120/0	7h	-	19 900	1,15

Conditions typiques utilisées pour la (co)polymérisation : M/I/AMS : 120/1/1, 30°C, M + 25%<sub>vol</sub> toluène

<sup>a</sup> Homopolymérisation en condition diluée [ $\epsilon$ -CL]<sub>0</sub> = 2M ; \* Déterminées par CES, standards PS

Plus la quantité de  $\delta$ -DL introduite pour la copolymérisation est faible, plus la conversion de celle-ci est réduite. En effet, la concentration à l'équilibre est atteinte plus rapidement se traduisant ainsi par des conversions plus faibles.

Des analyses DSC ont été effectuées afin d'évaluer l'impact du taux de  $\delta$ -DL introduit dans le copolymère sur la cristallinité et de déterminer les propriétés thermiques des copolymères formés.

**Tableau III-10** : Caractérisations thermiques des PCL-co-P( $\delta$ -DL) par analyse DSC

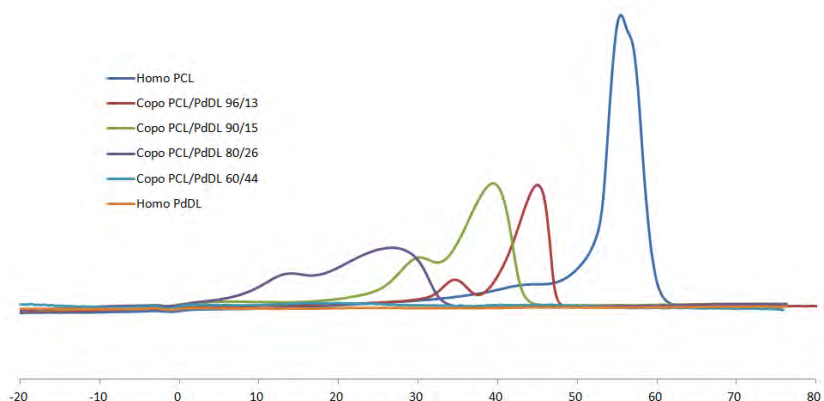
Degré polymérisation PCL/P $\delta$ DL	% <sub>défaut</sub>	Nature (co)polymère <sup>#</sup> (%cristallinité) %	T <sub>g</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>f</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>c</sub> <sup>#</sup> (°C)
120/0	0	semi-cristallin (52)	n.o.	55,5	34,8
96/13	12	semi-cristallin (42)	-63,5	32,1/46	6,7
90/15	14	semi-cristallin (30)	-61,8	30,2/39,4	3,6
80/26	25	semi-cristallin (19)	-69,3	14,3/26,9	-10,7
60/44	42	amorphe	-61,1	-	-
0/95	100	amorphe	-53,1	-	-

<sup>#</sup>: Déterminées par DSC ; %cristallinité calculé par : Aire pic de fusion (J/G)/ $\Delta H_{PCL}^0$  (139,5 J/g)

Dans un premier temps, on peut observer que l'ajout d'un co-monomère permet d'ajuster les propriétés thermiques (T<sub>g</sub>, T<sub>f</sub> et T<sub>c</sub>) du copolymère obtenu. De manière générale, on remarque que plus la quantité de  $\delta$ -DL incorporée dans le copolymère est importante plus la température de cristallisation et de fusion diminuent jusqu'à l'inhibition totale de la cristallisation de la PCL lorsque le copolymère est constitué de 42% de co-monomère.

Concernant la température de transition vitreuse des copolymères, celle-ci diffère peu en fonction de la composition du copolymère étant donné que la  $T_g$  de chacun des 2 homopolymères (PCL et P( $\delta$ -DL)) est assez proche, à savoir  $-70^\circ\text{C}$  et  $-53^\circ\text{C}$ , respectivement.

Il est également à noter que lors du second cycle de chauffe, on observe dans le cas des copolymères semi-cristallins la présence de 2 pics de fusion (Fig. III-18) alors qu'un seul pic de cristallisation est observé lors du refroidissement. Une étude plus approfondie de ce phénomène sera présentée plus loin (*cf* III.B.2.a.) étant donné qu'une signature thermique similaire était observée.



**Fig. III-18** : Aspect du 2<sup>nd</sup> cycle de chauffe pour les (co)polymères de PCL(-co-)P $\delta$ DL

En conclusion de cette partie, une étude de copolymérisation de co-monomères naturels avec l' $\epsilon$ -CL en vue de rompre la cristallinité de la PCL a été réalisée. Des copolymères de type gradient ont été obtenus en choisissant l' $\epsilon$ -DL comme co-monomère, du fait de sa faible réactivité. La copolymérisation de la  $\delta$ -DL avec l' $\epsilon$ -CL a eu plus de succès et a permis l'obtention de copolymère aléatoire. En optant pour cette lactone, un mélange équimolaire de co-monomère est nécessaire afin d'obtenir un copolymère totalement amorphe, contenant 42% de P( $\delta$ -DL).

Au vue de l'ensemble de ces observations et souhaitant réduire le taux de co-monomère requis pour totalement inhiber la cristallinité du copolymère formé, il semble pertinent de se tourner vers la synthèse de lactones substituées. Désirant avoir une réactivité assez proche de celle de l' $\epsilon$ -CL, il paraît judicieux d'éloigner le plus possible les substituants de la fonction lactone. De plus, afin de conserver des  $[M]_{eq}$  très faibles, permettant ainsi d'obtenir une conversion totale, la synthèse d' $\epsilon$ -lactones substituées a suscité notre intérêt.

### III.B.2. Synthèse de lactones permettant d'étudier l'impact du substituant sur la réactivité et la capacité à empêcher la cristallisation du copolymère

En vue d'étudier l'impact du substituant sur la réactivité de la lactone et sur la perturbation de la cristallisation du copolyester associé, des co-monomères ont été synthétisés par oxydation de Baeyer-Villiger<sup>291,292</sup> à partir de cyclohexanones substituées.

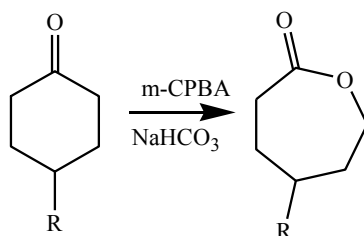


Fig. III-19 : Synthèse d' $\epsilon$ -lactones substituées par oxydation de Baeyer-Villiger

De manière à ne pas former d'alcool secondaire après l'ouverture de la lactone, nous avons choisi dans un premier temps d'utiliser des cyclohexanones ayant leur substituant en position 4. Une réactivité plus proche de celle de l' $\epsilon$ -CL peut ainsi être attendue. De plus, le fait de choisir des cyclohexanones substituées en position 4 permet d'obtenir uniquement le couple d'énantiomères désiré 4S-subst.- $\epsilon$ -CL et 4R-subst.- $\epsilon$ -CL sans présenter de problème de régio-sélectivité. En s'inspirant de la littérature<sup>256</sup>, diverses lactones substituées en position 4 ont été synthétisées. Une purification par chromatographie ainsi qu'un séchage des  $\epsilon$ -lactones substituées sont effectués avant leur utilisation pour la ROP.

### III.B.2.a. Etude de la copolymérisation de la 4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -CL avec l' $\epsilon$ -CL en présence d'AMS

Il est à noter qu'un seul article fait référence à la synthèse de 4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -CL<sup>293</sup>. Dans celui-ci, les auteurs s'intéressaient à l'énantiosélectivité de la réaction d'oxydation de Baeyer-Villiger par catalyse enzymatique. Il semblerait qu'il n'y ait pas de précédent pour la ROP organocatalysée de ce composé en utilisant des conditions douces.

Comme espéré, la synthèse de la poly(4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -caprolactone) se fait nettement plus rapidement que pour le cas des co-monomères précédemment testés. Dix heures et demi de réaction sont suffisantes pour obtenir une conversion de 90% lorsqu'un rapport  $[M]/[I]$  de 120 est initialement introduit. De plus, la présence d'une chaîne alkyle en position 4 sur la lactone ne semble pas avoir d'impact sur le contrôle de la polymérisation ( $D < 1,2$ ), mais influe légèrement sur la réactivité de la lactone (10 heures de réaction requises pour l'obtention de l'homopolymère contre 6 heures dans le cas de l' $\epsilon$ -caprolactone pour des conditions expérimentales similaires). A la vue de cette réactivité intéressante, des copolymères de compositions différentes ont été réalisés.

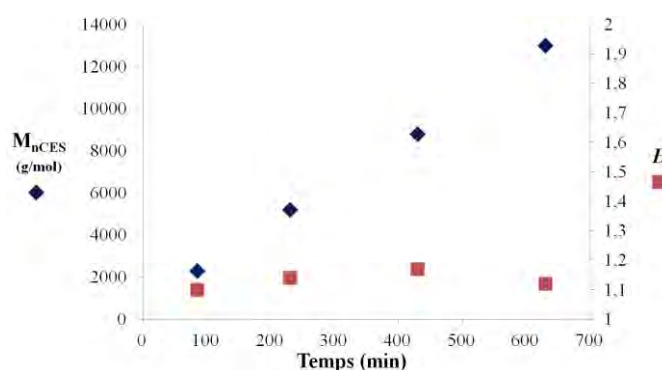
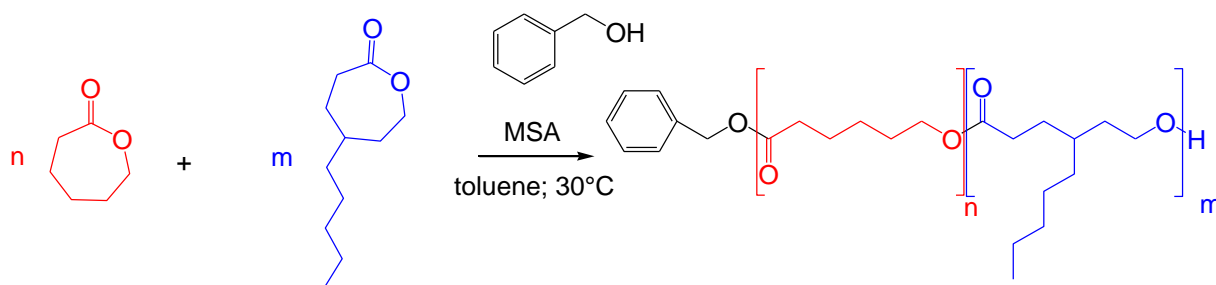


Fig. III-20 : Evolution de la masse molaire (losange bleu) et de la dispersité (carré rouge) de la poly(4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -caprolactone) en fonction du temps

L'ensemble des copolymérisations sont effectuées en solution ( $[M]_0 = 1$  mol/L), à 30°C en présence d'un équivalent d'acide méthane sulfonique par amorceur, visant un degré de polymérisation de 120.

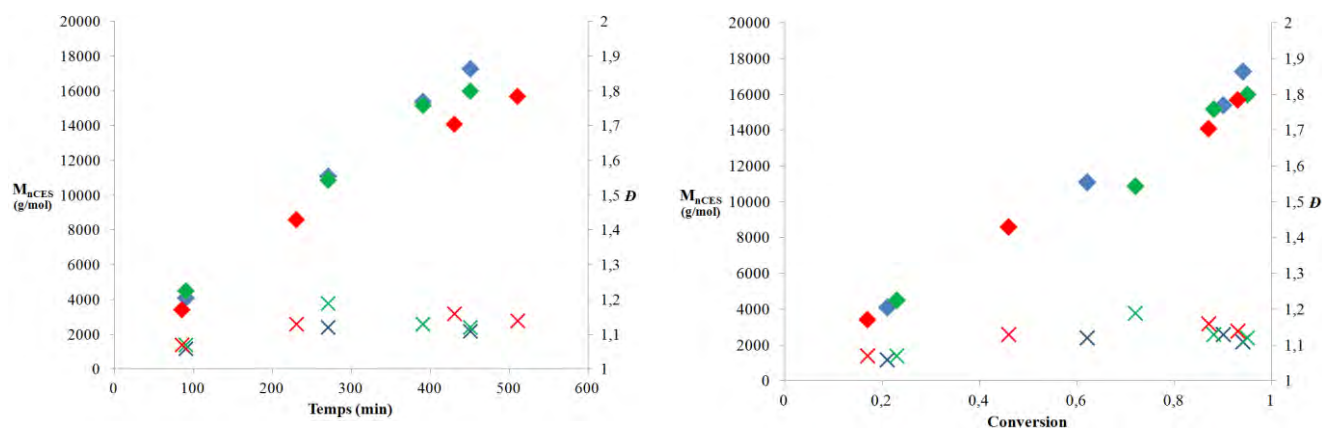


**Tableau III-11** : Caractérisations des copolymères de PCL-co-P(4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -CL) obtenus en faisant varier les proportions de co-monomères

$\epsilon$ -CL/ 4- <i>n</i> -pentyl- $\epsilon$ -CL équivalents	%défaut	Durée <sub>(co)polym.</sub>	Conversion*	M <sub>n</sub> <sup>°</sup> (g/mol)	$\bar{D}$ <sup>°</sup>	Nature (co)polymère <sup>#</sup> (%cristallinité)%	T <sub>g</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>f</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>c</sub> <sup>#</sup> (°C)
120/0	0	6h	0,99	19 900	1,15	semi-cristallin (52)	n.o.	55,5	34,8
108/12	10	7h30	0,95	17 300	1,11	semi-cristallin (41)	-66,9	40,4/46,7	16,4
96/24	20	7h30	0,96	18 000	1,11	semi-cristallin (27)	-66,9	34,1	-10
78/42	35	7h30	0,95	16 800	1,15	amorphe	-67,2	-	-
60/60	50	8h30	0,94	15 700	1,14	amorphe	-67,5	-	-
0/120	100	10h30	0,94	13 100	1,14	amorphe	-66,4	-	-

Conditions typiques utilisées pour la (co)polymérisation : M/I/AMS : 120/1/1, 30°C ; [1M] ; \* Déterminée par RMN <sup>1</sup>H ;  
<sup>°</sup> Déterminées par CES, standards PS ; <sup>#</sup> Déterminées par DSC ; %cristallinité calculé par : Aire pic de fusion (J/G)/ $\Delta H_{PCL}^0$  (139,5 J/g)

Signalons qu'il n'est pas possible de différencier par RMN <sup>1</sup>H, les signaux de chacun des co-monomères ainsi que des polymères correspondants. Cependant, la variation linéaire de la masse molaire du copolymère formé tout au long de la copolymérisation, en fonction du temps et de la conversion, semble être en accord avec le fait que la copolymérisation a lieu de manière aléatoire. En effet, si un des monomères réagit beaucoup plus rapidement que l'autre, alors une baisse de la vitesse de copolymérisation serait observable une fois que celui-ci est totalement consommé. Or, ce n'est pas le cas pour ce couple de co-monomère.



**Fig. III-21** : Evolution de la masse molaire (losange) et  $\bar{D}$  (croix) des copolymères formés en fonction du temps (gauche) et de la conversion (droite) pour des ratios 4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -CL/ $\epsilon$ -CL de 12/108 (bleu), 24/96 (vert) et 60/60 (rouge)

En CES, des masses molaires non corrigées, plus faibles que celle de la PCL sont estimées pour les copolymères. Cette observation est également valable pour l'homopolymère obtenu avec la 4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -CL. Il semblerait que la présence du substituant ait un impact sur le rayon de giration et que le facteur de correction applicable pour ce polymère est supérieur à celui généralement appliqué pour la PCL. Ainsi des masses molaires non corrigées comprises

entre celles des homopolymères sont observés. Pour l'ensemble des copolymères obtenus, une faible distribution des masses molaires est également visualisé.

Les analyses RMN  $^1\text{H}$  (Fig. II-22), permettent également de confirmer le caractère contrôlé de la copolymérisation. En calibrant le signal des  $\text{PhCH}_2\text{O}$  d'amorçage à 5,10 ppm pour 2, le multiplet correspondant aux extrémités de chaînes du copolymère  $\text{CH}_2\text{OH}$  à 3,64 ppm, s'éloigne peu de la valeur idéale (2). De plus, le degré de polymérisation qui peut être déterminé grâce au multiplet à 4,05 ppm, des protons noté c ci-dessous, correspond au rapport  $[\text{M}]/[\text{I}]$  introduit initialement.

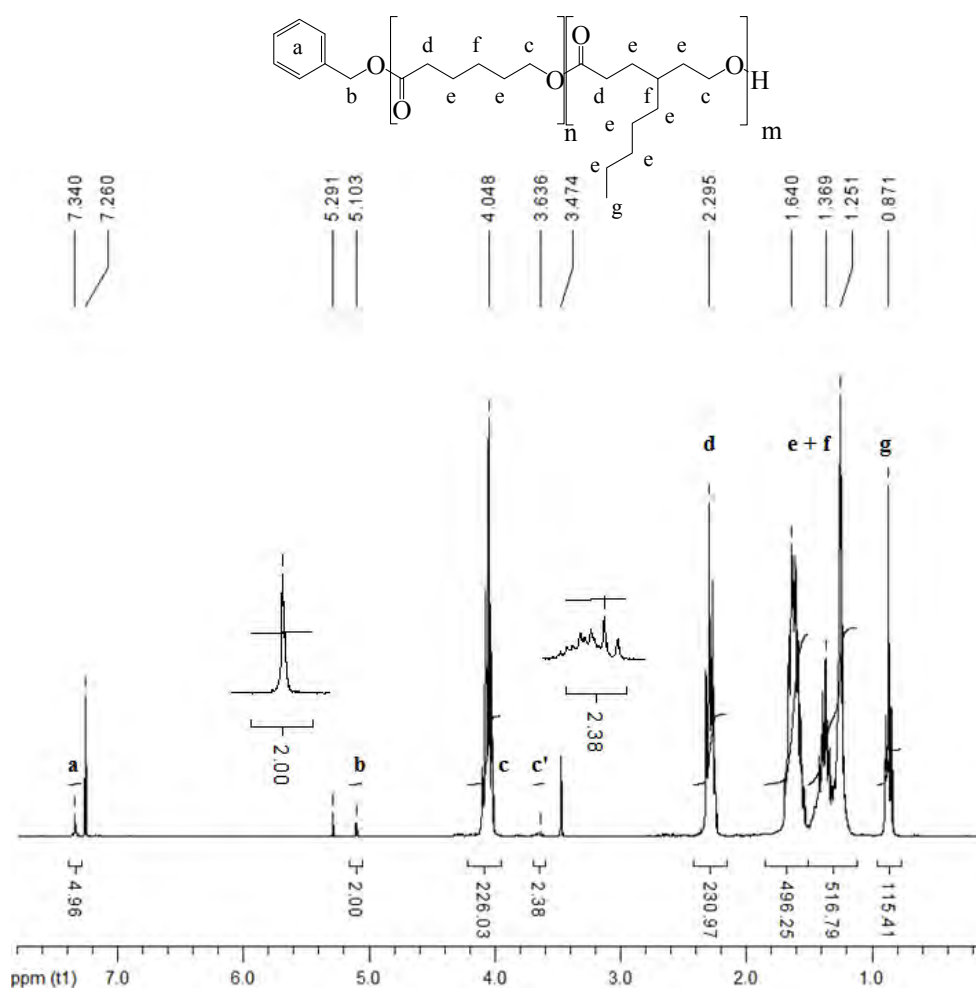


Fig. III-22 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du poly( $\epsilon$ -caprolactone)<sub>78</sub>-co-poly(4-n-pentyl- $\epsilon$ -caprolactone)<sub>42</sub>

Les analyses thermiques des poly( $\epsilon$ -caprolactone)-co-poly(4-n-pentyl- $\epsilon$ -CL) ont permis de visualiser la même tendance que dans le cas de la  $\delta$ -DL. En effet, l'introduction de défauts le long de la chaîne de poly( $\epsilon$ -caprolactone) fait diminuer les  $T_c$  et  $T_f$  jusqu'à une valeur seuil à partir de laquelle un copolymère amorphe est obtenu. Un matériau amorphe est formé lorsque la copolymérisation est effectuée avec 35% de 4-n-pentyl- $\epsilon$ -CL. L'utilisation de ce co-monomère pour modifier la cristallinité de la poly( $\epsilon$ -caprolactone) n'a pas d'impact sur la température de vitreuse du copolymère formé étant donné que les températures de transitions vitreuses des homopolymères correspondants sont similaires.



Comme remarqué précédemment avec les copolymères semi-cristallins préparés en ajoutant de la  $\delta$ -DL, un double pic de fusion est visible en DSC lors du 2<sup>nd</sup> cycle de chauffe. L'observation de 2 pics de fusion peut s'expliquer par l'existence de 2 réseaux cristallins différents (PCL et co-cristallisation de la PCL avec les chaînes latérales par exemple) ou par la présence d'un phénomène de fusion-cristallisation-fusion. En vue de déterminer l'origine de celui-ci, différentes analyses ont été effectuées.

Dans un premier temps des analyses DSC à des vitesses de chauffe variables (5, 10, 20 et 30°C/min) ont été réalisées. La proportion des 2 pics endothermiques varie en fonction de la vitesse de chauffe appliquée. Cette observation suggère la présence d'un phénomène de fusion-cristallisation-fusion. Ce qui serait également en accord avec le fait qu'un seul pic de cristallisation est visualisé lors du refroidissement.

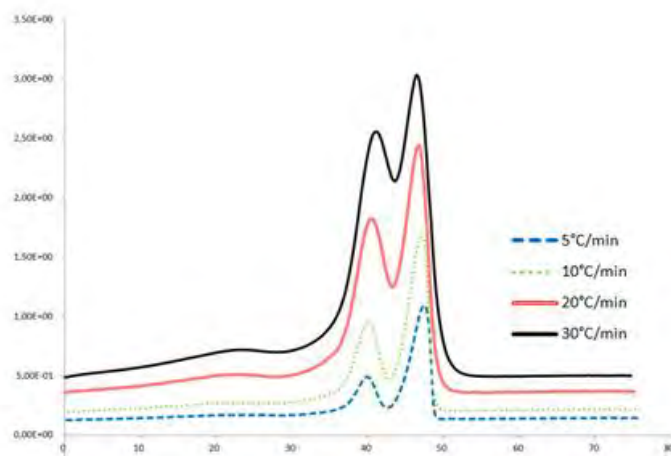


Fig. III-23 : Analyses DSC à différentes températures de chauffe pour la poly( $\epsilon$ -CL)<sub>108</sub>-co-poly(4-n-pentyl- $\epsilon$ -CL)<sub>12</sub>

Afin de confirmer cette hypothèse et d'écarter la présence d'un nouveau type de réseau cristallin issu de co-cristallisation de la PCL, des analyses de diffraction des Rayons X (DRX) de poudre ont été réalisées sur des copolymères. Des copolymères présentant un taux de cristallinité proche de celle de la poly( $\epsilon$ -caprolactone) ont été choisis afin de comparer leurs réseaux cristallins avec ceux de l'homopolymère semi-cristallin.

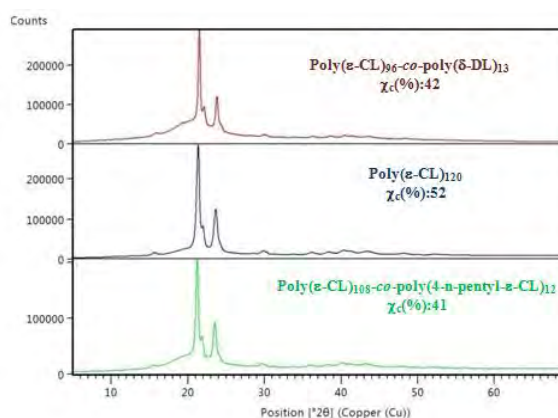


Fig. III-24 : Analyses DRX poudres de copolymères et de poly( $\epsilon$ -CL)

Le réseau cristallin des copolymères semi-cristallins est similaire à celui formé par la poly( $\epsilon$ -caprolactone) et permet d'exclure la présence d'un second réseau semi-cristallin. Il est ainsi possible d'affirmer que les 2 pics observés lors du cycle de chauffe sont issus d'un phénomène de fusion-cristallisation-fusion. Ces analyses nous permettent également de valider le choix d'utiliser l'enthalpie libre de fusion de la poly( $\epsilon$ -caprolactone) pour le calcul du taux de cristallinité des copolymères.

L'utilisation de la 4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -CL a permis de réduire le taux de co-monomère nécessaire (35%), par rapport à la  $\delta$ -DL (42%), pour totalement inhiber la cristallisation de la PCL. Cependant, ce pourcentage reste relativement élevé, il nous a semblé judicieux d'étudier la copolymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactone avec un co-monomère possédant une chaîne alkyle ramifiée, telle qu'un groupement *tert*-pentyl.

### III.B.2.b. Etude de la copolymérisation de la 4-*tert*-pentyl- $\epsilon$ -CL avec l' $\epsilon$ -CL en présence d'AMS

La polymérisation de la 4-*tert*-pentyl- $\epsilon$ -CL n'est mentionnée à ce jour que par Müllen<sup>294</sup>, qui s'en est servi afin de réaliser des copolyesters fluorescents en étoile, grâce à l'utilisation d'un amorceur spécifique. La 4-*tert*-pentyl- $\epsilon$ -CL a été copolymérisée avec l' $\epsilon$ -CL, en présence de Sn(Oct)<sub>2</sub> afin d'obtenir des étoiles à 4 et 6 branches composées de polyester amorphes. Il est à noter que le taux de co-monomère requis pour inhiber la cristallinité n'y ait pas mentionné. De plus, dans cet exemple, le fait de former des copolymères en étoiles peut également avoir un impact sur le phénomène de cristallisation.

De façon à directement évaluer le potentiel de ce co-comomère à perturber la cristallisation de la PCL, des copolymérisations ont immédiatement été réalisées. Les premiers tests nous ont révélé de façon surprenante que la présence de cette chaîne alkyle ramifiée a un impact bien plus marqué sur la réactivité que dans le cas de la lactone substituée par un groupement pentyl linéaire. En effet, lors du suivi de la copolymérisation par RMN <sup>1</sup>H, il est observé que l' $\epsilon$ -CL est majoritairement consommée en début de réaction. Il semblerait donc que ce couple de co-monomère  $\epsilon$ -CL/4-*tert*-pentyl- $\epsilon$ -CL génère des copolymères gradients lorsque la copolymérisation est effectuée en présence d'acide méthane sulfonique, au même titre que l' $\epsilon$ -décalactone.

Tableau III-12 : Suivi de la conversion des monomères au cours de la copolymérisation en visant un DP global de 120 pour différentes proportions de co-monomères

Temps	Nombre équivalents co-monomères introduits $\epsilon$ -CL/ 4- <i>tert</i> -pentyl- $\epsilon$ -CL (96/24)		Nombre équivalents co-monomères introduits $\epsilon$ -CL/ 4- <i>tert</i> -pentyl- $\epsilon$ -CL (78/42)	
	Conversion <sub><math>\epsilon</math>-CL</sub> <sup>*</sup>	Conversion <sub>4-<i>tert</i>-pentyl-<math>\epsilon</math>-CL</sub> <sup>*</sup>	Conversion <sub><math>\epsilon</math>-CL</sub> <sup>*</sup>	Conversion <sub>4-<i>tert</i>-pentyl-<math>\epsilon</math>-CL</sub> <sup>*</sup>
3h15	0,77	0,47	0,83	0,53
4h30	0,92	0,60	0,95	0,63
6h	0,99	0,70	0,99	0,72

\* Déterminées par RMN <sup>1</sup>H

Cependant, il est à noter que malgré le fait que des copolymères de type gradient sont obtenus avec ce co-monomère, des copolymères ayant des propriétés similaires à ceux obtenus en utilisant de la  $\delta$ -DL ou de la 4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -CL sont obtenus pour un taux de défaut d'environ 17%.

Tableau III-13 : Impact de la nature du substituant sur la cristallinité du copolymère

	%défaut <sup>*</sup>	M <sub>n</sub> <sup>°</sup> (g/mol)	D <sup>°</sup>	$\chi_c$ <sup>#</sup> (%)	T <sub>g</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>f</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>c</sub> <sup>#</sup> (°C)
Poly( $\epsilon$ -CL <sub>96</sub> - <i>grad</i> -4- <i>tert</i> -pentyl- $\epsilon$ -CL <sub>19</sub> )	16	11 700	1,10	32	-59,3	34,6	-7,6
Poly( $\epsilon$ -CL <sub>96</sub> - <i>co</i> -4- <i>n</i> -pentyl- $\epsilon$ -CL <sub>24</sub> )	20	18 000	1,11	27	-66,9	34,1	-10
Poly( $\epsilon$ -CL <sub>90</sub> - <i>co</i> - $\delta$ -DL <sub>25</sub> )	14	12 500	1,21	30	-61,8	30,2/39,4	3,6

\* Déterminé par RMN <sup>1</sup>H ; ° Déterminées par CES, standards PS ; # Déterminés par DSC ;

%cristallinité calculé par : Aire pic de fusion (J/G)/ $\Delta H_{PCL}^0$  (139,5 J/g)

La présence de groupement moins mobile semble perturber plus efficacement la cristallisation.

### III.B.2.c. Etude de la copolymérisation de la 4-phényl- $\epsilon$ -CL avec l' $\epsilon$ -CL en présence d'AMS

Afin de poursuivre notre étude sur l'influence des substituants, nous nous sommes intéressés à la 4-phényl- $\epsilon$ -caprolactone afin de voir si la présence de groupement phényle, plus rigide qu'un substituant pentyle linéaire mais moins encombré qu'un neo-pentyle, permet de perturber efficacement la cristallisation de la PCL sans affecter la cinétique de polymérisation de cette lactone substituée.

La cinétique d'homopolymérisation de ce co-monomère est celle qui se rapproche le plus de l' $\epsilon$ -caprolactone. En effet, l'homopolymérisation s'effectue en 7 heures à 30°C, lorsqu'un degré de polymérisation de 120 est visé pour les conditions expérimentales suivantes ([M]/[amorceur]/[cat.] : 120/1/1, [M]<sub>0</sub> = 1 mol/L). L'homopolymérisation s'effectue de manière contrôlée, et une augmentation linéaire de la masse molaire au cours du temps est observable (cf Fig. III-25). D'après le tracé de Ln([4-Ph- $\epsilon$ -CL]<sub>0</sub>/[4-Ph- $\epsilon$ -CL]<sub>t</sub>) en fonction du temps, il semblerait que la cinétique de polymérisation, augmente légèrement au cours du temps et dévie de l'ordre 1. Comme observé par Basko<sup>295</sup> lors de la copolymérisation de l' $\epsilon$ -CL avec le L-lactide, il semblerait que la différence de basicité entre la lactone et le monomère ouvert (moins basique) soit à l'origine de l'accélération de la vitesse de polymérisation en fin de réaction. En effet, le ratio de lactone ouverte est de plus en plus important avec l'avancement de la polymérisation entraînant une augmentation de la proportion de catalyseur disponible par rapport à la quantité de monomère initialement introduite.

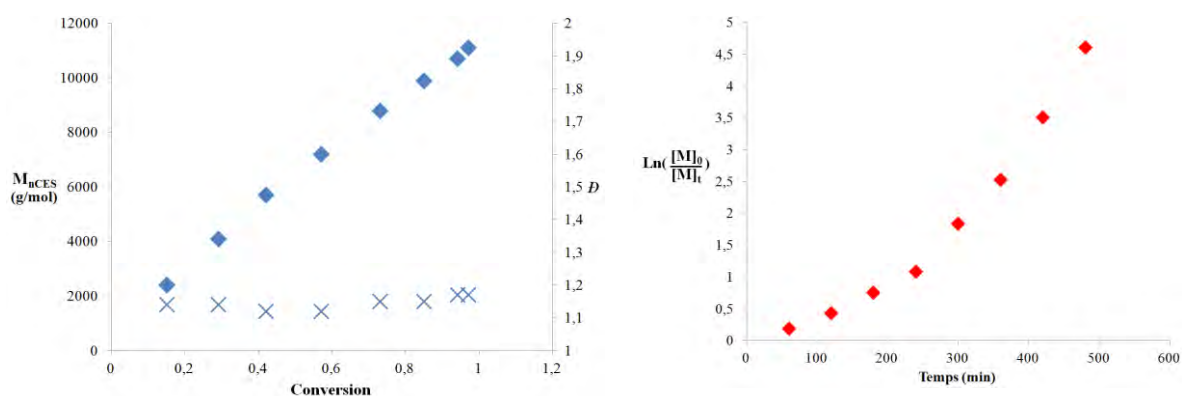


Fig. III-25 : Evolution de la masse molaire (losange bleu) et de la dispersité (croix bleue) de l'homopoly(4-phényl-ε-caprolactone) formée en fonction de la conversion (à gauche) et tracé de  $\ln([4\text{-Ph-}\epsilon\text{-CL}]_0/[4\text{-Ph-}\epsilon\text{-CL}]_t)$  en fonction du temps (à droite)

Lors de la copolymérisation avec l'ε-caprolactone, des temps de réaction sensiblement similaires sont requis afin d'obtenir une conversion convenable quelque soit le ratio des 2 monomères. De plus, aucune consommation préférentielle de l'un des deux monomères par RMN  $^1\text{H}$  ne semble avoir lieu. Ce qui laisse présager la formation de copolymères aléatoires.

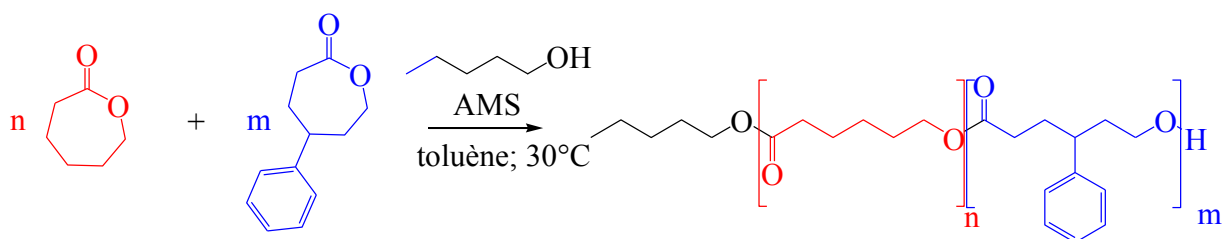


Tableau III-14 : Copolymérisation en solution ( $[M]_0 = 1 \text{ mol/L}$ ) à 30°C de la 4-Ph-ε-CL avec l'ε-CL

ε-CL/ 4-phenyl-ε-CL équivalents	%défaut	Durée <sub>(co)polym.</sub>	Conversion*	$M_n^\circ$ (g/mol)	$D^\circ$
120/0	0	6h	0,99	19 900	1,15
96/24	20	6h	0,99	15 900	1.13
90/30	25	6h30	0,98	12 100	1.12
60/60	50	8h	0,91	11 000	1.14
0/120	100	7h	0,97	12 200	1.18

Conditions typiques utilisées pour la (co)polymérisation : M/I/AMS : 120/1/1, 30°C ;  $[1M]$  ;

\* Déterminée par RMN  $^1\text{H}$  ;  $^\circ$  Déterminées par CES, standards PS

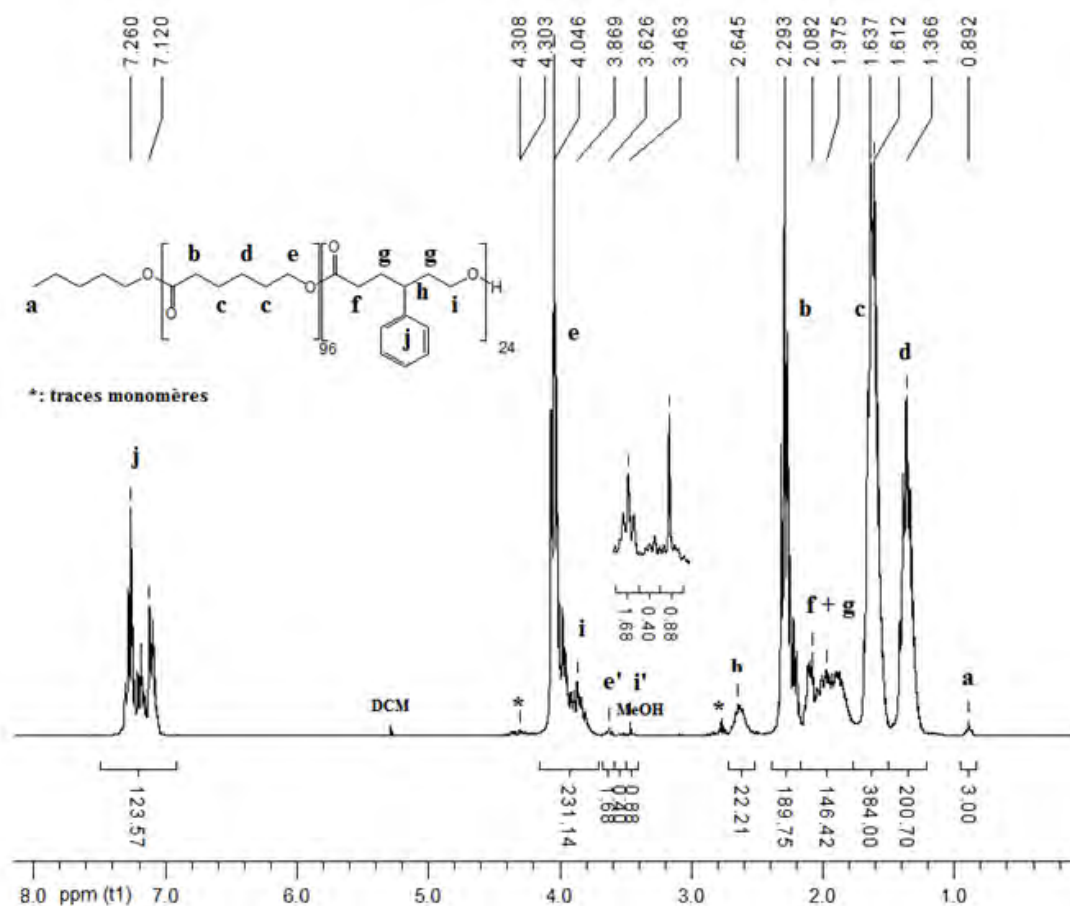


Fig. III-26 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de la poly(ε-caprolactone)<sub>96</sub>-co-poly(4-phényl-ε-caprolactone)<sub>24</sub>

La RMN <sup>1</sup>H ainsi que la CES nous permettent également de bien vérifier le caractère contrôlé de la copolymérisation: intégration des CH<sub>2</sub>OH terminaux correspondant à la valeur attendue (*cf* Fig. III-26) et *D* faible. Comme pour le cas des copolymères composés de P(4-n-pentyl-ε-CL), les masses molaires non corrigées, observées en CES pour les copolymères synthétisés, sont plus faibles que celles de la PCL mais possèdent des volumes d'élution comparables à celui de l'homopoly(4-Ph-ε-CL) ayant un DP similaire. Il semblerait donc que la présence de phényle modifie également le rayon de giration du copolymère. En vue de confirmer le caractère aléatoire de la copolymérisation, les ratios de réactivité de copolymérisation du couple de monomères 4-Ph-ε-CL/ε-CL ont été déterminés. Les analyses RMN <sup>13</sup>C sur les copolymères finaux (DP120) ne permettent pas de distinguer clairement les enchaînements successifs de monomères de même nature des alternances. En effet, des signaux assez larges sont observés, il semblerait que les déplacements chimiques des enchaînements de monomère de même nature et des alternances soient assez proches. En effectuant les analyses <sup>13</sup>C à plus faibles taux de conversion, des signaux plus fins pourraient être ainsi observés et nous fournir plus de renseignements quant à la nature de la copolymérisation (aléatoire, gradient ou bloc). Afin de répondre à cette interrogation, une détermination des ratios de réactivité pour le couple de co-monomère ε-CL/4-Ph-ε-CL a été effectuée.

La détermination des rapports de réactivité permet de quantifier la tendance qu'a une extrémité de chaîne, PCL par exemple (PA), à permettre la polymérisation d'un monomère de même type ( $\epsilon$ -CL) par rapport au second monomère présent dans le milieu, ici la 4-Ph- $\epsilon$ -CL. Ainsi, en fonction de la nature des extrémités de la chaîne en croissance et des monomères disponibles, 4 réactions sont envisageables (*cf* schéma ci-dessous) :

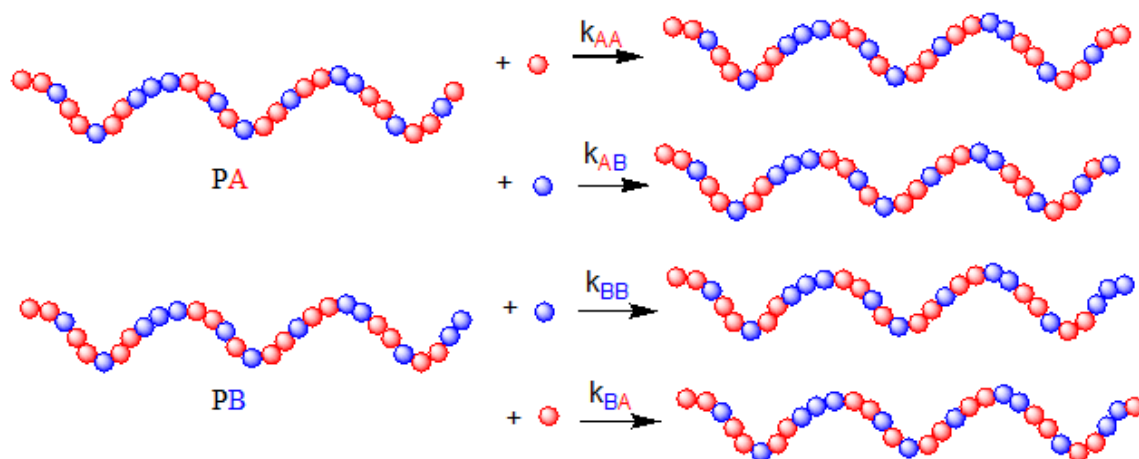


Fig. III-26 : Récapitulatif de l'ensemble des réactions de propagation possibles en fonction de la nature des extrémités de la chaîne en croissance

L' $\epsilon$ -CL est consommée par les première et dernière réactions présentées dans le schéma ci-dessus tandis que la 4-Ph- $\epsilon$ -CL est consommée par les deuxième et troisième réactions. La consommation de ces 2 monomères est donc traduite par les équations suivantes:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{AA}[PA][A] + k_{BA}[PB][A]$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = k_{BB}[PB][B] + k_{AB}[PA][B]$$

Dans les conditions d'état quasi stationnaire, la vitesse d'apparition et de disparition d'extrémités A ou B sont identiques :

$$k_{AB}[PA][B] = k_{BA}[PB][A]$$

En désignant les rapport de réactivité tels que  $r_A = \frac{k_{AA}}{k_{AB}}$  et  $r_B = \frac{k_{BB}}{k_{BA}}$  et que l'on se place dans les conditions de l'état quasi stationnaire (valable à de faibles taux de conversion), à savoir :

$$[PA]/[PB] = (k_{BA}[A])/(k_{AB}[B])$$

Alors on accède à l'équation :

$$\frac{d[A]}{d[B]} = \frac{[A]}{[B]} \times \frac{r_A[A] + [B]}{r_B[B] + [A]}$$

Connu sous le nom d'équation de Mayo-Lewis<sup>296</sup>, cette équation indique la composition instantanée du copolymère formé, en fonction de la composition instantanée du mélange de co-monomères et des rapports de réactivité. Cette relation peut également s'écrire sous la forme:

$$r_B = \frac{[A]}{[B]} \left\{ \frac{d[A]}{d[B]} \left( 1 + \frac{r_A[A]}{[B]} \right) - 1 \right\}$$

En posant :

$F_A$  = composition du copolymère en A ( $\varepsilon$ -CL)

$f_A$  = composition du mélange de monomères en A

Et que l'on définit y et x tels que:

$$y = F_A/F_B \text{ et } x = [A]/[B]$$

Alors l'équation de Mayo-Lewis peut également être écrite sous la forme:

$$x - \frac{x}{y} = r_A \frac{x^2}{y} - r_B$$

En posant :  $G = x - (x/y)$  et  $F = x^2/y$

On obtient l'équation de Finemann-Ross<sup>297</sup>:  $G = F r_A - r_B$

Cette équation permet de déterminer les rapports de réactivité  $r_A$  et  $r_B$  en traçant  $G=f(F)$ .

La méthode de Finemann-Ross étant imprécise pour des valeurs faibles de  $[A]/[B]$  ou de  $[B]/[A]$ , il est préférable d'utiliser la méthode de Kelen et Tüdös<sup>298,299</sup>. Celle-ci consiste à diviser tous les termes de l'équation de Finemann-Ross par  $(\alpha + F)$ ,  $\alpha$  étant choisie égale à  $(F_{min} \times F_{max})^{1/2}$ .

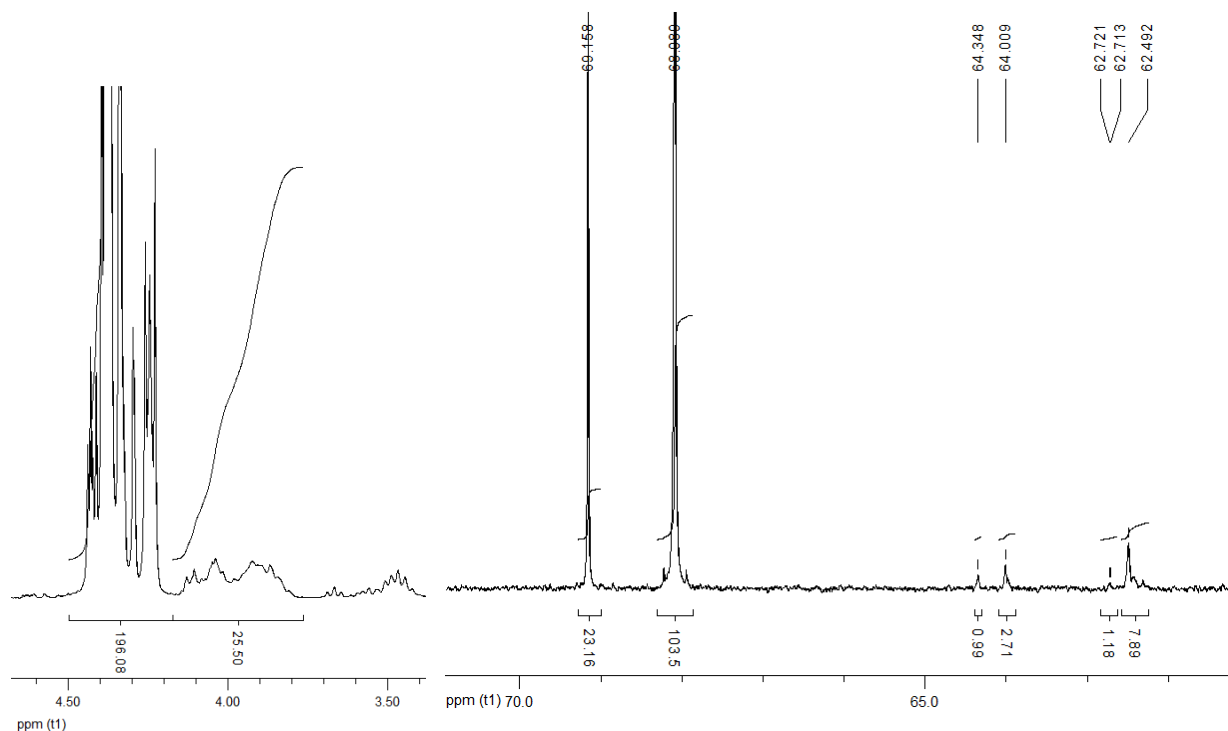
Ce qui permet d'obtenir la relation :  $\frac{G}{(\alpha+F)} = \left( r_A + \frac{r_B}{\alpha} \right) \frac{F}{(\alpha+F)} - \frac{r_B}{\alpha}$

En posant :  $\xi = \frac{F}{(\alpha+F)}$  et  $\eta = \frac{G}{(\alpha+F)}$

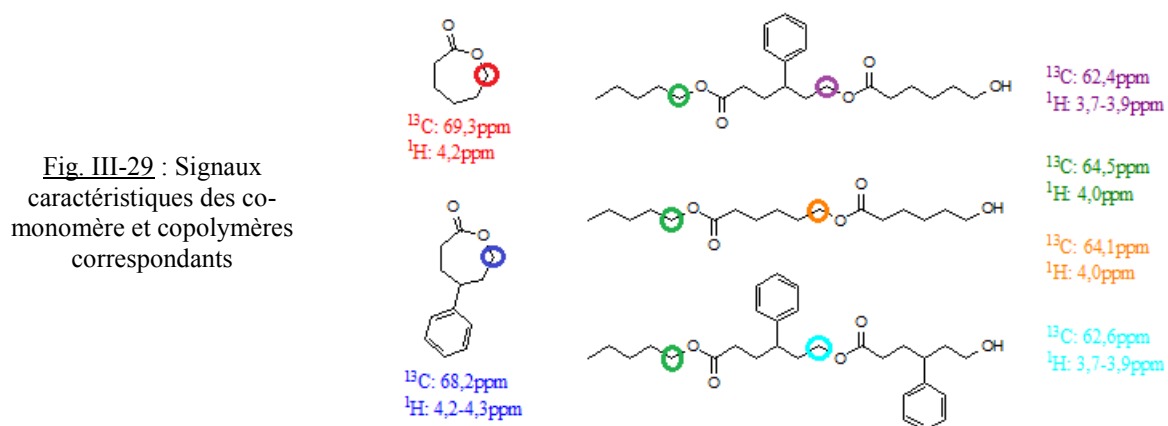
Le tracé de  $\eta = f(\xi)$  permet l'obtention d'une droite dont l'ordonnée à l'origine est égale à  $-r_B/\alpha$  et l'ordonnée pour  $\xi = 1$  correspond à  $r_A$ .

En vue de déterminer les rapports de réactivité selon les deux méthodes présentées, il faut connaître la composition du milieu réactionnel en co-monomère et la composition exacte du copolymère formé en faisant varier les proportions en co-monomère au cours des copolymérisations. Afin de rester dans l'état quasi stationnaire, la copolymérisation devra être stoppée avant d'atteindre une conversion élevée. Idéalement la conversion devra être inférieure à 10% .

Le couple de co-monomères et le copolymère formé étant de structures similaires, les déplacements chimiques de ces derniers sont assez proches et des chevauchements de pics en RMN <sup>1</sup>H sont visualisés. Il n'est pas donc pas possible de déterminer quantitativement la proportion de chacun des co-monomères et des polymères obtenus. C'est pour cela que des analyses RMN <sup>13</sup>C quantitatives ont été choisies.



**Fig. III-28** : Détermination de la conversion en co-monomère après 50 min de réaction pour une copolymérisation de composition initiale  $\epsilon$ -CL/4-Ph- $\epsilon$ -CL de 24/96 par analyse RMN <sup>1</sup>H (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>), spectre de gauche, et RMN <sup>13</sup>C quantitative (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) pour celui de droite.



En intégrant le signal à 64,37 ppm pour 1, étant donné que celui correspond au carbone -CH<sub>2</sub>O- d'amorçage, il est possible d'apprécier la précision de la RMN <sup>13</sup>C quantitative. En effet, la somme de l'ensemble des signaux des co-monomères et copolymères correspondants est bien égale au DP visé (120).



**Tableau III-15** : Composition du milieu réactionnel; déterminée par RMN <sup>13</sup>C quantitative, lorsque la copolymérisation est stoppée au bout de 50 minutes

$\epsilon$ -CL/4-Ph- $\epsilon$ -CL introduits initialement	$\epsilon$ -CL (eq.)	4-Ph- $\epsilon$ -CL (eq.)	PCL (eq.)	P(4-Ph-CL) (eq.)	Conversion $_{\epsilon$ -CL	Conversion $_{4\text{-Ph-}\epsilon\text{-CL}}$
96/24	87,5	23,5	9,2	3,4	9,5	12,5
72/48	63,4	45,4	4,6	3,0	6,7	6,3
48/72	42,0	66,7	4,2	5,7	9,1	7,9
24/96	23,2	103,8	2,7	9,3	10,5	8,2

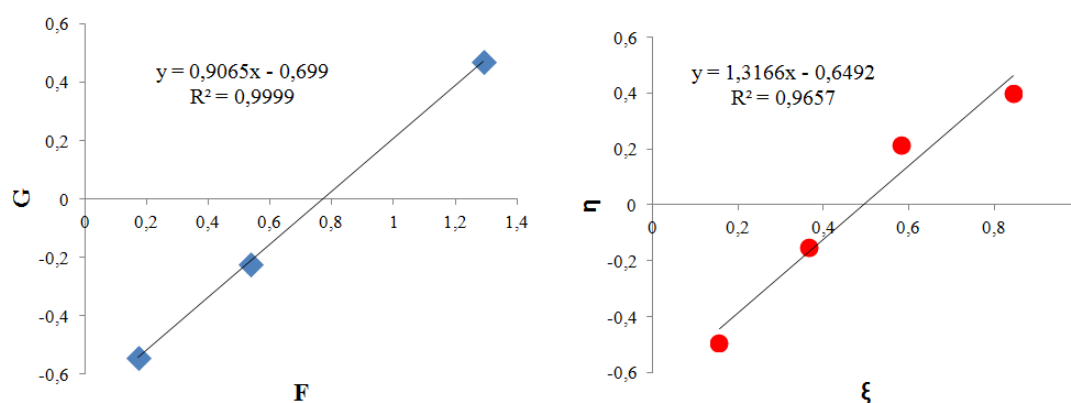
A partir de l'ensemble de ces données, il est possible d'en déduire les valeurs nécessaires pour tracer les graphiques permettant la détermination des ratios de réactivité:

**Tableau III-16** : Valeurs de F, G,  $\eta$  et  $\xi$  déduites de la composition du milieu

$\epsilon$ -CL/4-Ph- $\epsilon$ -CL introduits initialement	F	G	$\eta^*$	$\xi^*$
96/24	5,02	2,36	0,40	0,84
72/48	1,29	0,47	0,21	0,58
48/72	0,53	-0,21	-0,15	0,37
24/96	0,17	-0,54	-0,49	0,16

\* Avec  $\alpha = 0,93$

Il est à signaler que pour la détermination des rapports de réactivité en utilisant la méthode de Finemann-Ross, le point correspondant aux données obtenues pour  $\epsilon$ -CL/4-Ph- $\epsilon$ -CL (96/24) a du être retiré étant donné que celui-ci s'éloignait fortement de la tendance globale. Ceci peut s'expliquer par le fait que c'est pour cette composition qu'une conversion plus élevée est obtenue. L'hypothèse de l'état quasi stationnaire n'est probablement plus valable dans ce cas.



**Fig. III-29** : Détermination des rapports de réactivité selon la méthode de Finemann-Ross (à gauche) et de Kelen-Tüdös (à droite)

Les rapports de réactivité suivants sont obtenus :

- méthode de Finemann-Ross:  $r_1 = 0,91$  et  $r_2 = 0,70$
- méthode de Kelen-Tüdös:  $r_1 = 0,67$  et  $r_2 = 0,60$

Ces valeurs de rapports de réactivité diffèrent légèrement en fonction de la méthode choisie, mais permettent de tirer des conclusions similaires. En effet, dans chacun des cas, un rapport de réactivité inférieur à 1 est obtenu pour chacun des co-monomères. Ceci illustre bien le fait qu'une extrémité de chaîne poly(4-phenyl- $\epsilon$ -caprolactone) aura plus tendance à réagir avec une  $\epsilon$ -CL qu'avec sa forme monomérique, formant ainsi des copolymères aléatoires.

Afin d'évaluer l'impact de substituants phényles, disposés aléatoirement le long de la chaîne de copolymère, sur la cristallisation du copolymère, des caractérisations thermiques ont été faites sur ces copolymères. Les analyses DSC nous ont permis d'apprécier la capacité de ce co-monomère à inhiber la cristallisation du copolymère formé. En effet avec seulement 20% de co-monomère utilisé, le taux de cristallinité est de 4,5% contre ~30% pour les co-monomères présentés précédemment. Un copolymère amorphe est obtenu en introduisant 25% de 4-phényl- $\epsilon$ -caprolactone.

Tableau III-17 : Propriétés physico-chimiques des copolymères poly( $\epsilon$ -CL-co-4-Ph- $\epsilon$ -CH)

$\epsilon$ -CL/ 4-phenyl- $\epsilon$ -CL équivalents	%défaut	Nature (co)polymère <sup>#</sup> (%cristallinité)%	T <sub>g</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>f</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>c</sub> <sup>#</sup> (°C)
120/0	0	semi-cristallin (52)	n.o.	55,5	34,8
96/24	20	semi-cristallin (4,5)	-53,1	3,4	n.o.
90/30	25	amorphe	-48,7	-	-
60/60	50	amorphe	-27	-	-
0/120	100	amorphe	2,5	-	-

<sup>#</sup> Déterminées par DSC ; %cristallinité calculé par : Aire pic de fusion (J/G)/ $\Delta H_{PCL}^0$  (139,5 J/g)

Tirant à profit que cette fois la T<sub>g</sub> de l'homopolymère du "défaut" est différente de celle de la PCL, il est possible d'ajuster la température de transition vitreuse du copolymère pour une gamme de température comprise entre -60°C et 2°C, correspondant aux T<sub>g</sub> de la PCL et de la P(4-Ph- $\epsilon$ -CL) respectivement. Le tracé de 1/T<sub>g</sub> en fonction du ratio de co-monomère donne une droite qui est en accord avec la loi de Fox :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{f_A}{T_{gA}} + \frac{1 - f_A}{T_{gB}}$$

Avec : T<sub>gA</sub> = T<sub>gPCL</sub> = -60°C et T<sub>gB</sub> = T<sub>gPhCL</sub> = 2,5°C  
f<sub>A</sub> = fraction massique en PCL et  
f<sub>B</sub> = fraction massique en P(4-Ph- $\epsilon$ -CL)

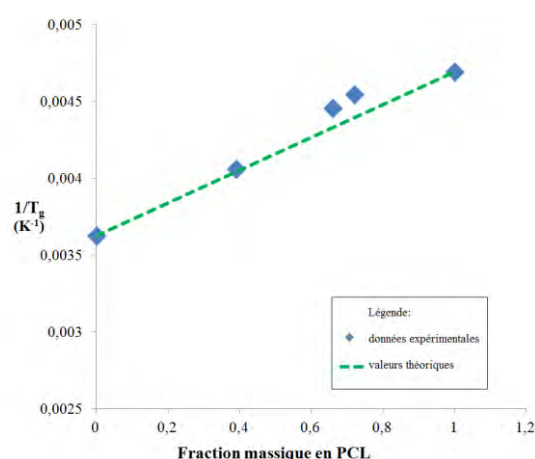


Fig. III-31 : Tracé de 1/T<sub>g</sub> des (co)polymères obtenus en fonction de la fraction massique en 4-Ph- $\epsilon$ -CL

Cette observation nous permet de confirmer qu'il n'y a pas de ségrégation de phase et que la copolymérisation procède de manière aléatoire.

En vue d'évaluer l'impact du type de copolymère obtenu sur la cristallisation du copolymère, un copolymère gradient d' $\epsilon$ -CL/4-Ph- $\epsilon$ -CL (96/24) a été synthétisé par ajout lent par coulée de la 4-Ph- $\epsilon$ -CL (1 mL/h, 4 mL, [4-Ph- $\epsilon$ -CL] = 0,27 mol/L) dans le milieu réactionnel contenant exclusivement l' $\epsilon$ -CL comme monomère ( $[\epsilon\text{-CL}]_0 = 4 \text{ mol/L}$ , 1,4 mL), au début de polymérisation. Un temps de copolymérisation de 7h10 est requis pour atteindre une conversion globale d'environ 99%. Par RMN du proton, uniquement des extrémités CH<sub>2</sub>OH issus de la 4-Ph- $\epsilon$ -CL sont visibles entre 3,60 et 3,40 ppm, alors que précédemment, des CH<sub>2</sub>OH issu d' $\epsilon$ -CL étaient également observables. Cela permet de confirmer qu'un copolymère gradient est obtenu. L'analyse thermique du copolymère gradient indique un taux de cristallinité nettement supérieur (36%) au cas où la copolymérisation est aléatoire (4,5%). Il est donc primordial de former des copolymères aléatoires afin de limiter la quantité de co-monomère requise pour totalement rompre la cristallinité.

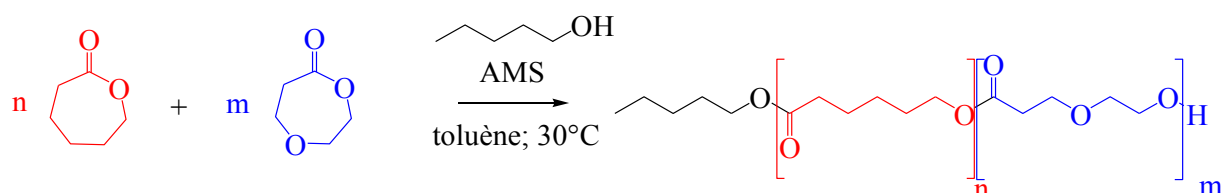
La 4-Ph- $\epsilon$ -CL, est pour l'instant le monomère le plus efficace pour perturber la cristallisation du copolymère. Le caractère aléatoire de la copolymérisation combiné à la présence d'un substituant moins flexible, comparativement à une chaîne alkyle linéaire de taille à peu près semblable, mais qui peut se replier le long de la chaîne de PCL perturbant ainsi moins l'empilement cristallin qu'un groupement phényle "perpendiculaire", semblent être les raisons pour lesquelles uniquement 25% de ce co-monomère est requis pour totalement inhiber la cristallisation.



### III.B.2.e. Etude de la copolymérisation du DXO avec l' $\epsilon$ -CL en présence d'AMS

Nous nous sommes également intéressés à l'impact de l'insertion d'un hétéroatome supplémentaire le long de la chaîne de copolymère sur sa cristallisation, afin d'évaluer quelle approche (présence d'un hétéroatome plutôt que d'un substituant dans la chaîne carbonée) est la plus efficace. Ainsi, la 1,5-dioxépan-2-one (DXO) a également suscité notre intérêt afin d'évaluer l'effet de l'introduction de liaison éther sur la cristallisation de ce type de copolymère. Ce monomère a principalement été étudié afin d'améliorer la biodégradabilité<sup>300,301</sup> de polyesters en vue de réaliser des tissus biocompatibles et biorésorbables qui sont moins cassants<sup>302-304</sup>.

La synthèse de copolymères présentant un degré de polymérisation de 80, de compositions différentes a directement été étudiée en présence d'AMS à 30°C.



**Tableau III-18** : Copolymérisation en solution ( $[M]_0 = 1$  mol/L) du DXO avec l' $\epsilon$ -CL à 30°C en présence d'un équivalent molaire d'AMS par amorceur

$\epsilon$ -CL/ DXO équivalents	Durée <sub>(co)polym</sub>	Conversion <sub><math>\epsilon</math>-CL</sub> *	Conversion <sub>DXO</sub> *	% <sub>défaut</sub> *	M <sub>n</sub> <sup>°</sup> (g/mol)	$\bar{D}^\circ$
120/0 <sup>#</sup>	6h	0,99	-	0	19 900	1,15
64/16	3h50	0,99	0,93	19	9 300	1,19
54/26	4h10	0,99	0,91	31	9 200	1,14
40/40	4h30	0,99	0,88	47	7 900	1,18

Conditions typiques utilisées pour la (co)polymérisation : M/I/AMS : 80/1/1, <sup>#</sup> 120/1/1 ; 30°C ; [1M] ;

\* Déterminés par RMN <sup>1</sup>H ; ° Déterminées par CES, standards PS

La cinétique de polymérisation de la 1,5-dioxépan-2-one est du même ordre de grandeur que l' $\epsilon$ -CL : 4 heures de réaction sont nécessaires pour obtenir un polymère ayant un degré de polymérisation de 80 en se plaçant à 30°C en présence d'un équivalent d'acide méthane sulfonique.

La masse molaire du copolymère formé varie linéairement en fonction du temps et de la conversion. En traçant la variation de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  en fonction du temps pour chacun des co-monomères, on s'aperçoit que l' $\epsilon$ -CL réagit légèrement plus rapidement que le DXO, d'où le fait que celle-ci n'est pas forcément totalement consommée lors de l'arrêt de la polymérisation.

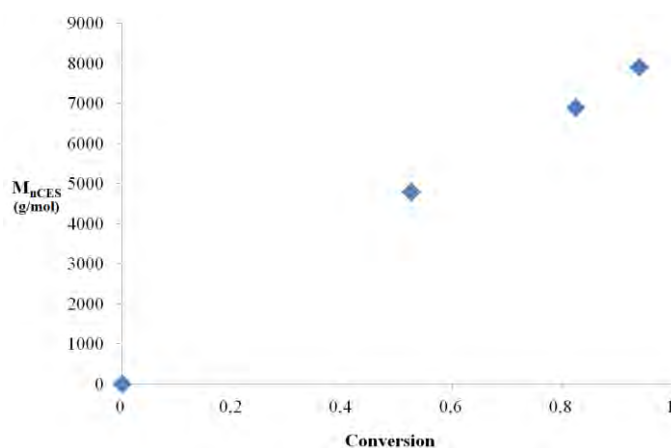


Fig. III-32 : Evolution de la masse molaire en fonction de la conversion pour le copolymère de composition visé 40/40

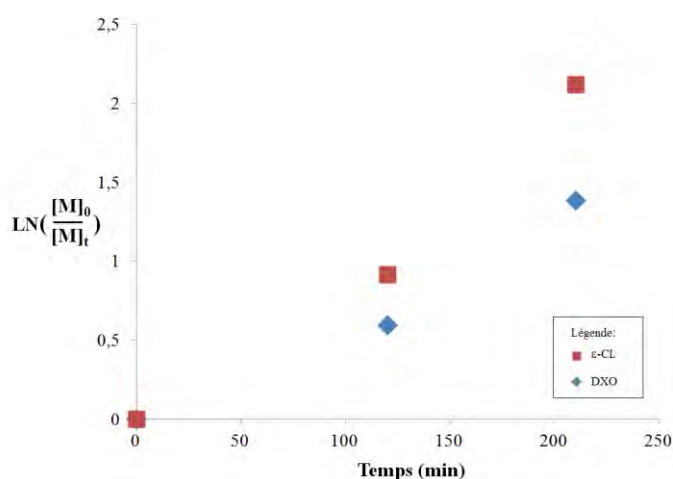


Fig. III-33 : Variation de  $\ln([M]_0/[M]_t)$  pour l' $\epsilon$ -CL (carré rouge) et le DXO (losange bleu) en fonction du temps pour un copolymère de composition visé 40/40

Tableau III-19 : Propriétés thermiques des copolymères P( $\epsilon$ -CL)-*co*-DXO)

$\epsilon$ -CL/ DXO équivalents	% <sub>défaut</sub> <sup>*</sup>	Nature (co)polymère <sup>#</sup> (%cristallinité) %	T <sub>g</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>f</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>c</sub> <sup>#</sup> (°C)
120/0	0	semi-cristallin (52)	n.o.	55,5	34,8
64/16	19	semi-cristallin (48)	-60,5	37,4/41,4	13,1
54/26	31	semi-cristallin (41)	-57,6	28,6/34,4	0,5
40/40	47	semi-cristallin (32)	-56,6	9,4-18,4	-26

\* Déterminé par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>#</sup> Déterminées par DSC ; %cristallinité calculé par : Aire pic de fusion (J/G)/ $\Delta H_{PCL}^0$  (139,5 J/g)

Les analyses DSC de chacun des copolymères poly( $\epsilon$ -caprolactone)-*co*-poly(1,5-dioxepan-2-one) obtenus nous révèlent qu'il faudrait introduire un pourcentage conséquent (> 50%) de 1,5-dioxepan-2-one afin de rompre totalement la cristallinité. En effet,

l'introduction de liaisons éthers semble perturber légèrement la cristallisation (baisse du taux de cristallinité, diminution des températures de cristallisation et de fusion). Albertsson<sup>305</sup> avait tiré des conclusions similaires dans le cas de copolymères synthétisés avec un catalyseur métallique.

Cependant, il est à noter que les copolymères ainsi formés présentent une polarité différente de la poly( $\epsilon$ -caprolactone) et des autres types de copolymères obtenues ultérieurement. L'ajout de fonction éther semble donc pertinent si une modification de la polarité de la poly( $\epsilon$ -caprolactone) est également souhaitée, en vue d'évaluer l'impact de la polarité sur le facteur de ségrégation de phase ou de viser d'autres applications pour ce polyester biodégradable. En rendant le copolymère plus hydrophile, celui-ci aurait une vitesse de biodégradation accrue.

Au vue de l'ensemble des co-monomères testés, il s'avère que la position du substituant a un impact significatif sur la réactivité de ce dernier. La nature du substituant peut également réduire sa cinétique de copolymérisation (*cf* la 4-*tert*-pentyl- $\epsilon$ -CL). La 4-Ph- $\epsilon$ -CL s'est avéré être un co-monomère de choix pour rompre la cristallinité de la PCL (copolymérisation aléatoire, taux le plus faible requis pour rompre la cristallinité). Ce co-monomère a été choisi afin de réaliser des copolymères à blocs constitués d'au moins un bloc de type "PCL<sub>am</sub>." en vue d'étudier leur nanostructuration (voir partie III.C).

Souhaitant évaluer l'impact de la polarité, sur le facteur de ségrégation de phase  $\chi$ , des co-monomères présentant des fonctions esters ou acide carboxylique pendantes ont également été visés.

### III.B.3. Elaboration 2<sup>nd</sup>e génération de lactones afin de combiner rupture de la cristallinité et modification de la polarité

Afin de combiner un impact sur la cristallinité et sur la polarité du copolymère, la synthèse de l'acide 7-oxo-oxepane-4-méthanoate d'éthyle a semblé pertinente.

#### *III.B.3.a. Etude de la copolymérisation de l'acide 7-oxo-oxepane-4-méthanoate d'éthyle avec l' $\epsilon$ -CL en présence d'AMS*

Ce co-monomère a également été obtenu par oxydation de Baeyer-Villiger sur la cyclohexanone correspondante. Il est à noter que la présence de fonction ester sur la cyclohexanone n'a pas donné lieu à de réactions parasites. Des tests de (co)polymérisation ont été réalisés en jouant sur la nature du catalyseur utilisé :

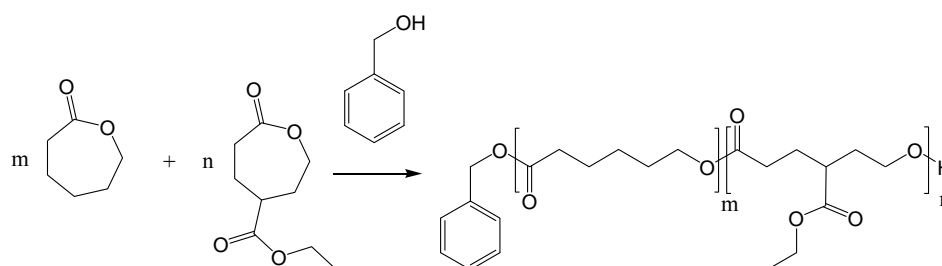


Tableau III-20 : Tests de copolymérisation de l'acide 7-oxo-oxepane-4-méthanoate d'éthyle avec l' $\epsilon$ -CL

Tests	DP <sub>visé</sub>	Cat.	Conversion <sub>globale</sub> <sup>*</sup>	M <sub>n</sub> <sup>°</sup> (g/mol)	D <sup>°</sup>
Copolymérisation $\epsilon$ -CL/7-oxo-oxepane-4-méthanoate d'éthyle (1/1)	120	AMS (1eq.)	0,34 (3h)	1 300	> 1,25
Copolymérisation $\epsilon$ -CL/7-oxo-oxepane-4-méthanoate d'éthyle (1/1)	120	DBU/TU (2/2eq.)	0 (26h)	n.d.	n.d.
Homopolymérisation 7-oxo-oxepane-4-méthanoate d'éthyle	15	AMS (1eq.)	-	n.d.	n.d.

Conditions typiques utilisées pour la (co)polymérisation : 30°C ; [1M] ; \* Déterminée par RMN <sup>1</sup>H ;

° Déterminées par CES, standards PS

Lors du test de copolymérisation en proportions équimolaires en présence d'AMS (entrée 1), uniquement des oligomères sont observés par CES. Il est à noter qu'en RMN <sup>1</sup>H, le co-monomère possède de nombreux signaux entre 4,40 et 4,00 ppm, il n'est donc pas possible de visualiser la conversion de chacun des monomères. Cependant, la présence d'un multiplet d'intensité assez faible à 4,68 ppm (amorceur libre) et d'un chevauchement de 2 signaux à 5,10 ppm sont observés par RMN <sup>1</sup>H. Si la polymérisation avait lieu de manière contrôlée alors l'ensemble des amorceurs présents dans le milieu devrait initier la réaction simultanément. Une fois que ces PhCH<sub>2</sub>OH (multiplet à 4,68 ppm) amorcent la polymérisation un seul signal caractéristique des protons PhCH<sub>2</sub>COO- devrait être observable



sous la forme d'un singulet à 5,10 ppm. L'observation de 2 signaux semble indiquer qu'une réaction supplémentaire a lieu à proximité des protons PhCH<sub>2</sub>O.

Le couple de co-catalyseur DBU/TU (1-[3,5-Bis(trifluorométhyl)phényl]-3-cyclohexylthiourée) rendant possible la synthèse de PCL<sup>149</sup> (DP100, 78% conversion en 120 heures en présence de 5 mol% de catalyseur) et ayant montré leur efficacité pour la synthèse de polycarbonates possédant des substituants de type ester pendants<sup>306-309</sup>, a également été testé. Malheureusement, aucun des moyens analytiques utilisés (RMN, CES) ne semble indiquer que la copolymérisation a débuté, même après 24 heures à 30°C.

Afin d'analyser de façon plus précise la réactivité de ce co-monomère, la synthèse d'homopolymère de faibles masses molaires (DP = 15) a été envisagée. Au cours de ce test de polymérisation, l'amorceur libre (4,68 ppm) est peu visible (*cf.* Fig. III-34) mais la présence de deux signaux à 5,10 ppm est à nouveau remarquée.

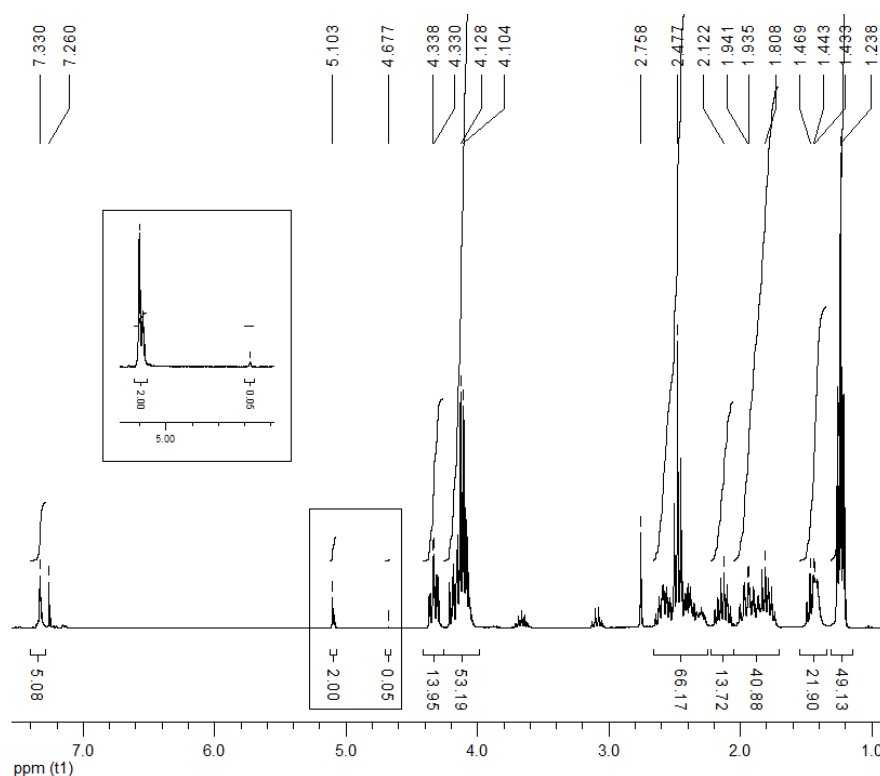
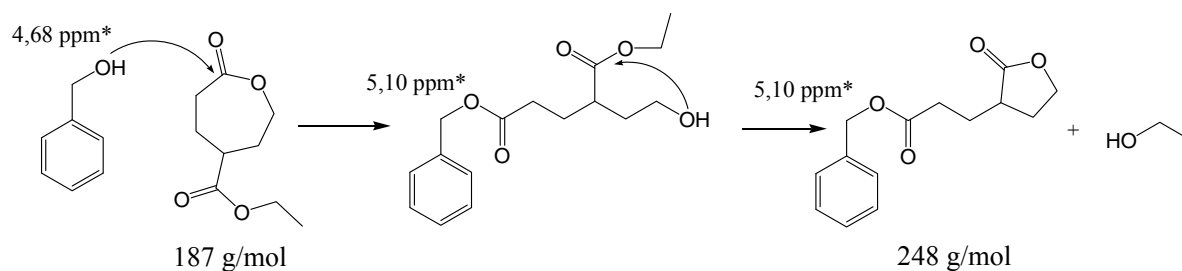


Fig. III-34 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du test d'homopolymérisation de l'acide 7-oxo-oxepane-4-méthanoate d'éthyle

La chromatographie gazeuse couplée avec un spectre de masse révèle la présence de 2 composés: un majoritaire ayant une masse molaire de 187 g/mol correspondant au monomère et une seconde espèce de masse molaire plus importante, 248 g/mol. L'hypothèse la plus probable serait qu'il y ait l'ouverture de la lactone dans un premier temps (étape classique d'amorçage/de propagation) suivie d'une étape de fermeture de cycle entraînant la libération d'éthanol et la formation d'une  $\gamma$ -lactone. La formation de cette  $\gamma$ -lactone, qui a une masse molaire de 248 g/mol, semble être plus favorable que l'étape de propagation, ce qui expliquerait les observations expérimentales (observation de 2 signaux à 5,10 ppm en RMN <sup>1</sup>H et pas de polymérisation). L'éthanol libéré, lors de la cyclisation, peut également amorcer

l'ouverture d'une  $\epsilon$ -lactone. Dans ce cas, après cyclisation, une  $\gamma$ -lactone de masse molaire similaire à celle du monomère initialement introduit (187 g/mol) est obtenue.



\* déplacement chimique des PhCH<sub>2</sub> en RMN <sup>1</sup>H

Fig. III-35 : Réaction de cyclisation supposée au vue des analyses RMN <sup>1</sup>H et GC/MS

Du fait d'une tension de cycle faible, les  $\gamma$ -lactones étaient longtemps considérées comme "non-polymérisables"<sup>310</sup>. Récemment, l'équipe de Chen<sup>241</sup> a démontré qu'il était possible dans certaines conditions (faibles températures de réaction et catalyseur métallique adapté) de réaliser la polymérisation de  $\gamma$ -butyrolactones. En présence d'AMS à 30°C, l'ouverture de cette  $\gamma$ -lactone substituée n'a pas lieu. Il semblerait qu'au cours de ce test d'homopolymérisation, l' $\epsilon$ -lactone substituée est convertie en  $\gamma$ -lactone.

En vue d'éviter ce type de réaction parasite, le design de nouvelles lactones possédant un groupement espaceur semble nécessaire afin d'empêcher la formation de  $\gamma$ -lactones. Aucune cyclohexanone commerciale ne possédant la structure requise, il nous a fallu en réaliser la synthèse.

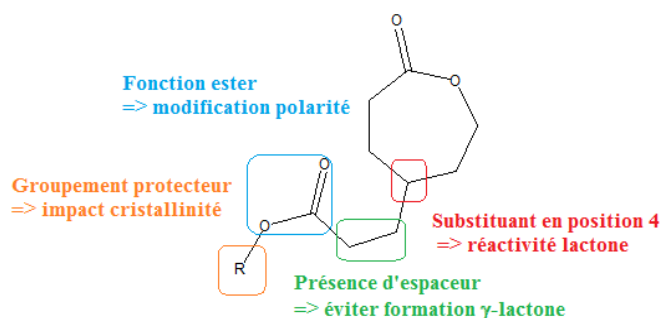


Fig. III-36 : Design de lactones substituées n'entraînant pas la formation de  $\gamma$ -lactone

### III.B.3.b. Synthèse de l'acide 3-(7-oxo-oxepane-4yl)-propionique benzyle ester et étude de sa copolymérisation

L'éthyl 3-(4-hydroxyphenyl)propanoate a été choisi comme composé de départ du fait de sa disponibilité et de son faible coût. L'ensemble des modifications chimiques effectuées sont présentées dans le schéma ci-dessous (et détaillées dans la partie expérimentale). Cette voie de synthèse a été adaptée à partir de différents travaux<sup>311-313</sup> :

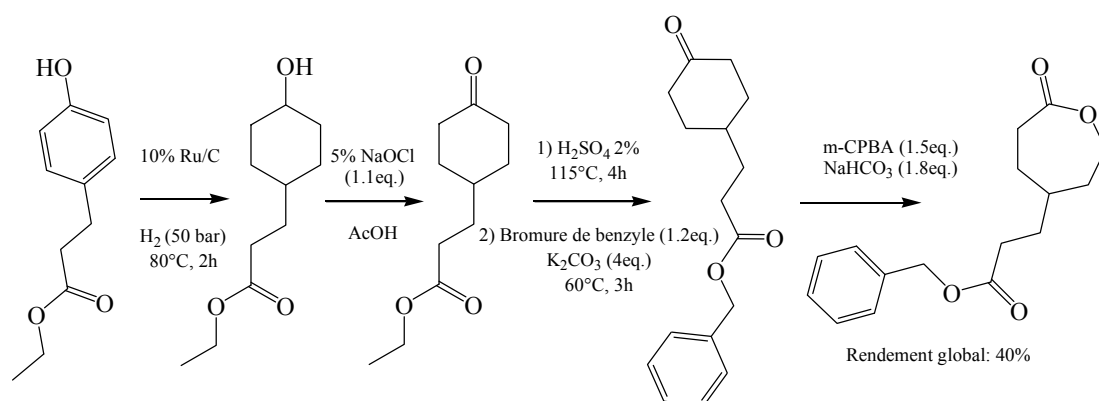


Fig. III-37 : Stratégie suivie pour l'obtention d'une nouvelle  $\epsilon$ -CL substituée

Une nouvelle  $\epsilon$ -lactone a ainsi été synthétisée avec un rendement global acceptable au vu du nombre d'étapes. Il a été choisi de réaliser la synthèse d'une  $\epsilon$ -lactone substituée présentant un ester benzylique en vue *in fine* de voir l'impact de la nature de la chaîne pendante sur la cristallinité et sur la polarité. En effet, il est possible de retirer le groupement benzyle sous pression de H<sub>2</sub> et de Pd/C sans altérer le copolymère<sup>260,267</sup>.

La (co)polymérisation, en solution ([M]<sub>0</sub> = 2 mol/L) à 30°C, de celle-ci a été évaluée en faisant varier différents paramètres tels que la nature de l'amorceur et du catalyseur utilisé, ainsi que le DP visé :

Tableau III-21 : Copolymérisation de l'acide 3-(7-oxo-oxepane-4yl)-propionique benzyle ester

Entrée	$\epsilon$ -CL/co-monomère	Amorceur	Cat.	Durée <sub>(co)polym</sub>	Conversion*	DP*	M <sub>n</sub> <sup>°</sup> (g/mol)	D <sup>°</sup>
1	78/42	Alcool benzylique	AMS (1eq.)	7h30	0,80	32	9 400	1,29
2	-/40	n-pentanol	AMS (1eq.)	6h20	0,92	35	6 100	1,47
3	108/12	Krasol H	AMS (2eq.)	4h20	0,96	59	19 500	1,53
4	96/24	Krasol H	AMS (2eq.)	5h15	0,91	62	18 500	1,60
5	108/12 <sup>#</sup>	Krasol H	TBD (0,5eq.)	53h	0,36	14	14 700	1,22
6	108/12	Krasol H	TU/DBU(5/5)	120h	0,91	58	10 500	1,96

Conditions typiques utilisées pour la (co)polymérisation : 30°C ; [1M] ; Toluène, <sup>#</sup> 30°C ; C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> ; [2M] ;

\* Déterminés par RMN <sup>1</sup>H ; ° Déterminées par CES, standards PS

Au cours des premiers tests de (co)polymérisation (entrées 1 et 2), des chaînes de (co)polymères de tailles plus faibles qu'attendues sont formées. Cette observation est d'autant plus flagrante que le degré de polymérisation visé est grand (entrée 1). Supposant la présence de réactions parasites, un macro-amorceur bifonctionnel a été utilisé, le Krasol H, afin d'évaluer la stabilité du groupement benzyl ester présent sur le co-monomère. En optant pour

cet amorceur (entrée 3 et 4), si la réaction de transestérification a lieu alors celle-ci sera facilement remarquable. En effet, les polymères amorcés par l'alcool benzylique (libéré), propageront nettement moins vite que ceux issus de l'amorçage au Krasol H. Le profil bimodal observé en CES ainsi qu'un élargissement de la dispersité des masses molaires indiquent la présence de réactions de transestérification non désirées (*cf* Fig. III-38). En effet, il semblerait que 4 types de réactions de transestérification, hormis la ROP, puissent avoir lieu :

- 1) transesterification au niveau de l'ester benzylique d'une chaîne de copolymère, entre le macro-amorceur ou copolymère et un autre copolymère entraînant la formation de copolymères greffés et la libération d'alcool benzylique.
- 2) transesterification entre l'ester benzylique d'un co-monomère et le macro-amorceur ou copolymère, entraînant la formation de co-monomère greffé et la libération d'alcool benzylique.
- 3) équilibre thermodynamique (polymérisation  $\rightleftharpoons$  dépolymérisation) n'ayant pas d'impact sur la nature des copolymères obtenus ultérieurement.
- 4) cyclisation au niveau de la chaîne pendante comme supposé pour le co-monomère précédent et formation d'un co-monomère greffé.

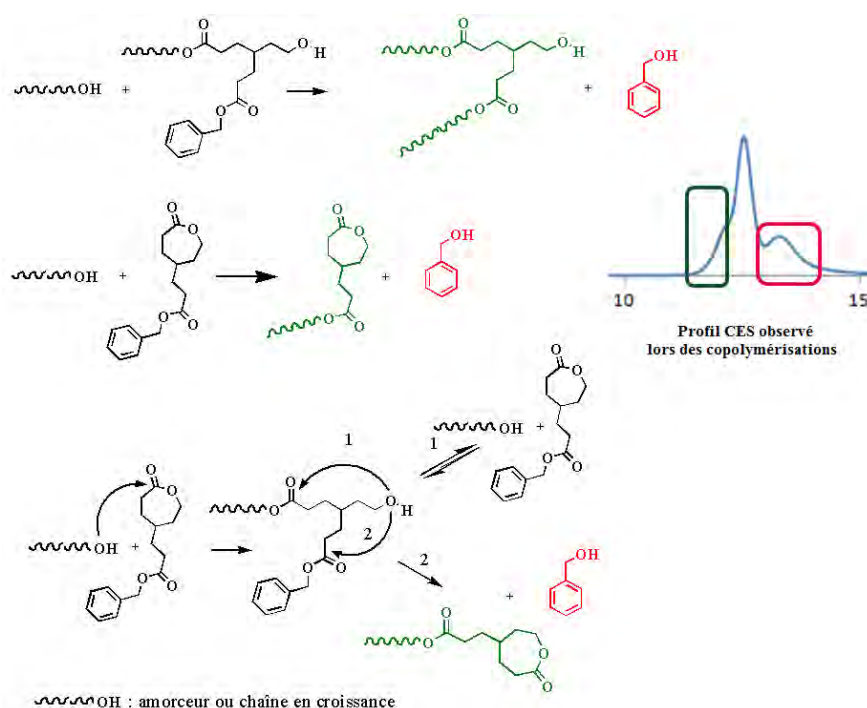


Fig. III-38 : Schéma récapitulant l'ensemble des réactions de transestérification possibles en présence d'AMS

Des catalyseurs ayant montré une efficacité pour l'ouverture de carbonates présentant des groupements fonctionnels similaires ont été testés (entrées 5 et 6). Un meilleur contrôle de la copolymérisation est observé en choisissant la TBD mais le principal inconvénient de ce catalyseur est sa faible activité pour l'ouverture de lactone (temps de réaction long et conversion seuil faible). L'utilisation du couple de co-catalyseur TU/DBU s'est révélé moins efficace que l'AMS : temps de réaction très long propice aux réactions de transestérification.

Kiesewetter<sup>163</sup> a montré très récemment que des tris-thiourées combinées avec la MTBD permettent la ROP de l' $\epsilon$ -CL de manière très efficace. En effet, des PCL de masses molaires d'environ 30 700 g/mol peuvent être obtenus en moins de 2 heures à T<sub>ambiante</sub> alors qu'uniquement des masses molaires d'environ 7 700 g/mol sont obtenues après 120 heures en présence de 5 eq. molaires du couple de catalyseur MTBD/TU.

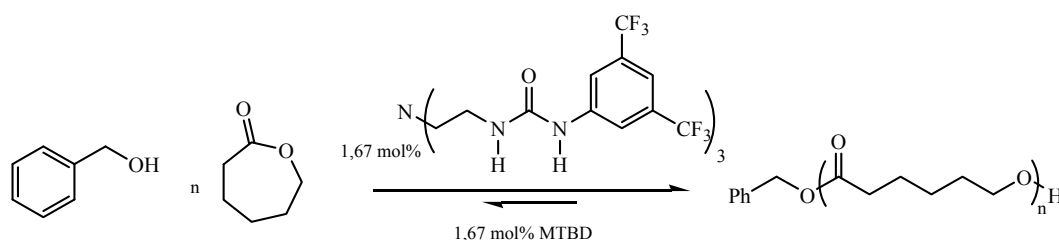


Fig. III-39 : Polymérisation de l' $\epsilon$ -CL en présence de tris-thiourée/MTBD<sup>163</sup>

Ce catalyseur a alors été synthétisé afin de voir si la combinaison de tris-thiourée/MTBD permet l'obtention de copolymère aléatoire de manière contrôlée et d'évaluer la cinétique de polymérisation *versus* celle de transestérification des groupements pendants pour ce couple de catalyseurs.

Dans un premier temps, des conditions expérimentales similaires à celles publiées ont été testées (1,67 mol% de chacun des catalyseurs, DP<sub>visé</sub> = 60(×2), [M] = 2 mol/L; 30°C) en introduisant 10% d' $\epsilon$ -lactone substituée en présence d'un macro-amorceur (Krasol H). Le contrôle de la polymérisation est évaluée par RMN <sup>1</sup>H en observant la valeur de l'intégrale des  $\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$  ( $\int \underline{\text{CH}_2\text{OH}}$  = 4 dans le cas d'une polymérisation contrôlée) correspondants aux extrémités de chaîne en croissance à 3,67 ppm ainsi que par CES ( $\bar{D}$  et profil CES).

Temps	Conversion globale*	$\int \underline{\text{CH}_2\text{OH}}^*$	DP <sub>RMN</sub> *	M <sub>n</sub> <sup>°</sup>	$\bar{D}^°$
15min	0,46	5,0	37	11 300	1,35
30min	0,67	5,3	54	14 100	1,33
45min	0,78	6,0	65	16 300	1,39
60min	0,85	6,0	73	17 300	1,48

Conditions copolymérisation :

Amorçage au Krasol H ; 1,67mol% co-cat. ; Toluène [2M] ; 30°C

\*Déterminés par RMN <sup>1</sup>H ; ° Déterminées par CES, standards PS

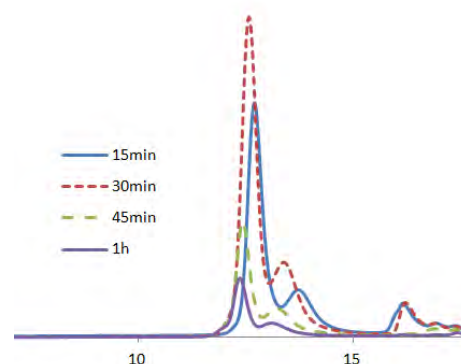


Fig. III-40 : Suivi du contrôle et de la cinétique de la copolymérisation avec 10% de co-monomère et 1,67 mol% de co-catalyseur

Tout d'abord il est à noter que la cinétique de polymérisation est nettement améliorée. En effet, lors du premier prélèvement (15 min) une conversion de 46% est atteinte. Des (co)polymères de faibles masses sont visibles par CES (épaulement vers des volumes d'élution plus importants) et se traduisant en RMN <sup>1</sup>H par une augmentation de la valeur de l'intégrale des CH<sub>2</sub>OH terminaux.

Au vu de la cinétique de (co)polymérisation avec ce couple de catalyseurs et désirant limiter les réactions de transestérification des groupements pendants, des conditions de réaction plus douces (utilisation de 0,73 mol% de catalyseurs au lieu de 1,67 mol%) ont été testées.

Temps	Conversion globale*	∫CH <sub>2</sub> OH*	DP <sub>RMN</sub> *	M <sub>n</sub> <sup>°</sup>	Đ <sup>°</sup>
15min	0,18	4,4	11	8 300	1,10
30min	0,24	3,9	15	10 300	1,08
45min	0,30	3,9	19	12 000	1,07
60min	0,36	4,1	23	10 600	1,24
3h	0,63	3,9	40	14 800	1,21
6h	0,81	4,4	51	16 200	1,27
19h	0,89	5,0	58	20 200	1,35

Conditions copolymérisation :

Amorçage au Krasol H ; 0,73 mol% co-cat. ; Toluène [2M] ; 30°C

\* Déterminés par RMN <sup>1</sup>H ; ° Déterminées par CES, standards PS

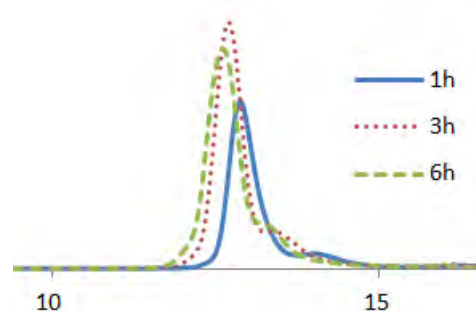


Fig. III-41 : Suivi du contrôle et de la cinétique de la copolymérisation avec 10% de co-monomère et 0,73 mol% de co-catalyseur

En réduisant la quantité de catalyseurs, la réaction de transestérification non désirée est nettement moins présente (léger épaulement en CES et ∫CH<sub>2</sub>OH reste convenable) jusqu'à 6 heures. En arrêtant la réaction suffisamment tôt (entre 3 et 6 heures), il semble possible d'obtenir des copolymères ayant un faible indice de polydispersité.

La synthèse d'un co-monomère de structure similaire mais possédant un groupement protecteur de nature différente est également envisageable. En effet, le remplacement de l'ester benzylique par un ester *tert*-butylique pourrait améliorer le contrôle de la polymérisation grâce à deux critères non négligeables : meilleure stabilité vis-à-vis des attaques nucléophiles et ester plus encombré stériquement, donc moins propice à des réactions de transestérification. Cependant, l'étape de déprotection, en milieu acide, pourrait s'avérer plus problématique, que dans le cas de l'ester benzylique.

### III.B.4. Conclusion

En conclusion, nous avons pu montrer qu'il était possible d'obtenir des  $\epsilon$ -lactones possédant différents groupements fonctionnels, de manière efficace. Le type de substituant choisi ainsi que sa position a une influence non négligeable sur la réactivité du co-monomère et sur les propriétés du copolymères obtenus (pourcentage de co-monomère requis pour totalement rompre la cristallinité, impact sur la température de transition vitreuse et dans certains cas sur sa polarité). Tous ces critères sont à prendre en compte lors du design/choix de co-monomère à utiliser pour une application visée. Au vue de l'étude réalisée, les trois co-monomères qui se sont révélés être les plus efficaces pour rompre totalement la cristallinité du copolyester sont présentés dans la figure ci-dessous. Il est à noter que différents facteurs peuvent entrer en compte dans le choix du co-monomère à utiliser (disponibilité du co-monomère, taux de défauts requis,  $T_g$  désirée pour l'application visée, ...).

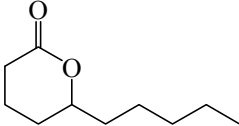
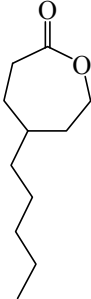
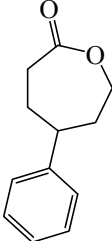
			
	$\delta$ -décalactone	4- <i>n</i> -pentyl- $\epsilon$ -CL	4-phényl- $\epsilon$ -CL
Taux requis pour rompre totalement la cristallinité	42%	35%	25%
$T_g$ du copolymère	Fixe ( $\sim -60/-70^\circ\text{C}$ )	Fixe ( $\sim -60/-70^\circ\text{C}$ )	Ajustable ( $2 < T_g < -60/-70^\circ\text{C}$ )
Type de co-monomère	Commercialement disponible, biosourcé	Synthétique (1 étape)	Synthétique (1 étape)
Conditions de polymérisation	En masse (polym. $\leftrightarrow$ dépolym.)	En solution	En solution

Fig. III-42 : Caractéristiques des co-monomères ayant montrés le plus d'efficacité pour la rupture de la cristallinité des copolymères obtenus

Dans notre cas, nous avons choisi de continuer l'étude avec la 4-phényl- $\epsilon$ -CL étant donné que ce co-monomère est le plus efficace pour inhiber la cristallinité du copolymère. De plus, le fait que ce co-monomère polymérise efficacement en solution rend possible l'utilisation de macro-amorceur pour la réalisation de copolymères à blocs. Alors qu'avec la  $\delta$ -DL, le fait de devoir travailler en masse rendrait cela plus compliqué au vue de la viscosité du milieu réactionnel.

### III.C. Synthèse et caractérisation de copolymères à blocs composés de "poly( $\epsilon$ -caprolactone) amorphe"

Notre étude de copolymérisation nous a permis d'identifier la 4-phényl- $\epsilon$ -caprolactone comme étant le co-monomère le plus efficace pour rompre la cristallinité de la PCL. C'est pour cette raison que l'ensemble des copolymères désignés comme "poly( $\epsilon$ -caprolactone) amorphe" ("PCL<sub>am.</sub>"), feront référence aux copolymères aléatoires obtenus en la combinant avec l' $\epsilon$ -CL. Cette stratégie a été utilisée afin d'obtenir des copolymères di et tri-blocs possédant au moins un bloc de type de "PCL<sub>am.</sub>". Dans un premier temps, la synthèse contrôlée de copolymères triblocs de "PCL<sub>am.</sub>"-*b*-PTMC-*b*-PCL<sub>am.</sub>" va être discutée.

#### III.C.1. Copolymères triblocs de type "PCL<sub>am.</sub>"-*b*-PTMC-*b*-PCL<sub>am.</sub>"

##### *III.C.1.a. Evaluation du taux de co-monomère requis pour avoir un copolymère à blocs amorphe*

Le fait qu'une extrémité du copolymère aléatoire précédemment décrit ("PCL<sub>am.</sub>") soit liée à un bloc de polymère de nature différente peut également avoir un impact sur la cristallinité du copolymère. Nous avons donc cherché dans un premier temps à savoir s'il était possible de réduire le taux de co-monomère nécessaire pour rompre totalement la cristallinité des copolymères triblocs P( $\epsilon$ -CL-*co*-4-Ph- $\epsilon$ -CL)-*b*-PTMC-*b*-P( $\epsilon$ -CL-*co*-4-Ph- $\epsilon$ -CL). Ainsi, la stratégie de synthèse décrite précédemment, pour les copolymères PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL (*cf* II.B), a été appliquée afin d'obtenir des copolymères de P( $\epsilon$ -CL-*co*-4-Ph- $\epsilon$ -CL)-*b*-PTMC-*b*-P( $\epsilon$ -CL-*co*-4-Ph- $\epsilon$ -CL), de manière contrôlée, présentant des taux en 4-Ph- $\epsilon$ -CL variables.

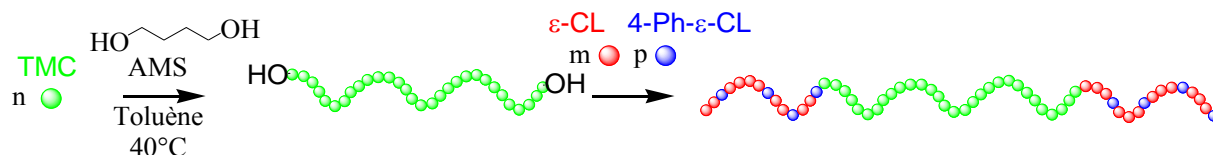


Fig. III-43 : Synthèse de copolymères triblocs P( $\epsilon$ -CL-*co*-4-Ph- $\epsilon$ -CL)-*b*-PTMC-*b*-P( $\epsilon$ -CL-*co*-4-Ph- $\epsilon$ -CL) par ajout séquentiel

Un accroissement des masses molaires du copolymère est observé par CES (Fig. III-46) après l'ajout des lactones, confirmant la formation de copolymères à blocs. Une faible dispersité des masses molaires ( $D \geq 1,2$ ) est conservée lors de cette synthèse de copolymères triblocs combinant plusieurs modes de copolymérisation : copolymérisation par ajout séquentiel pour avoir les blocs polyesters et polycarbonate, ainsi qu'une copolymérisation aléatoire de l' $\epsilon$ -CL avec la 4-Ph- $\epsilon$ -CL. L'analyse RMN du proton (*cf* Fig. III-44) permet de vérifier que l'ensemble de la PTMC télchélique a totalement réagit via l'absence de multiplet entre 3,75 et 3,70 ppm, zone correspondant aux  $\underline{\text{CH}_2\text{OH}}$  terminaux du PTMC.



Des copolymères triblocs dont la composition peut être aisément déterminée sont obtenus. En effet, en fixant à 4 la valeur des multiplets correspondants aux  $\text{CH}_2\text{OH}$  terminaux entre 3,70 et 3,40 ppm, il est possible de déterminer la longueur de chaque bloc à l'aide du multiplet ayant un déplacement chimique compris entre 4,30 et 4,20 ppm pour le PTMC (signal b) et entre 4,10 et 3,75 ppm pour le copolymère aléatoire "PCL<sub>am</sub>." (signal c). Tenant compte de l'auto-amorçage du TMC par "ACE", il est cohérent d'obtenir des longueurs de blocs inférieures par rapport au ratio [monomère]/[amorceur] introduit initialement. Néanmoins, les fractions volumiques des copolymères obtenus correspondent biens aux différentes proportions de monomères incorporées dans le milieu réactionnel. La proportion de 4-Ph- $\epsilon$ -CL présente dans le copolyester peut être aisément déterminée à partir du multiplet (signal d) ayant un déplacement chimique entre 2,70 et 2,50 ppm. Le caractère aléatoire de la copolymérisation effectuée par ajout simultané de l' $\epsilon$ -CL et la 4-Ph- $\epsilon$ -CL est confirmé par la présence, à la fois, des signaux  $\text{CH}_2\text{OH}$  des copolymères terminés par une unité P( $\epsilon$ -CL) à 3,64 ppm, et de ceux terminés par une unité P(4-Ph- $\epsilon$ -CL) entre 3,60 et 3,40 ppm.

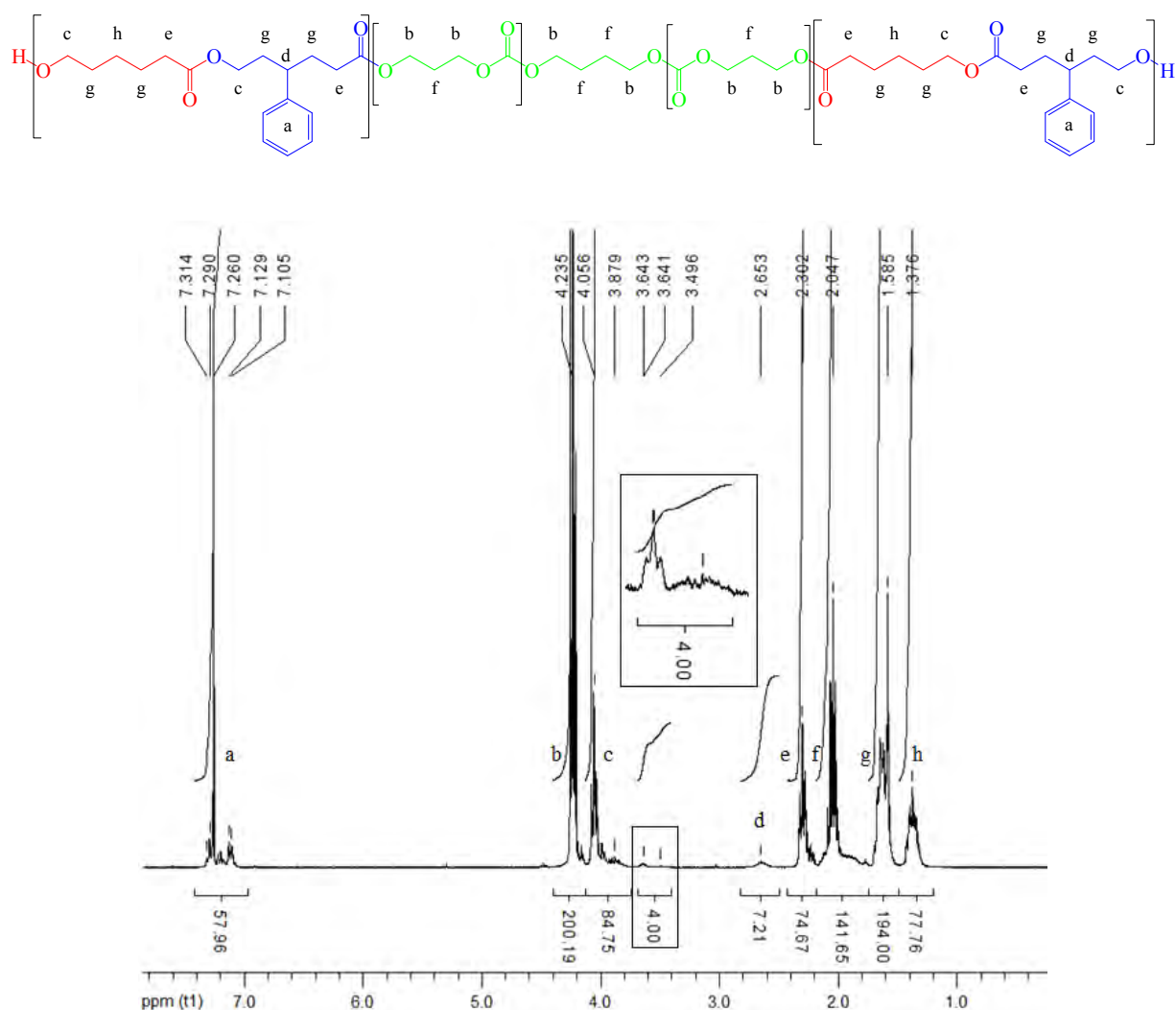


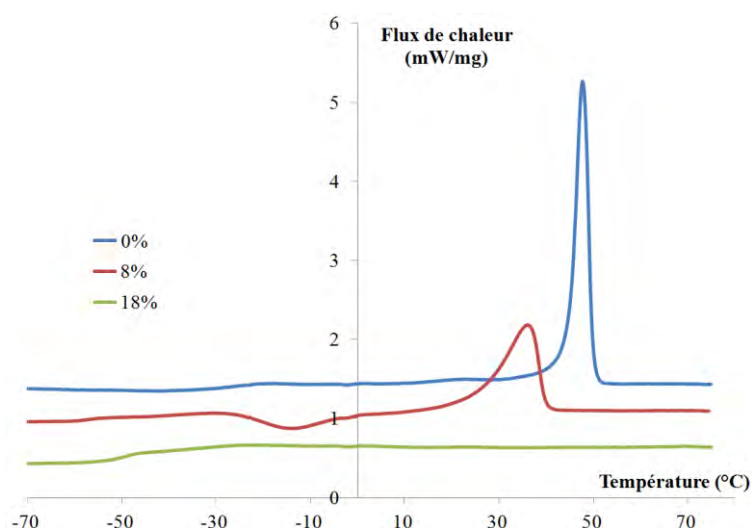
Fig. III-44 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du copolymère à blocs  $\text{P}(\epsilon\text{-CL-co-4-Ph-}\epsilon\text{-CL})_{21}\text{-b-PTMC}_{50}\text{-b-}$   
 $\text{P}(\epsilon\text{-CL-co-4-Ph-}\epsilon\text{-CL})_{21}$

Un pourcentage de P(4- $\epsilon$ -CL) légèrement inférieur (8 et 18%) à celui introduit initialement (10 et 20% respectivement) dans le milieu réactionnel est observé par analyse RMN  $^1\text{H}$ . Afin d'évaluer s'il est possible de réduire la proportion de 4-Ph- $\epsilon$ -CL requise pour totalement inhiber la cristallinité de la PCL dans le cas où le copolyester est lié à un bloc de nature différente, tel que le PTMC, des copolymères présentant des pourcentages différents en 4-Ph- $\epsilon$ -CL ont été synthétisés et analysés par DSC.

**Tableau III-22** : Détermination du pourcentage de 4-Ph- $\epsilon$ -CL requis pour totalement rompre la cristallinité lors de la préparation de copolymères à blocs

Composition des copolymères: % 4-Ph- $\epsilon$ -CL présent dans le copolyester*	$M_n^\circ$ (g/mol)	$D^\circ$	$\chi_c^\#$ (%)
PCL <sub>23</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>50</sub> - <i>b</i> -PCL <sub>23</sub> : 0%	17 800	1,17	56
P( $\epsilon$ -CL- <i>co</i> -4-Ph- $\epsilon$ -CL) <sub>22</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>50</sub> - <i>b</i> -P( $\epsilon$ -CL- <i>co</i> -4-Ph- $\epsilon$ -CL) <sub>22</sub> : 8%	18 000	1,16	43
P( $\epsilon$ -CL- <i>co</i> -4-Ph- $\epsilon$ -CL) <sub>20</sub> - <i>b</i> -PTMC <sub>47</sub> - <i>b</i> -P( $\epsilon$ -CL- <i>co</i> -4-Ph- $\epsilon$ -CL) <sub>20</sub> : 18%	20 100	1,14	0

\* Déterminée par RMN  $^1\text{H}$  ;  $^\circ$  Déterminées par CES, standards PS ;  $^\#$  Déterminée par DSC ; %cristallinité calculé par : Aire pic de fusion (J/G) / ( $f_{\text{polyester}} \times \Delta H_{\text{PCL}}^0$ ) avec  $\Delta H_{\text{PCL}}^0 = 139,5 \text{ J/g}$



**Fig. III-45** : Aspect du 2<sup>nd</sup> cycle de chauffe pour les (co)polymères de P( $\epsilon$ -CL-*co*-4-Ph- $\epsilon$ -CL)<sub>20</sub>-*b*-PTMC<sub>47</sub>-*b*-P( $\epsilon$ -CL-*co*-4-Ph- $\epsilon$ -CL)<sub>20</sub> présentant des taux en 4-Ph- $\epsilon$ -CL différents

Les analyses thermiques ont permis de voir que la présence de 18 %<sub>mol.</sub> de 4-Ph- $\epsilon$ -CL dans le bloc copolyester est suffisante pour rompre totalement la cristallinité. Pour rappel, lors de la synthèse du copolyester aléatoire composé de 20 %<sub>mol.</sub> de 4-Ph- $\epsilon$ -CL, un taux de cristallinité de 4,5% était observé par DSC. Le fait que le copolyester soit lié à l'une de ces extrémités, à un bloc de nature différente, semble réduire sa mobilité et ainsi rendre la cristallisation plus compliquée. Il est donc possible d'abaisser le pourcentage molaire de comonomère nécessaire pour rompre totalement la cristallinité du copolyester. Par la suite, un taux de 20% de 4-Ph- $\epsilon$ -CL sera donc utilisé pour la formation de copolymères à blocs constitués de bloc "PCL<sub>am</sub>". A titre d'exemple, le copolymère à blocs P( $\epsilon$ -CL-*co*-4-Ph- $\epsilon$ -CL)<sub>20</sub>-*b*-PTMC<sub>47</sub>-*b*-P( $\epsilon$ -CL-*co*-4-Ph- $\epsilon$ -CL)<sub>20</sub> sera ainsi renommé "PCL<sub>am</sub>".<sub>20</sub>-*b*-PTMC<sub>47</sub>-*b*- "PCL<sub>am</sub>".<sub>20</sub>.

### III.C.1.b. Synthèse et caractérisation de "PCL<sub>am</sub>"-b-PTMC-b-"PCL<sub>am</sub>"

Dans l'optique de préparer des copolymères se nanostructurant et présentant des morphologies différentes, une série de copolymères ayant des fractions volumiques de polyester et de polycarbonate différentes a été réalisée par la suite.

Tableau III-23 : Copolymères triblocs de "PCL<sub>am</sub>"-b-PTMC-b-"PCL<sub>am</sub>" ayant des fractions volumiques ajustables

Composition des copolymères A-B-A*	f <sub>vol.A</sub> <sup>\$</sup>	f <sub>vol.B</sub> <sup>\$</sup>	M <sub>n</sub> (g/mol)*	M <sub>n</sub> (g/mol) °	D °
"PCL <sub>am</sub> " <sub>13</sub> -b-PTMC <sub>55</sub> -b-"PCL <sub>am</sub> " <sub>13</sub>	0,40	0,60	8 600	14 500	1,14
"PCL <sub>am</sub> " <sub>21</sub> -b-PTMC <sub>50</sub> -b-"PCL <sub>am</sub> " <sub>21</sub>	0,55	0,45	10 300	20 100	1,14
"PCL <sub>am</sub> " <sub>52</sub> -b-PTMC <sub>67</sub> -b-"PCL <sub>am</sub> " <sub>52</sub>	0,69	0,31	16 900	27 600	1,20

\* Déterminées par RMN <sup>1</sup>H ; ° Déterminées par CES, standards PS ; <sup>\$</sup> Calculées avec d<sub>PCL</sub>/<sub>"PCL<sub>am</sub>"</sub> = 1,145 ; d<sub>PTMC</sub> = 1,3

Une augmentation de la masse molaire du copolymère après ajout de l'ε-CL et de la 4-Ph-ε-CL, une fois le TMC totalement consommé, illustre bien la formation de copolymères à blocs. Des copolymères à blocs monodisperses présentant des fractions volumiques ajustables ont ainsi été obtenus. La masse molaire déterminée par CES est supérieure à celle théorique étant donné que la masse molaire indiquée n'a pas été corrigée pour 2 raisons: difficile de savoir le facteur de correction à appliquer pour des copolymères à blocs et le facteur de correction n'a pas été déterminé pour le bloc "PCL<sub>am</sub>".

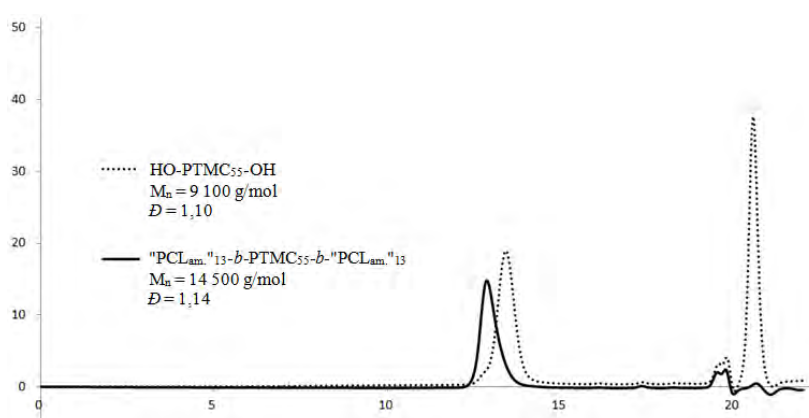


Fig. III-46 : Superposition des profils de CES du bloc central (en pointillés), HO-PTMC<sub>55</sub>-OH, et du copolymère tribloc "PCL<sub>am</sub>"<sub>13</sub>-b-PTMC<sub>55</sub>-b-"PCL<sub>am</sub>"<sub>13</sub> (trait plein)

Les propriétés thermiques de ces copolymères ont également été étudiées.

Tableau III-24 : Propriétés thermiques des copolymères triblocs de "PCL<sub>am</sub>"-b-PTMC-b-"PCL<sub>am</sub>"

Composition des copolymères*	T <sub>g</sub> (°C) <sup>#</sup>	T <sub>f</sub> (°C) <sup>#</sup>	T <sub>c</sub> (°C) <sup>#</sup>
"PCL <sub>am</sub> " <sub>13</sub> -b-PTMC <sub>55</sub> -b-"PCL <sub>am</sub> " <sub>13</sub>	-35,8	-	-
"PCL <sub>am</sub> " <sub>21</sub> -b-PTMC <sub>50</sub> -b-"PCL <sub>am</sub> " <sub>21</sub>	-48,5	-	-
"PCL <sub>am</sub> " <sub>52</sub> -b-PTMC <sub>67</sub> -b-"PCL <sub>am</sub> " <sub>52</sub>	-48,7	-	-

\* Déterminée par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>#</sup> Déterminées par DSC

L'absence de pic exothermique caractérisant un phénomène de cristallisation (lors du refroidissement) et endothermique, dans le cas de la fusion de réseaux semi-cristallins (lors du chauffage) a permis de vérifier le caractère amorphe de chacun des copolymères. Il est à noter qu'une seule température de transition vitreuse est observée pour l'ensemble des copolymères à blocs. Pour rappel, la température de transition vitreuse du PTMC est d'environ -25°C et celle du copolymère aléatoire "PCL<sub>am</sub>" est d'environ -50°C. Dans le cas du copolymère "PCL<sub>am</sub>"<sub>13</sub>-*b*-PTMC<sub>55</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>13</sub>, copolymère ayant la masse molaire la plus faible, une température de transition vitreuse intermédiaire est observée (-35,8°C). Ce résultat suggère une miscibilité des blocs. Concernant les copolymères de masses molaires plus élevées et présentant une proportion plus importante de "PCL<sub>am</sub>", "PCL<sub>am</sub>"<sub>21</sub>-*b*-PTMC<sub>50</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>21</sub> et "PCL<sub>am</sub>"<sub>52</sub>-*b*-PTMC<sub>67</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>52</sub>, la température de transition vitreuse est proche de celle de la "PCL<sub>am</sub>". Le fait que les copolymères soient majoritairement constitués de polyester semble affecter la visualisation de la  $T_g$  du bloc central. L'observation de la  $T_g$  caractéristique de la "PCL<sub>am</sub>" suggère une séparation de phase pour ces 2 copolymères à blocs. Des analyses SAXS ont été effectuées afin de confirmer cela et voir si cette séparation de phase a lieu de manière ordonnée.

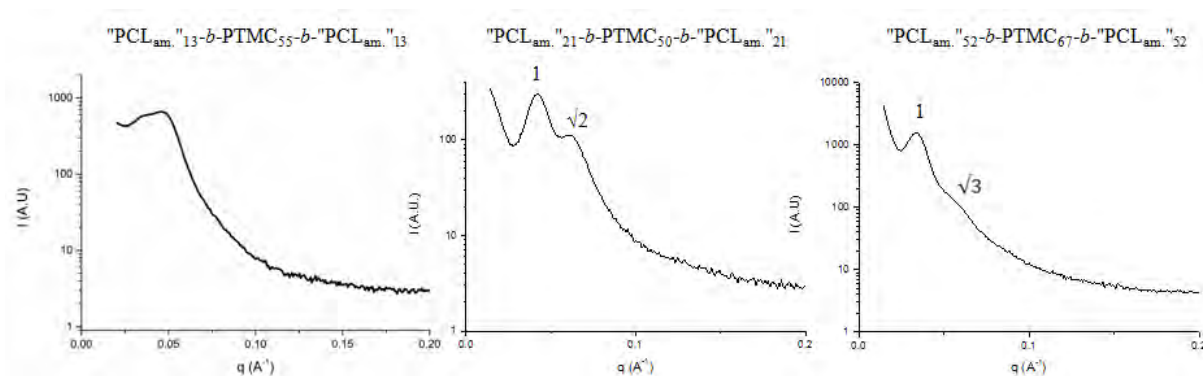


Fig. III-47 : Analyses SAXS à  $T_{\text{ambiante}}$  des copolymères triblocs "PCL<sub>am</sub>"<sub>13</sub>-*b*-PTMC<sub>55</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>13</sub>, "PCL<sub>am</sub>"<sub>21</sub>-*b*-PTMC<sub>50</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>21</sub> et "PCL<sub>am</sub>"<sub>52</sub>-*b*-PTMC<sub>67</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>52</sub>.

L'absence de pics de diffraction au cours de l'analyse SAXS du copolymère à blocs "PCL<sub>am</sub>"<sub>13</sub>-*b*-PTMC<sub>55</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>13</sub> confirme l'absence de nanostructuration pour cet échantillon.

Pour le copolymère "PCL<sub>am</sub>"<sub>21</sub>-*b*-PTMC<sub>50</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>21</sub>, plusieurs pics de diffraction sont visualisés indiquant une ségrégation de phase. Grâce au pic du premier ordre, il est possible d'en déduire un espacement de domaines de 15 nm. Cependant, il est difficile de conclure quant à la morphologie associée. En effet, la visualisation d'un pic d'ordre supérieur ayant comme valeur  $q/q^*$  égale à  $\sqrt{2}$  suggère une morphologie cubique (BCC), ce qui n'est pas cohérent au vue des fractions volumiques de chacun des blocs ( $f_{\text{PCL}_{\text{am}}}=0,55$  et  $f_{\text{PTMC}}=0,45$ ). En tenant compte des fractions volumiques, il est également possible que l'on ait une morphologie gyroïde. La morphologie pour ce copolymère ne peut être définie de manière précise étant donné qu'uniquement un seul signal d'ordre supérieur est visible.

Dans le cas du copolymère "PCL<sub>am</sub>"<sub>52</sub>-*b*-PTMC<sub>67</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>52</sub>, la présence d'un pic de second ordre ayant une valeur  $q/q^*$  égale à  $\sqrt{3}$  peut être attribué à une morphologie cylindrique. D'autant plus que cette morphologie est en accord avec les fractions volumiques ( $f_{\text{PCL}_{\text{am}}} = 0,69$  et  $f_{\text{PTMC}} = 0,31$ ). Un espacement de domaines de 19 nm a été estimé.

La synthèse de copolymère "PCL<sub>am</sub>"-*b*-PTMC-*b*-"PCL<sub>am</sub>" a permis de confirmer l'intérêt de rompre la cristallinité de la PCL par copolymérisation aléatoire afin de permettre la nanostructuration. En effet, dans le cas des copolymères PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL, uniquement une séparation de phase induite par la cristallisation était observable à  $T_{\text{ambiante}}$ . Il devient alors possible d'avoir une structuration cylindrique ("PCL<sub>am</sub>"<sub>52</sub>-*b*-PTMC<sub>67</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>52</sub>) alors que pour son homologue semi-cristallin, PCL<sub>51</sub>-*b*-PTMC<sub>52</sub>-*b*-PCL<sub>51</sub>, un matériau hétérogène non structuré est observé (*cf* Fig. III-1 : SAXS à  $T_{\text{variable}}$  sur des diblocs de PCL-*b*-PTMC). Des tests de nanostructuration en couches minces, du copolymère "PCL<sub>am</sub>"<sub>52</sub>-*b*-PTMC<sub>67</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>52</sub>, n'ont malheureusement pas permis de visualiser cette structuration par microscopie. En effet, la formation de films minces s'est avérée compliquée suite à la mauvaise adhésion du film de copolymère à blocs sur le substrat. Au vu de cette observation expérimentale, il a semblé pertinent de réaliser des copolymères à blocs possédant un ou deux bloc(s) de "PCL<sub>am</sub>" et un bloc plus apolaire, de type polybutadiène par exemple.

### III.C.2. Synthèse et caractérisation de copolymères triblocs de type "PCL<sub>am.</sub>"-b-Krasol (H)-b-"PCL<sub>am.</sub>"

Les macro-amorceurs téléchéliques di-hydroxy fonctionnalisés (Krasol LBH3000<sup>®</sup> et Krasol H-LBH3000<sup>®</sup>) ont permis la synthèse de copolymères triblocs composés d'un bloc central apolaire de type polybutadiène, hydrogéné ou non, possédant à chacune de ces extrémités un bloc "poly(ε-caprolactone) amorphe". Le bloc "PCL<sub>am.</sub>" est obtenu comme dans le cas précédent en utilisant 20%<sub>mol.</sub> de 4-Ph-ε-CL. Des copolymères triblocs de compositions différentes, en jouant sur la taille des blocs polyesters, peuvent être ainsi obtenus dans des conditions de polymérisation douces (1 eq. d'AMS par extrémité réactive à 30°C en solution).

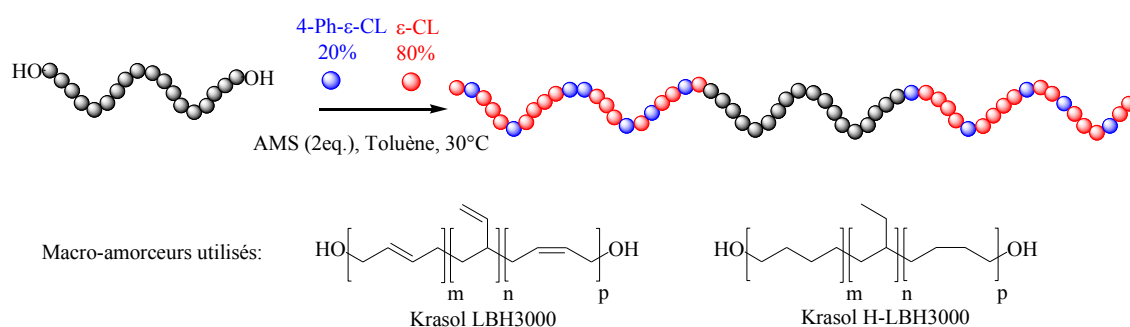


Fig. III-48 : Synthèse de copolymères triblocs "PCL<sub>am.</sub>"-b-Krasol (H)-b-"PCL<sub>am.</sub>"

Un bon contrôle de la copolymérisation est conservée en utilisant le Krasol ou le Krasol H comme amorceur. En effet :

- Les copolymères sont élués plus rapidement lors de la CES (*cf.* Fig. III-49), ce qui illustre bien le fait qu'un copolymère à blocs est obtenu. Le profil de CES est monomodal et la dispersité des masses molaires est également faible.

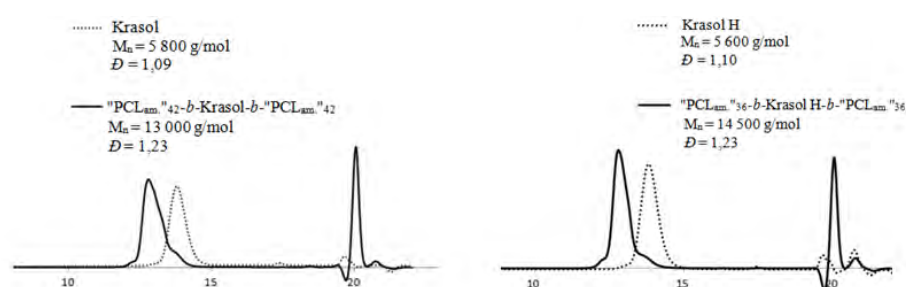


Fig. III-49 : Superposition des profils de CES du bloc central/macro-amorceur (en pointillés), Krasol (à gauche) et Krasol H (à droite), et des copolymères triblocs (trait plein) "PCL<sub>am.</sub>"<sub>42</sub>-b-Krasol-b-"PCL<sub>am.</sub>"<sub>42</sub> (à gauche) et "PCL<sub>am.</sub>"<sub>36</sub>-b-Krasol H-b-"PCL<sub>am.</sub>"<sub>36</sub> (à droite)

- Par analyse RMN  $^1\text{H}$  (*cf.* Fig. III-50 et Fig. III-51), la modification de l'aspect du multiplet situé entre 3,65 et 3,60 ppm permet de supposer que l'ensemble du macro-amorceur introduit a permis l'initiation de la polymérisation. La composition du copolymère à blocs en "PCL<sub>am</sub>" est principalement déterminée grâce au multiplet observé à 4,10 et 3,75 ppm (signaux k et p) après avoir calibré le signal (c) caractéristique du macro-amorceur (multiplet entre 5,10 et 4,80 ppm équivalent à 82,02 protons pour le Krasol et multiplet entre 0,90 et 0,70 ppm intégré pour 110,75 protons pour le Krasol H). Le taux de 4-Ph- $\epsilon$ -CL incorporé est également vérifié grâce au multiplet possédant un déplacement chimique compris entre 2,70 et 2,60 ppm et permet de constater que celui-ci correspond bien aux proportions introduites. La RMN  $^1\text{H}$  permet également de suggérer un bon contrôle de la copolymérisation en tenant comptes des intégrales des signaux correspondants aux  $\text{CH}_2\text{OH}$  terminaux (multiplets ayant un déplacement chimique compris entre 3,50 - 3,70 ppm), qui restent très proches de la valeur attendue (4).





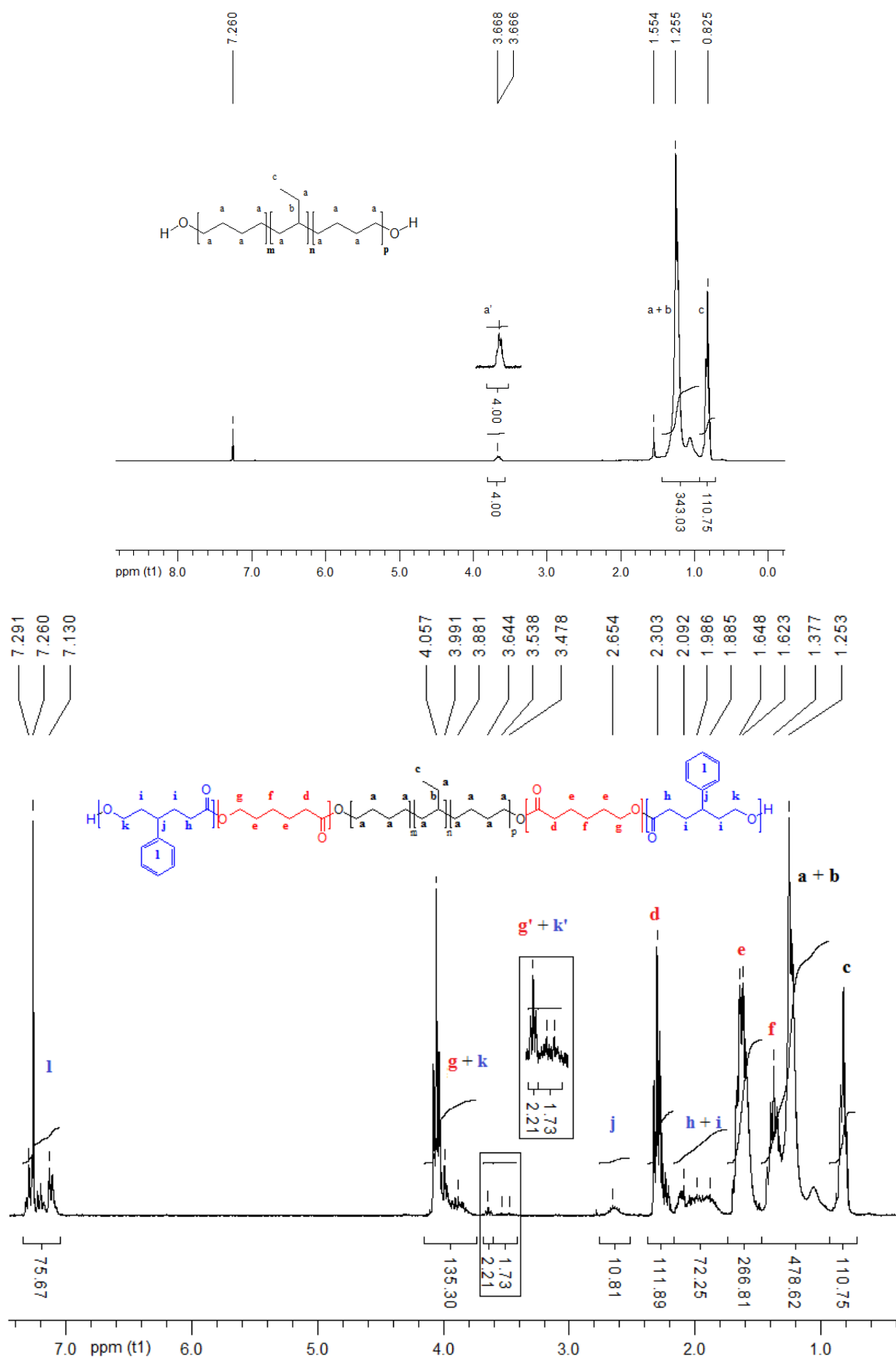


Fig. III-51 : Spectres RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du Krasol H (en haut) et du copolymère à bloc "PCL<sub>am</sub>"<sub>36</sub>-b-Krasol H-b-"PCL<sub>am</sub>"<sub>36</sub> (en bas)

Différents copolymères triblocs ont été ainsi synthétisés. Les quantités d' $\epsilon$ -CL et de 4-Ph- $\epsilon$ -CL ont été ajustées afin de viser des nanostructurations lamellaires et cylindriques.

**Tableau III-25 :** Copolymères à blocs "PCL<sub>am</sub>"-*b*-Krasol-*b*-"PCL<sub>am</sub>" et "PCL<sub>am</sub>"-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>".

Copolymère à bloc visé	Conversion <sup>*</sup>	M <sub>nthéo</sub> <sup>#</sup>	M <sub>nRMN</sub> <sup>*</sup>	M <sub>nCES</sub> <sup>°</sup>	$\bar{D}$ <sup>°</sup>	Composition <sup>*</sup>
"PCL <sub>am</sub> " <sub>45</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>45</sub>	0,88	13 700	14 500	13 000	1,23	"PCL <sub>am</sub> " <sub>42</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>42</sub>
"PCL <sub>am</sub> " <sub>90</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>90</sub>	0,92	24 900	26 500	25 500	1,19	"PCL <sub>am</sub> " <sub>89</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>89</sub>
"PCL <sub>am</sub> " <sub>16</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> " <sub>16</sub>	0,99	7 100	7 100	12 100	1,12	"PCL <sub>am</sub> " <sub>16</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> " <sub>16</sub>
"PCL <sub>am</sub> " <sub>35</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> " <sub>35</sub>	0,99	12 100	12 200	14 500	1,23	"PCL <sub>am</sub> " <sub>36</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> " <sub>36</sub>
"PCL <sub>am</sub> " <sub>70</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> " <sub>70</sub>	0,94	20 100	19 900	21 100	1,21	"PCL <sub>am</sub> " <sub>65</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> " <sub>65</sub>

Conditions typiques utilisées pour la copolymérisation : 2eq. AMS, 30°C, Toluène, [1M] ; \*Déterminées par RMN <sup>1</sup>H ; M<sub>nKrasol</sub> = 3 500 g/mol ; M<sub>nKrasol H</sub> = 3 100 g/mol ; ° Déterminées par CES, standards PS ; M<sub>nKrasol</sub> = 5 800 g/mol,  $\bar{D}$  = 1,09 ; M<sub>nKrasol H</sub> = 5 600 g/mol,  $\bar{D}$  = 1,10 ; #M<sub>nthéo</sub> = M<sub>nvisée</sub> x Conversion + M<sub>nKrasol</sub>

**Tableau III-26 :** Propriétés thermiques des copolymères à blocs "PCL<sub>am</sub>"-*b*-Krasol-*b*-"PCL<sub>am</sub>" et "PCL<sub>am</sub>"-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>".

Copolymère tri-blocs A-B-A	f <sub>mol.A</sub>	f <sub>mol.B</sub>	f <sub>vol.A</sub> <sup>*</sup>	f <sub>vol.B</sub> <sup>*</sup>	T <sub>g</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>f</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>c</sub> <sup>#</sup> (°C)
"PCL <sub>am</sub> " <sub>42</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> " <sub>42</sub>	0,76	0,24	0,71	0,29	-53,8	-	-
"PCL <sub>am</sub> " <sub>89</sub> - <i>b</i> -Krasol- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> " <sub>89</sub>	0,87	0,13	0,84	0,16	-51,6	-	-
"PCL <sub>am</sub> " <sub>16</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> " <sub>16</sub>	0,56	0,44	0,50	0,50	-59,0		
"PCL <sub>am</sub> " <sub>36</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> " <sub>36</sub>	0,76	0,24	0,71	0,29	-54,2	-	-
"PCL <sub>am</sub> " <sub>65</sub> - <i>b</i> -Krasol H- <i>b</i> -"PCL <sub>am</sub> " <sub>65</sub>	0,84	0,16	0,80	0,20	-53,3	-	-

\*Calculée en prenant d<sub>Krasol (H)</sub> = 0,9 et d<sub>"PCL<sub>am</sub>"</sub> = 1,145 ; # Déterminées par DSC ; T<sub>g"</sub>PCL<sub>am</sub>" = -53,1°C ; T<sub>g</sub>Krasol = -55,4°C ; T<sub>g</sub>Krasol H = -68,8°C

L'analyse DSC permet de confirmer le caractère amorphe des copolymères triblocs synthétisés via l'absence de T<sub>c</sub> et de T<sub>f</sub>. Par contre, cette technique d'analyse ne permet pas d'évaluer la ségrégation de phase des différents blocs étant donné que la température de transition vitreuse de ces derniers sont très proches.

Afin d'estimer si ces copolymères à blocs peuvent ségréger et se structurer à l'échelle du nanomètre, des analyses SAXS à T<sub>ambiante</sub> ont été effectuées :

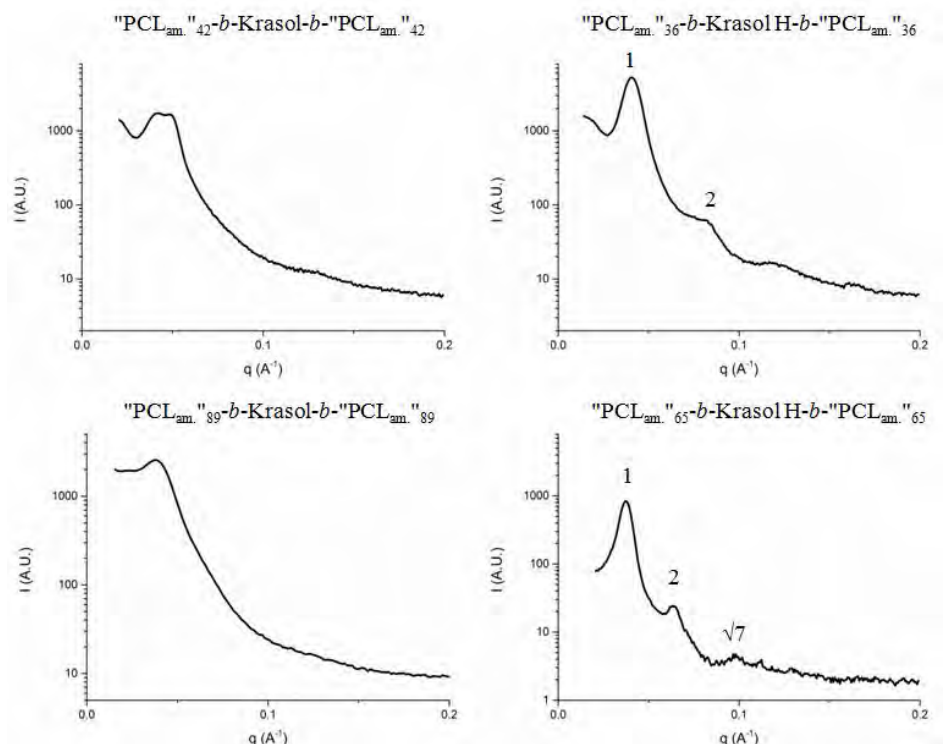


Fig. III-52 : Analyses SAXS des copolymères triblocs "PCL<sub>am</sub>."-b-Krasol (H)-b-"PCL<sub>am</sub>."

Pour les copolymères à blocs composés d'un bloc central de type Krasol, un ou plusieurs pics de diffraction semblent présent. Cependant il est difficile d'attribuer les pics de diffraction, étant donné que la faible intensité du signal. Cette faible intensité de signal est probablement induite par une faible différence de densité électronique entre le "PCL<sub>am</sub>." et le Krasol. Il semblerait donc que ces copolymères à blocs sont faiblement ordonnés et qu'il est difficile de conclure quant à la morphologie potentiellement obtenu en masse.

Concernant le copolymère "PCL<sub>am</sub>."<sub>36</sub>-b-Krasol H-b-"PCL<sub>am</sub>."<sub>36</sub>, plusieurs pics de diffraction avec des valeurs de  $q/q^*$  de 1 et 2 sont observés par analyse SAXS. La présence de pics à ces valeurs peuvent indiquer une morphologie lamellaire ( $q/q^* = 1, 2, 3, 4, \dots$ ) ou cylindrique ( $q/q^* = 1, \sqrt{3}, 2, \sqrt{7}, 3$ ). Ayant remarqué précédemment qu'un meilleur contraste était observé à 60°C. Des analyses SAXS ont ainsi été effectuées à cette température afin d'avoir plus de données sur la morphologie associée :

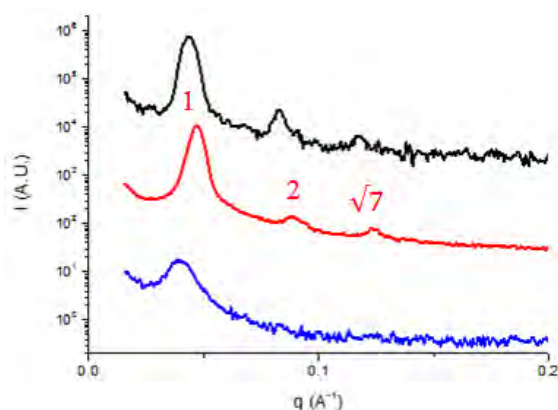


Fig. III-53 : Analyses SAXS du copolymère tribloc "PCL<sub>am</sub>."<sub>36</sub>-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>36</sub> effectuées à T<sub>ambiante</sub> (bleu), puis à 60°C (rouge) suivi d'un retour à T<sub>ambiante</sub> (noir)

L'analyse SAXS à 60°C étant moins bruitée, il est possible d'y distinguer un troisième pic de diffraction ayant comme valeur  $q/q^*$  de  $\sqrt{7}$ . Il semblerait donc que le copolymère "PCL<sub>am</sub>."<sub>36</sub>-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>36</sub> se nanostructure sous forme cylindrique ayant un espace de domaines de 15,3 nm. Il est à noter que cette morphologie est en accord avec les fractions volumiques.

Pour le copolymère "PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub>-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub>, en tenant compte de la fraction volumique des blocs et des pics de diffraction observés en SAXS (1, 2 et  $\sqrt{7}$ ), il semble judicieux de supposer qu'une morphologie cylindrique est observée en masse. Grâce au pic de diffraction du premier ordre, un espacement de domaines de 17 nm a été déduit.

Des tests de nanostructuration en couche mince ont été effectués, par mes soins au LCPO (Bordeaux) sous la direction du Dr. Guillaume Fleury, sur le copolymère "PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub>-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub>. Ce copolymère a été choisi étant donné que c'est pour celui-ci que le plus grand nombre de pics de diffraction, indiquant une meilleure organisation à grande échelle, a été observé par analyse SAXS à T<sub>ambiante</sub>.

Une solution de 4%<sub>massique</sub> de "PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub>-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub> a été préparée dans un mélange 50/50 de PGMEA et de THF. Afin d'avoir une tension de surface constante au cours du temps, un copolymère aléatoire de PS-*co*-PMMA est déposé sur le substrat de silicium. Après réticulation de ce dernier par traitement thermique, et retrait du copolymère non réticulé par lavage, le film mince de "PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub>-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub> est déposé via une enduction centrifuge à une vitesse de 1000 tours/min. Une épaisseur optique d'environ 150 nm a été estimée par ellipsométrie.

Après un traitement thermique du film de copolymère à 150°C pendant 5 minutes, des cylindres couchés, ayant un espacement de domaines de 19,7 nm ont été observés à T<sub>ambiante</sub> (cf Fig. III-54). La gravure plasma d'O<sub>2</sub> n'est pas sélective dans ce cas entraînant une destruction aléatoire du film de copolymères à blocs.



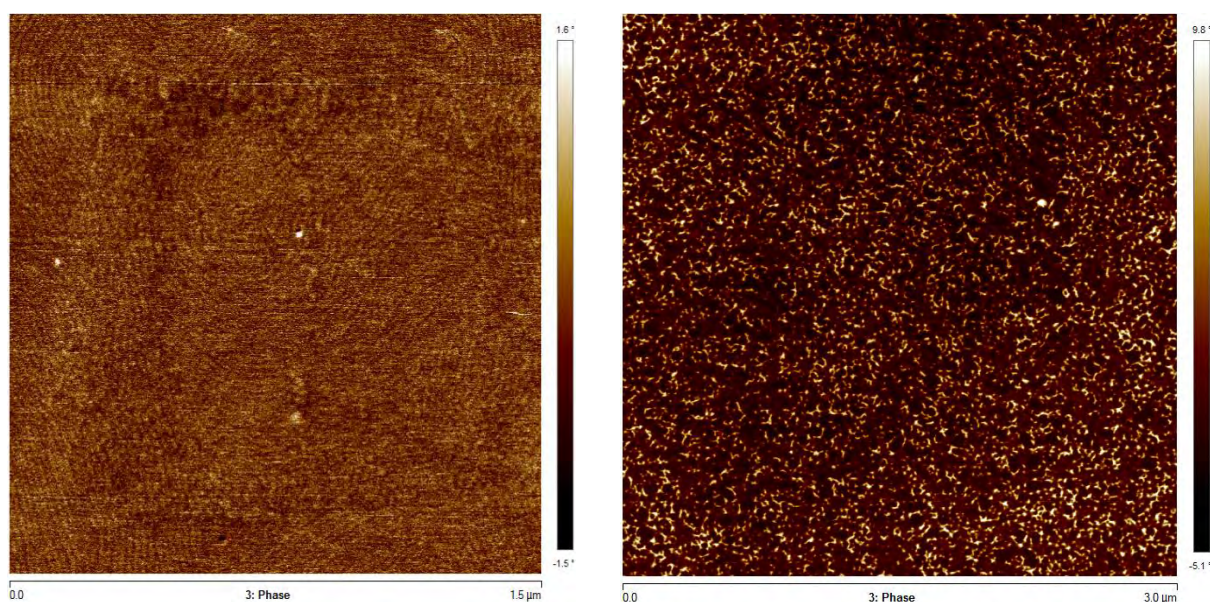


Fig. III-54 : Images AFM de films de "PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub>-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub> recuit à 150°C pendant 5 min (image de gauche) après gravure sous plasma d'O<sub>2</sub> (30 W) pendant 20s (image de droite)

Afin d'améliorer l'organisation des domaines, des tests ont également été effectués sur une gamme de température allant de 110 à 190°C pendant 10 minutes. Dans chacun des cas, aucune gravure plasma d'O<sub>2</sub> n'a été réalisée. En optant pour un traitement thermique à 170°C pendant 10 min (*cf* Fig. III-55), les chaînes ont plus de mobilité et peuvent ainsi mieux s'organiser. La période déterminée par AFM sur le film traité à 170°C est similaire à l'espacement observé précédemment (19,7 nm), ce qui est en accord avec les données SAXS (17 nm). Il est à noter que la structuration n'est plus visible à 190°C, il semblerait donc que la T<sub>ODT</sub> de ce copolymère soit située entre 170 et 190°C.

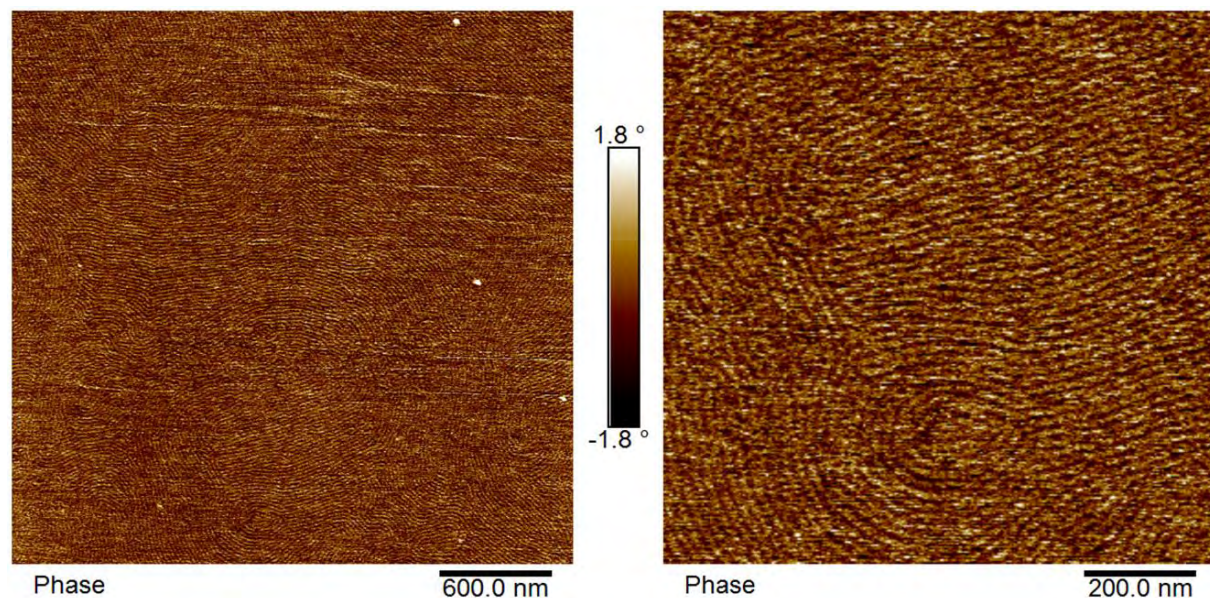


Fig. III-55 : Images AFM d'un film de "PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub>-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub> recuit à 170°C pendant 10 min à grande échelle (image de gauche) et sur une zone plus réduite (image de droite)

Il a ainsi été possible d'observer une nanostructuration cylindrique au sein d'une couche mince de "PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub>-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub> et de ce fait, confirmer les hypothèses émises lors des analyses SAXS. Le fait d'avoir inhibé la cristallinité de la poly( $\epsilon$ -caprolactone) par procédé chimique (copolymérisation) a permis de favoriser la nanostructuration de copolymères à blocs composés de "PCL<sub>am</sub>." (*cf* SAXS copolymères à blocs PCL-*b*-Krasol-*b*-PCL et PCL-*b*-Krasol H-*b*-PCL). Ces résultats démontrent qu'en modifiant la poly( $\epsilon$ -caprolactone) il est possible de viser des applications pour lesquelles cet homopolymère/bloc n'était pas destiné.

Il est également à noter que la rupture de la cristallinité permet d'obtenir un matériau transparent lors de la réalisation de films avec des copolymères amorphes. Il pourrait donc être envisageable d'utiliser de la "PCL<sub>am</sub>." comme bloc mou pour l'élaboration d'élastomères thermoplastiques transparents.



Fig. III-56 : Aspect visuel des films obtenus par évaporation de solvant du tribloc "PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub>-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>65</sub> (à gauche) et du PCL<sub>70</sub>-*b*-Krasol H-*b*-PCL<sub>70</sub> (à droite)

La synthèse de copolymères à blocs de type PS-*b*-"PCL<sub>am</sub>." a ensuite suscité notre intérêt, et ce pour plusieurs raisons. En combinant un bloc mou ("PCL<sub>am</sub>.") avec un bloc dur ( $T_{gPS} \sim 100^{\circ}C$ ), la caractérisation par AFM serait plus facile et cette combinaison de blocs présenterait également plus d'intérêt en vue d'éventuelles applications en microélectronique. De plus, avec ce type de copolymère à blocs, il serait plus aisé de retirer sélectivement le bloc copolyester, par gravure plasma, sans induire la destruction du second bloc (PS).



### III.C.3. Synthèse et caractérisation de copolymères diblocs de type PS-*b*-"PCL<sub>am.</sub>"

La copolymérisation de l' $\epsilon$ -CL et de 4-Ph- $\epsilon$ -CL en présence d'AMS et amorcée au polystyrène mono hydroxylé permet l'obtention de copolymères diblocs PS-*b*-"PCL<sub>am.</sub>". La disponibilité de macro-amorceurs de différentes masses molaires (5 000 et 10 000 g/mol) permet plus de liberté quant aux morphologies visées.

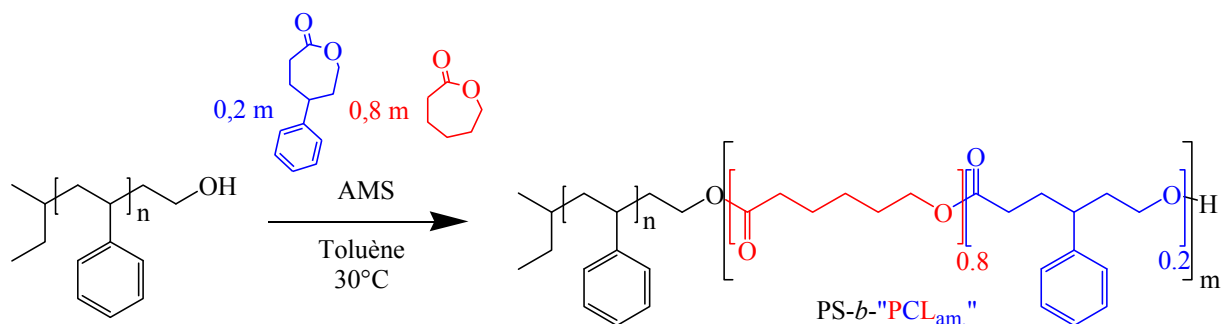


Fig. III-57 : Synthèse de copolymères diblocs PS-*b*-"PCL<sub>am.</sub>"

Le contrôle de la copolymérisation est suivi par RMN  $^1\text{H}$  et CES. Le macro-amorceur est compatible avec l'AMS étant donné que la formation de copolymère à blocs est confirmée par CES (*cf* Fig. III-58): visualisation de copolymères ayant une masse molaire supérieure à celle du macro-amorceur. Les analyses RMN (*cf* Fig. III-59) du proton confirment également la formation de copolymères diblocs. En effet, lors de la copolymérisation, le multiplet correspondant précédemment à l'extrémité  $\text{CH}_2\text{OH}$  du macro-amorceur, entre 3,35 et 3,25 ppm, n'est plus visible et les multiplets correspondants aux  $\text{CH}_2\text{OH}$  terminaux de la "PCL<sub>am.</sub>" entre 3,40 et 3,65 ppm sont observables, permettant de confirmer l'efficacité de l'amorçage. En intégrant le multiplet situé entre 6,80 et 6,20 ppm pour 193,10 protons, il est possible de vérifier que la valeur des  $\text{CH}_2\text{OH}$  terminaux se rapproche de la valeur attendue dans le cas d'une polymérisation contrôlée, qui est de 2 dans le cas présenté ci-dessous. Le degré de polymérisation global du copolyester est déterminé à partir du signal e (multiplet entre 4,10 et 3,75 ppm). Une fois de plus, la proportion de 4-Ph- $\epsilon$ -CL dans le copolymère est vérifiée à partir du multiplet f dont les déplacements chimiques sont compris entre 2,70 et 2,50 ppm.

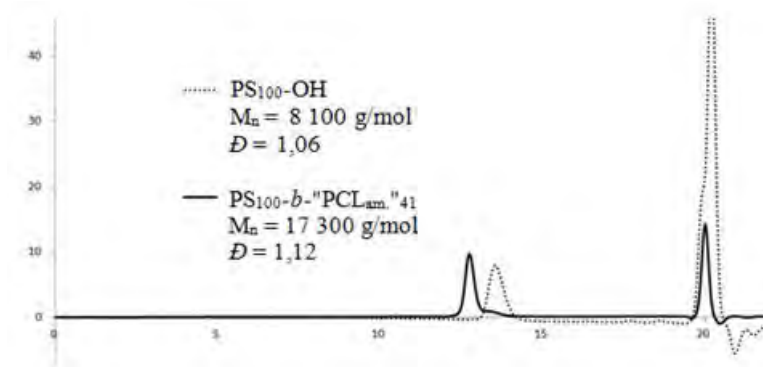


Fig. III-58 : Superposition des profils de CES du bloc PS<sub>100</sub>-OH (en pointillés) et du copolymère dibloc PS<sub>100</sub>-*b*-"PCL<sub>am.</sub>"<sub>41</sub> (trait plein)

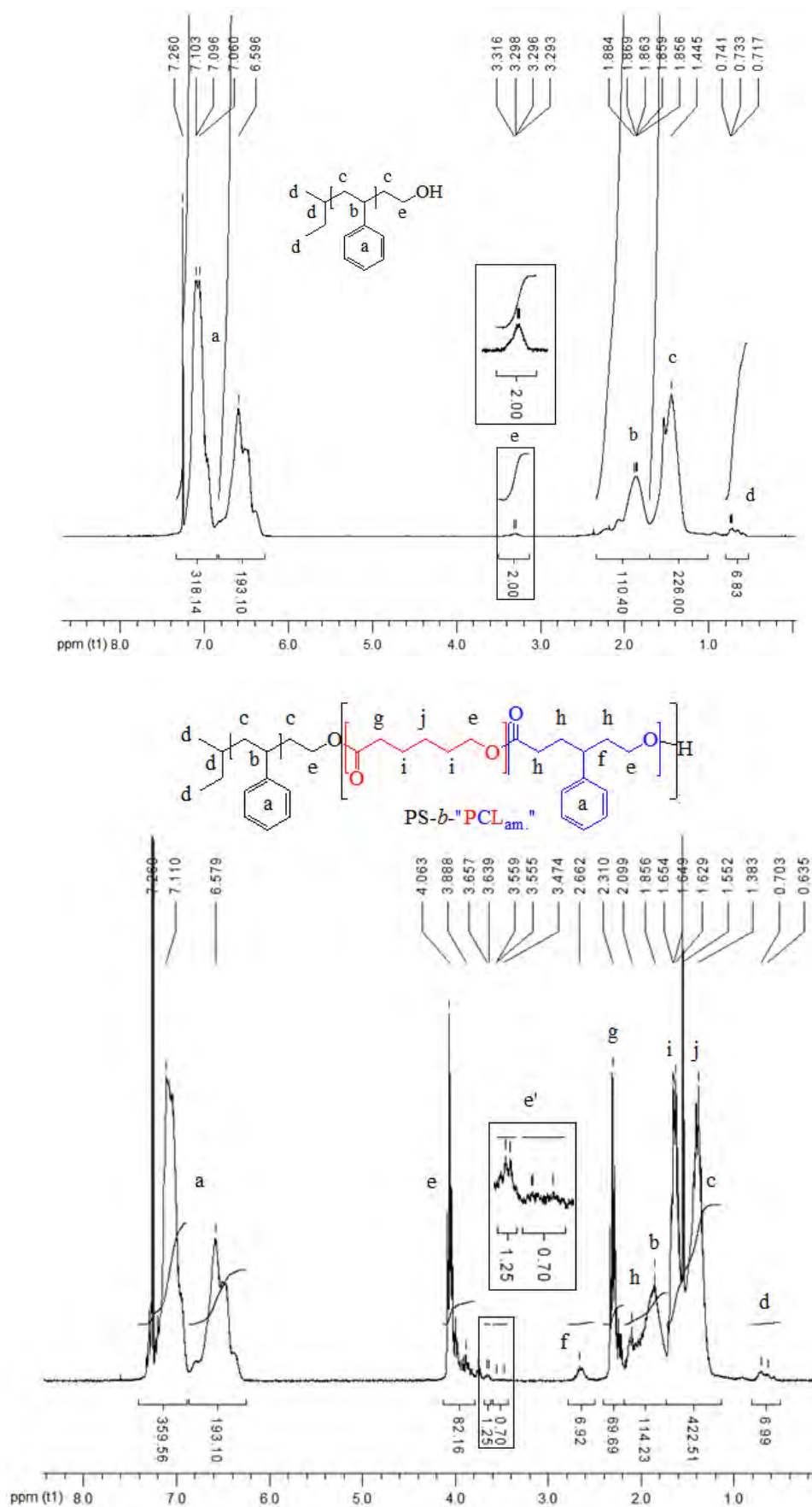


Fig. III-59 : Spectres RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du PS<sub>100</sub>-OH (en haut) et du copolymère à bloc PS<sub>100</sub>-b-'PCL<sub>am</sub>'<sub>41</sub> (en bas)



Il a ainsi été possible de préparer, de manière contrôlée, des copolymères de composition ajustable.

Tableau III-27 : Copolymères diblocs PS-*b*- "PCL<sub>am</sub>" synthétisés

Copolymère à bloc visé	Conversion*	M <sub>nthéo</sub> <sup>#</sup>	M <sub>nRMN</sub> <sup>*</sup>	M <sub>nCES</sub> <sup>°</sup>	<i>D</i> <sup>°</sup>	Composition*
PS <sub>45</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>40</sub>	0,99	9 900	9 400	11 100	1,12	PS <sub>45</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>36</sub>
PS <sub>100</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>50</sub>	0,95	16 500	15 700	17 300	1,12	PS <sub>100</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>41</sub>
PS <sub>100</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>100</sub>	0,97	22 900	23 200	22 600	1,17	PS <sub>100</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>99</sub>
PS <sub>100</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>175</sub>	0,92	31 200	30 300	25 700	1,14	PS <sub>100</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>154</sub>

Conditions typiques utilisées pour la copolymérisation : 2 eq. AMS, 30°C, Toluène, [1M] ; \*Déterminées par RMN <sup>1</sup>H ; M<sub>nPS45-OH</sub> = 4 800 g/mol ; M<sub>nPS100-OH</sub> = 10 400 g/mol ; ° Déterminées par CES, standards PS ; M<sub>nPS45-OH</sub> = 4 800 g/mol, *D* = 1,04 ; M<sub>nPS100-OH</sub> = 8 100 g/mol, *D* = 1,06 ; <sup>#</sup> M<sub>nthéo</sub> = M<sub>nvisée</sub> x Conversion + M<sub>nPSOH</sub>

Les fractions volumiques des blocs de PS et de "PCL<sub>am</sub>" ont été ajustées afin de viser des nanostructurations cylindriques et lamellaires.

Tableau III-28 : Propriétés thermiques des copolymères à blocs PS-*b*- "PCL<sub>am</sub>"

Copolymère di-blocs A-B	f <sub>mol.A</sub>	f <sub>mol.B</sub>	f <sub>vol.A</sub> <sup>*</sup>	f <sub>vol.B</sub> <sup>*</sup>	T <sub>g</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>f</sub> <sup>#</sup> (°C)	T <sub>c</sub> <sup>#</sup> (°C)
PS <sub>45</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>36</sub>	0,49	0,51	0,53	0,47	-27,0	-	-
PS <sub>100</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>41</sub>	0,66	0,34	0,68	0,32	-55,0	-	-
PS <sub>100</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>99</sub>	0,45	0,55	0,47	0,53	-47,4	-	-
PS <sub>100</sub> - <i>b</i> - "PCL <sub>am</sub> " <sub>154</sub>	0,34	0,66	0,36	0,64	-48,8	-	-

\* Calculée en prenant d<sub>PS</sub> = 1,05 et d<sub>"PCL<sub>am</sub>"</sub> = 1,145 ; <sup>#</sup> Déterminées par DSC ; T<sub>g"</sub>PCL<sub>am</sub>" = -53,1°C ; T<sub>gPS45OH</sub> = 90,2°C ; T<sub>gPS100OH</sub> = 97,1°C

Les analyses DSC ont permis de confirmer l'absence de cristallinité pour ces copolymères à blocs mais également d'observer une seule température de transition vitreuse. Pour l'échantillon PS<sub>45</sub>-*b*- "PCL<sub>am</sub>"<sub>36</sub>, une T<sub>g</sub> intermédiaire à celle des 2 blocs est observée. Il semblerait donc qu'il y ait une miscibilité partielle des blocs pour ce copolymère. Pour l'ensemble des copolymères obtenus à partir du macro-amorceur possédant la masse molaire la plus élevée, la T<sub>g</sub> observée correspond à celle de la "PCL<sub>am</sub>" suggérant une séparation de phase. Des analyses SAXS à T<sub>ambiante</sub> ont été effectuées sur les copolymères présentant une séparation de phase d'après les analyses thermiques.

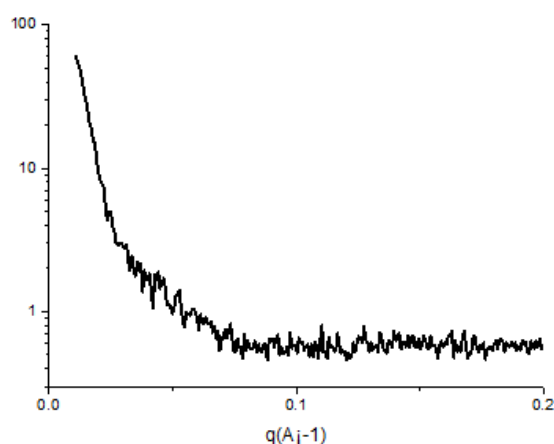


Fig. III-60 : Analyse SAXS du copolymère dibloc PS<sub>100</sub>-*b*- "PCL<sub>am</sub>"<sub>41</sub>

Il est à noter qu'aucun signal n'est observé pour ces copolymères à blocs. Il semblerait que l'on ait rencontré le même problème qu'avec le copolymère PS<sub>100</sub>-b-PCL<sub>36</sub> (cf chapitre II.D). Ce polymère qui était également amorphe (suite à la vitrification du polystyrène) avait donné un tracé similaire. En se basant sur le papier de Nakagawa<sup>203</sup>, nous avons émis l'hypothèse qu'une densité électronique assez proche entre le PCL<sub>fondus/vitreux</sub> et le PS en était probablement la cause. Il semblerait que cette supposition se confirme, à condition que la densité électronique du "PCL<sub>am</sub>" et celle du PCL<sub>fondus/vitreux</sub> soit du même ordre de grandeur. Au vue de la faible proportion de 4-Ph-ε-CL présente dans la "PCL<sub>am</sub>" cela est fort probable.

Des tests préliminaires de nanostructuration de films minces de PS<sub>100</sub>-b-"PCL<sub>am</sub>"<sup>41</sup> ayant une épaisseur optique estimée à 40 nm ont été effectués en modulant différents paramètres tels que : la température (allant de 90 à 230°C) et la durée du recuit (de 10 min à 12 heures), exposition du film à différentes vapeurs de solvants (THF, chloroforme et toluène). Malheureusement, il n'a pas été possible d'observer la nanostructuration de films minces avec ce copolymère à blocs :

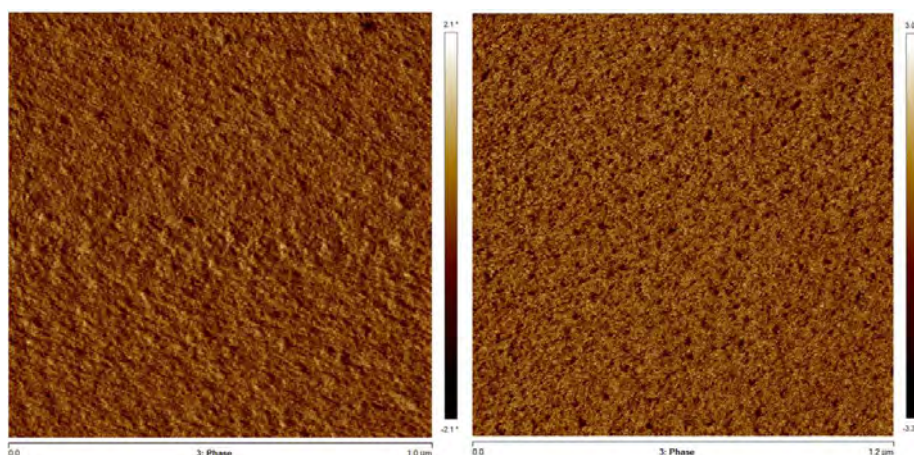


Fig. III-61 : Images AFM de films de PS<sub>100</sub>-b-"PCL<sub>am</sub>"<sup>41</sup> après exposition à des vapeurs de toluène/eau (à gauche) et THF/eau (à droite) pendant 4 heures suivi d'une étape de gravure plasma CF<sub>4</sub> (40 W, 20s)

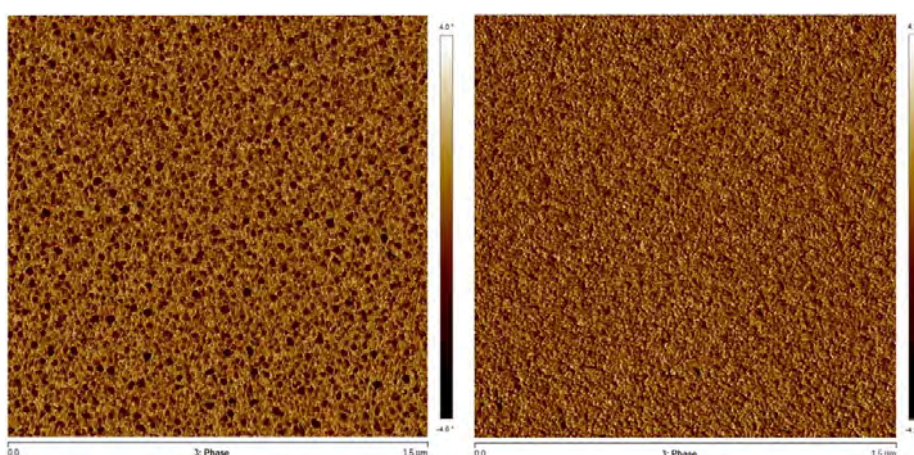


Fig. III-62 : Images AFM de films de PS<sub>100</sub>-b-"PCL<sub>am</sub>"<sup>41</sup> après traitement thermique à 110°C (à gauche) et 130°C (à droite) pendant 10 min suivi d'une étape de gravure plasma CF<sub>4</sub> (40 W, 20s)

Au vu des résultats des analyses thermiques, ces copolymères à blocs mériteraient une étude de nanostructuration de films minces plus approfondie.

### III.D. Conclusion

Dans ce chapitre, une étude détaillée sur la copolymérisation de l' $\epsilon$ -CL en présence de  $\delta/\epsilon$ -lactones substituées a été effectuée en vue d'inhiber la cristallinité de la PCL et ainsi former un copolyester amorphe. Dans cette optique, des  $\epsilon$ -lactones de structures plus ou moins complexes ont été synthétisées afin d'évaluer les facteurs clés permettant l'obtention de copolymère amorphe. La rigidité du substituant ainsi qu'une réactivité du couple de co-monomère du même ordre de grandeur semble être les facteurs prépondérants afin de rompre la cristallinité avec un minimum de co-monomère. La position du substituant sur l' $\epsilon$ -lactone, ainsi que la taille du cycle jouent un rôle primordial sur la réactivité de la lactone. Le co-monomère nécessitant une charge minimale pour totalement rompre la cristallinité du copolyester est la 4-Ph- $\epsilon$ -CL.

Des copolymères à blocs, de type "PCL<sub>am</sub>."-*b*-PTMC-*b*-"PCL<sub>am</sub>.", "PCL<sub>am</sub>."-*b*-Krasol-*b*-"PCL<sub>am</sub>.", "PCL<sub>am</sub>."-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>." et PS-*b*-"PCL<sub>am</sub>." ont été synthétisés afin d'évaluer l'impact de la perte de cristallinité de la PCL sur la capacité à se nanostructurer pour ces composés. La rupture de la cristallinité dans le cas du tribloc "PCL<sub>am</sub>."-*b*-Krasol-*b*-"PCL<sub>am</sub>." ne semble pas avoir permis la nanostructuration. Ceci peut s'expliquer par le faible degré de polymérisation du macroamorceur. En effet, le facteur de ségrégation de phase étant dépendant du paramètre d'interaction de Flory et du degré de polymérisation, un faible degré de polymérisation combiné à un paramètre d'interaction de Flory peu élevé conduit à une miscibilité des blocs ( $\chi_N < 10,5$ ). Les analyses thermiques suggèrent une séparation de phase dans le cas du PS-*b*-"PCL<sub>am</sub>." mais ni la SAXS, ni les tests de structurations de films minces n'ont malheureusement permis de confirmer une nanostructuration ordonnée. Concernant les copolymères de "PCL<sub>am</sub>."-*b*-PTMC-*b*-"PCL<sub>am</sub>.", de masses molaires les plus importantes, les analyses DSC combinées aux analyses SAXS ont permis d'en déduire une nanostructuration en masse. Pour les copolymères à blocs "PCL<sub>am</sub>."-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>.", les analyses SAXS ainsi que l'analyse de surface de films minces du copolymère ont permis de confirmer la nanostructuration cylindriques présentant des périodes comprises entre 17 et 19 nm.

La stratégie d'inhiber la cristallinité de la PCL afin de permettre la nanostructuration à T<sub>ambiante</sub> de copolymères à blocs s'étant montrée fructueuse, il serait intéressant d'étudier la combinaison de ce bloc mou avec d'autres blocs durs. L'ajustement de la polarité de ce bloc "PCL<sub>am</sub>.", en fonction de la nature des copolymères à blocs visés, pourrait également être pertinent afin d'augmenter le paramètre d'interaction de Flory de ces copolymères et ainsi permettre leur nanostructuration.

## III.E. Partie expérimentale

### RMN <sup>13</sup>C quantitative

L'ensemble des acquisitions de données sont effectuées à 298K sur un spectromètre Bruker Avance 500 MHz équipé d'une cryo-sonde TCI 5-mm à détection inverse. L'utilisation de la séquence d'impulsion zgig30 (d1= 30 s, avec la détection indirecte des pulsation de 30°) permet une suppression de l'effet Noé rendant possible l'intégration quantitative de l'ensemble des carbones.

### GC/MS

La chromatographie en phase gaz est effectuée sur un système Perkin Elmer Clarus 500 couplée à un spectre de masse Perkin Elmer Clarus MS560

### DRX poudre

Les analyses de diffraction des rayons X de poudres sont réalisées sur un diffractomètre  $\theta/\theta$  multi-configuration Panalytical MPDPro équipé d'un détecteur linéaire rapide.

### $\epsilon$ -décalactone (Sigma-Aldrich, liquide)

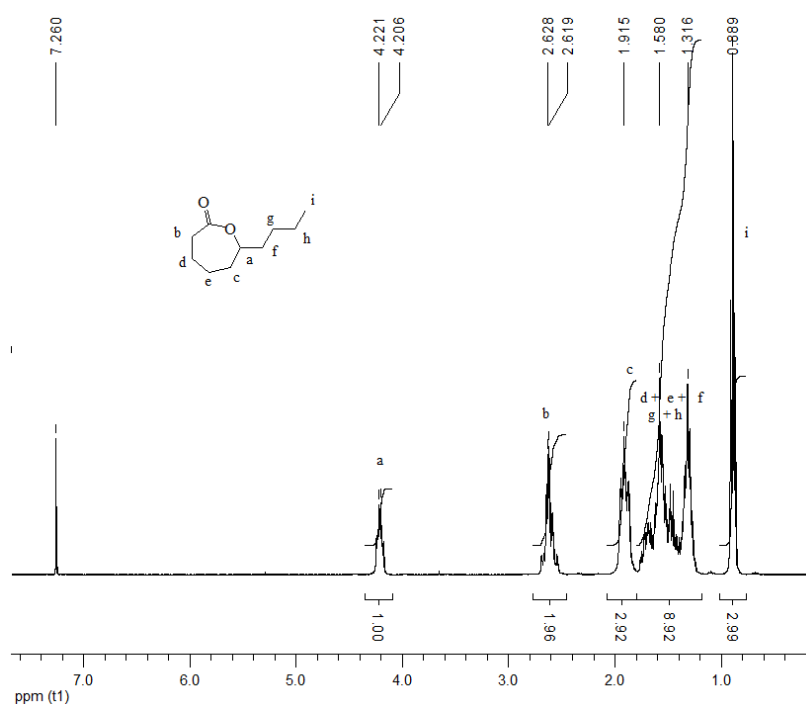


Fig. III-63 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de l' $\epsilon$ -DL

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 4,25-4,15 (m, 1H, (C=O)OCH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2,70-2,50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> (C=O)O), 2,00-1,20 (m, 12H), 0,95-0,80 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### δ-décalactone (Alfa Aesar, liquide)

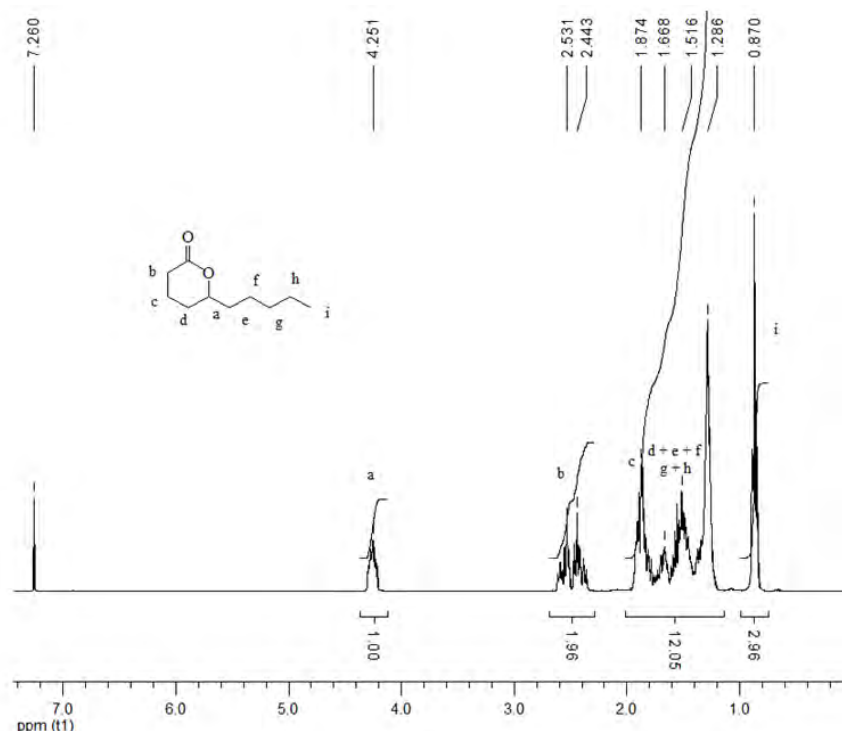


Fig. III-64 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de la δ-DL (Alfa Aesar)

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 4,30-4,15 (m, 1H, (C=O)OCH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 2,65-2,30 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)O), 2,00-1,20 (m, 12H), 0,87 (m, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

### Synthèse générale d'ε-lactone à partir de cyclohexanone (commerciale ou synthétisée) par oxydation de Baeyer-Villiger

Une solution de cyclohexanone (1 eq., 1 mol/L) dans du dichlorométhane est ajoutée lentement à une suspension de dichlorométhane composées d'acide métachloroperbenzoïque (1,5 eq., 1 mol/L) et d'hydrogénocarbonate de sodium (1,8 eq.). Le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant une nuit. La conversion est suivie par RMN <sup>1</sup>H, si celle-ci est trop faible, un second ajout d'acide métachloroperbenzoïque est effectué. Une filtration du milieu réactionnel est réalisée afin d'éliminer les sels formés en fin de réaction. La phase organique recueillie, est lavée avec une solution aqueuse d'hydrogénocarbonate de sodium saturée. Le dichlorométhane est éliminé par évaporation sous vide. Une chromatographie flash est ensuite exécutée afin d'isoler la lactone. Les lactones liquides sont séchées avec du tamis moléculaire puis filtrées alors que les lactones solides sont recristallisées, filtrées puis séchées sur P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Conversion : > 85% ; Rendement ~75%

### 4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -caprolactone (liquide)

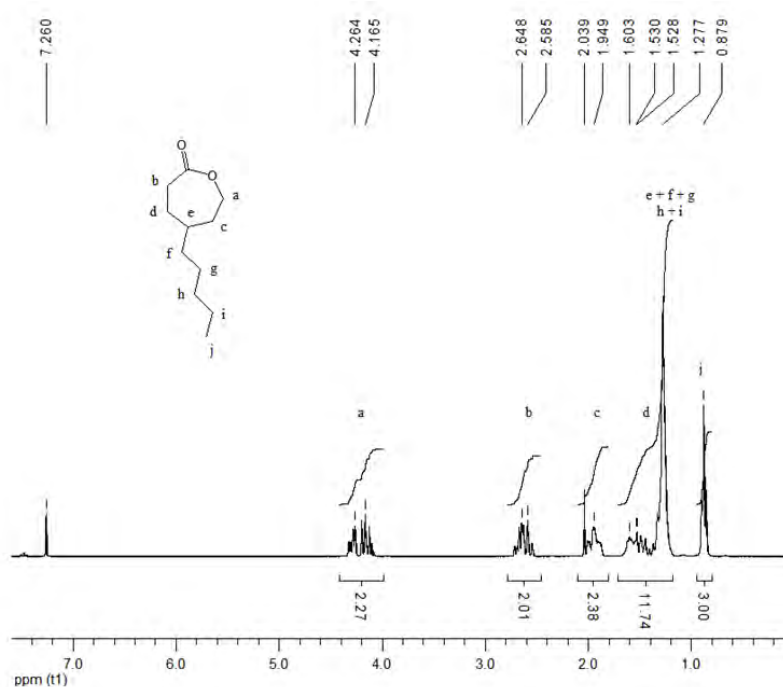


Fig. III-65 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la 4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -CL

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 4,40-4,05 (m, 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 2,80-2,50 (m, 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{O}$ ), 2,00-1,80 (m, 2H,  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ ), 1,65-1,15 (m, 11H), 1,00-0,80 (m, 3H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ).

Ces données analytiques sont en accord avec la littérature<sup>293</sup>.

### 4-*tert*-pentyl- $\epsilon$ -caprolactone (solide)

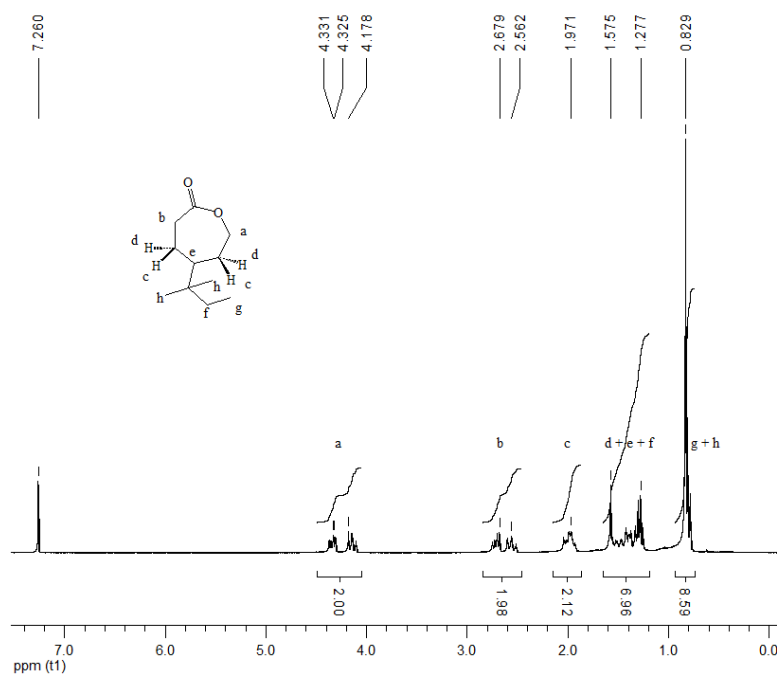


Fig. III-66 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de la 4-*tert*-pentyl- $\epsilon$ -CL

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 4,50-4,00 (m, 2H, (C=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,80-2,50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)O), 2,10-1,80 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,60-1,20 (m, 5H), 1,00-0,70 (m, 9H, CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Ces données analytiques sont en accord avec la littérature<sup>294</sup>.

#### 4-phényl-ε-caprolactone (solide)

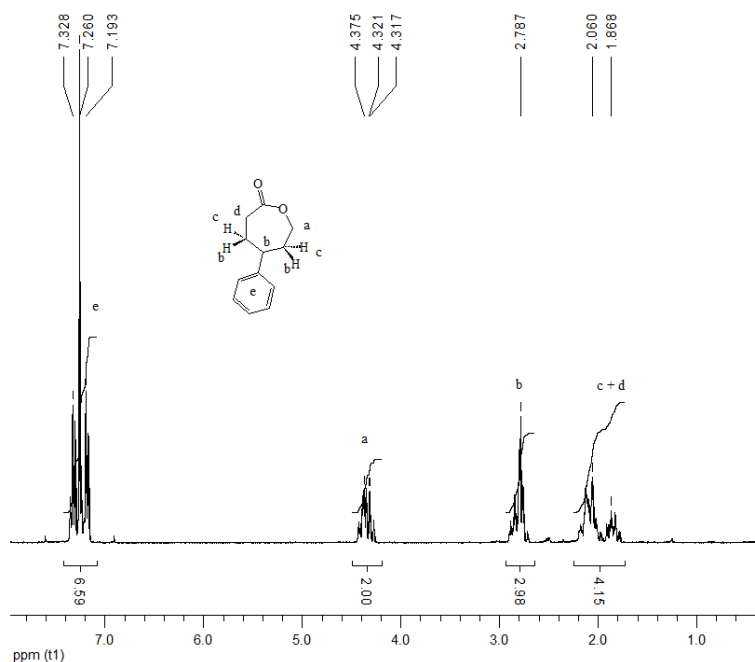


Fig. III-67 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de la 4-Ph-ε-CL

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,40-7,10 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), 4,50-4,20 (m, 2H, (C=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3,00-2,70 (m 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>6</sub>H<sub>c</sub>CHCH<sub>b</sub>H<sub>c</sub>CH<sub>2</sub>); 2,30-1,70 (m; 4H; (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>6</sub>H<sub>c</sub>CHCH<sub>b</sub>H<sub>c</sub>CH<sub>2</sub>).

Ces données analytiques sont en accord avec la littérature<sup>256</sup>.



### 3,3,5,5-tetramethyl-ε-CL (solide)

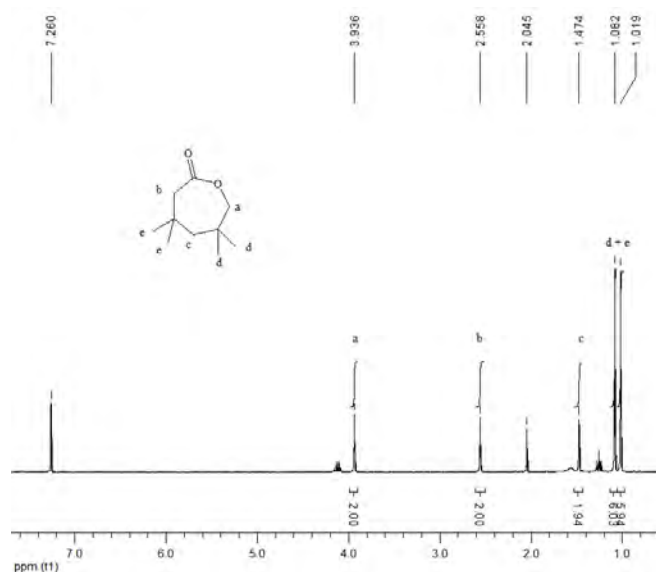


Fig. III-68 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de la 3,3,5,5-tetraméthyl-ε-CL

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 3,94 (s, 2H, (C=O)OCH<sub>2</sub>C), 2,56 (s, 2H, CH<sub>2</sub>(C=O)O), 1,47 (s, 2H, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 1,08 (s, 6H, OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,02 (s, 6H, (C=O)CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 174,27 (CH<sub>2</sub>(C=O)O), 76,69 ((C=O)OCH<sub>2</sub>), 55,60 (CH<sub>2</sub>(C=O)O), 46,16 (C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 35,17 (OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 32,35 ((C=O)CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 30,94 (OCH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 27,25 ((C=O)CH<sub>2</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>).

Spectrométrie de masse haute résolution (DCI-CH<sub>4</sub>) : m/z [M-H]<sup>+</sup> : calculée (C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>)<sup>+</sup> : 171,139 ; mesurée : 171,138.

T<sub>f</sub> = 43°C



### 1,5-dioxepan-2-one (solide)

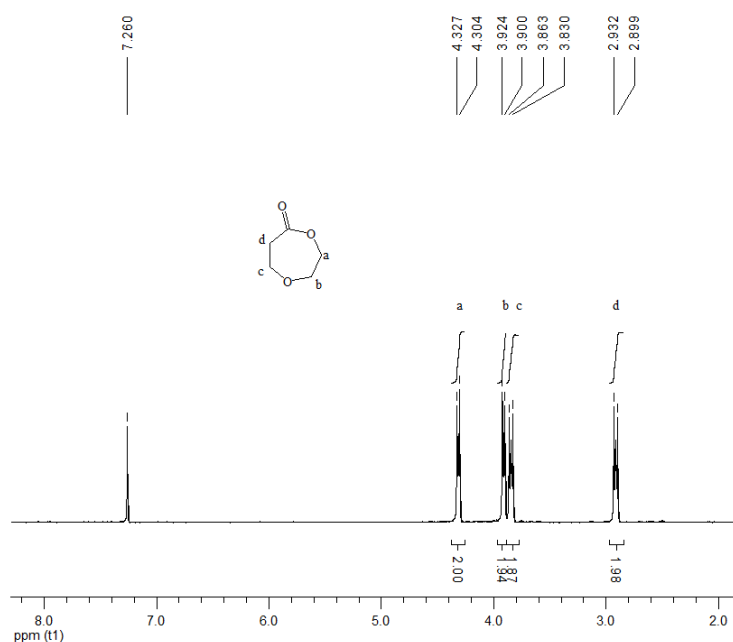


Fig. III-69 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du DXO

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 4,33 (t,  $J = 2,3$  Hz, 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2$ ), 3,92 (t,  $J = 2,4$  Hz, 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2$ ), 3,83 (t,  $J = 3,3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})$ ), 2,90 (t,  $J = 3,3$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})$ ).

Ces données analytiques sont en accord avec la littérature<sup>314</sup>.

### 7-oxo-oxepane-4-méthanoate d'éthyle (solide)

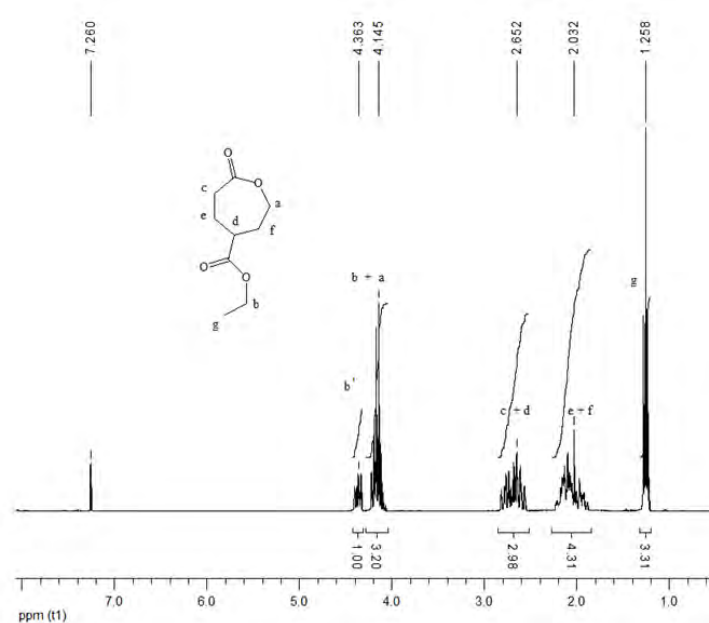


Fig. III-70 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) du 7-oxo-oxepane-4-méthanoate d'éthyle

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 4,50-4,30 (m, 1H, (C=O)OCH<sub>b</sub>H<sub>b</sub>CH<sub>3</sub>), 4,30-4,00 (m, 3H, (C=O)OCH<sub>b</sub>H<sub>b</sub>CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>(C=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,90-2,50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)O), 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH(C=O)O), 2,30-1,80 (m, 4H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 1,35-1,15 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Ces données analytiques sont en accord avec la littérature<sup>260</sup>.

### 3-(7-oxo-oxepan-4-yl)-propanoate de benzyle (huile)

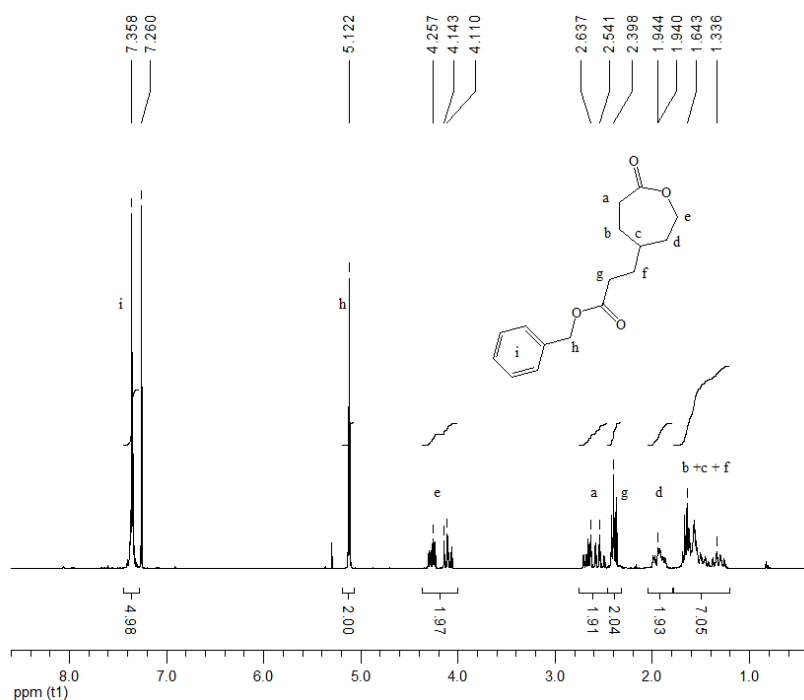


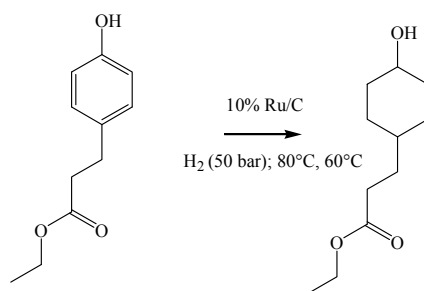
Fig. III-71 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du 3-(7-oxo-oxepan-4-yl)-propanoate de benzyle

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,45-7,28 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O), 5,15-5,05 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O), 4,30-4,00 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,70-2,50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2,45-2,35 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)OCH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 2,00-1,90 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,80-1,20 (m, 5H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)OBn)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)OBn)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>).

RMN <sup>13</sup>C (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 175,80 (CH<sub>2</sub>(C=O)O, lactone), 173,08 (CH<sub>2</sub>(C=O)O, substituant), 135,93 (CH<sub>2</sub>(C(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)), 128,42 (CH<sub>2</sub>(C(CH<sub>3</sub>)<sub>5</sub>)), 67,87 ((C=O)OCH<sub>2</sub>, lactone), 66,41 ((C=O)OCH<sub>2</sub>, substituant), 39,46 (CH<sub>2</sub>CH(subs.)CH<sub>2</sub>), 35,08 (CH<sub>2</sub>(C=O)O, lactone), 33,02 (CH<sub>2</sub>(C=O)O, substituant), 31,61 (OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 31,30 (CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O), lactone), 28,57 (CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O), substituant).

Spectrométrie de masse haute résolution (DCI-CH<sub>4</sub>) : m/z [M-H]<sup>+</sup> : calculée (C<sub>16</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>)<sup>+</sup> : 277,144 ; mesurée : 277,143.

## Hydrogénation du 3-(4-hydroxyphenyl)propanoate d'éthyle



Le 3-(4-hydroxyphenyl)propanoate d'éthyle (3,4 g, 17,5 mmol) est dissous dans de l'isopropanol (40 mL) contenant du tamis moléculaire 3 Å (0,4 g) et du ruthénium fixé sur charbon (10%<sub>massique</sub>, 0,34 g). Le mélange est disposé dans une autoclave à laquelle une pression de 50 bar de dihydrogène (H<sub>2</sub>/air : 50/1) est appliquée à 80°C. La réaction est dépressurisée au bout de 3 heures. Le catalyseur est retiré par filtration puis le composé hydrogéné pur (3,3 g) est obtenu, par évaporation du solvant, sous la forme d'un liquide. L'ensemble des diastéréoisomères sont obtenus.

Conversion : 100 % ; Rendement : 95 %

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 4,11 (q, J = 8,0 Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4,00-3,90 et 3,65-3,45 (m, 1H, (CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CHOH), 2,35-2,20 (m, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)OCH<sub>2</sub>), 2,00-0,90 (m, 14H).

Ces données analytiques sont en accord avec la littérature<sup>311</sup>.

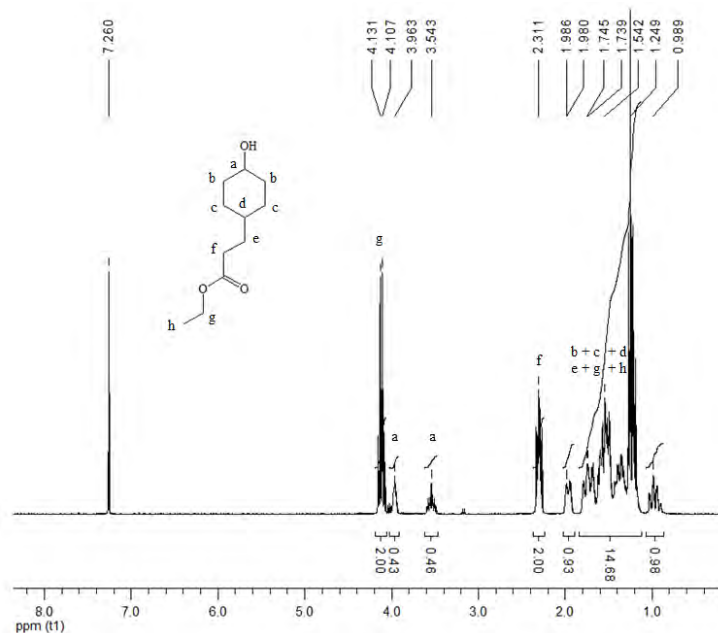
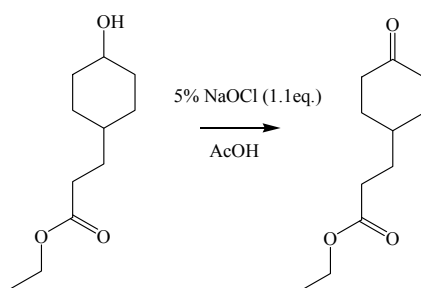


Fig. III-72 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) de l'acide 3-(4-Hydroxy-cyclohexyl)-propanoate d'éthyle

### Oxydation du 3-(4-Hydroxy-cyclohexyl)-propanoate d'éthyle



De l'eau de javel (52 mL, 5% NaOCl, 31,3 mmol, 1,1 eq.) est ajoutée lentement dans une solution froide d'acide acétique (20,3 mL) contenant du 3-(4-Hydroxy-cyclohexyl)-propanoate d'éthyle (5,7 g, 28,5 mmol, 1 eq.). Une fois l'ajout achevé, le milieu réactionnel est agité à température ambiante pendant 2 h. Par la suite, le milieu réactionnel est dilué avec 25 mL d'une solution aqueuse de NaCl saturée et 50 mL d'acétate d'éthyle. Le produit est extrait à trois reprises, à l'acétate d'éthyle. L'ensemble des phases organiques recueillies est lavé avec une solution aqueuse à 20 %<sub>massique</sub> de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> suivie d'un second lavage avec une solution aqueuse saturée de NaHCO<sub>3</sub>. Une évaporation sous vide du solvant permet l'obtention du composé, sous la forme d'un liquide, de pureté suffisante pour poursuivre sans purification.

Conversion : 100 % ; Rendement : 95 %

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 4,14 (q, J= 7,0Hz, 2H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2,40-2,20 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)OCH<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>(C=O)CH<sub>2</sub>), 1,80-1,50 (m, 3H), 1,50-1,35 (m, 2H), 1,35-1,20 (m, 3H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).

Ces données analytiques sont en accord avec la littérature<sup>311</sup>.

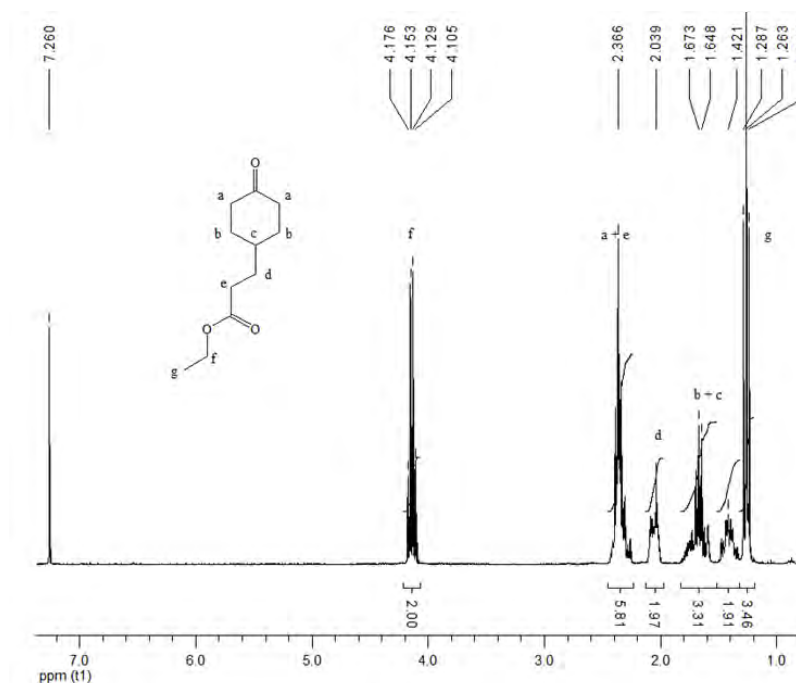
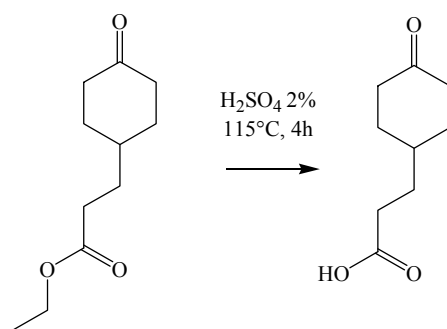


Fig. III-73 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du 3-(4-oxo-cyclohexyl)-propanoate d'éthyle

## Hydrolyse du 3-(4-oxo-cyclohexyl)-propanoate d'éthyle



Une suspension de 3-(4-oxo-cyclohexyl)-propanoate d'éthyle (5,9 g, 29,7 mmol) dans l'acide sulfurique à 2% (44 mL) est portée à reflux pendant 4 heures. Une fois le milieu refroidi, de l'éther y est ajouté. L'extraction du produit est effectuée deux fois à l'éther. La solution organique est séchée avec du  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Après filtration, le solvant est évaporé afin de récupérer l'acide 3-(4-oxo-cyclohexyl)-propanoïque, sous la forme d'un solide.

Conversion : 100% ; Rendement : 99%

RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) : 2,50-2,35 (m, 6H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ ), 2,15-2,00 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OH}$ ), 1,90-1,55 (m, 4H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 1,55-1,30 (m, 2H,  $\text{CHCH}_2\text{CH}_2(\text{C}=\text{O})\text{OH}$ ).

Ces données analytiques sont en accord avec la littérature<sup>315</sup>.

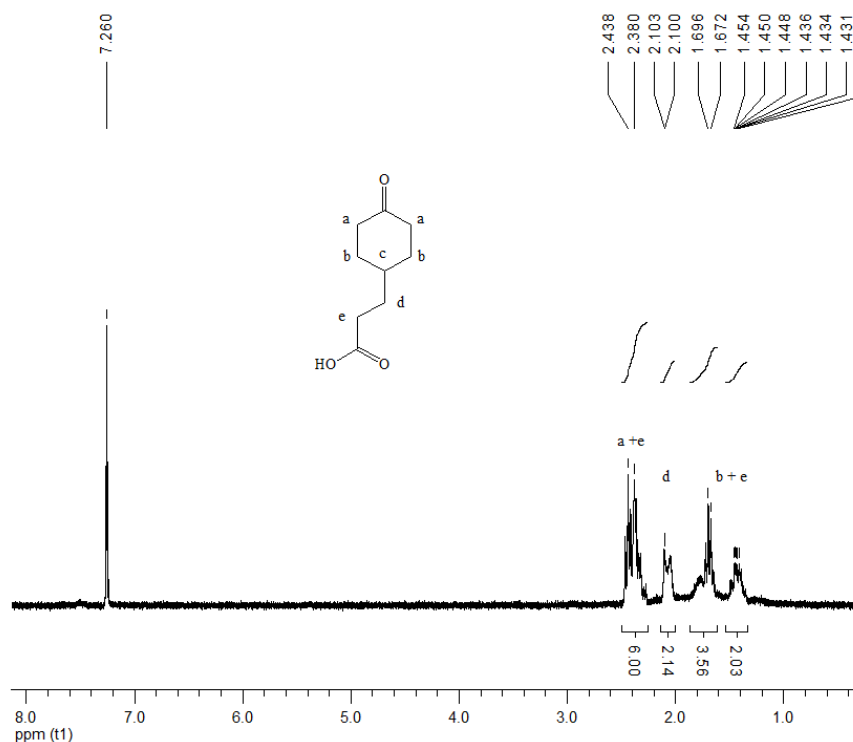
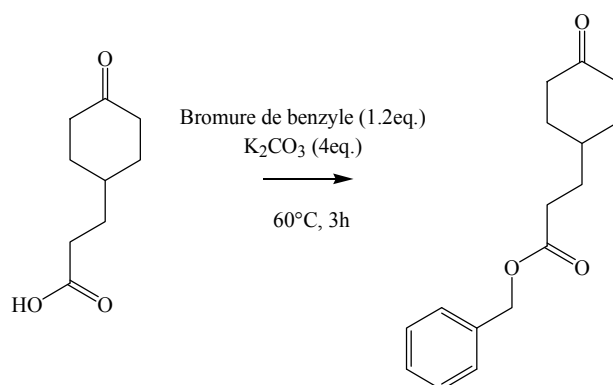


Fig. III-74 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de l'acide 3-(4-oxo-cyclohexyl)-propanoïque

### Alkylation de l'acide 3-(4-oxo-cyclohexyl)-propanoïque



Le bromure de benzyle (4,2 mL, 35 mmol) est ajouté goutte à goutte à une solution d'acétone (122 mL) contenant l'acide 3-(4-oxo-cyclohexyl)-propanoïque (5 g, 29,2 mmol) et du K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (15,9 g, 4 eq.). A la fin de l'ajout, le mélange est chauffé à 60°C pendant 3 heures. Une fois la solution refroidie, le 3-(4-oxo-cyclohexyl)propanoate de benzyle est isolé par filtration suivie d'une évaporation du solvant, sous la forme d'un liquide. Le produit est purifié par chromatographie en choisissant l'éther de pétrole et l'acétate d'éthyle comme éluant.

Conversion : 100% ; Rendement : 84%

RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) : 7,45-7,28 (m, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O), 5,20-5,10 (m, 2H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>2</sub>O), 2,45-2,20 (m, 6H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(C=O)O, CH<sub>2</sub>(C=O)CH<sub>2</sub>), 2,10-1,90 (m, 2H), 1,69 (m, 3H), 1,40 (m, 2H).

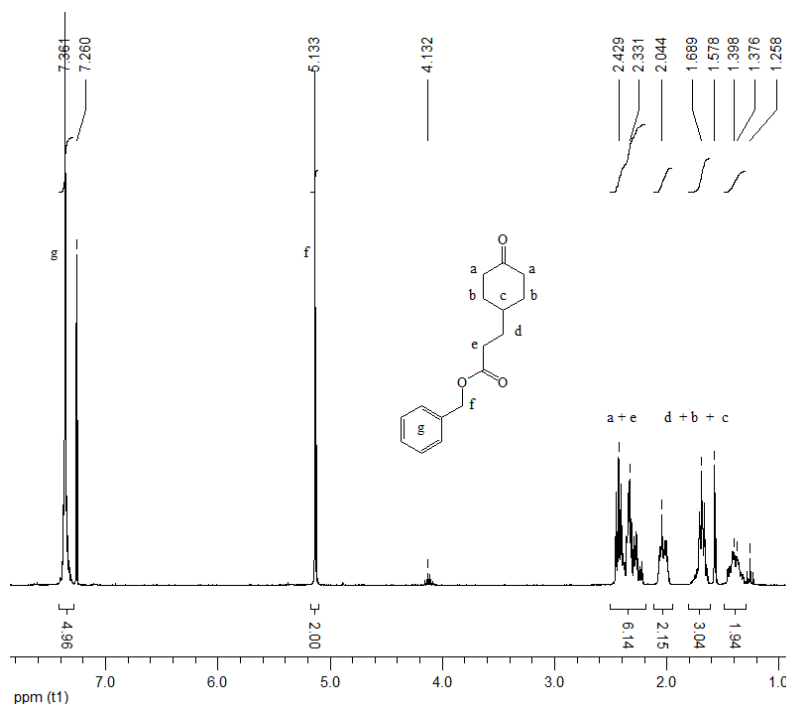


Fig. III-75 : Spectre RMN <sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) du 3-(4-oxo-cyclohexyl)propanoate de benzyle

### Procédure générale de copolymérisation de poly(( $\epsilon$ -caprolactone)<sub>21</sub>-co-( $\epsilon$ -décalactone)<sub>14</sub>)

L' $\epsilon$ -caprolactone (192  $\mu$ L, 0,92 mmol, 20 eq.) et l' $\epsilon$ -décalactone (317  $\mu$ L, 0,92 mmol, 20 eq.) sont dissous dans du toluène ( $\sum[M]_0=1$  mol/L, 3,6 mL). Le pentanol (5 $\mu$ L, 0,046 mmol, 1 eq.) et l'acide méthane sulfonique (3  $\mu$ L, 0,046 mmol, 1 eq.) sont introduits successivement. Le milieu réactionnel est agité à 30°C, la conversion est suivie par RMN  $^1\text{H}$ , par prélèvement d'aliquotes (neutralisation du catalyseur avec de la diisopropylethylamine, suivie d'une évaporation du toluène puis d'une dissolution dans du  $\text{CDCl}_3$ ). Une fois la polymérisation arrêtée, au bout de 26 heures, un excès de diisopropylethylamine est ajouté afin de neutraliser le catalyseur. Le toluène est évaporé sous vide. Afin d'éliminer les sels formés, l'excès de diisopropylethylamine et les monomères résiduels, le polymère est solubilisé dans du dichlorométhane puis précipité dans du méthanol froid. Le copolymère purifié est récupéré par filtration suivie d'une évaporation sous vide.

Conversion : 70% ( $\epsilon$ -DL) et 99% ( $\epsilon$ -CL) Rendement : 80%

CES :  $M_n = 5\,100$  g/mol ;  $D = 1,13$

DSC :  $T_g = \text{n.d.}$  ;  $T_f = \text{n.d.}$

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) : 4,90-4,80 (m, 14 $\times$ 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}(\text{C}=\text{O})$ ), 4,10-4,00 (m, 21 $\times$ 2H,  $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ ), 3,75-3,45 (m,  $\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{OH}$  terminaux), 2,40-2,20 (m, (21+14) $\times$ 2H,  $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ ), 1,80-1,20 (m, (14+1) $\times$ 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , (21+14) $\times$ 4H  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , (21+14) $\times$ 2H,  $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,00-0,80 (m, (14+1) $\times$ 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).

### Procédure générale de copolymérisation de poly(( $\epsilon$ -caprolactone)<sub>60</sub>-co-( $\delta$ -décalactone)<sub>44</sub>)

L' $\epsilon$ -caprolactone (576  $\mu$ L, 5,52 mmol, 60 eq.) et la  $\delta$ -décalactone (954  $\mu$ L, 5,52 mmol, 60 eq.) sont copolymérisées en présence d'un minimum de solvant (300  $\mu$ L de toluène). Le pentanol (10 $\mu$ L, 0,092 mmol 1 eq.) et l'acide méthane sulfonique (6  $\mu$ L, 0,092 mmol, 1 eq.) sont introduits successivement. Le milieu réactionnel est agité à 30°C, la conversion est suivie par RMN  $^1\text{H}$ , par prélèvement d'aliquotes (neutralisation du catalyseur avec de la diisopropylethylamine, suivie d'une évaporation du toluène puis d'une dissolution dans du  $\text{CDCl}_3$ ). Une fois la polymérisation arrêtée, au bout de 42 heures, un excès de diisopropylethylamine est ajouté afin de neutraliser le catalyseur. Le toluène est évaporé sous vide. Afin d'éliminer les sels formés, le polymère est solubilisé dans du dichlorométhane puis précipité dans du méthanol froid. La  $\delta$ -décalactone résiduelle est éliminée par solubilisation du copolymère dans de l'acétone puis une extraction de la  $\delta$ -décalactone avec une solution aqueuse de KOH à 2 mol/L est effectuée. Le copolymère purifié est récupéré par filtration suivie d'une évaporation sous vide.

Conversion : 73% ( $\delta$ -DL) et 99% ( $\epsilon$ -CL) Rendement : 75%

CES :  $M_n = 12\,500$  g/mol ;  $D = 1,17$

DSC :  $T_g = -61,1^\circ\text{C}$  ;  $T_f = -$

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) : 4,90-4,80 (m, 44 $\times$ 1H,  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}(\text{C}=\text{O})$ ), 4,10-4,00 (m, 60 $\times$ 2H,  $\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ ), 3,75-3,45 (m,  $\text{CH}_2\text{OH}$  et  $\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{OH}$  terminaux), 2,40-2,20 (m, (60+44) $\times$ 2H,  $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ ), 1,80-1,20 (m, (44+1) $\times$ 6H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 60 $\times$ 4H  $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 60 $\times$ 2H,  $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 44 $\times$ 6H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)\text{O}$ ), 1,00-0,80 (m, 44 $\times$ 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$  et 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).

### Procédure générale de copolymérisation de poly(( $\epsilon$ -caprolactone)<sub>78</sub>-co-(4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -caprolactone)<sub>40</sub>)

L' $\epsilon$ -caprolactone (430 mg, 3,77 mmol, 78 eq.) et la 4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -caprolactone (410 mg, 2,03 mmol, 42 eq.) sont dissous dans du toluène ( $\sum[M]_0=1$  mol/L, 5,7 mL). L'alcool benzylique (5  $\mu$ L, 0,048 mmol, 1 eq.) et l'acide méthane sulfonique (3  $\mu$ L, 0,048 mmol, 1 eq.) sont introduits successivement. Le milieu réactionnel est agité à 30°C, la conversion est suivie par RMN <sup>1</sup>H, par prélèvement d'aliquotes (neutralisation du catalyseur avec de la diisopropylethylamine, suivie d'une évaporation du toluène puis d'une dissolution dans du CDCl<sub>3</sub>). Une fois la polymérisation arrêtée, au bout de 7 heures et demi, un excès de diisopropylethylamine est ajouté afin de neutraliser le catalyseur. Le toluène est évaporé sous vide. Afin d'éliminer les sels formés, l'excès de diisopropylethylamine et les monomères résiduels, le polymère est solubilisé dans du dichlorométhane puis précipité dans du méthanol froid. Le copolymère purifié est récupéré par filtration suivie d'une évaporation sous vide.

Conversion : 95% (4-*n*-pentyl- $\epsilon$ -CL) et 99% ( $\epsilon$ -CL) Rendement : 90%

CES :  $M_n = 16\,800$  g/mol ;  $D = 1,15$

DSC :  $T_g = -67,2^\circ\text{C}$  ;  $T_f = -$

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 7,35-7,28 (m, 5H, PhCH<sub>2</sub>O), 5,15-5,00 (m, 2H, PhCH<sub>2</sub>O), 4,15-3,90 (m, (78+40)×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)), 3,75-3,55 (m, CH<sub>2</sub>OH terminaux), 2,45-2,20 (m, (78+40)×2H, O(C=O)CH<sub>2</sub>), 1,80-1,20 (m, 40×8H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH, 78×4H (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 40×4H (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(pentyl)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 78×2H (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 40×1H (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(pentyl)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1,00-0,80 (m, 40×3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH).

### Procédure générale de copolymérisation de poly(( $\epsilon$ -caprolactone)<sub>96</sub>-co-(4-*tert*-pentyl- $\epsilon$ -caprolactone)<sub>19</sub>)

L' $\epsilon$ -caprolactone (480 mg, 4,64 mmol, 96 eq.) et la 4-*tert*-pentyl- $\epsilon$ -caprolactone (194 mg, 1,16 mmol, 24 eq.) sont dissous dans du toluène ( $\sum[M]_0=1$  mol/L, 5,7 mL). L'alcool benzylique (5  $\mu$ L, 0,048 mmol, 1 eq.) et l'acide méthane sulfonique (3  $\mu$ L, 0,048 mmol, 1 eq.) sont introduits successivement. Le milieu réactionnel est agité à 30°C, la conversion est suivie par RMN <sup>1</sup>H, par prélèvement d'aliquotes (neutralisation du catalyseur avec de la diisopropylethylamine, suivie d'une évaporation du toluène puis d'une dissolution dans du CDCl<sub>3</sub>). Une fois la polymérisation arrêtée, au bout de 4 heures et demi, un excès de diisopropylethylamine est ajouté afin de neutraliser le catalyseur. Le toluène est évaporé sous vide. Afin d'éliminer les sels formés, l'excès de diisopropylethylamine et les monomères résiduels, le polymère est solubilisé dans du dichlorométhane puis précipité dans du méthanol froid. Le copolymère purifié est récupéré par filtration suivie d'une évaporation sous vide.

Conversion : 72% (4-*tert*-pentyl- $\epsilon$ -CL) et 99% ( $\epsilon$ -CL) Rendement : 75%

CES :  $M_n = 11\,700$  g/mol ;  $D = 1,10$

DSC :  $T_g = -59,3^\circ\text{C}$  ;  $T_f = 34,6^\circ\text{C}$

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 7,35-7,28 (m, 5H, PhCH<sub>2</sub>O), 5,10-5,00 (m, 2H, PhCH<sub>2</sub>O), 4,15-3,90 (m, (96+19)×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)), 3,75-3,55 (m, CH<sub>2</sub>OH terminaux), 2,45-2,20 (m, (96+19)×2H, O(C=O)CH<sub>2</sub>), 2,00-1,80 (m, 19×2H, CH<sub>2</sub>CH(*tert*-pentyl)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1,80-1,50 (m, 96×4H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1,50-1,25 (m, 96×2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 19×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(*tert*-pentyl)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 19×2H, CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1,15-1,00 (m, 19×1H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(*tert*-pentyl)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 0,90-0,75 (m, 19×2×3H, CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, 19×3H, CHC(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>).



### Procédure générale de copolymérisation de poly(( $\epsilon$ -caprolactone)<sub>96</sub>-co-(4-phényl- $\epsilon$ -caprolactone)<sub>24</sub>)

L' $\epsilon$ -caprolactone (960 mg, 9,28 mmol, 96 eq.) et la 4-phényl- $\epsilon$ -caprolactone (420 mg, 2,32 mmol, 24 eq.) sont dissous dans du toluène ( $\sum[M]_0=1$  mol/L, 10,8 mL). Le pentanol (10  $\mu$ L, 0,096 mmol, 1 eq.) et l'acide méthane sulfonique (6  $\mu$ L, 0,096 mmol, 1 eq.) sont introduits successivement. Le milieu réactionnel est agité à 30°C, la conversion est suivie par RMN  $^1\text{H}$ , par prélèvement d'aliquotes (neutralisation du catalyseur avec de la diisopropylethylamine, suivie d'une évaporation du toluène puis d'une dissolution dans du  $\text{CDCl}_3$ ). Une fois la polymérisation arrêtée, au bout de 6 heures, un excès de diisopropylethylamine est ajouté afin de neutraliser le catalyseur. Le toluène est évaporé sous vide. Afin d'éliminer les sels formés, l'excès de diisopropylethylamine et les monomères résiduels, le polymère est solubilisé dans du dichlorométhane puis précipité dans du méthanol froid. Le copolymère purifié est récupéré par filtration suivie d'une évaporation sous vide.

Conversion : 99% Rendement : 95%

CES :  $M_n = 15\,900$  g/mol ;  $D = 1,13$

DSC :  $T_g = -53,1^\circ\text{C}$  ;  $T_f = 3,4^\circ\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) : 7,40-7,10 (m, 24 $\times$ 5H, Ph), 4,05-3,75 (m, (96+24)  $\times$ 2H,  $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2$ ), 3,70-3,45 (m, 2 $\times$ 2H,  $\text{CH}_2\text{OH}$  terminaux), 2,70-2,50 (m, 24 $\times$ 1H,  $\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ ), 2,40-2,20 (m, 96 $\times$ 2H,  $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2,20-1,75 (m, 24 $\times$ 2H,  $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}$ , 24 $\times$ 4H,  $\text{O}(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHCH}_2$ ), 1,70-1,50 (m, 96 $\times$ 4H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,40-1,20 (m, 96 $\times$ 2H,  $\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 0,95-0,85 (t, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{C}=\text{O})$ ).

### Procédure générale de copolymérisation de poly(( $\epsilon$ -caprolactone)<sub>40</sub>-co-(1,5-dioxepan-2-one)<sub>35</sub>)

L' $\epsilon$ -caprolactone (198 mg, 1,92 mmol, 40 eq.) et la 1,5-dioxepan-2-one (204 mg, 1,92 mmol, 40 eq.) sont dissous dans du toluène ( $\sum[M]_0=1$  mol/L, 3,6 mL). Le pentanol (5  $\mu$ L, 0,048 mmol, 1 eq.) et l'acide méthane sulfonique (3  $\mu$ L, 0,048 mmol, 1 eq.) sont introduits successivement. Le milieu réactionnel est agité à 30°C, la conversion est suivie par RMN  $^1\text{H}$ , par prélèvement d'aliquotes (neutralisation du catalyseur avec de la diisopropylethylamine, suivie d'une évaporation du toluène puis d'une dissolution dans du  $\text{CDCl}_3$ ). Une fois la polymérisation arrêtée, au bout de 4 heures et demi, un excès de diisopropylethylamine est ajouté afin de neutraliser le catalyseur. Le toluène est évaporé sous vide. Afin d'éliminer les sels formés, l'excès de diisopropylethylamine et les monomères résiduels, le polymère est solubilisé dans du dichlorométhane puis précipité dans du pentane froid. Le copolymère purifié est récupéré par filtration suivie d'une évaporation sous vide.

Conversion : 88% (DXO) ; 99% ( $\epsilon$ -CL) Rendement : 92%

CES :  $M_n = 7\,900$  g/mol ;  $D = 1,18$

DSC :  $T_g = -56,6^\circ\text{C}$  ;  $T_f = 18,4-9,4^\circ\text{C}$

RMN  $^1\text{H}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz) : 4,30-4,15 (m, 35 $\times$ 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 4,15-4,00 (m, 40 $\times$ 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,85-3,70 (m, 35 $\times$ 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,70-3,60 (m, 35 $\times$ 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 3,60-3,55 (m, 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 2,70-2,55 (m, 35 $\times$ 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 2,40-2,25 (m, 40 $\times$ 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,75-1,55 (m, 40 $\times$ 4H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 2H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 1,45-1,30 (m, 40 $\times$ 2H,  $(\text{C}=\text{O})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ , 4H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ), 0,95-0,85 (t, 3H,  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}$ ).

### Procédure générale pour la préparation de "PCL<sub>am</sub>."<sub>21</sub>-*b*-PTMC<sub>50</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>21</sub>

A une solution de TMC ( 368 mg, 3,6 mmol, 80 equiv.) dans du toluène ( 7,2 mL, [TMC]<sub>0</sub>= 0,5 mol/L) sont ajoutés successivement l'amorceur, du 1,4-butane-diol ( 4 µL, 0,045 mmol, 1 equiv.), et l'acide méthane sulfonique ( 18 µL, 0,3 mmol, 6 equiv.(3 par fonction hydroxyle)). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 40°C durant 2h30. Une fois le monomère de TMC entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN <sup>1</sup>H, l'ε-CL (356 µL, 2,88 mmol, 64 equiv.) et la 4-Ph-ε-CL (144 mg, 0,72 mmol, 16 equiv.) sont additionnées et la solution est agitée sous argon à 40°C durant 1 h. Un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est ensuite additionné pour neutraliser le catalyseur, et le solvant est évaporé sous vide. Le polymère est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 99% (bloc central) puis 95% Rendement : 87%

CES :  $M_n = 20\ 100$  g/mol ;  $D = 1,14$

DSC :  $T_g = -48,5^\circ\text{C}$  ;  $T_f = -$

ATG :  $T_d = 326^\circ\text{C}$

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 7,40-7,10 (m, 7×5H, Ph), 4,35-4,15 (t, 50×4H, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 4,05-3,75 (m, 35×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)CH<sub>2</sub> + 7×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)CH<sub>2</sub>), 3,70-3,45 (m, 2×2H, CH<sub>2</sub>OH terminaux), 2,70-2,50 (m, 7×1H, CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), 2,40-2,20 (m, 35×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>, 7×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>), 2,20-1,75 (m, 50×2H, -OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O-), 1,70-1,50 (m, 35×4H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 7×4H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1,40-1,20 (m, 35×2H, COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O).

### Procédure générale pour la préparation de "PCL<sub>am</sub>."<sub>42</sub>-*b*-Krasol-*b*-"PCL<sub>am</sub>."<sub>42</sub>

Le macro-amorceur (Krasol LBH-P3000®, Cray Valley, 0,53 g, 0,142 mmol, 1eq.) ainsi que l'ε-CL (1,16 g, 10,2 mmol, 72 eq.) et la 4-Ph-ε-CL (0,48 g, 2,55 mmol, 18 eq.) sont pesés en boîte à gants et introduits dans un schlenk sec. Le schlenk est disposé sous atmosphère contrôlée d'argon, puis sont ajoutés successivement le solvant (12,6 mL de toluène, [M]<sub>0</sub> = 1 mol/L) et l'acide méthane sulfonique (19 µL, 0,28 mmol, 2 eq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C durant 1h10. Une fois le monomère entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN <sup>1</sup>H, un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est additionné pour neutraliser le catalyseur acide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le polymère obtenu est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 88% Rendement : 83%

CES :  $M_n = 13\ 000$  g/mol ;  $D = 1,23$

DSC :  $T_g = -53,8^\circ\text{C}$  ;  $T_f = -$

ATG :  $T_d = 270^\circ\text{C}$

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 7,40-7,10 (m, 12×5H, Ph), 5,70-5,20 (m, 40×1H, CHCH=CH<sub>2</sub>, 2×10×2H, CHCH=CHCH), 5,00-4,80 (m, 40×2H, CHCH=CH<sub>2</sub>), 4,05-3,75 (m, 70×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)CH<sub>2</sub> + 12×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)CH<sub>2</sub>), 3,70-3,45 (m, 2×2H, CH<sub>2</sub>OH terminaux), 2,70-2,50 (m, 12×1H, CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), 2,40-2,20 (m, 70×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>), 2,20-1,75 (m, 12×2H, O(C=O)CH<sub>2</sub>, 12×4H, O(C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, 40×1H, CHCH=CH<sub>2</sub> + 2×10×4H, -CH<sub>2</sub>-CH=CH-CH<sub>2</sub>-), 1,70-1,50 (m, 2×70×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1,45-1,10 (m, 2×40×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 40×2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH).

### Procédure générale pour la préparation de "PCL<sub>am</sub>"<sub>36</sub>-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>36</sub>

Le macro-amorceur (Krasol HLBH-P3000®, Cray Valley, 0,55 g, 0,18 mmol, 1 eq.) ainsi que l'ε-CL (1,16 g, 10,2 mmol, 56 eq.) et la 4-Ph-ε-CL (0,48 g, 2,55 mmol, 14 eq.) sont pesés en boîte à gants et introduits dans un schlenk sec. Le schlenk est disposé sous atmosphère contrôlée d'argon, puis sont ajoutés successivement le solvant (3,7 mL de toluène, [M]<sub>0</sub> = 4 mol/L) et l'acide méthane sulfonique (45 µL, 0,36 mmol, 2 eq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C durant 1h15. Une fois le monomère entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN <sup>1</sup>H, un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est additionné pour neutraliser le catalyseur acide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le polymère obtenu est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 99% Rendement : 95%

CES :  $M_n = 14\,500$  g/mol ;  $D = 1,23$

DSC :  $T_g = -54,2^\circ\text{C}$  ;  $T_f = -$

ATG :  $T_d = 325^\circ\text{C}$

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 7,35-7,00 (m, 11×5H, Ph), 4,10-3,75 (m, 56×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)CH<sub>2</sub> + 11×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)CH<sub>2</sub>), 3,70-3,45 (m, 2×2H, CH<sub>2</sub>OH terminaux), 2,70-2,50 (m, 11×1H, CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)), 2,40-2,20 (m, 56×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>), 2,15-1,75 (m, 11×2H, O(C=O)CH<sub>2</sub>, 11×4H, O(C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>), 1,70-1,50 (m, 56×4H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O), 1,45-0,95 (m, 56×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 36×1H, CH<sub>2</sub>-CH-CH<sub>2</sub>, 2×36×2H, CH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>, 2×10×8H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-), 0,95-0,75 (m, 36×3H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

### Procédure générale pour la préparation de PS<sub>100</sub>-*b*-"PCL<sub>am</sub>"<sub>41</sub>

Le macro-amorceur (PS<sub>100</sub>-OH, Scientific Polymer Products, Inc. , 1,4 g, 0,17 mmol, 1 eq.) ainsi que l'ε-CL (0,77 g, 6,77 mmol, 40 eq.) et la 4-Ph-ε-CL (0,32 g, 1,69 mmol, 10 eq.) sont pesés en boîte à gants et introduits dans un schlenk sec. Le schlenk est disposé sous atmosphère contrôlée d'argon, puis sont ajoutés successivement le solvant (11,3 mL de toluène, [M]<sub>0</sub> = 1 mol/L) et l'acide méthane sulfonique (7 µL, 0,17 mmol, 1 eq.). Le milieu réactionnel est agité sous argon à 30°C durant 4h. Une fois le monomère entièrement consommé, établi à partir du suivi par RMN <sup>1</sup>H, un excès de diisopropylethylamine (DIEA) est additionné pour neutraliser le catalyseur acide. Le solvant est ensuite évaporé sous vide. Le polymère obtenu est alors dissous dans le minimum de dichlorométhane, puis précipité par addition dans le méthanol froid, filtré et séché sous vide.

Conversion : 95% Rendement : 90%

CES :  $M_n = 13\,000$  g/mol ;  $D = 1,23$

DSC :  $T_g = -53,8^\circ\text{C}$  ;  $T_f = -$

ATG :  $T_d = 313^\circ\text{C}$

RMN <sup>1</sup>H (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz) : 7,40-6,90 (m, 7×5H, Ph(4-Ph-ε-CL), 100×3H, Ph (PS)), 6,90-6,25 (100×2H, Ph (PS)), 4,10-3,75 (m, 34×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)CH<sub>2</sub>, 7×2H, CH<sub>2</sub>O(C=O)CH<sub>2</sub>), 3,70-3,45 (m, 2×2H, CH<sub>2</sub>OH terminaux), 2,70-2,50 (m, 7×1H, CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)( 4-Ph-ε-CL)), 2,40-2,20 (m, 34×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>), 2,20-1,20 (m, 7×2H, O(C=O)CH<sub>2</sub>, 7×2H, O(C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, 7×2H, CH(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 100×1H, CH<sub>2</sub>CHPh (PS), 34×4H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 34×2H, (C=O)CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, 100×2H, CH<sub>2</sub>CHPh (PS)), 0,80-0,50 (m, 3H, CH<sub>3</sub>-CH, 3H CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-CH).



## **Bibliographie**



- (1) Vaughn, T. H.; Suter, H. R.; Lundsted, L. G.; Kramer, M. G. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1951**, 28 (7), 294–299.
- (2) Mankowich, A. M. *J. Phys. Chem.* **1954**, 58 (11), 1027–1030.
- (3) Szwarc, M.; Levy, M.; Milkovich, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656–2657.
- (4) Bates, C. M.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2017**, 50, 3–22.
- (5) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13 (6), 1602–1617.
- (6) Bates, F. S. *Science* **1991**, 251 (4996), 898–905.
- (7) Alexandridis, P.; Hatton, T. A. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1995**, 96, 1–46.
- (8) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Phys. Today* **1999**, 52 (2), 32–38.
- (9) Mai, Y.; Eisenberg, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41 (18), 5969.
- (10) Park, C.; Yoon, J.; Thomas, E. L. *Polymer* **2003**, 44 (22), 6725–6760.
- (11) Nandan, B.; Horechyy, A. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 150120155719005.
- (12) Xiao, R. Z.; Zeng, Z. W.; Zhou, G. L.; Wang, J. J.; Li, F. Z.; Wang, A. M. *Int. J. Nanomedicine* **2010**, 5, 1057–1065.
- (13) Tiwari, G.; Tiwari, R.; Bannerjee, S.; Bhati, L.; Pandey, S.; Pandey, P.; Sriwastawa, B. *Int. J. Pharm. Investig.* **2012**, 2, 2–11.
- (14) Bensaid, F.; Thillaye du Boullay, O.; Amgoune, A.; Pradel, C.; Harivardhan Reddy, L.; Didier, E.; Sablé, S.; Louit, G.; Bazile, D.; Bourissou, D. *Biomacromolecules* **2013**, 14 (4), 1189–1198.
- (15) Torchilin, V. P. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, 54 (2), 235–252.
- (16) Olsén, P.; Borke, T.; Odelius, K.; Albertsson, A.-C. *Biomacromolecules* **2013**, 14 (8), 2883–2890.
- (17) Lee, I.; Panthani, T. R.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2013**, 46 (18), 7387–7398.
- (18) Chang, R.; Huang, Y.; Shan, G.; Bao, Y.; Yun, X.; Dong, T.; Pan, P. *Polym Chem* **2015**, 6 (32), 5899–5910.
- (19) Topham, P. D.; Parnell, A. J.; Hiorns, R. C. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2011**, 49 (16), 1131–1156.
- (20) Yu, H.; Qiu, X.; Moreno, N.; Ma, Z.; Calo, V. M.; Nunes, S. P.; Peinemann, K.-V. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (47), 13937–13941.
- (21) Kim, H.-C.; Park, S.-M.; Hinsberg, W. D. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (1), 146–177.
- (22) Bates, C. M.; Maher, M. J.; Janes, D. W.; Ellison, C. J.; Willson, C. G. *Macromolecules* **2014**, 47 (1), 2–12.
- (23) Goldstine, H. H.; Goldstine, A. *IEEE Ann. Hist. Comput.* **1996**, 18 (1), 10–16.
- (24) Riordan, M.; Hoddeson, L.; Herring, C. *Rev. Mod. Phys.* **1999**, 71, S336–S345.
- (25) Kilby, J. S. *IEEE Trans. Electron Devices* **1976**, 23, 648–654.
- (26) Moore, G. E. *IEEE Solid-State Circuits Soc. Newsl.* **2006**, 20 (3).
- (27) Steppan, H.; Buhr, G.; Vollmann, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21 (7), 455–469.
- (28) Reichmanis, E.; Thompson, L. F. *Chem. Rev.* **1989**, 89 (6), 1273–1289.
- (29) Sanders, D. P. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (1), 321–360.
- (30) Lin, B. J. *Microelectron. Eng.* **2006**, 83 (4–9), 604–613.
- (31) Owa, S.; Nakano, K.; Nagasaka, H.; Fujiwara, T.; Matsuyama, T.; Ohmura, Y.; Magoon, H. In *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference, 2007. ASMC 2007. IEEE/SEMI*; IEEE, 2007; pp 238–244.
- (32) Okazaki, S. *Microelectron. Eng.* **2015**, 133, 23–35.
- (33) Wagner, C.; Harned, N. *Nat. Photonics* **2010**, 4 (1), 24–26.
- (34) Service, R. F. *Science* **2001**, 293, 785–786.
- (35) Buitrago, E.; Nagahara, S.; Yildirim, O.; Nakagawa, H.; Tagawa, S.; Meeuwissen, M.; Nagai, T.; Naruoka, T.; Verspaget, C.; Hoefnagels, R.; Rispens, G.; Shiraishi, G.; Terashita, Y.; Minekawa, Y.; Yoshihara, K.; Oshima, A.; Vockenhuber, M.; Ekinci, Y. *J. MicroNanolithography MEMS MOEMS* **2016**, 15 (3), 033502.
- (36) Pain, L.; Tedesco, S.; Constancias, C. *Comptes Rendus Phys.* **2006**, 7 (8), 910–923.
- (37) Henry, D.; Gemmink, J. W.; Pain, L.; Postnikov, S. V. *Microelectron. Eng.* **2006**, 83 (4–9), 951–955.

- (38) de Boer, G.; Dansberg, M. P.; Jager, R.; Peijster, J. J. M.; Slot, E.; Steenbrink, S. W. H. K.; Wieland, M. J. Tong, W. M., Resnick, D. J., Eds.; 2013; p 868000.
- (39) Neisser, M.; Wurm, S. *Adv. Opt. Technol.* **2015**, *4* (4).
- (40) Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Renstrom, P. J. *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67* (21), 3114–3116.
- (41) Chou, S. Y.; Krauss, P. R.; Zhang, W.; Guo, L.; Zhuang, L. J. *Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanometer Struct. Process. Meas. Phenom.* **1997**, *15* (6), 2897–2904.
- (42) Guo, L. J. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (4), 495–513.
- (43) Stewart, M. D.; Wetzel, J. T.; Schmid, G. M.; Palmieri, F.; Thompson, E.; Kim, E. K.; Wang, D.; Sotodeh, K.; Jen, K.; Johnson, S. C.; Hao, J.; Dickey, M. D.; Nishimura, Y.; Laine, R. M.; Resnick, D. J.; Willson, C. G. Mackay, R. S., Ed.; 2005; p 210.
- (44) Takeishi, H.; Sreenivasan, S. V. Resnick, D. J., Bencher, C., Eds.; 2015; p 94230C.
- (45) Semenov, A. N. *Zh Eksp Teor Fiz* **1985**, *88* (4), 1242–1256.
- (46) Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*; 1953.
- (47) Bates, F. S.; Hillmyer, M. A.; Lodge, T. P.; Bates, C. M.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H. *Science* **2012**, *336* (6080), 434–440.
- (48) Rosedale, J. H.; Bates, F. S.; Almdal, K.; Mortensen, K.; Wignall, G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1429–1443.
- (49) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29* (4), 1091–1098.
- (50) Hajduk, D. A.; Harper, P. E.; Gruner, S. M.; Honeker, C. C.; Kim, G.; Thomas, E. L.; Fetters, L. J. *Macromolecules* **1994**, *27*, 4063–4075.
- (51) Khandpur, A. K.; Förster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796–8806.
- (52) Matsen, M. W.; Thompson, R. B. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111* (15), 7139–7146.
- (53) Matsen, M. W.; Schick, M. *Macromolecules* **1994**, *27* (1), 187–192.
- (54) Watanabe, H. *Macromolecules* **1995**, *28*, 5006–5011.
- (55) Mai, S.-M.; Mingvanish, W.; Turner, S. C.; Chaibundit, C.; Fairclough, J. P. A.; Heatley, F.; Matsen, M. W.; Ryan, A. J.; Booth, C. *Macromolecules* **2000**, *33* (14), 5124–5130.
- (56) Gehlsen, M. D.; Almdal, K.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1992**, *25*, 939–943.
- (57) Guarini, K. W.; Black, C. T.; Yeung, S. H. I. *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 1290–1294.
- (58) Farrell, R. A.; Fitzgerald, T. G.; Borah, D.; Holmes, J. D.; Morris, M. A. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, *10* (9), 3671–3712.
- (59) Knoll, A.; Horvat, A.; Lyakhova, K. S.; Krausch, G.; Sevink, G. J. A.; Zvelindovsky, A. V.; Magerle, R. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89* (3).
- (60) Horvat, A.; Lyakhova, K. S.; Sevink, G. J. A.; Zvelindovsky, A. V.; Magerle, R. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (2), 1117–1126.
- (61) Huinink, H. P.; Brokken-Zijp, J. C. M.; van Dijk, M. A.; Sevink, G. J. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *112* (5), 2452–2462.
- (62) Fasolka, M. J.; Banerjee, P.; Mayes, A. M.; Pickett, G.; Balazs, A. C. *Macromolecules* **2000**, *33* (15), 5702–5712.
- (63) Hu, H.; Gopinadhan, M.; Osuji, C. O. *Soft Matter* **2014**, *10* (22), 3867.
- (64) Carvalho, B. L.; Thomas, E. L. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 3321–3324.
- (65) Walton, D. G.; Kellogg, G. J.; Mayes, A. M.; Lambooy, P.; Russell, T. P. *Macromolecules* **1994**, *27*, 6225–6228.
- (66) Mansky, P.; Liu, Y.; Huang, E.; Russell, T. P.; Hawker, C. *Science* **1997**, *275* (5305), 1458–1460.
- (67) Bates, M. B.; Seshimo, T.; Maher, M. J.; Durand, W. J.; Cushen, J. D.; Dean, L. M.; Blachut, G.; Ellison, C. J.; Willson, C. G. *Science* **2012**, *338* (6108), 775–779.
- (68) Goldstein, M.; Watanabe, M. ECS, 2008; Vol. 16, pp 3–13.
- (69) Segalman, R. A.; Yokoyama, H.; Kramer, E. J. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1152–1155.
- (70) Cheng, J. Y.; Mayes, A. M.; Ross, C. A. *Nat. Mater.* **2004**, *3* (11), 823–828.
- (71) Sundrani, D.; Darling, S. B.; Sibener, S. J. *Nano Lett.* **2004**, *4* (2), 273–276.
- (72) Bitá, I.; Yang, J. K. W.; Jung, Y. S.; Ross, C. A.; Thomas, E. L.; Berggren, K. K. *Science* **2008**, *321* (5891), 939–943.



- (73) Aissou, K.; Mumtaz, M.; Fleury, G.; Portale, G.; Navarro, C.; Cloutet, E.; Brochon, C.; Ross, C. A.; Hadziioannou, G. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (2), 261–265.
- (74) Rockford, L.; Liu, Y.; Mansky, P.; Russell, T. P.; Yoon, M.; Mochrie, S. G. J. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *82* (12), 2602.
- (75) Kim, S. O.; Solak, H. H.; Stoykovich, M. P.; Ferrier, N. J.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *Nature* **2003**, *424* (6947), 411–414.
- (76) Stoykovich, M. P.; Müller, M.; Kim, S. O.; Solak, H. H.; Edwards, E. W.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *Science* **2005**, *308* (5727), 1442–1446.
- (77) Ruiz, R.; Kang, H.; Detcheverry, F. A.; Dobisz, E.; Kercher, D. S.; Albrecht, T. R.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *Science* **2008**, *321* (5891), 936–939.
- (78) Cheng, J. Y.; Rettner, C. T.; Sanders, D. P.; Kim, H.-C.; Hinsberg, W. D. *Adv. Mater.* **2008**, *20* (16), 3155–3158.
- (79) Liu, C.-C.; Ramírez-Hernández, A.; Han, E.; Craig, G. S. W.; Tada, Y.; Yoshida, H.; Kang, H.; Ji, S.; Gopalan, P.; de Pablo, J. J.; Nealey, P. F. *Macromolecules* **2013**, *46* (4), 1415–1424.
- (80) Yi, H.; Bao, X.-Y.; Tiberio, R.; Wong, H.-S. P. *Nano Lett.* **2015**, *15* (2), 805–812.
- (81) Lynd, N. A.; Meuler, A. J.; Hillmyer, M. A. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33* (9), 875–893.
- (82) Matsushita, Y.; Noro, A.; Iinuma, M.; Suzuki, J.; Ohtani, H.; Takano, A. *Macromolecules* **2003**, *36* (21), 8074–8077.
- (83) Noro, A.; Iinuma, M.; Suzuki, J.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2004**, *37* (10), 3804–3808.
- (84) Noro, A.; Cho, D.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2005**, *38* (10), 4371–4376.
- (85) Lynd, N. A.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2005**, *38* (21), 8803–8810.
- (86) Noro, A.; Okuda, M.; Odamaki, F.; Kawaguchi, D.; Torikai, N.; Takano, A.; Matsushita, Y. *Macromolecules* **2006**, *39* (22), 7654–7661.
- (87) Park, S.; Ryu, D. Y.; Kim, J. K.; Ree, M.; Chang, T. *Polymer* **2008**, *49* (8), 2170–2175.
- (88) Lynd, N. A.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2007**, *40* (22), 8050–8055.
- (89) Cooke, D. M.; Shi, A.-C. *Macromolecules* **2006**, *39* (19), 6661–6671.
- (90) Matsen, M. W. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99* (14).
- (91) Doerk, G. S.; Cheng, J. Y.; Singh, G.; Rettner, C. T.; Pitera, J. W.; Balakrishnan, S.; Arellano, N.; Sanders, D. P. *Nat. Commun.* **2014**, *5*, 5805.
- (92) Stoykovich, M. P.; Kang, H.; Daoulas, K. C.; Liu, G.; Liu, C.-C.; de Pablo, J. J.; Müller, M.; Nealey, P. F. *ACS Nano* **2007**, *1* (3), 168–175.
- (93) Mansky, P.; Russell, T. P.; Hawker, C. J.; Mays, J.; Cook, D. C.; Satija, S. K. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79* (2), 237.
- (94) Russell, T. P.; Hjelm, R. P.; Seeger, P. A. *Macromolecules* **1990**, *23*, 890–893.
- (95) Anastasiadis, S. H.; Russell, T. P.; Satija, S. K.; Majkrzak, C. F. *Phys. Rev. Lett.* **1989**, *62*, 1852–1855.
- (96) Wan, L.; Ruiz, R.; Gao, H.; Patel, K. C.; Albrecht, T. R.; Yin, J.; Kim, J.; Cao, Y.; Lin, G. *ACS Nano* **2015**, *9* (7), 7506–7514.
- (97) Kennemur, J. G.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2012**, *45* (17), 7228–7236.
- (98) Jung, Y. S.; Ross, C. A. *Nano Lett.* **2007**, *7* (7), 2046–2050.
- (99) Jung, Y. S.; Jung, W.; Ross, C. A. *Nano Lett.* **2008**, *8* (9), 2975–2981.
- (100) Jung, Y. S.; Lee, J. H.; Lee, J. Y.; Ross, C. A. *Nano Lett.* **2010**, *10* (9), 3722–3726.
- (101) Zalusky, A. S.; Olayo-Valles, R.; Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (43), 12761–12773.
- (102) Keen, I.; Cheng, H.-H.; Yu, A.; Jack, K. S.; Younkin, T. R.; Leeson, M. J.; Whittaker, A. K.; Blakey, I. *Macromolecules* **2014**, *47* (1), 276–283.
- (103) Wolf, J. H.; Hillmyer, M. A. *Langmuir* **2003**, *19* (16), 6553–6560.
- (104) Cushen, J. D.; Bates, C. M.; Rausch, E. L.; Dean, L. M.; Zhou, S. X.; Willson, C. G.; Ellison, C. J. *Macromolecules* **2012**, *45* (21), 8722–8728.
- (105) Schmidt, S. C.; Hillmyer, M. A. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2002**, *40* (20), 2364–2376.

- (106) Otsuka, I.; Isono, T.; Rochas, C.; Halila, S.; Fort, S.; Satoh, T.; Kakuchi, T.; Borsali, R. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (12), 1379–1382.
- (107) Isono, T.; Otsuka, I.; Kondo, Y.; Halila, S.; Fort, S.; Rochas, C.; Satoh, T.; Borsali, R.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2013**, *46* (4), 1461–1469.
- (108) Isono, T.; Otsuka, I.; Suemasa, D.; Rochas, C.; Satoh, T.; Borsali, R.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2013**, *46* (22), 8932–8940.
- (109) Kim, Y. Y.; Jung, S.; Kim, C.; Ree, B. J.; Kawato, D.; Nishikawa, N.; Suemasa, D.; Isono, T.; Kakuchi, T.; Satoh, T.; Ree, M. *Macromolecules* **2014**, *47* (21), 7510–7524.
- (110) Phinjaroenphan, R.; Kim, Y. Y.; Ree, B. J.; Isono, T.; Lee, J.; Rugmai, S.; Kim, H.; Maensiri, S.; Kakuchi, T.; Satoh, T.; Ree, M. *Macromolecules* **2015**, *48* (16), 5816–5833.
- (111) Rodwogin, M. D.; Spanjers, C. S.; Leighton, C.; Hillmyer, M. A. *ACS Nano* **2010**, *4* (2), 725–732.
- (112) Bertrand, A.; Hillmyer, M. A. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (30), 10918–10921.
- (113) Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Stricker, A. *Macromolecules* **2000**, *33* (3), 702–709.
- (114) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* **2000**, *33* (20), 7359–7370.
- (115) Ryner, M.; Stridsberg, K.; Albertsson, A.-C.; von Schenck, H.; Svensson, M. *Macromolecules* **2001**, *34* (12), 3877–3881.
- (116) von Schenck, H.; Ryner, M.; Albertsson, A.-C.; Svensson, M. *Macromolecules* **2002**, *35* (5), 1556–1562.
- (117) Kowalski, A.; Duda, A.; Penczek, S. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2114–2122.
- (118) Dove, A. P.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Williams, D. J. *Chem. Commun.* **2001**, No. 3, 283–284.
- (119) Nimitsiriwat, N.; Gibson, V. C.; Marshall, E. L.; White, A. J. P.; Dale, S. H.; Elsegood, M. R. J. *Dalton Trans.* **2007**, No. 39, 4464.
- (120) O’Keefe, B. J.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2001**, No. 15, 2215–2224.
- (121) Amgoune, A.; Thomas, C. M.; Roisnel, T.; Carpentier, J.-F. *Chem. - Eur. J.* **2006**, *12* (1), 169–179.
- (122) Darensbourg, D. J.; Choi, W.; Karroonnirun, O.; Bhuvanesh, N. *Macromolecules* **2008**, *41* (10), 3493–3502.
- (123) Guillaume, S. M.; Kirillov, E.; Sarazin, Y.; Carpentier, J.-F. *Chem. - Eur. J.* **2015**, *21* (22), 7988–8003.
- (124) Wheaton, C. A.; Hayes, P. G.; Ireland, B. J. *Dalton Trans.* **2009**, No. 25, 4832.
- (125) Santaniello, E.; Ferraboschi, P.; Grisenti, P.; Manzocchi, A. *Chem. Rev.* **1992**, *92* (5), 1071–1140.
- (126) Uyama, H.; Kobayashi, S. *Chem. Lett.* **1993**, *22*, 1149–1150.
- (127) Knani, D.; Gutman, A. L.; Kohn, D. H. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1993**, *31* (5), 1221–1232.
- (128) Kobayashi, S. *Macromol. Symp.* **2006**, *240* (1), 178–185.
- (129) Kobayashi, S. *Proc. Jpn. Acad. Ser. B* **2010**, *86* (4), 338–365.
- (130) Nederberg, F.; Connor, E. F.; Möller, M.; Glauser, T.; Hedrick, J. L. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40* (14), 2712–2715.
- (131) Kamber, N. E.; Jeong, W.; Waymouth, R. M.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Hedrick, J. L. *Chem. Rev.* **2007**, *107* (12), 5813–5840.
- (132) Bourissou, D.; Moebis-Sanchez, S.; Martín-Vaca, B. *Comptes Rendus Chim.* **2007**, *10* (9), 775–794.
- (133) Dove, A. P. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (12), 1409–1412.
- (134) Thomas, C.; Bibal, B. *Green Chem* **2014**, *16* (4), 1687–1699.
- (135) Ottou, W. N.; Sardon, H.; Mecerreyes, D.; Vignolle, J.; Taton, D. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *56*, 64–115.
- (136) Nyce, G. W.; Glauser, T.; Connor, E. F.; Möck, A.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3046–3056.

- (137) Coulembier, O.; Mespouille, L.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M.; Dubois, P. *Macromolecules* **2006**, 39 (12), 4001–4008.
- (138) Raynaud, J.; Absalon, C.; Gnanou, Y.; Taton, D. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (9), 3201–3209.
- (139) Raynaud, J.; Ottou, W. N.; Gnanou, Y.; Taton, D. *Chem. Commun.* **2010**, 46 (18), 3203.
- (140) Nederberg, F.; Lohmeijer, B. G. G.; Leibfarth, F.; Pratt, R. C.; Choi, J.; Dove, A. P.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Biomacromolecules* **2007**, 8 (1), 153–160.
- (141) Lohmeijer, B. G. G.; Dubois, G.; Leibfarth, F.; Pratt, R. C.; Nederberg, F.; Nelson, A.; Waymouth, R. M.; Wade, C.; Hedrick, J. L. *Org. Lett.* **2006**, 8 (21), 4683–4686.
- (142) Rodriguez, M.; Marrot, S.; Kato, T.; Stérin, S.; Fleury, E.; Baceiredo, A. *J. Organomet. Chem.* **2007**, 692 (4), 705–708.
- (143) Culkin, D. A.; Jeong, W.; Csihony, S.; Gomez, E. D.; Balsara, N. P.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46 (15), 2627–2630.
- (144) Naumann, S.; Thomas, A. W.; Dove, A. P. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54 (33), 9550–9554.
- (145) Naumann, S.; Thomas, A. W.; Dove, A. P. *ACS Macro Lett.* **2016**, 5 (1), 134–138.
- (146) Naumann, S.; Wang, D. *Macromolecules* **2016**, 49 (23), 8869–8878.
- (147) Zhang, L.; Nederberg, F.; Pratt, R. C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L.; Wade, C. G. *Macromolecules* **2007**, 40 (12), 4154–4158.
- (148) Duda, A.; Kowalski, A. *Handbook of Ring-Opening Polymerization*; 2009.
- (149) Lohmeijer, B. G. G.; Pratt, R. C.; Leibfarth, F.; Logan, J. W.; Long, D. A.; Dove, A. P.; Nederberg, F.; Choi, J.; Wade, C.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, 39 (25), 8574–8583.
- (150) Simón, L.; Goodman, J. M. *J. Org. Chem.* **2007**, 72 (25), 9656–9662.
- (151) Chuma, A.; Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pratt, R. C.; Zhang, L.; Lohmeijer, B. G. G.; Wade, C. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L.; Rice, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, 130 (21), 6749–6754.
- (152) Dove, A. P.; Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127 (40), 13798–13799.
- (153) Pratt, R. C.; Lohmeijer, B. G. G.; Long, D. A.; Lundberg, P. N. P.; Dove, A. P.; Li, H.; Wade, C. G.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2006**, 39 (23), 7863–7871.
- (154) Gazeau-Bureau, S.; Delcroix, D.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D.; Navarro, C.; Magnet, S. *Macromolecules* **2008**, 41 (11), 3782–3784.
- (155) Delcroix, D.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D.; Navarro, C. *Macromolecules* **2010**, 43 (21), 8828–8835.
- (156) Couffin, A.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D.; Navarro, C. *Polym Chem* **2014**, 5 (1), 161–168.
- (157) Bourissou, D.; Martín-Vaca, B.; Dumitrescu, A.; Graullier, M.; Lacombe, F. *Macromolecules* **2005**, 38 (24), 9993–9998.
- (158) Susperregui, N.; Delcroix, D.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D.; Maron, L. *J. Org. Chem.* **2010**, 75 (19), 6581–6587.
- (159) Makiguchi, K.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2011**, 44 (7), 1999–2005.
- (160) Delcroix, D.; Couffin, A.; Susperregui, N.; Navarro, C.; Maron, L.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D. *Polym. Chem.* **2011**, 2 (10), 2249.
- (161) Makiguchi, K.; Ogasawara, Y.; Kikuchi, S.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Macromolecules* **2013**, 46 (5), 1772–1782.
- (162) Makiguchi, K.; Asakura, C.; Yanai, K.; Satoh, T.; Kakuchi, T. *Macromol. Symp.* **2015**, 349 (1), 74–84.
- (163) Fastnacht, K. V.; Spink, S. S.; Dharmaratne, N. U.; Pothupitiya, J. U.; Datta, P. P.; Kiesewetter, E. T.; Kiesewetter, M. K. *ACS Macro Lett.* **2016**, 5 (8), 982–986.
- (164) Zhang, X.; Jones, G. O.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M. *Nat. Chem.* **2016**, 8 (11), 1047–1053.
- (165) Lin, B.; Waymouth, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139 (4), 1645–1652.
- (166) Middleton, J. C.; Tipton, A. J. *Biomaterials* **2000**, 21, 2335–2346.
- (167) Schindler, A.; Jeffcoat, R.; Kimmel, G. L.; Pitt, C. G.; Wall, M. E.; Zweidinger, R. In *Contemporary topics in polymer science*; Springer, 1977; pp 251–289.

- (168) Nederberg, F.; Trang, V.; Pratt, R. C.; Mason, A. F.; Frank, C. W.; Waymouth, R. M.; Hedrick, J. L. *Biomacromolecules* **2007**, *8* (11), 3294–3297.
- (169) Timbart, L.; Tse, M. Y.; Pang, S. C.; Babasola, O.; Amsden, B. G. *Macromol. Biosci.* **2009**, *9* (8), 786–794.
- (170) Schappacher, M.; Fabre, T.; Mingotaud, A. F.; Soum, A. *Biomaterials* **2001**, *22*, 2849–2855.
- (171) Bat, E.; Plantinga, J. A.; Harmsen, M. C.; van Luyn, M. J. A.; Zhang, Z.; Grijpma, D. W.; Feijen, J. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (11), 3208–3215.
- (172) Liu, F.; Yang, J.; Fan, Z.; Li, S.; Kasperczyk, J.; Dobrzynski, P. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **2012**, *ahead-of-print* (ahead-of-print), 1–14.
- (173) Albertsson, A.-C.; Eklund, M. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1994**, *32* (2), 265–279.
- (174) Kricheldorf, H. R.; Rost, S. *Macromolecules* **2005**, *38* (20), 8220–8226.
- (175) Shen, Y.; Shen, Z.; Zhang, Y.; Huang, Q.; Shen, L.; Yuan, H. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *64*, 2131–2139.
- (176) Palard, I.; Schappacher, M.; Belloncle, B.; Soum, A.; Guillaume, S. M. *Chem. - Eur. J.* **2007**, *13* (5), 1511–1521.
- (177) Zhao, B.; Lu, C. R.; Shen, Q. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *106* (2), 1383–1389.
- (178) Dai, S.; Xue, L.; Li, Z. *ACS Catal.* **2011**, *1* (10), 1421–1429.
- (179) Murayama, M.; Sanda, F.; Endo, T. *Macromolecules* **1998**, *31* (3), 919–923.
- (180) Morikawa, H.; Sudo, A.; Nishida, H.; Endo, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2005**, *96* (2), 372–378.
- (181) Chen, J.; Kan, S.; Xia, H.; Zhou, F.; Chen, X.; Jiang, X.; Guo, K.; Li, Z. *Polymer* **2013**, *54* (16), 4177–4182.
- (182) He, X.; Ji, Y.; Jin, Y.; Kan, S.; Xia, H.; Chen, J.; Liang, B.; Wu, H.; Guo, K.; Li, Z. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2014**, *52* (7), 1009–1019.
- (183) Couffin, A.; Delcroix, D.; Martín-Vaca, B.; Bourissou, D.; Navarro, C. *Macromolecules* **2013**, *46* (11), 4354–4360.
- (184) Campos, J. M.; Ribeiro, M. R.; Ribeiro, M. F.; Deffieux, A.; Peruch, F. *Eur. Polym. J.* **2013**, *49* (12), 4025–4034.
- (185) Zhao, J.; Pahovnik, D.; Gnanou, Y.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2015**, *53* (2), 304–312.
- (186) Campos, J. M.; Ribeiro, M. R.; Ribeiro, M. F.; Deffieux, A.; Peruch, F. *Macromol. Chem. Phys.* **2013**, *214* (1), 85–93.
- (187) Crescenzi, V.; Manzini, G.; Calzolari, G.; Borri, C. *Eur. Polym. J.* **1972**, *8* (3), 449–463.
- (188) Phillips, P. J.; Rensch, G. J.; Taylor, K. D. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1987**, *25* (8), 1725–1740.
- (189) Chen, H.-L.; Li, L.-J.; Ou-Yang, W.-C.; Hwang, J. C.; Wong, W.-Y. *Macromolecules* **1997**, *30* (6), 1718–1722.
- (190) Huang, Y.; Xu, X.; Luo, X.; Ma, D. *Chin. J. Polym. Sci.* **2002**, *20*, 45–51.
- (191) Jenkins, M. J.; Harrison, K. L. *Polym. Adv. Technol.* **2006**, *17* (6), 474–478.
- (192) Panthani, T. R.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2015**, *48* (13), 4529–4540.
- (193) Duda, A. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1992**, *30* (1), 21–29.
- (194) Coulembier, O.; Delva, X.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M.; Dubois, P. *Macromolecules* **2007**, *40* (24), 8560–8567.
- (195) Brulé, E.; Guérineau, V.; Vermaut, P.; Prima, F.; Balogh, J.; Maron, L.; Slawin, A. M. Z.; Nolan, S. P.; Thomas, C. M. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (8), 2414.
- (196) Jaffredo, C. G.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, *33* (22), 1938–1944.
- (197) Jaffredo, C. G.; Carpentier, J.-F.; Guillaume, S. M. *Polym. Chem.* **2013**, *4* (13), 3837.
- (198) Kohn, P.; Strobl, G. *Macromolecules* **2004**, *37* (18), 6823–6826.
- (199) Coulon, G.; Ausserre, D.; Russell, T. P. *J. Phys.* **1990**, *51* (8), 777–786.
- (200) Ausserre, D.; Chatenay, D.; Coulon, G.; Collin, B. *J. Phys.* **1990**, *51* (22), 2571–2580.
- (201) Maher, M. J.; Self, J. L.; Stasiak, P.; Blachut, G.; Ellison, C. J.; Matsen, M. W.; Bates, C. M.; Willson, C. G. *ACS Nano* **2016**, *10* (11), 10152–10160.

- (202) Nojima, S.; Tanaka, H.; Rohadi, A.; Sasaki, S. *Polymer* **1998**, *39* (8–9), 1727–1734.
- (203) Nakagawa, S.; Tanaka, T.; Ishizone, T.; Nojima, S.; Kamimura, K.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. *Polymer* **2014**, *55* (16), 4394–4400.
- (204) Nakagawa, S.; Ishizone, T.; Nojima, S.; Kamimura, K.; Yamaguchi, K.; Nakahama, S. *Macromolecules* **2015**, *48* (19), 7138–7145.
- (205) Kato, R.; Nakagawa, S.; Marubayashi, H.; Nojima, S. *Macromolecules* **2016**, *49* (16), 5955–5962.
- (206) Lorenzo, A. T.; Müller, A. J.; Lin, M.-C.; Chen, H.-L.; Jeng, U.-S.; Priftis, D.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2009**, *42* (21), 8353–8364.
- (207) Zhao, Y.; Sivaniah, E.; Hashimoto, T. *Macromolecules* **2008**, *41* (24), 9948–9951.
- (208) Shi, W.; Tateishi, Y.; Li, W.; Hawker, C. J.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J. *ACS Macro Lett.* **2015**, *4* (11), 1287–1292.
- (209) Ho, R.-M.; Chen, C.-K.; Chiang, Y.-W.; Ko, B.-T.; Lin, C.-C. *Adv. Mater.* **2006**, *18* (18), 2355–2358.
- (210) Abdelwahab, M. A.; Martinelli, E.; Alderighi, M.; Grillo Fernandes, E.; Imam, S.; Morelli, A.; Chiellini, E. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2012**, *50* (24), 5151–5160.
- (211) Vora, A.; Wojtecki, R. J.; Schmidt, K.; Chunder, A.; Cheng, J. Y.; Nelson, A.; Sanders, D. P. *Polym Chem* **2016**, *7* (4), 940–950.
- (212) Vora, A.; Schmidt, K.; Alva, G.; Arellano, N.; Magbitang, T.; Chunder, A.; Thompson, L. E.; Lofano, E.; Pitera, J. W.; Cheng, J. Y.; Sanders, D. P. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (43), 29808–29817.
- (213) Yang, G.-W.; Wu, G.-P.; Chen, X.; Xiong, S.; Arges, C. G.; Ji, S.; Nealey, P. F.; Lu, X.-B.; Darensbourg, D. J.; Xu, Z.-K. *Nano Lett.* **2017**, *17* (2), 1233–1239.
- (214) Balsamo, V.; von Gyldenfeldt, F.; Stadler, R. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197* (3), 1159–1169.
- (215) Quirk, R. P.; Ma, J.-J. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1988**, *26* (8), 2031–2037.
- (216) Tonhauser, C.; Wilms, D.; Wurm, F.; Nicoletti, E. B.; Maskos, M.; Löwe, H.; Frey, H. *Macromolecules* **2010**, *43* (13), 5582–5588.
- (217) Kerep, P.; Ritter, H. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28* (6), 759–766.
- (218) Smith, A. P.; Fraser, C. L. *Macromolecules* **2002**, *35* (3), 594–596.
- (219) Lorenzo, A. T.; Müller, A. J.; Priftis, D.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2007**, *45* (23), 5387–5397.
- (220) Berek, D. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25* (7), 873–908.
- (221) Schmid, C.; Falkenhagen, J.; Barner-Kowollik, C. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49* (1), 1–10.
- (222) Irwin, M. T.; Hickey, R. J.; Xie, S.; Bates, F. S.; Lodge, T. P. *Macromolecules* **2016**, *49* (13), 4839–4849.
- (223) Fox, T. G.; Flory, P. J. *J. Polym. Sci.* **1954**, *14* (75), 315–319.
- (224) Santangelo, P. G.; Roland, C. M. *Macromolecules* **1998**, *31* (14), 4581–4585.
- (225) Morese-Seguella, B.; St-Jacques, M.; Renaud, J. M.; Prod'Homme, J. *Macromolecules* **1980**, *13* (1), 100–106.
- (226) Aissou, K.; Fleury, G.; Pecastaings, G.; Alnasser, T.; Mornet, S.; Goglio, G.; Hadzioannou, G. *Langmuir* **2011**, *27* (23), 14481–14488.
- (227) Ryan, A. J.; Hamley, I. W.; Bras, W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1995**, *28* (11), 3860–3868.
- (228) Hsu, Jen-Yung; Hsieh, I-Fan; Nandan, Bhanu; Chiu, Fang-Choyu; Chen, Jean-Hong; Jeng, U-Ser; Chen, Hsin-Lung. *Macromolecules* **2007**, *40* (14), 5014–5022.
- (229) Loo, Y.-L.; Register, R. A.; Ryan, A. J. *Macromolecules* **2002**, *35* (6), 2365–2374.
- (230) He, W.-N.; Xu, J.-T. *Prog. Polym. Sci.* **2012**, *37* (10), 1350–1400.
- (231) Nandan, B.; Hsu, J.; Chen, H. *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **2006**, *46* (2), 143–172.
- (232) Nottelet, B.; Coudane, J.; Vert, M. *Biomaterials* **2006**, *27* (28), 4948–4954.
- (233) Ponsart, S.; Coudane, J.; Vert, M. *Biomacromolecules* **2000**, *1* (2), 275–281.
- (234) Gimenez, S.; Ponsart, S.; Coudane, J.; Vert, M. *J. Bioact. Compat. Polym.* **2001**, *16* (1), 32–46.

- (235) Jerome, C.; Lecomte, P. *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2008**, *60* (9), 1056–1076.
- (236) Olsén, P.; Odelius, K.; Albertsson, A.-C. *Biomacromolecules* **2016**.
- (237) Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 889–899.
- (238) Alemán, C.; Betran, O.; Casanovas, J.; Houk, K. N.; Hall, H. K. *J. Org. Chem.* **2009**, *74* (16), 6237–6244.
- (239) Duda, A.; Penczek, S. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 1273–1283.
- (240) Nobes, G. A. R.; Kazlauskas, R. J.; Marchessault, R. H. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4829–4833.
- (241) Hong, M.; Chen, E. Y.-X. *Nat. Chem.* **2015**, *8* (1), 42–49.
- (242) Schneiderman, D. K.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2016**, *49* (7), 2419–2428.
- (243) Lou, X.; Detrembleur, C.; Jérôme, R. *Macromol. Rapid Commun.* **2003**, *24* (2), 161–172.
- (244) Lecomte, P.; Riva, R.; Schmeits, S.; Rieger, J.; Van Butsele, K.; Jérôme, C.; Jérôme, R. *Macromol. Symp.* **2006**, *240* (1), 157–165.
- (245) Jasinska-Walc, L.; Hansen, M. R.; Dudenko, D.; Rozanski, A.; Bouyahyi, M.; Wagner, M.; Graf, R.; Duchateau, R. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (10), 3306.
- (246) Lin, J.-O.; Chen, W.; Shen, Z.; Ling, J. *Macromolecules* **2013**, *46* (19), 7769–7776.
- (247) Arias, V.; Olsén, P.; Odelius, K.; Höglund, A.; Albertsson, A.-C. *Polym Chem* **2015**, *6* (17), 3271–3282.
- (248) Glavas, L.; Olsén, P.; Odelius, K.; Albertsson, A.-C. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (11), 4150–4156.
- (249) Schneiderman, D. K.; Hill, E. M.; Martello, M. T.; Hillmyer, M. A. *Polym Chem* **2015**, *6* (19), 3641–3651.
- (250) Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B. *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47* (8), 2390–2396.
- (251) Wang, C.; Xiao, Y.; Heise, A.; Lang, M. J. *Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2011**, *49* (24), 5293–5300.
- (252) Al-Azemi, T. F.; Kondaveti, L.; Bisht, K. S. *Macromolecules* **2002**, *35* (9), 3380–3386.
- (253) Peeters, J. W.; van Leeuwen, O.; Palmans, A. R. A.; Meijer, E. W. *Macromolecules* **2005**, *38* (13), 5587–5592.
- (254) Lee, R.-S.; Hung, C.-B. *Polymer* **2007**, *48* (9), 2605–2612.
- (255) Lee, R.-S.; Huang, Y.-T.; Chen, W.-H. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 1634–1642.
- (256) Trollsås, M.; Kelly, M. A.; Claesson, H.; Siemens, R.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **1999**, *32* (15), 4917–4924.
- (257) Hao, J.; Servello, J.; Sista, P.; Biewer, M. C.; Stefan, M. C. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (29), 10623.
- (258) Hao, J.; Cheng, Y.; Ranatunga, R. J. K. U.; Senevirathne, S.; Biewer, M. C.; Nielsen, S. O.; Wang, Q.; Stefan, M. C. *Macromolecules* **2013**, *46* (12), 4829–4838.
- (259) Winkler, M.; Raupp, Y. S.; Köhl, L. A. M.; Wagner, H. E.; Meier, M. A. R. *Macromolecules* **2014**, *47* (9), 2842–2846.
- (260) Trollsås, M.; Lee, V. Y.; Mecerreyes, D.; Löwenhielm, P.; Möller, M.; Miller, R. D.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **2000**, *33* (13), 4619–4627.
- (261) Nicolau, S. E.; Davis, L. L.; Duncan, C. C.; Olsen, T. R.; Alexis, F.; Whitehead, D. C.; Van Horn, B. A. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2015**, *53* (20), 2421–2430.
- (262) Stassin, F.; Dubois, P.; Detrembleur, C.; Lecomte, P.; Jérôme, R. *Macromol. Symp.* **2000**, No. 153, 27–39.
- (263) Pitt, C. G.; Gu, Z.-W.; Ingram, P.; Hendren, R. W. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1987**, *25* (4), 955–966.
- (264) Yan, J.; Zhang, Y.; Xiao, Y.; Zhang, Y.; Lang, M. *React. Funct. Polym.* **2010**, *70* (7), 400–407.
- (265) Chen, W.-H.; Hua, M.-Y.; Lee, R.-S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, *125* (4), 2902–2913.
- (266) Surnar, B.; Jayakannan, M. *Biomacromolecules* **2013**, *14* (12), 4377–4387.
- (267) Mahmud, A.; Xiong, X.-B.; Lavasanifar, A. *Macromolecules* **2006**, *39* (26), 9419–9428.
- (268) Zhang, Y.; Li, J.; Du, Z.; Lang, M. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2014**, *52* (2), 188–199.
- (269) Lowe, J. R.; Martello, M. T.; Tolman, W. B.; Hillmyer, M. A. *Polym Chem* **2011**, *2* (3), 702–708.

- (270) Wilson, J. A.; Hopkins, S. A.; Wright, P. M.; Dove, A. P. *Biomacromolecules* **2015**, *16* (10), 3191–3200.
- (271) Mecerreyes, D.; Miller, R. D.; Hedrick, J. L.; Detrembleur, C.; Jérôme, R. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38* (5), 870–875.
- (272) Detrembleur, C.; Mazza, M.; Halleux, O.; Lecomte, P.; Mecerreyes, D.; Hedrick, J. L.; Jérôme, R. *Macromolecules* **2000**, *33* (1), 14–18.
- (273) Rieger, J.; Van Butsele, K.; Lecomte, P.; Detrembleur, C.; Jérôme, R.; Jérôme, C. *Chem Commun* **2005**, No. 2, 274–276.
- (274) Jazkewitsch, O.; Mondrzyk, A.; Staffel, R.; Ritter, H. *Macromolecules* **2011**, *44* (6), 1365–1371.
- (275) Taniguchi, I.; Mayes, A. M.; Chan, E. W. L.; Griffith, L. G. *Macromolecules* **2005**, *38* (2), 216–219.
- (276) Garg, S. M.; Xiong, X.-B.; Lu, C.; Lavasanifar, A. *Macromolecules* **2011**, *44* (7), 2058–2066.
- (277) Lowe, J. R.; Tolman, W. B.; Hillmyer, M. A. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (7), 2003–2008.
- (278) Palmgren, R.; Karlsson, S.; Albertsson, A.-C. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **1997**, *35*, 1635–1649.
- (279) Lenoir, S.; Riva, R.; Lou, X.; Detrembleur, C.; Jérôme, R.; Lecomte, P. *Macromolecules* **2004**, *37* (11), 4055–4061.
- (280) Nguyen, N. T.; Thurecht, K. J.; Howdle, S. M.; Irvine, D. J. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (8), 2997.
- (281) Mecerreyes, D.; Atthoff, B.; Boduch, K. A.; Trollsås, M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **1999**, *32* (16), 5175–5182.
- (282) Guo, S.; Huang, Y.; Wei, T.; Zhang, W.; Wang, W.; Lin, D.; Zhang, X.; Kumar, A.; Du, Q.; Xing, J. *Biomaterials* **2011**, *32* (3), 879–889.
- (283) Hodge, P. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (4), 2278–2312.
- (284) Zhang, J.; Schneiderman, D. K.; Li, T.; Hillmyer, M. A.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2016**, *49* (23), 9108–9118.
- (285) Kricheldorf, H. R.; Kreiser-Saunders, I.; Scharnagl, N. In *Makromolekulare Chemie. Macromolecular Symposia*; Wiley Online Library, 1990; Vol. 32, pp 285–298.
- (286) Kricheldorf, H. R.; Scharnagl, N. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1989**, *26* (7), 951–968.
- (287) Sanandaji, N.; Neway, B.; Hedenqvist, M. S.; Li, Y.; Hawker, C. J.; Takizawa, K.; Gedde, U. W. *J. Macromol. Sci. Part B* **2012**, *51* (10), 2075–2092.
- (288) Martello, M. T.; Burns, A.; Hillmyer, M. *ACS Macro Lett.* **2012**, *1* (1), 131–135.
- (289) Tang, D.; Macosko, C. W.; Hillmyer, M. A. *Polym. Chem.* **2014**, *5* (9), 3231.
- (290) Zhao, J.; Hadjichristidis, N. *Polym Chem* **2015**, *6* (14), 2659–2668.
- (291) Baeyer, A.; Villiger, V. *Berichte Dtsch. Chem. Ges.* **1899**, *32* (3), 3625–3633.
- (292) Renz, M.; Meunier, B. *Eur. J. Org. Chem.* **1999**, *1999* (4), 737–750.
- (293) Leisch, H.; Shi, R.; Grosse, S.; Morley, K.; Bergeron, H.; Cygler, M.; Iwaki, H.; Hasegawa, Y.; Lau, P. C. K. *Appl. Environ. Microbiol.* **2012**, *78* (7), 2200–2212.
- (294) Klok, H.-A.; Becker, S.; Schuch, F.; Pakula, T.; Müllen, K. *Macromol. Biosci.* **2003**, *3* (12), 729–741.
- (295) Baško, M.; Kubisa, P. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2006**, *44* (24), 7071–7081.
- (296) Mayo, F. R.; Lewis, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66* (9), 1594–1601.
- (297) Fineman, M.; Ross, S. D. *J. Polym. Sci.* **1950**, *5* (2), 259–262.
- (298) Kelen, T.; Tüd[Otilde]s, F. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1975**, *9* (1), 1–27.
- (299) Tüdös, F.; Kelenm, T. *J. Macromol. Sci. Part - Chem.* **1981**, *16* (7), 1283–1297.
- (300) Albertsson, A. C.; Gruvegard, M. *Polymer* **1995**, *36*, 1009–1016.
- (301) Hakkarainen, M.; Adamus, G.; Höglund, A.; Kowalczyk, M.; Albertsson, A.-C. *Macromolecules* **2008**, *41* (10), 3547–3554.
- (302) Odellius, K.; Pliikk, P.; Albertsson, A.-C. *Biomacromolecules* **2005**, *6* (5), 2718–2725.
- (303) Srivastava, R. K.; Albertsson, A.-C. *Biomacromolecules* **2006**, *7* (9), 2531–2538.
- (304) Henry, G. R. P.; Heise, A.; Bottai, D.; Formenti, A.; Gorio, A.; Di Giulio, A. M.; Koning, C. E. *Biomacromolecules* **2008**, *9* (3), 867–878.

- (305) Andronova, N.; Finne, A.; Albertsson, A.-C. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2003**, *41* (15), 2412–2423.
- (306) Nederberg, F.; Zhang, Y.; Tan, J. P. K.; Xu, K.; Wang, H.; Yang, C.; Gao, S.; Guo, X. D.; Fukushima, K.; Li, L.; Hedrick, J. L.; Yang, Y.-Y. *Nat. Chem.* **2011**, *3* (5), 409–414.
- (307) Brannigan, R. P.; Walder, A.; Dove, A. P. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2014**, *52* (16), 2279–2286.
- (308) Fox, C. H.; Engler, A. C.; Toney, M. F.; Hedrick, J. L.; Frank, C. W. *Polymer* **2015**, *65*, 93–104.
- (309) de la Rosa, V. R.; Tempelaar, S.; Dubois, P.; Hoogenboom, R.; Mespouille, L. *Polym Chem* **2016**, *7* (8), 1559–1568.
- (310) Myers, D.; Cyriac, A.; Williams, C. K. *Nat. Chem.* **2016**, *8*, 3–4.
- (311) Mori, K.; Takayama, S.; Kido, M. *Bioorg. Med. Chem.* **1994**, *2*, 395–401.
- (312) Wang, D.-W.; Lu, S.-M.; Zhou, Y.-G. *Tetrahedron Lett.* **2009**, *50* (12), 1282–1285.
- (313) Cregge, R. J.; Lentz, N. L.; Sabol, J. S. *J. Org. Chem.* **1991**, *56* (5), 1758–1763.
- (314) Mathisen, T.; Albertsson, A. C. *Macromolecules* **1989**, *22* (10), 3838–3842.
- (315) Alonso, F.; Yus, M.; Ezquerra, J.; Gracia, I. *Tetrahedron* **1995**, *51*, 10259–10280.



## **Conclusion générale**



Nous sommes actuellement face à une problématique concernant la miniaturisation des composants électroniques suite au procédé lithographique actuellement utilisé pour la fabrication de microprocesseurs. La lithographie optique à immersion ne permettant pas d'atteindre des motifs ayant une résolution inférieure à 45 nm, de nouvelles techniques de lithographie ont été développées en jouant sur la nature de la source (d'ultraviolet extrême, à bombardement d'électrons) utilisée pour contraster la résine ou sur le procédé en lui-même (procédé multi-étapes, nanoimpression). Cependant, la majorité de ces alternatives se révèle trop onéreuse suite aux coûts engendrés par les sources d'exposition et le système optique. La nanoimpression permet d'assurer des cadences importantes mais est limitée en résolution par celle du moule utilisé. L'auto-assemblage dirigé de copolymère a montré qu'il était possible d'accéder à des motifs périodiques ayant des espacements de domaines de l'ordre de 20 nm pour des copolymères de PS-*b*-PMMA. Cette approche, reposant sur la nanoségrégation de phase en nanodomaines bien définis est économiquement viable, suite aux faibles coûts associés à la synthèse de copolymères à blocs et à l'appareillage lithographique utilisé. La géométrie ainsi que la résolution du masque dépendent principalement des propriétés thermodynamiques du copolymère à blocs employé. Des travaux concernant l'auto-assemblage dirigé du PS-*b*-PMMA ont permis d'accéder à des masques de géométries adaptées aux besoins de la microélectronique.

Cependant, du fait de la faible incompatibilité des blocs de PS et de PMMA, des motifs ayant une périodicité inférieure à 20 nm ne sont pas accessibles. Il est envisageable de réduire les espacements de domaines en jouant sur l'incompatibilité des blocs du copolymère synthétisé. La richesse de cette approche provient de la diversité des blocs qu'il est possible d'associer. Notons également que la réalisation de masques de nanolithographie par auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs requiert l'élimination sélective d'un des blocs du copolymère afin de transférer par la suite le motif sur le substrat. La préparation de copolymères à blocs composés d'au moins un bloc biodégradable pourrait alors faciliter son élimination sélective et permettre l'obtention de masques de nanolithographie. L'expérience de notre équipe dans la polymérisation par ouverture de cycle contrôlée par organocatalyse et la demande de nouveaux copolymères à blocs se nanostructurant à des dimensions inférieures à 18 nm ont motivé le *design* de nouveaux copolymères à blocs.

Ce travail de thèse, en collaboration avec Arkema, avait pour but d'étudier la nanostructuration de copolymères à blocs constitués d'au moins un bloc biodégradable (PCL, PBL, PTMC et "PCL<sub>am</sub>") en vue d'évaluer leur potentiel pour l'application désirée. En optant pour ces blocs, il est possible de moduler les propriétés thermiques ( $T_g$ ,  $T_f$  et  $T_c$ ) des copolymères correspondants afin d'en évaluer l'impact sur la nanostructuration (espacement des domaines, cinétique d'auto-organisation, élimination sélective du bloc polyester, ...). L'objectif était d'accéder à des morphologies lamellaires et cylindriques à partir de copolymères à blocs d'architecture bien définie. Dans un premier temps, la synthèse et la caractérisation de copolymères à blocs de composition ajustable ont été effectuées en veillant à conserver un bon contrôle de la polymérisation ( $D \leq 1,20$ ) pour des copolymères ayant des masses molaires comprises entre 10 000 et 30 000 g/mol. La ROP organocatalysée a été choisie comme méthode de polymérisation car celle-ci est adaptée pour la préparation de

copolymères à blocs d'architecture bien définie tout en assurant l'absence de résidus métalliques. Une étude de la nanostructuration de ces copolymères a été réalisée dans un second temps afin d'identifier les morphologies ainsi que les espacements de domaines accessibles à partir de ces copolymères à blocs. Dans le premier chapitre, une étude bibliographique a été réalisée afin de présenter la problématique concernant la miniaturisation des composants électroniques et de faire le point sur les procédés alternatifs envisageables.

Dans le second chapitre, notre attention s'est portée sur la synthèse et l'étude de la nanostructuration de copolymères constitués de blocs de poly( $\epsilon$ -caprolactone), de poly( $\beta$ -butyrolactone) ou de poly(triméthylène carbonate). Dans un premier temps, des copolymères triblocs de PCL-*b*-PTMC-*b*-PCL d'architectures bien définies ont été préparés par ROP organocatalysée en présence d'AMS *via* un enchaînement d'étapes bien spécifique. Malgré la ségrégation de phase déduite des analyses DSC, il n'a pas été possible d'observer des nanostructures ordonnées par SAXS. Il semblerait que la séparation de phase soit induite par la cristallisation du bloc de PCL. Désirant évaluer l'impact du caractère semi-cristallin/amorphe du bloc polyester sur la nanostructuration, nous avons préparé dans un second temps des copolymères à blocs constitués de bloc polyester amorphe (PBL) ou semi-cristallin (PCL) à partir de macro-amorceurs compatibles avec les organocatalyseurs employés pour la ROP. Les études SAXS et de microscopie, pour les copolymères à blocs synthétisés à partir de polybutadiènes téléchéliques di-hydroxylés (Krasol<sup>®</sup> et Krasol H<sup>®</sup>), ont montré des nanostructurations cylindriques et lamellaires uniquement pour les copolymères amorphes, à savoir ceux ayant un bloc biodégradable de PBL. Des cylindres de Krasol (H) orientés parallèlement à la surface du substrat ayant une périodicité d'environ 12 nm ont pu ainsi être observés. Afin d'améliorer le contraste et d'envisager la préparation de masques durs et poreux de nanolithographie, l'association de bloc polyester (PBL et PCL) avec un bloc de poly(styrène) a ensuite été accomplie. La synthèse et la caractérisation de diblocs de PS-*b*-PCL et PS-*b*-PBL d'architecture contrôlée ont été effectuées. Les analyses thermiques ont révélé une ségrégation de phase pour la majorité des copolymères à blocs. Des tests de nanostructuration de films minces de PS-*b*-PBL ont montré qu'il était possible de réaliser des films nanoporeux durs grâce à l'orientation perpendiculaire à la surface du substrat des cylindres de PBL et à leur dégradation sélective. L'espacement de domaine déterminé pour ce copolymère étant de 15 nm, ce copolymère semble donc adapté pour la préparation de masque de nanolithographie de haute résolution (*sub*-18nm). Les études de nanostructuration avec les copolymères à blocs présentés dans ce second chapitre ont souligné la forte incompatibilité des blocs associés et ont permis d'accéder à des morphologies lamellaires et cylindriques ayant des périodicités inférieures à celles atteignables avec le PS-*b*-PMMA. Ces études de nanostructuration ont également révélé que la cristallisation de la PCL semble être problématique pour qu'une ségrégation de phase hautement ordonnée soit conservée à température ambiante ( $T_{cPCL} > 25^{\circ}\text{C}$ ).

Dans un troisième chapitre, nous avons donc cherché à inhiber la cristallinité de la poly( $\epsilon$ -caprolactone) afin d'évaluer l'impact du caractère amorphe/semi-cristallin du bloc PCL sur la nanostructuration des copolymères à blocs correspondants. Afin de rompre la cristallinité de la PCL, nous avons opté pour la copolymérisation aléatoire de l' $\epsilon$ -CL avec une seconde lactone. Différents co-monomères ont été testés en vue d'établir des relations entre la structure du co-monomère et sa réactivité ainsi que sur la quantité minimale de co-monomère requise pour totalement rompre la cristallinité du copolyester formé. Différents paramètres (taille du cycle de la lactone, position du substituant sur le cycle, nature du substituant : chaîne alkyle linéaire ou ramifiée, groupement phényle, présence de liens éther ou ester) ont ainsi été modulés pour définir la structure la plus adaptée pour inhiber la cristallinité du copolyester correspondants avec une quantité minimale de co-monomère. La 4-phenyl- $\epsilon$ -caprolactone s'est révélée être le co-monomère le plus efficace pour perturber la cristallisation du copolyester formé. Nous avons ensuite choisi ce co-monomère pour préparer des copolymères à blocs, analogues à ceux du second chapitre, pour lesquels le bloc PCL est remplacé par un bloc de copolyester aléatoire amorphe "PCL<sub>am</sub>." afin d'étudier l'impact de cette modification sur la nanostructuration des copolymères à blocs. La synthèse et la caractérisation des copolymères triblocs de "PCL<sub>am</sub>."-*b*-PTMC-*b*-"PCL<sub>am</sub>." a permis d'identifier par analyse SAXS une nanostructuration cylindrique à température ambiante pour le copolymère présentant la masse molaire la plus élevée, et a ainsi confirmé l'intérêt de rompre la cristallinité du bloc polyester pour conserver la nanostructuration. Malheureusement, il est compliqué de réaliser des films minces d'épaisseur homogène et qui adhèrent bien au substrat à partir de ce copolymère. Nous avons donc décidé de combiner ce bloc de copolyester amorphe avec des blocs plus apolaires (poly(styrène) et poly(butadiène)s) afin d'évaluer l'impact de cette modification sur le paramètre d'interaction de Flory-Huggins. Dans le cas des copolymères possédant un bloc central poly(butadiène) (Krasol ou Krasol H), les analyses SAXS et de microscopie ont permis d'identifier des nanostructurations cylindriques, ayant un espacement de domaines compris entre 15,3 et 17 nm, pour les copolymères de "PCL<sub>am</sub>."-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>.". Ces observations ont permis de confirmer la nécessité d'inhiber la cristallinité de la PCL afin d'obtenir des films nanostructurés à température ambiante.

En conclusion de ces travaux de thèse, nous avons pu mettre en exergue que la ROP organocatalysée est une méthode de polymérisation efficace qui répond aux exigences de la microélectronique en ce qui concerne la préparation contrôlée de copolymères à blocs fortement incompatibles. En effet, la synthèse de copolymères à blocs de structure bien définie constitués de bloc polyester amorphe (PBL et "PCL<sub>am</sub>.") a permis la préparation de films nanostructurés ayant une résolution supérieure (*sub*-18nm) à celle du PS-*b*-PMMA. Ce dernier est le copolymère à blocs le plus mature à ce jour pour l'industrialisation de composants électroniques par un procédé lithographique reposant sur l'auto-assemblage dirigé. Le développement de copolymère à blocs de "seconde génération" hautement incompatible permettra par la suite de réduire les dimensions de ces composants électroniques. L'utilisation de copolymères à blocs ayant un bloc mou biodégradable amorphe présente l'avantage d'être éliminé relativement aisément.

Il serait donc intéressant de poursuivre l'étude de nanostructuration en combinant ces blocs mous de polyesters amorphes avec d'autres blocs durs tels que le PCHE ou le PTMSS, par exemple, afin d'évaluer les espacements de domaines accessibles. Une modulation de la polarité de la "PCL<sub>am</sub>." pourrait également s'avérer pertinente afin d'adapter la polarité du bloc polyester amorphe en fonction du bloc dur auquel il est associé. Une modification de la polarité pourrait favoriser la structuration perpendiculaire au substrat ou permettre une augmentation de l'incompatibilité des blocs. Une évaluation de l'impact de l'architecture du copolymère à blocs (linéaire *vs* branché) sur la nanostructuration (morphologies et espacements de domaines associés) ainsi que sur la cristallisation de la PCL est également envisageable. Des analyses en masse (SAXS et DSC) permettraient d'évaluer rapidement l'effet de cette modification structurale sur la nanostructuration (morphologie et période pour des copolymères constitués d'un bloc de PBL ou de "PCL<sub>am</sub>.") ainsi que sur la cristallisation du bloc de polyester, dans le cas où l'on opterait pour un bloc de type de PCL.

---

**Macromolecular engineering by organocatalyzed ROP :  
Application to nanostructuration studies of new biodegradable block copolymers**

PhD defended by Franck KAYSER, the 17<sup>th</sup> of May 2017

Supervisors : Blanca MARTIN-VACA and Didier BOURISSOU

Branch : Macromolecular and Supramolecular Chemistry

---

The present work is in the frame of a collaboration between Arkema - Groupe de Recherche de Lacq (GRL) and the Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA). This work consists in the preparation of block copolymers containing at least one biodegradable block in order to study their nanostructuration aiming at preparing etching mask by nanolithography.

The first part of this work is dedicated to the description of lithographic processes in order to summarize the major advances and the technological bolts to unlock concerning the electronic component miniaturization by *top-down* and *bottom-up* approaches. Particular interest has been given to the *bottom-up* approach based on the direct self-assembly of block copolymer due to the fact that well defined morphologies are accessible at small scale. The properties of the PS-*b*-PMMA as well as those of block copolymers containing one biodegradable block are also discussed to underline the importance of the development of new block copolymers.

The second part of this manuscript concerns the synthesis and characterization of block copolymers by organocatalyzed controlled ring opening polymerization (ROP) of lactones and carbonates. A study of block copolymer nanostructuration has been performed for copolymers containing one block of poly( $\epsilon$ -caprolactone), poly( $\beta$ -butyrolactone) or poly(trimethylene carbonate) in order to determine their morphologies and the corresponding domain-spacing. The high block incompatibility of the synthesized copolymers enables lamellar and cylindrical nanostructurations with domain-spacing in the order of ten nanometers. We also noticed that the crystallization of the poly( $\epsilon$ -caprolactone) block prevent the large-scale nanostructuration of the corresponding copolymers.

In a third part, we got interested to inhibit poly( $\epsilon$ -caprolactone) crystallization by random copolymerization. Co-monomers reactivity and their minimal loading required to fully inhibit copolymer crystallinity have been determined to investigate the impact of co-monomer structure. Then, block copolymers containing one or two amorphous random copolyester block(s) have been synthesized to evaluate the impact of crystallinity inhibition on their nanostructuration ability. This strategy allowed the phase segregation in nano-domains of well defined geometries. Cylindrical morphologies presenting a domain spacing between 15.3 and 19 nm have been determined by SAXS analysis and microscopy (AFM) in the case of thin films prepared from "PCL<sub>am</sub>."-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>".

---

**Keywords:** block copolymers, ring opening polymerization, organocatalysis, nanostructuration.

---

---

**Ingénierie macromoléculaire par ROP organocatalysée : Application à l'étude de la nanostructuration de nouveaux copolymères à blocs biodégradables**

Thèse soutenue par Franck KAYSER, le 17 Mai 2017

Directeurs de thèse : Blanca MARTIN-VACA et Didier BOURISSOU

Discipline : Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire

---

Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre Arkema - Groupe de Recherches de Lacq (GRL) et le Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA) et porte sur la synthèse et l'étude de la nanostructuration de copolymères à blocs constitués d'au moins un bloc biodégradable en vue de préparer des masques de gravure par nano-lithographie.

Le premier chapitre est dédié à la description des approches lithographiques développées afin de faire le point sur les principales avancées ainsi que sur les verrous technologiques à lever concernant la miniaturisation des composants électroniques *via* les approches *top-down* et *bottom-up*. Un intérêt particulier a été porté sur l'approche *bottom-up* reposant sur l'auto-assemblage dirigé de copolymères à blocs étant donné que des morphologies bien définies et de faibles dimensions sont accessibles. Les propriétés du PS-*b*-PMMA ainsi que celles de copolymères à blocs constitués d'un bloc biodégradable sont également discutées afin de souligner l'importance du développement de nouveaux copolymères à blocs.

La deuxième partie de ce manuscrit porte sur la synthèse et la caractérisation de copolymères à blocs par polymérisation organocatalysée et contrôlée par ouverture de cycle (ROP) de lactones et de carbonates. Une étude de la nanostructuration de copolymères à blocs composés de poly( $\epsilon$ -caprolactone), de poly( $\beta$ -butyrolactone) ou de poly(triméthylène carbonate) a été réalisée afin d'évaluer les morphologies ainsi que les espacements de domaines correspondants. La forte incompatibilité des blocs des copolymères synthétisés a permis l'observation de nanostructurations lamellaires et cylindriques ayant des espacements de domaines de l'ordre d'une dizaine de nanomètre. Nous avons également remarqué que la cristallisation du bloc de poly( $\epsilon$ -caprolactone) empêche la nanostructuration à grande échelle des copolymères correspondants.

Dans une troisième partie, nous avons tout d'abord cherché à inhiber la cristallisation de la poly( $\epsilon$ -caprolactone) par copolymérisation aléatoire. Une évaluation de la réactivité du co-monomère, ainsi que du taux minimum requis pour rompre totalement la cristallinité du copolymère, en fonction de la structure du co-monomère employé a été effectuée. La synthèse de copolymères à blocs constitués d'un bloc de copolyester aléatoire amorphe ("PCL<sub>am</sub>.") a par la suite été réalisée pour évaluer l'impact de l'inhibition de la cristallinité sur la nanostructuration de ces nouveaux copolymères à blocs. Cette stratégie a permis la ségrégation de phase en nano-domaines de géométries bien définies. Des morphologies cylindriques présentant un espacement de domaines compris entre 15,3 et 19 nm ont été déterminées par analyses SAXS et par microscopie (AFM) dans le cas de films minces préparés à partir de "PCL<sub>am</sub>."-*b*-Krasol H-*b*-"PCL<sub>am</sub>."

---

**Mots-clés:** copolymères à blocs, polymérisation par ouverture de cycle, organocatalyse, nanostructuration.

---