

# Chimie macromoléculaire et matériaux polymères

## Encore de nouveaux défis à relever !

Henri Cramail, Daniel Taton et Stéphane Carlotti

**Résumé** Par essence transdisciplinaire, la science des polymères, qui va de la synthèse macromoléculaire de précision jusqu'à la fabrication et la mise en forme de matériaux, est en constante évolution pour accompagner les avancées technologiques et répondre à une demande sociétale toujours plus exigeante. Au cours des dernières décennies, les recherches en synthèse se sont essentiellement focalisées sur la maîtrise de la sélectivité des espèces réactives propageantes, autorisant un contrôle des processus de polymérisation et une optimisation des procédés de synthèse. Le contrôle précis de la structure moléculaire, de la topologie et de la fonctionnalité des chaînes polymères permet la synthèse de composés macromoléculaires utilisables dans des domaines à haute valeur ajoutée telles la santé, les cosmétiques, l'électronique, etc. Cet article met l'accent sur les principaux outils méthodologiques de synthèse ayant récemment émergé en chimie des polymères, qui visent le contrôle des réactions de polymérisation et/ou la modification sélective des chaînes polymères, tout en intégrant l'impact sociétal et environnemental des matériaux ainsi générés. Quelques exemples d'architectures polymères élaborées par « ingénierie macromoléculaire » illustrent la diversité des matériaux nanostructurés et fonctionnels qui peuvent être ainsi obtenus.

**Mots-clés** **Polymères, nanostructures, polymérisation « vivante/contrôlée », ingénierie macromoléculaire, catalyse, « chimie click ».**

**Abstract** **Tackling new challenges in the field of macromolecular chemistry and polymer materials** Polymer science is trans-disciplinary, covering several aspects from "tailor-made" macromolecular synthesis to materials manufacturing and this science is steadily evolving so as to address technological needs as well as an increasing demand of our modern society. In the last thirty years, efforts were directed toward both the control of the selectivity of propagating reactive species, in order to induce the so-called "controlled/living" polymerization processes, and the processes optimization. Precisely controlling the structure, the topology and the functionality of polymer chains enables the design of macromolecular scaffolds that may find applications in high added-value domains including cosmetics, health, electronics, etc. With the help of a few examples, this article highlights methodologic tools that have recently emerged in polymer chemistry aimed at controlling polymerization reactions and/or at chemically modifying polymer chains, taking into account both the environmental and societal impact of the as-produced polymer materials. A few polymer architectures arranged at the mesoscopic scale through "macromolecular engineering" and possessing specific properties are also presented.

**Keywords** **Polymers, nanostructures, controlled/living polymerization, macromolecular engineering, catalysis, click chemistry.**

Avec une production annuelle mondiale de près de 300 millions de tonnes, les matériaux polymères ont progressivement envahi notre société moderne. Leur impact sur notre vie quotidienne est considérable : on les retrouve dans presque tous les secteurs comme matériaux de *commodité* (emballage, transport, sports et loisirs, etc.) ou comme polymères de *spécialité* où ils exercent des fonctions plus « nobles » dans des domaines tels l'électronique, l'optique, le biomédical, les cosmétiques... Les polymères peuvent être obtenus sous différentes formes de matériaux : films, corps creux, objets moulés, tubes, tuyaux, profilés, revêtements, mousses, plaques, feuilles, câbles, gaines... et dans nombre de formulations (peintures, crèmes, bitumes,

ciments, etc.). L'intérêt des industriels pour les polymères n'a donc cessé de croître pendant le XX<sup>e</sup> siècle, notamment en raison de leur caractère multifonctionnel et de leur adaptabilité à une large gamme d'applications. D'une même structure macromoléculaire, on peut fabriquer des matériaux sur mesure, adaptés à des conditions d'usage données, soit par formulation à l'aide d'additifs, soit par un procédé de mise en forme approprié. Qu'ils soient utilisés comme matériaux de structure (la bouteille d'eau !) ou comme additifs (shampoings, huiles de moteur, produits détergents), l'optimisation et le contrôle de leurs propriétés font encore l'objet d'études importantes rapprochant le monde académique et l'industrie.

Plutôt que de rechercher de nouveaux polymères, beaucoup d'efforts ont été focalisés sur le contrôle de la sélectivité des espèces réactives (développement des polymérisations « vivantes/contrôlées ») et sur les procédés de synthèse, renouvelant ainsi les méthodologies et les outils en chimie macromoléculaire [1]. Des progrès spectaculaires en « *ingénierie macromoléculaire* » en ont découlé [2]. Ce domaine multidisciplinaire associant des concepts de chimie moléculaire et de chimie macromoléculaire, mais aussi la physico-chimie de la matière molle, peut se décliner sous plusieurs aspects, comme on le verra dans la deuxième partie de cet article.

L'objectif de cet article n'est pas de dresser un état des lieux exhaustif, mais de donner un aperçu des avancées récentes en chimie macromoléculaire et de sensibiliser le lecteur aux défis à venir dans ce domaine.

## Nouvelles méthodologies pour le contrôle des polymérisations

Tous les mécanismes de polymérisation, incluant ceux en chaîne (polymérisations radicalaire et ionique et polymérisation par coordination), mais aussi ceux par étapes, ont connu des développements considérables au cours des trois dernières décennies [3]. En empruntant des concepts de base d'autres disciplines de la chimie (chimie organométallique et chimie radicalaire notamment), les polyméristes sont parvenus à une grande maîtrise de la sélectivité des espèces réactives (ioniques, radicalaires et organométalliques) pour induire des processus de polymérisation « vivante/contrôlée », et produire ainsi des polymères de structure bien définie. La contribution des polyméristes français à ce domaine est très significative, ces efforts de recherche ayant été nettement soutenues par l'industrie chimique.

### Polymérisation radicalaire

Pour conférer un caractère « pérenne » à des chaînes radicalaires en croissance, il s'agit d'introduire dans le milieu réactionnel une entité capable de réagir avec les centres actifs par terminaison ou transfert réversible. Il s'établit alors un équilibre entre espèces propagatrices et espèces dormantes permettant de limiter la désactivation définitive des chaînes par terminaison, leur croissance (phase active) étant entrecoupée de phases d'inactivité (*figure 1*).

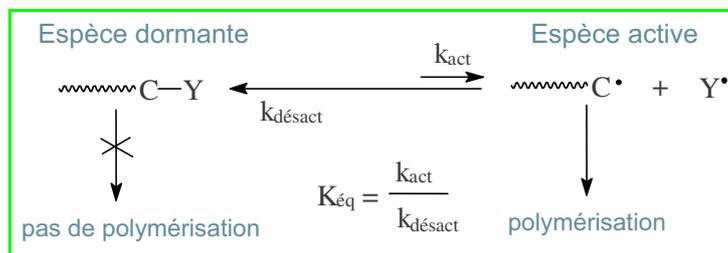


Figure 1 - Principe du contrôle d'une polymérisation radicalaire.

L'avènement de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) au milieu des années 1990 a permis de reconsidérer les outils méthodologiques de synthèse de polymères « sur mesure » et aussi de concevoir de nouvelles architectures. Trois méthodes se sont réellement imposées (*figure 2*) :

- Une première approche, appelée « nitroxide mediated polymerization » (**NMP**), est fondée sur l'aptitude des contre-

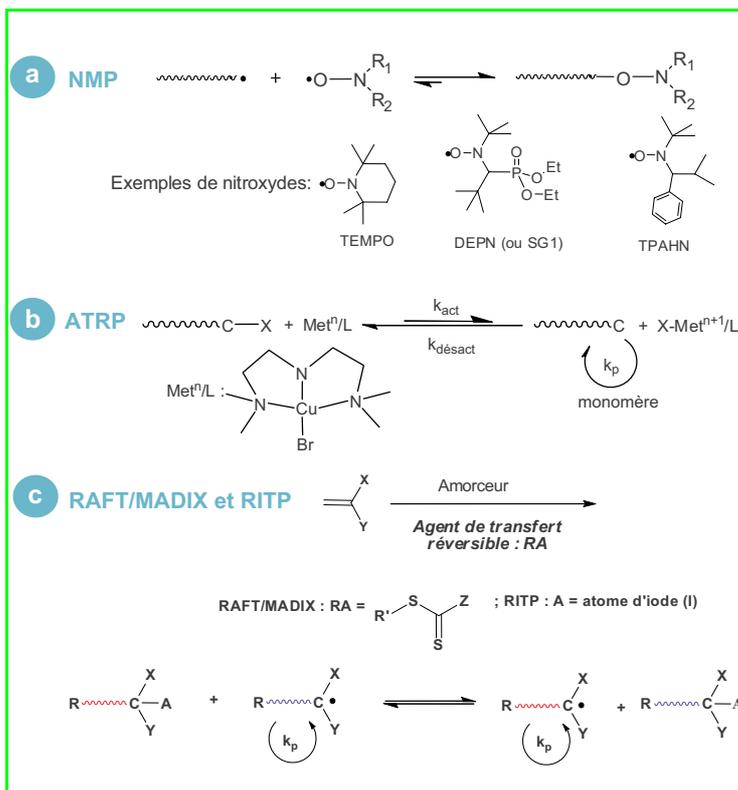


Figure 2 - Polymérisation radicalaire contrôlée (a) par « nitroxide mediated polymerization » (NMP), (b) par « atom transfer radical polymerization » (ATRP), (c) par transfert dégénératif.

radicaux persistants du type nitroxyde à piéger les radicaux carbonés de façon réversible (*figure 2a*) [4].

- La seconde fait appel à l'utilisation de complexes organométalliques pour créer et désactiver les radicaux. Les termes « atom transfer radical polymerization » (**ATRP**) ont été proposés pour décrire ces systèmes (*figure 2b*) [5].

- Une dernière méthode consiste à induire un transfert dégénératif (ou réversible). À cet effet, les composés porteurs d'un groupement thiocarbonylthio (S=C-S) ou bien des iodures d'alkyle – générés par réaction de radicaux avec l'iode moléculaire  $I_2$  – sont employés comme agents de transfert réversible. Dans le premier cas, deux terminologies ont été respectivement proposées : **RAFT** pour « reversible addition-fragmentation chain transfer » et **MADIX** pour « macromolecular design by interchange of xanthates » [6-7]. Dans le deuxième cas, il s'agit de la méthode **RITP** pour « reversible iodine transfer polymerization » (*figure 2c*) [8].

Ces méthodes de PRC ont connu des développements importants dans les laboratoires français, notamment la NMP et les méthodes MADIX et RITP. En sélectionnant l'agent de contrôle approprié, la très grande majorité des monomères vinyliques peuvent être polymérisés de manière contrôlée. Elles peuvent être mises en œuvre en milieux aqueux homogène ou hétérogène et permettent même d'accéder à des latex fonctionnels sans tensioactif, répondant ainsi à une exigence industrielle et sociétale concernant la mise au point de formulations « écologiques » [9-10].

### Polymérisation anionique

Le premier exemple d'un contrôle précis des paramètres moléculaires lors de la synthèse d'une chaîne polymère (le polystyrène) a été décrit par M. Szwarc en 1956 [11]. Actuellement, un certain nombre de matériaux polymères

sont préparés au stade industriel par polymérisation anionique « vivante/contrôlée » (caoutchoucs synthétiques polydiéniques, élastomères thermoplastiques à base de polystyrène et de polyisoprène, etc.) [1-3].

La polymérisation anionique a pourtant encore connu des avancées importantes ces vingt dernières années, avec notamment le contrôle de la sélectivité des espèces anioniques lors de la polymérisation des méthacrylates d'alkyle, du styrène et même des diènes à haute température [1-3]. En collaboration avec BASF, les chercheurs bordelais ont par exemple montré que l'ajout de dérivés dialkylmagnésiens ou alkylaluminiques à des alkylolithiens ou à des hydrures de métaux alcalins utilisés comme amorceurs « classiques » permet de concilier processus « vivants » et conditions expérimentales voisines de celles recherchées industriellement (polymérisation en masse et à  $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Cette nouvelle façon de contrôler la polymérisation anionique du styrène et des diènes a été baptisée « polymérisation anionique ralentie (RAP en anglais), les additifs utilisés formant avec les espèces en croissance des complexes de type « ates » particulièrement stables et de réactivité réduite (figure 3a) [12].

Ce concept de formation de complexes « ates » a aussi été appliqué avec succès au contrôle de la polymérisation anionique de toute une gamme d'époxydes substitués, sans modifier les systèmes d'amorçage\* conventionnels à base d'alcoolates de sels de métaux alcalins (figure 3b). Un autre bénéfice de l'addition d'un acide de Lewis tel qu'un dérivé aluminique (typiquement le tri-isobutylaluminium,  $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ ) est d'augmenter terriblement la polymérisabilité de l'époxyde, par complexation sur l'atome d'oxygène du monomère (concept d'activation du monomère, figure 3a).

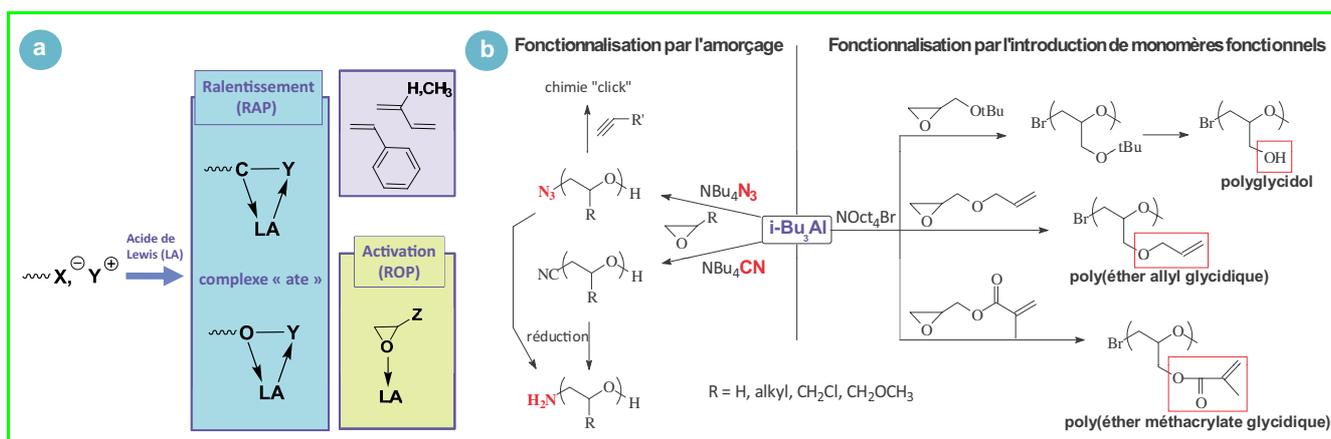


Figure 3 - Utilisation d'un dérivé aluminique comme acide de Lewis (LA) pour la polymérisation anionique ralentie et activée : principe général (a) et application à la synthèse de polyéthers fonctionnalisés (b).

## Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque\* dans le texte sont définis ci-dessous.

**Amorçage** : étape réactionnelle donnant naissance à la chaîne polymère, en générant le centre actif (un radical, une espèce ionique ou organométallique), à partir d'un système d'amorçage moléculaire ou bien par apport d'énergie, sur une première molécule monomère. La réaction d'amorçage est suivie par l'étape de propagation correspondant à la croissance des chaînes, avant la mort du centre actif par réaction de terminaison. Dans certaines situations, le centre actif au bout de la chaîne peut être transféré à une entité présente dans le milieu réactionnel (le solvant, l'amorceur ou le monomère ou le polymère lui-même, ou bien un agent de transfert introduit à dessein) : il s'agit de la réaction de *transfert*.

**« Chimie click »** (« click chemistry » en anglais) : ce terme a été introduit par K. Sharpless pour désigner des processus réactionnels quantitatifs et rapides, régiosélectifs et pouvant être mis en œuvre à température ambiante, en milieu aqueux comme en milieu organique ou hydro-alcoolique. Pour plus d'informations, le lecteur est renvoyé à l'article de J. Bernard *et coll.* paru dans *L'Actualité Chimique* en 2010 [19c].

**Chimie orthogonale** : stratégie de synthèse permettant de modifier chimiquement différents groupements fonctionnels indépendamment les uns des autres.

**Copolymères à blocs** : catégorie particulière de copolymères présentant de longues séquences d'au moins deux types d'unités monomères différentes (A et B) ; ces séquences sont appelées blocs et sont liées par un lien covalent. Un copolymère diblocs renfermant des unités monomères A et B sera noté poly(A)-*b*-poly(B). Un copolymère triblocs à base d'unités A et B peut s'écrire poly(A)-*b*-poly(B)-*b*-poly(A) ou bien poly(B)-*b*-poly(A)-*b*-poly(B), selon que le bloc central est constitué, respectivement, de chaînes de type poly(B) ou poly(A). On peut aussi obtenir des copolymères triblocs poly(A)-*b*-poly(B)-*b*-poly(C), etc. Les copolymères à blocs sont le plus souvent obtenus par « polymérisation vivante/contrôlée »\*. À l'état massique ou bien en solution dans un solvant sélectif d'un des blocs, ils peuvent former des nanostructures par auto-assemblage, à cause de l'incompatibilité entre les blocs.

**Polymérisation « vivante/contrôlée »** : selon M. Szwarc, une polymérisation peut être qualifiée de « vivante » si le processus global ne donne lieu ni à des réactions de transfert, ni à des réactions de terminaison. Dans le cas où le système d'amorçage est totalement efficace (100 %) et la réaction d'amorçage est très rapide par rapport à la réaction de propagation, toutes les chaînes naissent et croissent en même temps et pratiquement à la même vitesse. Il en résulte des chaînes polymères ayant presque toutes la même longueur : on parle alors de polymérisation « contrôlée ». Une polymérisation « vivante » n'est cependant pas nécessairement « contrôlée » et inversement ! En effet, une réaction de polymérisation caractérisée par un amorçage lent peut induire une certaine dispersion de la taille des chaînes. Par ailleurs, une certaine proportion de réactions de terminaison et/ou de transfert peut être tolérée – auquel cas la polymérisation n'est pas vivante – si ces réactions secondaires n'affectent pas notablement l'homogénéité et/ou la fonctionnalité des chaînes.

**Voie divergente** : approche suivie lors de la synthèse de dendrimères consistant à former les générations successives du cœur vers la périphérie, en greffant de façon covalente un nombre de plus en plus important de molécules sur la surface fonctionnalisée du dendrimère. Par opposition, on peut aussi avoir recours à la voie convergente qui s'effectue de la périphérie vers le cœur. Pour en savoir plus sur les dendrimères, voir l'article de J.P. Majoral et A.-M. Caminade paru dans *L'Actualité Chimique* en 2011 [20].

Jusqu'alors, la synthèse de polyéthers de structures et dimensions variées était difficile en raison de l'existence de réactions secondaires et de cinétiques lentes [13]. La synthèse de poly(oxyde de propylène) (PPO) souffre par exemple d'une réaction de transfert au monomère limitant la longueur des chaînes. L'activation du monomère combinée à la formation de complexes « ates » a ainsi permis de minimiser cette réaction de transfert et d'accéder à des polyéthers de structure bien définie, de masse molaire allant de quelques milliers jusqu'à 150 000 g/mol. Ces polymérisations peuvent être réalisées en quelques minutes, dans des procédés en masse ou bien en solution en solvant apolaire (toluène, cyclohexane). En jouant sur la nature de l'amorceur, divers polyéthers  $\alpha,\omega$ -hétérodifonctionnels de compositions et masses molaires contrôlées ont été synthétisés ainsi que des copolymères – statistiques ou à blocs\* – à base d'unités oxyde d'éthylène et oxyde de propylène (figure 3b) [13].

### Catalyse organométallique de polymérisation des oléfines

Les polyéthylènes haute densité (PEHD) et basse densité linéaire (PEBDL) ainsi que le polypropylène (PP) représentent à eux seuls près de la moitié de tous les polymères synthétiques produits chaque année. Leur synthèse par polymérisation par coordination en milieu hétérogènes utilise des catalyseurs organométalliques supportés (catalyses Ziegler-Natta (ZN) et métallocène). Le développement depuis les années 80 de la catalyse « monosite » à partir des métallocènes a permis une meilleure connaissance de la nature exacte des espèces actives (incluant la catalyse ZN) et la synthèse de (co)polyoléfines de grande homogénéité structurale [14].

Toutefois, la synthèse de copolymères à base polyoléfine comportant des motifs polaires dans la chaîne, avec un contrôle de leur nombre et de leur position, reste encore difficile. Récemment, une percée significative dans ce domaine a pu être réalisée par les chercheurs lyonnais en combinant, successivement, catalyse de polymérisation de l'éthylène et PRC de monomères polaires (figure 4). Mieux encore, les deux méthodes de polymérisation peuvent être conduites de manière concomitante (« one-pot ») [15].

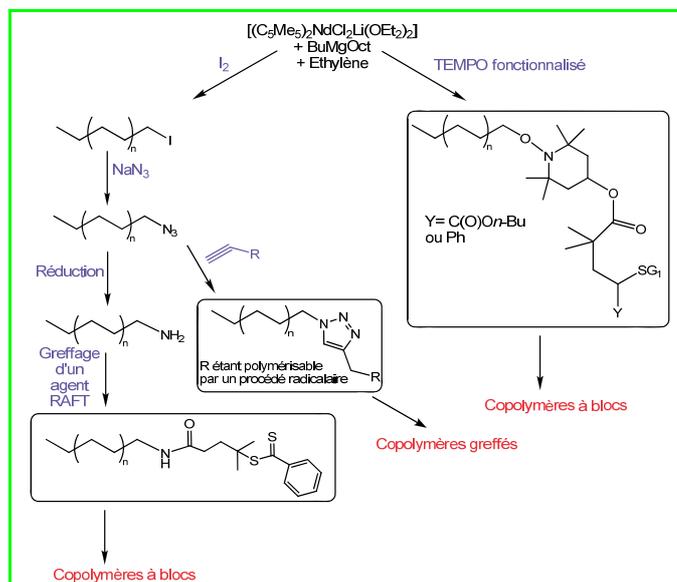


Figure 4 - Ingénierie macromoléculaire à base polyoléfine (selon [15]).

### Catalyse organique de polymérisation

La plupart des réactions de synthèse des polymères – hormis les polymérisations radicalaires – sont traditionnellement activées, catalysées ou amorcées par des espèces métalliques. Qu'il s'agisse des polymérisations en chaîne ou de celles procédant par étapes et même de la modification chimique des polymères, l'emploi de catalyseurs métalliques permet de conjuguer sélectivité et cinétique rapide. Mais la spécificité des métaux vis-à-vis des réactions de polymérisation (un type de complexe métallique pour un type de polymérisation) a abouti au concept « un complexe métallique, un matériau ». De surcroît, les espèces métalliques se révèlent souvent polluantes, empêchant l'utilisation des polymères qui en sont issus dans nombre d'applications : électronique, biomédical, cosmétiques, alimentaire, etc.

En chimie moléculaire, différents composés purement organiques (non métalliques) jouent le rôle de catalyseurs hautement sélectifs et efficaces, au même titre que les catalyseurs organométalliques et les biocatalyseurs (enzymes) [16]. Ce sont généralement des bases de Lewis azotées (acides aminés, amines), phosphorées (phosphines), soufrées (sulfures, sulfoxides) ou carbonées (carbènes). En particulier, les carbènes *N*-hétérocycliques (NHC) présentent une grande réactivité que l'on peut aisément moduler en variant les effets stériques et électroniques selon le choix de leurs substituants. Un tel potentiel n'a encore été que peu exploité pour la catalyse organique des réactions de polymérisation. On peut mentionner la possibilité de déclencher, avec un même NHC, des polymérisations aussi différentes que la polymérisation par transfert de groupe des monomères (méth)acryliques, la polymérisation par ouverture de cycle d'esters cycliques ou d'époxydes, ou encore la polymérisation par étapes du téréphtaldéhyde (figure 5) [17]. Toutes ces polymérisations sont traditionnellement activées, catalysées ou amorcées par des espèces métalliques.

### La « chimie click » : un nouvel outil en chimie des polymères

Un apport substantiel récent à la synthèse de (co)polymères est lié à (la « renaissance » de) la « chimie

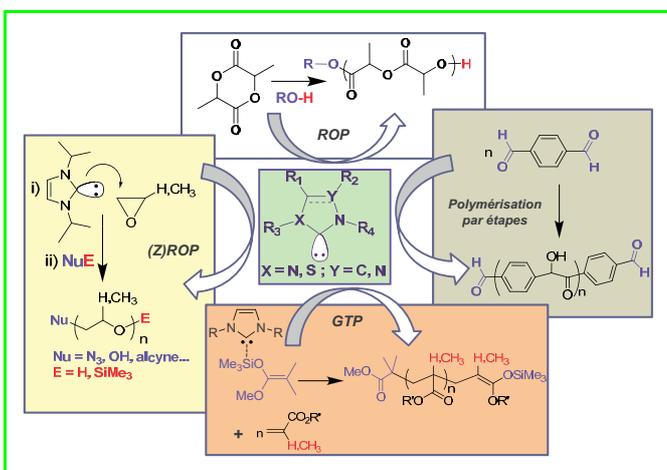


Figure 5 - Catalyse organique de polymérisation par les carbènes *N*-hétérocycliques.

(Z)ROP : « zwitterionic ring opening polymerization », polymérisation zwitterionique par ouverture de cycle ; GTP : « group transfer polymerization », polymérisation par transfert de groupe.

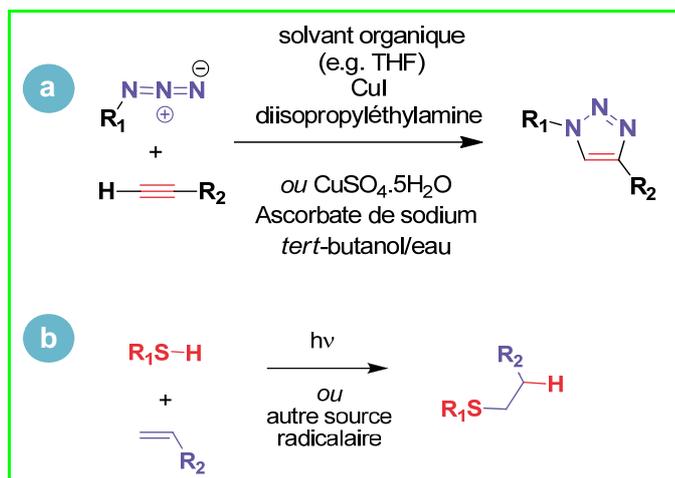


Figure 6 - Cyclo-addition-1,3 dipolaire de Huisgen et couplage radicalaire entre fonctions thiol et alcène en « chimie click ».

click\* » qui met en jeu des réactions de couplage rapides, quantitatives, spécifiques, régiosélectives et pouvant être réalisées dans des conditions relativement douces (température ambiante, milieux aqueux ou organiques, tolérance à l'oxygène) [18].

Par exemple, la cycloaddition-1,3 dipolaire de Huisgen entre un groupement azoture et une fonction alcène catalysée par des sels de cuivre(I), ou bien le couplage, par un proces-

sus radicalaire, entre une fonction thiol et une fonction alcène (chimie thiol-ène), ou encore la réaction de Diels-Alder sont actuellement très utilisés en synthèse macromoléculaire (figure 6) [19]. La chimie click semble en effet faciliter l'accès à diverses structures macromoléculaires (polymères fonctionnalisés, copolymères à blocs\* « hybrides », dendrimères, réseaux tridimensionnels...) et s'avère même parfois la seule solution pour obtenir un composé ciblé.

### Quelques nanostructures issues de l'ingénierie macromoléculaire

On peut distinguer trois grandes approches relevant de l'ingénierie macromoléculaire pour la préparation de polymères structurés à l'échelle mésoscopique (de quelques nm à quelques  $\mu\text{m}$ ), comme illustré dans la figure 7 :

- synthèse par « polymérisations ramifiantes », en une seule étape (« one-pot ») ou par étapes successives, de polymères ramifiés à persistance de forme (nano- et microgels, étoiles polymères, copolymères greffés, dendrimères à générations macromoléculaires, etc.) obtenus par « polymérisations ramifiantes » ;
- auto-assemblage des copolymères à blocs : à l'état massique comme en solution, générant toute une myriade de mésophases (micelles sphériques, cylindriques, lamellaires, tubules, vésicules...) selon la fraction volumique du copolymère et le degré d'incompatibilité entre les blocs ;

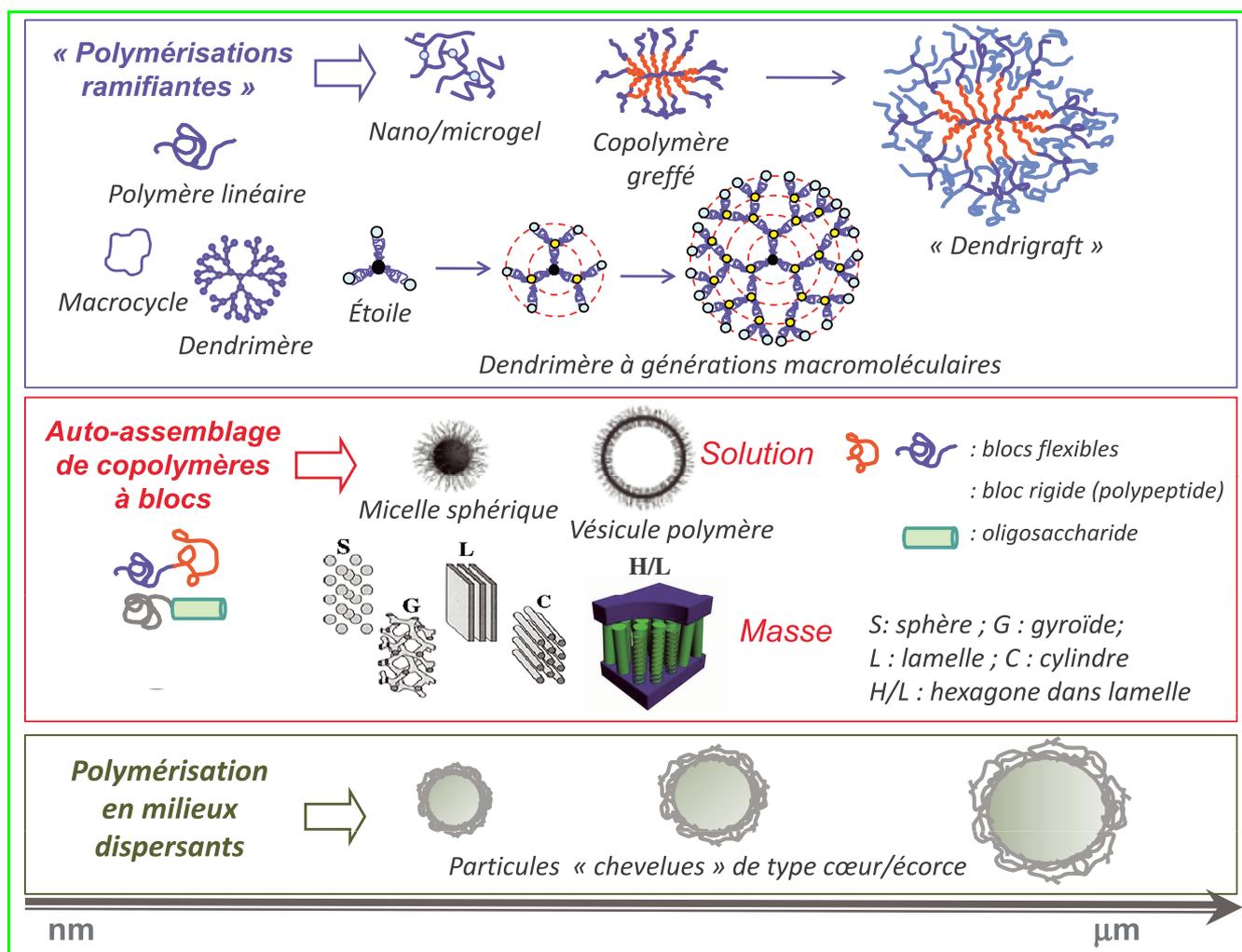


Figure 7 - Les différentes approches pour la conception d'architectures macromoléculaires.

• synthèse de latex par polymérisation en milieux dispersants (milieux aqueux ou organiques, milieux fluides supercritiques), permettant le confinement des chaînes sous la forme de particules dont la taille varie selon le type de procédé mis en jeu (émulsion, mini-émulsion, dispersion...).

Micelles sphériques, tubulaires ou vésiculaires de copolymères à blocs auto-assemblés, polymères hyperramifiés, dendrimères, copolymères greffés, systèmes hybrides organiques/inorganiques, polymères en étoile, brosses polymères... sont autant de structures pouvant être aujourd'hui élaborées (figure 7). L'ingénierie macromoléculaire se nourrit *de facto* des succès dans le domaine du contrôle des réactions de polymérisation.

Les polymères hautement ramifiés présentent une persistance de forme du fait de la faible entropie de conformation de ces systèmes ; ils peuvent donc être qualifiés d'unimoléculaires. Ils présentent, le plus souvent, des propriétés physico-chimiques et rhéologiques spécifiques liées à leur topologie et leur fonctionnalité. Comme réactions de ramification impliquées dans l'approche « synthèse par polymérisations ramifiantes », on peut mentionner l'utilisation d'amorceurs multifonctionnels, la cyclisation d'une chaîne (co)polymère, le greffage de chaînes « sur » ou bien « à partir » d'un squelette macromoléculaire, l'utilisation d'un monomère multifonctionnel induisant des réactions de réticulation, etc. Ces aspects seront illustrés ici par deux cas : macrocycles porteurs de greffons et dendrimères à générations macromoléculaires.

Parmi les architectures macromoléculaires les plus étudiées, les nano/mésosstructures issues de l'auto-assemblage de copolymères à blocs tiennent une grande

part, en raison de leur potentiel pour différentes applications (agents de compatibilisation, catalyse en milieu confiné, vectorisation, nanolithographie...). Un pan entier des recherches dans ce domaine concerne la conception de systèmes capables de répondre sélectivement à l'action d'un stimulus externe (pH, force ionique, température, champ magnétique, etc.). Dans ce cas, un des blocs au moins possède des propriétés spécifiques, signature d'une « particularité structurale » : bloc polyelectrolyte sensible au pH, bloc thermosensible, bloc polypeptidique chiral et capable d'adopter une conformation hélicoïdale induisant des mésophases différentes de celles observées avec les copolymères à blocs « flexible/flexible », oligosaccharide d'origine naturelle et biodégradable, bloc polymère liquide ionique dont la solubilité et la viscosité sont sensibles à un changement de contre-ion ou enfin bloc semi-conducteur, ces deux derniers exemples étant illustrés plus loin.

Enfin, le recours à des procédés de polymérisations en milieux dispersants (aqueux ou organiques) permet de former des nano/microparticules polymères de taille variable selon les ingrédients mis en jeu au départ (amorceur, monomère, tensioactif(s), phase dispersante...).

### Dendrimères à générations de chaînes de poly(oxyde d'éthylène)

Les dendrimères à générations macromoléculaires sont un prolongement de la structure des polymères en forme d'étoile (figure 8) : de véritables chaînes polymères sont agencées dans une architecture en forme de choux-fleurs, ce

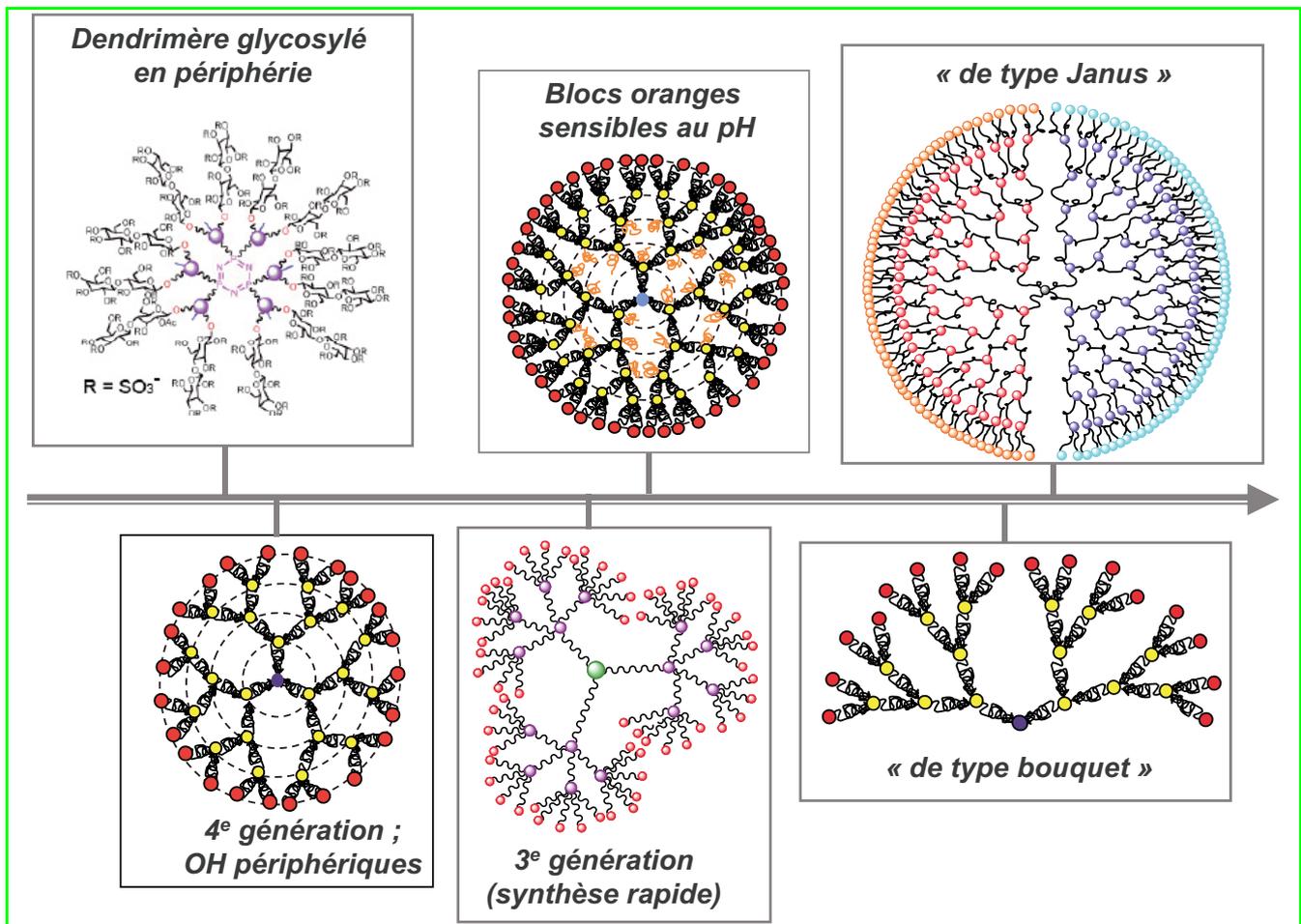


Figure 8 - Dendrimères à génération de chaînes de poly(oxyde d'éthylène).

qui différencie ces structures des dendrimères « classiques » par la taille des enchaînements entre deux points de ramification [20]. On peut ainsi combiner les propriétés des polymères (cristallinité et enchevêtrement de chaînes) et celles des dendrimères, en particulier un grand nombre de groupes fonctionnels en périphérie (multivalence). Avec de tels composés, on peut espérer percevoir la signature dendritique sans multiplier le nombre de générations, contrairement à ce qu'on observe généralement avec les dendrimères « réguliers ». La présence de générations macromoléculaires permet en effet d'atteindre rapidement des tailles nanoscopiques (~10-100 nm) pour un nombre limité de générations.

La figure 8 montre par exemple toute une variété de dendrimères de poly(oxyde d'éthylène) (PEO), avec une modularité dans le nombre de générations et dans la nature des fonctions [21]. Des groupements fonctionnels et des segments sensibles au pH peuvent être introduits au niveau du cœur et/ou à l'intérieur de l'architecture dendritique. Des structures dissymétriques de type Janus, c'est-à-dire portant deux types de groupements fonctionnels en périphérie, ont aussi été élaborées en utilisant une chimie orthogonale\* de post-fonctionnalisation. Ces dendrimères de PEO ont été synthétisés par voie divergente\*, en réitérant deux étapes élémentaires : polymérisation « vivante/contrôlée » à partir de précurseurs hydroxylés multifonctionnels et « arborisation » (ramification) des extrémités des branches à l'aide d'un agent ramifiant spécifique.

### Macrocycles de copolymères greffés

Les (co)polymères cycliques peuvent être préparés par couplage intramoléculaire en solution hautement diluée, à partir de précurseurs linéaires obtenus par polymérisation « vivante/contrôlée ». En greffant sélectivement d'autres chaînes « vivantes » sur le premier tronc, avec un taux de greffage qu'on peut contrôler (méthode dite de « greffage sur »), on obtient des copolymères greffés, linéaires ou cycliques. Un tel greffage offre comme autre avantage d'amplifier la taille de l'anneau pour une visualisation directe de l'objet macrocyclique unimoléculaire par microscopie par force atomique (AFM). Cette technique permet non seulement de déterminer directement la taille et la forme des macrocycles porteurs des greffons, mais aussi de révéler des défauts éventuels de structure. Un exemple d'une telle ingénierie macromoléculaire utilisant différentes méthodes de polymérisation « vivante/contrôlée », réactions de cyclisation et de greffage et caractérisation avancée des objets générés est illustré dans la figure 9 [22].

### Copolymères à blocs : auto-assemblage en solution de copolymères liquides ioniques

Toute une série de monomères liquides ioniques à contre-anions variables ont été récemment polymérisés par la méthode RAFT. Comme illustré figure 10, des blocs hydrophiles tels le polyacrylamide ou le poly(acide méthacrylique) ou hydrophobes tel le poly(méthacrylate de méthyle) ont été associés au bloc polymère liquide ionique (PIL). De tels copolymères à blocs comportant un bloc PIL s'auto-assemblent en nanostructures bien définies (figure 10), plus précisément des vésicules polymères ou des micelles sphériques dans l'eau ou en solvant sélectif organique selon leur composition, par simple changement du contre-anion du bloc PIL (bromure, triflimide = NTf<sub>2</sub>...) [23].

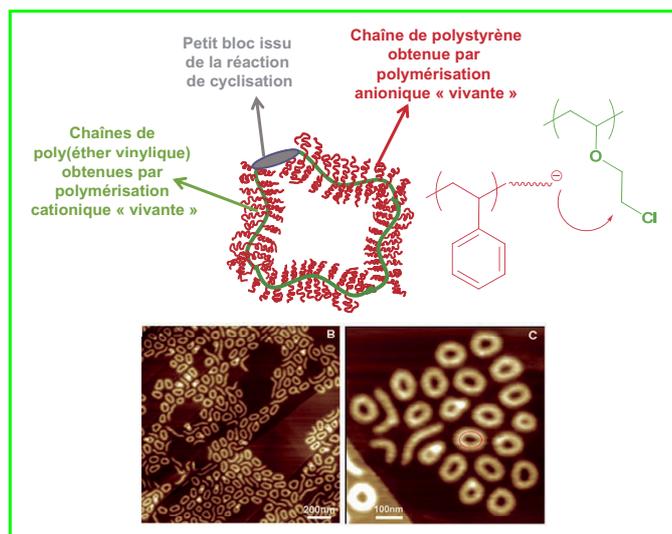


Figure 9 - Visualisation par microscopie par force atomique (AFM) de macrocycles unimoléculaires (selon [20]).

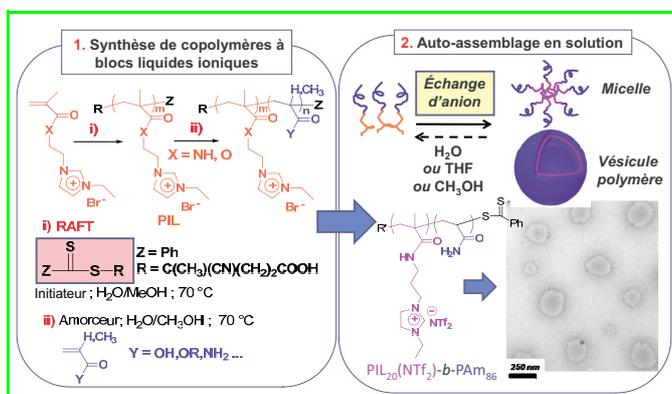


Figure 10 - Auto-assemblage en phase aqueuse de copolymères à blocs liquides ioniques.

### Copolymères à blocs semi-conducteurs

Les polymères semi-conducteurs représentent une famille de matériaux qui suscite un intérêt croissant en regard des applications émergentes en optoélectronique, comme par exemple le développement de cellules solaires organiques pour le photovoltaïque. Pour faire évoluer de telles technologies et envisager une utilisation à grande échelle, de nombreux verrous restent encore à lever, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué. À l'échelle moléculaire, le contrôle de la taille et de la distribution des chaînes, la pureté et la régio-régularité de ces dernières sont des paramètres clés dans le transport des charges des polymères semi-conducteurs. Ces dernières années ont vu des progrès significatifs dans ce domaine grâce à une catalyse métallique permettant un contrôle de la croissance des chaînes, tel qu'illustré figure 11 dans le cas du poly(hexylthiophène) [24].

Le contrôle de ces polymérisations permet aujourd'hui la synthèse de nombreux copolymères à blocs contenant au moins un segment conjugué et une ou plusieurs séquences de chaînes polymères « flexibles » (figure 12) [25]. De tels copolymères « rigides-flexibles » sont étudiés pour leur capacité à s'auto-assembler en masse, générant des morphologies originales, dont le type et la taille sont

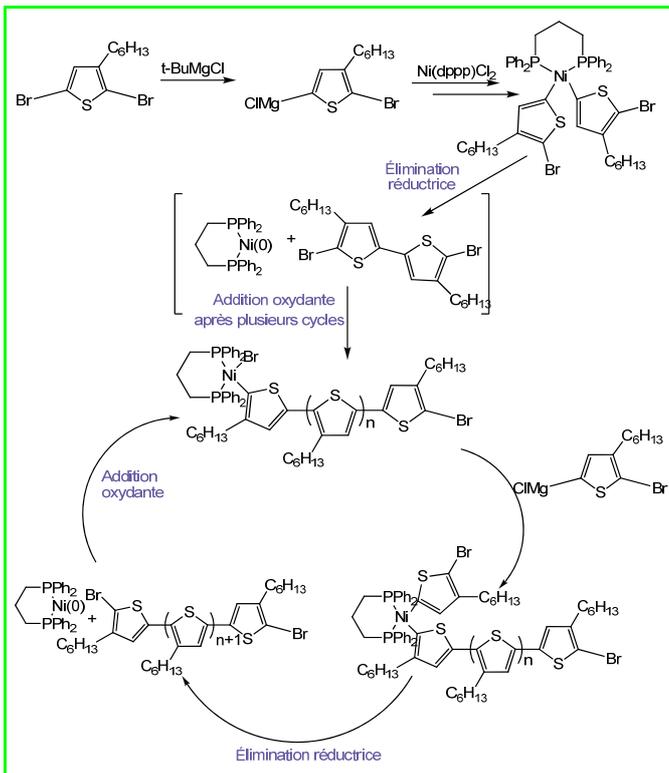


Figure 11 - Synthèse contrôlée de poly(hexylthiophène) (selon [24]).

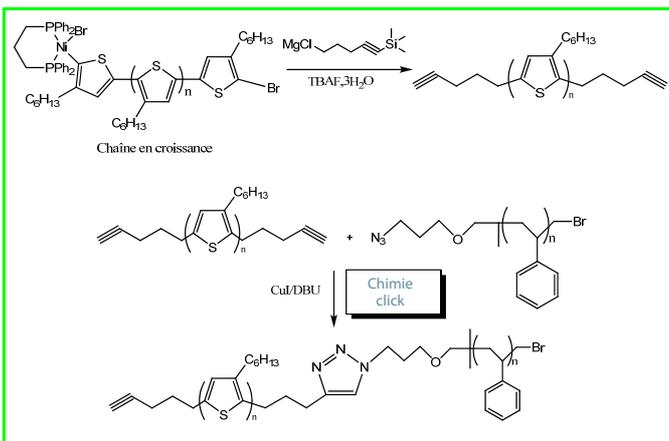


Figure 12 - Synthèse de copolymères à blocs P3HT-PS par « chimie click » (selon [25]).

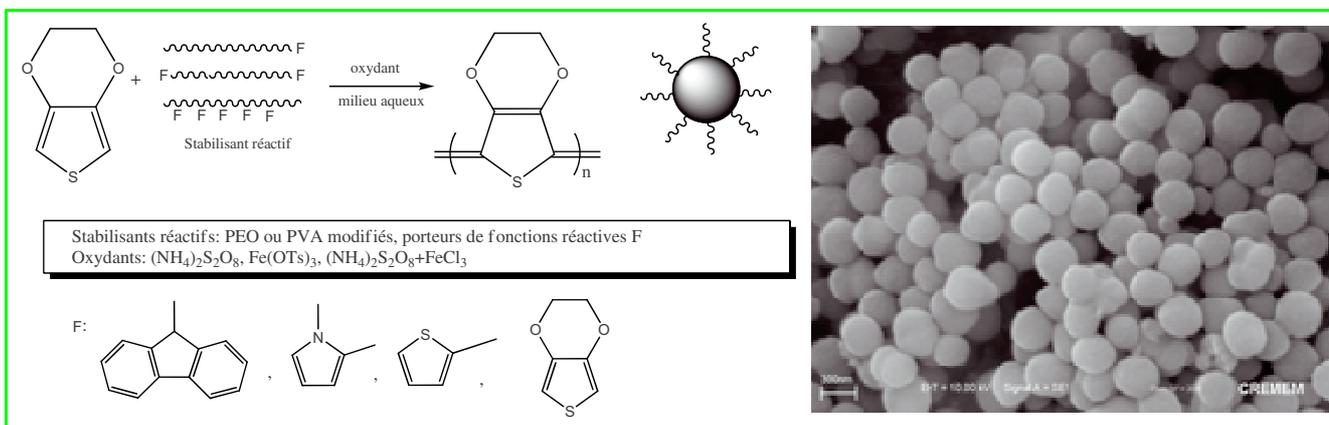


Figure 13 - Synthèse de particules calibrées de poly(éthylènedioxythiophène) (PEDOT) et image par microscopie électronique à transmission de ces particules (selon [26]).

favorables au processus photovoltaïque. Ces copolymères peuvent être également utilisés comme compatibilisants dans des mélanges donneur (polymère conducteur)/accepteur (dérivés du fullerène) des couches actives des cellules photovoltaïques.

Un autre enjeu majeur est de trouver des solutions permettant une mise en œuvre et en forme aisée des polymères semi-conducteurs. La synthèse de latex de polymères semi-conducteurs sous la forme de particules calibrées de taille nanométrique peut aujourd'hui être réalisée avec un excellent contrôle (figure 13), permettant d'envisager leur utilisation comme matériaux d'électrode par exemple [26].

## Conclusion

La synthèse d'objets macromoléculaires visant un contrôle précis de la structure, de la topologie et de la fonctionnalité est un domaine toujours prolifique qui se nourrit des avancées dans la maîtrise des mécanismes et des procédés de polymérisation. On peut ainsi concevoir des polymères qui, après formulation ou auto-assemblage, donnent accès à des matériaux fonctionnels aux propriétés diverses. Les méthodes de polymérisation « vivantes/contrôlées » (ioniques, radicalaires et catalytiques) sont les principales voies d'accès à ces matériaux polymères fonctionnels « sur mesure ».

Toutefois, la recherche et les industries chimiques productrices ou utilisatrices de polymères sont désormais tenues de prendre en compte l'impact, à long terme, de leurs activités sur l'environnement. Le seul critère économique de rentabilité ne suffit plus à justifier la production d'un matériau. Le chimiste doit donc aussi s'interroger sur l'impact sociétal et environnemental des futurs investissements industriels. Le cycle de vie d'un matériau polymère, depuis sa naissance (conception/élaboration), en passant par sa formulation, son utilisation jusqu'à son élimination et/ou son recyclage doit aujourd'hui satisfaire les principes de la « chimie verte » et du « développement durable ».

Dans ce contexte, la chimie macromoléculaire aura sûrement beaucoup à bénéficier des nouvelles catalyses (organique, enzymatique et même métallique via l'utilisation de supports pour un recyclage aisé du catalyseur) dans les années à venir. Ces influences doivent inciter les polyméristes à repenser les grandes méthodes de polymérisation, incluant les polymérisations en chaîne, les polymérisations par étapes et la modification chimique des polymères.

Le renouveau de la chimie macromoléculaire passe aussi par des procédés de synthèse diminuant significativement la consommation d'énergie et la quantité de déchets, et présentant un haut degré de fiabilité et de sécurité. Dans ce contexte, les techniques de criblage et de synthèse à haut débit offrent de nouvelles possibilités.

Notre discipline doit donc encore évoluer en tenant compte de la législation (REACH). L'utilisation de ressources renouvelables – qui ne concurrencent pas la chaîne alimentaire – est certainement une autre approche à considérer pour le développement de matériaux éco-compatibles, qu'ils soient pour des applications de commodité ou à plus haute valeur ajoutée.

## Références

- [1] Fontanille M., Gnanou Y., *Chimie et Physico-Chimie des Polymères*, Collection Sciences Sup, Dunod, **2010**.
- [2] *Macromolecular Engineering*, Y. Gnanou, K. Matyjaszewski, L. Leibler (eds), Wiley, **2007**.
- [3] *Controlled and Living Polymerizations; From Mechanisms to Applications*, K. Matyjaszewski, A.H.E. Muller (eds), Wiley, **2009**.
- [4] Benoit D., Grimaldi S., Robin S., Finet J.-P., Tordo P., Gnanou Y., *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, *122*, p. 5929.
- [5] Matyjaszewski K., Xia J., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, p. 2921.
- [6] Chiefari J., Chong Y.K., Ercole F., Krstina J., Jeffery J., Le T.P.T., Mayadunne R.T.A., Meijs G.F., Moad C.L., Moad G., Rizzardo E., Thang S.H., *Macromolecules*, **1998**, *31*, p. 5559.
- [7] a) Charmot D., Corpart P., Adam H., Zard S.Z., Biadatti T., Bouhadir G., *Macromol. Symp.*, **2000**, *150*, p. 23 ; b) Destarac M., *Polym. Rev.*, **2011**, *51*, p. 163.
- [8] David G., Boyer C., Tonnar J., Ameduri B., Lacroix-Desmazes P., Boutevin B., *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, p. 3936.
- [9] a) Dire C., Magnat L.S., Couvreur L., Charleux B., *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 5518 ; b) Rieger J., Osterwinter G., Bui C., Stoffelbach F., Charleux B., *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 5518.
- [10] a) Lacroix-Desmazes P., Tonnar J., Boutevin B., *Macromol. Symp.*, **2007**, *248*, p. 150 ; b) Tonnar J., Lacroix-Desmazes P., *Angew. Chem. Int. Eng. Ed.*, **2008**, *47*, p. 1294.
- [11] Szwarc M., *Nature*, **1956**, *178*, p. 1168.
- [12] Carlotti S., Desbois P., Warzelhan V., Deffieux A., *Polymer*, **2009**, *50*, p. 3057.
- [13] a) Labbé A., Carlotti S., Billouard C., Desbois P., Deffieux A., *Macromolecules*, **2007**, *40*, p. 7842 ; b) Gervais M., Labbé A., Carlotti S., Deffieux A., *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 2395.
- [14] Donski G.J., Rose J.M., Coates G.W., Bolig A.D., Brookhart M., *Prog. Pol. Sci.*, **2007**, *32*, p. 30.
- [15] a) Godoy Lopez R., D'Agosto F., Boisson C., *Prog. Pol. Sci.*, **2007**, *32*, p. 30 ; b) Briquel R., Mazzolini J., Le Bris T., Boyron O., Boisson F., Delolme F., D'Agosto F., Boisson C., Spitz R., *Angew. Chem. Int. Eng. Ed.*, **2008**, *47*, p. 9311.
- [16] Enders D., Niemeier O., Henseler A., *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, p. 5606.
- [17] a) Kiesewetter M.K., Shin E.J., Hedrick J.L., Waymouth R.M., *Macromolecules*, **2010**, *43*, p. 2093 ; b) Raynaud J., Gnanou Y., Taton D., *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 5996 ; c) Raynaud J., Absalon C., Gnanou Y., Taton D., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, p. 3201 ; d) Raynaud J., Absalon C., Gnanou Y., Taton D., *Macromolecules*, **2010**, *43*, p. 2814.
- [18] Kolb H.C., Finn M.G., Sharpless K.B., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, p. 2004.
- [19] a) Hoyle C.E., Lowe A.B., Bowman C.N., *Chem. Soc. Rev.*, **2010**, *39*, p. 1355 ; b) Lutz J.F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, *46*, p. 1018 ; c) Bernard J., Drockenmüller E., Fleury E., Pascault J.-P., Fontaine L., Daniel J.-C., *L'Act. Chim.*, **2010**, *344*, p. 51.
- [20] Pour une mise au point récente sur les dendrimères : Majoral J.P., Caminade A.-M., *L'Act. Chim.*, **2011**, *348-349*, p. 90.
- [21] a) Taton D., Feng X., Gnanou Y., *New J. Chem.*, **2007**, *31*, p. 1097 ; b) Feng X., Taton D., Chaikof E.L., Gnanou Y., *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 7292 et réf. citées.
- [22] Schappacher M., Deffieux A., *Science*, **2008**, *319*, p. 1512.
- [23] Vijayakrishna K., Mecerreyes D., Gnanou Y., Taton D., *Macromolecules*, **2009**, *42*, p. 5167.
- [24] a) Yokoyama A., Miyakoshi R., Yokozawa T., *Macromolecules*, **2004**, *37*, p. 1169 ; b) Sheina E.E., Liu J., Iovu M.C., Darin W., Laird D.W., McCullough R.D., *Macromolecules*, **2004**, *37*, p. 3526.
- [25] Urien M., Eroth H., Cloutet E., Hiorns R.C., Vignau L., Cramail H., *Macromolecules*, **2008**, *41*, p. 7033.
- [26] Mumtaz M., Lecommandoux S., Cloutet E., Cramail H., *Langmuir*, **2008**, *24*, p. 11911.



D. Taton



S. Carlotti



H. Cramail

**Daniel Taton** est professeur et **Stéphane Carlotti** est maître de conférences au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO)\*, que dirige le professeur **Henri Cramail** (*auteur correspondant*).

\* Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques, Université de Bordeaux, UMR CNRS 5629, IPB-ENSCP Bordeaux, 16 avenue Pey-Berland, F-33607 Pessac Cedex.  
Courriel : [cramail@ipb.fr](mailto:cramail@ipb.fr)

**IPSEN**  
Innovation for patient care®

**OUVRIR DE NOUVELLES VOIES,  
TROUVER DES SOLUTIONS THÉRAPEUTIQUES INNOVANTES**

IPSEN, GROUPE MONDIAL BIOTECHNOLOGIQUE DE SPÉCIALITÉ, A OPTÉ POUR UN MODÈLE DE DÉVELOPPEMENT ORIGINAL AU SERVICE DE L'INNOVATION :

- Un engagement dans une politique d'investissements dynamique dans la Recherche et le Développement, notamment en biotechnologie (peptides, protéines, stéroïdes et formulations à libération prolongée)
- Une spécialisation dans quatre domaines thérapeutiques à forte valeur ajoutée (oncologie, endocrinologie, neurologie, hématologie) et une présence historique en médecine générale pharmaceutiques internationaux.
- Une politique active de partenariats avec des centres de recherche publique d'excellence et des groupes pharmaceutiques internationaux.

IPSEN ambitionne ainsi de devenir un acteur mondial dans ses domaines thérapeutiques ciblés. Il inscrit son développement dans la durée, avec l'objectif de transformer sa connaissance des sciences de la vie en médicaments innovants, au service des médecins et des patients.