Réseaux vitrimères

Damien Montarnal

Mots clés : réseaux covalents dynamiques, vitrimères

Après cent ans d'intenses développements académiques et industriels entrainés par la découverte des polymères, la part est toujours belle pour la créativité dans ce domaine par essence pluridisciplinaire, mais nous devons aussi faire face aux défis environnementaux et sociétaux des matières plastiques. Depuis mes travaux de thèse (2011) sous la direction de Ludwik Leibler et François Tournilhac, je m'intéresse ainsi à la conception et à la caractérisation de polymères réticulés dynamiques en tant qu'alternatives recyclables aux polymères thermodurs conventionnels. De multiples collaborations avec des chercheurs d'horizons divers m'ont donné la chance de développer quelques thématiques d'ouverture dans ce domaine.

Réseaux dynamiques associatifs ou dissociatifs – une bataille sémantique ?

Les réseaux dynamiques covalents constituent une classe de matériaux étudiés avec intérêt depuis les années 2000, où des équilibres chimiques permettent de contrôler les propriétés thermomécaniques. Les premiers exemples se concentrent sur des chimies « dissociatives » où les équilibres peuvent être fortement déplacés avec la température, en cherchant en particulier à pouvoir complètement dé-réticuler les réseaux polymères et permettre leur écoulement à hautes températures.

La spécificité des 'vitrimères' est de faire intervenir des réactions d'échanges par un mécanisme 'concerté' ou 'associatif' plutôt qu'une succession d'étapes de dissociation et reformation d'adduits (Figure 1). Initialement mis en évidence dans des réseaux hydroxyl-esters contenant des catalyseurs de transestérification,[1] ce type de matériau permet de maintenir en toutes conditions (température, présence de solvant) un réseau réticulé mais dynamique et susceptible d'être soudé[2] ou remis en forme par déformation plastique ou moulage par compression.

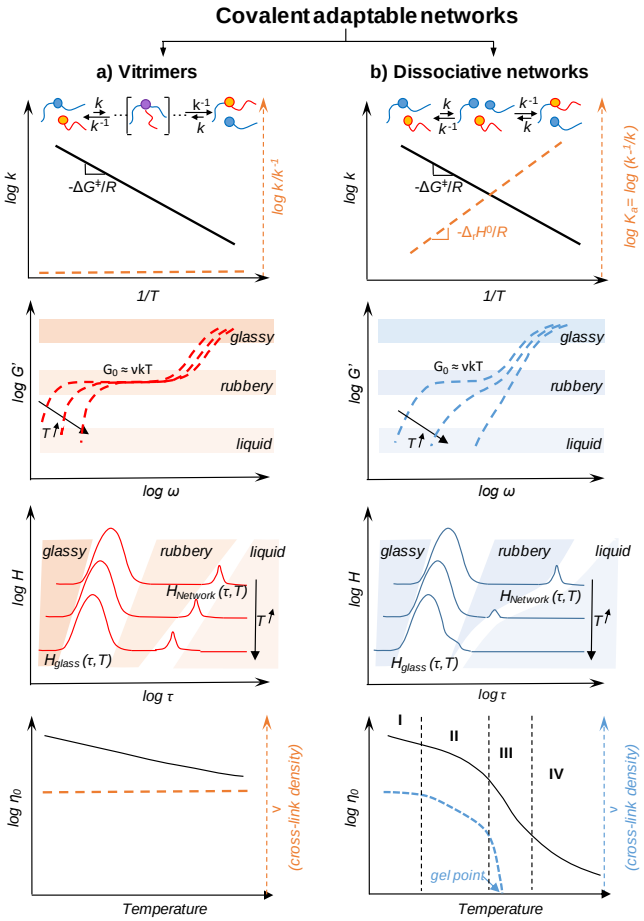


Figure 1 – Comparaison des propriétés thermomécaniques de réseaux dynamiques associatifs ou dissociatifs. a) mécanismes d'échanges et équilibres thermodynamiques, b) profils rhéologiques et c) spectres de relaxation correspondants. d) variations de la viscosité et des densités de réticulation avec la température

Lors des dix dernières années, de nombreuses fonctions chimiques ont été soit spécifiquement développées, soit étudiées à nouveau dans un contexte de réseaux dynamiques (Figure 2). Une problématique centrale et particulièrement

ardue consiste alors à classifier le type de réseau en identifiant les mécanismes chimiques permettant les échanges dynamiques. Dans certains cas faiblement dissociatifs ou avec des stabilités thermiques limitées, il est en pratique extrêmement compliqué de mettre en évidence la dissociation d'adduits.

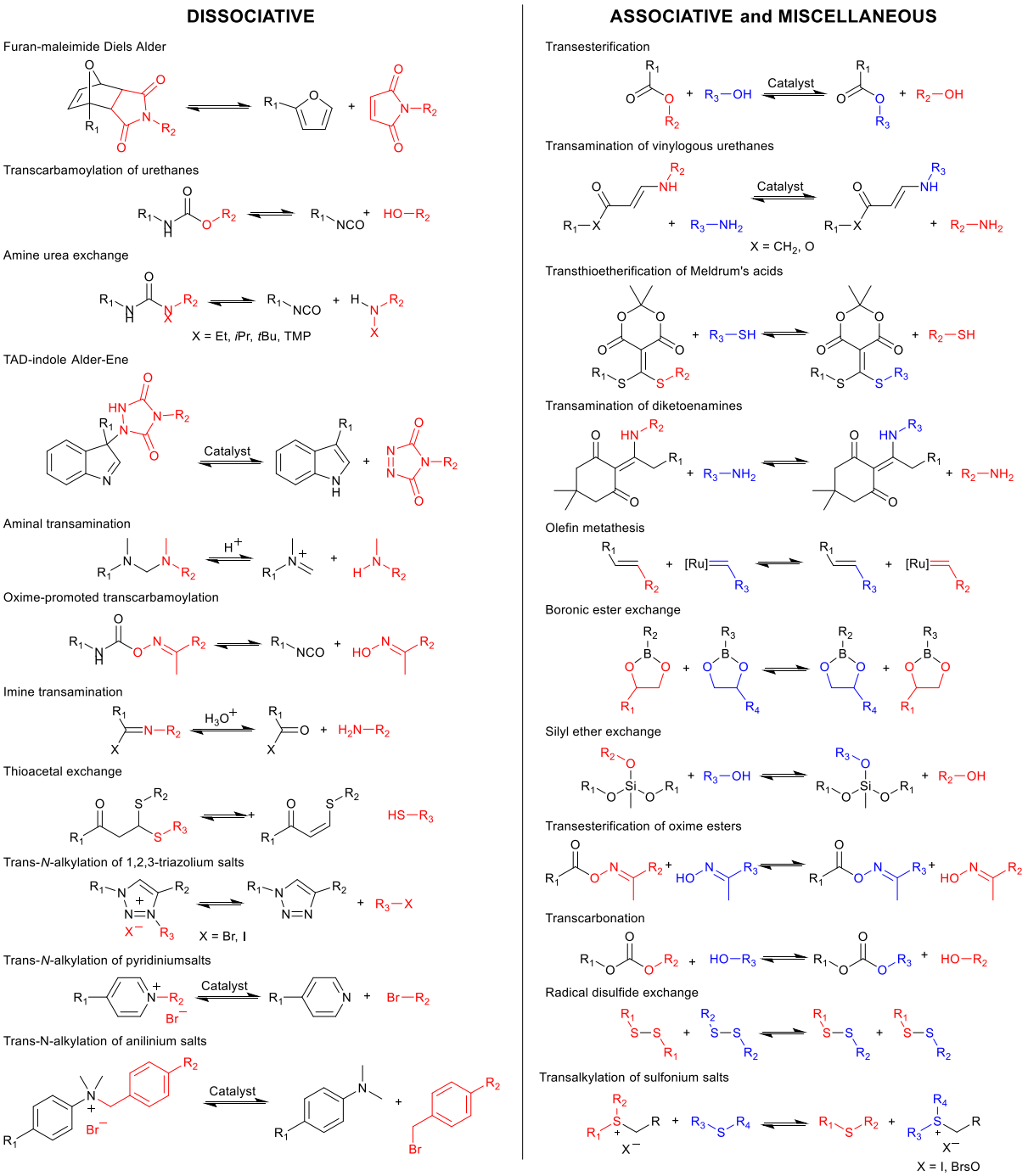


Figure 2 – Exemples de groupes chimiques dissociatifs ou associatifs mis en œuvre dans des réseaux dynamiques[3]

En collaboration avec Eric Drockenmuller, nos investigations sur les échanges dynamiques dans les groupes 1,2,3-triazolium ont ainsi mis en évidence un mécanisme dissociatif alors que les propriétés rhéologiques sont en pratique indiscernables d'un système associatif sur une large gamme de température, pratiquement jusqu'à la dégradation du matériau.[4,5] De manière notable, de légers changements dans la structure des groupes dynamiques (remplacement de substituants aliphatiques

par des groupes benzyliques pour les triazoliums) peuvent cependant avoir des conséquences remarquables sur les équilibres chimiques et transformer des systèmes faiblement dissociatifs en fortement dissociatifs.[3,6] Notre contribution va ainsi dans le sens d'une unification des deux différentes classes de réseaux dynamiques selon des considérations pratiques, en proposant leur comparaison par des méthodes d'analyses rhéologiques communes.

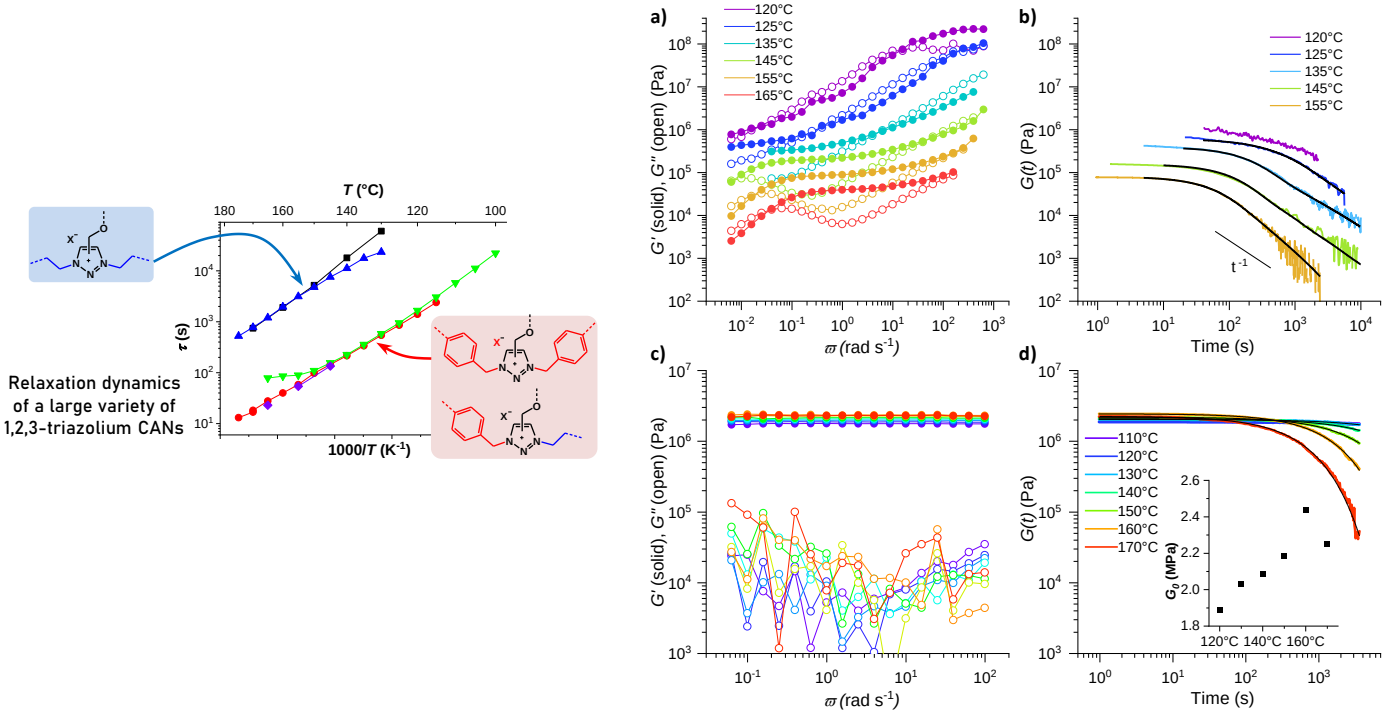


Figure 3 – Evolution des propriétés rhéologiques de réseaux dynamiques à base triazoliums i) dans un cas fortement dissociatif (substituants benzyliques en rouge, a) et b) ; ii) dans un cas très faiblement dissociatif – substituants aliphatiques en bleu, c) et d).[3]

Latex vitrimères

Parallèlement à ces travaux, nous avons également développé avec Elodie Bourgeat-Lami une méthode de synthèse de nanoparticules de vitrimères en voie aqueuse, ouvrant pour la première fois le domaine d'application des vitrimères au-delà des résines en masse.

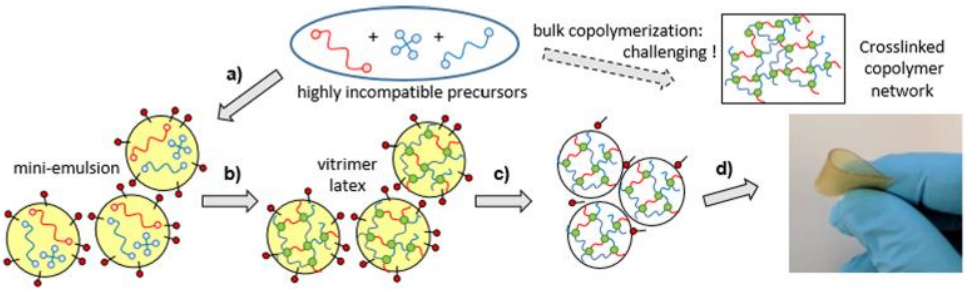
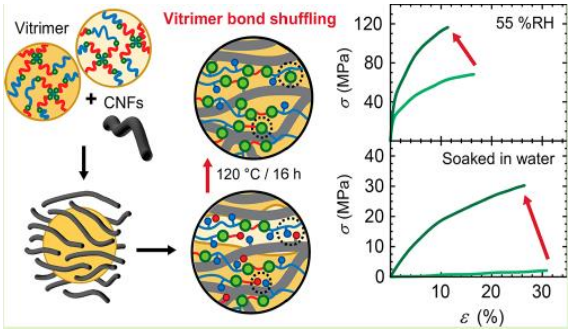


Figure 4 – Stratégie de formation de particules vitrimères par miniémulsion, puis formation de films réticulés homogènes par échanges aux interfaces.

Les échanges dynamiques intrinsèques aux vitrimères sont de fait particulièrement intéressants dans le contexte de nanoparticules (< 100 nm), car en séchant le latex et en le portant à haute température (T>T_g) les forces capillaires suffisent à déformer les particules et à obtenir un excellent contact

interparticulaire même en absence de pression extérieure. Les réactions d'échanges ayant lieu aux interfaces permettent alors d'obtenir des films réticulés.

La stratégie mini-émulsion en présence de tensioactifs anioniques s'est rapidement imposée comme un des rares choix permettant de garantir la stœchiométrie des réactifs et de minimiser le contact avec la phase aqueuse pour éviter les réactions d'hydrolyse.[7,8] Ces latex vitrimères ont permis d'ouvrir le domaine d'application des vitrimères vers des matériaux nanocomposites à fort taux de charge obtenus par séchage de dispersion aqueuses (« nanopapiers »). Une collaboration avec le groupe d'Andreas Walther (Univ. Freiburg) a notamment mené aux premiers composites vitrimères-nanofibres de cellulose avec d'intéressantes propriétés de soudage à haute températures.[9]



Des applications de ces latex vitrimères dans les adhésifs autocollants (*pressure sensitive adhesives*) sont en particulier en cours d'étude dans le cadre de collaborations.

Limitations des vitrimères et nouvelles perspectives

Une des limitations majeures des vitrimères reste à ce jour un compromis difficile entre des dynamiques très lentes à basse température permettant d'obtenir des matériaux ne fluant pas, et des dynamiques très rapides à hautes températures permettant une remise par des moyens conventionnels comme l'extrusion ou l'injection. Dans la mesure où ces paramètres sont essentiellement déterminés par les paramètres thermodynamiques régissant les équilibres d'échanges (constantes de vitesses et leur dépendance en température via l'énergie d'activation E_a), il apparait difficile de résoudre ce compromis seulement par la variation de groupes chimiques.

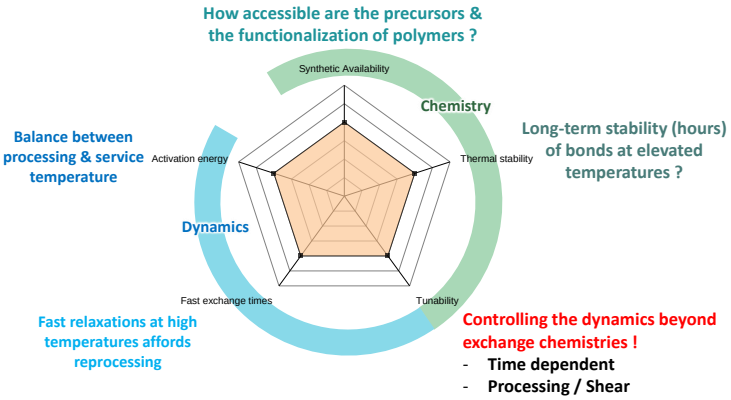


Figure 5 – Challenges de différentes natures associés au développement de matériaux vitrimères

Ce problème de la faible dépendance de la viscosité en température inhérent aux vitrimères est fondamental pour permettre de mettre en œuvre ces matériaux. En pratique, les seuls vitrimères reportés pouvant être extrudés jusqu'à présent ont soit des dynamiques d'échanges très rapide (groupe de F. Duprez[10]) et donc fluent considérablement à température ambiante, soit sont des polymères comprenant une fraction importante de chaînes non réticulées (groupe de R. Nicolaÿ[11,12]) dont le rôle n'est pas encore bien compris. La « course aux énergies d'activation » dans laquelle nous nous étions précédemment illustrés avec les triazoliums (E_a=150 kJ mol^{-1}) montre clairement ses limites alors que la valeur cible d'énergie d'activation observée dans les thermoplastiques amorphes est plutôt de 300 kJ.mol^{-1}.

Ainsi, nous nous attachons depuis quelques années à développer plusieurs stratégies alternatives sur des matériaux d'intérêt industriel reposant sur des états bi-stables permettant de faciliter temporairement le processing de vitrimères puis de revenir dans un état « permanent » où les dynamiques très lentes limitent les problèmes de fluage.

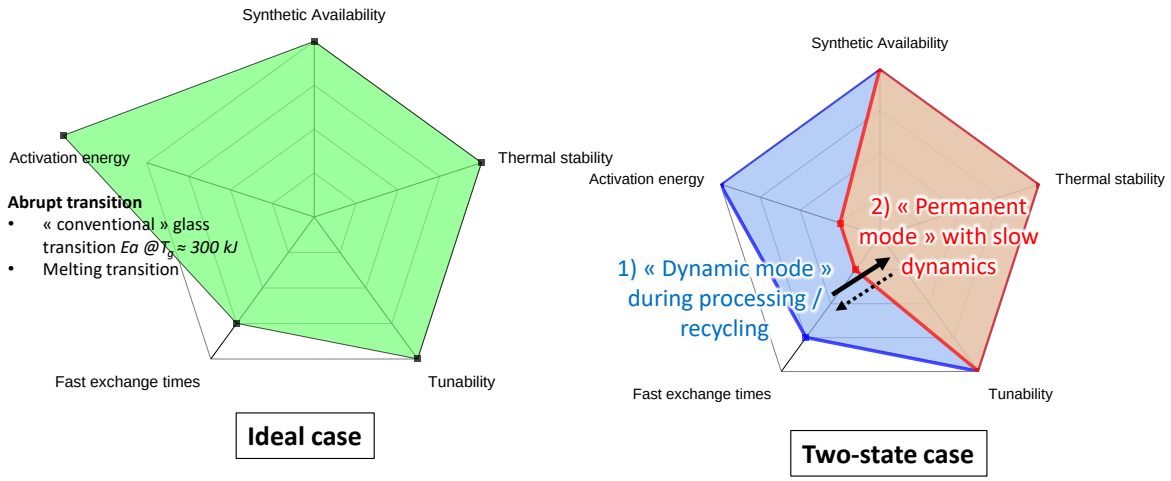


Figure 6 - Stratégie alternative à la « course aux énergies d'activation » par le biais d'états bi-stables rapides et lents.

En particulier, une stratégie particulièrement prometteuse consiste à disperser des domaines de vitrimères dans une matrice thermoplastique et obtenir par *design* des formulations processables par extrusion et injection. En collaboration avec Philippe Cassagnau, nous nous inspirons ainsi des « thermoplastic vulcanizate elastomers », dans lesquels la formulation et le procédé combinant mélange et réticulation de la phase vitrimère permet de contrôler la morphologie et l'état de dispersion du matériau final (Figure 7 et Figure 8).[13]

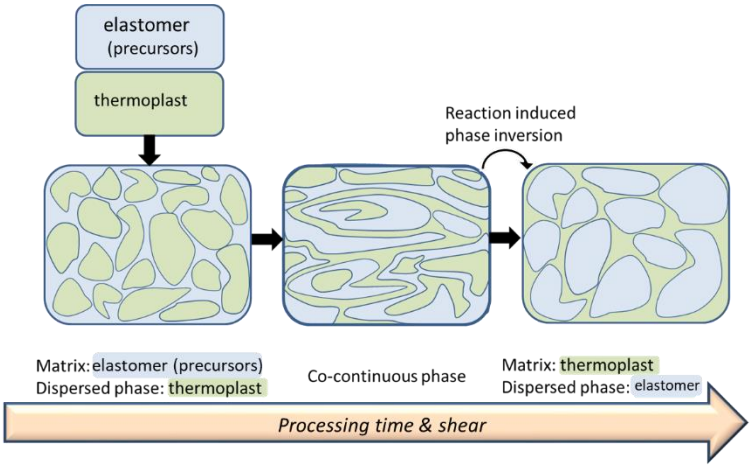


Figure 7 – procédé réactif permettant de disperser une phase vitrimère majoritaire (initialement liquide) en domaines réticulés et dispersés dans une matrice thermoplastique.

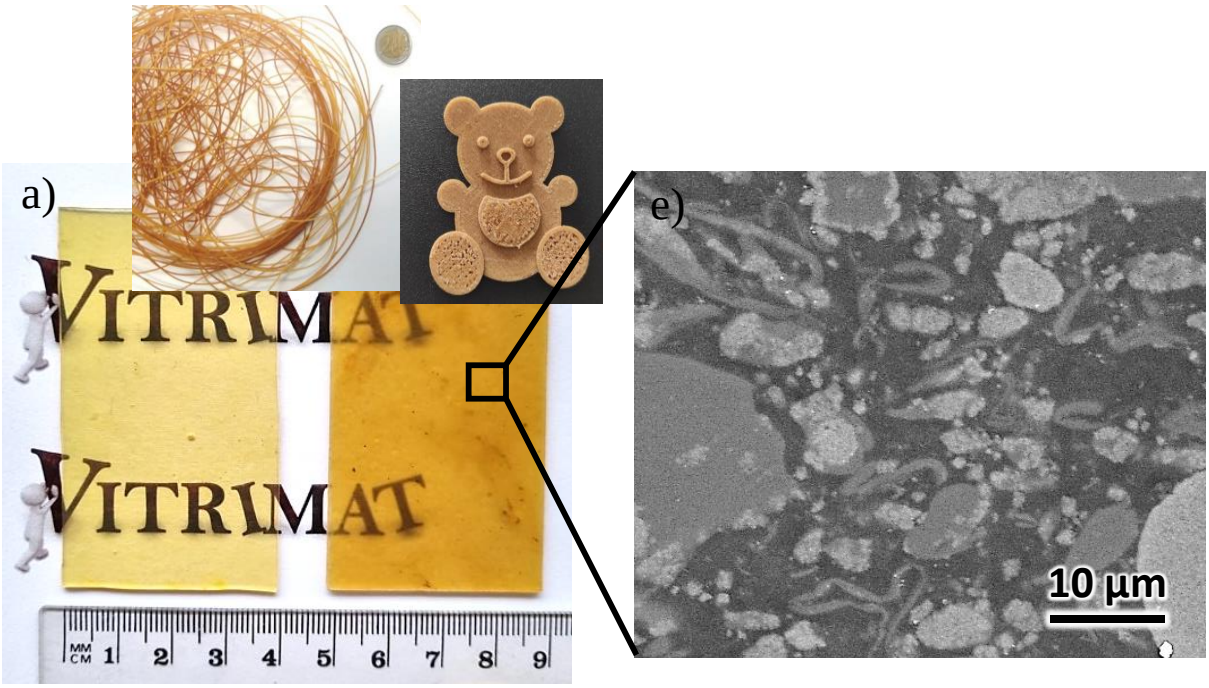


Figure 8 – à gauche : matériau vitrimère pur, à droite, filaments et impression 3D-FDM : mélange 60:40 vitrimère-PP, avec la microstructure correspondante déterminée par SEM

Ainsi formulés, ces mélanges présentent une excellente processabilité, compatible avec des mises en oeuvre par extrusion, injection ou même impression 3D-FDM tout en permettant la formation d'un réseau percolant entre domaines vitrimères assurant une insolubilité et une stabilité dimensionnelle à des températures au-delà du point de fusion du PP à l'instar d'un matériau vitrimère pur.

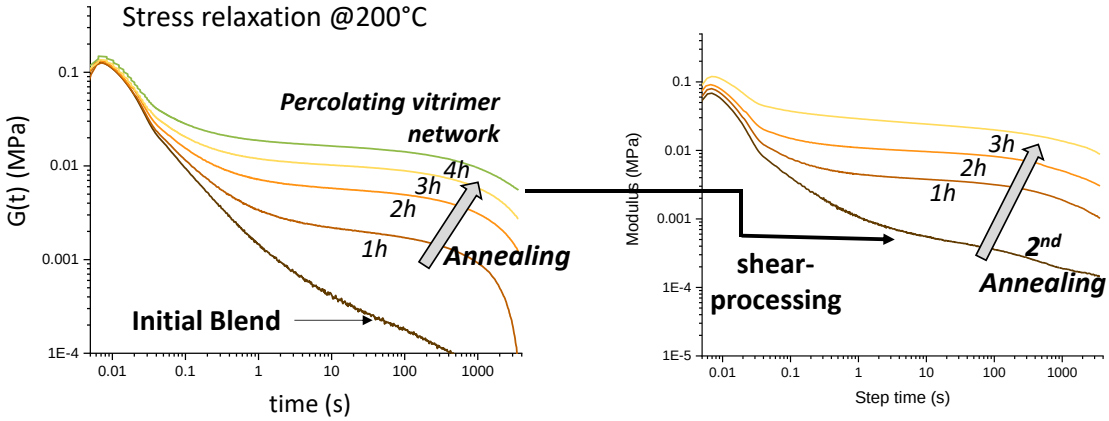


Figure 9 – Evolution des propriétés de relaxation d'un mélange 24 :76 vitrimère-PP lors de la formation d'un réseau percolant entre domaines vitrimères, puis de sa destruction lors de la mise en forme par extrusion.

La formation d'un réseau percolant entre domaines vitrimères pouvant être réversiblement rompu lors de la mise en œuvre du matériau, puis reformé après une période de recuit semble ainsi une stratégie très prometteuse. Le rôle exact des chaînes greffées aux et entre les particules vitrimères, dont la présence est indispensables à la formulation initiale du mélange, reste à mieux comprendre pour étendre ce concept à d'autres matériaux vitrimères.

Remerciements

J'adresse mes plus sincères remerciements à tous les mentors qui m'ont soutenu ainsi que les nombreux collègues et étudiants avec qui j'ai eu la chance et le plaisir de collaborer ces dernières années.

Damien Montarnal est chargé de recherches CNRS au Laboratoire Catalyse, Polymérisation, Polymères et Procédés (UMR 5128) de l'Université de Lyon et CPE Lyon

Laboratoire Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés – (C2P2, UMR 5265)
CPE Lyon, 43, Bd du 11 novembre 1918
69616, Villeurbanne Cedex
damien.montarnal@univ-lyon1.fr

Références

(1) Montarnal, D.; Capelot, M.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Silica-like Malleable Materials from Permanent Organic Networks. *Science* **2011**, *334* (6058), 965–968. DOI 10.1126/science.1212648.

(2) Capelot, M.; Montarnal, D.; Tournilhac, F.; Leibler, L. Metal-Catalyzed Transesterification for Healing and Assembling of Thermosets. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (18), 7664–7667. DOI 10.1021/ja302894k.

(3) Jourdain, A.; Asbai, R.; Anaya, O.; Chehimi, M. M.; Drockenmuller, E.; Montarnal, D. Rheological Properties of Covalent Adaptable Networks with 1,2,3-Triazolium Cross-Links: The Missing Link between Vitrimers and Dissociative Networks. *Macromolecules* **2020**, *53* (6), 1884–1900. DOI 10.1021/acs.macromol.9b02204.

(4) Obadia, M. M.; Mudraboyina, B. P.; Serghei, A.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Reprocessing and Recycling of Highly Cross-Linked Ion-Conducting Networks through Transalkylation Exchanges of C-N Bonds. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (18). DOI 10.1021/jacs.5b02653.

(5) Obadia, M. M.; Jourdain, A.; Cassagnau, P.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Tuning the Viscosity Profile of Ionic Vitrimers Incorporating 1,2,3-Triazolium Cross-Links. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (45), 1703258. DOI 10.1002/adfm.201703258.

(6) Anaya, O.; Jourdain, A.; Antoniuk, I.; Ben Romdhane, H.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. Tuning the Viscosity Profiles of High- T g Poly(1,2,3-Triazolium) Covalent Adaptable Networks

by the Chemical Structure of the N-Substituents. *Macromolecules* **2021**, *54* (7), 3281–3292. DOI 10.1021/acs.macromol.0c02221.

(7) Tran, T. N.; Rawstron, E.; Bourgeat-Lami, E.; Montarnal, D. Formation of Cross-Linked Films from Immiscible Precursors through Sintering of Vitrimer Nanoparticles. *ACS Macro Lett.* **2018**, *7* (3). DOI 10.1021/acsmacrolett.8b00173.

(8) Vaidyula, R. R.; Dugas, P.-Y.; Rawstron, E.; Bourgeat-Lami, E.; Montarnal, D. Improved Malleability of Miniemulsion-Based Vitrimers through in Situ Generation of Carboxylate Surfactants. *Polym. Chem.* **2019**, *10* (23), 3001–3005. DOI 10.1039/C9PY00644C.

(9) Lossada, F.; Guo, J.; Jiao, D.; Groeer, S.; Bourgeat-Lami, E.; Montarnal, D.; Walther, A. Vitrimer Chemistry Meets Cellulose Nanofibrils: Bioinspired Nanopapers with High Water Resistance and Strong Adhesion. *Biomacromolecules* **2019**, *20* (2), 1045–1055. DOI 10.1021/acs.biomac.8b01659.

(10) Taplan, C.; Guerre, M.; Winne, J. M.; Du Prez, F. E. Fast Processing of Highly Crosslinked, Low-Viscosity Vitrimers. *Mater. Horizons* **2020**, *7* (1), 104–110. DOI 10.1039/c9mh01062a.

(11) Röttger, M.; Domenech, T.; Van Der Weegen, R.; Breuillac, A.; Nicolaÿ, R.; Leibler, L. High-Performance Vitrimers from Commodity Thermoplastics through Dioxaborolane Metathesis. *Science* **2017**, *356* (6333), 62–65. DOI 10.1126/science.aah5281.

(12) Maaz, M.; Riba-Bremerch, A.; Guibert, C.; Van Zee, N. J.; Nicolaÿ, R. Synthesis of Polyethylene Vitrimers in a Single Step: Consequences of Graft Structure, Reactive Extrusion Conditions, and Processing Aids. *Macromolecules* **2021**, *54* (5), 2213–2225. DOI 10.1021/acs.macromol.0c02649.

(13) Joosten, L.; Bounor-Legaré, V.; Cassagnau, P.; Montarnal, D.; Drockenmuller, E. High-Throughput Synthesis and Reprocessing of Vitrimer-Thermoplastic Blends. *To be submitted*