

# Equipe Chimie Radicalaire, Organique et Polymères de Spécialité (CROPS)

## 1. Composition de l'équipe

Denis BERTIN (Pr2, 33), Emmanuel BEAUDOIN (MCF, 33), Trang PHAN (MCF, 33)  
Thomas TRIMAILLE (MCF, 33), N. N. (MCF) en 2007, Didier GIGMES (CR1, 12)  
Kamel MABROUK (IGE CNRS), demande d'intégration en cours, Laurent AUTISSIER (technicien),  
N.N. (IGE, caractérisation des matériaux)

## 2. Situation de la thématique

L'équipe « CROPS », créée en janvier 2004 dans le cadre du renouvellement de l'UMR 6517 (plan quadriennal 2004-2007), souhaite poursuivre ses efforts de recherche à l'interface Chimie Radicalaire/Polymères Organiques. Dans ce contexte, un aspect fondamental est consacré à la chimie radicalaire (mécanisme, cinétique) dans le domaine de la polymérisation radicalaire. Un des principaux objectifs est le contrôle des espèces radicalaires pour obtenir des matériaux mieux définis, par conséquent caractérisés par de meilleures propriétés physico-chimiques. C'est notamment ce que nous avons fait avec la polymérisation radicalaire contrôlée en présence de nitroxyde qui nous permet de préparer un large éventail de polymères fonctionnels et/ou à architecture complexe, domaine que nous allons continuer à développer. Ceci implique notre deuxième champ de recherche centré sur la synthèse, la caractérisation et l'application (collaborations et en interne) de ces polymères fonctionnels et/ou à architecture complexe. Tout particulièrement, en interne, une thématique biomatériaux émerge, autour de polymères à architecture complexe « hybride » et/ou amphiphiles de type copolymères à blocs avec un bloc constitué d'un polymère biodégradable (ex. Polycaprolactone) et un bloc synthétique (Polystyrène) : les applications visées sont l'ingénierie tissulaire (foie artificiel, régénération nerveuse...) et la vectorisation (vaccin...). Néanmoins, les meilleures propriétés attendues demandent une caractérisation précise de ces polymères (composition chimique, taille des macromolécules) et c'est dans ce contexte qu'un axe « caractérisation polymères en solution » a été créé que nous souhaitons étendre à l'état solide pour les matériaux nanostructurés.

## 3. Projet de recherche

La recherche de cette équipe peut se décliner suivant quatre axes.

### 3.1. Chimie Radicalaire

Cela concerne l'étude des mécanismes et les études cinétiques de la chimie radicalaire impliquées dans les domaines de la chimie organique et de la chimie macromoléculaire (polymérisation radicalaire). Le mécanisme classique de la chimie radicalaire fait état d'au minimum trois étapes : l'amorçage, la propagation et la terminaison. Peuvent s'additionner des réactions de transfert. Les propriétés physico-chimiques des polymères obtenus sont étroitement liées à l'ensemble de ces réactions, dont le paramètre procédé peut-être ajouté. Notre objectif est de s'appuyer sur la recherche fondamentale de la chimie radicalaire pour une valorisation en polymérisation radicalaire contrôlée. La maîtrise de ces espèces radicalaires est devenue un paramètre clé. Les premières valorisations ont permis le développement de la polymérisation radicalaire contrôlée avec l'émergence de trois techniques dominantes (NMP, RAFT, ATRP). Leader mondial pour ce qui est de la NMP, le développement de nouvelles structures de type alcoxyamines et leur réactivité reste un champ important de ce premier axe de recherche : *nous étudierons tout particulièrement l'utilisation des nitroxydes et/ou alcoxyamines pour le contrôle de monomères hydrosolubles (NMP en Phase aqueuse)*. La recherche de nouveaux précurseurs et d'agents de contrôle

d'espèces radicalaires reste un axe tout aussi important. Pour cela, de nombreuses collaborations sont et seront développées avec les équipes LCMO, CT et SREP.

### **3.2. Synthèse et caractérisation de polymères fonctionnels et/ou à architecture complexe**

Les avancées récentes que nous avons obtenues en polymérisation radicalaire en présence d'alcoxyamines (avec notamment la valorisation d'un précurseur sous la marque Blocbuilder<sup>TM</sup> avec la société ARKEMA), nous permettent maintenant d'accéder à une multitude de polymères à architecture complexe tels que des copolymères à blocs, en étoiles... Nous souhaitons poursuivre cet axe de recherche en profitant de la fonctionnalité chimique des précurseurs pour élaborer de nouveaux matériaux. Une première famille concerne les polymères mono et di fonctionnels (polymères téléchéliques). Le développement de nouvelles méthodes analytiques sera nécessaire, en particulier notre effort portera sur les techniques de chromatographie liquide. Ces polymères fonctionnels pourront par la suite être employés comme précurseurs pour la synthèse de polyuréthanes, polyesters... Mais, ils pourront également être utilisés comme macroamorceur : par exemple en introduisant une fonction alcool primaire, après formation de l'alcoolate, la polymérisation de caprolactone, de lactide sera réalisée pour obtenir des polymères à blocs de type PCL-b-PS. Autre famille de copolymères à blocs sur lesquels nous allons nous focaliser : les copolymères amphiphiles type POE-b-Polymère synthétique (neutre) ou type PSSulfonate-b-PS ...

### **3.3. Applications des polymères fonctionnels et/ou à architecture complexe**

- 1- Copolymères à blocs en tant qu'additifs de matrices thermoplastiques et/ou thermodurs.

En collaboration avec la société ARKEMA, nous avons développé et valorisé une stratégie de synthèse pour la synthèse de copolymères à blocs symétriques PMMA-b-PBA-b-PMMA, enregistré sous la marque *Nanostrength*®. La stratégie retenue a été de réaliser des réactions d'additions de type 1,2 d'alcoxyamines sur des oléfines activées permettant d'obtenir facilement des alcoxyamines dite de deuxième génération di, tri et tétrafonctionnelles. Notre projet est maintenant d'adapter la stratégie pour l'obtention de terpolymères triblocs dissymétriques avec un bloc semi-cristallin, un bloc élastomère et un bloc amorphe. Une des cibles visées sera des terpolymères de type PCL-b-PBA-b-PMMA ou PCL-b-PBA-b-PS. L'intérêt d'introduire un bloc semi-cristallin est d'améliorer les résistances au choc par des phénomènes de cavitation de cette phase semicristalline. Deux collaborations sont en cours de discussion avec le DR L. Leibler de l'ESPCI sur l'approche thermodynamique des mélanges homopolymères/copolymères à blocs et avec le Dr J. Goossens du Technical Institute à Eindhoven, spécialiste en mécanique des matériaux organiques amorphes.

- 2- Copolymères à blocs en tant que précurseurs de matériaux nanoporeux.

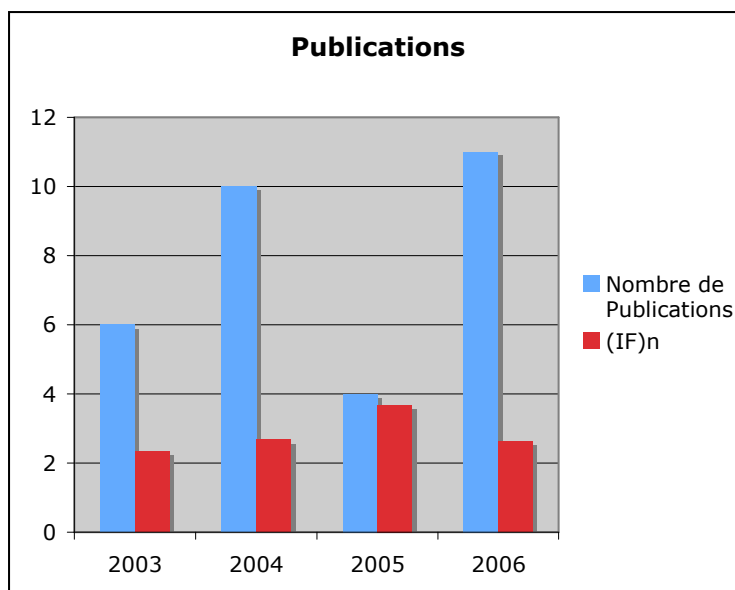
Les copolymères à blocs possèdent des propriétés d'autoassemblage à l'échelle nanométrique dès l'instant où les blocs mis en jeu sont incompatibles chimiquement. L'objectif ici est d'ajouter une autre propriété de dégradabilité pour une phase par des procédés d'hydrolyse (exemples : PLA, PCL), photochimique (exemple : PMMA), thermique (exemple : PVOH)... A partir des diagrammes de phase des copolymères à diblocs, des applications dans le domaine des membranes (morphologie de type cylindre), des nanoréacteurs (morphologie de type sphérique), des biomatériaux seront abordés...

- 3- Copolymères à blocs amphiphiles

Une première application de ces copolymères concerne le domaine de l'énergie avec le développement des copolymères de type POE-b-PS en tant que polyélectrolyte nanostructuré pour des batteries Lithium. Un premier brevet a déjà été déposé en janvier 2006 et ces travaux se poursuivent avec une thèse MRE. Une deuxième application est les copolymères à blocs photostimulables permettant d'accéder à des copolymères hydrophiles ou amphiphiles par l'introduction de groupements azobenzène pendant sur un bloc : une des cibles sera des copolymères à blocs PS-b-POE avec l'introduction de groupements azobenzène sur le bloc PS. Ces copolymères à blocs photostimulables seront utilisées en tant qu'additifs pour la dépollution des sols en métaux lourds (Thèse avec le Pakistan).

#### 4. Production scientifique et indicateurs

	2006	2005	2004	2003
Nombre de Pub	11	4	10	6
(IF) <sub>n</sub>	2,616	3,67	2,67	2,33
Macromolécules	2	3	2	1
(Pub) <sub>n</sub> /chercheur	1,83	0,8	2,5	1,5



#### 5. Responsable : Denis BERTIN (PR)

Fonction et établissement actuels : **Professeur 2<sup>ème</sup> Classe, 4<sup>ème</sup> Echelon , Université d'Aix-Marseille I, Section CNU : 33**