

Synthèse de polyesters sur oligomères polyédriques de silsesquioxane par polymérisation d'ouverture de cycle

Mots-clés : oligomères polyédriques de silsesquioxane (POSS), poly(ϵ -caprolactone), polymérisation d'ouverture de cycle, nanohybrides.

La demande de l'amélioration des performances des matériaux polymères ne cessant d'augmenter, l'introduction de nanocharges au sein de matrices polymères s'est avérée très efficace. En effet, l'introduction de quelques pourcents de nanocharges permet une amélioration significative des propriétés, tant mécaniques que thermiques du matériau ainsi préparé. Cependant, ceci nécessite une bonne dispersion de la charge au sein de la matrice ainsi qu'une bonne compatibilité charge-matrice au sein du matériau. Or, la simple incorporation de nanocharges dans des matrices polymères mène à la formation d'un matériau inhomogène du au manque d'interactions entre la charge et les chaînes polymères au sein du matériau. Parmi les différentes techniques pouvant être utilisées pour améliorer ces interactions, le greffage de chaînes polymères en surface des nanocharges s'est avéré très efficace. En effet, cela permet non seulement l'amélioration de la dispersion par diminution de l'énergie interfaciale polymère-charge mais également l'augmentation de l'adhésion interfaciale par la formation d'un lien covalent entre le polymère et la matrice. L'objectif principal de ce mémoire consiste à greffer de manière covalente des chaînons polyesters par polymérisation d'ouverture de cycle de l' ϵ -caprolactone (CL) au départ de nanocharges d'oligomères polyédriques de silsesquioxane porteuses de groupements amine primaire (POSS-NH₂) capables d'amorcer la polymérisation. Tout d'abord, l'influence des paramètres expérimentaux tels que la température ou les concentrations en monomère et en catalyseur a été étudiée. La formation d'un lien amide covalent entre le POSS-NH₂ et la PCL a été mise en évidence par RMN-¹H et FT-IR. D'autre part, des nanohybrides de polydispersité relativement faible ont été obtenus ($M_w/M_n \sim 1.2-1.4$). Néanmoins, il s'est avéré que la longueur des chaînes polyesters (telle que déterminée par RMN-¹H) synthétisées était systématiquement supérieure aux valeurs théoriques telles que prédéterminées par le rapport des concentrations molaires initiales en monomère et en amorceur. Cette observation peut s'expliquer par une efficacité d'amorçage relativement faible. En effet, des analyses RMN-²⁹Si et ESI-MS (spectrométrie de masse par ionisation electrospray), ont mis en évidence la présence de 17% d'espèces inactives en polymérisation. L'utilisation de nanocharges 100% fonctionnalisées par des fonctions amine primaire a mené à la production de nanohybrides POSS-PCL de structure et de composition parfaitement contrôlées. Ensuite, la synthèse d'un copolymère à blocs poly(ϵ -caprolactone-L,L-lactide) amorcée au départ de POSS-NH₂ a été envisagée. Une fois de plus, la structure et la composition du copolymère se sont avérées parfaitement contrôlées. Finalement, des nanohybrides POSS-PCL ont été caractérisés d'un point de vue morphologique par AFM. Ces analyses ont révélé une bonne dispersion des POSS au sein de la matrice polymère. Le greffage de chaînes PCL au départ de POSS est donc une technique intéressante pour favoriser la désagrégation des nanocharges et pourrait, le cas échéant s'avérer très efficace pour la préparation de nanocomposites.

