

# Synthèse et Caractérisation de Copolymères à Blocs thermo- et CO<sub>2</sub>-stimulables en Milieu Aqueux.

Aurélien Lespes,<sup>a,b</sup> Elise Deniau-Lejeune,<sup>a</sup> Maud Save,<sup>a</sup> Yue Zhao,<sup>b</sup> Laurent Billon<sup>a</sup>

<sup>a</sup>IPREM-EPCP – UMR 5254 – Université de Pau et des Pays de l'Adour, France  
<sup>b</sup>Département de chimie de Sherbrooke, Université de Sherbrooke, Canada



## INTRODUCTION

**Polymères thermosensibles**

Lower Critical Solution Temperature (LCST) :

Contrôle de la LCST par la structure chimique du copolymère :  
Ex. MEO2MA/-OEGMA

Lutz, J.F. *JPSA* 2008, 46, 3459-3470

**Polymères CO<sub>2</sub>-sensibles**

Hydrogel volume transition  
Micelle disassembly-assembly  
LCST<sub>1</sub> < T<sub>solution</sub> < LCST<sub>2</sub>

Zhao, Y. & co *ACS Macro Lett.* 2012, 1, 57-61

$R_3N + CO_2 + H_2O \xrightleftharpoons[Ar]{CO_2} R_3NH^+ , HCO_3^-$

Chemical structures and properties of copolymers:

- Di(ethylene glycol) ethyl acrylate (DEGEA)
- Poly(ethylene glycol) acrylate (PEGA)
- 2-(Diethylamino)ethyl acrylate (DEAEA)

	[M5] <sub>0</sub> /[M4] <sub>0</sub>	conversion <sup>b</sup>	F <sub>M5</sub> (%)	M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> <sup>d</sup>	cloud point (°C)
1	30:70	0.85	29	19 000	1.57	49.9 <sup>e</sup>
2	20:80	0.89	19	12 200	1.19	38.5 <sup>e</sup>
3	10:90	0.90	10	13 800	1.32	26.8 <sup>e</sup>
4	0:100	0.95	0	17 500	1.66	9 <sup>f</sup>

Lutz, J.F. & co *Langmuir* 2007, 23, 84-93

## ETUDE CINETIQUE DES POLYMERISATIONS PAR NMP

**Homopolymères**

Conditions :  
Bulk  
[M]<sub>0</sub>/[A]<sub>0</sub> = 70  
15% SG1  
Amorceur = BB®  
115°C

Polymerisations contrôlées

**Copolymères statistiques**

Macroamorceur non fonctionnel ?

**Copolymères à blocs**

Macroamorceur non fonctionnel ?

## INFLUENCE DE LA TEMPERATURE ET DU CO<sub>2</sub>

**Influence de la structure chimique sur la LCST :**

Shift de la LCST d'environ 20°C

**Influence du CO<sub>2</sub> sur la LCST:**

Apparition d'un signal après CO<sub>2</sub>: protons b (shift des protons a)  
Apparition d'un signal après CO<sub>2</sub>: protons d (shift des protons c)  
Sensibilité à la température et au CO<sub>2</sub>

**RMN 1H CDCl<sub>3</sub> 400 MHz**

1- Avant bullage CO2  
2- Après bullage CO2  
3- Après bullage N2

## CONCLUSION

- Contrôle des polymérisations par NMP des homopolymères P(PEGA), P(DEGEA) et P(DEAEA) ainsi que des copolymères.
- Synthèses des copolymères diblocs non réalisées encore (meilleur contrôle des macroamorceurs en cours). Possibilités de synthèses « one pot ».
- Mesures UV montrent que l'incorporation d'unités CO<sub>2</sub>-philes a une influence sur la LCST :  
Etude de l'influence de la fraction incorporée sur le contrôle de la LCST.

Notre stratégie permet de valoriser le CO<sub>2</sub> dans les polymères et les matériaux en permettant d'utiliser le CO<sub>2</sub> en tant que stimulus extérieur pour modifier à la demande les propriétés des matériaux en fonctions d'applications spécifiques

**Perspectives...**

**Copolymères schizophrènes**

P(DEAEA)-b-P(DEGEA-co-PEGA)