

DIPLÔME NATIONAL DE DOCTORAT

(Arrêté du 25 mai 2016)

Date de la soutenance : **19 décembre 2023**

Nom de famille et prénom de l'auteur : **Monsieur WANG Suren**

Titre de la thèse : « *Chimie covalente dynamique dans les latex polymères pour la formation de films vitrimères* »



Résumé

Les latex polymères filmogènes sont des produits clés dans diverses applications, notamment dans le domaine des revêtements. Les propriétés du film polymère obtenu à partir du latex liquide peuvent être fortement améliorées par la réticulation covalente des chaînes, généralement induite pendant la formation du film. Diverses stratégies ont été développées pour conduire à des films réticulés de manière permanente. Cependant, l'introduction de points de réticulation permanents mais dynamiques pourrait améliorer de manière significative les propriétés du film, comme c'est le cas pour les vitrimères. Les vitrimères sont une catégorie spécifique de réseaux polymères réticulés dans lesquels des liaisons covalentes dynamiques permettent au matériau d'être (re)mis en forme au-dessus de la température de service. L'étude de la conception de latex de polymères vinyliques sans tensio-actif incorporant des liaisons covalentes dynamiques, et leur utilisation ultérieure dans la production de films vitrimères, suscite un fort intérêt. Cette thèse vise donc à développer des latex de polymères sans tensio-actif formés par auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA) en s'appuyant sur la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT), pour créer des films réticulés de manière dynamique avec des propriétés de recyclage. Dans la première partie de ce travail, un monomère fonctionnalisé par un aldéhyde (B) a été introduit dans le cœur de particules hydrophobes pour réagir ensuite avec un agent de réticulation de type diamine pour créer des liaisons imines dynamiques lors de la formation du film. Des latex composés de méthacrylate de méthyle (MMA), d'acrylate de *n*-butyle (BA) et du monomère B ont d'abord été préparés par polymérisation en émulsion en utilisant un agent RAFT macromoléculaire (macroRAFT) à base d'acide méthacrylique (PMAA). Après l'ajout de l'1,6-hexanediamine à ces latex et la formation du film, les réseaux obtenus présentent toutefois des liaisons permanentes et non dynamiques en raison de réactions de transfert qui ont lieu pendant la polymérisation, ce qui empêche leur recyclage ultérieur. Le remplacement de BA par le méthacrylate de 2-éthylhexyle a résolu ce problème, bien que le recyclage reste limité en raison du macroRAFT PMAA. Dans la deuxième partie, des macroRAFT alternatifs présentant soit une température de transition vitreuse (T_g) inférieure à la température de recyclage des films (i.e., un macroRAFT à base d'acide acrylique), soit un nombre réduit de charges (i.e., un macroRAFT à base de *N*-acryloylmorpholine), ont été préparés et utilisés pour la synthèse de latex. Il a été démontré que la T_g n'était pas le facteur principal limitant la diffusion des chaînes pendant le recyclage. Les films contenant un macroRAFT moins chargé présentent une meilleure recyclabilité. Dans la troisième section, nous avons étudié la mise en œuvre de liaisons dioxaborolane dans les films produits à partir de latex obtenus par la même stratégie. L'utilisation d'un méthacrylate portant une fonction *cis*-diol en combinaison avec MMA et BA en présence de macroRAFT moins chargés a conduit à une nouvelle catégorie de latex. Les

liaisons dioxaborolane ont été formées soit *in situ* pendant la polymérisation, soit *ex situ* lors de la formation du film, à l'aide de l'acide 1,4-phénylènediborique. Cette approche permet d'accéder à des films avec des caractéristiques vitrimères sans les problèmes rencontrés précédemment.

Mots clés : Polymérisation en émulsion en milieu aqueux ; Auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA) ; Transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) ; Latex sans tensio-actif ; Latex filmogène ; Vitrimère ; Liaison covalente dynamique; Imine ; Dioxaborolane.