

**CONCEPTION DE NOUVEAUX TENSIOACTIFS POLYMÉRIQUES, STIMULI-SENSIBLES,  
DÉPOLYMÉRISABLES ET ÉVAPORABLES POUR LA FORMULATION D'ENCRE CONDUCTRICE**

par

**Barbara Martin**

Thèse présentée au Département de chimie en vue  
de l'obtention du grade de docteur ès sciences (Ph.D.)

FACULTÉ DES SCIENCES  
UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE

Sherbrooke, Québec, Canada, mai 2022

Le 10 mai 2022

*le jury a accepté la thèse de madame Barbara Martin  
dans sa version finale.*

Membres du jury

Professeur Jérôme P. Claverie

Directeur de recherche

Département de chimie

Professeure Elizabeth Gillies

Évaluatrice externe

Department of Chemistry and Chemical and Biochemical Engineering, Western University

Professeur Armand Soldera

Évaluateur interne

Département de chimie

Professeur Yves Dory

Évaluateur interne

Département de chimie

Professeure Allison Wustrow

Présidente-rapportrice

Département de chimie

## SOMMAIRE

Les travaux présentés dans cette thèse correspondent à l'étude de « polymères intelligents ». Ces polymères sont des polymères stimuli-sensibles et auto-immolatifs. Ce sont des polymères qui vont pouvoir moduler leurs propriétés en fonction de l'environnement dans lequel ils se trouvent. Autrement dit, un stimulus va pouvoir induire des changements, parfois minimes, dans la structure qui vont induire des changements considérables de propriétés. Ces polymères sont stables indéfiniment, mais vont réagir à un stimulus qui peut être un changement de pH, un composé chimique, un changement de température, un rayonnement ultraviolet (UV) ou infrarouge (IR), l'application d'un champ magnétique et bien d'autres. Ces polymères sont utilisés pour la fabrication de muscles artificiels, la production d'hydrogels, les emballages dégradables ou le relargage de médicaments. Les polymères auto-immolatifs sont des exemples de polymères stimuli-sensibles : ils se dépolymérisent lors du déclenchement du stimulus. Le changement induit par le stimulus va être définitif et prévisible, ce qui permet de prévoir facilement le comportement du polymère. L'objectif de cette thèse est de développer de nouveaux polymères stimuli-sensibles auto-immolatifs et dont les monomères vont pouvoir s'évaporer. Nous voulons tout d'abord mieux comprendre les mécanismes de polymérisation et dépolymérisation de ces polymères. Pour ensuite pouvoir les modifier, pour obtenir des tensioactifs polymériques, dépolymérisables et évaporables, utilisables pour différents types d'applications, notamment pour la formulation d'encre conductrice imprimable sur support flexible comme le polyéthylène téréphtalate (PET). Nous avons appelé cette famille de matériaux des polymères éphémères.

L'introduction permettra de décrire la différence entre les polymères dégradables, les polymères stimuli-sensibles et les polymères auto-immolatifs. De plus, le concept de tensioactif polymérique stimuli-sensible sera introduit ainsi que leur importance pour certaines applications. Les encres conductrices sont actuellement la technologie la plus prometteuse pour permettre la fabrication facile d'objets électroniques flexibles à moindre coût. Mais ces encres souffrent actuellement de problèmes de performance. En effet, pour permettre une bonne dispersion des nanoparticules conductrices (métalliques, nanotubes de carbones ou graphènes), ce qui est nécessaire pour avoir

une bonne impression, il faut soit modifier la nanoparticule soit utiliser un tensioactif. Dans les deux cas, la conductivité de l'encre obtenue sera moins élevée que la conductivité que l'on s'attendait à obtenir avec de telles nanoparticules. Pour régler ce problème, une solution serait d'avoir un tensioactif permettant la bonne dispersion des nanoparticules dans le solvant, puis d'appliquer la dispersion sur un support et ensuite d'évaporer le tensioactif pour ne garder que les nanoparticules sur le support et ainsi avoir de meilleure conductivité. Dans ce travail, nous démontrerons que l'utilisation de tensioactifs éphémères permet d'élucider de façon élégante la diminution de conductivité due à la présence de tensioactifs dans un film conducteur.

Les polymères éphémères peuvent également être utilisés pour toutes sorte d'applications nécessitant des tensioactifs. Par exemple, la synthèse de polymères en émulsion, pour la fabrication de peinture, va nécessiter l'utilisation de tensioactif. Cependant, ces tensioactifs vont créer des problèmes d'adhésion du film de peinture au support, d'infiltration d'eau dans le film ou encore de cloquage du film si le tensioactif n'est pas retiré. Aussi, nous présenterons des résultats préliminaires sur l'utilisation de tensioactifs éphémères pour la polymérisation en émulsion.

Les premier et deuxième chapitres correspondent à la théorie liée à l'étude des polyaldéhydes aliphatiques ainsi qu'à l'article associé publié en 2021 dans *Macromolecules*. Les polyaldéhydes aliphatiques sont des polymères auto-immolatifs peu étudiés, mais possédant des propriétés très intéressantes. Ce deuxième chapitre permet de mieux comprendre le mécanisme de polymérisation anionique de ces polymères ainsi que d'établir un lien entre la méthode de polymérisation et la microstructure de ces polymères.

Les troisième et quatrième chapitres correspondent à la théorie liée à l'étude d'une polyamine en échelle synthétisée à partir de glyoxal et de 1,3-diaminopentane ainsi qu'à l'article associé soumis en mars 2022 dans *Chemistry of Materials*. La polyamine développée est un polymère en échelle sensible au pH qui peut dépolymériser et évaporer presque en totalité. De plus le polymère peut être modifié pour être rendu amphiphile. Cet article décrit la synthèse et la caractérisation de ce nouveau polymère, mais aussi ses applications en tant que tensioactif éphémère pour la formulation d'encres conductrices à base de nanotubes de carbone et la synthèse de polymères en émulsion.

Les cinquième et sixième chapitres correspondent à la théorie liée à l'étude d'une polyimine synthétisée à partir de téréphthaldéhyde et de 1,3-diaminopentane ainsi qu'à l'article associé soumis en mars 2022 dans *ACS Applied Polymer Materials*. Cette polyimine est également un tensioactif dépolymérisable et évaporable, mais il est plus stable que le polymère précédent ce qui va permettre d'améliorer les propriétés du tensioactif pour la formulation d'encre conductrice à base de nanotube de carbone, mais aussi de nanoparticules d'argent. De plus, cette encre sera applicable sur un support flexible de PET pour des applications en électronique flexible. L'application en impression laser d'encres conductrices sera ainsi démontrée.

**Mots-clefs :** polymère stimuli-sensible, polymère auto-immolatif, tensioactif, polyaldehyde, polyamine, polyimine, encre conductrice.

## REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier chaleureusement toutes les personnes qui, de près ou de loin, m'ont aidé et soutenu au cours de cette thèse et durant les six années que je viens de passer au Québec.

Tout d'abord, merci à Jérôme Claverie qui m'a donné l'opportunité de réaliser une maîtrise puis un doctorat dans son laboratoire. Je le remercie pour la qualité de son encadrement, ses conseils et son soutien tout au long de cette thèse.

Je remercie les membres du jury, Elizabeth Gillies, Armand Soldera, Yves Dory et Allison Wustrow pour avoir lu et évalué cette thèse.

Je remercie l'ensemble du personnel du département de chimie qui prend toujours le temps de répondre à nos questions, de nous aider et de nous former, ce qui contribue grandement à la réussite des étudiants du département.

Je remercie notamment Mattieu Fillion et Kirill Levin pour leur aide en RMN, René Gagnon pour m'avoir formée en GPC, Souryvanh Nirasay pour ses précieux conseils en AFM et Benoit Couture pour le temps qu'il a consacré à réaliser les expériences avec le laser.

Un grand merci à l'ensemble des étudiants du groupe de Jérôme, ainsi que tous les étudiants du département, ça a toujours été un plaisir de travailler avec vous.

Je remercie particulièrement : Bin, Charlotte, Diane, Étienne, Fx, Jasmin, Jason, JP, Kevin, Lisa, Loïc, Louis, Marie, Regis, Solange, Solenne, Tommy, Vincent et Weiguang, pour m'avoir aidé à avancer et soutenu tout le long de cette thèse, mais surtout pour tous les super moments partagés en dehors du laboratoire.

Bien sûr, je remercie aussi mes colocataires et autres amis au Québec qui m'ont permis de passer de nombreuses soirées et vacances inoubliables depuis que je suis ici et qui ont grandement contribué à la réussite de cette thèse : Giverny, Goulven, Louisa, Nicolas, Quentin, Taki, Vanessa

et Victoria. Et pour finir, je remercie mes parents, Adrien et Camille pour leur soutien depuis le début.

Je remercie les organisations suivantes pour leurs soutiens financiers : CRSNG (Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada) et le CRC (Chaires de recherche du Canada).

# TABLE DES MATIÈRES

SOMMAIRE	III
REMERCIEMENTS	VI
TABLE DES MATIÈRES	VIII
LISTE DES ABRÉVIATIONS	XI
LISTE DES TABLEAUX	XIII
LISTE DES FIGURES	XIV
LISTE DES ÉQUATIONS	XIX
INTRODUCTION	1
I.1. Polymères dégradables, stimuli-sensibles et auto-immolatifs	1
I.1.1. Polymères dégradables	1
I.1.2. Polymères stimuli-sensibles (SRPs)	2
I.1.3. Polymères auto-immolatifs (SIPs)	7
I.1.4. Tensioactifs SRPs	12
I.1.5. Encres conductrices	15
I.1.6. Tensioactif dans les films de polymère	19
I.2. Projet de recherche	23
CHAPITRE 1. THÉORIE LIÉE À LA POLYMÉRISATION DES POLYALDÉHYDES ALIPHATIQUES	25
1.1. Polyaldéhydes aliphatiques	25
1.2. Température plafond	27
1.3. Tacticité des polyaldéhydes	30
1.4. Polymérisation des aldéhydes aliphatiques	35
1.5. Stabilisation avec des groupes aux extrémités de la chaîne	38
CHAPITRE 2. APERÇUS MÉCANISTIQUES SUR LA POLYMÉRISATION ANIONIQUE DES ALDÉHYDES ALIPHATIQUES	39
2.1 Informations préliminaires	39
2.2 Mechanistic insights on the anionic polymerization of aliphatic aldehydes	40
2.2.1. Abstract	40



2.2.2. Introduction	41
2.2.3. Experimental section	43
2.2.4. Results and discussion	46
2.2.5. Conclusions	59
2.2.6. Associated content	59
2.2.7. Author information	59
2.2.8. Acknowledgments	60
CHAPITRE 3. THÉORIE LIÉE À LA SYNTHÈSE DE TENSIOACTIF ÉPHÉMÈRE POLYAMINE	61
3.1. Liens covalents et réversibles	61
3.2. Polycondensation réversible	63
3.3. Polycondensation du glyoxal et du 1,3-diaminopentane	64
CHAPITRE 4. POLYMÈRES AMPHIPHILES ÉPHÉMÈRES QUI S'ÉVAPORENT LORSQU'ILS SONT DÉCLENCHÉS - IMPLICATIONS POUR LA FABRICATION D'ENCRES ÉLECTRONIQUES	70
4.1. Informations préliminaires	70
4.2 Ephemeral amphiphilic polymers that evaporate when triggered – implications for the fabrication of electronic inks	71
4.2.1. Abstract	71
4.2.2. Introduction	72
4.2.3 Experimental section	74
4.2.4. Results and discussion	77
4.2.5. Conclusion	85
4.2.6. Associated content	85
4.2.7. Author information	85
4.2.8. Acknowledgments	86
CHAPITRE 5. THÉORIE LIÉE À LA POLYMÉRISATION RÉVERSIBLE DE POLYIMINES	87
CHAPITRE 6. ENCRES RÉACTIVES AUX STIMULI À BASE DE POLYIMINES DÉPOLYMÉRISABLES POUR L'ÉCRITURE DIRECTE AU LASER DE NANOTUBES DE CARBONE À PAROIS MULTIPLES	93

6.1. Informations préliminaires	93
6.2. Stimuli-responsive inks based on depolymerizable polyimine for the direct laser-writing of the multi-walled carbon nanotubes	94
6.2.1. Abstract	94
6.2.2. Introduction	95
6.2.3. Experimental section	97
6.2.4. Results and discussion	100
6.2.5. Conclusion	107
6.2.6. Associated content	108
6.2.7. Author information	108
6.2.8. Acknowledgments	108
CONCLUSION GÉNÉRALE	109
RÉFÉRENCES	113
ANNEXE 1 : PARTIE EXPÉRIMENTALE DU DEUXIÈME CHAPITRE	132
ANNEXE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE DU QUATRIÈME CHAPITRE	153
ANNEXE 3 : PARTIE EXPÉRIMENTALE DU SIXIÈME CHAPITRE	165

## LISTE DES ABRÉVIATIONS

AA : anhydride acétique

Ag : argent

BnOH : alcool benzylique

CAC : concentration critique d'agrégation

CMC : concentration micellaire critique

CNT : nanotube de carbone

C<sub>p</sub> : capacité thermique

CREST : outil d'échantillonnage d'ensemble rotamerères-conformerères

DFT : théorie de la fonctionnelle de la densité

DMO : dimethyloctanole

DOSY : spectroscopie à diffusion ordonnée

F<sub>5</sub>-BnOH : alcool pentafluorobenzylique

FTIR : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

GPC : chromatographie d'exclusion stérique

HMDS : hexaméthylidisilazane

KDMO : 3,7-dimethyl-3-octylate de potassium

LPA : polyamine en échelle

MPEG : méthoxy polyéthylène glycol

MWCNT : nanotube de carbone multi-parois

*n*BA : *n*-butanal

NP : nanoparticule

*n*VA : *n*-pentanal

P<sub>2-*t*</sub>-Bu : 1-tert-Butyl-2,2,4,4,4-pentakis(diméthylamino)-2λ5,4λ5-catenadi(phosphazene)

P<sub>4-*t*</sub>-Bu : 1-tert-Butyl-4,4,4-tris(diméthylamino)-2,2-bis[tris(diméthylamino)-phosphoranylidenamino]-2λ5,4λ5-catenadi(phosphazene)

PEG : polyéthylène glycole

PET : poly(téréphtalate d'éthylène)

PI : polyimine

RMN : résonance magnétique nucléaire

SIP : polymère auto-immolatif

SRP : polymère stimuli-sensible

SS-NMR : résonance magnétique nucléaire en phase solide

$T_c$  : température plafond

TFAA : anhydride trifluoroacétique

TGA : analyse thermogravimétrique

THF : tétrahydrofurane

XRD : diffraction des rayons X

$\Delta G$  : enthalpie libre

$\Delta H$  : enthalpie

$\Delta S$  : entropie

## LISTE DES TABLEAUX

<b>Tableau 1.</b> Température plafond de polymérisation de différents aldéhydes aliphatiques. -----	28
<b>Table 2.</b> Calculated $T_c$ for various aliphatic aldehydes and reported $T_c$ for a monomer concentration of $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . -----	47
<b>Table 3.</b> Crystallinity content of P(nVA), as measured by XRD. -----	58

## LISTE DES FIGURES

<b>Figure 1.</b> (A) Représentation des polymères dégradables. (B) Représentation des polymères stimuli-sensibles. -----	3
<b>Figure 2.</b> Réticulation, clivage et re-réticulation des micelles de copolymère tribloc mPEO <sub>113</sub> -PAPMA <sub>12</sub> -PNIPAM <sub>136</sub> en solution aqueuse déclenché par la modification du pH de la solution. Reproduction de la référence 16.-----	3
<b>Figure 3.</b> Illustration schématique de la formation de micelles réticulées à coque réversible (SCL) à partir du copolymère tribloc mPEO <sub>113</sub> -PAPMA <sub>12</sub> -PNIPAM <sub>136</sub> . Reproduction de la référence 16.-----	4
<b>Figure 4.</b> A) Schéma d'un hydrogel réticulé en permanence où se produit une dégradation irréversible. B) Schéma d'un hydrogel adaptable construit à partir de réticulations réversibles. Reproduction de la référence 17.-----	5
<b>Figure 5.</b> Synthèse et structure chimique de référence et dynamique pour la formation de résine époxy recyclable. Reproduction de la référence 18.-----	6
<b>Figure 6.</b> Polycondensation réversible entre un dialcool et une diacide.-----	7
<b>Figure 7.</b> Représentation des SIPs. -----	8
<b>Figure 8.</b> Illustration schématique de SIPsomes auto-assemblés à partir de poly(carbamate de benzyle)-b-poly(N,Ndiméthylacrylamide), PBC-b-PDMA. Reproduction de la référence 27.-----	9
<b>Figure 9.</b> Polymérisation et dépolymérisation de poly(benzyl ether).-----	10
<b>Figure 10.</b> Conception de capteur montrant (A) un dispositif à faible conductance où les CNTs sont enveloppés de polymères non conducteurs, qui, lors de l'ionisation, développe (B) des nano circuits interconnectés et une conductance plus élevée. Reproduction de la référence 29.-----	11
<b>Figure 11.</b> (A) Polyphthalaldehydes. (B) Polyglyoxylates.-----	12
<b>Figure 12.</b> Structures auto-assemblées à partir de copolymères amphiphiles en fonction du paramètre p. Reproduction de la référence 32.-----	13
<b>Figure 13.</b> (A) PS-b-P <sub>2</sub> VP, reproduction de la référence 34. (B) P(HQSEA-co-EA), reproduction de la référence 35.-----	14

<b>Figure 14.</b> (A) Dispersion et impression de nanotube de carbone sans tensioactif. (B) Dispersion et impression de nanotube de carbone avec tensioactif dépolymérisable et évaporable.-----	16
<b>Figure 15.</b> Purification de l'eau pour enlever les tensioactifs par coagulation/floculation. Reproduction de la référence 48.-----	18
<b>Figure 16.</b> Traitement par chauffage pour retirer le tensioactif. Reproduction de la référence 51.-----	18
<b>Figure 17.</b> Décomposition du SDBS restant dans les films SWNT avec des nanoparticules de ZnO comme catalyseurs. Reproduction de la référence 52.-----	19
<b>Figure 18.</b> Formation d'un film à partir d'une dispersion de NPs de polymères avec et sans tensioactif.-----	21
<b>Figure 19.</b> Dépolymérisation des polyaldéhydes par ajout d'acide.-----	25
<b>Figure 20.</b> (A) polyglyoxylates. (B) Polyphthalaldéhydes. (C) Polyaldéhydes aliphatiques.-----	26
<b>Figure 21.</b> Représentation des dyades et triades dans les polyaldéhydes.-----	30
<b>Figure 22.</b> (A) Structure RX du polyacétaldéhyde isotactique en (001). (B) Structure RX du polybutanal isotactique en (001). Reproduction de la référence 76.-----	31
<b>Figure 23.</b> Spectre infrarouge de polyacétaldéhyde amorphe (ligne pointillée) et cristallin (ligne pleine). Reproduction de la référence 79.-----	32
<b>Figure 24.</b> Position du substituant $\gamma$ en fonction de la tacticité des polyaldéhydes aliphatiques.-	33
<b>Figure 25.</b> Polymérisation radicalaire du trifluoroacétaldéhyde.-----	35
<b>Figure 26.</b> (A) Polymérisation anionique. (B) Polymérisation cationique linéaire. (C) Polymérisation cationique cyclique.-----	36
<b>Figure 27.</b> Bases phosphazenes.-----	37
<b>Figure 28.</b> Amorçage et terminaison des polyaldéhydes.-----	38
<b>Figure 29.</b> Graphical abstract.-----	40
<b>Figure 30.</b> Anionic polymerization of aliphatic aldehydes.-----	42
<b>Figure 31.</b> Polymerization of nBA initiated by BnOH and P2-t-Bu. Relationship between $M_n$ ,GPC and $M_n$ ,theory (blue dots) and theoretical value for a living polymerization (black line) for targeted high molecular weights (a) and low molecular weights (b).-----	50
<b>Figure 32.</b> (a) Initiation (b) propagation and (c) transfer to the monomer and/or macromonomer reinsertion.-----	52

<b>Figure 33.</b> (a) P(nBA) with aldehyde end-chain (molecule 1 in Figure 3). (b) DOSY of P(nBA) initiated by P2-t-Bu in CDCl <sub>3</sub> (spiked with KOH). -----	53
<b>Figure 34.</b> (a) Representation of the anomeric effect (b) Propagation step during the polymerization of nVA (c) 2/1, mm, right helix (d) 6/1, rr, right helix (e) representation of the propagation step with the Anh's model and the Burgi-Dunitz angle (f) Conformation of the terminal C8 carbon after propagation following Anh's model for mm and rr insertions, which respectively correspond to 2/1 RH and 6/1 RH helices -----	56
<b>Figure 35.</b> (a) <sup>13</sup> C SS NMR of P(nVA). (b) <sup>13</sup> C SS NMR of P(nBA). -----	57
<b>Figure 36.</b> (A) Lien carbone-carbone. (B) Liens carbone-hétéroatome. (C) Liens hétéroatome-hétéroatome. -----	62
<b>Figure 37.</b> (A) Hydratation du glyoxal. (B) Réarrangement du glyoxal. Reproduction de la référence 126. -----	64
<b>Figure 38.</b> Réaction entre le glyoxal et des amines. (A) Polyimidazolium, reproduction de la référence 127. (B) Polyazamacrocycle, reproduction de la référence 128. (C) Protection d'ADN, reproduction de la référence 129. -----	65
<b>Figure 39.</b> (A) synthèse avec deux unités cycliques. (B) Synthèse avec deux polymères linéaires. (C) Exemples de réactions, reproduction de la référence 63. -----	67
<b>Figure 40.</b> Polymérisation du glyoxal et du diaminopropane modifié. -----	68
<b>Figure 41.</b> (A) Polycondensation du glyoxal (1eq.) et 1,3-diaminopentane (1eq.). (B) Réaction entre glyoxal (1eq.) et 1,3-diaminopentane (2eq.). (C) Réaction secondaire de la polycondensation. -----	69
<b>Figure 42.</b> graphical abstract. -----	72
<b>Figure 43.</b> Depolymerizable ladder polyamine surfactant. -----	74
<b>Figure 44.</b> (A) LPA-hydroxybenzyl. (B) HSQC analysis. (C) 2D J-resolved analysis. -----	80
<b>Figure 45.</b> (A) <sup>1</sup> H NMR of LPA-NH <sub>2</sub> before and after acid treatment in deuterated water. (B) Gravimetric analysis of an aqueous solution of LPA-NH <sub>2</sub> (C = 240 g/L, pH = 5). (C) Gravimetric analysis of the LPA-decyl (C = 220 g/L, pH = 5). -----	81
<b>Figure 46.</b> (A) 1- Dispersion of polymer nanoparticles before acidification and 2- after acidification (15 min stirring with ascorbic acid, 0.1M), 3- film dried at room temperature and 4- film after dipping in ascorbic acid (0.1M). (B) FTIR of the films 3 (blue) and 4 (black). 83	



<b>Figure 47.</b> Resistance measurement of the MWCNTs film: 1) without treatment, 2) after addition of PAG and irradiation at 254nm for 2 minutes, 3) after dipping in HCl (0.06M), 4) overnight at 150°C, 5) without surfactant. -----	84
<b>Figure 48.</b> Formation d'un lien imine.-----	88
<b>Figure 49.</b> (A) Lien dynamique de l'hémicarcarand 1 : le traitement de 1 <sub>A4</sub> avec quatre équivalents de lieur B donne un mélange statistique d'hémicarcarands. (B) Mécanisme possible pour la libération à température ambiante du ferrocène encapsulé (Fc) via le clivage temporaire de la liaison, soit par une hydrolyse d'une liaison imine, soit par une réaction de transimination initiée par le clivage d'une liaison imine avec un excès H <sub>2</sub> N-A-NH <sub>2</sub> . Reproduction de la référence 155. -----	88
<b>Figure 50.</b> (A) Thermodurcissable polyimine autoréparable, reproduction de la référence 148. (B) Thermodurcissable polyimine recyclable, reproduction de la référence 157. -----	90
<b>Figure 51.</b> (A) PS-b-PEO avec lien imine réversible à pH=4, reproduction de la référence 36. (B) Tensioactif diimine réversible, reproduction de la référence 159.-----	91
<b>Figure 52.</b> Graphical abstract-----	94
<b>Figure 53.</b> (A) synthesis of PI-NH <sub>2</sub> , dispersion and printing of Ag NPs and depolymerization of the polymer. (B) synthesis of PI-OH, dispersion and printing of MWCNTs and depolymerization of the polymer. -----	97
<b>Figure 54.</b> (A) (A) Size of the Ag NPs dispersed in toluene as measured by DLS. (B) UV-VIS absorption spectrum of the Ag NP dispersions. (C) Surface resistance of the Ag NPs films: 1) without treatment, 2) after overnight at 50°C, 3) after overnight at 100°C, 4) after overnight at 150°C, 5) after overnight at 200°C, 6) with PAG, 2min irradiation at 254nm, 7) with PAG, 2min irradiation at 254nm and drying at 80°C. -----	103
<b>Figure 55.</b> Resistance measurement of the MWCNTs film: 1) without treatment, 2) after addition of PAG and irradiation at 254nm for 2 minutes, 3) after overnight at 190°C, 4) after dipping in HCl (0.06M), 5) without surfactant. -----	105
<b>Figure 56.</b> (A) Dip-coated film of MWCNT/PI applied on a PET substrate before laser-writing, after laser writing and following treatment with THF/H <sub>2</sub> O. (B) Resistance of the MWCNTs films before laser writing, after laser writing compared to a control film containing MWCNTs alone. (C) Raman spectrum of the PI film on PET. (D) Raman spectrum of the MWCNT film after laser-writing (* = PET). -----	107

<b>Figure 57.</b> Polyaldehydes aliphatiques étudiés dans le chapitre 2 -----	109
<b>Figure 58.</b> Polyamine étudiée dans le chapitre 4 -----	110
<b>Figure 59.</b> Polyimine étudiée dans le chapitre 6 -----	111

# LISTE DES ÉQUATIONS

Équation 1 ----- 12  
Équation 2 ----- 28  
Équation 3 ----- 28  
Équation 4 ----- 28  
Équation 5 ----- 28  
Equation 6 ----- 46

# INTRODUCTION

## I.1. Polymères dégradables, stimuli-sensibles et auto-immolatifs

### I.1.1. Polymères dégradables

La recherche sur les polymères a permis d'améliorer considérablement leurs propriétés, cependant l'impact de ces derniers sur l'environnement et les individus demeure un sujet majeur de recherche et d'innovation ces dernières années. Depuis le milieu du XX<sup>e</sup> siècle, la production de polymère croît fortement chaque année : 322 millions de tonnes de polymères ont été synthétisées en 2015 pour seulement 280 millions de tonnes en 2011. Cependant, depuis 1950 seulement 9% d'entre eux ont été recyclés et réutilisés.<sup>1</sup> La grande majorité des matériaux fabriqués vont donc se retrouver dans des sites d'enfouissement, ou pire, dans l'environnement. L'intérêt de l'utilisation de polymères dégradables a donc énormément augmenté à la suite du volume croissant de déchets produits, pour permettre d'apporter une solution viable à cette problématique environnementale tout en gardant les matériaux performants.

Grâce aux polymères dégradables, de nouvelles applications ont également émergé pour les polymères, notamment en médecine comme pour les sutures après une procédure chirurgicale<sup>2</sup> ou pour l'utilisation dans le corps humain pour la réparation des tissus<sup>3</sup> nécessitant l'utilisation de polymères dégradables et sans danger. Les polymères peuvent également être utilisés comme catalyseurs pour des réactions organiques<sup>4</sup> ou comme tensio-actifs polymériques pour la récupération de pétrole,<sup>5</sup> comme agents dispersants<sup>6</sup> ou encore comme agents émulsifiants.<sup>7</sup> Les polymères dégradables sont donc des matériaux prometteurs pour de nombreuses applications. C'est pourquoi de nombreuses recherches mettent aujourd'hui l'accent sur leur synthèse afin de diminuer l'impact de la pollution par des polymères, et d'améliorer les performances des matériaux synthétisés.

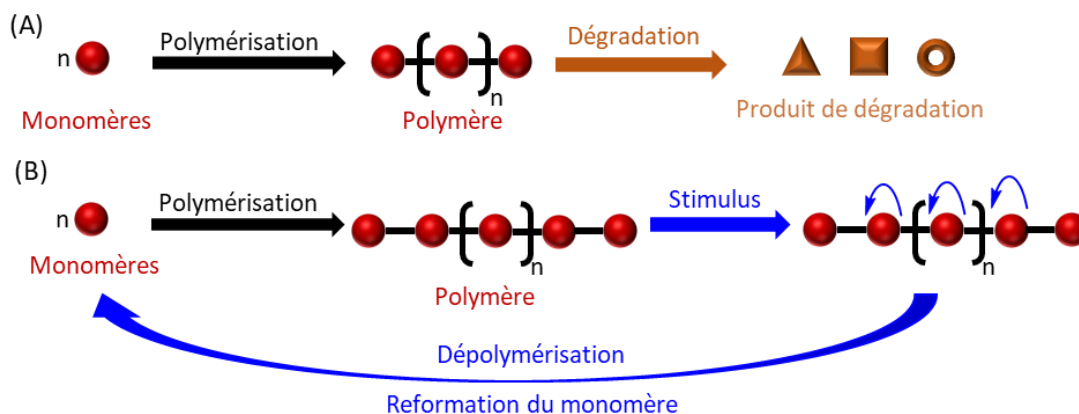
Cependant, les polymères dégradables utilisés actuellement ne conviennent pas pour tout type d'application. En effet, ils peuvent se dégrader de façon non contrôlée ou plus rapidement que

souhaité. C'est pourquoi les polymères stimuli-sensibles (SRPs, *stimuli-responsive polymer*) et auto-immolatifs (SIPs, *self-immolative polymer*) sont aujourd'hui des matériaux très étudiés<sup>8</sup> et offrent une alternative prometteuse pour la synthèse de futurs matériaux plus facilement recyclables tout en gardant, voire en améliorant, les propriétés des matériaux actuellement fabriqués.

### I.1.2. Polymères stimuli-sensibles (SRPs)

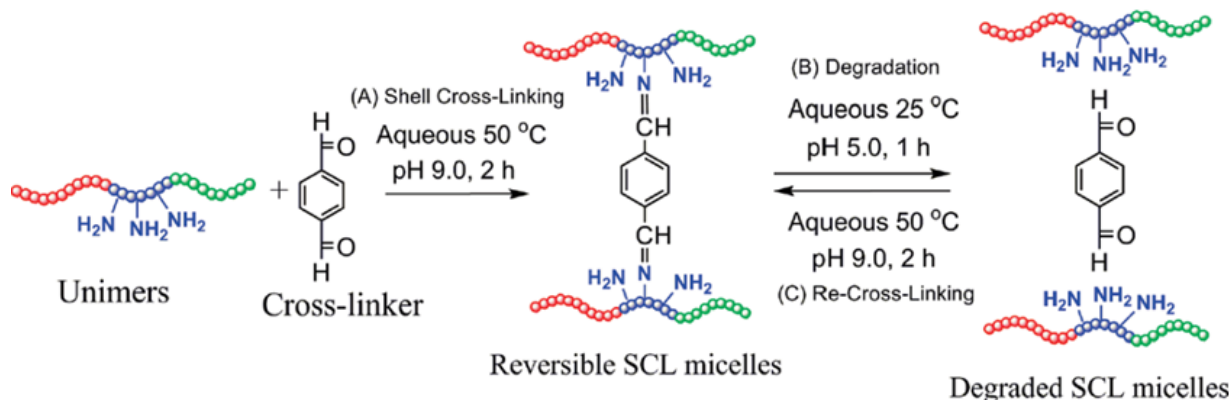
Les SRPs sont des matériaux qui vont se dépolymériser, ce qui est un phénomène très différent de la dégradation. Les SRPs vont se dépolymériser sous l'action d'un stimulus pour reformer le (ou les) monomère(s) utilisé(s) pendant la polymérisation et non se dégrader. Les polymères dégradables possèdent des liaisons clivables dans leur squelette qui vont se briser et dégrader le polymère en fragments qui ne seront pas réutilisables, contrairement aux SRPs où leurs monomères pourront être recyclés et réutilisés (Figure 1). Nous nous concentrerons sur les SRPs qui se dépolymérisent par la suite, mais il est important de noter que les propriétés physiques et chimiques du polymère vont aussi pouvoir être modifiées de façon contrôlée par divers paramètres sans forcément induire de dépolymérisation. En effet la conformation et la forme,<sup>9,10</sup> la couleur,<sup>11</sup> ainsi que le gonflement/dégonflement d'hydrogel<sup>12</sup> peuvent être modifiés par différents stimuli.

Les SRPs ont été développés pour de nombreuses applications comme des véhicules pour la libération contrôlée de médicaments.<sup>13</sup> Ces matériaux vont être stables en milieu physiologique, mais vont pouvoir libérer le médicament qu'ils contiennent directement dans une tumeur grâce au changement d'environnement (pH plus acide). Ils peuvent aussi être utilisés comme matériaux thermodurcissables recyclables:<sup>14</sup> ainsi le matériau garde ses bonnes propriétés jusqu'au moment où l'on décide d'appliquer un stimulus pour le recycler et reformer un matériau tout aussi performant. Ou encore, il est possible d'utiliser un tel matériau en lithographie par sonde à balayage thermique.<sup>15</sup> Ce type de lithographie permet d'appliquer, via une sonde à balayage, une chaleur localisée sur le matériau ce qui va permettre de le dépolymériser de façon localisée. Cette technique permet la formation de gabarit notamment utilisé en électronique. De nombreuses autres applications pourront être envisagées au fur et à mesure que la recherche sur les SRPs progresse.



**Figure 1.** (A) Représentation des polymères dégradables. (B) Représentation des polymères stimuli-sensibles.

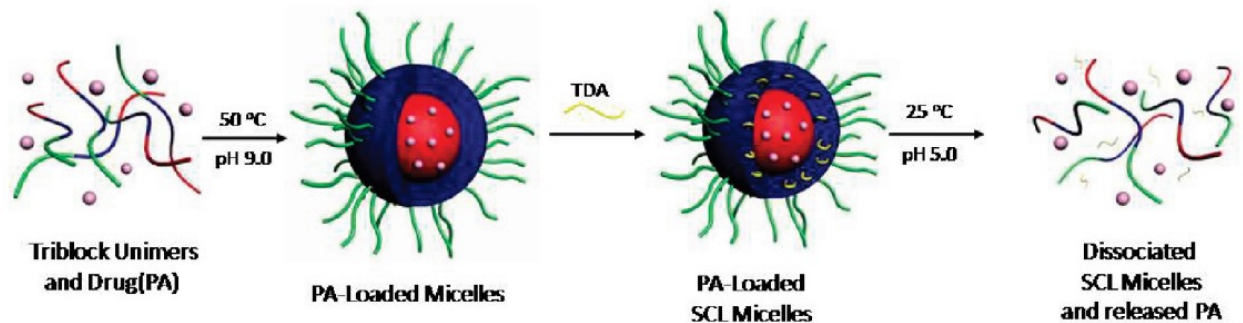
Il existe plusieurs stratégies pour la préparation des SRPs dépolymérisables dépendamment des applications visées. Premièrement, on peut partir de macromolécules ou polymères déjà formés, que l'on va post-polymériser (ou post-réticuler) avec des petites molécules. Par exemple, les bases de Schiff (lien imines) forment des liens covalents, réversibles en conditions acides, mais stables en milieu neutre ou basique. Ces liens peuvent donc être utilisés pour synthétiser un tribloc PEO<sub>113</sub>-PAPMA<sub>12</sub>-PNIPAM<sub>136</sub> qui va posséder un bloc hydrophile (PEO) et un bloc hydrophobe (PNIPAM), pour permettre l'auto-assemblage en micelle dans l'eau et un bloc contenant des groupes -NH<sub>2</sub> (PAPMA) pour réagir avec une molécule d'aldéhyde téréphthalique et permettre la réticulation réversible du polymère (Figure 2).<sup>16</sup>



**Figure 2.** Réticulation, clivage et re-réticulation des micelles de copolymère tribloc mPEO<sub>113</sub>-PAPMA<sub>12</sub>-PNIPAM<sub>136</sub> en solution aqueuse déclenché par la modification du pH de la solution.

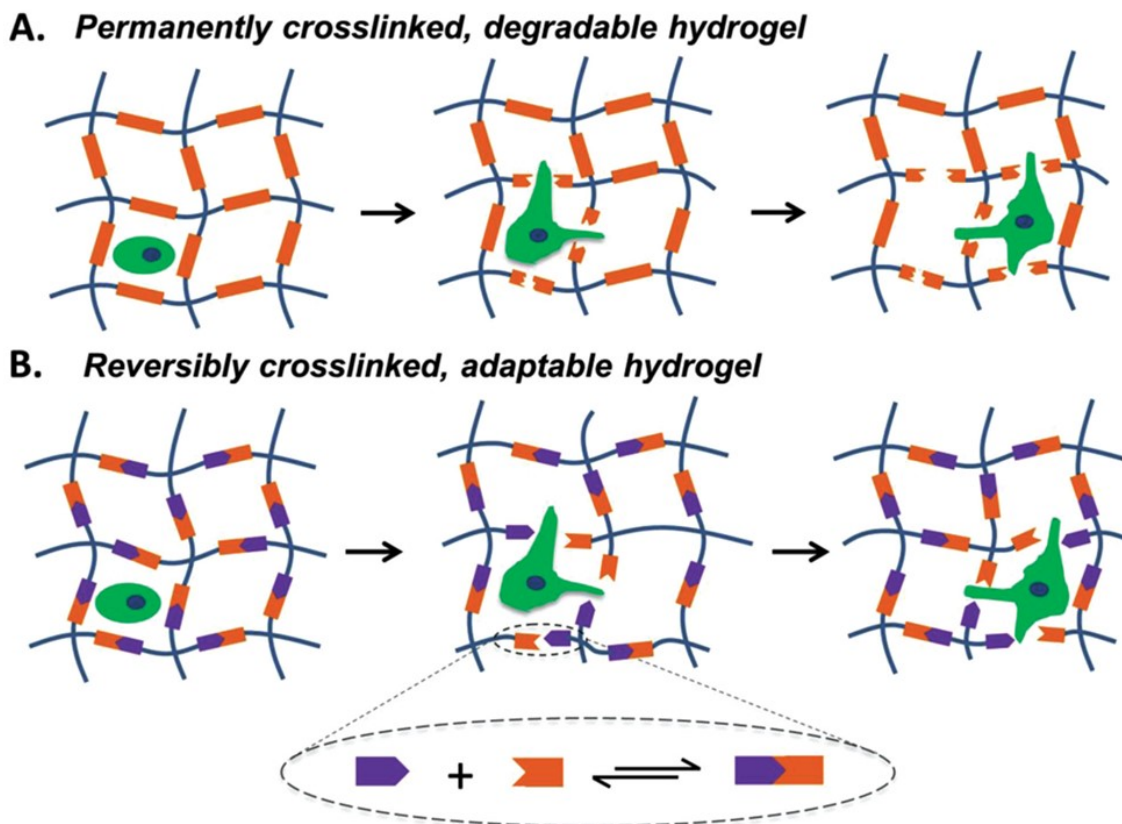
Reproduction de la référence 16.

La réticulation va permettre un meilleur contrôle du relargage du médicament en condition acide, comme dans une tumeur par exemple. Le médicament hydrophobe testé dans l'article présenté (prednisolone 21-acetate) est relargué à 80% à pH 5,5 en 2h, mais à pH 7,4, il est relargué à seulement 40% en 12h. La réticulation de ces polymères va donc apporter une plus-value importante sur les propriétés de la micelle (Figure 3).<sup>16</sup>



**Figure 3.** Illustration schématique de la formation de micelles réticulées à coque réversible (SCL) à partir du copolymère tribloc  $mPEO_{113}$ - $PAPMA_{12}$ - $PNIPAM_{136}$  et de terephthaldicarboxaldehyde (TDA). Reproduction de la référence 16.

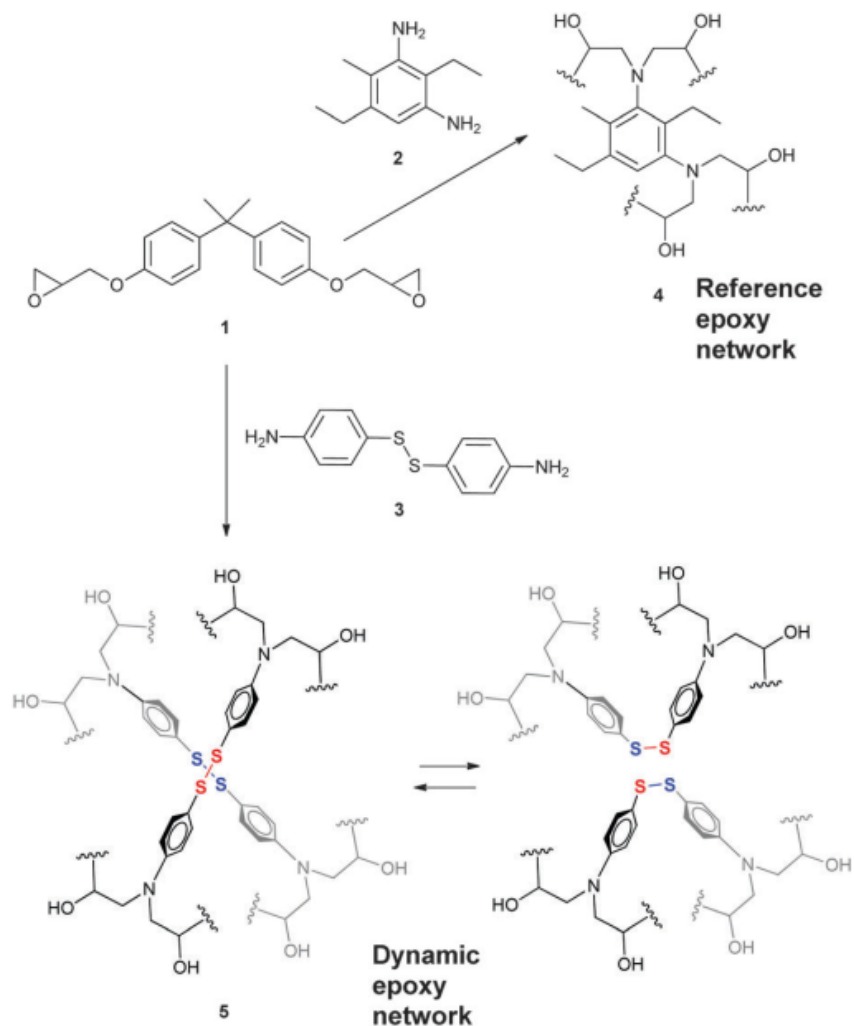
Cette stratégie peut aussi être appliquée avec la post-réticulation de macromolécules directement entre elles, pour la formation d'hydrogel par exemple (Figure 4). Cette technologie va être utilisée pour l'encapsulation et la culture de cellules.<sup>17</sup> Les hydrogels doivent se dégrader pour permettre la croissance des cellules et permettre à d'autres fonctions cellulaires complexes d'apparaître. Dans un hydrogel conventionnel, ce phénomène produit la dégradation du matériau. Cependant, si les liaisons sont réversibles, l'hydrogel va pouvoir se reformer après la rupture de la liaison et donc maintenir l'intégrité à long terme du matériau. Là encore, les liens imines sont très utilisés, mais il existe de nombreux autres liens réversibles pouvant être utilisés comme les liens amides, disulfide, Diels-Alder et bien d'autres. Ces deux stratégies sont donc utilisées pour la synthèse de polymères réticulés et recyclables. Cependant, la synthèse de ces macromolécules peut être complexe. De plus, même après la rupture du lien réversible, la dépolymérisation de ces polymères n'est que partielle, puisque la macromolécule préformée ne va pas pouvoir dépolymériser.



*Figure 4. A) Schéma d'un hydrogel réticulé de manière permanente où se produit une dégradation irréversible. B) Schéma d'un hydrogel adaptable construit à partir de points de réticulations réversibles. Reproduction de la référence 17.*

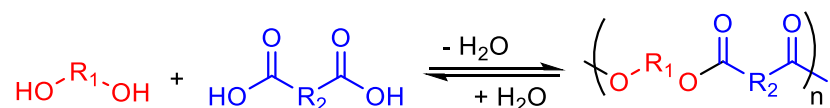
Deuxièmement, il est possible d'utiliser un monomère menant à une liaison réversible et un groupement capable de facilement polymériser par une réaction irréversible. Cette stratégie permet une polymérisation plus facile, mais des précautions doivent être prises au cours de la réaction pour éviter de casser le lien réversible déjà présent. Par exemple, il est possible de synthétiser des résines époxy partiellement dépolymérisables et recyclables.<sup>18</sup> Les monomères utilisés pour la formation de la résine contiennent des groupements réversibles (comme des liens disulfures) en plus des groupes qui permettent les liaisons irréversibles qui permettent de garder les bonnes propriétés physiques de la résine. Si la résine est endommagée ou doit être recyclée, il suffit de chauffer le matériau pour briser les liens disulfures et les reformer, permettant la réparation de la résine. (Figure 5).





**Figure 5.** Synthèse et structure chimique de référence et dynamique pour la formation de résine époxy recyclable. Reproduction de la référence 18.

Dernièrement, le polymère peut être synthétisé par une réaction réversible entre monomères compatibles (Figure 6). Tous les liens précédemment évoqués peuvent là encore être utilisés. Cependant, les conditions de la polycondensation doivent être optimisées pour obtenir des hautes masses molaires (en accord avec la loi de Carothers), de plus la réaction choisie doit avoir un haut rendement, ce qui limite le choix des monomères. Néanmoins, il va être possible d'obtenir des polymères linéaires par cette méthode, il va également être plus facile de contrôler les propriétés de ce polymère grâce à la forte densité de liaisons réversibles accessibles et le polymère sera entièrement dépolymérisable. Pour toutes ces raisons, cette stratégie a été utilisée pour la synthèse des polymères dans cette thèse.



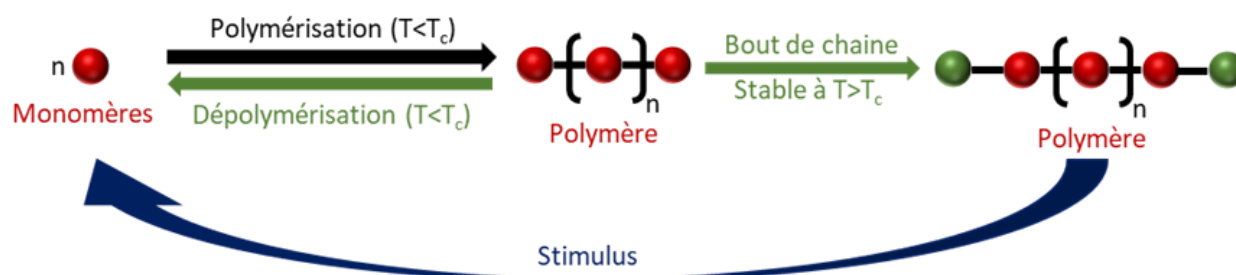
**Figure 6.** Polycondensation réversible entre un dialcool et une diacide.

Les SRPs sont des polymères très étudiés actuellement<sup>19-22</sup> et il serait difficile de lister tous les liens réversibles et les applications possibles pour ces polymères. Cependant, les polymères auto-immolatifs (SIPs), qui sont une classe très intéressante de SRPs qui mérite une attention particulière, puisqu'ils sont capables de facilement et entièrement se dépolymériser par application d'un stimulus adéquate.

### I.1.3. Polymères auto-immolatifs (SIPs)

Parmi les SRPs, il existe donc une autre catégorie de polymères dépolymérisables qui sont les SIPs. Les SIPs peuvent être définie comme des polymères qui sont capables de se dépolymériser spontanément, monomère par monomère via une réaction domino, après l'utilisation d'un stimulus tel que la lumière,<sup>23</sup> la température<sup>24</sup> ou encore par l'utilisation d'acide.<sup>25</sup> Les SIPs peuvent se dépolymériser spontanément sous l'action du stimulus, mais avec une dégradation du monomère pendant la dépolymérisation. Le monomère étant dégradé, la dépolymérisation est donc irréversible.<sup>27</sup> Mais ils peuvent également se dépolymériser sans dégradation du monomère, ce type de polymère SIP possède une faible température plafond ( $T_c$ , ceiling temperature), typiquement sous la température ambiante et ce qui va permettre la reformation du monomère sans dégradation.<sup>23,30</sup> La  $T_c$  correspond à la température d'équilibre entre la polymérisation et la dépolymérisation. En dessous de la  $T_c$ , la polymérisation est thermodynamiquement favorable et au-dessus la dépolymérisation devient plus favorable que la polymérisation pour des raisons entropiques. La dépolymérisation de chaque chaîne va généralement être très rapide (secondes à minutes). Les polymères peuvent être rendus stables au-dessus de leur  $T_c$  par l'utilisation de certaines fonctions aux extrémités de la chaîne qui vont empêcher la dépolymérisation spontanée. Dès que cette fonction est clivée, un site actif (carbocation, carbanion ou radical) se forme sur le dernier monomère de la chaîne polymérique. Comme le polymère se retrouve dans des conditions

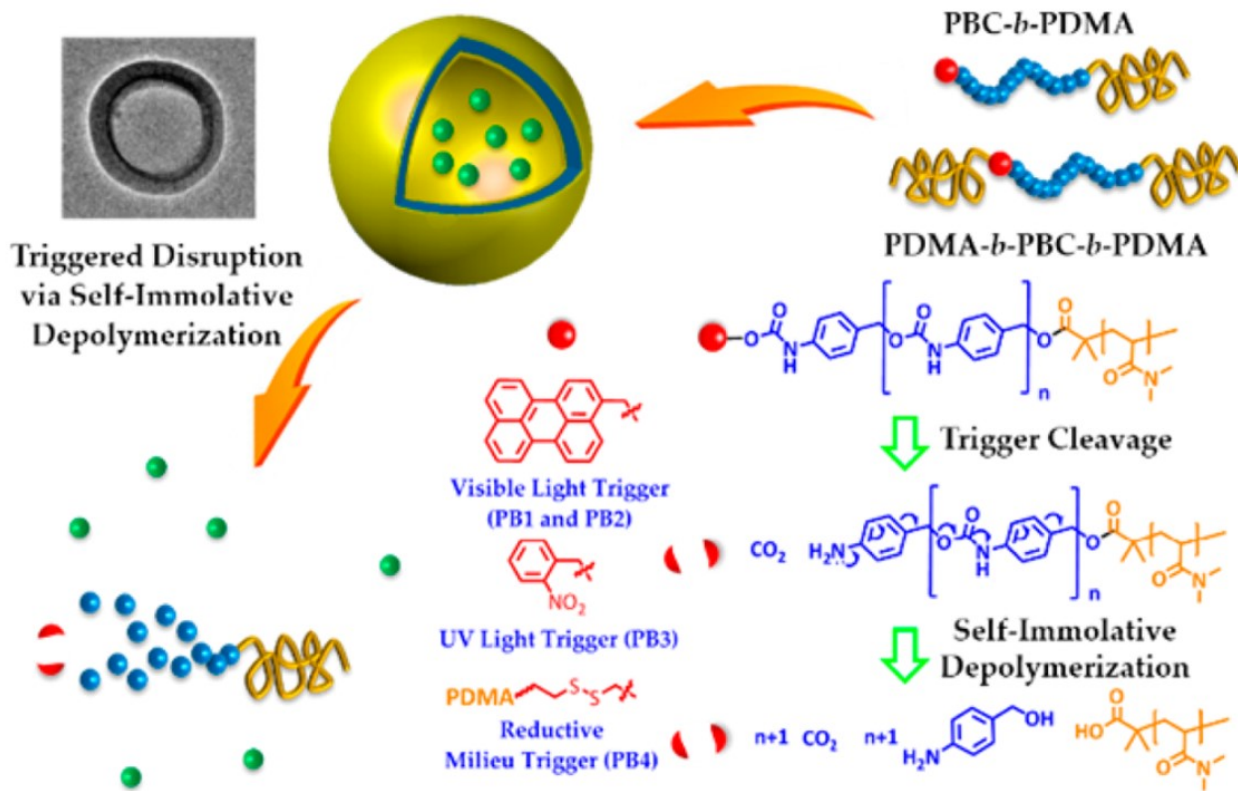
d'instabilité thermodynamique, la dépolymérisation procède alors jusqu'à l'état monomère (Figure 7). Tous les polymères sont donc théoriquement capables de dépolymériser si la température du milieu est au-dessus de leur  $T_c$ . Cependant, la majorité des polymères courants ont des  $T_c$  si élevées qu'une dégradation thermique est observée avant la dépolymérisation et seuls quelques rares polymères vont être des SIPs. Par exemple la  $T_c$  du polyéthylène est de 610 °C et celle du polystyrène de 395 °C, ce qui ne permet pas de les classer comme SIPs.<sup>26</sup>



**Figure 7.** Représentation des SIPs.

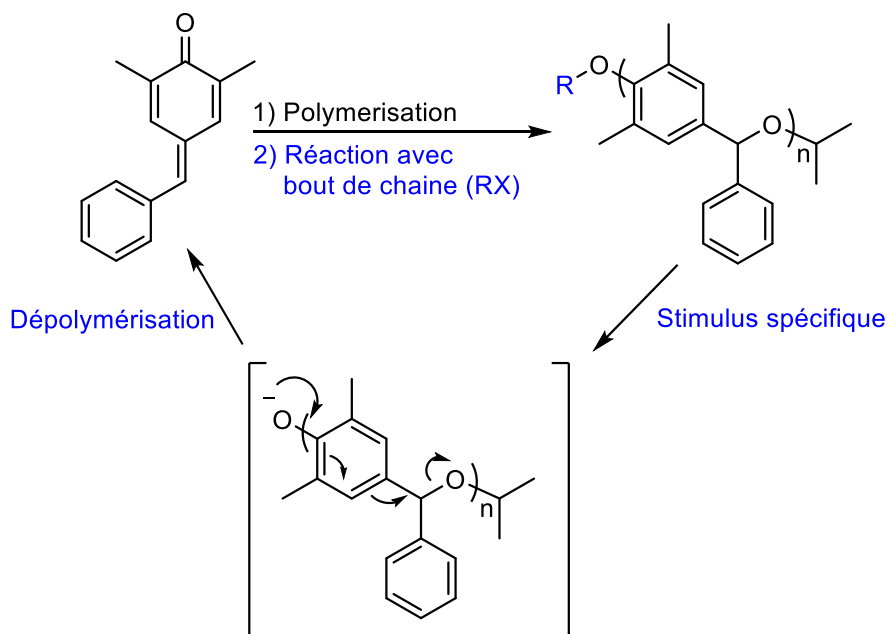
Les SIPs les plus étudiés à l'heure actuelle sont les polybenzyl carbamates (PBC),<sup>27</sup> les polybenzyl ethers,<sup>28</sup> les polyoléfine sulfones<sup>29</sup> ou encore les polyaldéhydes.<sup>23,30</sup> La vitesse de dépolymérisation et leur stabilité va dépendre du monomère utilisé, ce qui va aussi permettre d'utiliser les SIPs pour différentes applications.

Les PBCs sont parmi les premiers polymères SIPs à avoir été développés. Ils sont relativement stables thermiquement et chimiquement, mais ils contiennent généralement moins de vingt unités de répétition et souffrent de faibles vitesses de dépolymérisation dans tous les solvants, sauf l'eau. Ils sont donc utilisés principalement pour des applications biologiques, comme de nombreux SIPs et SRPs. Par exemple, copolymériser un PBC hydrophobe avec du polyN,N-diméthylacrylamide (PDMA) hydrophile permet de générer un polymère tribloc qui va s'auto-assembler en polymersomes dans l'eau, pour permettre l'encapsulation et le relargage de médicament.<sup>27</sup> La dépolymérisation des SIPs et donc du PBC, se fait par les extrémités de la chaîne, comme déjà discuté. Il est possible d'utiliser une multitude de stimuli pour déclencher la dépolymérisation, comme la lumière visible ou UV ou encore une réaction de réduction (Figure 8).



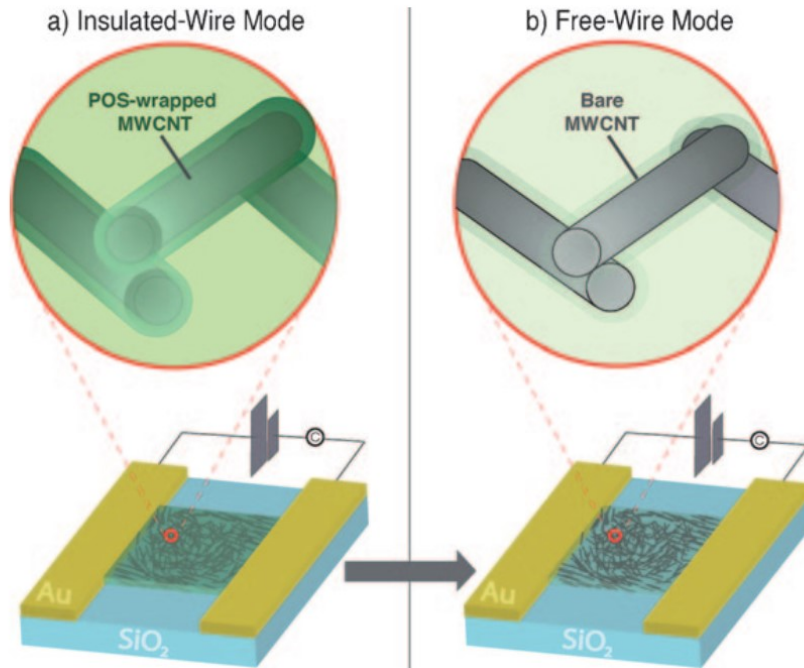
**Figure 8.** Illustration schématique de SIPsomes auto-assemblés à partir de polycarbamate de benzyle-*b*-poly*N,N*diméthylacrylamide, PBC-*b*-PDMA. Reproduction de la référence 27.

Les polybenzyl ethers peuvent quant à eux se dépolymériser totalement et rapidement pour reformer le monomère (Figure 9).<sup>28</sup> Ils sont facilement synthétisables avec des longueurs de chaîne plus importantes que les PBCs. Ils sont stables chimiquement et thermiquement et solubles dans la plupart des solvants organiques. Et tout comme pour les PBCs, il est possible d'utiliser une multitude de fonctions aux extrémités de la chaîne pour permettre l'utilisation de différents stimuli pour les dépolymériser. Ces polymères sont donc très étudiés actuellement pour être utilisés dans de nombreuses applications, notamment pour permettre une dépolymérisation à l'état solide.



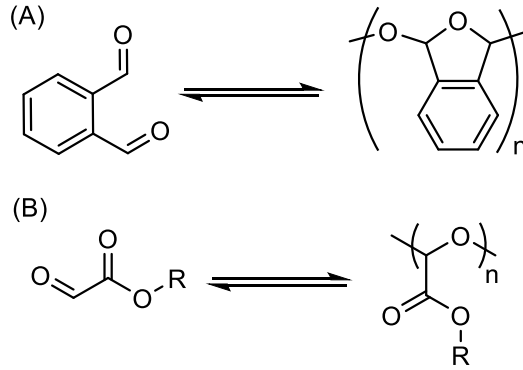
**Figure 9.** Polymérisation et dépolymérisation de polybenzyl ether.

Les polyoléfine sulfones dépolymérisent également très bien, par un mécanisme similaire à celui évoqué plus haut, mais vont être utilisées pour des applications dans le domaine de l'électronique.<sup>29</sup> Ce polymère est facilement modifiable pour ajouter des fonctionnalités et il va par exemple être possible d'encapsuler des nanotubes de carbones (CNTs) pour obtenir un composite. Ce composite va pouvoir être intégré à des détecteurs (Figure 10) qui seront utilisés pour repérer les rayonnements ionisants. En effet, ce type de rayonnement peut dépolymériser les polyoléfine sulfones. La conductivité dans le détecteur sera faible quand le CNT est encapsulé dans le polymère, mais élevée quand celui-ci aura dépolymérisé, ce qui permet la détection des rayons gamma en temps réel.



**Figure 10.** Conception de capteur montrant (A) un dispositif à faible conductance où les CNTs sont enveloppés de polymères non conducteurs, qui, lors de l'ionisation, développe (B) des nano circuits interconnectés et une conductance plus élevée. Reproduction de la référence 29.

Les polyaldéhydes<sup>23,30</sup> forment une classe très intéressante de SIPs. Les plus utilisés sont les polyphthalaldéhydes et polyglyoxylates (Figure 11). Ce sont des polymères stables à température ambiante et même jusqu'à 150 °C pour certains polyacétales, mais qui dépolymérisent très vite une fois les extrémités de la chaîne clivés. De plus, les polyaldéhydes présentent l'avantage qu'ils peuvent aussi se dépolymériser en présence d'un acide relativement faible, en raison de l'instabilité du groupement acétal en milieu acide. La dépolymérisation peut donc être induite par la rupture de la liaison entre le groupe à l'extrémité de la chaîne et le dernier monomère de la chaîne, mais également par la rupture des liaisons dans la chaîne de polymère. Ce double mécanisme de dépolymérisation va donc permettre une plus grande liberté dans la synthèse des polymères, notamment dans le choix de la fonction placée à la fin de la chaîne. De plus, les polyaldéhydes aliphatiques sont facilement modifiables pour changer les propriétés du polymère en fonction de l'application choisie. L'étude de ces polymères sera présentée dans les premier et deuxième chapitres.



**Figure 11.** (A) Polyphthalaldehydes. (B) Polyglyoxylates.

#### I.1.4. Tensioactifs SRPs

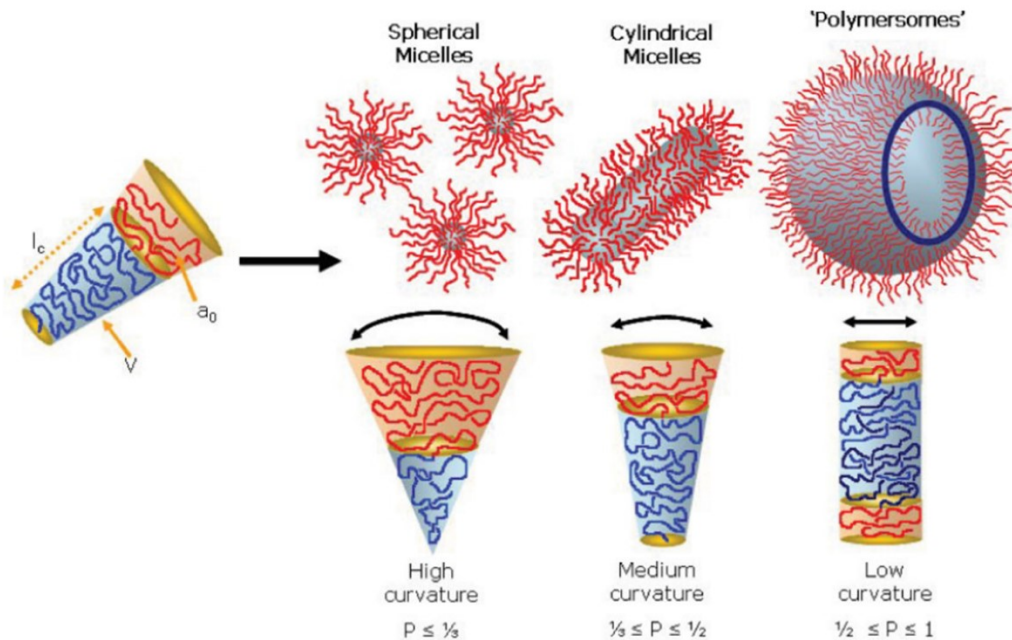
Un tensioactif polymérique<sup>31</sup> inclut toute macromolécule (polymères naturels ou synthétiques, dendrimères, protéines, etc.) possédant une partie hydrophobe et une partie hydrophile. Si on les compare aux tensioactifs de faible poids moléculaire, les polymères offrent une complexité structurelle beaucoup plus élevée et une plus grande souplesse pour leur synthèse en raison de la grande diversité de monomères hydrophiles et hydrophobes accessibles, ce qui va permettre de modifier facilement leurs propriétés. Ils se synthétisent la plupart du temps au moyen de polymérisations vivantes (anionique) ou contrôlées (de type radicalaire) pour permettre la synthèse de blocs hydrophiles et hydrophobes de tailles variables.

Le contrôle de la polymérisation est important puisque la morphologie du polymère en solution aqueuse va être contrôlée par le paramètre  $p$  (« *packing* ») qui dépend du volume des chaînes hydrophobe ( $v$ ), de la surface optimale de la partie hydrophile ( $a_0$ ) et de la longueur des chaînes hydrophobe ( $l_c$ , Équation 1).

$$p = \frac{v}{a_0 l_c} \quad \text{Équation 1}$$

Si  $p < 1/3$  des micelles sphériques seront formées en solution, si  $1/3 < p < 1/2$  alors des micelles cylindriques seront formées et si  $1/2 < p < 1$  alors des polymersomes seront formés. En effet, ces tensioactifs vont avoir des propriétés différentes en fonction de leur structure.<sup>31</sup> Par exemple, la concentration micellaire critique (CMC) diminue de façon exponentielle avec la longueur du

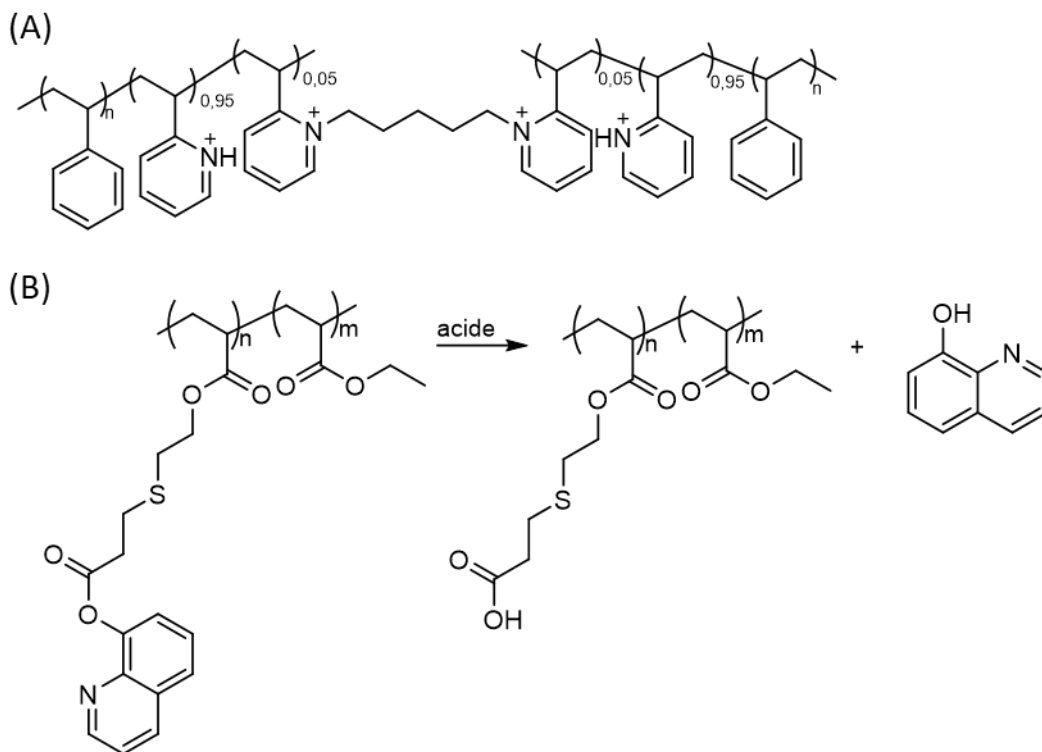
groupe hydrophobe alors que la longueur du groupe hydrophile a peu d'influence. Un tensioactif polymérique doit aussi avoir un poids moléculaire assez faible (autour de 1000 g/mol - 2000 g/mol) pour avoir des propriétés optimales, mais la position et la longueur du groupe hydrophobe va être l'élément le plus important à prendre en compte (Figure 12).<sup>32</sup>



**Figure 12.** Structures auto-assemblées à partir de copolymères amphiphiles en fonction du paramètre  $p$ . Reproduction de la référence 32.

Les polymères amphiphiles stimuli-sensibles combinent le caractère amphiphile (tensioactif) avec les propriétés des SRPs.<sup>33</sup> Pour les tensioactifs « traditionnels » les effets de la température, du pH, de la lumière UV ou encore de l'oxydation sont graduels, alors que pour SRPs ces changements peuvent être abrupts puisqu'une modification de la structure est induite par le stimulus. Les tensioactifs sensibles au pH sont particulièrement intéressants et très étudiés actuellement, car ils offrent un large potentiel pour de nouvelles applications. De nombreux polymères peuvent changer de morphologie en fonction du pH, comme les copolymères de polystyrène et polyvinyl pyridine, PS-*b*-P<sub>2</sub>VP, (Figure 13, A) qui peuvent être utilisés pour des applications de relargage de médicament notamment.<sup>34</sup> Les polymères sensibles au pH sont aussi utilisés pour des applications non médicales, par exemple pour la protection contre la corrosion avec le P(HQSEA-co-EA) (Figure 13, B).<sup>35</sup>





**Figure 13.** (A) PS-*b*-P<sub>2</sub>VP, reproduction de la référence 34. (B) P(HQSEA-co-EA), reproduction de la référence 35.

Des exemples de tensioactifs SIPs ou SRPs ont été décrits précédemment, il est également possible d'utiliser un lien réversible pour relier deux blocs de polymère et permettre la formation d'un tensioactif dégradable.<sup>36</sup> Cependant, bien que les tensioactifs stimuli-sensibles possèdent des propriétés plus intéressantes que les tensioactifs classiques, ils ne sont toujours pas récupérables, réutilisables ou recyclables après leur utilisation. Ils restent donc piégés dans le matériau final, ce qui va diminuer les propriétés de ces matériaux. Il serait donc très intéressant de développer une synthèse rapide et facile de tensioactifs stimuli-sensibles et/ou auto-immolatifs et qui possèdent des monomères évaporables pour facilement retirer le tensioactif du matériau final. L'étude de ces tensioactifs sensible au pH, dépolymérisables et évaporables sera développée dans les chapitres trois à six.

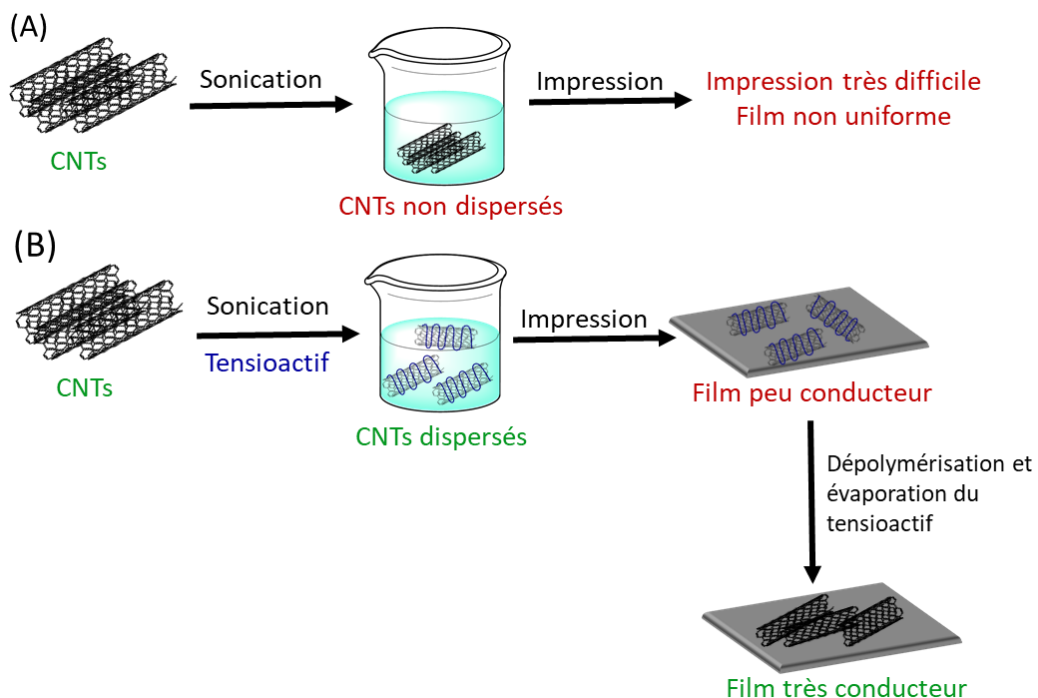
### I.1.5. Encres conductrices

Les tensioactifs stimuli-sensibles seraient très intéressants pour la formulation d'encres conductrices. Les techniques classiques de fabrication classique d'éléments électroniques à base de silicium nécessitent des procédés complexes avec un haut coût de production et ne permettent pas de réaliser des objets flexibles. L'électronique imprimable permet d'avoir des procédés moins dispendieux tout en gardant un débit élevé de fabrication. Il est possible d'imprimer de larges surfaces avec une précision très élevée, de l'ordre du micromètre. De plus, des supports flexibles pourront être utilisés pour fabriquer des dispositifs flexibles et/ou étirables. Il est donc possible de réaliser des films conducteurs transparents,<sup>37</sup> des transistors très fins et flexibles<sup>38</sup> ou encore des capteurs imprimés sur des vêtements ou sur des films biocompatibles.<sup>39</sup> Pour imprimer des dispositifs électroniques, il faut formuler une encre conductrice dont les propriétés seront différentes en fonction de la technique d'impression (jet d'encre<sup>40</sup> ou aérosol<sup>41</sup> par exemple). C'est donc un domaine qui reste très étudié, car la fabrication d'encre à faible coût, ayant de bonnes propriétés pour l'impression, mais aussi pour le matériau final (transparence, haute conductivité, haute résolution) reste très compliquée. Les propriétés de l'encre, telles que la viscosité et la tension de surface, sont également très importantes pour obtenir une précision et une résolution d'impression élevées et vont donc devoir être adaptées en fonction de la technique d'impression.

La première étape pour réaliser l'impression de dispositifs électroniques flexible est donc de formuler une encre conductrice. L'encre va être composée de nanomatériaux conducteurs comme des CNTs, de graphène ou encore de nanoparticules (NPs) métalliques, de solvant et additifs permettant la dispersion des nanomatériaux conducteurs. Un des paramètres clefs dans la formulation de l'encre est la concentration de nanomatériaux dans l'encre, qui affecte directement l'épaisseur du film séché. Si la concentration est trop faible, alors le film sera trop mince, et ne répondra pas aux exigences de fabrication du dispositif électronique. On doit alors réaliser plusieurs « sur-impressions » (lorsque c'est possible) afin d'atteindre l'épaisseur voulue. Si la concentration est trop haute, alors la stabilité colloïdale du nanomatériau dans l'encre peut devenir problématique.

Les encres à base de CNTs sont très utilisées, car ces derniers offrent une excellente résistance mécanique, une haute conductivité électrique et une haute stabilité thermique. Cependant, les CNTs

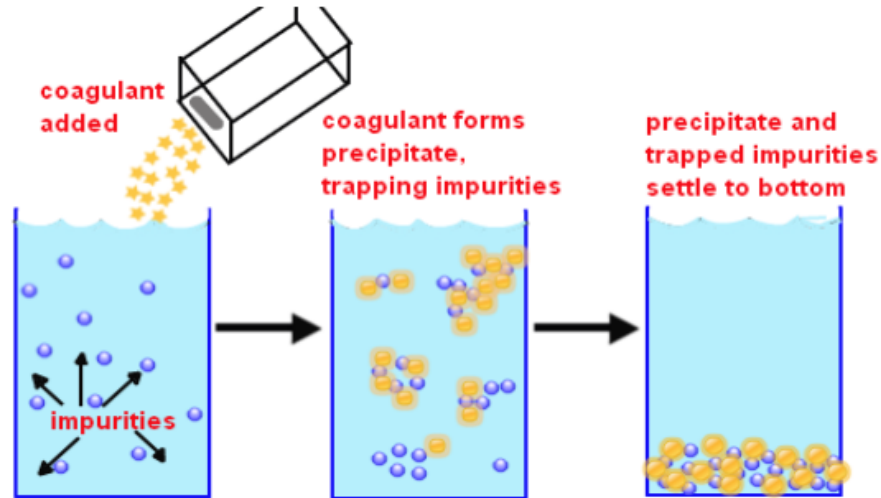
vont être agrégés après leur production, en raison des forces de van der Waals qui sont très fortes ( $\pi$ - $\pi$  *stacking*). Il va donc être très difficile de les disperser pour formuler des encres utilisables. La surface des CNTs peut être modifiée en greffant de façon covalente des groupements fonctionnels qui augmentent la solubilité/dispersabilité dans le solvant de l'encre. Cependant, cette modification chimique ne peut être réalisée qu'en transformant au moins un carbone  $sp^2$  du CNT en carbone  $sp^3$ , ce qui va irrémédiablement diminuer les propriétés de transport électronique et thermique du CNT.<sup>42</sup> Il est donc préférable d'utiliser des tensioactifs qui vont s'adsorber à la surface du tube et créer une répulsion stérique ou électrostatique pour les séparer.<sup>43</sup> Cependant, les propriétés finales de l'encre seront diminuées, car une couche non conductrice, ou moins conductrice (lorsqu'on utilise des polymères conducteurs) va rester présente autour du CNTs. C'est pourquoi l'utilisation de polymères stimuli-sensibles, dépolymérisables et tensioactifs serait une bonne alternative pour permettre la dispersion des CNTs. Les films qui en résulteraient auraient de bonnes conductivités puisque le tensioactif va pouvoir se dépolymériser et s'évaporer (Figure 14). C'est le principe des tensioactifs éphémères que nous proposons dans ce travail.



**Figure 14.** (A) Dispersion et impression de nanotube de carbone sans tensioactif. (B) Dispersion et impression de nanotube de carbone avec tensioactif dépolymérisable et évaporable.

Les NPs métalliques sont aussi très utilisées pour la fabrication d'encre conductrices, notamment les NPs d'Ag qui ont une conductivité électrique et thermique très élevée à température ambiante et qui possèdent également des propriétés antimicrobiennes.<sup>44</sup> Le principe de ces encres est théoriquement assez simple. Lorsque les NPs sont appliquées sur un substrat, elles peuvent fusionner en raison de leur bas point de fusion. En effet le point de fusion d'une NP est beaucoup plus bas que le point de fusion du matériau 'bulk' (loi de Gibbs-Thomson). Il faut noter que la valeur du point de fusion de la nanoparticule est aussi affectée par la nature du tensioactif/ligand en surface (la tension de surface intervient dans la loi de Gibbs-Thomson). Une fois la fusion effectuée, un film imprimé métallique est obtenu. Il existe de nombreux exemples<sup>45,46</sup> d'encres à base de NPs métalliques décorées par différents ligands. Néanmoins, la fusion des nanoparticules pour former un film continu exige toujours des conditions extrêmes en température qui sont incompatibles avec l'utilisation de support flexible polymère ou papier pour l'impression d'électronique flexible. Une des raisons pour ces températures élevées est la présence du tensioactif/ligand interfacial qui ralentit le processus de fusion des particules. C'est pourquoi il est pertinent et intéressant de travailler avec des polymères stimuli-sensibles et dépolymérisables en conditions douces pour stabiliser les encres à base de NPs d'Ag.

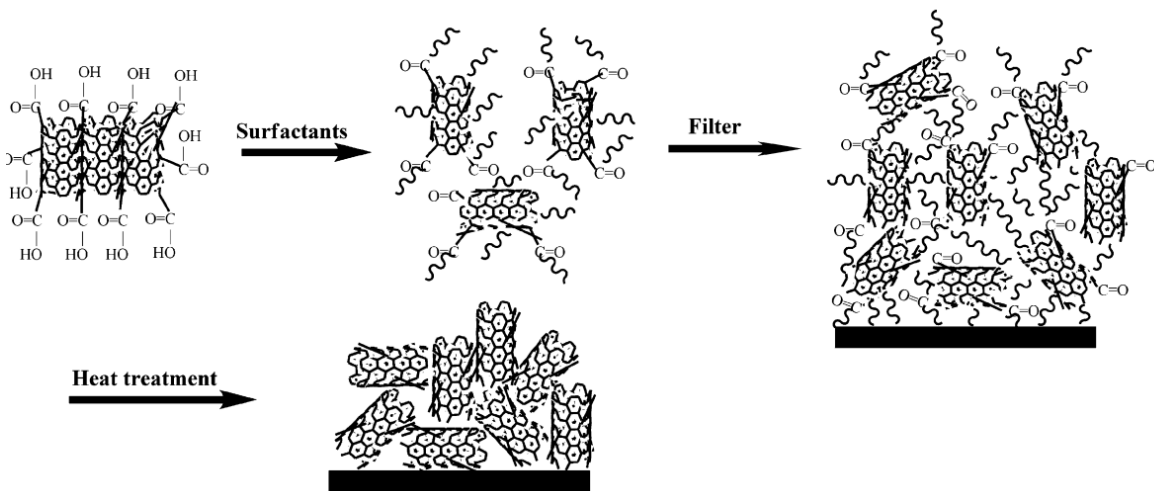
Il existe des méthodes pour tenter de retirer les tensioactifs des dispersions réalisées. L'une des difficultés est qu'il existe une variété de tensioactifs et donc qu'il est difficile de trouver une méthode universelle pour les retirer. Il est possible de réaliser un traitement par coagulation/floculation (Figure 15),<sup>47</sup> des filtrations par membrane<sup>48</sup> ou encore d'utiliser des méthodes de dégradation biologique<sup>49</sup> avec des bactéries par exemple. Cependant, ces méthodes sont peu efficaces avec les tensioactifs polymériques et fonctionnent en milieu aqueux et non en phase solide, il n'est donc pas possible de retirer le tensioactif dans le film conducteur par ce type de méthodes.



**Figure 15.** Purification de l'eau pour enlever les tensioactifs par coagulation/floculation.

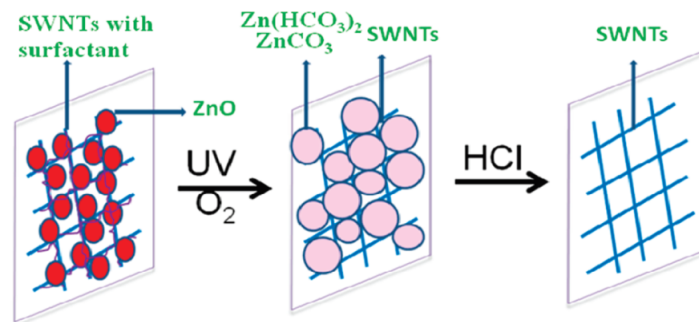
Reproduction de la référence 48.

À l'heure actuelle, les méthodes les plus efficaces pour enlever le tensioactif de film de CNTs consistent à laver à l'eau le film puisque le tensioactif va facilement se dissoudre dans l'eau. Cependant, cette méthode ne permet pas de retirer la totalité du tensioactif dans le film.<sup>50</sup> De plus, des CNTs peuvent aussi être retirés puisque le tensioactif peut 'solubiliser' le CNT. Il est également possible de chauffer le tensioactif pour le dégrader, mais ce procédé nécessite des conditions très dures pour permettre la dégradation (200 à 300 °C en moyenne), ce qui n'est pas compatible avec les supports en PET ou papier (Figure 16).<sup>51</sup>



**Figure 16.** Traitement par chauffage pour retirer le tensioactif. Reproduction de la référence 51.

Il existe de nombreuses autres méthodes comme l'oxydation, la réduction ou la photo dégradation des tensioactifs pour les retirer. Mais là encore ces méthodes ne sont pas adaptées à la dégradation de tensioactif dans les films de CNT, puisqu'il va être nécessaire d'ajouter des composés comme du fer ou du dioxyde de titane qui vont générer des impuretés dans le film ou il va falloir utiliser un acide fort pour les retirer (Figure 17).<sup>52</sup>



**Figure 17.** Décomposition du SDBS restant dans les films SWNT avec des nanoparticules de ZnO comme catalyseurs. Reproduction de la référence 52.

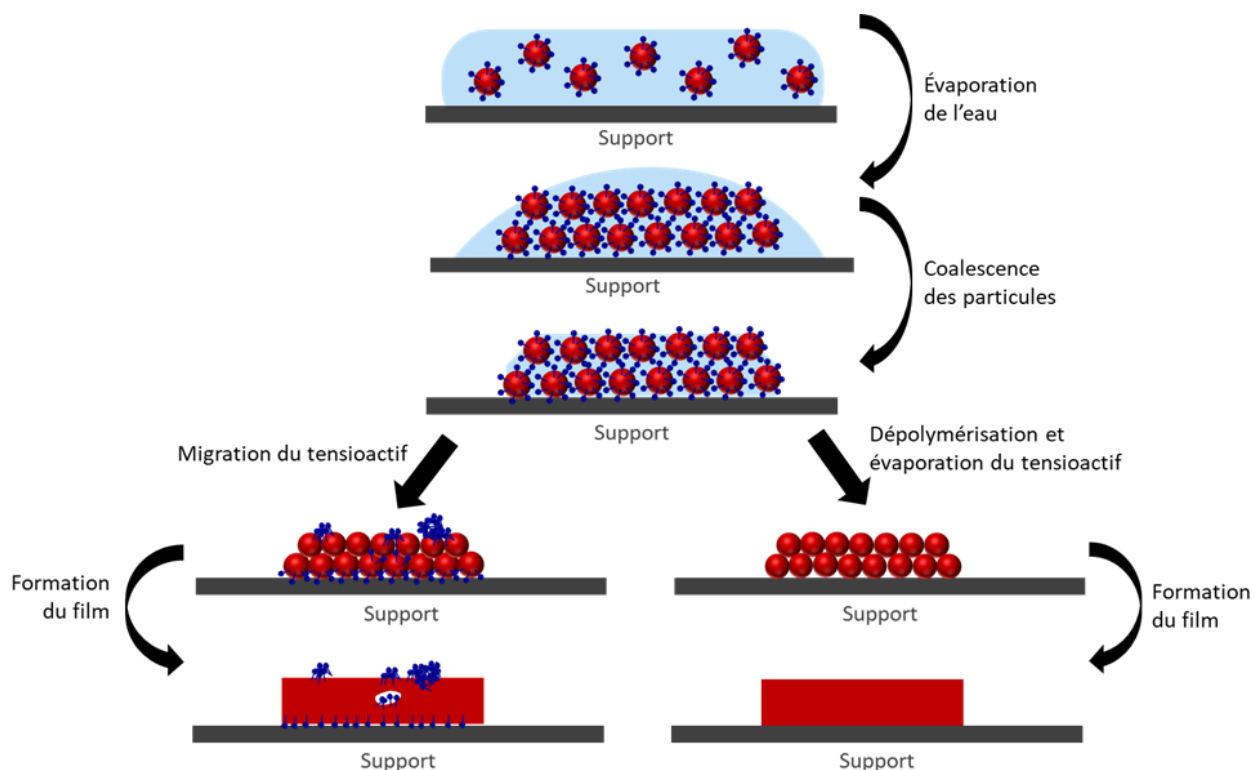
Dans tous les cas, les méthodes actuelles pour retirer les tensioactifs sont généralement peu adaptées à l'électronique flexible. C'est pourquoi il est nécessaire de développer de nouveaux polymères tensioactifs pouvant se dépolymériser et s'évaporer en conditions douces.

#### I.1.6. Tensioactif dans les films de polymère

La polymérisation en émulsion est l'un des principaux procédés pour la fabrication de dispersions nanométriques de particules de polymère avec des applications pour les adhésifs,<sup>53</sup> les peintures<sup>54</sup> ou les encres.<sup>55</sup> Ce procédé allie une haute vitesse de polymérisation, une haute conversion (pas de monomère résiduel) et une masse molaire élevée pour le polymère formé. De plus, le procédé permet de contrôler la distribution des tailles de particules, et permet aussi de générer des particules avec des morphologies complexes, comme des particules cœur-écorce.<sup>56</sup>

La polymérisation en émulsion nécessite également un tensioactif et là encore, l'utilisation d'un tensioactif dépolymérisable et évaporable présenterait de nombreux avantages. En effet, la polymérisation en émulsion est une polymérisation radicalaire en chaîne qui met en œuvre un monomère hydrophobe dispersé dans de l'eau. Classiquement, au début de la polymérisation, il y a donc le monomère sous forme de gouttelettes, stabilisées par le tensioactif, un amorceur soluble dans l'eau, ainsi que des micelles formées par le tensioactif qui servent soit de réserve de tensioactif pour la suite de la réaction, soit qui sont gonflées par le monomère pour être le site de nucléation des particules de polymère. Les gouttelettes de monomère, de 1 à 10  $\mu\text{m}$ , servent de réservoir pour la polymérisation, elles se vident donc au fur et à mesure de la réaction pour alimenter les particules de polymère et donc la polymérisation. Les particules de polymère ont classiquement un diamètre de 50 nm à 1  $\mu\text{m}$  tandis que les micelles en début de réaction ont un diamètre de 5 à 10 nm. Le tensioactif est donc essentiel pour stabiliser l'ensemble des acteurs en présence durant le procédé de polymérisation, mais aussi pour stabiliser les particules de polymère lorsque la polymérisation est terminée. Cependant une fois la dispersion des NPs de polymères réalisée, appliquée en film et séchée, le tensioactif va apporter des problèmes de performance du matériau.

En effet, un film se forme en 3 étapes. Dans la première étape, l'eau s'évapore et la dispersion se concentre jusqu'à l'empilement des particules de polymère. Dans la deuxième étape, l'eau continue de s'évaporer, mais plus lentement, les particules se déforment puisqu'elles ne sont pas réticulées et commencent à coalescer jusqu'à la disparition des particules. Dans la dernière étape, les chaînes vont s'entremêler pour former un film avec une certaine résistance mécanique. Ces trois étapes sont complexes et vont dépendre de plusieurs facteurs, la température donc la vitesse d'évaporation de l'eau, la température de transition vitreuse du polymère, la vitesse de diffusion de l'eau dans le polymère, mais aussi la concentration et la présence ou non de tensioactif. Tout d'abord le tensioactif va ralentir les étapes deux et trois du procédé de filmification. De plus, pendant l'évaporation le tensioactif va migrer à l'interface air/polymère et support/polymère, ce qui va jouer sur les propriétés mécaniques du film, sur l'adhésion du film au support, sur l'étanchéité et la perméabilité du film (Figure 18). Si le tensioactif peut être retiré en condition douce après la formation du film, cela permettrait donc d'améliorer les propriétés des films réalisés après une polymérisation en émulsion.



**Figure 18.** Formation d'un film à partir d'une dispersion de NPs de polymères avec et sans tensioactif.

D'un point de vue pratique, la présence de tensioactif dans un film de polymère est la principale cause de rupture du film dans les environnements humides. Par exemple les peintures dans les salles de bain tendent à former des cloques qui sont dues à la présence de gouttelettes d'eau stabilisées par le tensioactif présent dans la peinture.<sup>57,58</sup> Plusieurs approches ont été utilisées pour résoudre ce problème. Dans la première, on utilise des tensioactifs polymérisables, qui se retrouvent covalentement liés au film de peinture.<sup>59</sup> Cette approche a connu un certain succès dans les années 90, mais cette voie a presque été complètement abandonnée depuis, car les tensioactifs étaient difficiles à synthétiser, et leur réactivité radicalaire était souvent inférieure à celle des autres monomères, posant des problèmes d'homogénéité de composition du polymère. Une autre approche consiste à limiter la migration/diffusion du tensioactif en utilisant un tensioactif polymérique. En particulier, l'utilisation de copolymères amphiphiles comme stabilisants de la polymérisation a connu un essor très important dans les 20 dernières années, grâce à la possibilité d'utiliser des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée.<sup>60,61</sup> Malheureusement, même si le polymère amphiphile se retrouve être un excellent stabilisant du polymère, la sensibilité du



polymère à la reprise en eau est ralentie, mais éventuellement d'ampleur identique à un film contenant un tensioactif moléculaire.<sup>62</sup> D'un côté la diffusion d'un tensioactif polymère vers les interfaces ou l'eau est plus lente que la diffusion d'un tensioactif moléculaire, en raison de sa plus grande taille, mais la force motrice (le gradient de potentiel chimique) est plus grand dans le cas du polymère en raison de son effet « chélate » pour l'eau.

## I.2. Projet de recherche

L'objectif de cette thèse est de développer des polymères stimuli-sensibles et auto-immolatifs dépolymérisables dont les monomères correspondants soient évaporables. En particulier, nous désirons mieux comprendre les mécanismes de polymérisation et dépolymérisation de ces polymères ainsi que de les modifier pour obtenir des tensioactifs dépolymérisables. Enfin nous désirons les utiliser pour différents types d'applications, notamment pour l'impression d'encres conductrices sur support flexible ou pour la synthèse de films organiques.

Les premiers polymères que j'ai étudiés sont des polyaldehydes aliphatiques. Les polyaldehydes possèdent (pour la majorité d'entre eux) des  $T_c$  inférieures à la température ambiante. De plus, les aldéhydes aliphatiques possèdent de faibles températures d'évaporation (103°C pour le pentanal) ce qui va faciliter leur récupération après la dépolymérisation, ce qui en fait d'excellents candidats pour être utilisés comme SIPs tensioactifs. Ils vont pouvoir facilement dépolymériser sous l'action d'un stimulus, mais leur polymérisation est délicate et très peu d'études récentes existent sur ce genre de polymère. Dans un premier chapitre, la théorie sur les aldéhydes sera décrite, notamment le concept de température plafond, la tacticité des polymères et les différentes méthodes de polymérisation. Initialement, nous pensions facilement être en mesure de synthétiser des tensioactifs éphémères par polymérisation anionique d'aldéhydes aliphatiques. Mais, nous nous sommes heurtés à de nombreuses difficultés. L'objectif du deuxième chapitre de cette thèse est de mieux comprendre le mécanisme de polymérisation anionique des polyaldéhydes aliphatiques et de réaliser une étude de la microstructure de ces polymères. Cette étude mécanistique a permis de cerner la nature des difficultés rencontrées lors de la synthèse des polyaldéhydes aliphatiques.

Comme il a été mis en évidence que ces polymères étaient trop sensibles thermiquement et chimiquement pour être utilisés comme tensioactifs, une autre classe de SRPs a été étudiée, les polyamines. Dans un troisième chapitre, la théorie liée aux polyamines sera décrite. Le choix de ce polymère sera explicité ainsi que les différentes méthodes de polymérisation. Nous avons développé une synthèse très simple et rapide pour la synthèse de polyamines avec une structure en échelle à base de glyoxal et de 1,3-diaminopentane. Ces monomères ont été choisis, car ils sont eux aussi facilement évaporables. Le polymère obtenu est sensible à la température et aux acides et peut donc dépolymériser sous l'action de ces stimuli. Les chaînes terminales peuvent être

facilement modifiées pour obtenir un tensioactif (caractère amphiphile). De plus, ce polymère possède une structure en échelle très particulière, et à notre connaissance il s'agit de la synthèse d'un polymère en échelle la plus originale et la plus efficace qui soit.<sup>63</sup> Cette aspect sera également décrit dans le chapitre trois. L'objectif du quatrième chapitre a donc été de développer et d'optimiser la synthèse de ce polymère, de le caractériser entièrement pour déterminer la structure en échelle avec certitude. Et enfin, ce polymère a été utilisé pour permettre la formation d'encres conductrices à base de nanotube de carbones multi-parois (MWCNTs). Mais aussi pour synthétiser des NPs de polymères pour réaliser des films organiques sans tensioactif.

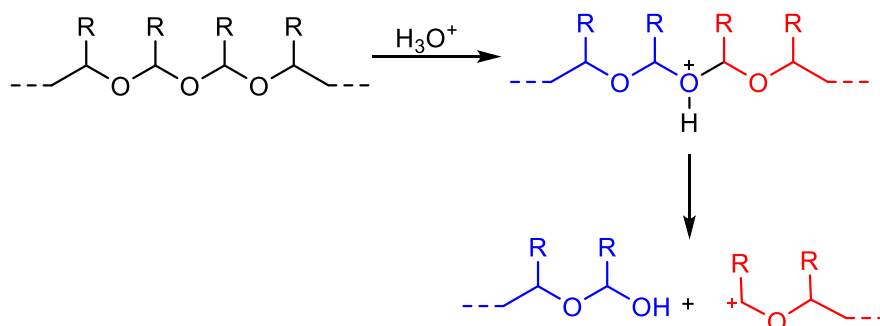
Dans un cinquième chapitre, la théorie des polyimine sera décrite. Ce polymère est un autre polymère SIP qui peut être utilisé pour faire une synthèse de tensioactif dépolymérisable et évaporable. Le choix de ce polymère sera expliqué dans le cinquième chapitre. Dans un sixième chapitre nous avons synthétisé un SIP tensioactif polyimine par polycondensation d'un dialdéhyde et d'une diamine pour former un polymère dont la chaîne principale est constituée de liens imines. Dans le but d'obtenir un compromis entre la solubilité du polymère et la stabilité thermodynamique de celui-ci, le terephthalaldehyde et le 1,3-diaminopentane ont été utilisés. Il a été mis en évidence que le polymère dépolymérise facilement après ajout d'acide pour reformer les deux monomères précédents. Cette polyimine a donc pu être utilisée comme tensioactif pour disperser des MWCNTs ainsi que des NPs d'argent (Ag) permettant la fabrication d'encres conductrices. Ces encres ont ensuite été déposées sur une plaque de verre ou un film flexible de PET puis dépolymérisées sous différentes conditions (chauffage, acide ou activation laser) pour former un film avec des conductivités proches de celles des MWCNTs sans polymère. En particulier, ce procédé a été utilisé pour la photogravure d'encres conductrices sur des substrats de PET.

# CHAPITRE 1. THÉORIE LIÉE À LA POLYMÉRISATION DES POLYALDÉHYDES ALIPHATIQUES

## 1.1. Polyaldéhydes aliphatiques

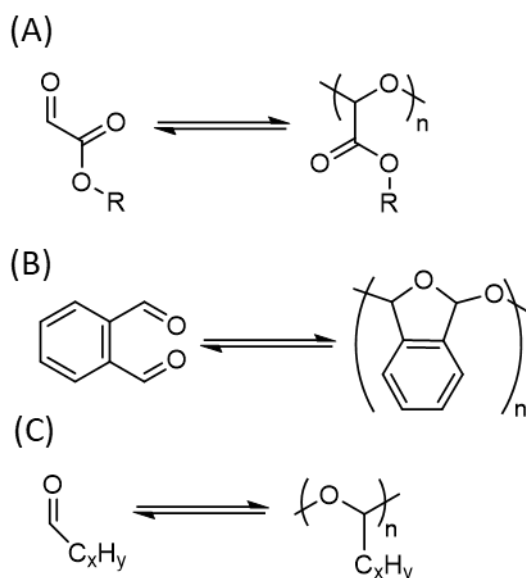
Les polyaldéhydes sont une classe de SIPs avec des groupements acétals dans la chaîne principale. Ils peuvent être synthétisés à partir de la plupart des monomères aldéhydes, mais leur polymérisation va être difficile.<sup>64</sup> En effet, lors de la polymérisation, une liaison  $\pi$  C-O est transformée en une liaison  $\sigma$ . D'un point de vue thermodynamique, l'ouverture de la liaison C-O est difficile puisque le gain d'énergie va être faible. En effet, l'énergie de la liaison  $\pi$  est de 88 kCal.mol<sup>-1</sup> et l'énergie de la liaison  $\sigma$  est de 85 kCal.mol<sup>-1</sup>.<sup>64</sup> La polymérisation des aldéhydes va donc avoir une enthalpie de réaction quasi nulle (de + 3 kCal.mol<sup>-1</sup>) alors que l'entropie de polymérisation va évidemment être négative. Ainsi, ces polymères sont des candidats très intéressants en tant que SIPs : si on est capable de les stabiliser le temps de leur utilisation et de déclencher en temps voulu leur dépolymérisation, cette dernière sera spontanée, permettant ainsi de récupérer le monomère sans dégradation.

Les polyaldéhydes ayant des liaisons acétales le long de leur chaîne principale, il est possible de les dépolymériser par une rupture de cette liaison en milieu acide.<sup>65</sup> La dépolymérisation par ajout d'acide se faisant par le milieu de la chaîne, il n'est pas nécessaire de cliver le groupe terminal protecteur pour déclencher la dépolymérisation, ce qui laisse plus de liberté quant au choix des groupes terminaux (Figure 19).



*Figure 19. Dépolymérisation des polyaldéhydes par ajout d'acide.*

Deux types de polyaldéhydes sont très étudiés actuellement, les polyglyoxylates et les polyphthalaldéhydes (Figure 20, A et B). Les polyglyoxylates sont synthétisés à base de dérivé d'acide glyoxylique, ils sont biodégradables et non toxiques et peuvent être utilisés pour des applications médicales comme le transport de médicaments.<sup>66</sup> Les polyphthalaldéhydes sont synthétisés par cyclopolymérisation pour former un cycle à 5 membres dans la chaîne principale. Ils ont été développés par IBM pour la fabrication de photorésines dans les années 80,<sup>67</sup> ils ont des  $T_c$  de  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , mais sont stables jusqu'à  $150\text{ }^\circ\text{C}$  une fois protégés par le groupe à l'extrémité de chaîne et ils se dépolymérisent en quelques minutes une fois que le groupe terminal a été clivé. Les aldéhydes aliphatiques sont quant à eux très peu étudiés (Figure 20, C). Cependant ils possèdent de faibles températures d'évaporation ( $103\text{ }^\circ\text{C}$  pour le pentanal,  $75\text{ }^\circ\text{C}$  pour le butanal) ce qui va faciliter leur récupération après la dépolymérisation et il va être plus facile de les modifier pour changer les propriétés du polymère obtenu, ce qui en fait des candidats parfaits pour la synthèse de SIPs tensioactifs évaporables. Nous nous concentrerons donc pour la suite sur les polyaldéhydes aliphatiques.



**Figure 20.** (A) polyglyoxylates. (B) Polyphthalaldéhydes. (C) Polyaldéhydes aliphatiques.

## 1.2. Température plafond

Le premier paramètre à prendre en compte pour la polymérisation des aldéhydes est la température d'équilibre entre la polymérisation et la dépolymérisation ( $T_c$ ) de ceux-ci. Les polymérisations peuvent être réversibles et il existe une température d'équilibre entre la polymérisation et la dépolymérisation à laquelle la différence d'énergie libre est zéro, cette température est la  $T_c$ . En d'autres termes, la  $T_c$  d'un polymère est la température à laquelle le coût entropique de la polymérisation devient supérieur au gain d'enthalpie dû à la modification des liaisons chimiques. La grande majorité des polymérisations sont exothermiques et exoentropiques ( $\Delta H < 0$  et  $\Delta S < 0$ ) et la plupart des polymères vont avoir une  $T_c$  très haute, voire supérieure à leur température de dégradation.

Une réaction de polymérisation peut s'écrire selon l'équation 2 La constante d'équilibre,  $K$ , peut donc être définie par l'équation 3, car dans la limite où les chaînes de polymère sont assez longues, la concentration des chaînes  $P_n$  est très proche de la concentration des chaînes  $P_{n+1}$ . La constante d'équilibre  $K$  ne dépend donc que de la concentration en monomère et des paramètres thermodynamiques entropiques et enthalpiques (Équation 4). Grâce à la relation d'Ivin (Équation 5), il est possible de calculer  $T_c$  en fonction de l'enthalpie de polymérisation, de l'entropie de polymérisation et de la concentration en monomère (typiquement  $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$  dans la majorité des calculs effectués). Donc, en d'autres termes, quand la température de polymérisation est supérieure à  $T_c$ , la réaction de propagation n'est plus favorable et la réaction de dépolymérisation est favorisée. Le polymère va donc rapidement se dépolymériser monomère par monomère, sans dégradation du monomère. Mais si la température de polymérisation est de nouveau inférieure à  $T_c$ , la propagation, souvent très rapide, va pouvoir reprendre. La température  $T_c$  est donc dépendante de l'enthalpie, de l'entropie et de la concentration en monomère. De plus, la  $T_c$  étant dépendante de la concentration en monomère au début de la polymérisation, il sera possible d'influencer sur ce paramètre pour changer la  $T_c$ . Ainsi, en milieu fermé, la concentration de monomère diminue au fur et à mesure que la polymérisation progresse, et la  $T_c$  s'abaisse progressivement. Ainsi, pour une polymérisation réalisée avec une concentration initiale de  $2 \text{ mol/L}$  en monomère, avec des valeurs de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  respectivement de  $-53.2 \text{ kJ/mol}$  et de  $-200 \text{ J/mol/K}$ , la  $T_c$  est de respectivement  $-16, -20, -26$  et  $-35 \text{ }^\circ\text{C}$  à des conversions de  $1\%, 50\%, 90\%$  et  $99\%$ . Il faut noter que les valeurs

d'enthalpie et d'entropie de polymérisation correspondent aux valeurs que nous avons calculées pour la polymérisation syndiotactique du butanal (voir chapitre suivant).



$$K = \frac{[P_{n+1}]}{[P_n][M]} = \frac{1}{[M]} \quad \text{Équation 3}$$

$$\Delta G_p^0 = \Delta H_p^0 - T\Delta S_p^0 = -RT\ln(K) \quad \text{Équation 4}$$

$$T_c = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R\ln[M_0]} \quad \text{Équation 5}$$

L'équation 4 va permettre de déterminer expérimentalement la  $T_c$ , par exemple en utilisant la RMN du proton.<sup>68,69</sup> Pour cela, plusieurs polymérisations sont réalisées à différentes températures et à différentes concentrations en monomère, la réaction est arrêtée après un certain temps et la RMN du produit récupéré est accomplie. Quand la réaction est réalisée à une température inférieure à la  $T_c$ , le polymère peut se former et est visible en RMN puisque la polymérisation est possible thermodynamiquement. Quand la réaction est réalisée à une température supérieure à la  $T_c$ , la polymérisation n'est pas possible thermodynamiquement et seul le monomère est visible en RMN. Cette technique a été utilisée à de multiples reprises dans le passé pour établir des  $T_c$ . Aussi, pour les polyaldéhydes aliphatiques, les valeurs suivantes ont été compilées (Tableau 1).

**Tableau 1.** Température plafond de polymérisation de différents aldéhydes aliphatiques.

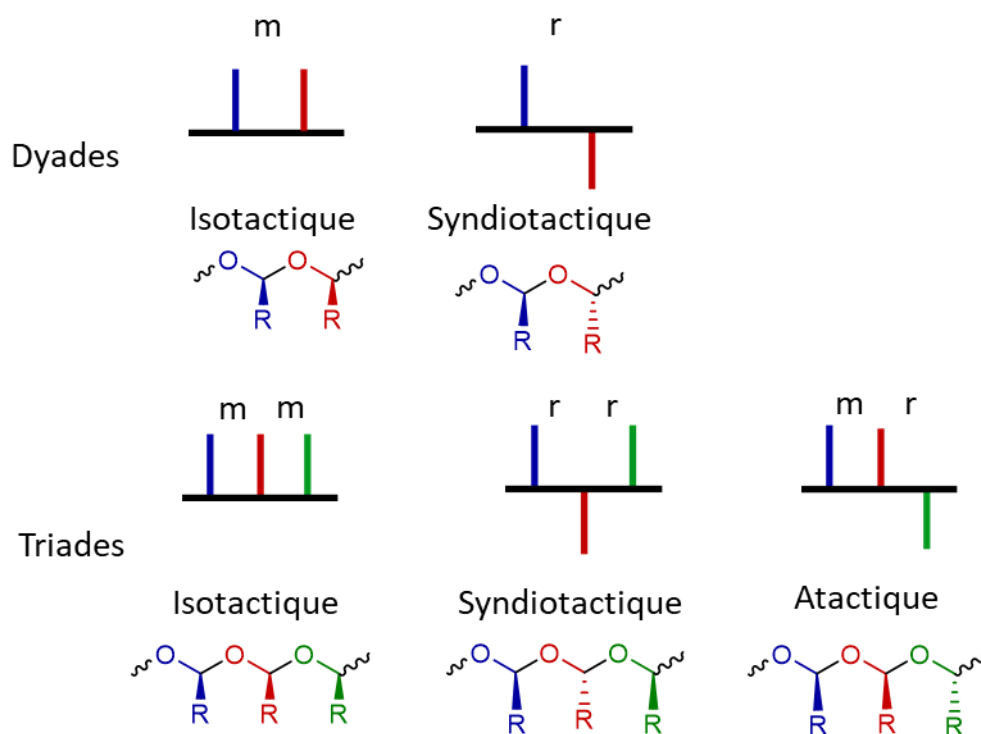
Monomères	Température plafond ( $T_c$ )	Références
Formaldéhyde	119 °C	70
Acétaldéhyde	-39 °C	71
Propanal	-48 °C	72
Butanal	-39 °C	64
Pentanal	-42 °C	69
Hexanal	-43 °C	73

Néanmoins, cette technique est aussi remarquablement imprécise. En effet, comme indiqué ci-dessus, la  $T_c$  diminue au fur et à mesure que le monomère est consommé. Une autre difficulté fondamentale est qu'expérimentalement, la polymérisation peut ne pas se produire en raison de limitations cinétiques, alors que la détermination de la  $T_c$  requiert que les étapes de polymérisation et de dépolymérisation soient rapides. Enfin, on devrait avoir une influence de la microstructure (tacticité) sur la détermination de  $T_c$ . Un polyaldéhyde syndiotactique pourrait avoir une  $T_c$  différente d'un polyaldéhyde atactique. En effet,  $\Delta H$  peut varier en fonction de la tacticité, car elle dépend, entre autres, de l'interaction stérique entre les groupements latéraux de la chaîne. De plus, les chaînes de polyaldéhydes aliphatiques ont une conformation en hélice, ce qui va induire plus de rapprochement stérique forcé des groupes latéraux par rapport à une chaîne en zigzag. La position des groupements latéraux, qui dépend de la tacticité, va donc influencer  $\Delta H$ . Et, plus les groupements latéraux seront volumineux, plus la différence de  $\Delta H$  sera grande entre les conformations. À notre connaissance, il n'existe absolument aucun travail antérieur qui étudie l'influence de la tacticité sur la détermination de la  $T_c$  des polyaldéhydes.



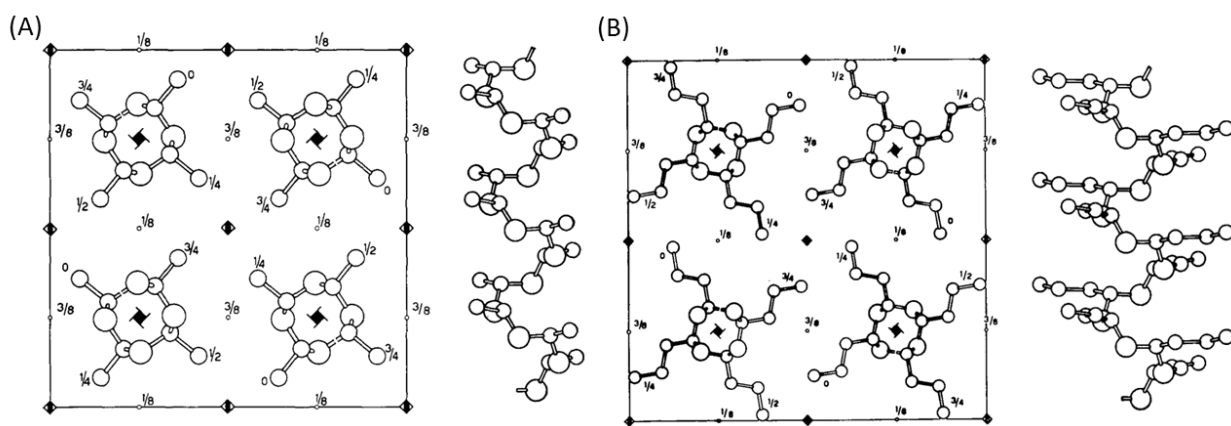
### 1.3. Tacticité des polyaldéhydes

La tacticité correspond à la répartition des substituants par rapport à la chaîne principale (Figure 21). Cette notion devient intéressante avec les polyaldéhydes aliphatiques qui possèdent une chaîne pendante, donc différentes tacticités seront possibles. Les polyaldéhydes vont être atactiques (la répartition est aléatoire), isotactiques (les substituants se retrouvent tous du même côté de la chaîne principale) ou syndiotactiques (les substituants sont alternés). Il va être possible d'étudier la distribution des séquences d'unités dans la chaîne polymère en considérant la distribution des séquences isotactiques, syndiotactiques ou atactiques dans la chaîne en regardant les triades (trois unités adjacentes) ou n-ades. La tacticité va exercer une grande influence sur les propriétés physiques des polymères comme la cristallinité, la température de transition vitreuse, la solubilité et les propriétés mécaniques. La configuration du polymère va aussi changer en fonction de la tacticité et comme dit précédemment, l'enthalpie de polymérisation va être dépendante de plusieurs facteurs notamment la répulsion stérique entre les substituants. C'est pourquoi il est intéressant de trouver une méthode pour étudier l'influence de la tacticité sur la  $T_c$  et déterminer quelle structure est plus favorable thermodynamiquement.



*Figure 21. Représentation des dyades et triades dans les polyaldéhydes.*

La tacticité des polyaldéhydes a été étudiée dans les années 60, mais les travaux sont particulièrement peu clairs, et sujets à caution. En effet, dans les rares études réalisées sur ce sujet,<sup>64,71,74</sup> il a été conclu que les polymères cristallins et isotactiques sont insolubles et que les polymères amorphes et syndiotactiques sont solubles. Cependant, là encore, il est possible d'apporter une nuance à ces résultats grâce à une étude plus poussée de la microstructure des polymères, car le polymère peut avoir des séquences isotactiques, syndiotactiques et atactiques. Il faut se rappeler qu'en 1955, Natta a découvert que le polypropylène est un mélange de polymère atactique (soluble dans l'heptane) et d'un polymère isotactique (insoluble dans tout solvant à température ambiante). La structure cristalline du polymère isotactique a été résolue par diffraction des rayons X. Pour cette découverte exceptionnelle, Natta a partagé le prix Nobel de chimie avec Ziegler en 1963. Les polyaldéhydes aliphatiques ont des solubilités très contrastées. Suivant le type d'amorçage utilisé, ils sont solubles ou insolubles.<sup>64,75</sup> Par analogie avec les travaux de Natta, il a été décidé que le polymère insoluble était isotactique. D'ailleurs, Natta a publié les structures RX de plusieurs polyaldéhydes aliphatiques (Figure 22).<sup>76</sup>

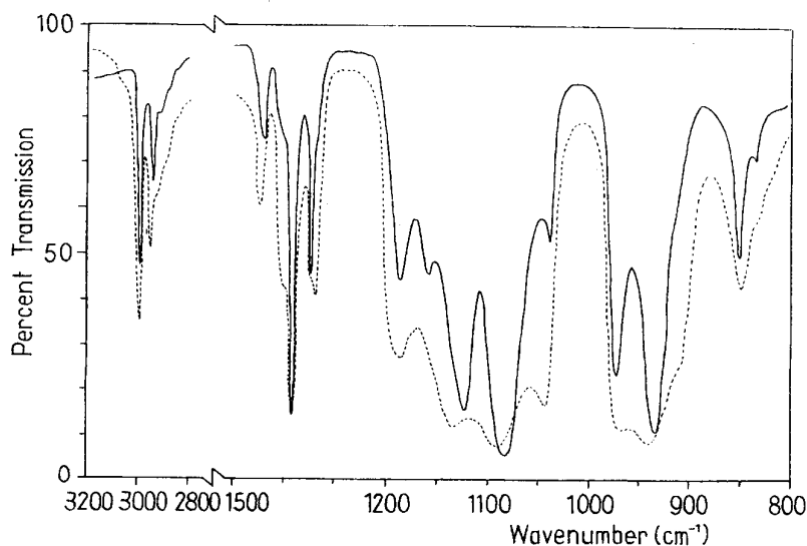


**Figure 22.** (A) Structure RX du polyacétaldéhyde isotactique en (001). (B) Structure RX du polybutanal isotactique en (001). *Reproduction de la référence 76.*

Néanmoins, plusieurs points de l'article nous semblent contestables. Il y est par exemple indiqué que les polyaldéhydes aliphatiques, une fois bien lavés, sont extrêmement stables (et peuvent être recristallisés dans le benzène chaud). Ce n'est clairement pas notre expérience, et ces polymères ne peuvent pas être stockés à température ambiante pour plus de quelques jours. Aucune caractérisation moléculaire n'est présentée...ce qui est compréhensible, étant donné que cet article

a été écrit dans les années 60. En particulier, aucune indication n'est fournie sur la masse molaire du polymère, alors qu'il est connu que pour des oligomères, les groupements terminaux peuvent grandement influencer sur la structure cristalline. Le spectre RX obtenu par Natta l'a été à partir d'une fibre. Il s'agit d'une technique habituelle pour l'analyse par diffraction des polymères, puisqu'elle permet d'aligner la chaîne suivant un axe principal, ce qui facilite l'analyse. Malheureusement, aucun détail n'est rapporté sur la façon dont ces fibres ont été obtenues, et nous n'avons jamais été en mesure de les reproduire. Enfin, il est à noter que la structure cristalline rapportée (une hélice  $4_1$ ) n'est pas en accord avec la structure rapportée plus tard pour d'autres polyaldéhydes (hélice  $9_5$ ).<sup>77,78</sup>

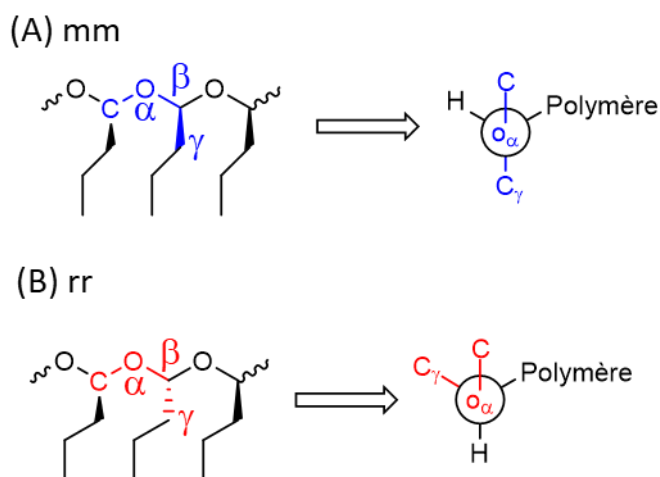
Une analyse par spectroscopie FTIR de la tacticité a été proposée par d'autres auteurs.<sup>79</sup>, Mais les spectres fournis sont de très mauvaise qualité (Figure 23), et nous pensons que les auteurs ont probablement analysé une impureté.



**Figure 23.** Spectre infrarouge de polyacétaldéhyde amorphe (ligne pointillée) et cristallin (ligne pleine). Reproduction de la référence 79.

Pour conclure, il semble qu'il n'existe pour l'instant aucune donnée indiscutable sur la tacticité de ces polymères. La méthode standard pour mesurer la tacticité consiste en l'analyse quantitative RMN en carbone 13. Cette technique permet de quantifier la distribution de tacticité par comparaison d'aires de pics ou de plages intégrales correspondant aux triades (mm, rm+mr, rr)

et/ou des n-ades d'ordre supérieur connus en fonction de la résolution spectrale. Cependant, pour réaliser l'assignation de chacune des triades, il faut pouvoir avoir un point de comparaison, ce qui est difficile, car les polyaldéhydes aliphatiques sont très peu étudiés. Notre point de départ pour cette étude a consisté à se baser sur l'effet gauche de substituent  $\gamma$ .<sup>80</sup> Le déplacement chimique d'un carbone 13 dépend de la présence de groupes électro-négatifs proche du carbone ainsi que de l'environnement stérique de celui-ci. Quand le groupement  $\gamma$  se trouve en position *gauche*, il sera plus proche stériquement du carbone qu'en position *anti*. Le groupement en  $\gamma$  exerce donc une forte influence en position *gauche* et va blinder le signal du carbone (Figure 24). De plus, la nature du groupement  $\gamma$  va également être importante, dans le cas des aldéhydes aliphatiques, la position gauche est occupée soit par un proton, qui a très peu d'influence soit par un carbone, qui possède une plus grande influence. Ces éléments vont donc nous permettre de prédire le déplacement chimique de certains carbones de la chaîne en fonction de la tacticité (mm ou rr) et donc d'attribuer le spectre carbone obtenu.



**Figure 24.** Position du substituant  $\gamma$  en fonction de la tacticité des polyaldéhydes aliphatiques.

Il est également important de noter que les polyaldéhydes étudiés ici possèdent des structures en hélices, ce qui va complexifier l'analyse et changer légèrement la position du groupement  $\gamma$ . Il est donc nécessaire de connaître la conformation de la chaîne de polymère isotactique et syndiotactique afin de pouvoir prédire quel est le carbone le plus déblindé. La prédiction de structure conformationnelle a été effectuée par calcul en utilisant une méthode DFT (*density functional theory*, théorie de la fonctionnelle de la densité).

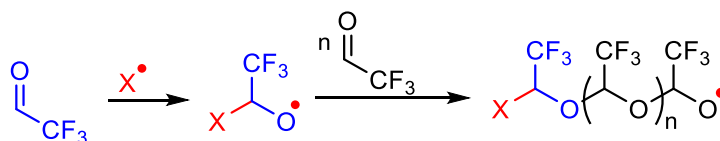
Pour mener à bien cette étude, des monomères, dyades et triades de différents polyaldéhydes ont été simulés. Les calculs ont d'abord été effectués sur le formaldéhyde avec quatre fonctionnelles différentes (M06-2X, B3LYP, B3LYP-D3BJ et CAM-B3LYP) avec le même ensemble de base pour chaque fonctionnelle (6-31G\*\*). A partir de ces calculs les valeurs de H et G ont été extraites pour chaque molécules simulées (monomère, dimère et trimère) et les  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  et  $\Delta S$  (à 298,15K) ont pu être calculé pour la réaction. À partir de  $\Delta H$ ,  $\Delta G$  et  $\Delta S$ , la  $T_c$  a également pu être calculé. Les valeurs obtenues pour chaque fonctionnelle ont été comparées à la valeur expérimentale de la  $T_c$  du formaldéhyde et la fonctionnelle M06-2X avec l'ensemble de base 6-31G\*\* a été choisi pour continuer les calculs.

Ensuite les monomères, dimères et trimères de l'acétaldéhyde, propanal, butanal et pentanal ont été simulés. Pour cela, toutes les conformations différentes possible pour chaque monomère ont été simulées (RR→RRR, RR→SRR, SR→SRS et SR→SSR) pour obtenir les triades *rm*, *rr*, *mr* et *mm*. Ces oligomères sont extrêmement flexibles et une analyse conformationnelle complète a été réalisée au moyen de l'algorithme CREST développée par l'équipe de Grimme.<sup>81</sup> Grimme a mis au point une DFT hybride, XTB, qui est particulièrement rapide, permettant de minimiser les géométries de structure très rapidement. Dans l'algorithme CREST, des centaines de structures sont générées via une dynamique moléculaire. Chacune de ces structures est ensuite minimisée via XTB, ce qui mène à un grand nombre de structures minimisées. Les conformations de ces structures sont ensuite analysées, permettant de déduire la conformation la plus stable de la chaîne de polyaldéhyde, sans tenir compte des effets produits par les extrémités des chaînes. Chacune des conformations les plus stables ont été ensuite été minimisées avec une DFT plus conventionnelle (M06-2X, 6-31G\*\* choisit précédemment), afin de permettre d'extraire les grandeurs thermodynamiques,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta G$  et de calculer la  $T_c$  associé à chaque structure (isotactique, syndiotactique et atactique). À partir des conformations les plus stables, il est possible de déterminer si la triade *mm* est plus blindée ou déblindée en RMN <sup>13</sup>C. Ce travail a alors permis pour la première fois d'assigner le spectre RMN <sup>13</sup>C de polyaldéhydes aliphatiques et de mieux étudier le lien entre cristallinité, tacticité et solubilité.

## 1.4. Polymérisation des aldéhydes aliphatiques

Une fois les conditions thermodynamiques remplies, il va être possible de polymériser les aldéhydes selon plusieurs mécanismes différents.

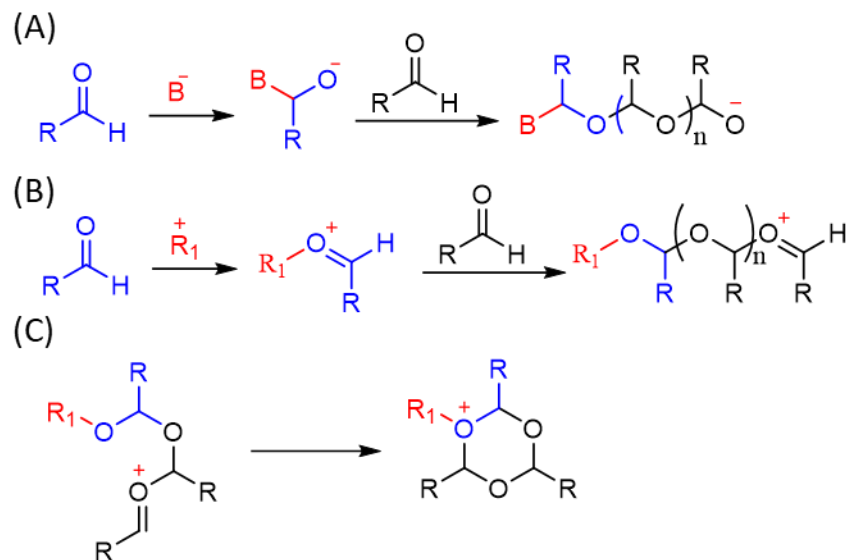
La polymérisation radicalaire va être très difficile pour les aldéhydes, mais pas impossible. La liaison C=O est très polarisée avec un moment dipolaire de 2,5 D à cause de la différence d'électronégativité entre l'atome de carbone et l'atome d'oxygène, ce qui rend l'attaque par un radical très difficile, de plus le radical formé pour propager la réaction est très instable, enfin la plupart des radicaux formés vont l'être au-dessus de la  $T_c$ , ce qui rend la polymérisation presque impossible. Elle serait cependant possible avec des monomères aldéhydes très spécifiques contenant des substituants électroattracteurs sur le groupe carbonyle pour diminuer la polarité de la molécule et possédant une  $T_c$  proche de la température ambiante comme le trifluoroacétaldéhyde (Figure 25). Cette méthode pourrait donc permettre la polymérisation d'aldéhyde, mais est assez peu versatile ce qui limite énormément l'utilisation de ces voies de synthèse pour réaliser la polymérisation d'aldéhydes aliphatiques fonctionnalisés pour la synthèse de matériaux spécifiques.



*Figure 25. Polymérisation radicalaire du trifluoroacétaldéhyde.*

La polymérisation des aldéhydes aliphatiques est donc réalisée principalement par voie anionique ou cationique (Figure 26). Dans le cas spécifique des aldéhydes, la polymérisation cationique se produit par l'attaque nucléophile de l'oxygène du monomère sur un électrophile (ion oxocarbenium, Figure 26 B). La polymérisation cationique est connue pour générer beaucoup de transferts et de terminaisons non désirées et n'est donc pas optimale pour avoir une polymérisation contrôlée d'aldéhyde. Un problème majeur est la formation de polymères cycliques (Figure 26 C).<sup>64</sup> La formation de cycles trioxanes dans la chaîne est particulièrement favorable pour des monomères avec des substituants de petites tailles. De plus, la  $T_c$  de ces polymères cyclique est plus haute, ce qui va aussi favoriser la formation de cycles par rapport aux chaînes de polymère

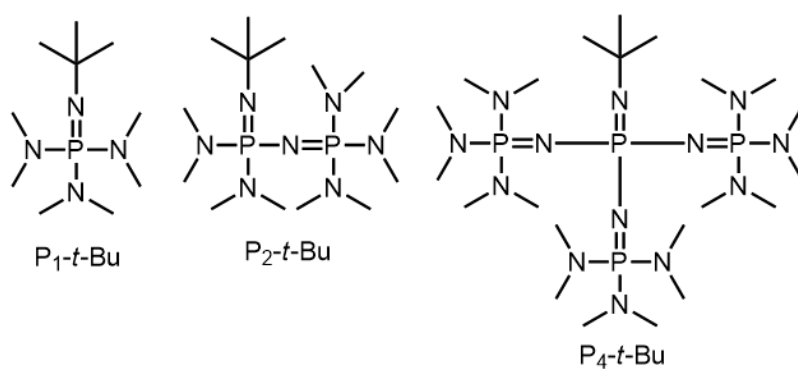
linéaire. Une fois le cycle formé, il ne peut plus s'ouvrir pour continuer la polymérisation. Par conséquent le produit cyclique s'accumule au détriment du polymère. Ce type de polymérisation n'est donc pas optimal pour la synthèse de tensioactif et n'a pas été utilisé par la suite. La polymérisation anionique va être effectuée à basse température (à  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), dans un solvant peu polaire et permet d'avoir un polymère linéaire et non cyclique (Figure 26 A).



**Figure 26.** (A) Polymérisation anionique. (B) Polymérisation cationique linéaire. (C) Polymérisation cationique cyclique.

La polymérisation anionique est la méthode de choix pour réaliser des polymérisations vivantes. Une polymérisation vivante est une polymérisation où les centres actifs (donc les chaînes en croissance) ne vont subir aucune terminaison ou transfert. Théoriquement la polymérisation ne s'arrête jamais et donc la conversion est de 100%. De plus, la réaction d'amorçage va être beaucoup plus rapide que la réaction de propagation, ce qui va permettre d'amorcer toutes les chaînes en même temps et donc d'avoir des chaînes qui possèdent toutes sensiblement la même longueur. La polymérisation vivante est donc le meilleur moyen d'obtenir un polymère dibloc amphiphile qui permet la synthèse de tensioactifs. Dans le cas des aldéhydes, la polymérisation va pouvoir être réalisée avec différents amorceurs anioniques, mais les études les plus récentes<sup>82</sup> rapportent que l'utilisation de bases phosphazenes (Figure 27) pourrait être une bonne solution pour garantir un caractère vivant. Les bases phosphazenes<sup>83</sup> sont des bases non ioniques, non nucléophiles et très

fortes, avec des pKa entre 30 et 45 (pour l'acide conjugué dans l'acétonitrile). Ces bases et leur cation conjugué sont solubles à basse température dans des solvants peu polaires. Il n'existe qu'une seule étude qui rapporte l'utilisation du P<sub>2</sub>-*t*-Bu comme amorceur de la polymérisation vivante anionique du butanal.<sup>82</sup> Cette étude a servi de point de départ à notre travail. Néanmoins, une analyse plus rigoureuse des travaux rapportés dans cette étude semble montrer que le caractère vivant n'est probablement pas complètement prouvé. Dans le chapitre 2, nous démontrerons en fait que la polymérisation ne peut avoir de caractère vivant en raison d'une réaction de transfert au monomère.

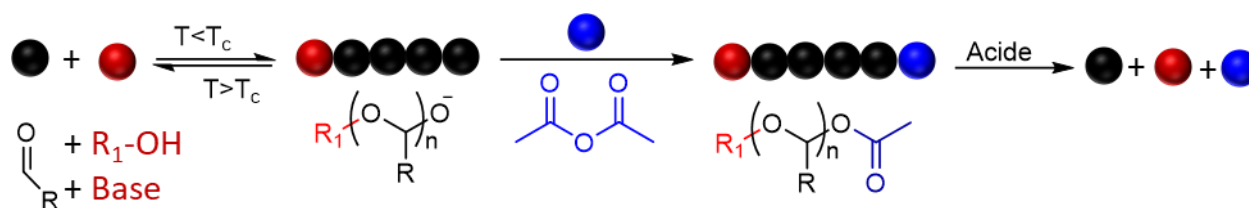


**Figure 27.** Bases phosphazenes.



## 1.5. Stabilisation avec des groupes aux extrémités de la chaîne

Pour être capable d'étudier les polyaldéhydes à température ambiante, mais aussi pour pouvoir les utiliser dans différentes applications il va falloir les stabiliser au-dessus de leur  $T_c$ . Les polymérisations anioniques ne vont pas avoir de terminaison spontanée comme pour une polymérisation radicalaire. Pour permettre la stabilisation, un groupe terminal doit être inséré aux extrémités de la chaîne du polymère. Ce groupe va ensuite être capable de se cliver, après application d'un stimulus, ce qui va entraîner la dépolymérisation du polymère si la température est supérieure à  $T_c$  (Figure 28).



*Figure 28. Amorce et terminaison des polyaldéhydes.*

Plusieurs travaux ont été réalisés pour stabiliser les SIPs, notamment sur les poly(phthalaldéhydes) et polyglyoxylates.<sup>23,84-86</sup> L'avantage qu'offre la polymérisation anionique est la grande variété dans le choix des amorceurs qui vont permettre de bloquer l'extrémité qui commence la chaîne. En effet, n'importe quelle molécule contenant un groupement alcool va pouvoir être déprotonée avec une base forte, non nucléophile, comme une base phosphazène et va ainsi pouvoir amorcer la polymérisation (Figure 28). Sur le même principe, de nombreux groupes différents pourront être utilisés pour réagir avec la deuxième extrémité de la chaîne. Aussi, on utilise souvent un anhydride, afin de générer un groupement ester en fin de chaîne. Le même principe pourra être utilisé pour stabiliser les polyaldéhydes aliphatiques qui seront synthétisés.

# CHAPITRE 2. APERÇUS MÉCANISTIQUES SUR LA POLYMÉRISATION ANIONIQUE DES ALDÉHYDES ALIPHATIQUES

## 2.1 Informations préliminaires

Les polymères auto-immolatifs sont une classe de macromolécules sensibles aux stimuli qui peuvent se décompresser jusqu'au niveau des monomères. Les polyaldéhydes aliphatiques sont des polymères auto-immolatifs peu étudiés, mais possédant des propriétés très intéressantes. Cependant, en raison de leur fragilité thermique, leur préparation est difficile et aucun détail mécaniste n'existe sur leur synthèse. L'article qui suit permet de mieux comprendre le mécanisme de polymérisation anionique de ces polymères ainsi que d'établir un lien entre la méthode de polymérisation et la microstructure de ces polymères. À cette fin, plusieurs aldéhydes aliphatiques ont été polymérisés à l'aide de divers initiateurs. Il a été constaté que, quelle que soit la nature de l'espèce initiatrice, l'énolate formé entre l'initiateur et le monomère déclenche en fait la polymérisation. Il a également été constaté que tous les polymères anioniques sont linéaires, principalement isotactiques ( $mm > 60\%$ ) et cristallins.

L'article ci-dessous a été publié dans le journal *Macromolecules* en 2021 (Martin, B. Y.; Schutz, L.; Claverie, J. P. Mechanistic Insights on the Anionic Polymerization of Aliphatic Aldehydes. *Macromolecules*, **2021**, 54, 19, 9165–9173. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01003>). Les synthèses, les caractérisations, l'interprétation des résultats et la rédaction de l'article ont été réalisées par moi-même sous la supervision de mon directeur de thèse Jérôme Claverie. Les calculs DFT ont été réalisés par Louis Schutz.

L'article a été reproduit dans ce chapitre sans modification par rapport à la version publiée. Le matériel supplémentaire de l'article est joint à l'annexe 1.

## 2.2 Mechanistic insights on the anionic polymerization of aliphatic aldehydes

### 2.2.1. Abstract

Self-immolative polymers are a class of stimuli-responsive macromolecules that can unzip down to monomer level. Among those, aliphatic polyaldehydes are particularly attractive due to their ability to rapidly depolymerize at ambient temperature. By virtue of their thermal fragility, their preparation is challenging, and no mechanistic details exist about their synthesis. This study aims at clarifying the mechanism of the anionic polymerization of aliphatic aldehydes. For this purpose, several aliphatic aldehydes were polymerized using a variety of initiators. It was found that irrespective of the nature of the initiating species, the enolate formed between the initiator and the monomer is actually triggering the polymerization. The formation of an enolate is also responsible for a chain-transfer reaction to monomer which limits the molecular weight of the polymer ( $k_{tr}/k_p = 0.0036$ ). The microstructure of the polymer was determined by solid-state  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance spectroscopy. It was found that all anionic polymers are linear, mostly isotactic ( $mm > 60\%$ ), and crystalline. These polymers are prone to depolymerize at room temperature in solution, making them interesting candidates as self-immolative polymers (Figure 29).

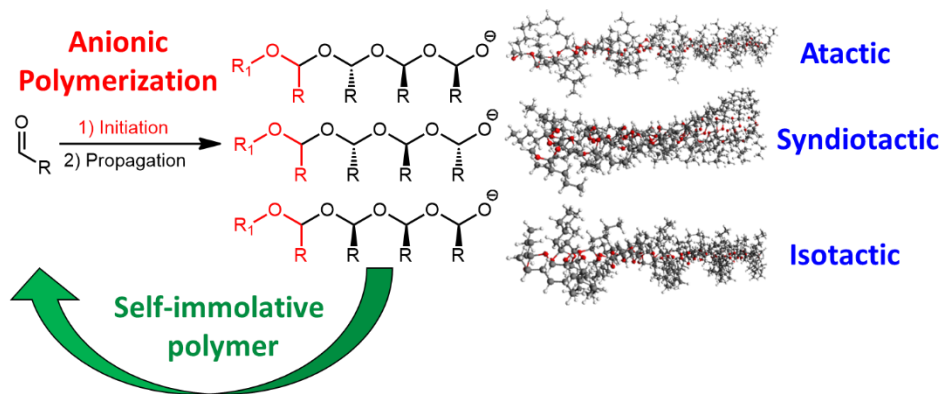


Figure 29. Graphical abstract.

### 2.2.2. Introduction

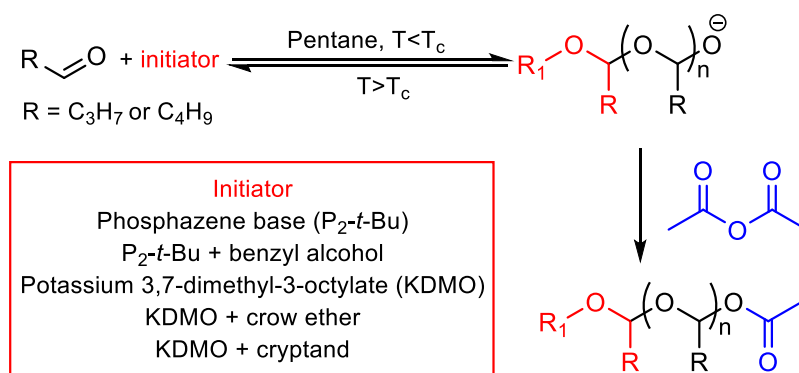
Self-immolative polymers have recently been the object of considerable attention.<sup>87-90</sup> These materials have the capacity to depolymerize back to monomer level under the action of stimuli such as light,<sup>86</sup> enzymes,<sup>91</sup> or even pH<sup>92</sup> These polymers are advantageous in a context of greater concern for polymer recyclability. Furthermore, their properties make self-immolative polymers excellent candidates for a large number of applications such as delivery vehicles<sup>93</sup> or chemical sensors.<sup>94</sup>

Among all self-immolative polymers, polyaldehydes are specifically attractive as they are able to rapidly depolymerize, and they respond to several stimuli such as acid, light or temperature.<sup>95</sup> With the exception of polyoxymethylene (POM), polyaldehydes usually have a ceiling temperature ( $T_c$ ), which is below room temperature. Consequently, the depolymerization step, once triggered, occurs at room temperature. At low temperature, aldehydes can be polymerized via an anionic mechanism.<sup>30,96</sup> Recently, polyglyoxylates<sup>23,66</sup> and polyphthalaldehydes<sup>86,97</sup> were scrutinized because there exist a large range of readily accessible monomers which are easily polymerized and the polymer, once end-capped, remains stable under a variety of conditions. Aliphatic polyaldehydes can be generated from low boiling monomers, thus opening the door to materials that switch from solid to gas under the action of a stimulus. Such behavior is definitely an advantage in the fabrication of electronic inks as the removal of residual monomer/polymer in the final electronic film is an issue. However, aliphatic polyaldehydes are less stable than polyglyoxylates and polyphthalaldehydes and their polymerization mechanism was only scantily studied.<sup>64,69,74</sup>

Very few studies are devoted to the mechanism of the anionic polymerization of aldehydes. Mita *et al.*<sup>98</sup> described the living polymerization of formaldehyde in the presence of sodium naphthalene catalyst in tetrahydrofuran (THF) at -78 °C. However, as aliphatic aldehydes usually possess a basic enolizable hydrogen which can be removed by the sodium naphthalene catalyst, this catalyst is inefficient for such monomers. More recently, phosphazene bases were reported to promote the anionic living polymerization of butanals.<sup>82</sup> Phosphazenes bases, such as P2-*t*-Bu and P4-*t*-Bu, are non-ionic, non-metallic, non-nucleophilic and extremely strong bases (pKa in acetonitrile of 33.5 and 42.7 respectively).<sup>83</sup> Beside this recent report, there has been several early reports on the polymerization of aliphatic aldehydes using a variety of initiators such as aluminum and zinc

catalyst.<sup>64,76,99–101</sup> Unfortunately, these reports often contain conflicting information concerning molecular weight, solubility and crystallinity. They do not convey sufficient information to speculate on the mechanism of the polymerization of aliphatic aldehydes. In fact, the study of the mechanism is hampered by the lack of stability of the polymer at room temperature as well as the absence of solubility. The lack of solubility was ascribed inter alia to polymer crystallinity, as demonstrated by X-ray diffraction (XRD) and infrared (IR) spectroscopy.<sup>64,74,76,102</sup> It has been assumed that the insoluble polymer is isotactic and crystalline whereas the soluble polymer is atactic and amorphous.<sup>71,75,99,102</sup> As it will become evident below, the lack of recent and more complete studies, such as the analysis of the tacticity, is a problem to fully understand the relationship between crystallinity, solubility and tacticity in polyaldehydes.

The goal of this study is to shine light on the anionic polymerization of aliphatic aldehydes and to unravel relationships between crystallinity, tacticity, and solubility. For this purpose, aliphatic aldehydes such as *n*-butanal (butyraldehyde, *n*BA) and *n*-pentanal (valeraldehyde, *n*VA) were anionically polymerized using a variety of initiators (Figure 30). It was demonstrated that the anionic polymerization is not living due to the presence of chain-transfer to monomer which is predominant when molecular weights above 20,000 g/mol are targeted. For the first time, the microstructure of the polymer was assigned using <sup>13</sup>C solid-state nuclear magnetic resonance (<sup>13</sup>C SS-NMR). The polymers are linear, mostly isotactic (*mm* > 60%) and adopt a 2/1, right helix crystalline conformation. The isotacticity was explained by the Burgi-Dunitz attack angle of the propagating species on the monomer. All anionic polymers were found to be soluble and prone to rapid depolymerization when in solution at ambient temperature.



**Figure 30.** Anionic polymerization of aliphatic aldehydes.

### 2.2.3. Experimental section

**Materials and methods.** All reactants were purchased from Sigma-Aldrich. Benzyl alcohol, 3,7-dimethyloctan-3-ol and aldehydes were purified by distillation from calcium hydride. Acetic anhydride was purified by distillation from phosphorus pentoxide. All solvents were anhydrous and stored under molecular sieves. All other reagents were used as received from Sigma-Aldrich. All polymerizations were performed under argon using standard Schlenk line procedures. The catalysts Salophen(tBu)-Al-Et, Salophen-Al-OMe and Salophen-Al-OBn were prepared as described by Wöltinger *et al.*<sup>103</sup> TPP-Al-Et and TPP-Al-OBn catalysts were prepared as described by Sugimoto *et al.*<sup>104</sup> and BDI-Zn-Et catalyst was prepared as described by Chamberlain *et al.*<sup>105</sup> (Figure S1 for chemical structure of TPP, salophen and BDI). One dimensional liquid <sup>1</sup>H NMR and <sup>19</sup>F NMR spectrum were acquired with a 300 MHz spectrometer (Bruker Technologies). Samples were prepared in deuterated benzene. All chemical shifts were reported as parts per million (ppm) with tetramethylsilane as reference. Solid-state <sup>13</sup>C cross-polarization (CP) spectra were acquired on a Bruker AVANCE NEO 400 MHz wide bore spectrometer (Bruker Biospin, Milton, ON) with a 4 mm triple-resonance solid probe. The samples were packed in a 4 mm zirconia rotor spun at 12 kHz at 25 °C. The spectra were measured at 100.56 MHz for the <sup>13</sup>C nuclei with a cross-polarization and magic angle spinning (CP-MAS) pulse sequence. Proton decoupling was performed with a 105 kHz <sup>1</sup>H decoupling radio frequency using a small phase incremental alteration (SPINAL64) decoupling pulse sequence. Using 3072 data points, CP-MAS spectra were acquired with a recycle delay of 3.0 s using a ramped-amplitude pulse sequence with a <sup>1</sup>H-<sup>13</sup>C contact time of 2 ms and a 3.12 μs  $\pi/2$  pulse for the <sup>1</sup>H nuclei. 2048 scans were acquired for each spectrum and the spectral width was 30.1 kHz. Gel permeation chromatography (GPC) was conducted on an Agilent instrument equipped with two Agilent PLgel 10 μm MIXED-B columns. During the analysis, the columns were kept at a temperature of 10 °C. THF (HPLC grade, stabilized with BHT) containing 0.2% of Et<sub>3</sub>N was the eluent and a flow rate of 0.4 mL/min was used. Samples were detected using refractive index (1260 infinity II) detector as mass detector, multiangle light scattering and viscometry allowing an absolute molecular weight determination. The powder X-ray diffraction (XRD) spectra were carried out using an X'pert Pro MRD

(PANalytical) with Cu-K $\alpha$  radiation ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) at room temperature in the range of  $2\theta \sim 4$  to  $30^\circ$ .

**Surface coating of the glassware.**<sup>106</sup> It was found that polymerization results were erratic when the polymerization was performed in usual glassware. This phenomenon was attributed to the residual acidity of the glassware. Subsequent polymerizations were all performed in a surface-coated glassware. A Schlenk tube of 50 mL was dried in an oven at  $110^\circ\text{C}$  then sealed and was purged with repeated vacuum/argon cycles. Dry toluene (50 mL) was first added followed by bis(trimethylsilyl)amine (HMDS) (3 mL) under argon. After 5 h of stirring, the toluene and the excess of HMDS was evaporated under vacuum. The Schlenk tube was washed with methanol, water and dried with a heat gun under vacuum.

**Synthesis of potassium 3,7-dimethyl-3-octylate (KDMO).** Oil-free potassium hydride (1.5 eq., 47.5 mmol, 1.90 g) was added to anhydrous THF under argon in a 50 mL Schlenk tube. Then 3,7-dimethyloctan-3-ol (1 eq., 31.6 mmol, 5 g) was slowly added at  $0^\circ\text{C}$  and the reaction was stirred 12 h under argon at room temperature. Under argon, the unreacted potassium hydride was filtered off and the THF was evaporated leaving a yellow solid.

**General anionic and catalytic polymerization of aliphatic aldehydes.** Specific conditions for each polymerization are consigned in Supporting Information. In a glovebox, a first Schlenk tube was prepared with pentane and the right amount of anionic initiator or catalyst (depending on the targeted  $M_n$ ). A second Schlenk tube was prepared with the aldehyde (1 eq.,  $1.8 \text{ mol.L}^{-1}$ ) and a last Schlenk tube was prepared with the acetic anhydride (1.75 eq.). The three Schlenk tubes were sealed and removed from the glovebox. The first one, with the initiator or the catalyst, was placed in a liquid nitrogen/ethyl acetate bath ( $-82^\circ\text{C}$ ). Then the aldehyde was slowly added via canula transfer to the first Schlenk tube. The solution was stirred at  $-82^\circ\text{C}$  for a given time (Table S 1, Table S 2, Table S 3, Table S 4, Table S 5 and Table S 6). To end-cap the polymer, cold acetic anhydride was added and after 30 min at  $-82^\circ\text{C}$  the polymer was precipitated into cold methanol and filtered. The polymer was kept at  $-40^\circ\text{C}$  under nitrogen.

Polybutanal :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  5.3 (1H, s, broad peak), 1.8 (2H, s, broad peak), 1.7 (2H, s, broad peak), 1.1 (3H, s, broad peak).  $^{13}\text{C}$  NMR (solid state, 300 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  94.7-93.1, 34.5-32.3, 13.7-12.9, 9.9-8.5.

Polypentanal :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  5.3 (1H, s, broad peak), 1.9 (2H, s, broad peak), 1.7 (2H, s, broad peak), 1.5 (2H, s, broad peak) 1.0 (3H, s, broad peak).  $^{13}\text{C}$  NMR (solid state, 300 MHz):  $\delta_{\text{C}}$  94.5-92.1, 32.2-30.1, 23.2-21.2, 19.0-17.6, 9.6-8.7.

**Polymerization of *n*VA and *n*BA initiated by pentafluorobenzyl alcohol ( $\text{F}_5\text{-BnOH}$ ) and end-capped by trifluoroacetic anhydride (TFAA).** In a glovebox, a first Schlenk tube was prepared with pentane,  $\text{P}_2\text{-}t\text{-Bu}$  ( $9.51 \times 10^{-5}$  mol) and  $\text{F}_5\text{-BnOH}$  ( $9.51 \times 10^{-5}$  mol) and stirred 10 min at room temperature. A second Schlenk tube was prepared with the aldehyde (*n*BA or *n*VA, 1 eq.,  $1.8 \text{ mol.L}^{-1}$ ) and a last Schlenk tube was prepared with the TFAA (1.75 eq.). The three Schlenk tubes were sealed and removed from the glovebox. The first one was placed in a liquid nitrogen/ethyl acetate bath ( $-82 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Then the aldehyde was slowly added via canula transfer to the first Schlenk tube. The solution was stirred at  $-82 \text{ }^\circ\text{C}$  for 40 min. To end-cap the polymer, cold TFAA was added and after 30 min at  $-82 \text{ }^\circ\text{C}$  the polymer was precipitated into cold methanol and filtered. The polymer was kept at  $-40 \text{ }^\circ\text{C}$  under nitrogen.

Polybutanal :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  5.3 (1H, s, broad peak), 1.8 (2H, s, broad peak), 1.7 (2H, s, broad peak), 1.1 (3H, s, broad peak).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{F}}$  -75.8.

Polypentanal :  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  5.3 (1H, s, broad peak), 1.9 (2H, s, broad peak), 1.7 (2H, s, broad peak), 1.5 (2H, s, broad peak) 1.0 (3H, s, broad peak).  $^{19}\text{F}$  NMR ( $\text{C}_6\text{D}_6$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{F}}$  -75.6.

**Computational calculation.** Structures were generated from Gaussview3 software and thermodynamics properties were calculated over the most stable conformers using Gaussian09 software at the M06-2X level of theory. All atomic orbitals were defined using a 6-31G\*\* basis set. The identification of the most stable conformers for each of the species was performed using the recently developed Conformer–Rotamer Ensemble Sampling Tool (shortly named CREST),<sup>81</sup> with basic parameters. The conversion between input format needed in the different software was realized with OpenBabel.<sup>107</sup> The M06-2X DFT was chosen after a benchmark step performed on



polyformaldehyde (Table S7). The heptane was used as solvent and a concentration of 1.8 mol.L<sup>-1</sup> or 1 mol.L<sup>-1</sup> was used for the calculations of the T<sub>c</sub> (Table 2 and Table S8).

#### 2.2.4. Results and discussion

**Determination of the T<sub>c</sub> for various aliphatic aldehydes.** Polyaldehydes are known for their low ceiling temperature, T<sub>c</sub> which is defined as the temperature at which propagation and depropagation are at equilibrium. At equilibrium, the relationship between monomer concentration, ln[M], and temperature is captured by the Dainton-Ivin relationship :<sup>108</sup>

$$T_c = \frac{\Delta H^0}{\Delta S^0 + R \ln [M]} \quad \text{Equation 6}$$

Where the  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  are respectively the enthalpy and entropy of polymerization. The reported T<sub>c</sub> at 1 mol.L<sup>-1</sup> of substituted aldehydes varies between -39 °C for acetaldehyde<sup>69</sup> and -42 °C for pentanal,<sup>64,69</sup> However, the microstructure of the polymers is not taken into account, and a single value is provided for atactic, isotactic and syndiotactic polymers. In order to clarify this issue, and to determine at which temperature the polymerization should be conducted, we endeavored to determine T<sub>c</sub> for the syndiotactic and isotactic polymer. For this purpose, the  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  were calculated by DFT molecular simulations. Dimers and trimers of polybutanal (P(*n*BA)) and polybutanal (P(*n*BA)) were minimized and their thermodynamic parameters were assessed once the frequencies of the optimized conformation were calculated. Polyaldehyde chains were modeled by quantum molecular simulations using the density functional theory (DFT). After a benchmark study to select the suitable conditions (MO6-2X DFT, 6-31G\*\* basis set, Table S7), the geometry of polyaldehyde oligomers with *mm*, *mr* and *rr* configurations was optimized. Due to the inherent flexibility of the oligomer chain, conformation search was performed to locate the absolute minimum using the CREST procedure recently developed by Grimme *et al.*<sup>81</sup> With these results in hand, we were able to obtain the lowest energy conformation for each conformer for the P(*n*VA). Two dyad configurations, *m* and *r*, exist for the dimers. For the trimers, three triad configurations (*mm*, *mr*, *rr*) can be modeled. With these results in hand, it is possible to calculate the standard thermodynamic parameters ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta C_p$ ) for the reaction of the monomer with respectively *m*

or *r* dimer to yield the *mm* or *rr* trimer. For the atactic polymer, we considered the reaction of the monomer with *m* or *r* dyad to yield respectively the *mr* or *rm* triad. The thermodynamic parameters calculated by molecular modeling are generated at 298 K. Using the values of  $C_p$ , it is possible to calculate  $\Delta H^0$  and  $\Delta S^0$  at all temperatures. Thus, equation 6 was numerically solved by finding the temperature for which both members of the equation are equal, using a monomer concentration of 1.8 mol/L which is the experimental starting monomer concentration we used. As a proof of the consistency of our approach, no difference was found when considering the *mr* or *rm* triads (Table 2). Using this method, the  $T_c$  of formaldehyde was calculated at 1.8 mol.L<sup>-1</sup> ( $T_c = 141$  °C) which is the concentration used during the polymerization and at 1 mol.L<sup>-1</sup> which is the standard concentration when reporting  $T_c$  ( $T_c = 129$  °C). This latter value was found to be in good agreement with the literature value ( $T_c = 119$  °C at 1 mol.L<sup>-1</sup>).<sup>18</sup> The  $T_c$  of various aliphatic aldehydes at 1 mol.L<sup>-1</sup> and 1.8 mol.L<sup>-1</sup> are reported in Table 1 and corresponding thermodynamic values ( $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$ ,  $\Delta C_p$ ) are reported in Table S7 and Table S8.

**Table 2.** Calculated  $T_c$  for various aliphatic aldehydes and reported  $T_c$  for a monomer concentration of 1 mol.L<sup>-1</sup>.

Reaction	Microstructure	$T_c$			
		<i>n</i> -acetaldehyde	<i>n</i> -propanal	<i>n</i> -butanal	<i>n</i> -pentanal
<i>m</i> → <i>mm</i>	Isotactic	-24 °C	-21 °C	-20 °C	-30 °C
<i>r</i> → <i>rr</i>	Syndiotactic	-34 °C	-22 °C	-7 °C	-22 °C
<i>r</i> → <i>rm</i>	Atactic	-12 °C	2 °C	56 °C	12 °C
<i>m</i> → <i>mr</i>	Atactic	-1 °C	4 °C	59 °C	15 °C
	Reported $T_c$	-39 °C <sup>18</sup>	-48 °C <sup>36</sup>	-39 °C <sup>37</sup>	-42 °C <sup>18</sup>

For a monomer concentration of 1.8 mol.L<sup>-1</sup>, which is the concentration used during the polymerization, the  $T_c$  of isotactic, syndiotactic and atactic P(*n*VA) are respectively -25 °C, -13 °C and 20 °C and the  $T_c$  of isotactic, syndiotactic and atactic P(*n*BA) are respectively -13 °C, 0 °C and 66 °C. Remarkably, the  $T_c$  for the isotactic polymer is slightly lower than the  $T_c$  of the syndiotactic one but significantly lower than the  $T_c$  of the atactic polymer. Conceptually, an isotactic or syndiotactic propagating chain could depolymerize when warmed-up but could repolymerize into an atactic species. In order to limit the influence of the depolymerization which could scramble the

kinetic microstructure with a thermodynamic one, polymerizations were performed at -82 °C in this work.

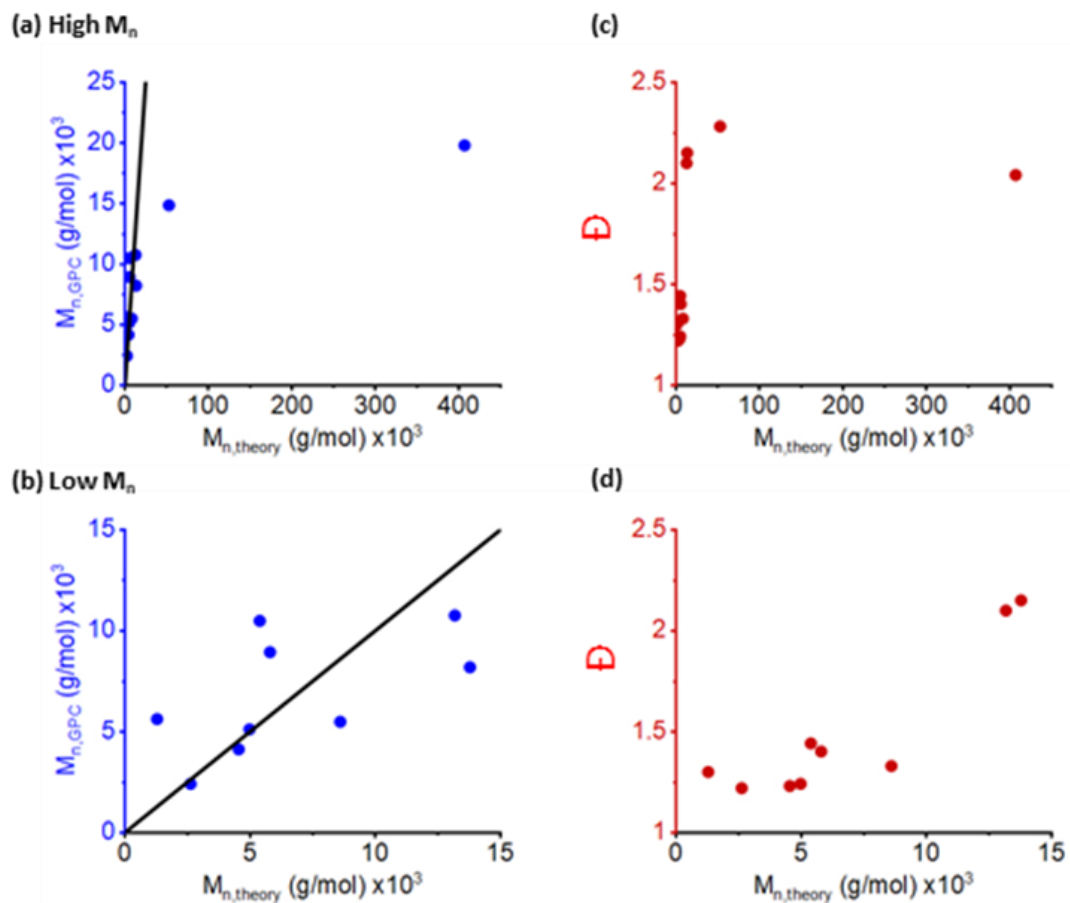
**Anionic polymerization of aliphatic aldehydes.** Aliphatic aldehydes, and in particular acetaldehyde, are known to polymerize in the presence of an acidic glassware surface.<sup>106</sup> An acidic surface acts as a cationic initiator for the polymerization. The cationic initiation of aldehydes leads to the formation of a mixture of cyclic trimers and of polymers.<sup>64</sup> Therefore, to avoid such side-polymerization, it was chosen to coat the glassware with bis(trimethylsilyl)amine (HMDS) to obtain an hydrophobic surface where all acidic silanols are masked.

To synthesise the polymer, we first concentrated on the anionic polymerization of *n*BA and *n*VA in pentane at -82 °C initiated by benzyl alkoxide obtained upon reaction of benzyl alcohol, BnOH, with P<sub>2</sub>-*t*-Bu base. In our hands, polymerizations were found to occur in pentane but not in THF, diethyl ether or toluene with the protonated P<sub>2</sub>-*t*-Bu base as counter-ion (Table S1). It should be noted that Hashimoto *et al.* succeeded to polymerize *n*VA in THF using a benzophenone-monolithium initiator.<sup>69</sup> The conversion of the reaction was not specified. We performed this polymerization under the same conditions (Table S2) and obtained a polyaldehyde in less than 10% conversion. As revealed by <sup>1</sup>H NMR, aromatic protons from the benzophenone initiator are found in the polymer, but the nature of the initiating species remains unclear. When performing the polymerization in pentane and using protonated P<sub>2</sub>-*t*-Bu base as counter-ion, the propagating species can be viewed as a nucleophile when it adds to the carbonyl group (propagation step) but also as a base when it deprotonates the aldehyde to lead to an enolate. While the nucleophilic addition corresponds to the normal propagation step of the polymerization, the deprotonation should be regarded as a transfer reaction. The Hughes-Ingold rule predicts that the alkoxide is more reactive toward addition of the carbonyl in low polarity solvents.<sup>109</sup> Indeed, the addition of the alkoxide on the carbonyl goes through a transition state with a charge which is more dispersed than in the starting alkoxide. Thus, propagation only occurs in low polarity solvent such as pentane. After 10 minutes of polymerization time, the yield of P(*n*BA) is around 60 % (Table S2). Longer polymerization times do not result in higher yields. We observed that the polymer precipitates in pentane at -82 °C, which most likely leads to a stop or at least a significant rate decrease of the chain propagation. If the reaction medium is then warmed up, the precipitate disappears below 0

°C and no polymer is collected indicating complete depolymerization. Therefore, the polymer must be end-capped at -82 °C before being warmed up. End-capping was achieved with an excess of acetic anhydride. This heterogenous reaction between the liquid end-cap and the solid polymer explains the observed variability in the yield of collected polymer which is 60% +/- 13% for 11 repeats. Notably, the results are in essence similar for the polymerization of pentanal, P(*n*VA), but the reaction takes 40 minutes instead of 10 minutes.

Analysis of the polymer by gel permeation chromatography (GPC) has been found to be particularly sensitive, since conventional conditions have led to depolymerization within the GPC columns, resulting in monomer formation during the analysis (visible around 22.5 min in GPC chromatogram in Figure S8) as well as inconsistencies between injected and collected amounts. Under such conditions, reproducible analysis of P(*n*VA) and P(*n*BA) was possible using triple detection setup leading to absolute molecular weight measurement.

Once this experimental protocol was established, the living character of the polymerization of *n*BA and of *n*VA initiated by BnOH + P<sub>2</sub>-*t*-Bu was assessed. The experimental molecular weight ( $M_{n,GPC}$ ) is lower than the theoretical one ( $M_{n,theory}$ ) in particular when high molecular weights are targeted (Figure 31, Figure S3). Furthermore, for the same time of polymerization and same quantity of monomer, the conversion does not depend on the amount of initiator (Figure S4). These results reveal that the polymerization is not living.



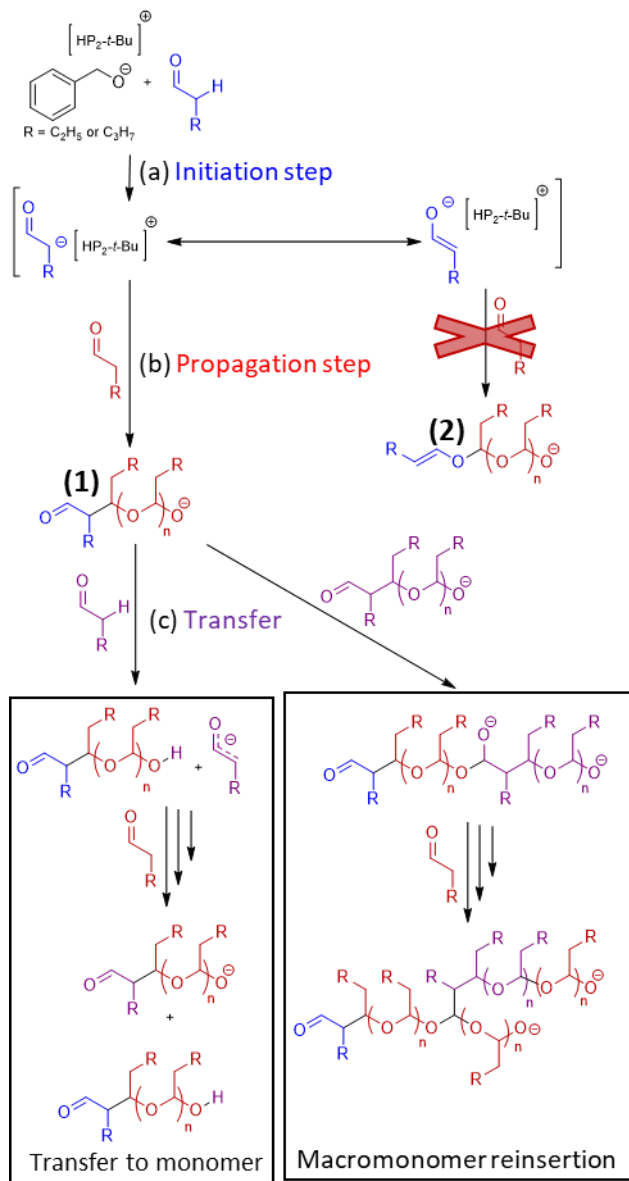
**Figure 31.** Polymerization of *n*BA initiated by BnOH and P2-*t*-Bu. Relationship between  $M_{n,GPC}$  and  $M_{n,theory}$  (blue dots) and theoretical value for a living polymerization (black line) for targeted high molecular weights (a) and low molecular weights (b).

In order to further clarify the mechanism of initiation and end-capping of polymerization, the reaction was carried out with fluorinated analogues of the initiator or of the capping agent, with the hope that the fluorinated moieties will be easily detected by <sup>19</sup>F NMR. Pentafluorobenzyl alcohol (F<sub>5</sub>-BnOH) was used instead of BnOH and trifluoroacetic anhydride (TFAA) instead of AA. The molecule F<sub>5</sub>-BnOH exhibits three characteristic resonances at -162 ppm, -155 ppm and -145 ppm in <sup>19</sup>F NMR and the TFAA has one signal at -75 ppm (Figure S5). We expected to observe the same signals after the polymerization, thus confirming the presence of the initiator and the capping agent in the polymer. However, it was only possible to observe the resonance at -75 ppm in the <sup>19</sup>F NMR spectrum of the polymer. Consequently, this result indicates that F<sub>5</sub>-BnOH is not the true initiator of the polymerization, and by analogy BnOH neither, but that TFAA (or AA) is indeed

efficiently end-capping the polymer. The same result was observed in P(nVA) and P(nBA) (Figure S5).

Polymerization was also performed without any capping agent. A white solid, corresponding to precipitated polymer, was visible at  $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$ . However, as soon as the Schlenk tube was taken out from the cold bath and started to heat up, the solid was redissolved in the pentane solution and a clear solution was obtained. In addition, after cold MeOH was added to the solution, no polymer was precipitated and only monomer was recovered. By contrast, when the AA end-cap is added at the end of the polymerization, the polymer remains precipitated under the form of a white solid, even after warming. Therefore, all solid recovered after precipitation is indeed polymer capped by AA, and polymer which is not end-capped is fully and immediately depolymerised at room temperature, in good agreement with the  $T_c$  values found in Table 2.

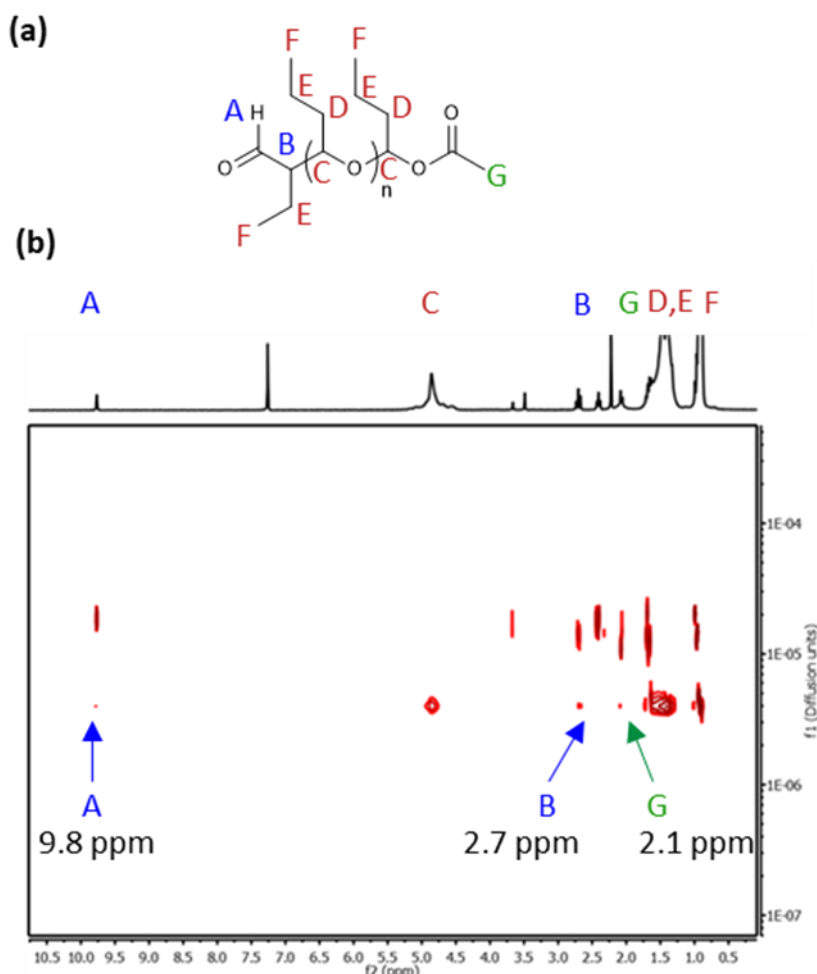
Since an alkoxide ( $\text{BnO}^-$ , formed from  $\text{BnOH} + \text{P}_2\text{-}t\text{-Bu}$ ) is not needed to initiate the polymerization, the reaction was attempted using solely  $\text{P}_2\text{-}t\text{-Bu}$  as initiator. Remarkably, the reaction in the presence (Table S1) and in the absence of  $\text{BnOH}$  gives similar results (yield = 57 %,  $M_n = 8590\text{ g/mol}$ ,  $\text{Đ} = 1.7$ ). Thus, an enolate is formed during the early stage of the reaction which acts as a polymerization initiator (Figure 32, a). Furthermore, the fact that  $M_n$  is lower than the expected value lends credence to the fact that transfer to the monomer via enolate formation is also present in our polymerization (Figure 32, c). Due to the inductive effect of the oxygen atom,  $\text{BnO}^-$  is more basic than the propagating species (Figure 32, (1) and (2)). Therefore, when present,  $\text{BnO}^-$  exclusively reacts via the deprotonation of the aldehyde whereas the propagating species (Figure 32, (1) and (2)) favors nucleophilic addition to the carbonyl group most of the time. In rare occurrences, chain transfer occurs via enolate formation. Since the asymptotic molecular weight =  $20\ 000\text{ g/mol}$  ( $X_n = 280$ ), this transfer reaction occurs once every 280 propagations. In other words,  $k_{tr}/k_p = 0.0036$ .



**Figure 32.** (a) Initiation (b) propagation and (c) transfer to the monomer and/or macromonomer reinsertion.

To confirm the initiation mechanism proposed in Figure 32, DOSY analysis was performed on P(nBA) with a low molecular weight (Figure 33). Two main species, the monomer (resulting from unavoidable depolymerisation) and the polymer with respective diffusion coefficients of  $1.5 \cdot 10^{-5}$  and  $4.0 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/s are detected in the DOSY 2D-spectrum. This analysis confirms that besides main-chain protons C, D, E and F, the polymer possesses protons A (9.8 ppm), B (2.7 ppm) and G (2.1 ppm) which correspond to an aldehyde chain start and an acetate chain end. No double bond

chain start was detected, indicating that the initiating enolate preferentially reacts through its soft C nucleophilic site, leading to molecule **1**, rather than through its hard O site, which would yield molecule **2** (Figure 32).



**Figure 33.** (a) P(*n*BA) with aldehyde end-chain (molecule **1** in Figure 3). (b) DOSY of P(*n*BA) initiated by P2-*t*-Bu in CDCl<sub>3</sub> (spiked with KOH).

As we were concerned by the poor solubility of BnOH and P2-*t*-Bu base at low temperature in pentane, dimethyloctanol (DMO) was used as replacement for BnOH. We first checked that is alcohol and the corresponding alkoxide were soluble in pentane at -82 °C. However, once again, the polymerization was found not to be living (Table S6). Obviously, the nature of the counter-cation is expected to play an important role in the balance between nucleophilicity and basicity.



Therefore, polymerization using  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  and  $\text{K}^+$  as counter-ion were attempted. Results with  $\text{Li}^+$  and  $\text{Na}^+$  were often irreproducible and this route were not further explored. The potassium salt of DMO (KDMO) which is soluble in pentane led to results which are in essence similar to those obtain with  $\text{P}_2$ -*t*-Bu (Table S3). In anionic polymerization, it is well established that the degree of separation between the propagating anion and the counter-cation strongly affects the reactivity.<sup>110</sup> Due to the poor charge dissociation between the negative oxygen and the positive potassium in KDMO in pentane, cryptand (2.2.2) (crypt-222) was added to the polymerization reaction as it is as excellent chelating agent for the potassium.<sup>111</sup> Once again this strategy led to similar results to those obtained with  $\text{P}_2$ -*t*-Bu (Table S4). Finally, replacing crypt-222 by 18-crown-6 did not result in any improvement (Table S5). To conclude on this section, in our hands the polymerization of *n*VAc and *n*BAA is not controlled. Molar mass dispersity ( $\mathcal{D}$ ) are typically 1.2-1.6 with lower  $\mathcal{D}$  obtained for oligomers, which can be a consequence of purification by precipitation as well as a telomerization scheme whereby propagation is limited by a chain transfer reaction (Figure 32).

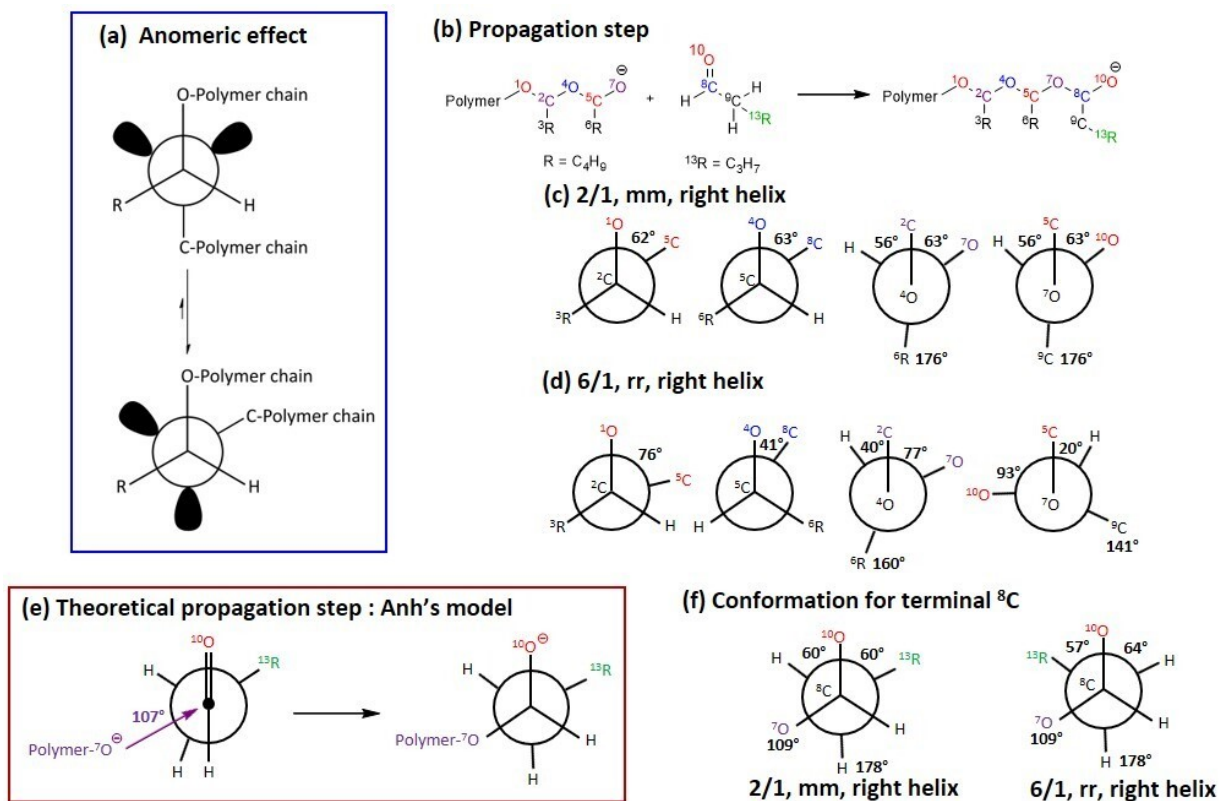
Analysis of the polymer by NMR was found to be difficult due to unavoidable depolymerization. For example, residual acidity of deuterated chloroform led to instantaneous depolymerisation. Thus, deuterated benzene or chloroform containing KOH pellets was used as solvent. Quantitative  $^{13}\text{C}$  NMR analysis in solution proved impossible due to the excessively long acquisition times because of unavoidable depolymerization, even at low temperature. Therefore, polymer was analyzed by SS-NMR (Figure S7 complete attribution in supporting information). By  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  SS-NMR, the structure of the polymer is confirmed but the end-groups are not detected due to the overlap with the resonances of the main-chain protons. The telomerization mechanism could lead to the formation of an aldehyde end-group (Figure 32). Reinsertion of this aldehyde end-group (transfer to polymer) would putatively lead to the formation of a branch. From the viscosity data obtained by GPC (Figure S 8), the plot  $\log(\text{IV})$  vs  $M_w$  ( $a = 0.8$  in THF at 10 °C) was found to be linear on a wide range of molecular weights which is characteristic of a polymer devoid of branches. Thus, this transfer to polymer reaction, if present, is not predominant.

**Crystallinity, tacticity and solubility.** In literature it is reported that  $\text{P}(n\text{VAc})$  and  $\text{P}(n\text{BAA})$  are highly crystalline and insoluble.<sup>64,71,102</sup> Surprisingly our polymers are always soluble yet crystalline (see below for crystallinity analysis). In previous reports, crystallinity was reported to arise from

isotacticity. However, to our knowledge, no microstructural analysis was ever reported for polyaldehydes. In our  $^{13}\text{C}$  NMR, we observed resonance splitting which are due to tacticity, in particular for the acetal carbon at 94 ppm (Figure S 7, Table S 9). However, in the absence of prior attribution for polyaldehyde peaks, it was impossible to attribute these splittings to the *mm*, *mr* and *rr* conformations. It was therefore necessary to further study the conformation of the polyaldehyde chain in order to perform an attribution.

Using the DFT model of P(*n*VA) obtained for  $T_c$  calculation, it is found that the *mm* triad adopts a 2/1 right-handed (RH) helical conformation and the *rr* triad adopts a 6/1 RH helical conformation. Based on these minimal energy conformations, it is possible to draw the Newman projections for the most stable conformers (Figure 34, c and d). Furthermore, other conformations (2/1 left-handed (LH), 6/1 LH, 4/1 RH and 4/1 LH), corresponding to secondary minima obtained by the CREST procedure, were also analyzed (Figure S 9). The analysis of the Newman's projections reveals that in *mm* RH helices the  $^5\text{C}$  and  $^8\text{C}$  are respectively in anti position from  $^3\text{R}$  and  $^6\text{R}$  whereas there are in gauche positions in *mm* LH helices, thus explaining the greater stability for the RH helix. For the *rr* configuration, calculation indicates that the 6/1 RH helix is more stable than the 2/1 RH helix. This can be explained by the presence of an unfavorable gauche interaction between  $^8\text{C}$  and  $^6\text{R}$  in the 2/1 RH helix. Since this gauche interaction is absent in the *mm* triad, the *mm* conformation is more stable than the *rr* one. The two most stable conformation (2/1 RH for *mm* triad and 6/1 RH for *rr* triad) are consistent with the anomeric effect which indicates that the O-polymer chain and C-polymer chain are in gauche conformation (Figure 5, a). Furthermore, it should be pointed out that theoretical considerations by Flory and Stockmayer (using the pseudonym Silberszyc)<sup>112,113</sup> had predicted that interactions between O and CH as well as coulombic interactions should force the chain to adopt a gauche helical conformation (as shown in Figure 5). All the previous arguments are based on thermodynamic considerations. Kinetic considerations based on the Anh's model using the Burgi-Dunitz angle (Figure 34, e and f) can also be used to explain the chain configuration. In this model, the propagating chain-end attacks the aldehyde at  $107^\circ$  angle on the less congested side on the aldehyde. Such attack leads to RH helices with configuration on terminal  $^8\text{C}$  which correspond perfectly with calculated most stable conformation. To conclude on this section, thermodynamic argument based on anomeric effect and kinetic considerations (Anh's

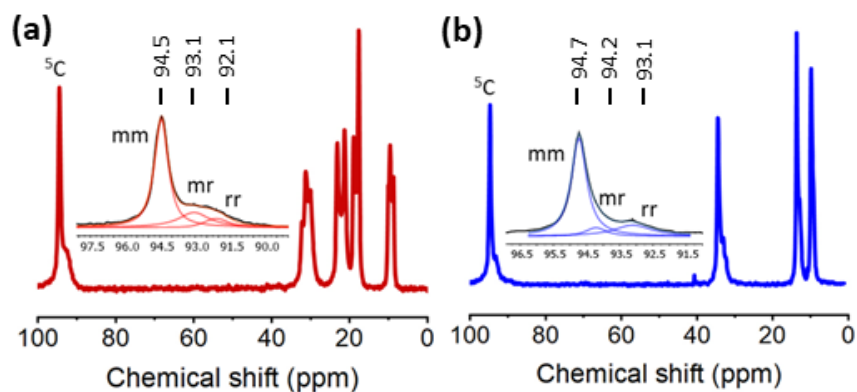
model) both predict 2/1 RH helix for the *mm* triad and 6/1 RH helix for the *rr* triad, in perfect agreement with DFT calculations.



**Figure 34.** (a) Representation of the anomeric effect (b) Propagation step during the polymerization of *nVA* (c) 2/1, *mm*, right helix (d) 6/1, *rr*, right helix (e) representation of the propagation step with the Anh's model and the Burgi-Dunitz angle (f) Conformation of the terminal C8 carbon after propagation following Anh's model for *mm* and *rr* insertions, which respectively correspond to 2/1 RH and 6/1 RH helices

To predict the chemical shift of the  $^5\text{C}$  carbon in  $^{13}\text{C}$  NMR, one can make use of the gauche  $\gamma$ -substituent effect.<sup>80</sup> With such effect, a  $\gamma$ -substituent in gauche position generates an upfield shift of the resonance. In the *mm* (2/1 RH) conformation the  $^9\text{C}$  is anti from  $^5\text{C}$  whereas in the *rr* (6/1 RH) the  $^9\text{C}$  is gauche. This additional gauche interaction is expected to generate an upfield shift for the  $^5\text{C}$  in a syndiotactic (*rr*) chain. Therefore, the  $^5\text{C}$  *mm* resonance is downfield from the *rr* one (Figure 35). In the  $^{13}\text{C}$  SS-NMR, the  $^5\text{C}$  resonance appears under the form of a triad with the

most predominant peak corresponding to the *mm* configuration, based on the above attribution. We realize that SS-NMR is not quantitative however since the *mm*, *mr* and *rr*  $^{13}\text{C}$  are in similar chemical environments, their relative proportions can safely be extracted from the integral of the respective resonance as all carbons are expected to have similar relaxation times and nuclear Overhauser effect. With these results in hand, microstructural analysis was performed on four polymers synthesized in different conditions (Table S9). Surprisingly, all synthesized polymers had relatively similar microstructures, with *mm* = 60%  $\pm$  10% and *rr* below 20%. To conclude of this section, we have demonstrated that P(*n*VA) and P(*n*BA) are mostly isotactic with an equilibrium conformation which is a (2/1 RH) helix. This isotacticity can be explained by the greater tendency for the propagating chain to attack the aldehyde following the Anh's model which leads to a *mm* (2/1 RH). Isotacticity also indicates that the depolymerization reaction is not occurring under our synthetic conditions, and the formed product is the kinetic product and not the thermodynamic one which is atactic.



**Figure 35.** (a)  $^{13}\text{C}$  SS NMR of P(*n*VA). (b)  $^{13}\text{C}$  SS NMR of P(*n*BA).

Isotacticity often leads to crystalline polymers. The crystallinity of our polyaldehydes was evaluated by XRD (Table 3 and Figure S10). Remarkably, the crystallinity is not influenced by the nature of the counter cation, and all P(*n*VA) samples prepared by anionic polymerization exhibit a crystalline fraction between 60% and 80%. Yet, all these polymers are soluble in THF at room temperature despite their high crystallinity. To conclude anionic polymerization leads to polymers with similar tacticity and crystallinity. In order to better characterize the impact of microstructure on crystallinity, we also have prepared polymers using Zn and Al based catalyst (Figure S1). These

well-defined homogeneous catalysts have been reported in literature to promote the ring opening of epoxides or lactones<sup>114-116</sup> but not the polymerization of aldehydes. Our work hypothesis was that such catalysts could promote the migratory insertion of metal alkoxide on a coordinated aldehyde as they are able to promote the migratory insertion of a metal alkoxide on a coordinated epoxide or ester. Thus, Salophen(<sup>t</sup>Bu)-Al-R, TPP-Al-R and BDI-Zn-Et were found to catalyze the polymerization of *n*VA (-82 °C in pentane). Note that the study of the mechanism of these catalytic polymerizations is beyond the scope of this work. The resulting polymers were found to be insoluble once isolated. Using SS <sup>13</sup>C NMR, it was found that these polymers are indeed polyaldehydes with a high proportion of *mm* triads. By XRD, crystallinity of these polymers prepared by catalytic mechanism is found to be slightly higher (80-90%) than the one with anionic polymerization (Table 3). Such features tend to lend credence to the fact that highly crystalline polyaldehydes are insoluble. However, it should be noted that anionic and catalytic polymers have similar *mm* triads percentage (see Table S9), indicating that solubility is not only dictated by tacticity.

**Table 3.** Crystallinity content of *P(nVA)*, as measured by XRD.

Entry	Initiator	Crystallinity (%)
1	P <sub>2</sub> - <i>t</i> -Bu/BnOH	65
2	P <sub>2</sub> - <i>t</i> -Bu/DMO	75
3	KDMO/18C6	80
4	KDMO	70
5	Salophen-Al-OBn	80
6	Salophen-Al-Et	85
7	TPP-Al-Et	90

### 2.2.5. Conclusions

In this study, *n*BA and *n*VA were polymerized with different anionic initiators. We have demonstrated that in each case, the  $\alpha$ -hydrogen in the aliphatic aldehyde is acidic enough to be deprotonated by the anionic initiator, which leads to an initiation of the polymerization by the enolate derived from the monomer itself. Deprotonation of the monomer is also responsible for a transfer reaction to the monomer ( $k_{tr}/k_p = 0.0036$ ) which renders the polymerization non-living. For the first time, the microstructure of the polyaldehydes was unraveled, using  $^{13}\text{C}$  SS-NMR and it was demonstrated that the polyaldehydes made by anionic polymerization have a high proportion of *mm* triads and a high crystallinity (65-75%). These polymers are soluble in organic solvents, but they rapidly depolymerize in solution at room temperature. Corresponding aliphatic polyaldehydes obtained by catalytic polymerization have a greater crystallinity (80-90%) and greater proportion of *mm* triads but they are insoluble in all standard organic solvents at ambient temperature. Thus, isotacticity is responsible for the crystallinity and the low solubility of the polymer. This tacticity can be explained by the anomeric effect and the Burgi-Dunitz attack angle of the nucleophilic propagating chain on the aldehyde monomer.

### 2.2.6. Associated content

**Supporting information (Annexe 1).** Chemical structures of catalyst, polymer characterizations, DFT calculations, Newman configurations, XRD and NMR analysis.

### 2.2.7. Author information

**Corresponding Author.** Jerome P. Claverie – Université de Sherbrooke, Dpt de Chimie, 2500 Blvd de l'Université, Sherbrooke, J1K 2L2, Qc, Canada. Email: [jerome.claverie@usherbrooke.ca](mailto:jerome.claverie@usherbrooke.ca). ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7363-1186>

**Authors.** Barbara Y. Martin - Université de Sherbrooke, Dpt de Chimie, 2500 Blvd de l'Université, Sherbrooke, J1K 2L2, Qc, Canada. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3583-801X>. Louis Schutz - Université de Sherbrooke, Dpt de Chimie, 2500 Blvd de l'Université, Sherbrooke, J1K 2L2, Qc, Canada. ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0233-1762>

### 2.2.8. Acknowledgments

This work was financially supported by the CRSNG (Conseil de recherches en sciences naturelles et en génie du Canada) and by the CRC (Chaires de recherche du Canada). The authors thank Dr. Matthieu Fillion and Dr Kirill Levin for their assistance with NMR analysis. We thank Prof. B. Klumperman and Dr. Weideman (Stellenbosch University) for useful discussions about the polymerization of aldehydes.

# CHAPITRE 3. THÉORIE LIÉE À LA SYNTHÈSE DE TENSIOACTIF ÉPHÉMÈRE POLYAMINE

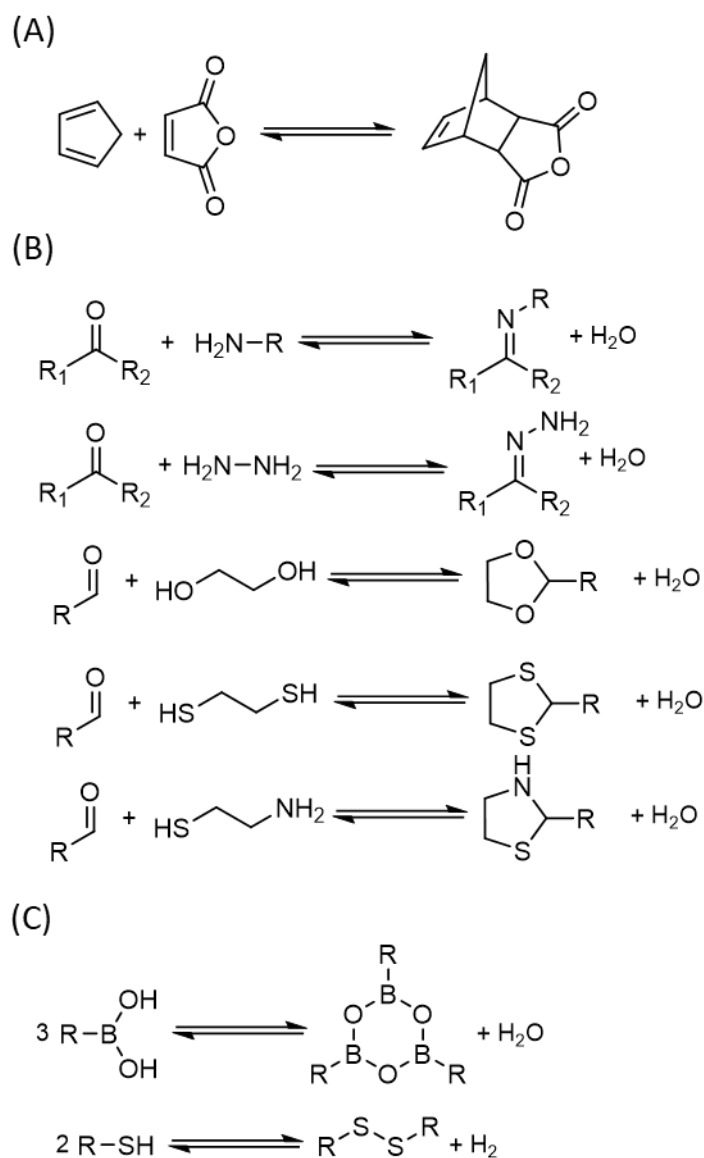
## 3.1. Liens covalents et réversibles

Les polyaldéhydes étant peu stables et difficilement utilisables, nous nous sommes tournés vers une autre classe de SRP. Pour synthétiser un tensioactif SRP et évaporable, des polymérisations réversibles devront être utilisées. Ces polymérisations peuvent être réalisées avec des liens non-covalents<sup>118</sup>, mais ceux-ci sont très faibles donc peu résistants et il sera plus difficile de contrôler le moment de la dépolymérisation. Des liens covalents et réversibles vont donc devoir être utilisés qui vont permettre d'avoir des liens plus résistants. Pour que ces liens soient réversibles dans une échelle de temps raisonnable, il faut que les constantes de vitesse avant et arrière entre les états polymérisé et dépolymérisé soit relativement rapides. De plus, pour permettre la réversibilité il faut que la constante d'équilibre soit comprise entre  $10^{-7}$  et  $10^7$ .

De nombreuses réactions réversibles peuvent être utilisées pour synthétiser des SRPs. Les liens carbone-carbone sont très stables thermodynamiquement, ce qui peut être une bonne chose pour certaines applications, mais nécessite donc l'utilisation d'un catalyseur pour augmenter la cinétique de la réaction et permettre la réversibilité. La réaction de Diels-Alder, par exemple, va être très utilisée, cette réaction va permettre la synthèse de cycles à 6 membres très stables, mais le choix de monomères utilisables pour ce type de réaction va être limité. Il y est cependant possible de l'utiliser pour synthétiser des matériaux pour de l'impression 3D de thermodurcissables,<sup>119</sup> des sondes photoluminescentes pour des applications de sécurité et de transmission de l'information,<sup>120</sup> ou encore des polymères autoréparables.<sup>121</sup> Les liens carbone-hétéroatome sont moins stable thermodynamiquement, leur réversibilité va donc être plus facile à mettre en œuvre et un plus grand choix de monomères va être accessible. Ces réactions sont donc plus utilisées. Les plus classiques sont les liens C=N (imines, hydrazones ou encore oximes),<sup>122,123</sup> C-O (ester et acétales) ou C-S (thioacétales ou thiazolidine).<sup>124</sup> Les liens hétéroatome-hétéroatome (acide boronique ou disulfure)



peuvent également être utilisés, mais ces liens, bien que covalents, seront assez faibles et peu stables donc peu utilisés pour des applications qui nécessitent un polymère avec une certaine résistance chimique et mécanique (Figure 36).<sup>125</sup>



**Figure 36.** (A) Lien carbone-carbone. (B) Liens carbone-hétéroatome (C) Liens hétéroatome-hétéroatome.

## 3.2. Polycondensation réversible

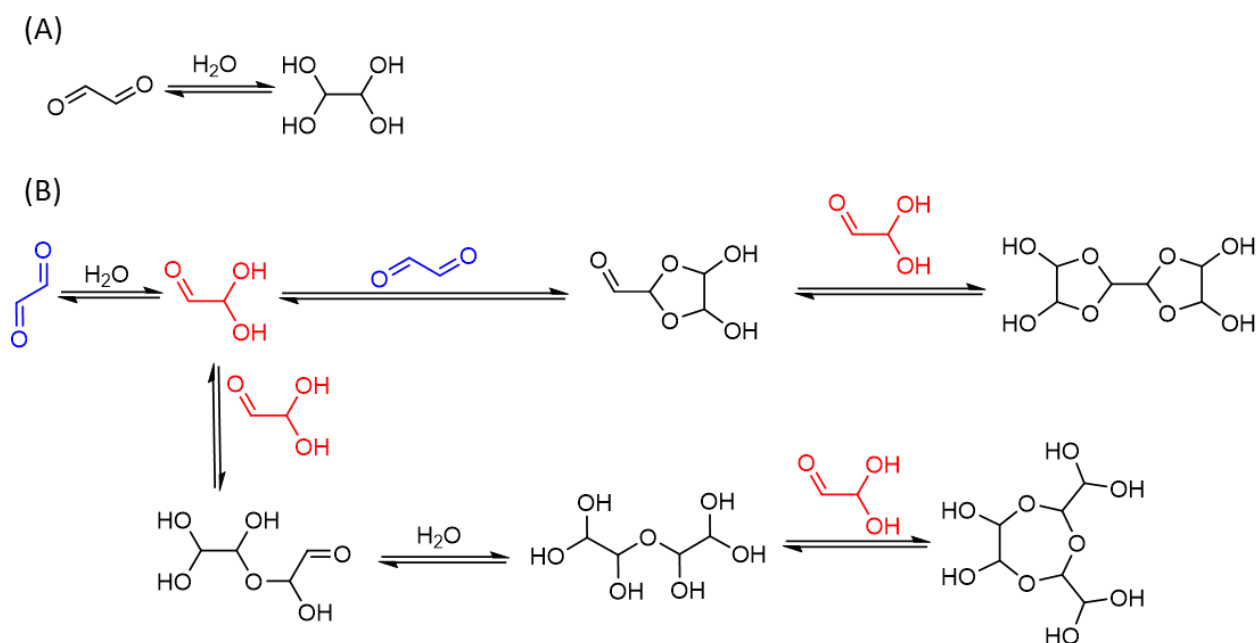
Les liens qui semblent donc le plus adaptés à la synthèse de SRPs tensioactifs évaporables sont les liens carbone-hétéroatome. La polymérisation de ces liens va être réalisée par polycondensation. Il va donc être possible de synthétiser des polymères linéaires avec des monomères simples, donc potentiellement évaporables, mais facilement modifiables pour obtenir les propriétés souhaitées.

La polycondensation correspond à la polymérisation en étape de deux groupements réactifs complémentaires appelés fonctionnalités, avec habituellement, libération d'une petite molécule (généralement de l'eau). Il va donc être possible de retirer l'eau au cours de la réaction pour favoriser la polymérisation et empêcher la dépolymérisation, ce qui va stabiliser le polymère jusqu'à l'utilisation d'un stimulus pour enclencher la dépolymérisation. Contrairement à la polymérisation anionique effectuée au premier chapitre, la masse molaire du polymère croît lentement avec la conversion (suivant la loi de Carothers), et des hautes masses molaires ne peuvent être obtenues que lorsque la conversion des fonctionnalités est très haute. La polycondensation est donc la méthode de choix pour la synthèse de polymère réversible. Cependant la formation de polymères blocs amphiphiles et réversibles avec des monomères évaporables va être très difficile, voire impossible, puisqu'il faudrait utiliser quatre monomères différents et compatibles, deux pour la formation du bloc hydrophobe central et deux pour les blocs hydrophiles périphériques (ou inversement). Le polymère synthétisé avec cette méthode possédera donc un cœur hydrophile avec des extrémités de chaînes hydrophobes (ou inversement) pour permettre la formation d'un polymère amphiphile.

Il a donc été décidé de réaliser la polycondensation du glyoxal avec la 1,3-diaminopentane pour obtenir une polyamine. Ces monomères ont été choisis, car ils sont évaporables et que la liaison amine formée est sensible au pH. De plus, avec l'utilisation de groupements hydrophobe aux extrémités du polymère, il sera possible d'obtenir un tensioactif stimuli-sensible et évaporable.

### 3.3. Polycondensation du glyoxal et du 1,3-diaminopentane

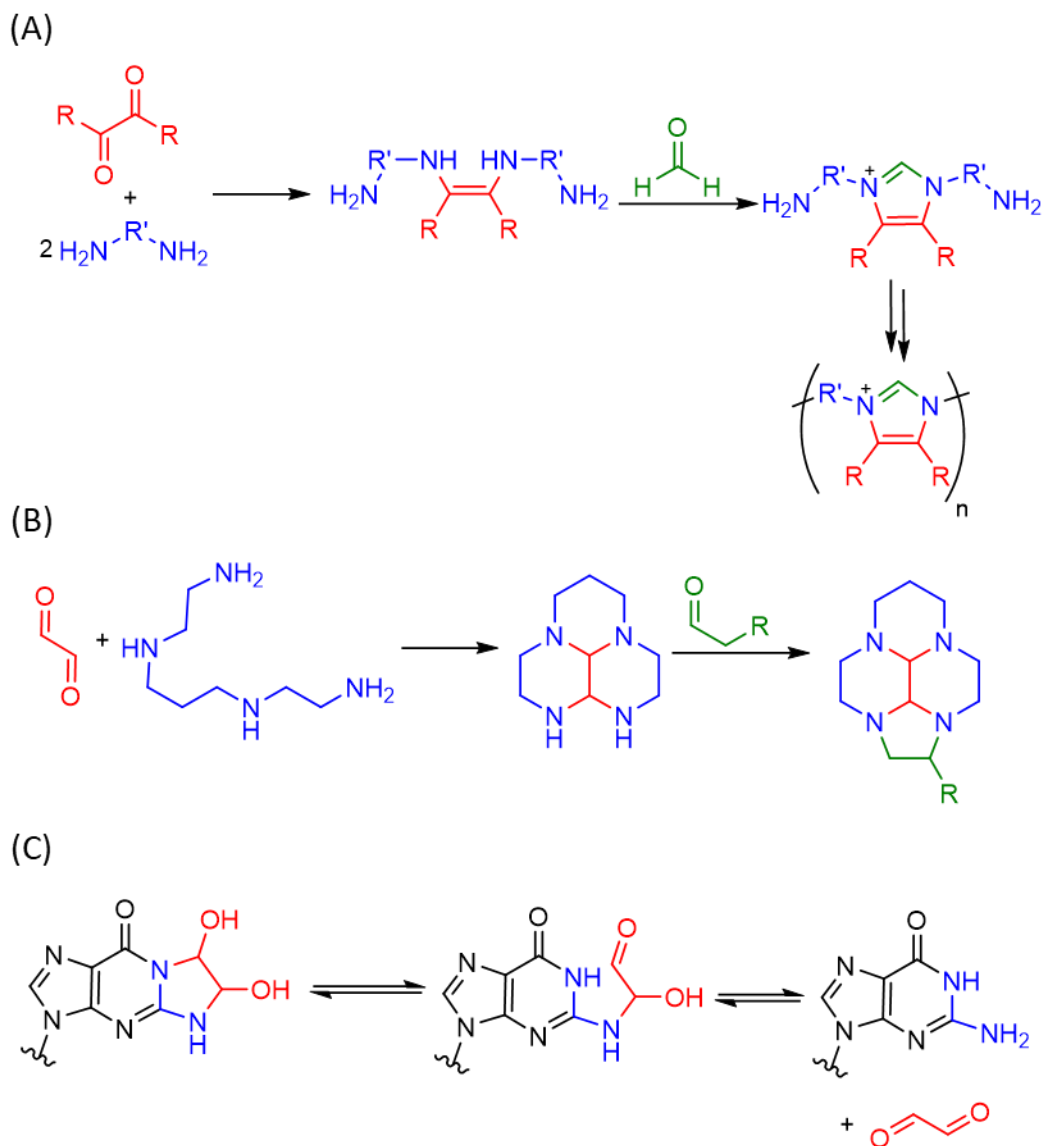
Le glyoxal a été choisi comme monomère, car c'est une petite molécule, évaporable, contenant deux fonctions aldéhydes voisines, donc très réactives. Le glyoxal est très soluble dans l'eau dû à l'hydratation de la molécule (Figure 37, A). De plus, cette molécule peut se réarranger de nombreuses manières et n'est pas stable sous sa forme dialdéhyde dû à sa grande réactivité (Figure 37, B). Cependant, toutes ces réactions sont réversibles et la réaction entre le glyoxal et une autre molécule est très rapide, ce qui permet d'obtenir le produit désiré dès que le glyoxal est présent dans le milieu, même s'il est en faible concentration.<sup>126</sup>



**Figure 37.** (A) Hydratation du glyoxal. (B) Réarrangement du glyoxal. Reproduction de la référence 126.

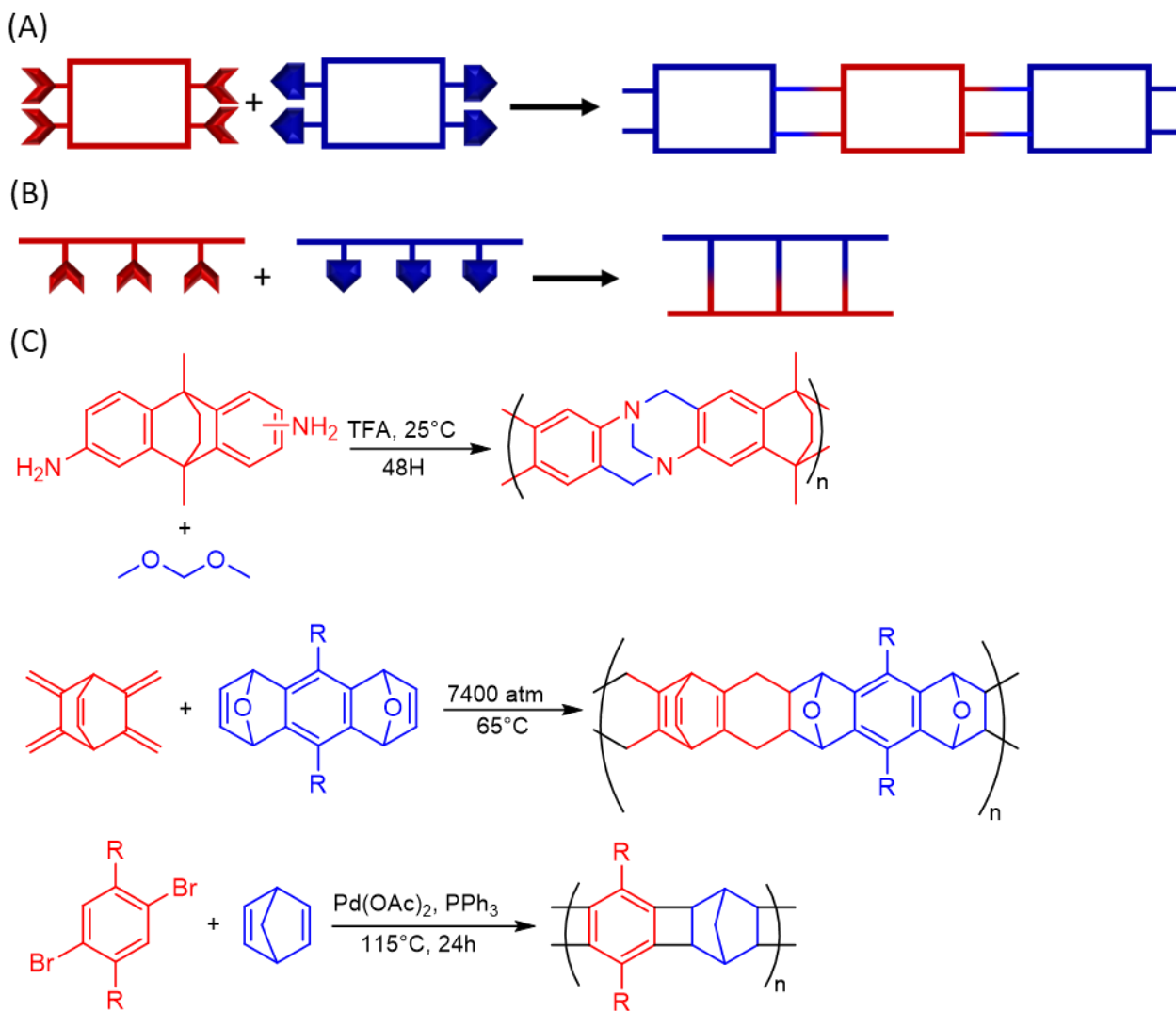
Malgré son instabilité, le glyoxal est utilisé à l'heure actuelle en polymérisation avec des amines pour synthétiser des chaînes de polyimidazolium via la réaction de Debus-Radziszewski (Figure 40, A),<sup>127</sup> pour la synthèse de polyazamacrocycles (Figure 38, B)<sup>128</sup> ou encore pour la protection d'ADN ou d'ARN (Figure 38, C). Cette dernière réaction a été caractérisée comme réversible, les aldéhydes vont réagir avec les groupements amines des nucléobases de façon réversible, il suffit de seulement 30min pour complètement protéger les nucléobases et seulement 60min pour

totale­ment les déprotéger.<sup>129</sup> Toutes ces réactions documentées dans la littérature laissent à penser qu'il serait possible de synthétiser une polyamine en échelle à base de glyoxal et de diamine afin d'obtenir un polymère facilement dépolymérisable et évaporable.



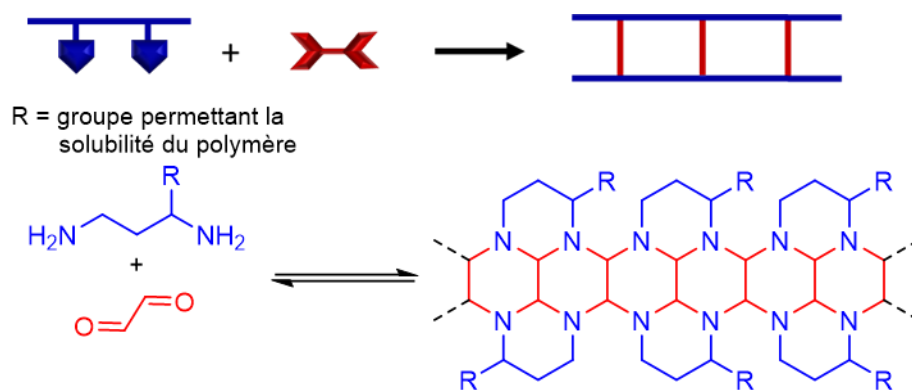
**Figure 38.** Réaction entre le glyoxal et des amines. (A) Polyimidazolium, reproduction de la référence 127. (B) Polyazamacrocycle, reproduction de la référence 128. (C) Protection d'ADN, reproduction de la référence 129.

Un polymère en échelle<sup>63</sup> est un polymère ayant une séquence ininterrompue de cycles dont des cycles adjacents ayant deux atomes ou plus en commun. La structure cyclique du polymère va empêcher la rotation des liaisons, car la rotation ne peut avoir lieu qu'en brisant les liens covalents. Ces structures particulières très rigides possèdent des propriétés très intéressantes comme une haute stabilité thermique et de bonnes propriétés mécaniques, mais sont particulièrement difficiles à synthétiser. Il existe deux stratégies de synthèse qui sont actuellement très utilisées. La première consiste à réaliser la réaction entre deux unités cycliques entre elles (Figure 39, A). La deuxième consiste à réaliser la liaison entre deux polymères linéaires pour former la structure cyclique (Figure 39, B). Ces deux techniques permettent la formation de polymères en échelle, mais dans les deux cas des prépolymères doivent être synthétisés tout en étant compatibles entre eux. La synthèse va donc être assez longue et délicate. De plus la formation de polymères branchés ou réticulés va être favorisée, ce qui va donner des défauts dans les structures en échelle. La rigidité des polymères va aussi entraîner une faible solubilité de ceux-ci dans la plupart des solvants organiques, même avec des squelettes non conjugués, ce qui augmente la difficulté de la synthèse, et pose des problèmes de caractérisation et d'utilisation. Dans ces conditions, il est très difficile de bien caractériser le polymère synthétisé et de déterminer avec certitude que le polymère est en échelle et non réticulé aléatoirement, de même qu'il va être très compliqué de quantifier la quantité de défauts dans la chaîne. Il va donc falloir introduire dans la synthèse du monomère des chaînes latérales flexibles pour améliorer la solubilité, ce qui peut encore complexifier la synthèse.



**Figure 39.** (A) synthèse avec deux unités cycliques. (B) Synthèse avec deux polymères linéaires.  
(C) Exemples de réactions, reproduction de la référence 63.

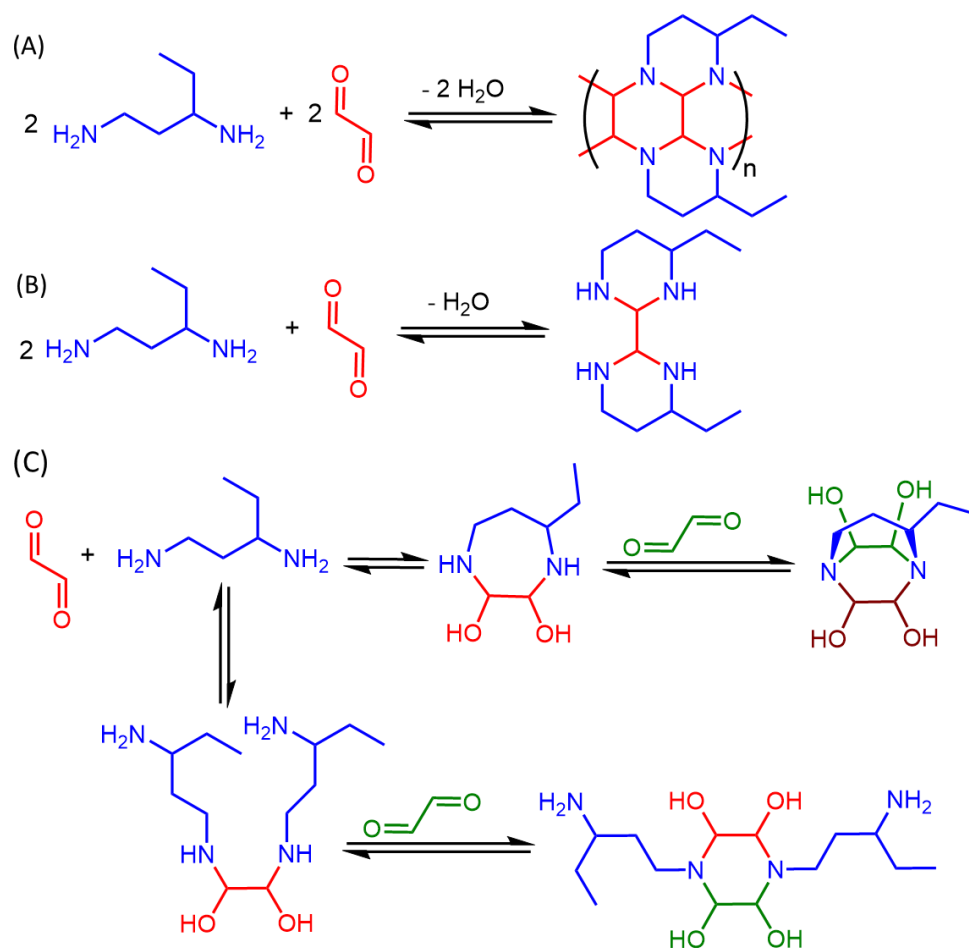
La réaction entre le glyoxal et le 1,3-diaminopentane (Figure 40) devrait donc permettre de synthétiser facilement et rapidement un polymère en échelle soluble dans la plupart des solvants organiques, ainsi que dans l'eau. Les monomères utilisés sont commerciaux et peu dispendieux, mais aussi évaporables en conditions douces. La synthèse est réversible en conditions acides faibles. Le polymère est facilement modifiable pour changer ses propriétés et donc il pourrait être utilisé pour toutes sortes d'applications, notamment comme tensioactif dépolymérisable et évaporable.



**Figure 40.** Polymérisation du glyoxal et du diaminopropane modifié.

Selon les études précédemment publiées et discutées plus haut, une molécule de glyoxal réagit donc avec quatre fonctions amines donc avec deux ou quatre molécules de 1,3-diaminopentane par polycondensation pour former le polymère en échelle. Cependant, la réaction entre le glyoxal et le 1,3-diaminopentane peut mener à de nombreuses structures non désirées et des précautions dans la synthèse devront être prises. Tout d'abord, un équivalent de glyoxal doit réagir avec un équivalent de 1,3-diaminopentane (Figure 41, A) pour éviter la formation de bicycles qui sont rapportés dans la littérature (Figure 41, B). Un excès de fonctionnalité glyoxal permet donc la formation du polymère. De plus, une réaction secondaire probable est la formation d'un cycle dans la chaîne principale qui se produit si un excès de glyoxal se trouve en présence du 1,3-diaminopentane (Figure 41, C). Pour éviter ce problème, le glyoxal doit être ajouté lentement à une solution de 1,3-diaminopentane. Au cours de l'ajout du glyoxal, il y a donc formation des bicycles décrits dans la littérature ainsi que de molécules avec un ratio 1/4 : glyoxal/1,3-diaminopentane puisque la diamine se retrouve en excès. Cependant, après une certaine quantité ajoutée de glyoxal, la réaction se retrouve avec un excès de fonction glyoxal, ce qui va permettre la formation du polymère. De plus pour favoriser la polycondensation, l'eau sera retirée au fur et à mesure. Cependant ces conditions de réaction ne permettent pas d'avoir des hautes masses molaires, puisqu'en polycondensation il faut une stœchiométrie de 1 pour 1 (fonctionnalités) pour obtenir de hautes masses, ce qui en fait correspond à 1 glyoxal pour 2 diamines dans cette réaction spécifique. L'application du projet étant de synthétiser des tensioactifs, qui doivent avoir de faibles masses molaires, ce sera en réalité un avantage d'être limité à de petites masses molaires puisqu'il est difficile de contrôler la taille des chaînes en polycondensation. De plus, si 0,9 équivalents de glyoxal sont utilisés avec 1 équivalent de 1,3-diaminopentane, il va être possible d'avoir des

extrémités de chaînes amines sur le polymère, ce qui va permettre d'avoir une fonction réactive facilement modifiable pour changer les propriétés du polymère.



**Figure 41.** (A) Polycondensation du glyoxal (1eq.) et 1,3-diaminopentane (1eq.). (B) Réaction entre glyoxal (1eq.) et 1,3-diaminopentane (2eq.). (C) Réactions secondaires de la polycondensation.



# CHAPITRE 4. POLYMÈRES AMPHIPHILES ÉPHÉMÈRES QUI S'ÉVAPORENT LORSQU'ILS SONT DÉCLENCHÉS - IMPLICATIONS POUR LA FABRICATION D'ENCRES ÉLECTRONIQUES

## 4.1. Informations préliminaires

Nous avons développé une synthèse très simple et rapide pour la synthèse de polyamines avec une structure en échelle à base de glyoxal et de 1,3-diaminopentane. Le polymère obtenu est sensible à la température et aux acides et peut donc dépolymériser sous l'action de ces stimuli, de plus les monomères sont facilement évaporables. Nous avons donc développé et d'optimisé la synthèse de ce polymère, puis nous l'avons caractérisé entièrement pour déterminer la structure en échelle avec certitude. Et enfin, ce polymère a été utilisé pour permettre la formation d'encres conductrices à base de MWCNTs. Mais aussi pour synthétiser des NPs de polymères pour réaliser des films organiques sans tensioactif.

L'article ci-dessous a été soumis dans le journal *Chemistry of Materials* en mars 2022. Les synthèses, les caractérisations, l'interprétation des résultats et la rédaction de l'article ont été réalisées par moi-même sous la supervision de mon directeur de thèse Jérôme Claverie.

L'article a été reproduit dans ce chapitre sans modification par rapport à la version soumise le 15 mars 2022 dans *Chemistry of Materials*. Le matériel supplémentaire de l'article est joint à l'annexe 2.

## **4.2 Ephemeral amphiphilic polymers that evaporate when triggered – implications for the fabrication of electronic inks**

### 4.2.1. Abstract

Without surfactants, nanomaterials tend to be aggregated in the liquid state. However, the presence of surfactants in the solid state can negatively impact the mechanical, electronic, and optical properties of the nanomaterial. Here, we have explored the design of an ephemeral surfactant, that is to say a surfactant which is stable in solution, but which evaporates once in the solid state. The reaction of glyoxal with a 1,3-diamine leads to an unprecedented ladder polyamine (LPA) which depolymerizes into evaporable monomers as soon as it is in contact with acid. These LPA polymers were found to be amphiphilic and could be used to stabilise a dispersion of polymer nanoparticles in water. Once dipped in a slightly acidic solution, the dried polymer film was found to be devoid of LPA surfactant. This concept was used to fabricate an electronic ink based on multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) whereby the LPA depolymerization was triggered by a photoacid generator. After applying the ink on a glass substrate, the conductivity of the MWCNT films was low, due to the charge transfer resistance created by the interfacial surfactant. Once exposed to light, the surfactant depolymerized and evaporated, and the film recovered its native conductivity. We envision that these ephemeral surfactants could become useful assets in the fabrication of electronic inks (Figure 42).

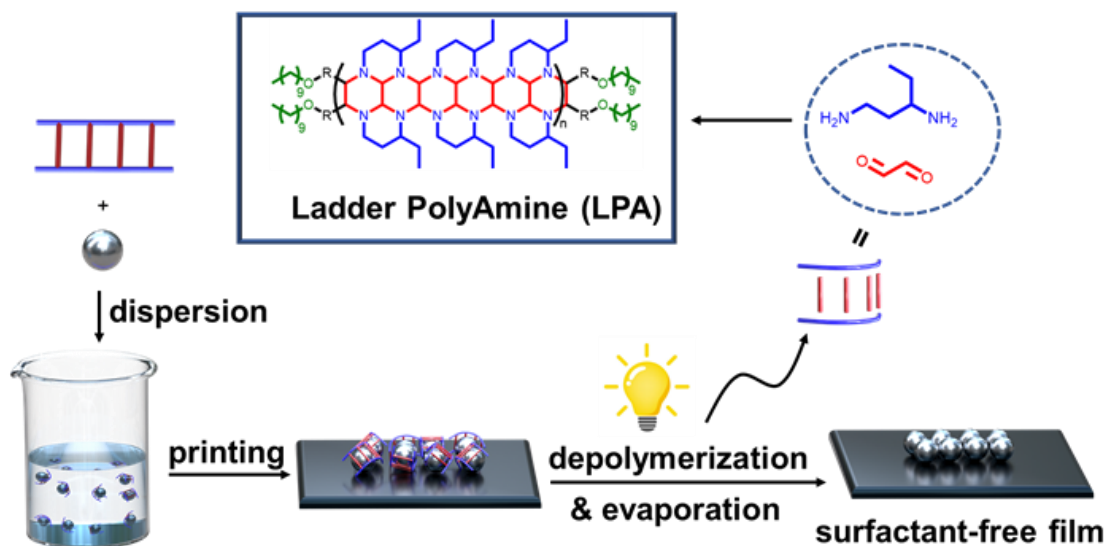


Figure 42. graphical abstract.

#### 4.2.2. Introduction

Dispersing agents such as surfactants are essential tools for the efficient manipulation of nanomaterials. In their absence, nanomaterials are generally aggregated, making simple manipulations such as dilution, metering, spraying, or dip-coating very imprecise. However, once the nanomaterial is applied and ready to be used, the presence of a surfactant at its surface generally leads to a reduction of the performance of the device. Removing the surfactant is therefore a required step in order to fully take advantage of the desirable properties of the nanomaterial. The detrimental effect of residual surfactants on the device properties is particularly manifest for electronic inks as the presence of residual surfactant can slow down or even block electronic transport (as in the case of carbon nanomaterials)<sup>130</sup> or prevent particle sintering (as in the case of metallic inks).<sup>131</sup> For example, surfactants, which are usually non-conductive, act as ohmic barriers that prevent the flow of electrons in carbon nanotube inks.<sup>52,132</sup>

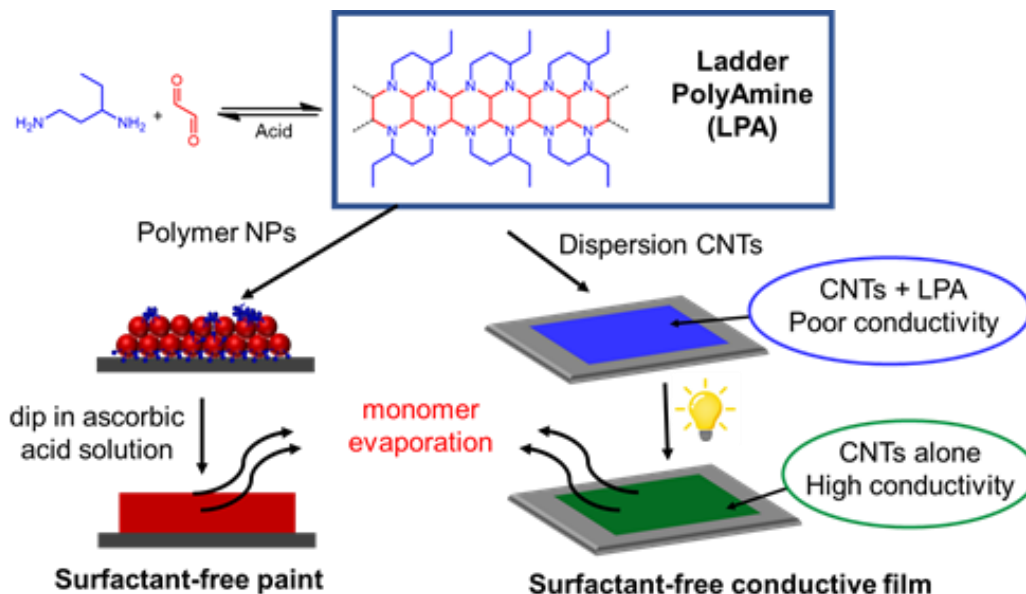
Several strategies can be employed to remove a surfactant from a solid film, including treatment with strong acids,<sup>50,133</sup> vacuum annealing at temperatures ranging from 250 to 800°C,<sup>134</sup> extensive washing with a variety of solvents<sup>135</sup> or even photocatalytic degradation.<sup>52</sup> All of these strategies present specific challenges in printed electronic fabrication.<sup>136</sup> For example, heat and chemical

treatments are not compatible with organic devices or plastic substrates. Alternatives consist in preparing surfactant-free inks,<sup>137–139</sup> however the resulting inks must have a low concentration of active material as solutions with higher concentrations have precarious colloidal stability leading to the formation aggregates or precipitates. In the absence of surfactant, the wetting of the surface can also be problematic, resulting in films that have a poor adhesion to the surface, and which are not uniform and smooth.<sup>140</sup>

Optimally, a surfactant should be programmed to stabilize the nanomaterial when dispersed in the liquid state, but it should become easily removed once the ink has been applied. Thus, the surfactant removal should be triggered by a simple stimulus. Stimuli-responsive polymers are triggerable materials with properties under the action of stimulus such as temperature,<sup>141</sup> pH,<sup>142</sup> light<sup>143</sup> or even magnetic field.<sup>144</sup> Self-immolative polymers are a sub-class of stimuli-responsive polymers where the stimulus triggers the unzipping of the polymer chain back to the monomer level. Among those, polyglyoxylates,<sup>23</sup> poly(olefine sulfones),<sup>145</sup> or polyimines<sup>92</sup> are widely used. However, the depolymerized monomers have a high boiling-point, and their removal thus necessitates a liquid-phase extraction process which is time-consuming and may be incompatible with the device fabrication. Thus, in this work, we explore the design of an ephemeral polymeric surfactant which is an amphiphilic polymer that cleanly depolymerizes into gaseous monomers. We recently became interested by a family of self-immolative polymers based on aliphatic polyaldehydes that can cleanly evaporate under mild conditions.<sup>146</sup> However, the absence of living characteristics during the polymerization prevented us from preparing amphiphilic copolymers which could later be used to stabilize a nanomaterial dispersion.

Here, we unravel an unprecedented family of ephemeral surfactants that are constituted by ladder polymers generated upon the reaction of glyoxal with a diamine. Glyoxal is a low-molecular weight water-soluble dialdehyde which is hydrated in water under the form of a hemi-acetal.<sup>126</sup> Unlike other aldehydes, glyoxal does not form an imine in the presence of an amine. We demonstrate here that the reaction of glyoxal with a simple 1,3-diamine leads to the formation of an amphiphilic ladder polymer which is stable in water at neutral pH (Figure 43). However, in the presence of an acid catalyst which can be photogenerated, this polymer depolymerizes into monomers that are readily evaporated, thus giving rise to the concept of ephemeral surfactant.

These ephemeral surfactants were used to stabilize a dispersion of polymeric nanoparticles in water. It was shown that upon the action of light and/or heat, the surfactant is cleanly removed from the resulting film, allowing a complete interparticle sintering. The ephemeral surfactant was also shown to stabilize a dispersion of multiwalled carbon nanotubes (MWCNT) in water. After application, the surfactant was easily evaporated, leading to the formation of a pristine MWCNT film.



*Figure 43. Depolymerizable ladder polyamine surfactant.*

#### 4.2.3 Experimental section

**Materials and methods.** All chemicals were purchased from Sigma-Aldrich and used as received excepted for NC7000 MWCNTs which were purchased from Nanocyl. One dimensional liquid <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR and 2D NMR spectrum were acquired with a 300 MHz or 400MHz spectrometer (Bruker Technologies). Samples were prepared in deuterated benzene. Solid-state <sup>13</sup>C cross-polarization (CP) spectra were acquired on a Bruker AVANCE NEO 400 MHz wide bore spectrometer (Bruker Biospin, Milton, ON) with a 4 mm triple-resonance solid probe. The samples were packed in a 4 mm zirconia rotor rotating at 12 kHz at 25 °C. The spectra were measured at 100.56 MHz for the <sup>13</sup>C nuclei with a cross-polarization and magic angle spinning (CP-MAS) pulse

sequence. Proton decoupling was performed with a 105 kHz  $^1\text{H}$  decoupling radio frequency using a small phase incremental alteration (SPINAL64) decoupling pulse sequence. Using 3072 data points, CP-MAS spectra were acquired with a recycle delay of 3.0 s using a ramped-amplitude pulse sequence with a  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$  contact time of 2 ms and a  $3.12\ \mu\text{s}$   $\pi/2$  pulse for the  $^1\text{H}$  nuclei. 2048 scans were acquired for each spectrum and the spectral width was 30.1 kHz.  $^1\text{H}$  homo-nuclear J-resolved 2D analysis was acquired on a Bruker 400 MHz spectrometer with an increment of 128 for  $f_1$  and 4096 for  $f_2$  and a delay of 2s. Gel permeation chromatography (GPC) was conducted in THF (0.4mL/min, 30°C) on an Agilent instrument equipped with two Agilent PLgel 10  $\mu\text{m}$  MIXED-B columns, a refractometer, a light scattering and a viscosimeter. The Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy measurements were performed on a Cary 630 spectrophotometer (Agilent Technologies) at room temperature under air. The dynamic light scattering (DLS) analysis was performed with a Zetasizer nano series Malvern instrument. The conductivities were measured with an Everbeing four-point probe using a Keithley model 2450 analyzer. Thermal gravimetric analysis (TGA) was performed on a PerkinElmer TGA 400 instrument, under air and nitrogen atmosphere, at a heating rate of 10°C/min (10 mg of samples, temperature range of 30-900°C). The surface tension measurements were performed on FTA200 First Ten Ångstrom instrument using four measurement per sample.

**Polycondensation of m-xylylene diamine and glyoxal.** In  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) at room temperature containing molecular sieves (5wt%) under argon, m-xylylenediamine (1 eq. 2.9 mL) and glyoxal (40% in water, 0.9 eq, 2.3 mL) were stirred overnight. The product precipitated during the reaction. The solid was filtered and washed with  $\text{CHCl}_3$ . An insoluble yellow solid was obtained with 30% conversion.

SS  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  160, 135, 124, 47 (Figure S12, A).

**Polycondensation of isophorone diamine and glyoxal.** In  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) at room temperature containing molecular sieves (5wt%) under argon, isophoronediamine (1 eq. 2.7 mL) and glyoxal (40% in water, 0.9 eq, 1.5 mL) were stirred overnight. The product precipitated during the reaction. The solid was filtered and washed with  $\text{CHCl}_3$ . An insoluble white solid was obtained with 25% conversion.

SS  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  158, 75, 60, 42, 32, 27, 24 (Figure S12, B).

**Polycondensation of 1,3-diaminopropane and glyoxal.** In  $\text{CHCl}_3$  (5 mL) at room temperature containing molecular sieves (5wt%) under argon, 1,3-diaminopropane (1 eq. 1.2 mL) and glyoxal (40% in water, 0.9 eq, 1.0 mL) were stirred overnight. The product precipitated during the reaction. The solid was filtered and washed with  $\text{CHCl}_3$ . An insoluble solid was obtained with 25% conversion.

SS  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  77, 66, 45, 40, 23 (Figure S12, C).

**Preparation of LPA-NH<sub>2</sub> by polycondensation of 1,3-diaminopentane and glyoxal.** In  $\text{CHCl}_3$  (3 mL) at room temperature containing molecular sieves (5wt%) under argon, 1,3-diaminopentane (1 eq. 2.3 mL) and glyoxal (40% in water, 0.9 eq, 2.0 mL) were stirred (see Table S 11 for details). The solution was filtered and evaporated. Then the resulting oil was washed with hexane and drying under vacuum. A white solid (LPA-NH<sub>2</sub>) was obtained (yield = 51wt%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  2.94 (10H, broad peak), 1.43 (8H, broad peak), 0.94 (6H, broad peak) (Figure S13).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  10, 29, 33, 45, 57, 74, 118, 130, 150, 160.

**Synthesis of 4-decyloxybenzaldehyde.** . 4-hydroxybenzaldehyde (1 eq., 10 g) was dissolved in MeCN (80 mL), then  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (2 eq., 22.6 g) was added and bromodecane (3 eq., 50.7 mL) was slowly added to the solution. The reaction was stirred overnight at reflux. After cooling the solution was evaporated and extracted with water and DCM. The product was purified with flash chromatography (5% DCM / 95% hexane) and a yellow oil was recovered (96%).

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  9.87 (1H, s), 7.83 (2H, d), 7.00 (2H, d), 4.03 (2H, t), 1.81 (2H, q), 1.28 (16H, broad peak), 0.89 (3H, t).

**General procedure for end-capping of LPA-NH<sub>2</sub>.** . LPA-CH<sub>2</sub> (5 g) was dissolved in  $\text{CHCl}_3$  and the end-chain (0.1 eq.) was added, the solution was stirred 2h at room temperature. Then the reaction was filtered, the solvent was evaporated and the solid obtain was washed with hexane and dried under vacuum overnight.

**General procedures for the dispersion of MWCNTs.** 210 mg of LPA-decyl polymer were dissolved in 10 mL of water. Then MWCNTs were added (C=1 g/L). The solution was sonicated at 40% amplitude for 40 min at 0 °C using a 250W probe sonicator.

**Emulsion polymerization.** Under N<sub>2</sub>, with mechanical agitation, the surfactant LPA-decyl (2.60 g) was dissolved in water (250 mL) containing NaHCO<sub>3</sub> (0.52 g). The monomers, methyl methacrylate (12 g), butyl acrylate (12 g) and methacrylic acid (0.3 g), were then added. The dispersion was degassed and stirred 30 min at 80°C at 250 rpm. The initiator (ammonium persulfate, 0.25 g) was added and the reaction was stirred an additional 5h at 80 °C. A stable latex was obtained in 87% conversion with particle diameter of 165 nm.

#### 4.2.4. Results and discussion

**Synthesis and characterization of the polymer.** Inspired by the fact that polyimines are depolymerizable stimuli responsive polymers,<sup>14,147,148</sup> our search for ephemeral surfactants started with polyimines formed upon reaction of glyoxal (boiling point = 51 °C) and various diamines such as isophorone diamine and m-xylylene diamine. The choice for glyoxal was motivated by its low boiling point. The resulting yellow polymers were found to be insoluble in all conventional organic solvent, but their structure was confirmed by solid-state NMR (Figure S12) and FTIR (characteristic imine band at 1640 cm<sup>-1</sup>). Due to their lack of solubility, these polymers were not further studied, as solubility is an essential characteristic for the polymer to behave as surfactant. Surprisingly, when glyoxal is reacted with 1,3-diamino propane (boiling point 139 °C), an insoluble polymer is once again obtained but its characteristics are incompatible with a polyimine (no yellow color, no band at 1640 cm<sup>-1</sup> and no imine carbon at 7.8ppm, Figure S 12). Baffled by these results, we prepared another polymer by reacting glyoxal with 1,3-diamino pentane (Figure 1, boiling point 161 °C) with the hope that the additional ethyl substituent could impart solubility to the polymeric product. Once again, a white solid (LPA-NH<sub>2</sub>) was obtained which did not have any characteristic of a Schiff base. However, this polymer is soluble in water, methanol, and most polar organic solvents.

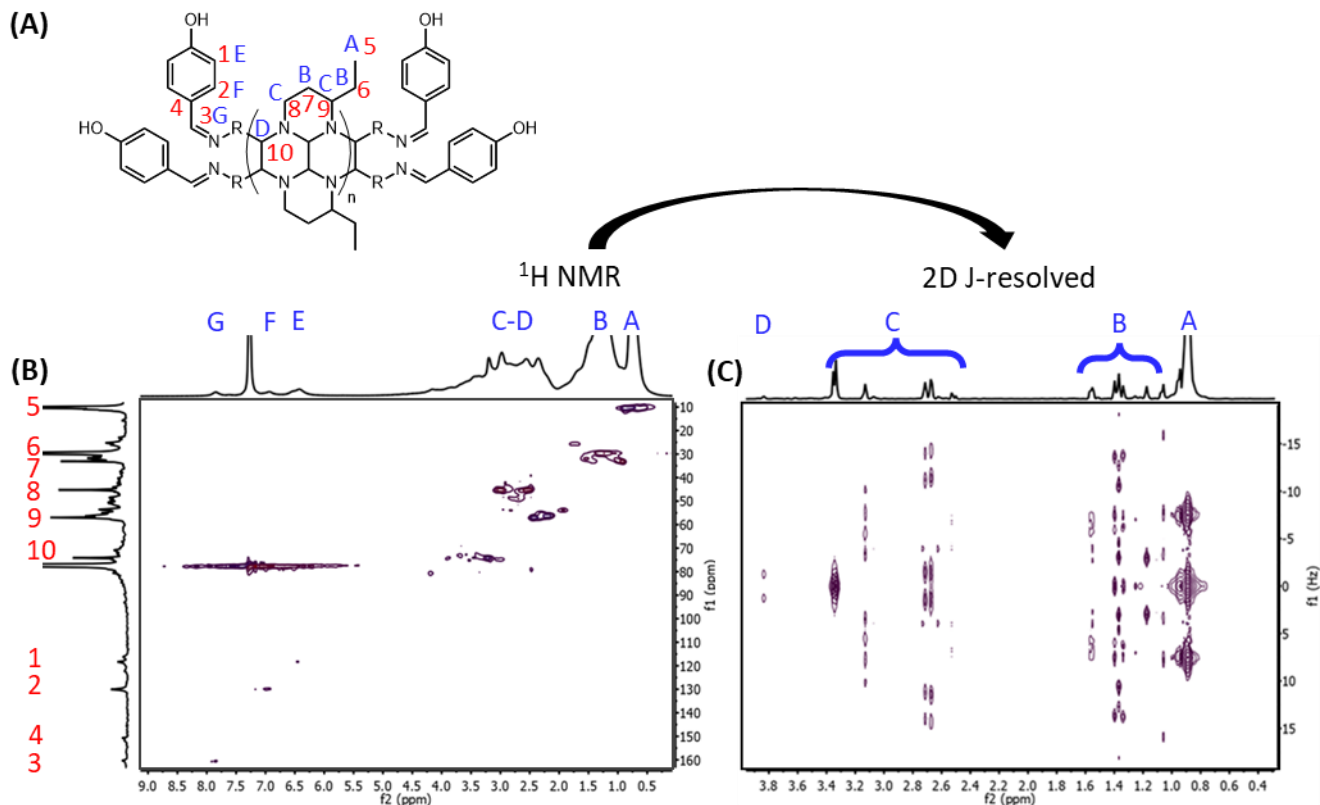


Using a combination of  $^1\text{H}$  NMR (Figure S13),  $^{13}\text{C}$  NMR (Figure 44), 2D J-resolved (Figure 44), and HSQC (Figure 44), the structure of the new polymer was unravelled : LPA-NH<sub>2</sub> is an unexpected ladder polymer where each aldehyde of the glyoxal unit reacts with two amine groups and where each amine reacts with two aldehyde groups. From the topological point of view, the glyoxal units of the polymer form the rung of the ladder whereas the diamines form the side rails. To our knowledge, such polymeric structure has no precedent in literature. The preparation of the LPA-NH<sub>2</sub> is remarkably easy: the unpurified starting materials are left to react for 20 minutes, and the polymer can be collected by precipitation in hexane. In a very short time, it is thus possible to prepare 100g of LPA-NH<sub>2</sub> ( $M_w=2000$  g/mol,  $\bar{D}=2$  as measured by gel permeation chromatography) using conventional bench scale glassware. All trace of unreacted monomers rapidly evaporates thus explaining why the purification of the polymer is easy.

As the polymer is terminated by -NH<sub>2</sub> moieties, it was possible to end-cap the polymer by a variety of aldehydes leading to the formation of imine telechelic polymers. For example, the reaction of LPA-NH<sub>2</sub> with 4-hydroxybenzaldehyde leads to LPA-hydroxybenzyl (Figure 44), as revealed by the characteristic aromatic resonance at 6.40 ppm and 6.93 ppm (16 protons) and imine resonance at 7.83 ppm (4 protons) by  $^1\text{H}$  NMR (Figure S 14).

The ladder architecture of the polymer was only unravelled after an extensive NMR analysis because spectra obtained by conventional  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR were so broad (Figure S13 and Figure 44,  $f_2$  dimension of spectrum A) that no particular structural feature could be derived. However, imine resonances were not observed indicating that the reaction of glyoxal with diamine does not generate any imine. The 2D J-resolved NMR experiment offers the advantage to reveal the coupling pattern for each type of protons in the structure, as well as to show projections with narrow line widths which can be used to assign the structure. It should be mentioned that the more recent PSYCHE (Pure Shift Yielded by Chirp Excitation) experiment was also attempted, but the resulting spectrum was found to be difficult to assign due to the macromolecular nature of the molecule. The carbon 10 (Figure 44) has an unusual displacement at 74 ppm which is too low to be a  $\text{sp}^2$  carbon and too high for a  $\text{sp}^3$  carbon substituted by a single N or O atom. A single proton (proton D) resonating at 3.83 ppm is attached to the carbon 10 as shown by HSQC (Figure 44, Figure S15). Using 2D J-resolved NMR spectrum (Figure 44), this single proton is in fact a doublet with a

coupling constant of 2.38 Hz. Thus, the proton D corresponds to the glyoxal protons which are each connected to two nitrogen atoms. According to the Karplus equation, the angle between the two protons is about 75°, therefore these protons are in a gauche conformation. Thus, the protons in the rung of the ladder (formerly glyoxal) are forming a *cis*-junction in the bicyclic structure, akin to a *cis*-decalin structure. The ladder structure of LPA-NH<sub>2</sub> was also confirmed with model reactions performed with a 2:1 molar stoichiometry of diamine:glyoxal, which leads to the formation of a single-rung ladder (ie a low molecular weight species). In this case, the <sup>1</sup>H NMR spectrum presents the same characteristic features than the projection in the f<sub>2</sub> dimension of the LPA-NH<sub>2</sub> polymer in the J-resolved sequence (Figure S 16 and Figure S 17). The structure of this single-rung ladder was also consistent with the structure of small molecules reported in literature<sup>129,149–151</sup> obtained by reacting glyoxal with primary amines. All these elements demonstrate the formation of a ladder polymer between glyoxal and the diamino pentane. The large linewidths observed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR can be explained by the absence of regio-regularity in the placement of the alkyl substituents (carbons 5 and 6) as well as by the rigidity of the ladder framework. Furthermore, the integration of protons D is always slightly lower (by 5 to 20%) than what is expected for a 1:1 mixture of glyoxal:diamine, indicating that a few rungs are missing in the ladder. This feature is likely related to the low hydrolytic stability of the LPA-NH<sub>2</sub> polymer (see below) and the tendency of the glyoxal to evaporate. In other words, in the presence of water, a few rungs can be hydrolyzed and quickly evaporate.

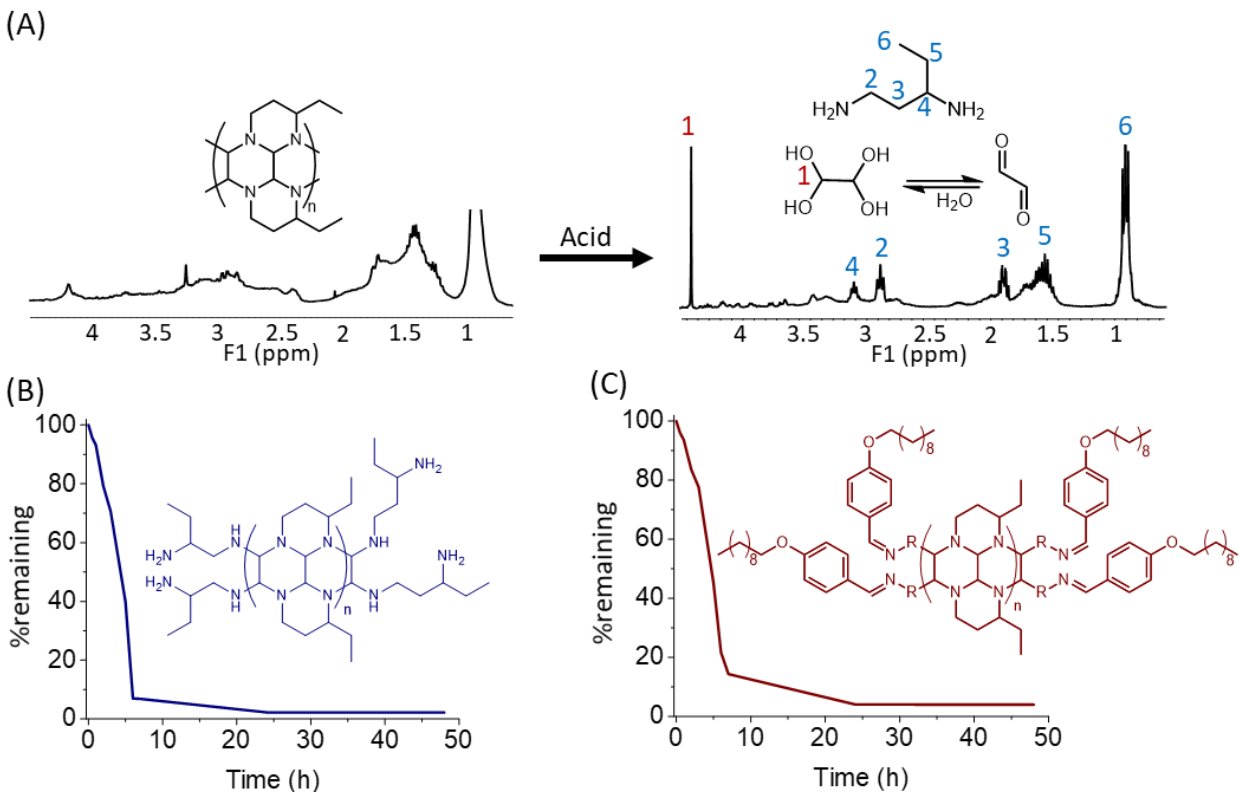


**Figure 44.** (A) LPA-hydroxybenzyl. (B) HSQC analysis. (C) 2D J-resolved analysis.

The ladder polymer LPA-NH<sub>2</sub> contains four NH<sub>2</sub> end groups which are readily converted into imine post synthesis. LPA-NH<sub>2</sub> is water soluble (up to 200 g/L) and mildly surface active (Figure S 18, surface tension of 57 mN/m for C = 5 g/L). Adding hydrophobic end-chains confers to the LPA-NH<sub>2</sub> polymer an amphiphilic character. The surface tension of LPA-decyl and LPA-naphthalene containing respectively four decane and naphthyl end groups is 35 mN/m at 10 g/L and 51 mN/m at 5 g/L (Figure S18).

**Depolymerization/evaporation of the polymer.** The LPA-NH<sub>2</sub> polymer (pristine or end-capped) is indefinitely stable at room temperature under dry atmosphere in the solid state as shown by thermogravimetric analysis (Figure S 20). However, as soon as acid is added to an aqueous solution of LPA-NH<sub>2</sub>, depolymerization occurs as shown by the presence of diamine and glyoxal hydrate in <sup>1</sup>H NMR (Figure 45A). In order to prove that the monomers can be evaporated, an aqueous solution of LPA-NH<sub>2</sub> was acidified to pH=5 and left at 50 °C in a vial (evaporation of water is very slow at 25 °C). After 24 hours, the solution (water+monomer) was found to be completely

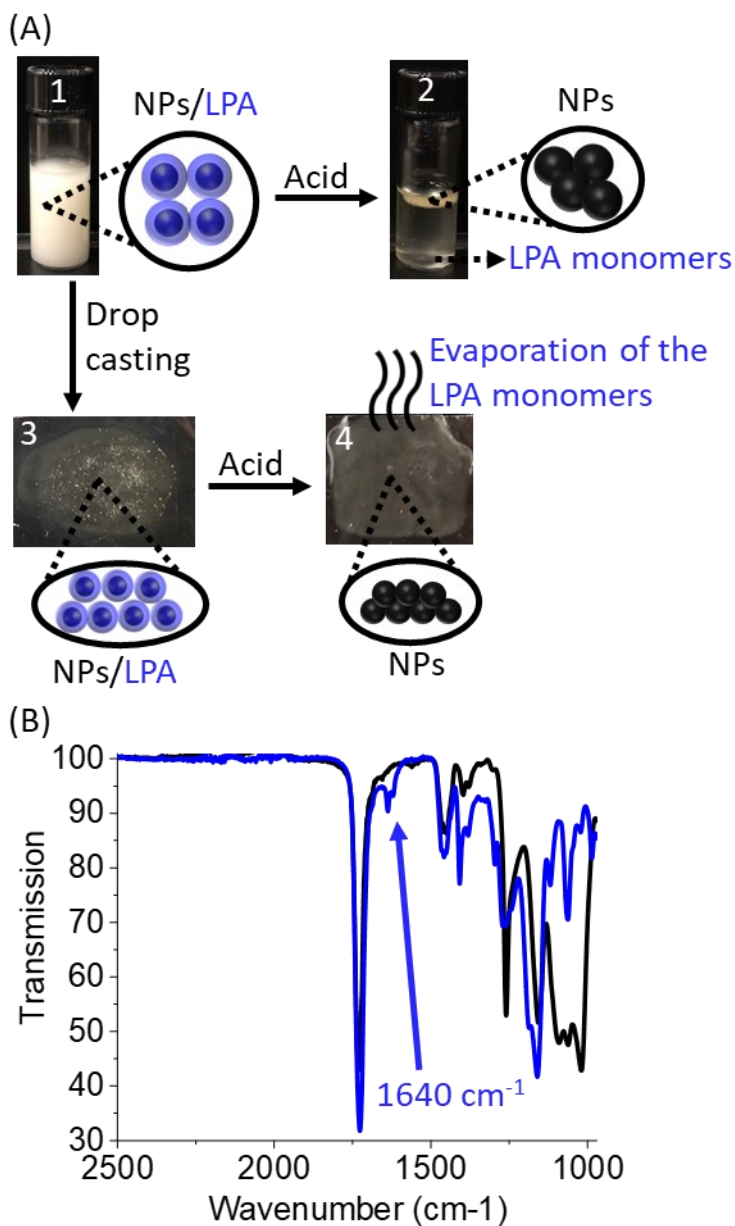
evaporated excepted for a small residue (2wt%, Figure 45B) which was analysed by  $^1\text{H}$  NMR and found to correspond to the protonated diamine (Figure S19). For the LPA-decyl, the residue (4wt%) correspond to protonated diamine and the end-chain (Figure 45, Figure S19). This experiment demonstrates that the acid triggered the complete depolymerization and evaporation of the monomers, confirming the ephemeral nature of this polymer.



**Figure 45.** (A)  $^1\text{H}$  NMR of LPA-NH<sub>2</sub> before and after acid treatment in deuterated water. (B) Gravimetric analysis of an aqueous solution of LPA-NH<sub>2</sub> ( $C = 240$  g/L,  $\text{pH} = 5$ ). (C) Gravimetric analysis of the LPA-decyl ( $C = 220$  g/L,  $\text{pH} = 5$ ).

**LPA polymer for Surfactant-free organic films.** In order to demonstrate the usefulness of an ephemeral surfactant, we prepared organic films from polymer nanoparticles using the LPA-decyl surfactant. It is known that in polymer films such as those made in acrylic paints, the surfactant is responsible for deleterious effect such as film blistering, low adhesion, blushing, etc.<sup>152</sup> The LPA-decyl dispersant was used as surfactant in the emulsion copolymerization of methyl methacrylate (12 g), butyl acrylate (12 g) and methacrylic acid (0.3 g). Polymer nanoparticles (Figure 46) with

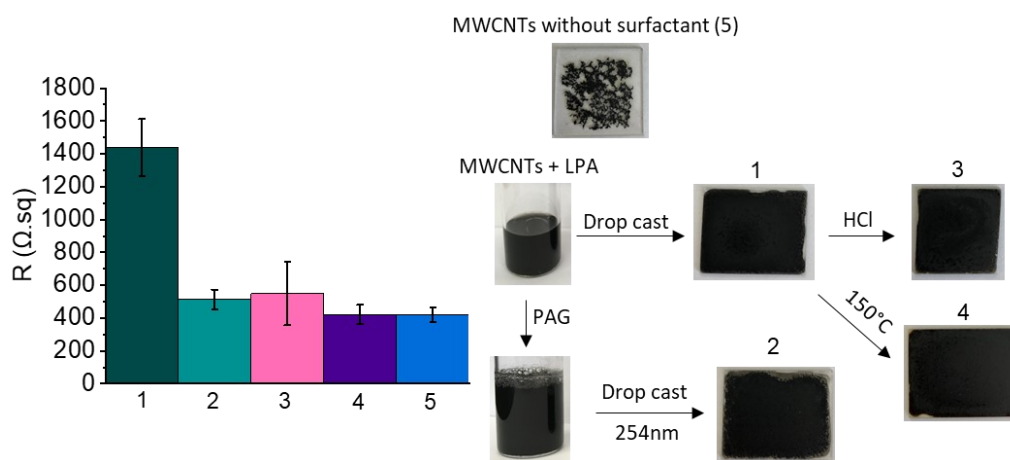
particles diameters of 165 nm were obtained, as measured by dynamic light scattering. The polymer nanoparticles are colloidally stable for days (Figure 46, vial 1), as shown by the absence of floc and the constant particle size. However, a small amount of ascorbic acid (0.1 M) is sufficient to trigger flocculation (Figure 48, vial 2). Ascorbic acid was used rather than an inorganic acid (such as H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in order to work at constant ionic strength and to rule out the fact that flocculation was due to an increase in ionic strength and a decrease in the Debye screening length.<sup>153</sup> If the dispersion is applied on a substrate before acidification (polyethylene terephthalate film), the water evaporates and the polymer particles start to coalesce, eventually forming a transparent continuous polymer film of average thickness 10 μm (Figure 48, film 3). This film contains the LPA-decyl polymeric surfactant, as shown by the 1640 cm<sup>-1</sup> band characteristic of LPA (Figure S 21, Figure 46). The transparent film was dipped in an aqueous solution of ascorbic acid (0.1 M) for 10 minutes and left to dry under air at 25 °C for 2 hours. There was no change in the appearance of the film (Figure 46, film 4), however, analysis of the dried latex film by FTIR spectroscopy demonstrated that the band at 1640 cm<sup>-1</sup> had disappeared, indicating that the surfactant has depolymerized, and that the diamine has been evaporated. Thus, this experiment demonstrates that the surfactant can be entirely removed under mild conditions from the polymer film once exposed to acid.



**Figure 46.** (A) 1- Dispersion of polymer nanoparticles before acidification and 2- after acidification (15 min stirring with ascorbic acid, 0.1M), 3- film dried at room temperature and 4- film after dipping in ascorbic acid (0.1M). (B) FTIR of the films 3 (blue) and 4 (black).

**Surfactant-free MWCNTs conductive ink.** Several conditions were probed to disperse multiwalled carbon nanotubes (MWCNTs) in water using the family of LPA polymers as dispersant. LPA-NH<sub>2</sub> is not capable of stabilizing the MWCNTs dispersion, however LPA-decyl efficiently stabilizes MWCNT dispersions (1 g/L) in water for several days. The resulting MWCNT

ink was drop cast on a glass surface leading to a smooth homogeneous film (Film 1, Figure 47). The film was found to have a high resistivity (1438  $\Omega$ .sq, Table S12) as expected since the MWCNTs are encapsulated within the polymer sheath. As control, a film of MWCNTs (no dispersant) was applied on the substrate (film 5, Figure 47). This film has a resistivity of 421  $\Omega$ .sq, but due to the absence of surfactant, the film is not continuous, and it contains aggregates. The LPA ink was also formulated with 0.1w% of bis(4-methylphenyl)iodonium hexafluorophosphate photoacid generator (PAG, Figure S22). The role of a PAG is to photogenerate a strong acid under UV illumination. The resulting film is once again smooth and homogeneous, and it has a high resistivity (1600  $\Omega$ .sq). Once irradiated for 2 minutes at 254 nm, the film exhibits a low surface resistivity (513  $\Omega$ .sq, Film 2, Figure 47) which is commensurate with the one measured with pure MWCNTs (film 5, Figure 47). Thus, the LPA polymer has been at least partially depolymerized in the presence of photogenerated acid. Alternatively, the film 1 (no PAG) was dipped in a 0.06M HCl solution (Film 3, Figure 47). Once again, a low resistivity is observed (549  $\Omega$ .sq). Finally, the film 1 (no PAG) was heated at 150 °C overnight, and the resistivity significantly dropped in good agreement with degradation measured by TGA (421  $\Omega$ .sq). Remarkably, we could not detect any residual polymer for the films 2, 3 and 4 using a variety of techniques such as Raman spectroscopy, FTIR and SEM. Importantly, there is no significant degradation of the film aspect once depolymerized. These results demonstrate the remarkable ability of the dispersant to be fully evaporated upon an acid or heat stimulus.



**Figure 47.** Resistance measurement of the MWCNTs film: 1) without treatment, 2) after addition of PAG and irradiation at 254 nm for 2 minutes, 3) after dipping in HCl (0.06 M), 4) overnight at 150 °C, 5) without surfactant.

#### 4.2.5. Conclusion

In this study, the rapid and simple polycondensation, even on a large scale, of glyoxal and 1,3-diaminopentane was found to yield a ladder polymer, LPA-NH<sub>2</sub>. This polymer is ephemeral, that it to say that it can cleanly evaporate into monomers under the action of an acid (or of heat). This water-soluble polymer can be rendered amphiphilic and can be used to stabilize polymer nanoparticles and MWCNT in water. The resulting ink can be applied on a substrate, leading to the formation of continuous films that are smooth and uniform. When in contact with an acid, either by dipping in an acidic solution or by using a photogenerated acid, the surfactant is fully evaporated. In the case, of MWCNT inks, the evaporation of the surfactant leads to a significant decrease in surface resistivity: the conductivity of the surfactant-free film is thus equivalent to the conductivity of pure MWCNT. Thus, we envision those ephemeral surfactants offer an excellent opportunity for the fabrication of electronic inks.

#### 4.2.6. Associated content

**Supporting information (Annexe 2).** <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, 2D NMR, GPC, FTIR, dispersion of MWCNTs, conductivity results, surface tension measurement, DLS.

#### 4.2.7. Author information

**Corresponding Author.** Jerome P. Claverie – Université de Sherbrooke, Dpt de Chimie, 2500 Blvd de l'Université, Sherbrooke, J1K 2L2, Qc, Canada. Email: jerome.claverie@usherbrooke.ca. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7363-1186>

**Author.** Barbara Y. Martin - Université de Sherbrooke, Dpt de Chimie, 2500 Blvd de l'Université, Sherbrooke, J1K 2L2, Qc, Canada. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3583-801X>.



#### 4.2.8. Acknowledgments

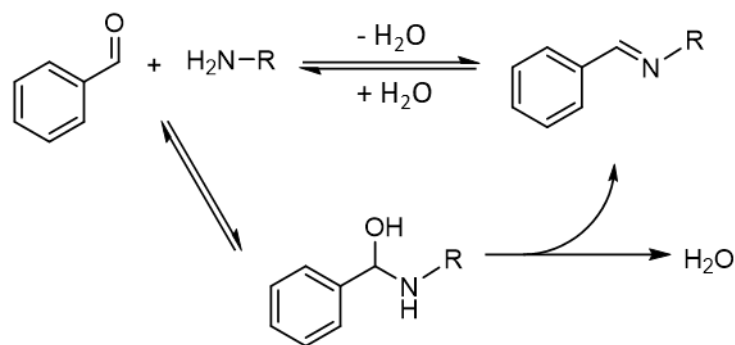
This work was financially supported by the CRSNG (Conseil de recherches en sciences naturelles et en genie du Canada) and by the CRC (Chaires de recherche du Canada).

## CHAPITRE 5. THÉORIE LIÉE À LA POLYMÉRISATION

### RÉVERSIBLE DE POLYIMINES

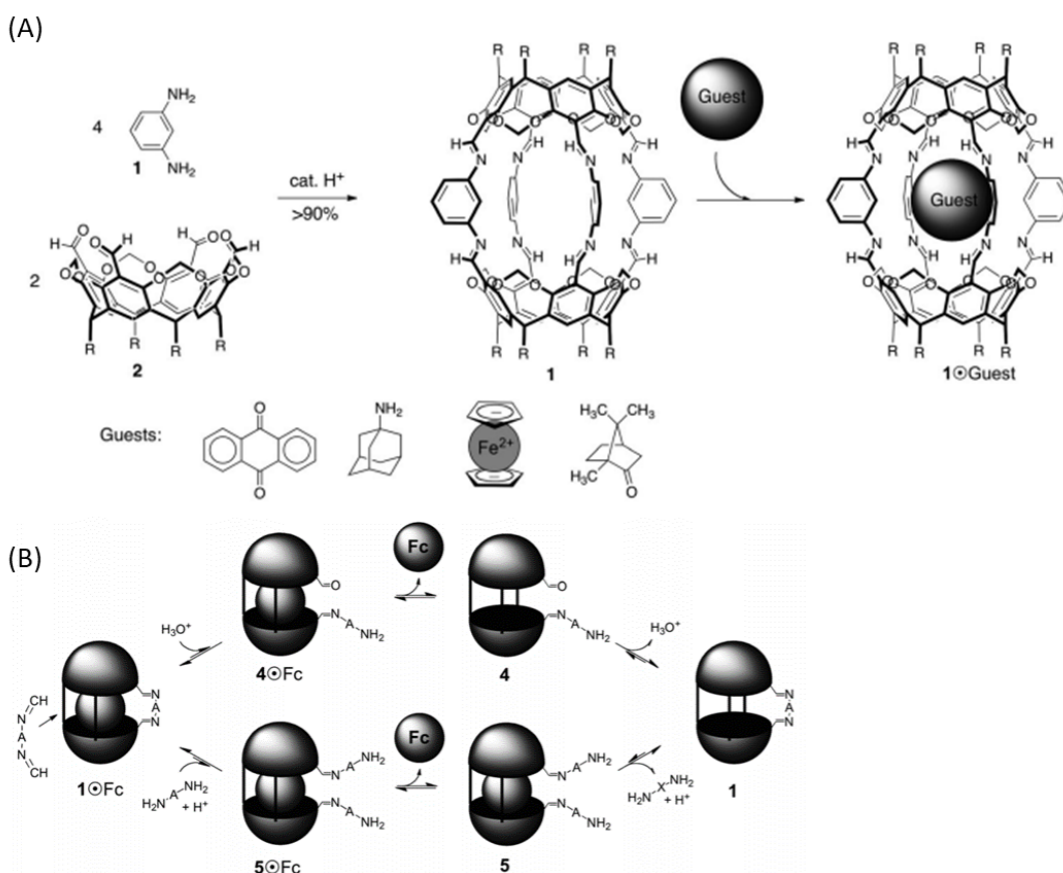
Les polyimines sont une autre classe de polymères très utilisée pour la synthèse de SRP. Elles possèdent des liens covalents carbone-azote plus stables que le lien amine précédent, mais facilement réversible en condition acide. Leur préparation se fait par polycondensation entre un dialdéhyde et une diamine donc de nombreux monomères vont être disponibles.

Un lien imine est synthétisé à partir d'un aldéhyde et d'une amine. L'aromaticité de l'un des deux réactif va être importante pour la stabilité du composé imine. De plus, pour améliorer le rendement de la réaction, le sous-produit (eau) va devoir être enlevé pour pousser la réaction vers la formation de l'imine et limiter la réaction inverse. En effet, la première étape de synthèse passe par un intermédiaire résultant de l'attaque nucléophile du groupe amine et dans un deuxième temps une élimination de l'eau va se produire. Une fois le lien imine formé l'eau peut venir attaquer pour reformer l'intermédiaire, peu stable, qui peut soit resubir une élimination de l'eau, soit reformer les monomères (Figure 48). La présence de groupements aromatiques notamment en alpha de l'aldéhyde va permettre de stabiliser l'intermédiaire pour limiter la reformation spontanée des monomères. Il a également été montré que le solvant utilisé va avoir une influence sur la synthèse. En effet, un solvant plus polaire comme l'acétonitrile (par rapport au chloroforme) permet d'avoir un équilibre plus rapide. De plus un solvant non protique permet également une vitesse de réaction plus rapide par rapport à un solvant protique.<sup>154</sup> Même une fois formé et stable, le lien imine peut se dégrader en présence d'acide, ce qui permet d'avoir un polymère stable jusqu'à l'utilisation d'un stimulus acide.



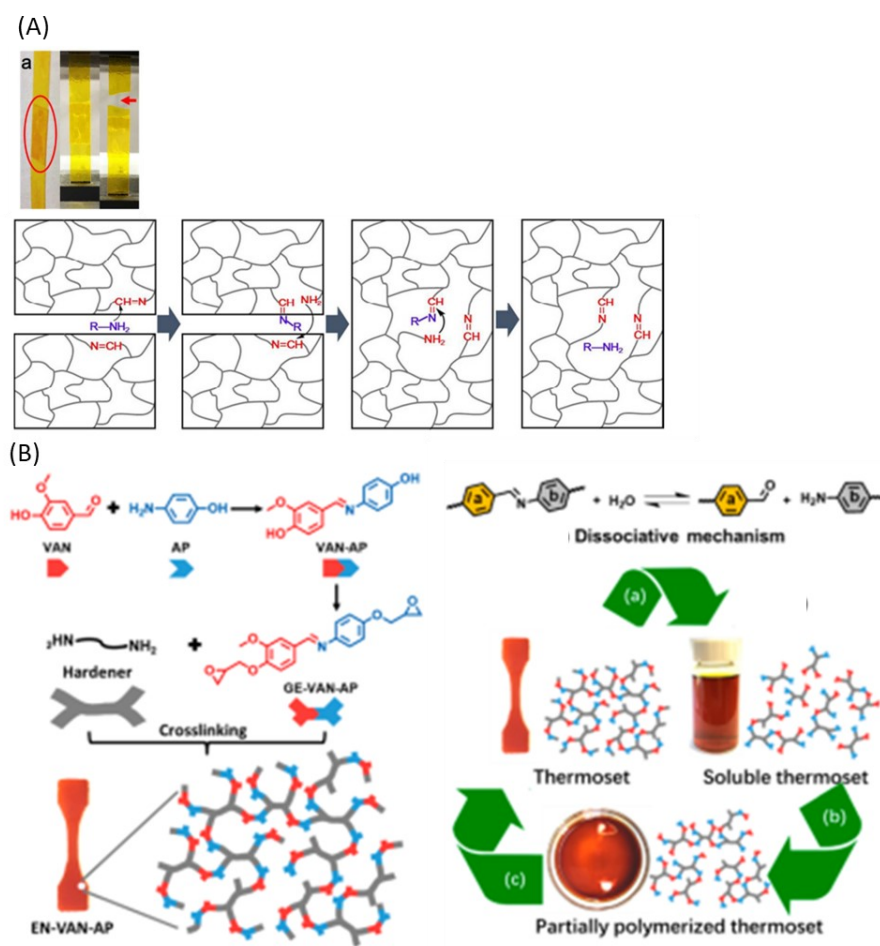
**Figure 48.** Formation d'un lien imine.

Les SRPs à base de lien imine peuvent par exemple être utilisés comme cages dynamiques qui vont avoir une ouverture sélective, permettant le relargage sélectif de la cible qu'elles contiennent. Les deux demi-cages contiennent des benzaldéhydes et l'espaceur contient des amines qui permet la fermeture réversible de la cage (Figure 49).<sup>155</sup>



**Figure 49.** (A) Synthèse covalente dynamique de l'hémicarcerand 1 et encapsulation de la molécule invitée. (B) Mécanisme possible pour la libération à température ambiante du ferrocène encapsulé (Fc) via le clivage temporaire de la liaison. Reproduction de la référence 155.

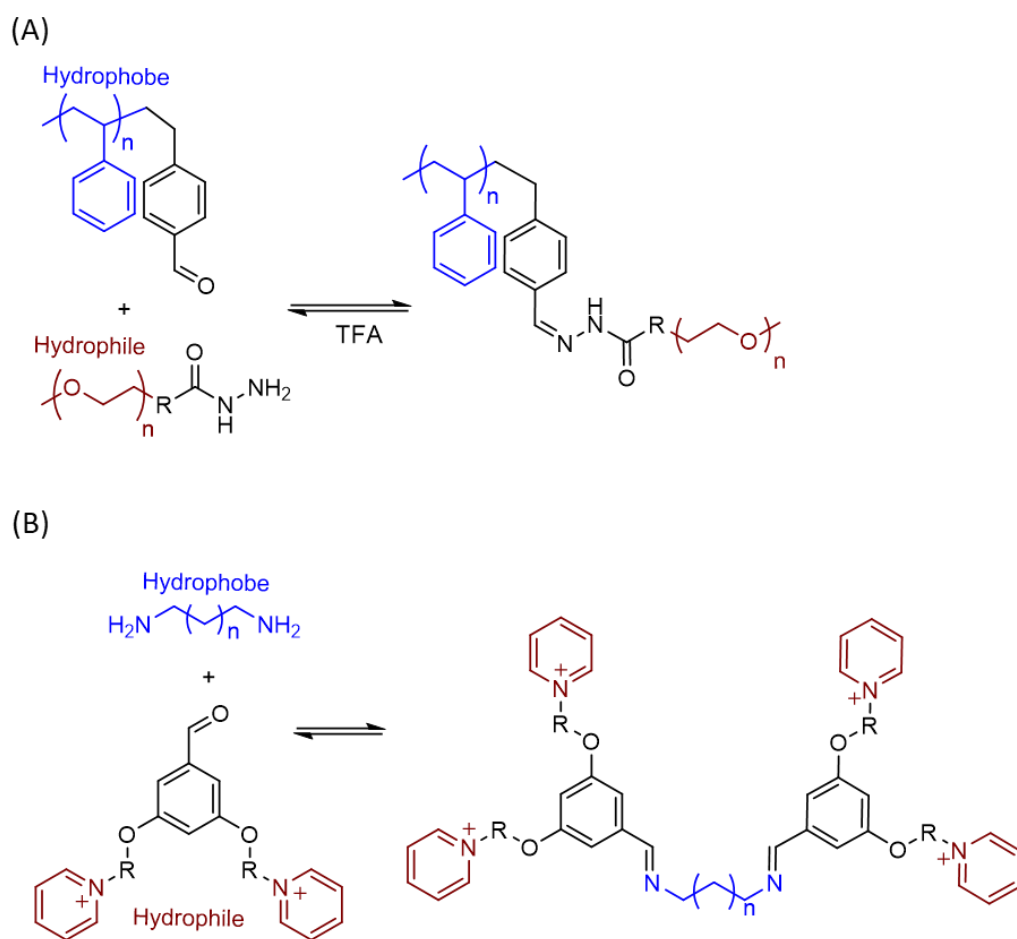
Les polyimines sont aussi très utilisées pour la synthèse de résines thermodurcissables recyclables et/ou autoréparables (Figure 50).<sup>148,156,157</sup> Pour cela, l'aldéhyde téréphtalique et des monomères possédant plusieurs fonctionnalités amines réagissent par polycondensation pour former un polymère réticulé. En présence d'acide, ce polymère réticulé peut ensuite dépolymériser et les monomères peuvent être recyclés et réutilisés pour reformer un polymère avec les mêmes propriétés. Il est également possible d'ajouter une molécule avec une fonction amine dans le milieu pour réaliser des transiminations. Quand le polymère est endommagé, la réaction de transimination va permettre l'auto-réparation du polymère en reformant les liaisons dans le polymère. Cette technique peut être utilisée sur des films de polymères, des thermodurcissables ou encore des résines. Les polymères thermodurcissables contenant des liens imines peuvent aussi être imprimés en 3D. Les objets imprimés peuvent être dépolymérisés, recyclés et réutilisés, tout en gardant leurs propriétés mécaniques pendant au moins quatre cycles de dépolymérisation/impression.<sup>147</sup>



**Figure 50.** (A) Polyimine thermodurcissable autoréparable, reproduction de la référence 148.

(B) Polyimine thermodurcissable recyclable, reproduction de la référence 157.

Les liens imines peuvent aussi être utilisés pour la synthèse de polymères amphiphiles,<sup>158</sup> par exemple deux blocs, un hydrophobe et un hydrophile, reliés par un lien réversible imine. La fonctionnalité imine peut donc être utilisée pour synthétiser un copolymère à bloc Poly(éthylène oxide)-b-Polystyrène (PEO-b-PS), en utilisant un PEO-aldéhyde et un PS-amine permettant le relargage d'un médicament dans un environnement acide (Figure 51, A).<sup>36</sup> Des monomères diamines (comme la 1,4-phenylène diméthanamine, pentane-1,5-diamine ou nonane-1,9-diamine) peuvent réagir avec des benzaldéhydes modifiés (Figure 51, B) pour là encore former des tensioactifs.<sup>159</sup> Les monomères diamine contiennent une partie hydrophobe plus ou moins longue et le benzaldéhyde modifié contient une partie chargée hydrophile pour permettre la formation du tensioactif. Cependant, même si le tensioactif formé est dégradable, il ne l'est que partiellement et il n'est ni recyclable, ni facilement éliminable, ni évaporable, puisque le lien imine n'est pas sur l'ensemble de la chaîne principale, mais seulement à un certain point stratégique du tensioactif.



**Figure 51.** (A) PS-b-PEO avec lien imine réversible à  $pH=4$ , reproduction de la référence 36.

(B) Tensioactif diimine réversible, reproduction de la référence 159.

Dans le prochain chapitre, la polycondensation de l'aldéhyde téréphtalique et du 1,3-diaminopentane sera décrite. L'aldéhyde téréphtalique a été choisi, car c'est un dialdéhyde aromatique (ce qui va permettre de favoriser la réaction). Cependant, en raison du squelette rigide des monomères aromatiques, le polymère obtenu avec ces monomères va être insoluble dans la plupart des solvants organiques, ce qui est un inconvénient majeur pour l'utilisation de ce polymère comme dispersant. Un équilibre entre solubilité et stabilité de la liaison imine doit donc être trouvé pour permettre au polymère formé d'être utilisé dans diverses applications. Pour améliorer la solubilité du polymère tout en gardant des liaisons imines stables, le 1,3-diaminopentane a été utilisé. L'insertion de liaisons flexibles à l'intérieur de la chaîne principale ainsi que l'introduction de groupes pendants permettent d'avoir un polymère soluble dans la plupart des solvants organiques.

# CHAPITRE 6. ENCREs RÉACTIVES AUX STIMULI À BASE DE POLYIMINES DÉPOLYMÉRISABLES POUR L'ÉCRITURE DIRECTE AU LASER DE NANOTUBES DE CARBONE À PAROIS MULTIPLES

## 6.1. Informations préliminaires

Cet article décrit la synthèse d'un tensioactif stimuli-sensible réalisé par polycondensation d'un dialdéhyde et d'une diamine pour former un polymère dont la chaîne principale est constituée de liens imines. Il a été mis en évidence que le polymère dépolymérise facilement après ajout d'acide pour reformer les monomères dialdéhyde et diamine utilisés pour la polymérisation. Cette polyimine a donc pu être utilisée comme tensioactif pour disperser des MWCNTs ainsi que des NPs d'argent (Ag) permettant la fabrication d'encre conductrices. Ces encre ont ensuite été déposées sur une plaque de verre ou un film flexible de PET puis dépolymérisées sous différentes conditions (chauffage, acide ou activation laser) pour former un film avec des conductivités proches de celles des MWCNTs sans polymère. En particulier, ce procédé a été utilisé pour la photogravure d'encre conductrices sur des substrats de PET qui sont très utilisés dans l'électronique flexible.

L'article ci-dessous a été soumis dans le journal *ACS Applied Polymer Materials* en mars 2022. Les synthèses, les caractérisations, l'interprétation des résultats et la rédaction de l'article ont été réalisées par moi-même sous la supervision de mon directeur de thèse Jérôme Claverie.

L'article a été reproduit dans ce chapitre sans modification par rapport à la version soumise le 21 mars 2022 dans *ACS Applied Polymer Materials*. Le matériel supplémentaire de l'article est joint à l'annexe 3.

## 6.2. Stimuli-responsive inks based on depolymerizable polyimine for the direct laser-writing of the multi-walled carbon nanotubes

### 6.2.1. Abstract

The ability to print electronic devices on soft substrates has the potential to revolutionize the world of consumable electronics. Electronic inks are typically constituted of an active nanomaterial dispersed in a solvent and stabilized by a surfactant which is necessary to impart colloidal stability. However, once the ink is applied, the surfactant presence in the final product is detrimental to the device performance. Here, we report the preparation of stimuli-responsive polyimines that can depolymerize and evaporate in the presence of light and heat. These polyimines were used for the formulation of Ag nanoparticle inks as well as for the dispersion of multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs). In both cases, stable dispersions were obtained and were applied on a variety of substrates, leading to low conductivity inks. However, the depolymerization and evaporation of the polyimine surfactant could be triggered by light and heat, then leading to a high conductivity ink. Using a laser engraver equipped with a CO<sub>2</sub> laser, it was possible to spatially control the depolymerization of the MWCNT ink applied on a polyethylene terephthalate film, while the non-exposed MWCNT ink was removed by simple solvent washing. Via this technique, it was possible to direct-write MWCNTs on a flexible substrate, thus demonstrating the potential of polyimines for the fabrication of electronic inks (Figure 52).

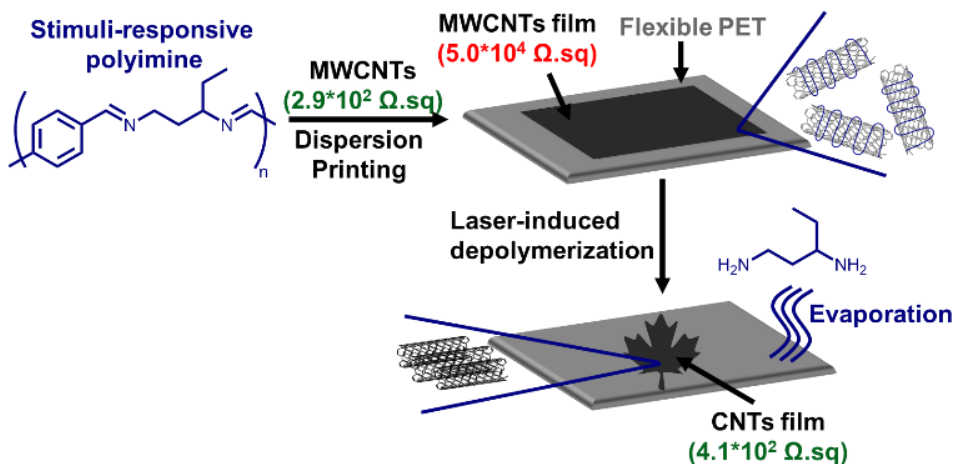


Figure 52. Graphical abstract



### 6.2.2. Introduction

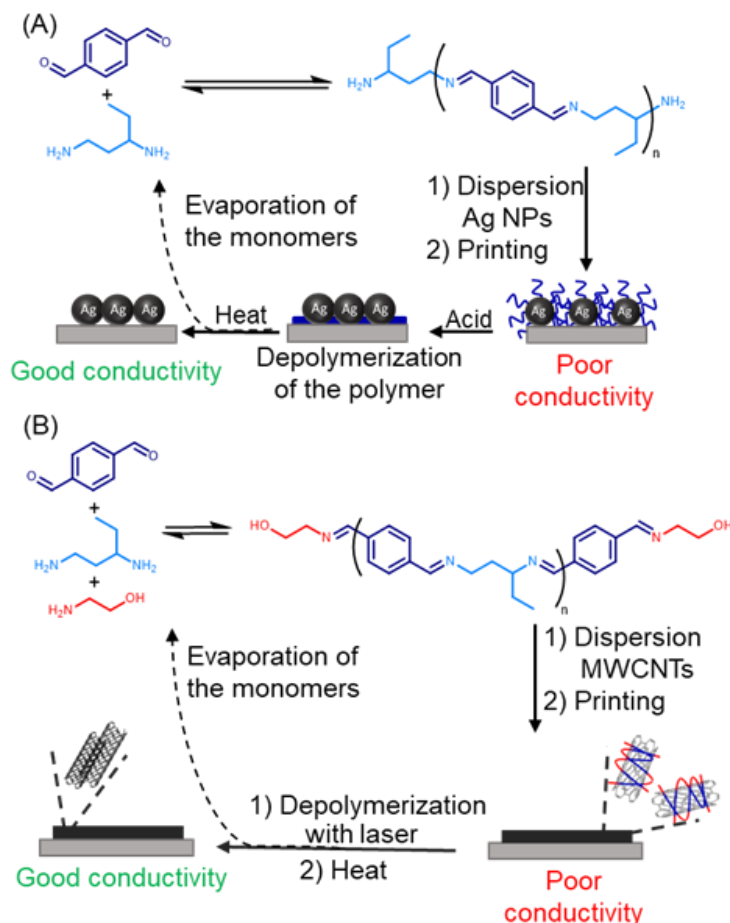
Compared to conventional electronics, printed electronics offers the possibility to fabricate electronic devices via additive processes at a low-cost using relatively inexpensive equipment.<sup>160–162</sup> Furthermore, printed electronics can be used on flexible substrates. At the heart of the printed electronics revolution are the electronic inks which are composed of a conducting or semi-conducting nanomaterial dispersed in a solvent containing, eventually, various additives. The formulation of such inks is extremely complex, as it needs to take into account numerous factors such as colloidal stability, viscosity, surface tension, adhesion to substrate, drying rate, etc...<sup>40</sup> Although various printing processes such as used screen printing,<sup>163</sup> aerosol jet printing<sup>164</sup>, transfer printing<sup>165</sup> or inkjet printing<sup>40</sup> have been developed, existing inks and printing processes do not allow the fabrication of devices with performance that rival those on printed circuit board.

Several types of conductive materials have been formulated in electronic inks, and in particular carbon nanotubes (CNTs)<sup>166,167</sup> and metal nanoparticles (NPs) such as silver (Ag) NPs.<sup>168,169</sup> The unique mechanical, electronic, and optical properties of CNTs as well as their stability to oxidation and low cost makes them good candidates for a series of potential applications in flexible electronic devices such as in transistors,<sup>170</sup> sensors<sup>171,172</sup> or even biological sensing labels.<sup>173,174</sup> Inks based on Ag NPs are also widely used: in this case, the Ag NPs are expected to coalesce and sinter once applied on a substrate, leading to the formation of a continuous Ag film. However, sintering often requires high temperatures. Either for Ag NPs or CNT inks, relatively elevated amounts of surfactants are used to yield a stable dispersion and to prevent flocculation and blockage of the printing nozzle.<sup>175,176,44</sup> However, once dried, the presence of surfactant is detrimental. Surfactants act as a barrier between particles, impeding coalescence in the case of Ag NP inks, or preventing the interparticular flow of electrons between CNTs.<sup>130,131</sup> Several strategies have been explored to remove the surfactant once applied on a substrate. Although several chemical processes such as oxidation and photocatalytic degradation have been explored,<sup>52</sup> the main process consists in a simple substrate curing at high temperature which promotes surfactant degradation concomitant to the removal of volatile fragments.<sup>51</sup> However, this technique is not compatible with most plastic substrates that have low melting points or glass transition temperature,  $T_g$ , such as polyethylene

terephthalate, PET ( $T_g = 70\text{ }^\circ\text{C}$ ). Thus, the discovery of surfactants that degrade and evaporate under mild conditions would greatly advance the field of electronic inks.

Stimuli-responsive polymers<sup>8,177</sup> are triggerable materials that respond to a specific stimulus by changing the properties or structure of the polymer. For example, imine bonds, also known as Schiff base,<sup>178</sup> obtained by the well-known reversible condensation reaction of amines and aldehydes offers a dynamic link which can potentially be used for the design of depolymerizable surfactants triggered by a pH stimulus. A polyimine (PI) is the polymer produced by the condensation of a primary diamine and a dialdehyde. This polymer possesses a dynamic and reversible imine backbone thus this polymer has been very attractive for a plethora of application including recyclable or self-healing thermosets,<sup>147,156</sup> dynamic vesicles or micelles for biological applications<sup>36,179</sup> or even switchable emulsion for depollution.<sup>158,180</sup>

In this paper, a simple synthesis has been developed to prepare a soluble and pH-sensitive PI surfactant. The polymer can fully depolymerize upon contact with acid. The monomers are also evaporable, making it possible to remove the surfactant under mild conditions in a vacuum oven. This PI has also been used for the preparation of Ag NP and multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs) inks. Once the ink was applied, the surfactant was easily removed, leading to conductivities that are equivalent to those obtained in the absence of surfactant. The MWCNT ink was used for the laser-induced direct-writing of MWCNT on PET. When the laser beam hits the dried ink, the surfactant is evaporated, leading to the formation of highly-conductive patterned films (Figure 53). To our knowledge, this is the first time that such direct laser-engraving process is reported, allowing the printing of highly flexible and inexpensive substrates such as PET. Thus, PI-based surfactants are promising tools for the fabrication of printed electronic devices.



**Figure 53.** (A) synthesis of PI-NH<sub>2</sub>, dispersion and printing of Ag NPs and depolymerization of the polymer. (B) synthesis of PI-OH, dispersion and printing of MWCNTs and depolymerization of the polymer.

### 6.2.3. Experimental section

**Materials and methods.** NC7000 MWCNTs were received from Nanocyl and used without any modification or purification. All other reactants and solvents were purchased from Sigma-Aldrich and used as received. Polyethylene terephthalate (PET) film with a thickness of 25  $\mu\text{m}$  was purchased from Piedmont Chemicals. One dimensional liquid <sup>1</sup>H NMR and <sup>13</sup>C NMR spectrum were acquired on a 300 MHz or 400 MHz spectrometer (Bruker Technologies). Gel Permeation Chromatography (GPC) was conducted on an Agilent instrument equipped with refractometer, a

light scattering detector and a viscometer. Elution was performed in THF (HPLC grade, stabilized with BHT) at a flow rate of 0.4 mL/min using two Agilent PLgel 10  $\mu\text{m}$  MIXED-B columns. The Fourier Transformation Infrared (FTIR) measurements were performed on a Cary 630 (Agilent Technologies) at room temperature under air. Particle sizes were measured by Dynamic Light Scattering (DLS) analysis using the Zetasizer nano series Malvern instrument. AFM measurements were performed on a scan assist Bruker Nano. The diluted solution was deposited into a clean mica substrate and dried overnight. All images were recorded under air at room temperature. Conductivity measurements were performed on Everbeing four-point probe equip a Keithley model 2450 analyzer. Thermal gravimetric analysis (TGA) was performed on a PerkinElmer TGA 4000 under air and nitrogen atmosphere, at a heating rate of 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , in a temperature range of 30-900  $^{\circ}\text{C}$ . The laser-induced experiment was done with a BOSS HP3655 engraver equipped with a  $\text{CO}_2$  laser of 12W. The engraving was realized at a speed of 200 mm/s on a PET film as substrate. The Raman analysis was performed on a Thermoscientist Raman DXR3 spectrometer with a green laser source of excitation wavelength of 532 nm at 10 mW, 4  $\text{cm}^{-1}$  of resolution with a magnification of 50X (NA=0.5), 500-3500  $\text{cm}^{-1}$ .

**Preparation of PI-NH<sub>2</sub> by Polycondensation of terephthalaldehyde with 1,3-diaminopentane.**

In EtOH (2 mL), under air, terephthalaldehyde (0.0075 mol) and 1,3-diaminopentane (0.0082 mol) were dissolved and stirred for a certain time (specification in Table S13) at room temperature. Then the solution was evaporated, and the solid was washed with hexane then water, and then dried under vacuum.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  8.27 (2H, broad peak), 7.82-7.75 (4H, broad peak), 3.67-7.57 (2H, broad peak), 3.23 (1H, broad peak), 2.09 (2H, broad peak), 1.71 (2H, broad peak), 0.86 (3H, t).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  160, 159, 138, 128, 71, 58, 36, 30, 11(Figure S23)

**Preparation of PI-aldehyde by Polycondensation of terephthalaldehyde with 1,3-diaminopentane.**

In EtOH (2 mL), under air at room temperature, terephthalaldehyde (0.0075 mol) and 1,3-diaminopentane (0.0067 mol) were dissolved and stirred for 1h at room temperature. Then the solution was washed with hexane then water, and then dried under vacuum to obtain a yellow solid.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  10.1 (0.1H, broad peak), 8.3 (2H, broad peak), 7.9 (0.4, broad peak), 7.8 (4H, broad peak), 3.6 (2H, broad peak), 3.2 (1H, broad peak), 2.1 (2H, broad peak), 1.7 (2H, broad peak), 0.9 (3H, broad peak).  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{C}}$  192, 160, 159, 141, 138, 130, 128, 71, 59, 37, 29, 11 (Figure S24).

**End-capping of PI-aldehyde with deprotonated ethanolamine (PI-OH).** The ethanolamine (0.0049 mol) was added to a solution of NaOH (0.0049 mol) and water (5 mL) and stirred for 12h under air at room temperature. Then the water was evaporated under vacuum and a white solid was obtained. In THF (2 mL), under air, terephthalaldehyde (0.0075 mol) and 1,3-diaminopentane (0.0067 mol) were dissolved and stirred 1h at room temperature. Then the deprotonated ethanolamine (0.1 eq) was added and stirred overnight. The excess of ethanolamine was removed by filtration, then the polymer was washed with hexane and water then dried under vacuum.

$^1\text{H}$  NMR ( $\text{CHCl}_3$ , 300 MHz) :  $\delta_{\text{H}}$  8.27 (2H, broad peak), 7.82-7.75 (4H, broad peak), 3.76-7.58 (2H, broad peak), 3.24 (1H, broad peak), 2.10 (2H, broad peak), 1.71 (2H, broad peak), 0.87 (3H, t) (Figure S25).

**MWCNTs dispersions.** In 10 mL dimethylformamide (DMF), PI-OH (21 g/L) was dissolved then MWCNTs (1 g/L) were added. Then the dispersion was sonicated at 40% amplitude for 40 min at 0°C.

**Reduction of silver salts to produce NPs.** Silver acetate (1 eq., 0.5 g) was added to hot toluene (75 mL, 60 °C), then phenylhydrazine (1 eq., 0.3 mL in 25 mL toluene) was slowly added (0.5 mL/min) and stirred 1h at 60 °C. Then the reaction was quenched with acetone and the particles were washed with acetone and dried under vacuum. The dried particles were added to a solution of toluene containing a certain amount of PI-NH<sub>2</sub> and sonicated 5 min at 40% amplitude (Table S17).

**Dispersion of the Ag NPs.** The PI-NH<sub>2</sub> surfactant (10 mg) was dissolved in DMF (2 mL) then aggregated Ag nanoparticles (100 mg) were added. The dispersion was sonicated in a sonicating bath for 20 minutes.

#### 6.2.4. Results and discussion

**Synthesis of the polyimine.** In a typical Schiff base reaction, the amine and aldehyde reactants are aromatic, as electron delocalization acts as a driving force for imine formation and leads to more stable products. However, the polymer obtained with these aromatic monomers is insoluble in most organic solvents. A balance between solubility, thermodynamic equilibrium and stability of the imine bond must therefore be found if the resulting polymer is going to be used as a depolymerizable surfactant. A good compromise was found by preparing polyimines with 1,3-diaminopentane and terephthalaldehyde (TPAL) (PI-NH<sub>2</sub>). All polymer structures were assessed by <sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C NMR as well as GPC (Table S13, Figure S23). The insertion of flexible bonds inside the main chain as well as the introduction of pendant groups allow the formation of a polymer which is soluble in most organic solvents (tetrahydrofuran, acetonitrile, benzene, halogenated solvent, etc.). By using a slight excess of one of the two monomers, it is possible to obtain an aldehyde or amine telechelic polymer (Figure 53 and Figure S24). The aldehyde telechelic polymer was further reacted with ethanolamine to yield a hydroxyl telechelic polymer (Figure S25).

The hydroxyl telechelic polymer (PI-OH) self-assembled in water, leading to the formation of polymer micelles with diameters between 120 and 165 nm (as measured by AMF and DLS, Table S14, Figure S26) confirming the amphiphilic behaviour of this polymer. By contrast, with the PI-NH<sub>2</sub> and PI-aldehyde no self-assembly was observed by DLS or AFM. When acid is added to the polymeric micelles made with PI-OH, the DLS analysis indicates there is no more self-assembled object in the solution anymore, and the micelles are not visible in AFM anymore. Thus, the polymer fully depolymerizes upon the addition of acid. The depolymerization was also confirmed by FTIR spectroscopy polymer. Upon acid addition, the characteristic imine band (1640 cm<sup>-1</sup>) of the PI-NH<sub>2</sub> disappears, while the amine peak (1605 cm<sup>-1</sup>) of the diamine and aldehyde peak (1687-1698 cm<sup>-1</sup>) of TPAL appear (Figure S27).

**Light-triggered depolymerization of the PI-NH<sub>2</sub> polymer.** The PI-NH<sub>2</sub> polymer is thermally stable up to 190 °C, as demonstrated by TGA analysis under N<sub>2</sub> or air (Figure S28). Thus, other degradation routes have been probed. In this section, the degradation of the PI-NH<sub>2</sub> polymer triggered by a photoacid generator (PAG, bis(4-methylphenyl)iodonium hexafluorophosphate,

Figure S29) is evaluated. This compound is cleaved under irradiation in the UV range, leading to the formation of a strong acid. Under darkness, the polymer PI-NH<sub>2</sub> in the presence of 10 wt% PAG is indefinitely stable when in a CDCl<sub>3</sub> solution (Figure S27). By contrast, 2 minutes of UV irradiation are sufficient to trigger polymer decomposition, as shown by the presence of an aldehyde resonance at 10 ppm in <sup>1</sup>H NMR. The depolymerization can proceed as long as water is supplied to drive the reaction.

In another series of experiments, the kinetics of depolymerization of a solution of PI-NH<sub>2</sub> aqueous solution was evaluated. At pH=7, the polymer PI-NH<sub>2</sub> was found to remain stable for days, but the degradation occurred within hours at pH=5 and minutes at lower pH. Thus, a 10 wt% solution of PI-NH<sub>2</sub> maintained at pH=5 was evaporated to dryness at 50°C. After two days, the solution was dry, and only a solid residue, corresponding to terephthaldehyde, remained (Figure S30). However, terephthaldehyde could then be conveniently removed under vacuum at 100 °C (P=10 Torr), leading to a greater than 90% disappearance of the PI- NH<sub>2</sub> polymer. Thus, we have demonstrated that the polymer is easily depolymerized to monomers under acidic conditions. The residual monomers can then be evaporated under mild conditions.

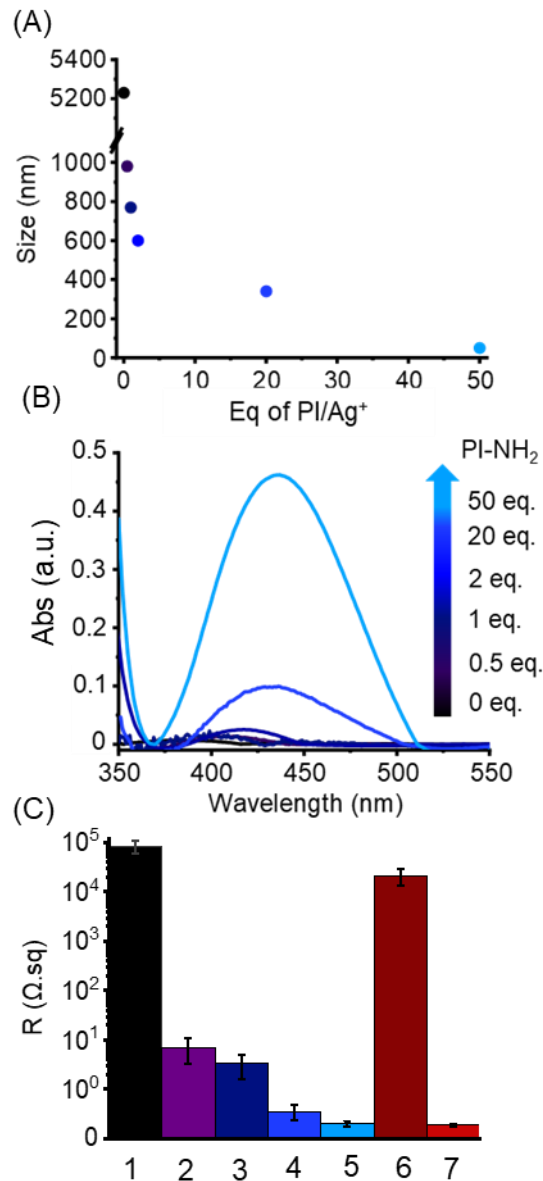
**Conductive inks obtained by the preparation of Ag NPs stabilized by PI-NH<sub>2</sub>.** Ag metallic NPs are often used as base-components of conductive inks/pastes. These inks or pastes are prepared by dispersing ligand-capped Ag NPs in a solvent. Upon application on the substrate, the inks or pastes are dried, and heated at various temperatures, in order to remove the ligand and trigger nanoparticle particle sintering.<sup>46,181,182</sup> However, usually the temperature at which the ligand can be removed from the Ag surface is high, thus limiting the application of these inks. In this section, we probe the preparation Ag inks stabilized by PI polymers. It is well known in the literature that a ligand with amine groups can stabilize Ag NPs prevent flocculation.<sup>45,46</sup> Thus our attention turned to PI-NH<sub>2</sub> polymer (other PI polymers were unsuccessfully tried) because this polymer should be able to stabilize the particles to prevent the flocculation due to the presence of an accessible terminal amine group. Furthermore, the PI-NH<sub>2</sub> polymer can be easily removed under mild conditions.

To prepare the ink, silver acetate was reduced by phenyl hydrazine in the presence of various amounts of PI-NH<sub>2</sub> (Figure 54A and Table S17). It is clear that PI-NH<sub>2</sub> acts as a stabilizer for the

Ag NPs, as shown by a drastic decrease of Ag NP size measured by DLS (from 980 nm to 50 nm) with larger amounts of PI-NH<sub>2</sub>. Concomitantly to the size decrease, a marked increase in the intensity of the plasmonic band at 435 nm (Figure 54B) Such plasmonic band corresponds to a smaller Ag NP size of ca 5 nm.<sup>183</sup> Note that the size measured by DLS is significantly larger, which is expected as the DLS measurement includes the hydrodynamic shell of polymer and solvent around the Ag core.

The Ag NPs were dispersed in DMF (C = 50 g/L) to obtain a conductive ink. The ink was dropped cast on a glass surface and after drying for overnight at room temperature, the conductivity was measured (Figure 54C, Table S18). Some of the inks were formulated with an iodonium compound as PAG (10wt%) which is able to generate a strong acid upon UV irradiation. When applied, the resulting films (6 and 1) are highly resistive (respectively  $2.16 \times 10^4 \Omega \cdot \text{sq}$  and  $8.44 \times 10^4 \Omega \cdot \text{sq}$ ), indicating that the interfacial PI-NH<sub>2</sub> polymer hinders the electronic flow and acts as an ohmic barrier. However, when the temperature of drying increase (film 2: 50 °C, film 3: 100 °C, film 4: 150 °C) the resistance decreases drastically down to 0.31  $\Omega \cdot \text{sq}$  at 200°C (Film 5) and 0.28  $\Omega \cdot \text{sq}$  for the film containing the PAG dried at 80 °C with UV irradiation at 254 nm (Film 7). This result confirms that the PI polymer can fully depolymerize with heat or with the acid generated upon UV irradiation of the PAG and the monomer can be evaporated to obtain a film with higher conductivity. Furthermore, these results indicate that the use of PAG facilitates surfactant depolymerization, since under similar conditions, a temperature of 80 °C with PAG leads to a conductivity which is similar to the one obtained at a temperature of 200 °C without PAG.

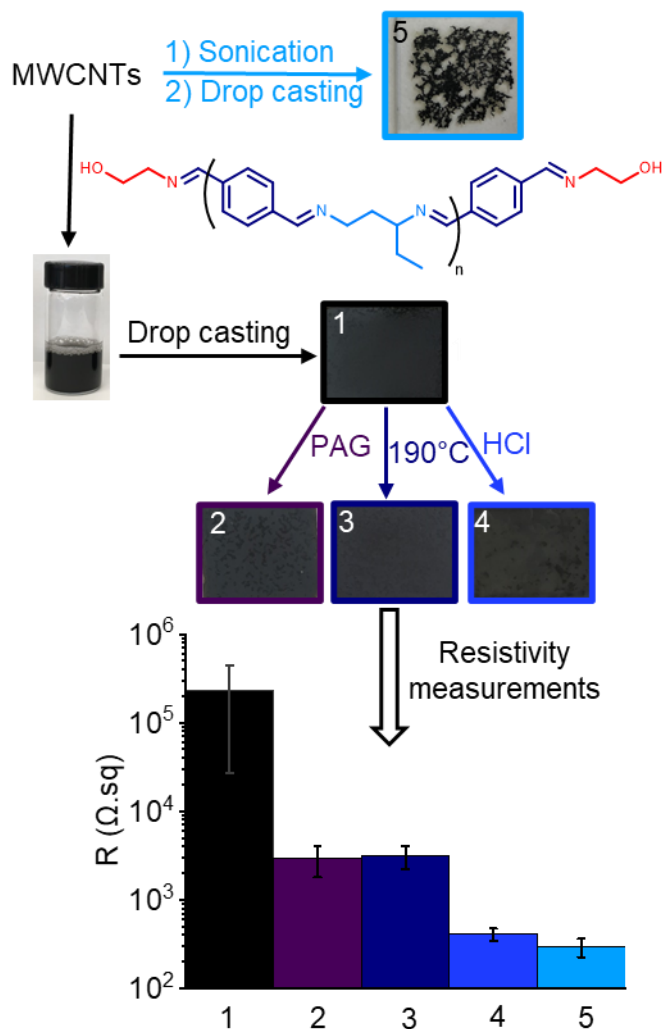




**Figure 54.** (A) Size of the Ag NPs dispersed in toluene as measured by DLS. (B) UV-VIS absorption spectrum of the Ag NP dispersions. (C) Surface resistance of the Ag NPs films: 1) without treatment, 2) after overnight at 50 °C, 3) after overnight at 100 °C, 4) after overnight at 150 °C, 5) after overnight at 200 °C, 6) with PAG, 2min irradiation at 254 nm, 7) with PAG, 2 min irradiation at 254 nm and drying at 80 °C.

**Fabrication of MWCNT films free of dispersants.** Encouraged by the preliminary results obtained with Ag NPs, we endeavored to evaluate the possibility of preparing MWCNT inks. Two main routes have been explored in literature to disperse MWCNTs in a solvent. In the first one, the

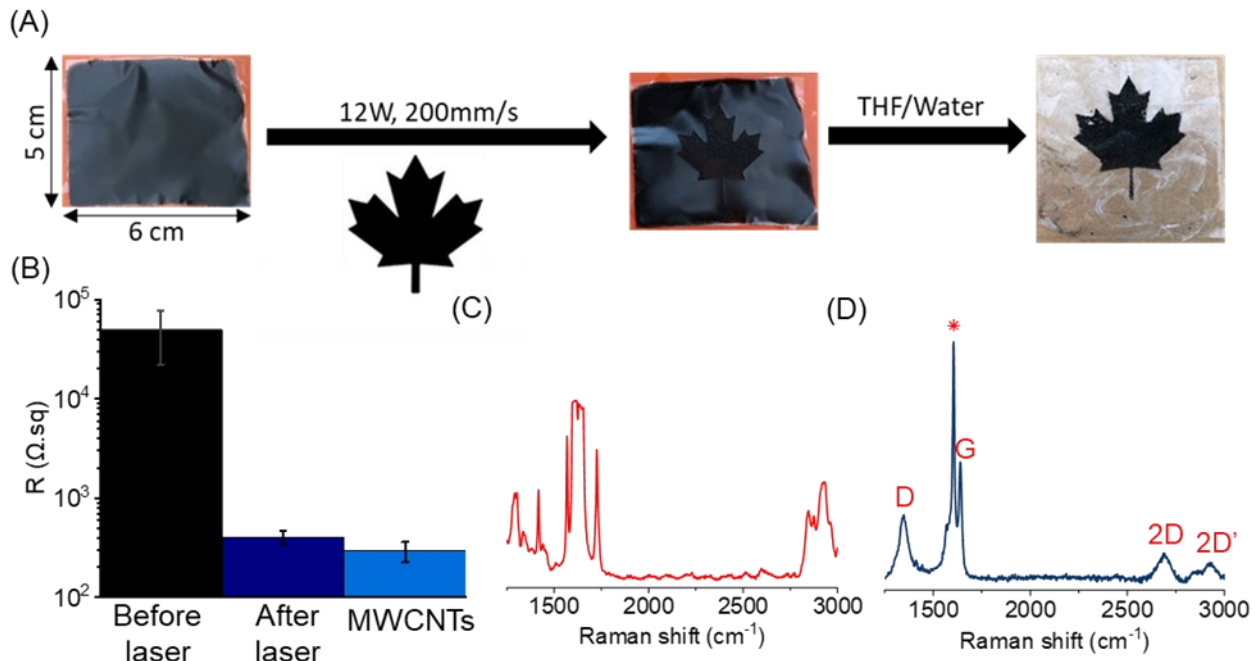
MWCNT is covalently functionalized in surface leading to dispersions that are extremely stable, however at the cost of a decrease of the electronic properties due to the unavoidable generation of  $sp^3$  defects along the MWCNT backbone. Another approach consists in the formation of a supramolecular complex between the MWCNT and the surfactant, leading to dispersion that are usually less stable but which maintain the integrity of the extended  $sp^2$  framework. Using this latter approach, both PI-NH<sub>2</sub> and PI-aldehyde were found to be unable to stabilize a MWCNT dispersion in DMF at a concentration of 1 g/L: after sonication, the MWCNT rapidly sedimented. By contrast, PI-OH was found to be able to stabilize a suspension of MWCNT in DMF at a concentration of 1 g/L. Even after a few weeks, no obvious sign of MWCNT sedimentation or aggregation could be observed. However, as soon as an acid (HCl at 0.06M) was added, the MWCNT started to precipitate, proving the role played by the PI-OH polymer in the supramolecular stabilization of the solution. Stable dispersions of MWCNT in DMF ( $C = 1$  g/L) stabilized by PI-OH were then spiked with 0.1 wt% of PAG. Once again, the solution remained stable. We believe that PAG photodegradation is not prominent under such conditions due to the opaque color of the dispersion. However, larger amounts of PAG led to an unstable dispersion, probably due to the unavoidable degradation of the polymer triggered by residual illumination. These dispersions (0.1wt% PAG) were then applied on a glass substrate. A smooth and homogenous film was obtained with a high resistance ( $2.33 \times 10^5 \Omega \cdot \text{sq}$ , film 1, Figure 55). The film was irradiated for 2 minutes under UV light: the film remained smooth and homogenous film, but it had a lower resistance ( $2.87 \times 10^3 \Omega \cdot \text{sq}$ , film 2, Figure 55), indicating that the most, if not all, of the insulating polymer has disappeared. A same level of conductivity is achieved when the film 1 (devoid of PAG) was heated at 190°C, which corresponds to the temperature at which the polymer degrades, as measured by TGA (film 3, Figure 55). And finally, the film 1 was dipped in a HCl solution (0.06 M) and a resistivity of 386  $\Omega \cdot \text{sq}$  (film 4, Figure 55) was obtained which is very similar to the resistivity of MWCNTs deposited on the glass surface without any surfactant (293  $\Omega \cdot \text{sq}$ , film 5, Figure 55, Table S15). Note that for this later control experiment, unlike all other films, the film is inhomogeneous, showing aggregates and poor surface wetting. These results confirm that the polymer is able to depolymerize when in contact with acid. As the film is not very thick, we believe that the ambient air moisture is sufficient to partially hydrolyze the imine groups. However, a more complete depolymerization is observed when the film is rinsed with water (film 4).



**Figure 55.** Resistance measurement of the MWCNTs film: 1) without treatment, 2) after addition of PAG and irradiation at 254nm for 2 minutes, 3) after overnight at 190°C, 4) after dipping in HCl (0.06M), 5) without surfactant.

**Direct laser writing of a MWCNT conductive ink on a PET flexible support.** Since the polymer can depolymerize and evaporate, the MWCNTs dispersion (1 g/L in DMF) was used as an ink in a direct laser writing process. The ink was applied by dip-coating in order to obtain a homogeneous 20 μm-thick film on top of PET sheet. The PET substrate was chosen because it is stable up to 150 °C with a low coefficient of thermal expansion of 20-25 ppm/°C at ambient temperature and a good adhesion property with MWCNTs ink.<sup>184</sup> Once the film was dried, it was written with a low-power CO<sub>2</sub> laser (12W) at a rate of 200 mm/s. The power of the laser was kept to a low value (12 W) in order to prevent the melting of the PET substrate. However, the heat generated by the laser was

sufficient to promote PI-OH depolymerization and monomer evaporation. The irradiated film was then dipped in THF and then in water and only the film which was not written by the laser was removed (Figure 56A). In the areas that are not irradiated, the PI-OH polymer is still intact and the MWCNT are easily redispersed in THF. By contrast, in areas that are irradiated, the film remains visually intact. Water then used to remove all adsorbed THF, and the substrate was air dried. The surface resistance of the ink was measured before and after laser engraving (Figure 58B, Table S 16). The resistivity of the film after the writing with the laser is similar to the resistivity of the MWCNTs that are applied without any surfactant (note that for this control sample, the film is neither uniform nor continuous). Once again, this result confirms that the PI-OH polymer can fully depolymerize and be evaporated under mild conditions which are compatible with flexible substrates, to obtain a film with almost no loss of conductivity. Raman spectroscopy was performed on the PET film (Figure S 31), on PI-OH supported on PET before laser writing (Figure 56C) and on the MWCNT film after laser writing (Figure 56D). After laser writing, the only Raman peaks that are observed are those of MWCNTs, that is to say the D peak ( $A_{1g}$  vibration mode of  $sp^2$  carbons adjacent to defects,  $1350\text{ cm}^{-1}$ ), G peak ( $E_{2g}$  vibration mode of extended  $sp^2$ -conjugated systems,  $1605\text{ cm}^{-1}$ ) as well as the 2D and 2D' peak (respectively  $2680\text{ cm}^{-1}$  and  $2910\text{ cm}^{-1}$ ) and, to a lesser extent, those of PET ( $1608\text{ cm}^{-1}$ ) which is expected as the substrate is masked by the MWCNT layer. Thus, the PI/MWCNT ink could be successfully used for a direct laser-writing of MWCNT on PET.



**Figure 56.** (A) Dip-coated film of MWCNT/PI applied on a PET substrate before laser-writing, after laser writing and following treatment with THF/H<sub>2</sub>O. (B) Resistance of the MWCNTs films before laser writing, after laser writing compared to a control film containing MWCNTs alone. (C) Raman spectrum of the PI film on PET. (D) Raman spectrum of the MWCNT film after laser-writing (\* = PET).

### 6.2.5. Conclusion

In this study, the rapid and simple polycondensation of terephthalaldehyde and 1,3-diaminopentane led to the formation of a soluble polyimine. This polymer can be easily modified to obtain a surfactant capable of dispersing MWCNTs and Ag NPs. The stimuli-responsive properties of the polymer have also been demonstrated: the polymer can entirely depolymerize in an acidic medium and evaporate under mild conditions. The conductive ink based on MWCNTs can be printed on a flexible PET support using a laser-induced technique. The laser can trigger the depolymerization of the polymer, generating an ink with high conductivity ( $5.0 \times 10^4 \Omega \cdot \text{sq}$  before the laser was used,  $4.1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{sq}$  after the laser and  $2.9 \times 10^2 \Omega \cdot \text{sq}$  for the MWCNTs used in this study). To our knowledge, this ink constitutes the first example of MWCNT ink that can be directly written on a plastic substrate using a laser engraver.

#### 6.2.6. Associated content

**Supporting information (Annexe 3).** Polymer characterizations : FTIR, NMR, DLS, AFM, TGA, GPC, and Raman. Ag NPs characterizations (UV-Vis and DLS). Resistance measurement of conductive film of MWCNTs and Ag NPs.

#### 6.2.7. Author information

**Corresponding Author.** Jerome P. Claverie – Université de Sherbrooke, Dpt de Chimie, 2500 Blvd de l'Université, Sherbrooke, J1K 2L2, Qc, Canada. Email: [jerome.claverie@usherbrooke.ca](mailto:jerome.claverie@usherbrooke.ca). ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7363-1186>

**Author.** Barbara Y. Martin - Université de Sherbrooke, Dpt de Chimie, 2500 Blvd de l'Université, Sherbrooke, J1K 2L2, Qc, Canada. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3583-801X>.

#### 6.2.8. Acknowledgments

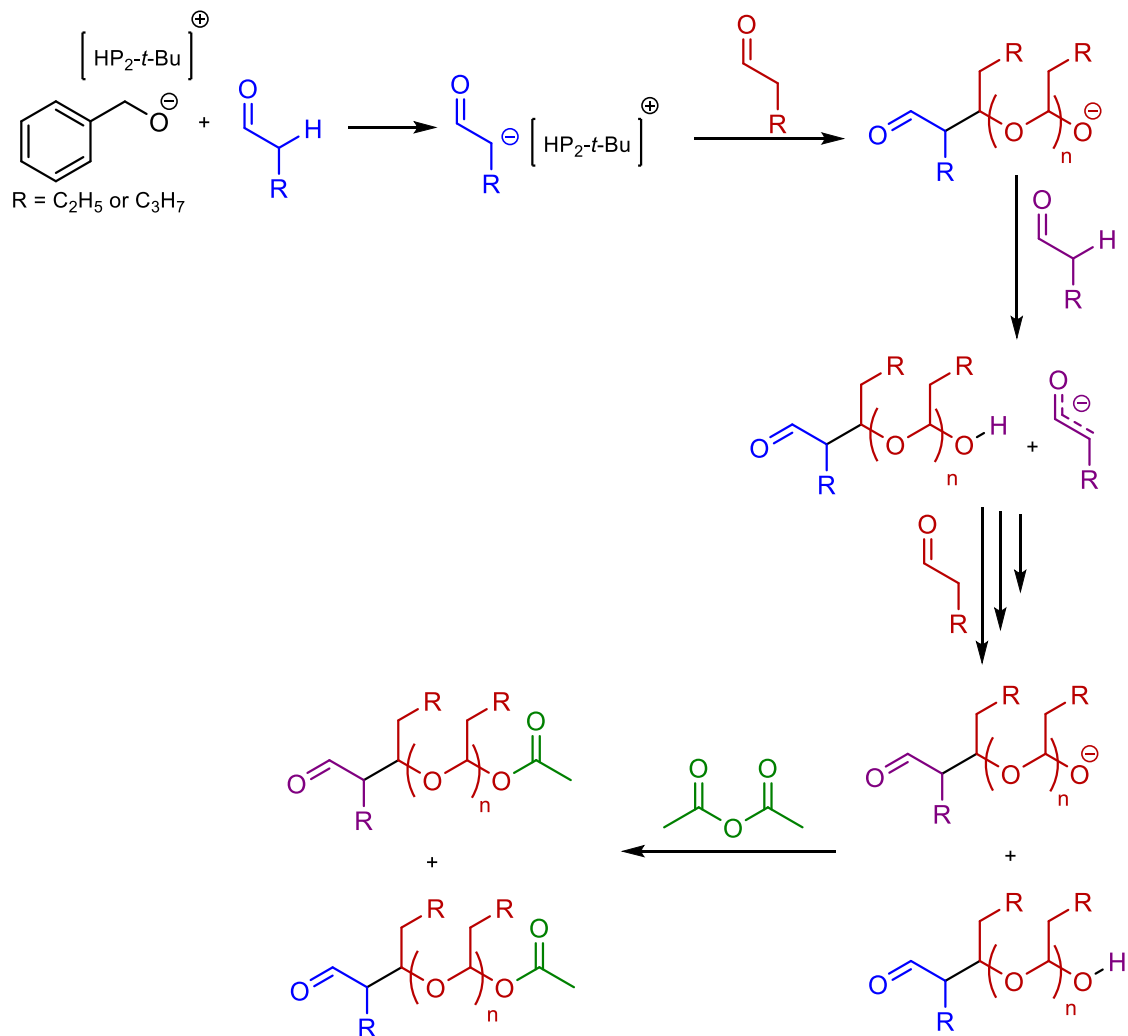
This work was financially supported by the CRSNG (Conseil de recherches en sciences naturelles et en genie du Canada) and by the CRC (Chaires de recherche du Canada).

## CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de cette thèse était d'étudier de nouveaux polymères stimuli-sensibles et auto-immolatifs pour mieux comprendre les mécanismes de polymérisation et dépolymérisation de ces polymères. Mais aussi de développer des synthèses pour modifier ces polymères en tensioactifs dépolymérisables et évaporables utilisables pour différents types d'applications, notamment pour l'impression d'encre conductrice à haute performance sur support flexible et pour la synthèse de peintures aqueuses.

Le premier polymère étudié est un polyaldéhyde aliphatique (Figure 57). Une étude poussée sur les mécanismes de polymérisation anioniques des aldéhydes aliphatiques a été réalisée. Nous avons démontré que l'hydrogène dans l'aldéhyde aliphatique est suffisamment acide pour être déprotoné par l'amorceur anionique, ce qui conduit à un amorçage de la polymérisation par l'énolate issu du monomère lui-même. La déprotonation du monomère est également responsable d'une réaction de transfert vers le monomère qui empêche la polymérisation d'avoir un caractère vivant. Il a également été montré que les polyaldéhydes ont une proportion élevée de triades mm et une cristallinité élevée bien que ces polymères soient totalement solubles dans les solvants organiques. L'aldéhyde en groupement terminal assez stable pour permettre au polymère de ne pas dépolymériser instantanément au-dessus de la  $T_c$ , mais cette stabilisation reste faible. En effet, les P(*n*VA) et P(*n*BA) synthétisés au cours de l'étude sont stables plusieurs semaines à 4 °C, mais seulement quelques jours à température ambiante. De plus les analyses TGA ont montré que le P(*n*VA) commence à se dégrader dès 40 °C. Pour stabiliser le polymère, il faudrait donc changer le groupe aldéhyde pour un groupe moins facilement dégradé à l'extrémité de la chaîne. La réaction avec l'aldéhyde pourrait également permettre de rajouter un polymère hydrophile. La réaction se ferait après la synthèse du polymère, elle serait donc moins contraignante au niveau des conditions de réaction et un plus large choix de polymère amphiphile serait disponible. Un MPEG-NH<sub>2</sub> pourrait par exemple être utilisé pour réagir avec l'aldéhyde à l'extrémité de la chaîne pour obtenir un dibloc MPEG-polyaldéhyde lié par un lien imine. De plus tout type de polymère hydrophile avec une amine pourrait former un lien imine avec l'aldéhyde et former un dibloc amphiphile. Bien que des améliorations sur la stabilité du polymère pourraient être envisagées, les polymères auto-immolatifs restent moins stables en général que les autres polymères stimuli-

sensibles rapportés. C'est pourquoi les efforts de synthèse ont ensuite été concentrés sur la synthèse de tensioactifs polymériques stimuli-sensibles à base de liens amines et imines.

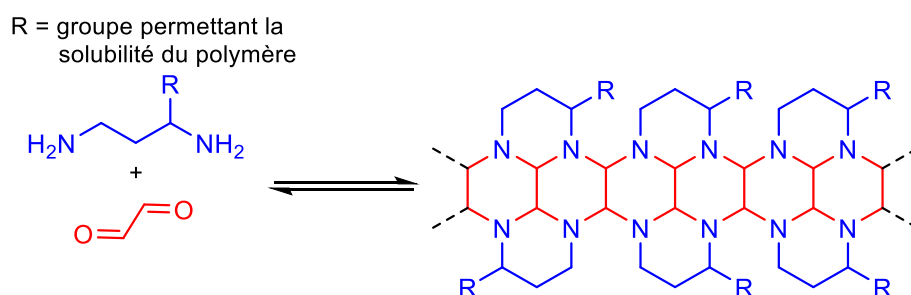


**Figure 57.** Polyaldehydes aliphatiques étudiés dans le chapitre 2.

Une nouvelle classe de polyamine a été synthétisée à base de glyoxal et de 1,3-diaminopentane (Figure 58). La polycondensation rapide et simple, même à grande échelle, a été réalisée pour obtenir un tensioactif dépolymérisable et évaporable. Le tensioactif a été synthétisé à partir du polymère hydrophile et de groupements hydrophobes aux extrémités de la chaîne. Celui-ci a pu disperser des MWCNTs dans l'eau pour la formulation d'encre conductrice. De plus, une fois cette encre imprimée sur du verre, le polymère a pu se dépolymériser et s'évaporer sous différentes conditions pour obtenir une encre avec de meilleures propriétés électriques. La polymérisation en



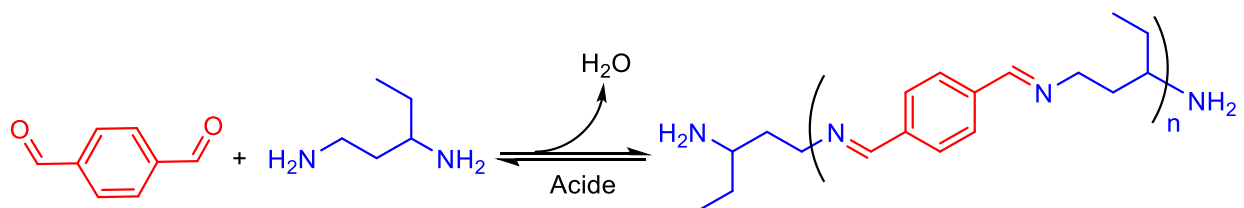
émulsion d'un mélange de monomères a également pu être réalisée et là encore le tensioactif a pu être retiré en conditions douces. Il serait cependant intéressant de modifier la synthèse du tensioactif pour améliorer ses propriétés. Cela permettrait de diminuer la quantité de tensioactif à utiliser, d'augmenter le taux de solide dans la polymérisation en émulsion et d'augmenter la concentration en CNTs dans l'encre. Les mesures de tension de surface montrent que le polymère ne possède pas de concentration micellaire critique, de même que les mesures de DLS qui n'ont pas permis de déterminer une taille d'objet après un possible autoassemblage. Il semblerait donc que le polymère, bien qu'il abaisse la tension de surface et qu'il permette la dispersion des NPs, ne s'autoassemble pas en objet défini, comme des micelles, dans l'eau. La polycondensation ne permet pas la formation facile de polymère dibloc amphiphile, mais il serait possible d'utiliser d'autres groupes aux extrémités de la chaîne pour essayer d'optimiser les propriétés du polymère. Il serait également possible de réaliser une polycondensation avec trois monomères. Tout d'abord la réaction entre le glyoxal et le 1,3-diaminopentane est exécutée pour obtenir le bloc hydrophile avec une amine en position terminale. Puis le polymère obtenu est remis en solution pour réagir avec de nouveau du glyoxal et le 1,3-diaminopropane fonctionnalisé et hydrophobe pour obtenir un tribloc amphiphile. Cette synthèse serait plus complexe, mais pourrait peut-être permettre l'amélioration des propriétés du polymère tout en gardant la structure en échelle et la réversibilité des liaisons.



**Figure 58.** Polyamine étudiée dans le chapitre 4.

Le troisième polymère étudié est une polyimine synthétisée à partir de la polycondensation du 1,3-diaminopentane et du téréphtalaldéhyde (figure 59). Le lien imine est synthétisé à partir d'un aldéhyde et d'une amine. L'aromaticité de l'aldéhyde va être important pour la stabilité du lien imine, ce qui va permettre d'avoir un lien plus stable que le lien amine précédemment formé. Ce polymère subit lui aussi une polycondensation rapide, il est capable de dépolymériser en condition douce et peut partiellement s'évaporer. Le polymère a permis la formation de NP d'Ag de 50 nm,

de plus la taille des NPs va pouvoir être contrôlée avec la quantité de polymère utilisé. Ces NPs ont pu être utilisés pour fabriquer des encres conductrices et il a été démontré que la résistivité diminue fortement avant et après dépolymérisation et évaporation du tensioactif. Des MWCNTs ont aussi pu être dispersés, l'encre conductrice à base de MWCNTs a pu être imprimée sur un support de PET souple. Plusieurs techniques de dépolymérisation ont été utilisées, notamment un laser au CO<sub>2</sub>. Une fois le polymère dépolymérisé et évaporé, l'encre a une excellente conductivité. De plus, l'adhérence au PET est meilleure que l'encre non dépolymérisée, ce qui permet de retirer facilement l'encre non dépolymérisée permettant une impression précise d'encre conductrice. Les polyimines développées pourront donc être testées en conditions réelles dans des dispositifs électroniques pour la fabrication d'objets électroniques flexibles.



**Figure 59.** Polyimine étudiée dans le chapitre 6.

À travers l'étude de ces trois polymères, les connaissances sur les mécanismes de polymérisation des aldéhydes aliphatiques ont donc été approfondies. De plus, deux nouveaux tensioactifs pH-sensibles, dépolymérisables et évaporables, ont pu être synthétisés et utilisés avec succès pour la dispersion de MWCNTs, de nanoparticule d'argent et de polymères.

## RÉFÉRENCES

- (1) Geyer, R.; Jambeck, J. R.; Law, K. L. Production, Use, and Fate of All Plastics Ever Made. *Sci. Adv.* **2017**, *3* (7), e1700782. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1700782>.
- (2) Joseph, B.; George, A.; Gopi, S.; Kalarikkal, N.; Thomas, S. Polymer Sutures for Simultaneous Wound Healing and Drug Delivery – A Review. *Int. J. Pharm.* **2017**, *524* (1–2), 454–466. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2017.03.041>.
- (3) Ifkovits, J. L.; Burdick, J. A. Review: Photopolymerizable and Degradable Biomaterials for Tissue Engineering Applications. *Tissue Eng.* **2007**, *13* (10), 2369–2385. <https://doi.org/10.1089/ten.2007.0093>.
- (4) Chi, Y.; Scroggins, S. T.; Boz, E.; Fréchet, J. M. J. Control of Aldol Reaction Pathways of Enolizable Aldehydes in an Aqueous Environment with a Hyperbranched Polymeric Catalyst. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130* (51), 17287–17289. <https://doi.org/10.1021/ja806584q>.
- (5) Pal, N.; Kumar, S.; Bera, A.; Mandal, A. Phase Behaviour and Characterization of Microemulsion Stabilized by a Novel Synthesized Surfactant: Implications for Enhanced Oil Recovery. *Fuel* **2019**, *235*, 995–1009. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.08.100>.
- (6) Javadian, S.; Motaee, A.; Sharifi, M.; Aghdastinat, H.; Taghavi, F. Dispersion Stability of Multi-Walled Carbon Nanotubes in Catanionic Surfactant Mixtures. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2017**, *531*, 141–149. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.081>.
- (7) Meneghetti, P.; Qutubuddin, S. Synthesis of Poly(Methyl Methacrylate) Nanocomposites via Emulsion Polymerization Using a Zwitterionic Surfactant. *Langmuir* **2004**, *20* (8), 3424–3430. <https://doi.org/10.1021/la0357099>.
- (8) Wei, M.; Gao, Y.; Li, X.; Serpe, M. J. Stimuli-Responsive Polymers and Their Applications. *Polym. Chem.* **2017**, *8* (1), 127–143. <https://doi.org/10.1039/C6PY01585A>.
- (9) Sun, H.; Kabb, C. P.; Sims, M. B.; Sumerlin, B. S. Architecture-Transformable Polymers: Reshaping the Future of Stimuli-Responsive Polymers. *Prog. Polym. Sci.* **2019**, *89*, 61–75. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.09.006>.

- (10) Liu, T.; Zhou, T.; Yao, Y.; Zhang, F.; Liu, L.; Liu, Y.; Leng, J. Stimulus Methods of Multi-Functional Shape Memory Polymer Nanocomposites: A Review. *Compos. Part Appl. Sci. Manuf.* **2017**, *100*, 20–30. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2017.04.022>.
- (11) Isapour, G.; Lattuada, M. Bioinspired Stimuli-Responsive Color-Changing Systems. *Adv. Mater.* **2018**, *30* (19), 1707069. <https://doi.org/10.1002/adma.201707069>.
- (12) Zhang, D.; Ren, B.; Zhang, Y.; Xu, L.; Huang, Q.; He, Y.; Li, X.; Wu, J.; Yang, J.; Chen, Q.; Chang, Y.; Zheng, J. From Design to Applications of Stimuli-Responsive Hydrogel Strain Sensors. *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8* (16), 3171–3191. <https://doi.org/10.1039/C9TB02692D>.
- (13) Bawa, P.; Pillay, V.; Choonara, Y. E. Stimuli-Responsive Polymers and Their Applications in Drug Delivery. *Biomed Mater* **2009**, *16*.
- (14) Zheng, H. Performance-Modified Polyimine Vitrimers: Flexibility, Thermal Stability and Easy Reprocessing. *J Mater Sci* **2019**, *9*. <https://doi.org/10.1007/s10853-018-2962-4>.
- (15) Zimmermann, S. T.; Balkenende, D. W. R.; Lavrenova, A.; Weder, C.; Brugger, J. Nanopatterning of a Stimuli-Responsive Fluorescent Supramolecular Polymer by Thermal Scanning Probe Lithography. *ACS Appl Mater Interfaces* **2017**, *8*.
- (16) Xu, X.; Flores, J. D.; McCormick, C. L. Reversible Imine Shell Cross-Linked Micelles from Aqueous RAFT-Synthesized Thermoresponsive Triblock Copolymers as Potential Nanocarriers for “PH-Triggered” Drug Release. *Macromolecules* **2011**, *44* (6), 1327–1334. <https://doi.org/10.1021/ma102804h>.
- (17) Wang, H.; Heilshorn, S. C. Adaptable Hydrogel Networks with Reversible Linkages for Tissue Engineering. *Adv. Mater.* **2015**, *27* (25), 3717–3736. <https://doi.org/10.1002/adma.201501558>.
- (18) Ruiz de Luzuriaga, A.; Martin, R.; Markaide, N.; Rekondo, A.; Cabañero, G.; Rodríguez, J.; Odriozola, I. Epoxy Resin with Exchangeable Disulfide Crosslinks to Obtain Reprocessable, Repairable and Recyclable Fiber-Reinforced Thermoset Composites. *Mater. Horiz.* **2016**, *3* (3), 241–247. <https://doi.org/10.1039/C6MH00029K>.
- (19) Fu, X.; Hosta-Rigau, L.; Chandrawati, R.; Cui, J. Multi-Stimuli-Responsive Polymer Particles, Films, and Hydrogels for Drug Delivery. *Chem* **2018**, *4* (9), 2084–2107. <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2018.07.002>.

- (20) Lu, C.; Urban, M. W. Stimuli-Responsive Polymer Nano-Science: Shape Anisotropy, Responsiveness, Applications. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *78*, 24–46. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.07.005>.
- (21) Meng, H.; Li, G. A Review of Stimuli-Responsive Shape Memory Polymer Composites. *Polymer* **2013**, *54* (9), 2199–2221. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2013.02.023>.
- (22) Zhang, Z. P.; Rong, M. Z.; Zhang, M. Q. Polymer Engineering Based on Reversible Covalent Chemistry: A Promising Innovative Pathway towards New Materials and New Functionalities. *Prog. Polym. Sci.* **2018**, *80*, 39–93. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.03.002>.
- (23) Fan, B.; Trant, J. F.; Wong, A. D.; Gillies, E. R. Polyglyoxylates: A Versatile Class of Triggerable Self-Immolative Polymers from Readily Accessible Monomers. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (28), 10116–10123. <https://doi.org/10.1021/ja504727u>.
- (24) Peterson, G. I. 1,2-Oxazine Linker as a Thermal Trigger for Self-Immolative Polymers. **2014**, *6*.
- (25) Nichol, M. F.; Clark, K. D.; Dolinski, N. D.; de Alaniz, J. R. Multi-Stimuli Responsive Trigger for Temporally Controlled Depolymerization of Self-Immolative Polymers. *Polym. Chem.* **2019**, *6*.
- (26) Stevens, M. P. *Polymer Chemistry: An Introduction*, 3rd ed.; Oxford University Press: New York, 1999.
- (27) Liu, G.; Wang, X.; Hu, J.; Zhang, G.; Liu, S. Self-Immolative Polymersomes for High-Efficiency Triggered Release and Programmed Enzymatic Reactions. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (20), 7492–7497. <https://doi.org/10.1021/ja5030832>.
- (28) Olah, M. G.; Robbins, J. S.; Baker, M. S.; Phillips, S. T. End-Capped Poly(Benzyl Ethers): Acid and Base Stable Polymers That Depolymerize Rapidly from Head-to-Tail in Response to Specific Applied Signals. *Macromolecules* **2013**, *46* (15), 5924–5928. <https://doi.org/10.1021/ma401169q>.
- (29) Lobez, J. M.; Swager, T. M. Radiation Detection: Resistivity Responses in Functional Poly(Olefin Sulfone)/Carbon Nanotube Composites. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49* (1), 95–98. <https://doi.org/10.1002/anie.200904936>.

- (30) Wang, F.; Diesendruck, C. E. Polyphthalaldehyde: Synthesis, Derivatives, and Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2018**, *39* (2), 1700519. <https://doi.org/10.1002/marc.201700519>.
- (31) Raffa, P.; Wever, D. A. Z.; Picchioni, F.; Broekhuis, A. A. Polymeric Surfactants: Synthesis, Properties, and Links to Applications. *Chem. Rev.* **2015**, *115* (16), 8504–8563. <https://doi.org/10.1021/cr500129h>.
- (32) Blanz, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J. Self-Assembled Block Copolymer Aggregates: From Micelles to Vesicles and Their Biological Applications. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, *30* (4–5), 267–277. <https://doi.org/10.1002/marc.200800713>.
- (33) Brown, P.; Butts, C. P.; Eastoe, J. Stimuli-Responsive Surfactants. *Soft Matter* **2013**, *9* (8), 2365. <https://doi.org/10.1039/c3sm27716j>.
- (34) Klinger, D.; Wang, C. X.; Connal, L. A.; Audus, D. J.; Jang, S. G.; Kraemer, S.; Killups, K. L.; Fredrickson, G. H.; Kramer, E. J.; Hawker, C. J. A Facile Synthesis of Dynamic, Shape-Changing Polymer Particles. *Angew. Chem.* **2014**, *126* (27), 7138–7142. <https://doi.org/10.1002/ange.201400183>.
- (35) Dararatana, N.; Seidi, F.; Crespy, D. PH-Sensitive Polymer Conjugates for Anticorrosion and Corrosion Sensing. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2018**, *10* (24), 20876–20883. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b05775>.
- (36) He, L.; Jiang, Y.; Tu, C.; Li, G.; Zhu, B.; Jin, C.; Zhu, Q.; Yan, D.; Zhu, X. Self-Assembled Encapsulation Systems with PH Tunable Release Property Based on Reversible Covalent Bond. *Chem. Commun.* **2010**, *46* (40), 7569. <https://doi.org/10.1039/c0cc02654a>.
- (37) Jiang, Y.; Xi, J.; Wu, Z.; Dong, H.; Zhao, Z.; Jiao, B.; Hou, X. Highly Transparent, Conductive, Flexible Resin Films Embedded with Silver Nanowires. *Langmuir* **2015**, *31* (17), 4950–4957. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00384>.
- (38) Takenobu, T.; Takahashi, T.; Kanbara, T.; Tsukagoshi, K.; Aoyagi, Y.; Iwasa, Y. High-Performance Transparent Flexible Transistors Using Carbon Nanotube Films. *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *88* (3), 033511. <https://doi.org/10.1063/1.2166693>.
- (39) Zheng, C.; Lu, K.; Lu, Y.; Zhu, S.; Yue, Y.; Xu, X.; Mei, C.; Xiao, H.; Wu, Q.; Han, J. A Stretchable, Self-Healing Conductive Hydrogels Based on Nanocellulose Supported Graphene towards Wearable Monitoring of Human Motion. *Carbohydr. Polym.* **2020**, *250*, 116905. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116905>.

- (40) Cummins, G.; Desmulliez, M. P. Y. Inkjet Printing of Conductive Materials: A Review. *Circuit World* **2012**, *38* (4), 193–213. <https://doi.org/10.1108/03056121211280413>.
- (41) Jabari, E.; Toyserkani, E. Aerosol-Jet Printing of Highly Flexible and Conductive Graphene/Silver Patterns. *Mater. Lett.* **2016**, *174*, 40–43. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.03.082>.
- (42) Karousis, N.; Tagmatarchis, N.; Tasis, D. Current Progress on the Chemical Modification of Carbon Nanotubes. *Chem. Rev.* **2010**, *110* (9), 5366–5397. <https://doi.org/10.1021/cr100018g>.
- (43) Vaisman, L.; Wagner, H. D.; Marom, G. The Role of Surfactants in Dispersion of Carbon Nanotubes. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2006**, *128–130*, 37–46. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2006.11.007>.
- (44) Haider, A.; Kang, I.-K. Preparation of Silver Nanoparticles and Their Industrial and Biomedical Applications: A Comprehensive Review. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2015**, *2015*, 1–16. <https://doi.org/10.1155/2015/165257>.
- (45) Shankar, R.; Groven, L.; Amert, A.; Whites, K. W.; Kellar, J. J. Non-Aqueous Synthesis of Silver Nanoparticles Using Tin Acetate as a Reducing Agent for the Conductive Ink Formulation in Printed Electronics. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21* (29), 10871. <https://doi.org/10.1039/c0jm04521g>.
- (46) Li, Y.; Wu, Y.; Ong, B. S. Facile Synthesis of Silver Nanoparticles Useful for Fabrication of High-Conductivity Elements for Printed Electronics. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (10), 3266–3267. <https://doi.org/10.1021/ja043425k>.
- (47) Aboulhassan, M. A.; Souabi, S.; Yaacoubi, A.; Baudu, M. Removal of Surfactant from Industrial Wastewaters by Coagulation Flocculation Process. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2006**, *3* (4), 327–332. <https://doi.org/10.1007/BF03325941>.
- (48) Krishnan, S.; Chandran, K.; Sinnathambi, C. M. Wastewater Treatment Technologies Used for the Removal of Different Surfactants: A Comparative Review. *Int. J. Appl. Chemistry* **2016**, *12* (4), 727–739.
- (49) Palmer, M.; Hatley, H. The Role of Surfactants in Wastewater Treatment: Impact, Removal and Future Techniques: A Critical Review. *Water Res.* **2018**, *147*, 60–72. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2018.09.039>.

- (50) Geng, H.-Z.; Kim, K. K.; So, K. P.; Lee, Y. S.; Chang, Y.; Lee, Y. H. Effect of Acid Treatment on Carbon Nanotube-Based Flexible Transparent Conducting Films. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129* (25), 7758–7759. <https://doi.org/10.1021/ja0722224>.
- (51) Wang, J.; Sun, J.; Gao, L.; Liu, Y.; Wang, Y.; Zhang, J.; Kajiura, H.; Li, Y.; Noda, K. Improving the Conductivity of Single-Walled Carbon Nanotubes Films by Heat Treatment. *J. Alloys Compd.* **2009**, *485* (1–2), 456–461. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.139>.
- (52) Wang, J.; Sun, J.; Gao, L.; Wang, Y.; Zhang, J.; Kajiura, H.; Li, Y.; Noda, K. Removal of the Residual Surfactants in Transparent and Conductive Single-Walled Carbon Nanotube Films. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113* (41), 17685–17690. <https://doi.org/10.1021/jp905353c>.
- (53) Machotová, J.; Šňupárek, J.; Prokúpek, L.; Rychlý, T.; Vlasák, P. Effect of Functionalised Core–Shell Microgels Prepared by Emulsion Polymerisation on Acrylic Coatings Properties. *Prog. Org. Coat.* **2008**, *63* (2), 175–181. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2008.05.007>.
- (54) Viala, Ph.; Bourgeat-Lamy, E.; Guyot, A.; Legrand, P.; Lefebvre, D. Pigment Encapsulation by Emulsion Polymerisation, Redispersible in Water. *Macromol. Symp.* **2002**, *187* (1), 651–662. [https://doi.org/10.1002/1521-3900\(200209\)187:1<651::AID-MASY651>3.0.CO;2-D](https://doi.org/10.1002/1521-3900(200209)187:1<651::AID-MASY651>3.0.CO;2-D).
- (55) Fu, S.; Zhang, K.; Zhhang, M.; Tian, L. Encapsulated Phthalocyanine Blue Pigment with Polymerisable Dispersant for Inkjet Printing Inks. *Pigment Resin Technol.* **2012**, *41* (1), 3–8. <https://doi.org/10.1108/03699421211192226>.
- (56) Vatankhah, Z.; Dehghani, E.; Salami-Kalajahi, M.; Roghani-Mamaqani, H. Seed's Morphology-Induced Core-Shell Composite Particles by Seeded Emulsion Polymerization for Drug Delivery. *Colloids Surf. B Biointerfaces* **2020**, *191*, 111008. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.111008>.
- (57) Agarwal, N.; Farris, R. J. Water Absorption by Acrylic-Based Latex Blend Films and Its Effect on Their Properties. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72* (11), 1407–1419. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990613\)72:11<1407::AID-APP4>3.0.CO;2-5](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990613)72:11<1407::AID-APP4>3.0.CO;2-5).
- (58) Butler, L. N.; Fellows, C. M.; Gilbert, R. G. Effect of Surfactant Systems on the Water Sensitivity of Latex Films. *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92* (3), 1813–1823. <https://doi.org/10.1002/app.20150>.
- (59) Guyot, A. Polymerizable Surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1996**, *1* (5), 580–586. [https://doi.org/10.1016/S1359-0294\(96\)80095-1](https://doi.org/10.1016/S1359-0294(96)80095-1).



- (60) Sontakke, T. K.; Jagtap, R. N. Synthesis of AA-MMA Block Copolymer by RAFT Polymerization and Used as Emulsifier Cum Macroinitiator and Its Influence on the Film Properties. *J. Dispers. Sci. Technol.* **2013**, *34* (11), 1575–1584. <https://doi.org/10.1080/01932691.2012.756377>.
- (61) Gaillard, N.; Guyot, A.; Claverie, J. Block Copolymers of Acrylic Acid and Butyl Acrylate Prepared by Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer Polymerization: Synthesis, Characterization, and Use in Emulsion Polymerization. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2003**, *41* (5), 684–698. <https://doi.org/10.1002/pola.10606>.
- (62) González, E.; Paulis, M.; Barandiaran, M. J. Effect of Controlled Length Acrylic Acid-Based Electrosteric Stabilizers on Latex Film Properties. *Eur. Polym. J.* **2014**, *59*, 122–128. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2014.07.023>.
- (63) Teo, Y. C.; Lai, H. W. H.; Xia, Y. Synthesis of Ladder Polymers: Developments, Challenges, and Opportunities. *Chem. – Eur. J.* **2017**, *23* (57), 14101–14112. <https://doi.org/10.1002/chem.201702219>.
- (64) Kubisa, P.; Neeld, K.; Starr, J.; Vogl, O. Polymerization of Higher Aldehydes. *Polymer* **1980**, *21* (12), 1433–1447. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(80\)90145-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(80)90145-7).
- (65) Delzenne, G.; Smets, G. Stabilité et Dégradation Du Polyacétaldéhyde. *Makromol. Chem.* **1957**, *23* (1), 16–30. <https://doi.org/10.1002/macp.1957.020230102>.
- (66) Fan, B.; Gillies, E. R. Poly(Ethyl Glyoxylate)-Poly(Ethylene Oxide) Nanoparticles: Stimuli-Responsive Drug Release via End-to-End Polyglyoxylate Depolymerization. *Mol. Pharm.* **2017**, *14* (8), 2548–2559. <https://doi.org/10.1021/acs.molpharmaceut.7b00030>.
- (67) Ito, H.; Willson, C. G. Chemical Amplification in the Design of Dry Developing Resist Materials. *Polym. Eng. Sci.* **1983**, *23* (18), 1012–1018. <https://doi.org/10.1002/pen.760231807>.
- (68) Schwartz, J. M.; Engler, A.; Phillips, O.; Lee, J.; Kohl, P. A. Determination of Ceiling Temperature and Thermodynamic Properties of Low Ceiling Temperature Polyaldehydes. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2018**, *56* (2), 221–228. <https://doi.org/10.1002/pola.28888>.
- (69) Hashimoto, K.; Sumitomo, H.; Ohsawa, S. Equilibrium Anionic Polymerization of N-Valeraldehyde. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14* (5), 1221–1228. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.170140520>.

- (70) Busfield, W. K.; Merigold, D. The Thermodynamics of Polymerisation of Aldehydes and Cyclic Ethers. Part I. Formaldehyde and Trioxane. *Makromol. Chem.* **1970**, *138* (1), 65–76. <https://doi.org/10.1002/macp.1970.021380108>.
- (71) Vogl, O. Addition Polymers of Aldehydes. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2000**, *38* (13), 2293–2299. [https://doi.org/10.1002/1099-0518\(20000701\)38:13<2293::AID-POLA10>3.0.CO;2-M](https://doi.org/10.1002/1099-0518(20000701)38:13<2293::AID-POLA10>3.0.CO;2-M).
- (72) Lebedev, B. V.; Vasil'yev, V. G.; Novosyolova, N. N. Thermodynamics of Propanal Polymerization and Thermodynamic Functions of Polypropanal from 0 K to 370 K at Standard Pressure. *J. Therm. Anal.* **1992**, *38* (5), 1299–1309. <https://doi.org/10.1007/BF01979189>.
- (73) Lebedev, B.; Vasil'yev, V.; Novosyolova, N. Thermodynamics of Hexanal, Its Bulk Polymerization and Polyhexanal from 0 to 340K at Standard Pressure. *Makromol. Chem.* **1993**, *194* (2), 739–750. <https://doi.org/10.1002/macp.1993.021940231>.
- (74) Brame, E. G.; Sudol, R. S.; Vogl, O. Polymerization of Higher Aldehydes. VII. Tacticity of Elastomeric Polyacetaldehyde. *J. Polym. Sci. A* **1964**, *2* (12), 5337–5346. <https://doi.org/10.1002/pol.1964.100021230>.
- (75) Vogl, O. The Polymerization of Aldehydes. *J. Polym. Sci.* **1960**, *46* (147), 261–264. <https://doi.org/10.1002/pol.1960.1204614726>.
- (76) Natta, G.; Corradini, P.; Bassi, I. W. Structure of Isotactic Polyaldehydes. *J. Polym. Sci.* **1961**, *51* (156), 505–525. <https://doi.org/10.1002/pol.1961.1205115609>.
- (77) Vogl, O.; Jaycox, G. D. Helical Polymers. *Polymer* **1987**, *28* (13), 2179–2182. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(87\)90372-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(87)90372-7).
- (78) Sorensen, R. A.; Liao, W. B.; Kesner, L.; Boyd, R. H. Prediction of Polymer Crystal Structures and Properties: Polyethylene and Poly(Oxymethylene). *Macromolecules* **1988**, *21* (1), 200–208. <https://doi.org/10.1021/ma00179a039>.
- (79) Furukawa, J.; Saegusa, T.; Fujii, H.; Kawasaki, A.; Imai, H.; Fujii, Y. Crystalline Polyaldehydes. *Makromol. Chem.* **1960**, *37* (1), 149–152. <https://doi.org/10.1002/macp.1960.020370114>.
- (80) Beierbeck, H.; Saunders, J. K. A Reinterpretation of Beta, Gamma, and Delta Substituent Effects on <sup>13</sup>C Chemical Shifts. *Can. J. Chem.* **1976**, *54* (19), 2985–2995. <https://doi.org/10.1139/v76-423>.

- (81) Pracht, P.; Bohle, F.; Grimme, S. Automated Exploration of the Low-Energy Chemical Space with Fast Quantum Chemical Methods. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22* (14), 7169–7192. <https://doi.org/10.1039/C9CP06869D>.
- (82) Weideman, I.; Pfukwa, R.; Klumperman, B. Phosphazene Base Promoted Anionic Polymerization of *n*-Butyraldehyde. *Eur. Polym. J.* **2017**, *93*, 97–102. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2017.05.034>.
- (83) Schwesinger, R.; Schlemper, H. Peralkylated Polyaminophosphazenes—Extremely Strong, Neutral Nitrogen Bases. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26* (11), 1167–1169. <https://doi.org/10.1002/anie.198711671>.
- (84) Fan, B.; Trant, J. F.; Gillies, E. R. End-Capping Strategies for Triggering End-to-End Depolymerization of Polyglyoxylates. *Macromolecules* **2016**, *49* (24), 9309–9319. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02320>.
- (85) Fan, B.; Trant, J. F.; Yardley, R. E.; Pickering, A. J.; Lagugn -Labarhet, F.; Gillies, E. R. Photocontrolled Degradation of Stimuli-Responsive Poly(Ethyl Glyoxylate): Differentiating Features and Traceless Ambient Depolymerization. *Macromolecules* **2016**, *49* (19), 7196–7203. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01620>.
- (86) DiLauro, A. M.; Robbins, J. S.; Phillips, S. T. Reproducible and Scalable Synthesis of End-Cap-Functionalized Depolymerizable Poly(Phthalaldehydes). *Macromolecules* **2013**, *46* (8), 2963–2968. <https://doi.org/10.1021/ma4001594>.
- (87) Yan, J.; Lee, S.; Zhang, A.; Yoon, J. Self-Immolative Colorimetric, Fluorescent and Chemiluminescent Chemosensors. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (18), 6900–6916. <https://doi.org/10.1039/C7CS00841D>.
- (88) Gisbert-Garzar n, M.; Manzano, M.; Vallet-Reg , M. Self-Immolative Chemistry in Nanomedicine. *Chem. Eng. J.* **2018**, *340*, 24–31. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.098>.
- (89) Xiao, Y.; Tan, X.; Li, Z.; Zhang, K. Self-Immolative Polymers in Biomedicine. *J. Mater. Chem. B* **2020**, *8* (31), 6697–6709. <https://doi.org/10.1039/D0TB01119C>.
- (90) Yardley, R. E.; Kenaree, A. R.; Gillies, E. R. Triggering Depolymerization: Progress and Opportunities for Self-Immolative Polymers. *Macromolecules* **2019**, *52* (17), 6342–6360. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.9b00965>.

- (91) Weinstain, R.; Baran, P. S.; Shabat, D. Activity-Linked Labeling of Enzymes by Self-Immolative Polymers. *Bioconjug. Chem.* **2009**, *20* (9), 1783–1791. <https://doi.org/10.1021/bc9002037>.
- (92) Wang, Z.; Sun, J.; Jia, X. Self-Immolative Nanoparticles Triggered by Hydrogen Peroxide and PH. *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.* **2014**, *52* (14), 1962–1969. <https://doi.org/10.1002/pola.27203>.
- (93) Shamis, M.; Lode, H. N.; Shabat, D. Bioactivation of Self-Immolative Dendritic Prodrugs by Catalytic Antibody 38C2. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126* (6), 1726–1731. <https://doi.org/10.1021/ja039052p>.
- (94) Turan, I. S.; Akkaya, E. U. Chemiluminescence Sensing of Fluoride Ions Using a Self-Immolative Amplifier. *Org. Lett.* **2014**, *16* (6), 1680–1683. <https://doi.org/10.1021/ol5003412>.
- (95) Köstler, S. Polyaldehydes: Homopolymers, Block Copolymers and Promising Applications. *Polym. Int.* **2012**, *61* (8), 1221–1227. <https://doi.org/10.1002/pi.4245>.
- (96) DiLauro, A. M.; Phillips, S. T. End-Capped Poly(4,5-Dichlorophthalaldehyde): A Stable Self-Immolative Poly(Aldehyde) for Translating Specific Inputs into Amplified Outputs, Both in Solution and the Solid State. *Polym. Chem.* **2015**, *6* (17), 3252–3258. <https://doi.org/10.1039/C5PY00190K>.
- (97) Hernandez, H. L.; Kang, S.-K.; Lee, O. P.; Hwang, S.-W.; Kaitz, J. A.; Inci, B.; Park, C. W.; Chung, S.; Sottos, N. R.; Moore, J. S.; Rogers, J. A.; White, S. R. Triggered Transience of Metastable Poly(Phthalaldehyde) for Transient Electronics. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (45), 7637–7642. <https://doi.org/10.1002/adma.201403045>.
- (98) Mita, I.; Yabe, S.; Imai, I.; Kambe, H. [No Title Found]. *Makromol. Chem.* **1970**, *137* (1), 133–141. <https://doi.org/10.1002/macp.1970.021370115>.
- (99) Furukawa, J.; Saegusa, T.; Fujii, H.; Kawasaki, A.; Imai, H.; Fujii, Y. [No Title Found]. *Makromol. Chem.* **1960**, *37* (1), 149–152. <https://doi.org/10.1002/macp.1960.020370114>.
- (100) Abe, A.; Goodman, M. Optical Rotatory Properties of Polyaldehydes. *J. Polym. Sci. A* **1963**, *1* (6), 2193–2205. <https://doi.org/10.1002/pol.1963.100010640>.
- (101) Goodman, M.; Abe, A. Synthesis of Optically Active Polyaldehydes. *J. Polym. Sci.* **1962**, *59* (168), S37–S39. <https://doi.org/10.1002/pol.1962.1205916830>.

- (102) Vogl, O.; Bryant, W. M. D. Polymerization of Higher Aldehydes. VI. Mechanism of Aldehyde Polymerization. *J. Polym. Sci. A* **1964**, *2* (10), 4633–4645. <https://doi.org/10.1002/pol.1964.100021030>.
- (103) Wöltinger, J.; Bäckvall, J.-E.; Zsigmond, Á. Zeolite-Encapsulated Cobalt Salophen Complexes as Efficient Oxygen-Activating Catalysts in Palladium-Catalyzed Aerobic 1,4-Oxidation of 1,3-Dienes. *Chem. - Eur. J.* **1999**, *5* (5), 1460–1467. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990503\)5:5<1460::AID-CHEM1460>3.0.CO;2-I](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990503)5:5<1460::AID-CHEM1460>3.0.CO;2-I).
- (104) Sugimoto, H.; Kawamura, C.; Kuroki, M.; Aida, T.; Inoue, S. Lewis Acid-Assisted Anionic Ring-Opening Polymerization of Epoxide by the Aluminum Complexes of Porphyrin, Phthalocyanine, Tetraazaannulene, and Schiff Base as Initiators. *Macromolecules* **1994**, *27* (8), 2013–2018. <https://doi.org/10.1021/ma00086a006>.
- (105) Chamberlain, B. M.; Cheng, M.; Moore, D. R.; Ovitt, T. M.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Polymerization of Lactide with Zinc and Magnesium  $\beta$ -Diiminate Complexes: Stereocontrol and Mechanism. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123* (14), 3229–3238. <https://doi.org/10.1021/ja003851f>.
- (106) Vogl, O. Aldehyde Polymerization, Helical Polymers, Macromolecular Asymmetry, and Oligomers. *J. Macromol. Sci. Part A* **1992**, *29* (11), 1085–1113. <https://doi.org/10.1080/10601329208054143>.
- (107) O'Boyle, N. M.; Banck, M.; James, C. A.; Morley, C.; Vandermeersch, T.; Hutchison, G. R. Open Babel: An Open Chemical Toolbox. *J. Cheminformatics* **2011**, *3* (1), 33. <https://doi.org/10.1186/1758-2946-3-33>.
- (108) Dainton, F. S.; Ivin, K. J. Some Thermodynamic and Kinetic Aspects of Addition Polymerisation. *Q. Rev. Chem. Soc.* **1958**, *12* (1), 61. <https://doi.org/10.1039/qr9581200061>.
- (109) Reichardt, C. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry, Third Edition*, Third Edition.; Wiley-VCH, 2003.
- (110) Ravve, A. *Principles of Polymer Chemistry*; Springer New York: New York, NY, 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-2212-9>.
- (111) Izatt, R. M.; Pawlak, Krystyna.; Bradshaw, J. S.; Bruening, R. L. Thermodynamic and Kinetic Data for Macrocyclic Interactions with Cations and Anions. *Chem. Rev.* **1991**, *91* (8), 1721–2085. <https://doi.org/10.1021/cr00008a003>.

- (112) Silberszyc, W. Unperturbed Dimensions of Polyoxymethylene. *J. Polym. Sci. [B]* **1963**, *1* (11), 577–579. <https://doi.org/10.1002/pol.1963.110011101>.
- (113) Flory, P. J.; Mark, J. E. The Configuration of the Polyoxymethylene Chain. *Makromol. Chem.* **1964**, *75* (1), 11–21. <https://doi.org/10.1002/macp.1964.020750102>.
- (114) Rieth, L. R.; Moore, D. R.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W. Single-Site  $\beta$ -Diiminate Zinc Catalysts for the Ring-Opening Polymerization of  $\beta$ -Butyrolactone and  $\beta$ -Valerolactone to Poly(3-Hydroxyalkanoates). *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (51), 15239–15248. <https://doi.org/10.1021/ja020978r>.
- (115) Chen, C.-T.; Huang, C.-A.; Huang, B.-H. Aluminium Metal Complexes Supported by Amine Bis-Phenolate Ligands as Catalysts for Ring-Opening Polymerization of  $\epsilon$ -Caprolactone. *Dalton Trans* **2003**, *5*.
- (116) Kuran, W. Coordination Polymerization of Heterocyclic and Heterounsaturated Monomers. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23* (6), 919–992. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(97\)00031-2](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(97)00031-2).
- (117) Fan, B.; Yardley, R. E.; Trant, J. F.; Borecki, A.; Gillies, E. R. Tuning the Hydrophobic Cores of Self-Immolative Polyglyoxylate Assemblies. *Polym. Chem.* **2018**, *9* (19), 2601–2610. <https://doi.org/10.1039/C8PY00350E>.
- (118) Das, A.; Sallat, A.; Böhme, F.; Sarlin, E.; Vuorinen, J.; Vennemann, N.; Heinrich, G.; Stöckelhuber, K. Temperature Scanning Stress Relaxation of an Autonomous Self-Healing Elastomer Containing Non-Covalent Reversible Network Junctions. *Polymers* **2018**, *10* (1), 94. <https://doi.org/10.3390/polym10010094>.
- (119) Yang, K.; Grant, J. C.; Lamey, P.; Joshi-Imre, A.; Lund, B. R.; Smaldone, R. A.; Voit, W. Diels–Alder Reversible Thermoset 3D Printing: Isotropic Thermoset Polymers via Fused Filament Fabrication. *Adv. Funct. Mater.* **2017**, *27* (24), 1700318. <https://doi.org/10.1002/adfm.201700318>.
- (120) Jiang, Y.; Hadjichristidis, N. Diels–Alder Polymer Networks with Temperature-Reversible Cross-Linking-Induced Emission. *Angew. Chem.* **2021**, *133* (1), 335–341. <https://doi.org/10.1002/ange.202013183>.
- (121) Fortunato, G.; Marroccoli, V.; Corsini, F.; Turri, S.; Griffini, G. A Facile Approach to Durable, Transparent and Self-Healing Coatings with Enhanced Hardness Based on Diels–Alder Polymer Networks. *Prog. Org. Coat.* **2020**, *147*, 105840. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105840>.

- (122) Wu, R.; Zhang, S.; Chen, Y.; Chen, H.; Wang, M.; Tan, Y. Salt Endurable and Shear Resistant Polymer Systems Based on Dynamically Reversible Acyl Hydrazone Bond. *J. Mol. Liq.* **2021**, 117083. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.117083>.
- (123) Yuan, A.; Wu, B.; Wang, Y.; Zhao, Y.; Liu, Q.; Lei, J. Recyclable Solid-solid Phase-change Materials Cross-linked by Reversible Oxime-carbamate Bonds for Solar Energy Storage. *Int. J. Energy Res.* **2020**, 44 (11), 9185–9193. <https://doi.org/10.1002/er.5572>.
- (124) Kubo, T.; Swartz, J. L.; Scheutz, G. M.; Sumerlin, B. S. Synthesis of Multifunctional Homopolymers through Using Thiazolidine Chemistry and Post-Polymerization Modification. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, 40 (1), 1800590. <https://doi.org/10.1002/marc.201800590>.
- (125) Huang, S.; Shen, Y.; Bisoyi, H. K.; Tao, Y.; Liu, Z.; Wang, M.; Yang, H.; Li, Q. Covalent Adaptable Liquid Crystal Networks Enabled by Reversible Ring-Opening Cascades of Cyclic Disulfides. *J. Am. Chem. Soc.* **2021**, 143 (32), 12543–12551. <https://doi.org/10.1021/jacs.1c03661>.
- (126) Loeffler, K. W.; Koehler, C. A.; Paul, N. M.; De Haan, D. O. Oligomer Formation in Evaporating Aqueous Glyoxal and Methyl Glyoxal Solutions. *Environ. Sci. Technol.* **2006**, 40 (20), 6318–6323. <https://doi.org/10.1021/es060810w>.
- (127) Grygiel, K.; Kirchhecker, S.; Gong, J.; Antonietti, M.; Esposito, D.; Yuan, J. Main-Chain Polyimidazolium Polymers by One-Pot Synthesis and Application as Nitrogen-Doped Carbon Precursors. *Macromol. Chem. Phys.* **2017**, 218 (18), 1600586. <https://doi.org/10.1002/macp.201600586>.
- (128) Désogère, P.; Bernhard, C.; Goze, C.; Penouilh, M.-J.; Rousselin, Y.; Denat, F. Selectively Functionalized Constrained Polyazamacrocycles: Building Blocks for Multifunctional Chelating Agents: Functionalized Constrained Polyazamacrocycles. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, 2013 (8), 1538–1545. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201201337>.
- (129) Knutson, S. D.; Sanford, A. A.; Swenson, C. S.; Korn, M. M.; Manuel, B. A.; Heemstra, J. M. Thermoreversible Control of Nucleic Acid Structure and Function with Glyoxal Caging. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, 142 (41), 17766–17781. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c08996>.
- (130) Park, J. G.; Smithyman, J.; Lin, C.-Y.; Cooke, A.; Kismarahardja, A. W.; Li, S.; Liang, R.; Brooks, J. S.; Zhang, C.; Wang, B. Effects of Surfactants and Alignment on the Physical

- Properties of Single-Walled Carbon Nanotube Buckypaper. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106* (10), 104310. <https://doi.org/10.1063/1.3255901>.
- (131) Rane, S. B.; Seth, T.; Phatak, G. J.; Amalnerkar, D. P.; Das, B. K. Influence of Surfactants Treatment on Silver Powder and Its Thick Films. *Mater. Lett.* **2003**, *57* (20), 3096–3100. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(03\)00003-X](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(03)00003-X).
- (132) Hecht, D. S.; Hu, L.; Irvin, G. Emerging Transparent Electrodes Based on Thin Films of Carbon Nanotubes, Graphene, and Metallic Nanostructures. *Adv. Mater.* **2011**, *23* (13), 1482–1513. <https://doi.org/10.1002/adma.201003188>.
- (133) Jaber-Ansari, L.; Iddir, H.; Curtiss, L. A.; Hersam, M. C. Influence of Electronic Type Purity on the Lithiation of Single-Walled Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2014**, *8* (3), 2399–2409. <https://doi.org/10.1021/nm405921t>.
- (134) Kane, A. A.; Ford, A. C.; Nissen, A.; Krafcik, K. L.; Léonard, F. Etching of Surfactant from Solution-Processed, Type-Separated Carbon Nanotubes and Impact on Device Behavior. *ACS Nano* **2014**, *8* (3), 2477–2485. <https://doi.org/10.1021/nm406065t>.
- (135) Rossi, J. E.; Soule, K. J.; Cleveland, E.; Schmucker, S. W.; Cress, C. D.; Cox, N. D.; Merrill, A.; Landi, B. J. Removal of Sodium Dodecyl Sulfate Surfactant from Aqueous Dispersions of Single-Wall Carbon Nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *495*, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.117>.
- (136) Duque, J. G.; Hamilton, C. E.; Gupta, G.; Crooker, S. A.; Crochet, Jared. J.; Mohite, A.; Htoon, H.; Obrey, K. A. D.; Dattelbaum, A. M.; Doorn, S. K. Fluorescent Single-Walled Carbon Nanotube Aerogels in Surfactant-Free Environments. *ACS Nano* **2011**, *5* (8), 6686–6694. <https://doi.org/10.1021/nm202225k>.
- (137) Maisch, P.; Eisenhofer, L. M.; Tam, K. C.; Distler, A.; Voigt, M. M.; Brabec, C. J.; Egelhaaf, H.-J. A Generic Surfactant-Free Approach to Overcome Wetting Limitations and Its Application to Improve Inkjet-Printed P3HT:Non-Fullerene Acceptor PV. *J. Mater. Chem. A* **2019**, *7* (21), 13215–13224. <https://doi.org/10.1039/C9TA02209K>.
- (138) Kamyshny, A.; Magdassi, S. Conductive Nanomaterials for Printed Electronics. *Small* **2014**, *10* (17), 3515–3535. <https://doi.org/10.1002/smll.201303000>.
- (139) Qiu, X.; Zhao, X.; Liu, F.; Chen, S.; Xu, J.; Chen, G. Surfactant-Free Carbon Black@graphene Conductive Ink for Flexible Electronics. *J. Mater. Sci.* **2019**, *54* (16), 11157–11167. <https://doi.org/10.1007/s10853-019-03687-2>.



- (140) Dresel, A.; Teipel, U. Influence of the Wetting Behavior and Surface Energy on the Dispersibility of Multi-Wall Carbon Nanotubes. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2016**, *489*, 57–66. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2015.10.027>.
- (141) Gan, L. H.; Gan, Y. Y.; Deen, G. R. Poly(N-Acryloyl-N'-Propylpiperazine): A New Stimuli-Responsive Polymer. *Macromolecules* **2000**, *33* (21), 7893–7897. <https://doi.org/10.1021/ma000928b>.
- (142) Deirram, N.; Zhang, C.; Kermaniyan, S. S.; Johnston, A. P. R.; Such, G. K. PH-Responsive Polymer Nanoparticles for Drug Delivery. *Macromol. Rapid Commun.* **2019**, *40* (10), 1800917. <https://doi.org/10.1002/marc.201800917>.
- (143) Gelebart, A. H.; Mulder, D. J.; Vantomme, G.; Schenning, A. P. H. J.; Broer, D. J. A Rewritable, Reprogrammable, Dual Light-Responsive Polymer Actuator. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (43), 13436–13439. <https://doi.org/10.1002/anie.201706793>.
- (144) Chen, Y.; Zhao, X.; Li, Y.; Jin, Z.-Y.; Yang, Y.; Yang, M.-B.; Yin, B. Light- and Magnetic-Responsive Synergy Controlled Reconfiguration of Polymer Nanocomposites with Shape Memory Assisted Self-Healing Performance for Soft Robotics. *J. Mater. Chem. C* **2021**, *9* (16), 5515–5527. <https://doi.org/10.1039/D1TC00468A>.
- (145) Lobez, J. M.; Swager, T. M. Disassembly of Elastomers: Poly(Olefin Sulfone)–Silicones with Switchable Mechanical Properties. *Macromolecules* **2010**, *43* (24), 10422–10426. <https://doi.org/10.1021/ma101980j>.
- (146) Martin, B. Y.; Schutz, L.; Claverie, J. P. Mechanistic Insights on the Anionic Polymerization of Aliphatic Aldehydes. *Macromolecules* **2021**, [acs.macromol.1c01003](https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01003). <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.1c01003>.
- (147) He, X.; Lei, Z.; Zhang, W.; Yu, K. Recyclable 3D Printing of Polyimine-Based Covalent Adaptable Network Polymers. *3D Print. Addit. Manuf.* **2019**, *6* (1), 31–39. <https://doi.org/10.1089/3dp.2018.0115>.
- (148) Lei, X.; Jin, Y.; Sun, H.; Zhang, W. Rehealable Imide–Imine Hybrid Polymers with Full Recyclability. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (40), 21140–21145. <https://doi.org/10.1039/C7TA07076D>.
- (149) Rakhimova, E. B.; Kirsanov, V. Yu.; Meshcheryakova, E. S.; Khalilov, L. M.; Kutepov, B. I.; Ibragimov, A. G.; Dzhemilev, U. M. One-Pot Catalytic Synthesis of 2,7- Bis -Substituted

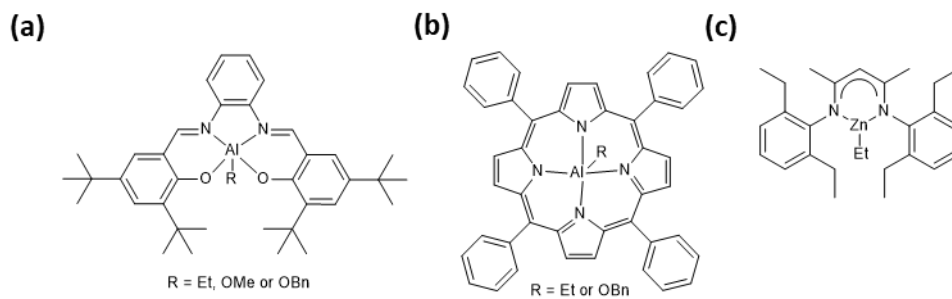
- 4,9(10)-Dimethyl-2,3a,5a,7,8a,10a-Hexaazaperhydropyrenes. *Tetrahedron* **2017**, *73* (49), 6880–6886. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2017.10.048>.
- (150) Le Baccon, M.; Chuburu, F.; Toupet, L.; Handel, H.; Soibinet, M.; De'champs-Olivier, I.; Barbier, J.-P.; Aplincourt, M. Bis-Aminals: Efficient Tools for Bis-Macrocyclic Synthesis. *New J. Chem.* **2001**, *25* (9), 1168–1174. <https://doi.org/10.1039/b103995b>.
- (151) Désogère, P.; Bernhard, C.; Goze, C.; Penouilh, M.-J.; Rousselin, Y.; Denat, F. Selectively Functionalized Constrained Polyazamacrocyclic Building Blocks for Multifunctional Chelating Agents: Functionalized Constrained Polyazamacrocyclics. *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013* (8), 1538–1545. <https://doi.org/10.1002/ejoc.201201337>.
- (152) Steward, P. A.; Hearn, J.; Wilkinson, M. C. An Overview of Polymer Latex Film Formation and Properties. *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *86* (3), 195–267. [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00037-8](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00037-8).
- (153) Al Shboul, A.; Pierre, F.; Claverie, J. P. A Primer on Polymer Colloids: Structure, Synthesis and Colloidal Stability. In *Functional Materials For Energy, Sustainable Development and Biomedical Sciences*; Leclerc, M., Gauvin, R.; 2014.
- (154) Ciaccia, M.; Cacciapaglia, R.; Mencarelli, P.; Mandolini, L.; Di Stefano, S. Fast Transimination in Organic Solvents in the Absence of Proton and Metal Catalysts. A Key to Imine Metathesis Catalyzed by Primary Amines under Mild Conditions. *Chem. Sci.* **2013**, *4* (5), 2253. <https://doi.org/10.1039/c3sc50277e>.
- (155) Rue, N. M.; Sun, J.; Warmuth, R. Polyimine Container Molecules and Nanocapsules. *Isr. J. Chem.* **2011**, *51* (7), 743–768. <https://doi.org/10.1002/ijch.201100064>.
- (156) Taynton, P.; Yu, K.; Shoemaker, R. K.; Jin, Y.; Qi, H. J.; Zhang, W. Heat- or Water-Driven Malleability in a Highly Recyclable Covalent Network Polymer. *Adv. Mater.* **2014**, *26* (23), 3938–3942. <https://doi.org/10.1002/adma.201400317>.
- (157) Zhao, S.; Abu-Omar, M. M. Recyclable and Malleable Epoxy Thermoset Bearing Aromatic Imine Bonds. *Macromolecules* **2018**, *51* (23), 9816–9824. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.8b01976>.
- (158) Ren, G.; Wang, L.; Chen, Q.; Xu, Z.; Xu, J.; Sun, D. PH Switchable Emulsions Based on Dynamic Covalent Surfactants. *Langmuir* **2017**, *33* (12), 3040–3046. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b04546>.

- (159) Wang, G.; Wang, C.; Wang, Z.; Zhang, X. H-Shaped Supra-Amphiphiles Based on a Dynamic Covalent Bond. *Langmuir* **2012**, *28* (41), 14567–14572. <https://doi.org/10.1021/la303272b>.
- (160) Ling, H.; Liu, S.; Zheng, Z.; Yan, F. Organic Flexible Electronics. *Small Methods* **2018**, *2* (10), 1800070. <https://doi.org/10.1002/smt.201800070>.
- (161) Kholghi Eshkalak, S.; Chinnappan, A.; Jayathilaka, W. A. D. M.; Khatibzadeh, M.; Kowsari, E.; Ramakrishna, S. A Review on Inkjet Printing of CNT Composites for Smart Applications. *Appl. Mater. Today* **2017**, *9*, 372–386. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.09.003>.
- (162) Huang, Q.; Zhu, Y. Printing Conductive Nanomaterials for Flexible and Stretchable Electronics: A Review of Materials, Processes, and Applications. *Adv. Mater. Technol.* **2019**, *4* (5), 1800546. <https://doi.org/10.1002/admt.201800546>.
- (163) Cao, X.; Chen, H.; Gu, X.; Liu, B.; Wang, W.; Cao, Y.; Wu, F.; Zhou, C. Screen Printing as a Scalable and Low-Cost Approach for Rigid and Flexible Thin-Film Transistors Using Separated Carbon Nanotubes. *ACS Nano* **2014**, *8* (12), 12769–12776. <https://doi.org/10.1021/nn505979j>.
- (164) Lu, S.; Cardenas, J. A.; Worsley, R.; Williams, N. X.; Andrews, J. B.; Casiraghi, C.; Franklin, A. D. Flexible, Print-in-Place 1D–2D Thin-Film Transistors Using Aerosol Jet Printing. *ACS Nano* **2019**, *13* (10), 11263–11272. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b04337>.
- (165) Sangwan, V. K.; Southard, A.; Moore, T. L.; Ballarotto, V. W.; Hines, D. R.; Fuhrer, M. S.; Williams, E. D. Transfer Printing Approach to All-Carbon Nanoelectronics. *Microelectron. Eng.* **2011**, *88* (10), 3150–3154. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2011.06.017>.
- (166) Kolanowska, A.; Kuziel, A. W.; Herman, A. P.; Jędrysiak, R. G.; Gizewski, T.; Boncel, S. Electroconductive Textile Coatings from Pastes Based on Individualized Multi-Wall Carbon Nanotubes – Synergy of Surfactant and Nanotube Aspect Ratio. *Prog. Org. Coat.* **2019**, *130*, 260–269. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.01.042>.
- (167) Tortorich, R.; Choi, J.-W. Inkjet Printing of Carbon Nanotubes. *Nanomaterials* **2013**, *3* (3), 453–468. <https://doi.org/10.3390/nano3030453>.
- (168) Dai, X.; Xu, W.; Zhang, T.; Shi, H.; Wang, T. Room Temperature Sintering of Cu-Ag Core-Shell Nanoparticles Conductive Inks for Printed Electronics. *Chem. Eng. J.* **2019**, *364*, 310–319. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.186>.

- (169) Kim, D.; Moon, J. Highly Conductive Ink Jet Printed Films of Nanosilver Particles for Printable Electronics. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8* (11), J30. <https://doi.org/10.1149/1.2073670>.
- (170) Cao, C.; Andrews, J. B.; Franklin, A. D. Completely Printed, Flexible, Stable, and Hysteresis-Free Carbon Nanotube Thin-Film Transistors via Aerosol Jet Printing. *Adv. Electron. Mater.* **2017**, *3* (5), 1700057. <https://doi.org/10.1002/aelm.201700057>.
- (171) Hu, C.-F.; Su, W.-S.; Fang, W. Development of Patterned Carbon Nanotubes on a 3D Polymer Substrate for the Flexible Tactile Sensor Application. *J. Micromechanics Microengineering* **2011**, *21* (11), 115012. <https://doi.org/10.1088/0960-1317/21/11/115012>.
- (172) Li, S.; Feng, X.; Liu, H.; Wang, K.; Long, Y.-Z.; Ramakrishna, S. Preparation and Application of Carbon Nanotubes Flexible Sensors. *J. Semicond.* **2019**, *40* (11), 111606. <https://doi.org/10.1088/1674-4926/40/11/111606>.
- (173) Kim, S. N.; Rusling, J. F.; Papadimitrakopoulos, F. Carbon Nanotubes for Electronic and Electrochemical Detection of Biomolecules. *Adv. Mater.* **2007**, *19* (20), 3214–3228. <https://doi.org/10.1002/adma.200700665>.
- (174) Su, P.-G.; Lee, C.-T.; Chou, C.-Y.; Cheng, K.-H.; Chuang, Y.-S. Fabrication of Flexible NO<sub>2</sub> Sensors by Layer-by-Layer Self-Assembly of Multi-Walled Carbon Nanotubes and Their Gas Sensing Properties. *Sens. Actuators B Chem.* **2009**, *139* (2), 488–493. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.03.051>.
- (175) Tkalya, E. E.; Ghislandi, M.; de With, G.; Koning, C. E. The Use of Surfactants for Dispersing Carbon Nanotubes and Graphene to Make Conductive Nanocomposites. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2012**, *17* (4), 225–232. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2012.03.001>.
- (176) Wang, H. Dispersing Carbon Nanotubes Using Surfactants. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **2009**, *14* (5), 364–371. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2009.06.004>.
- (177) Stuart, M. A. C.; Huck, W. T. S.; Genzer, J.; Müller, M.; Ober, C.; Stamm, M.; Sukhorukov, G. B.; Szleifer, I.; Tsukruk, V. V.; Urban, M.; Winnik, F.; Zauscher, S.; Luzinov, I.; Minko, S. Emerging Applications of Stimuli-Responsive Polymer Materials. *Nat. Mater.* **2010**, *9* (2), 101–113. <https://doi.org/10.1038/nmat2614>.

- (178) Schiff, H. Mittheilungen aus dem Universitätslaboratorium in Pisa: Eine neue Reihe organischer Basen. *Ann. Chem. Pharm.* **1864**, *131* (1), 118–119. <https://doi.org/10.1002/jlac.18641310113>.
- (179) Minkenberg, C. B.; Li, F.; van Rijn, P.; Florusse, L.; Boekhoven, J.; Stuart, M. C. A.; Koper, G. J. M.; Eelkema, R.; van Esch, J. H. Responsive Vesicles from Dynamic Covalent Surfactants. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50* (15), 3421–3424. <https://doi.org/10.1002/anie.201007401>.
- (180) Zhao, W.; Wang, H.; Wang, Y. Coacervation of Dynamic Covalent Surfactants with Polyacrylamides: Properties and Applications. *Soft Matter* **2018**, *14* (20), 4178–4184. <https://doi.org/10.1039/C8SM00773J>.
- (181) Kamyshny, A.; Ben-Moshe, M.; Aviezer, S.; Magdassi, S. Ink-Jet Printing of Metallic Nanoparticles and Microemulsions. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26* (4), 281–288. <https://doi.org/10.1002/marc.200400522>.
- (182) Mo, L.; Guo, Z.; Yang, L.; Zhang, Q.; Fang, Y.; Xin, Z.; Chen, Z.; Hu, K.; Han, L.; Li, L. Silver Nanoparticles Based Ink with Moderate Sintering in Flexible and Printed Electronics. *Int. J. Mol. Sci.* **2019**, *20* (9), 2124. <https://doi.org/10.3390/ijms20092124>.
- (183) Peng, S.; McMahon, J. M.; Schatz, G. C.; Gray, S. K.; Sun, Y. Reversing the Size-Dependence of Surface Plasmon Resonances. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2010**, *107* (33), 14530–14534. <https://doi.org/10.1073/pnas.1007524107>.
- (184) Yakimets, I.; MacKerron, D.; Giesen, P.; Kilmartin, K. J.; Goorhuis, M.; Meinders, E.; MacDonald, W. A. Polymer Substrates for Flexible Electronics: Achievements and Challenges. *Adv. Mater. Res.* **2010**, *93–94*, 5–8. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.93-94.5>.
- (185) Hashimoto, K.; Sumitomo, H.; Ohsawa, S. Equilibrium Anionic Polymerization of N-Valeraldehyde. *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1976**, *14* (5), 1221–1228. <https://doi.org/10.1002/pol.1976.170140520>.

# ANNEXE 1 : PARTIE EXPÉRIMENTALE DU DEUXIÈME CHAPITRE

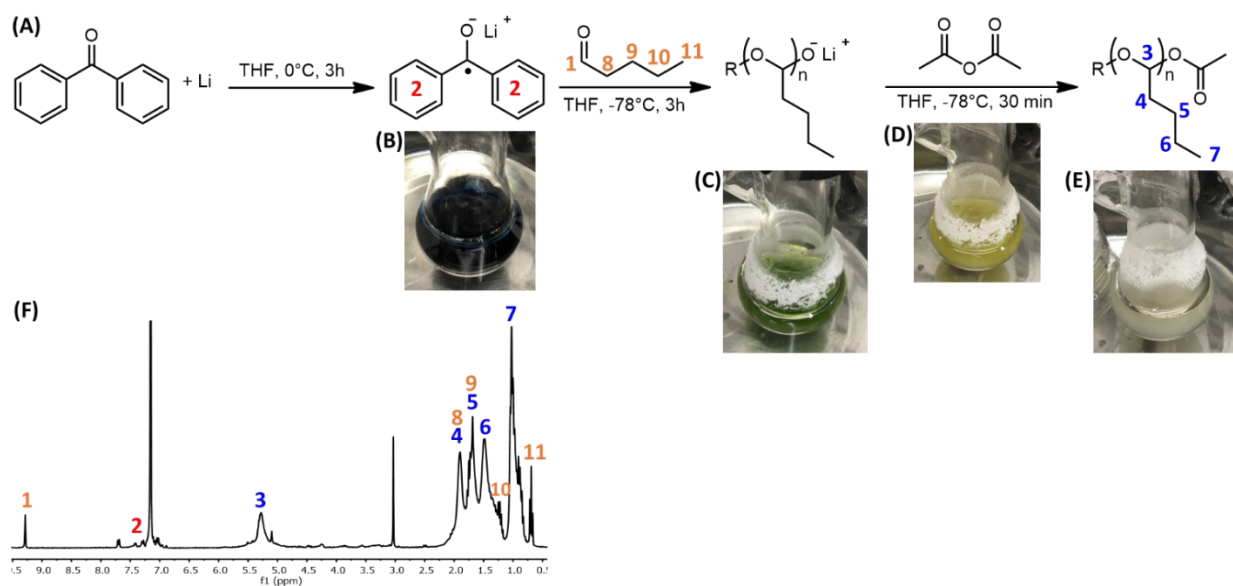


**Figure S1.** Structure of the aluminum and zinc catalysts used for the polymerization of nVA.(a) Salophen(tBu)-Al-R. (b) TPP-Al-R. (c) BDI-Zn-Et

**Table S1.** Results for P(*n*VA) polymerization initiated by BnOH/ P2-*t*-Bu.

Sample <sup>a</sup>	Conversion	PDI	M <sub>n</sub> th (g/mol)	M <sub>n</sub> GPC (g/mol)	t (min)	Solvent
P( <i>n</i> VA)-1	38%	1.3	7329	8480	40	Pentane
P( <i>n</i> VA)-2	50%	1.3	5151	4190	40	Pentane
P( <i>n</i> VA)-3	79%	1.4	9288	7110	40	Pentane
P( <i>n</i> VA)-4	60%	1.3	7043	6320	40	Pentane
P( <i>n</i> VA)-5	55%	1.3	1791	10100	40	Pentane
P( <i>n</i> VA)-6	21%	1.2	2650	4860	10	Pentane
P( <i>n</i> VA)-7	45%	1.3	8678	7190	60	Pentane
P( <i>n</i> VA)-8	30%	1.4	5947	4840	20	Pentane
P( <i>n</i> VA)-9	32%	1.3	2035	4700	10	Pentane
P( <i>n</i> VA)-10	37%	1.3	7279	6720	40	Pentane
P( <i>n</i> VA)-11	36%	1.6	18335	13610	40	Pentane
P( <i>n</i> VA)-12	0%	-	-	-	40	THF
P( <i>n</i> VA)-13	0%	-	-	-	40	Diethyl ether
P( <i>n</i> VA)-14	0%	-	-	-	40	Toluene

<sup>a</sup>Polymerization at -82°C, under argon in Schlenk tube. Purification by precipitation in cold MeOH



**Figure S2.** (A) Polymerization of nVA with benzophenone-monolithium as initiator. (B) Initiator after 3h of reaction at 0 °C. (C) Reaction after addition of nVA at -78 °C. (D) Reaction after addition of AA at -78 °C. (E) Reaction after precipitation at -78 °C in MeOH. (F) <sup>1</sup>H NMR of P(nVA) initiated with benzophenone-monolithium in C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> (some nVA resulting of the depolymerization of the polymer during the NMR analysis is visible).



**Table S2.** Results for P(*n*BA) polymerization initiated by BnOH/ P2-*t*-Bu

Sample <sup>a</sup>	Conversion	PDI	M <sub>n</sub> th (g/mol)	M <sub>n</sub> GPC (g/mol)	t (min)
P( <i>n</i> BA)-1	63%	1.4	5445	10490	10
P( <i>n</i> BA)-2	68%	1.4	5874	8930	10
P( <i>n</i> BA)-3	60%	1.2	2657	2410	10
P( <i>n</i> BA)-4	53%	1.2	4605	4130	40
P( <i>n</i> BA)-5	45%	1.3	1291	5610	10
P( <i>n</i> BA)-6	44%	1.3	8218	5490	10
P( <i>n</i> BA)-7	40%	1.2	5214	5120	10
P( <i>n</i> BA)-8	78%	2.1	13195	10760	10
P( <i>n</i> BA)-9	54%	2.1	13789	8190	20
P( <i>n</i> BA)-10	63%	2.3	53063	14850	40
P( <i>n</i> BA)-11	81%	2.0	407537	19810	150

<sup>a</sup>Polymerization at -82 °C in pentane, under argon in Schlenk tube. Purification by precipitation in cold MeOH

**Table S3.** Results for P(*n*VA) polymerization initiated by KDMO.

Sample <sup>a</sup>	Conversion	M <sub>n</sub> th (g/mol)	PDI	M <sub>n</sub> GPC (g/mol)	t (min)
P( <i>n</i> VA)-15	0%	-	-	-	40
P( <i>n</i> VA)-16	83%	7326	1.6	18170	360
P( <i>n</i> VA)-17	79%	3188	1.8	20480	360
P( <i>n</i> VA)-18	70%	7813	1.6	19650	360

<sup>a</sup>Polymerization at -82 °C in pentane, under argon in Schlenk tube. Purification by precipitation in cold MeOH

**Table S4.** Results for P(*n*VA) polymerization initiated with KDMO/cryp-222.

Sample <sup>a</sup>	Conversion	PDI	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Mn <sub>GPC</sub> (g/mol)	t (min)
P( <i>n</i> VA)-19	72%	1.3	5258	4550	360
P( <i>n</i> VA)-20	50%	1.3	7793	6870	360
P( <i>n</i> VA)-21	29%	1.3	6001	6470	360
P( <i>n</i> VA)-22	51%	1.4	6511	6150	360
P( <i>n</i> VA)-23	56%	1.2	3447	7280	360
P( <i>n</i> VA)-24	28%	1.5	1219	5370	360
P( <i>n</i> VA)-25	25%	1.5	2442	5830	360
P( <i>n</i> VA)-26	79%	1.3	5748	5810	360
P( <i>n</i> VA)-27	0%	-	-	-	40

<sup>a</sup>Polymerization at -82 °C in pentane, under argon in Schlenk tube with 2.5 eq of cryp-222.

Purification by precipitation in cold MeOH

**Table S5.** Results for P(*n*VA) initiated with KDMO/18-crown-6.

Sample <sup>a</sup>	Conversion	PDI	M <sub>n</sub> th (g/mol)	M <sub>n</sub> GPC (g/mol)	t (min)
P( <i>n</i> VA)-28	0%	-	-	-	40
P( <i>n</i> VA)-29	58%	1.5	5962	6210	360
P( <i>n</i> VA)-30	45%	1.3	1139	7770	360
P( <i>n</i> VA)-31	50%	1.3	2227	11970	360
P( <i>n</i> VA)-32	13%	1.4	1309	7530	360
P( <i>n</i> VA)-33	6%	1.4	798	9010	360
P( <i>n</i> VA)-34	39%	1.5	3113	10480	360
P( <i>n</i> VA)-35	20%	1.4	2016	7880	360

<sup>a</sup>Polymerization at -82 °C in pentane, under argon in Schlenk tube with 10 eq of 18-crown-6.

Purification by precipitation in cold MeOH

**Table S6.** Results for P(*n*VA) initiated with P2-*t*-Bu/DMO.

Sample <sup>a</sup>	Conversion	PDI	M <sub>n</sub> th (g/mol)	M <sub>n</sub> GPC (g/mol)	t (min)
P( <i>n</i> VA)-36	13%	-	-	-	40
P( <i>n</i> VA)-37	74%	1.4	6054	14860	360
P( <i>n</i> VA)-38	95%	1.2	4897	9330	360
P( <i>n</i> VA)-39	69%	1.5	7153	6440	360
P( <i>n</i> VA)-40	94%	1.6	10843	5670	360
P( <i>n</i> VA)-41	55%	1.5	3562	10600	360
P( <i>n</i> VA)-42	57%	1.3	1603	4580	360

<sup>a</sup>Polymerization at -82 °C in pentane, under argon in Schlenk tube. Purification by precipitation in cold MeOH

**Table S7.** Results of the density functional theory (DFT) calculations for the formaldehyde at 1 mol.L<sup>-1</sup> and 1.8 mol.L<sup>-1</sup> with M06-2X, B3LYP, CAM-B3LYP and B3LYP-D3BJ level of theory.

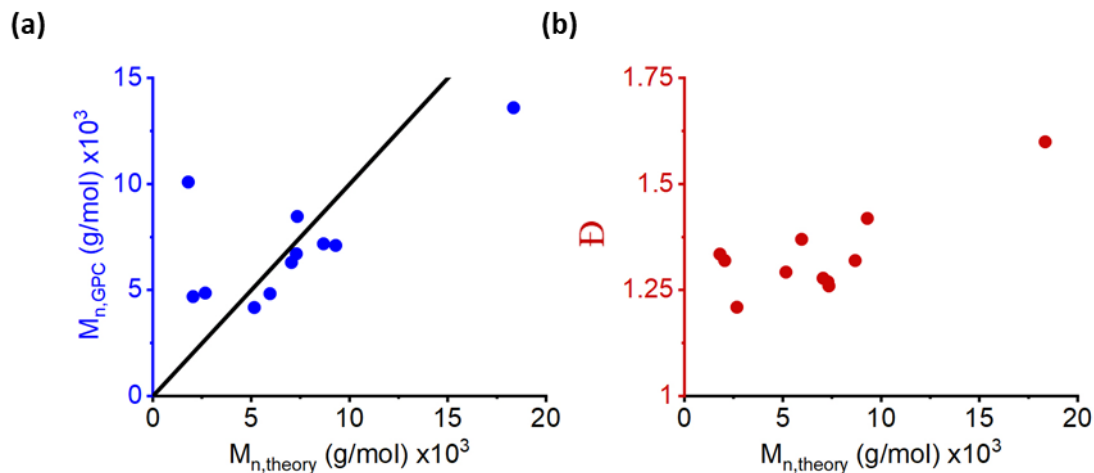
	Methods	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol.K)	$\Delta C_p$ (J/mol)	Tc (°C)
Reported <sup>185</sup> at 1 mol.L <sup>-1</sup>						119
Formaldehyde at 1.8 mol.L <sup>-1</sup>	M06-2X	-68.03	-17.61	-0.17	-3.18	141
	B3LYP	-39.15	10.62	-0.17	-2.15	-31
	CAM-B3LYP	-50.19	-0.58	-0.17	-2.70	38
	B3LYP-D3BJ	-55.74	-5.91	-0.17	-2.24	71
Formaldehyde at 1 mol.L <sup>-1</sup>	M06-2X	-68.03	-17.61	-0.17	-3.18	129
	B3LYP	-39.15	10.62	-0.17	-2.15	-39
	CAM-B3LYP	-50.19	-0.58	-0.17	-2.70	60
	B3LYP-D3BJ	-55.74	-5.91	-0.17	-2.24	29

**Table S8.** Results of the density functional theory (DFT) calculations with M06-2X level of theory for the pentanal, butanal, propanal and acetaldehyde at 1.8 mol.L<sup>-1</sup> and 1 mol.L<sup>-1</sup>.

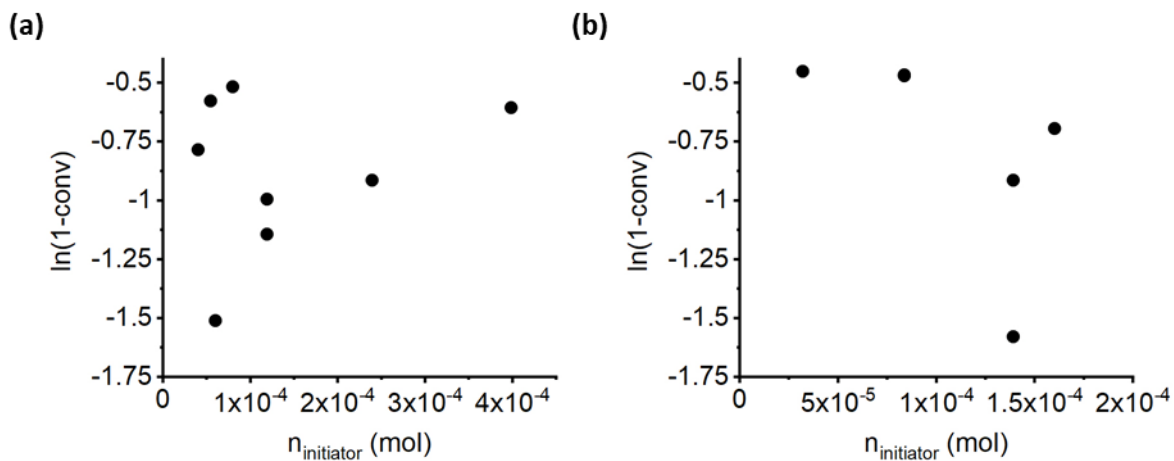
M06-2X	Triade	$\Delta H$ (KJ/mol)	$\Delta G$ (KJ/mol)	$\Delta S$ (KJ/mol.K)	$\Delta C_p$ (J/mol)	$T_c$ (°C)
Pentanal at 1.8 mol.L <sup>-1</sup>	$r \rightarrow rm$	-55.94	2.47	-0.20	1.98	20
	$m \rightarrow mr$	-56.57	1.87	-0.20	1.95	23
	$r \rightarrow rr$	-53.18	9.94	-0.21	1.38	-16
	$m \rightarrow mm$	-56.08	12.75	-0.23	0.06	-25
Pentanal at 1 mol.L <sup>-1</sup>	$r \rightarrow rm$	-55.94	2.47	-0.20	1.98	12
	$m \rightarrow mr$	-56.57	1.87	-0.20	1.95	15
	$r \rightarrow rr$	-53.18	9.94	-0.21	1.38	-22
	$m \rightarrow mm$	-56.08	12.75	-0.23	0.06	-30
Butanal at 1.8 mol.L <sup>-1</sup>	$r \rightarrow rm$	-54.72	-5.12	-0.17	2.16	66
	$m \rightarrow mr$	-55.27	-5.61	-0.17	2.07	69
	$r \rightarrow rr$	-53.84	6.46	-0.20	1.90	0
	$m \rightarrow mm$	-50.52	8.94	-0.20	1.78	-13
Butanal at 1 mol.L <sup>-1</sup>	$r \rightarrow rm$	-54.72	-5.12	-0.17	2.16	56
	$m \rightarrow mr$	-55.27	-5.61	-0.17	2.07	59
	$r \rightarrow rr$	-53.84	6.46	-0.20	1.90	-7
	$m \rightarrow mm$	-50.52	8.94	-0.20	1.78	-20
Propanal at 1.8 mol.L <sup>-1</sup>	$r \rightarrow rm$	-50.96	4.19	-0.18	2.26	10
	$m \rightarrow mr$	-51.07	3.90	-0.18	1.55	11
	$r \rightarrow rr$	-50.15	9.45	-0.20	-0.24	-16
	$m \rightarrow mm$	-46.08	10.97	-0.19	1.68	-15
Propanal at 1 mol.L <sup>-1</sup>	$r \rightarrow rm$	-50.96	4.19	-0.18	2.26	2
	$m \rightarrow mr$	-51.07	3.90	-0.18	1.55	4
	$r \rightarrow rr$	-50.15	9.45	-0.20	-0.24	-22

	$m \rightarrow mm$	-46.08	10.97	-0.19	1.68	-21
Acetaldehyde at 1.8 mol.L <sup>-1</sup>	$r \rightarrow rm$	-48.85	6.96	-0.19	0.69	-5
	$m \rightarrow mr$	-49.09	4.63	-0.18	0.95	-7
	$r \rightarrow rr$	-48.29	11.80	-0.20	0.79	-28
	$m \rightarrow mm$	-48.52	6.37	-0.18	0.97	-25
Acetaldehyde at 1 mol.L <sup>-1</sup>	$r \rightarrow rm$	-48.85	6.96	-0.19	0.69	-12
	$m \rightarrow mr$	-49.09	4.63	-0.18	0.95	-1
	$r \rightarrow rr$	-48.29	11.80	-0.20	0.79	-34
	$m \rightarrow mm$	-48.52	6.37	-0.18	0.97	-24

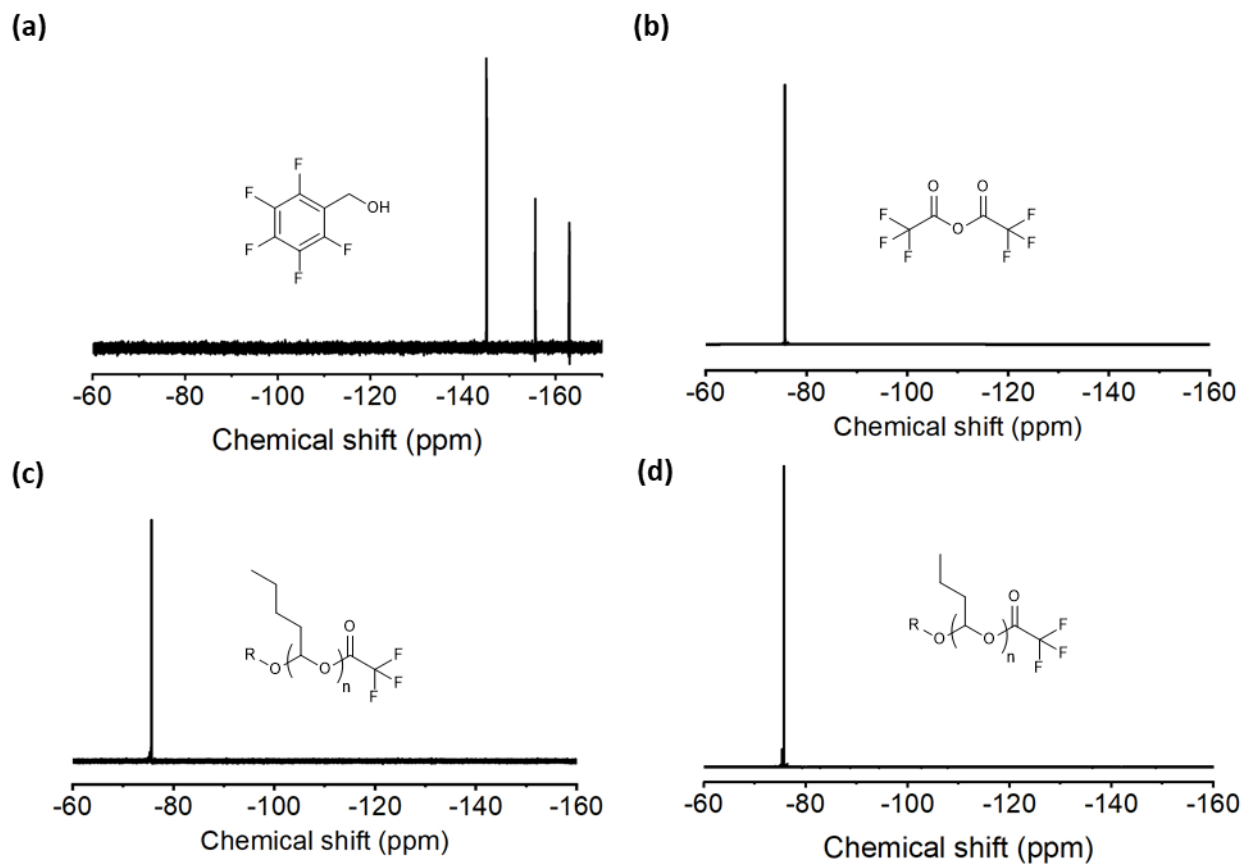




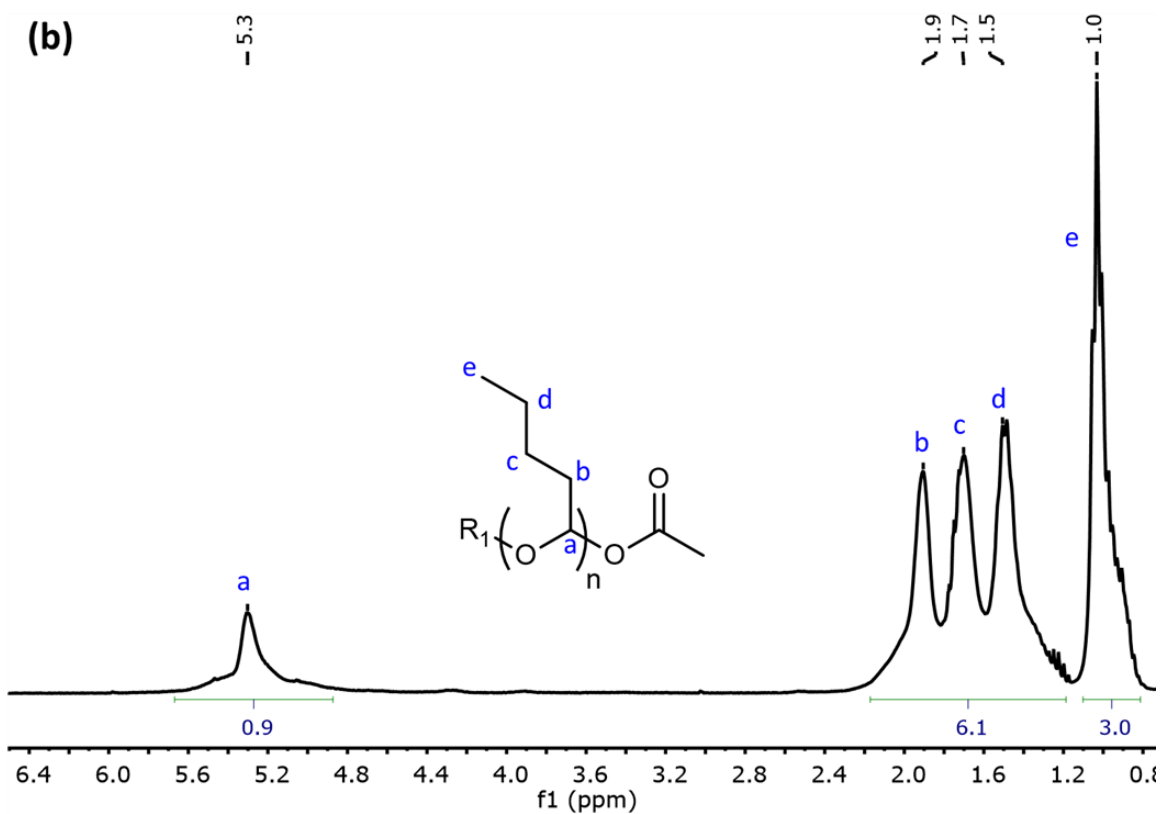
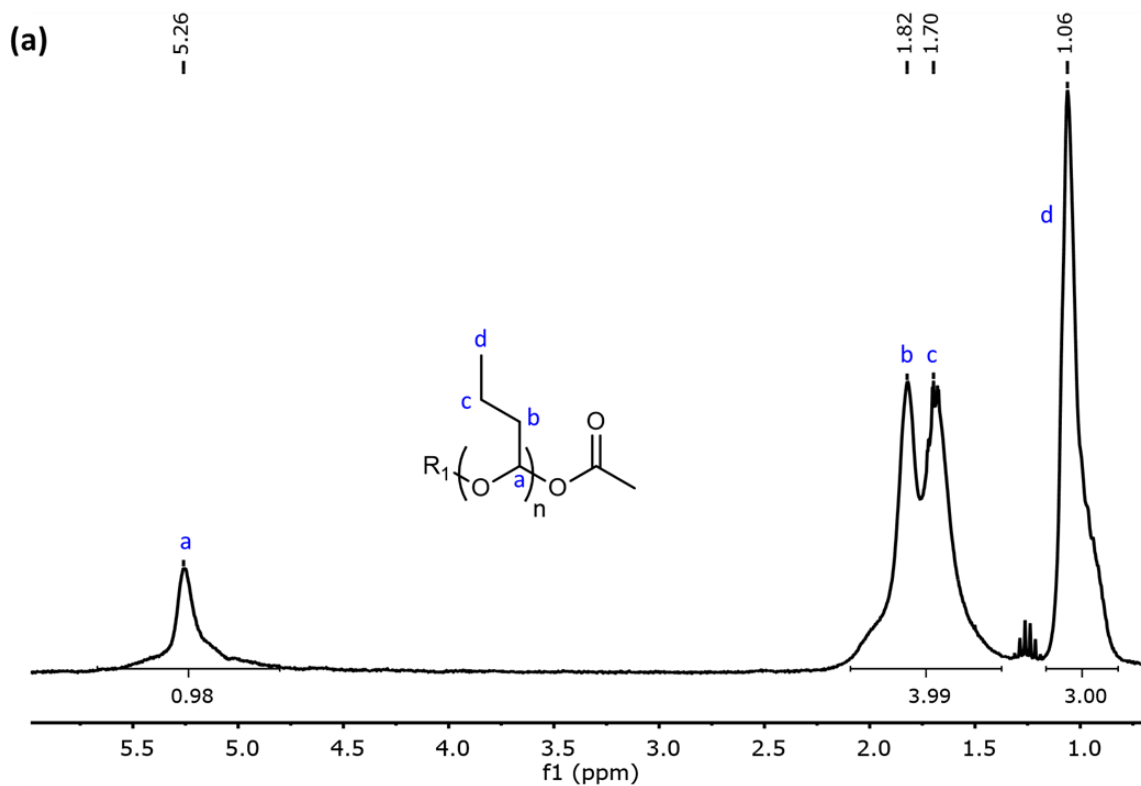
**Figure S3.** Results for the polymerization of nVA initiated by BnOH and P2-t-Bu (a) Relationships between  $M_{n,GPc}$  and  $M_{n,theory}$  and theoretical values for living polymerization (black line) (b) molar mass dispersity indices,  $\bar{D}$ , value for each sample.



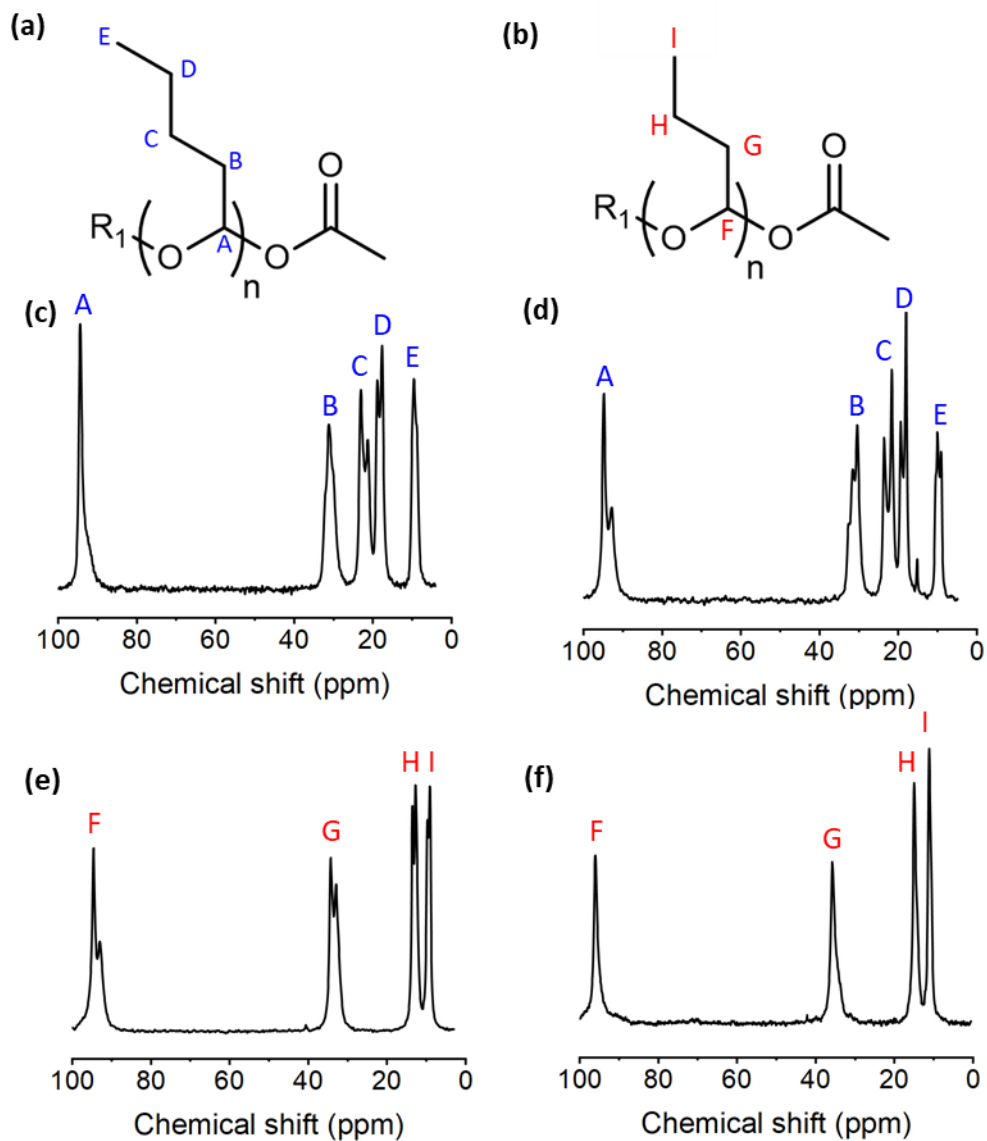
**Figure S4.** Relationships between the amount of initiator and the conversion for the polymerization of (a) nBA and (b) nVA initiated by BnOH and P2-t-Bu.



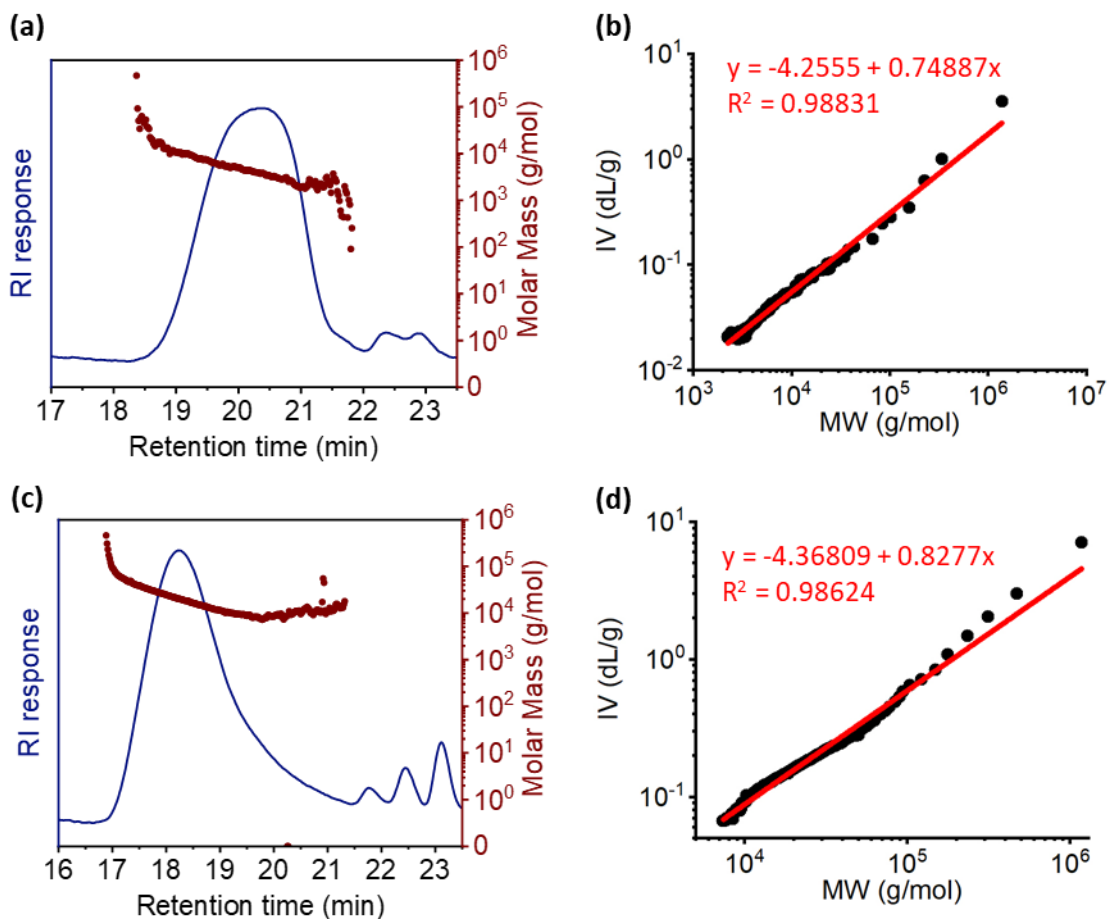
**Figure S5.** (a)  $^{19}\text{F}$  NMR of pentafluorobenzyl alcohol (F5-BnOH). (b)  $^{19}\text{F}$  NMR of trifluoroacetic anhydride (TFAA). (c)  $^{19}\text{F}$  NMR of poly(pentane) initiated by F5-BnOH and P2-t-Bu and end-capped by TFAA. (d)  $^{19}\text{F}$  NMR of poly(butane) initiated by F5-BnOH and P2-t-Bu and end-capped by TFAA.



**Figure S6.**  $^1\text{H}$  NMR of aliphatic polyaldehyde in benzene- $d_6$ . (a) P(nBA). (b) P(nVA).



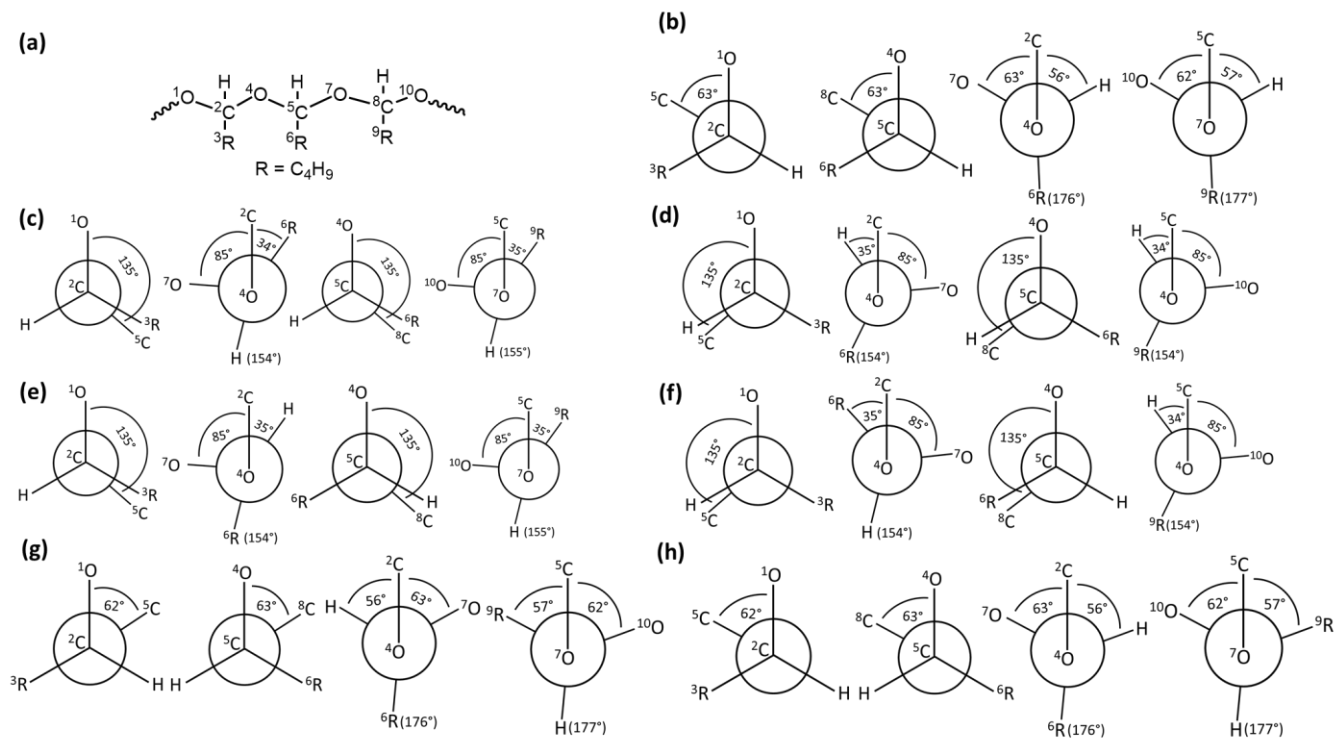
**Figure S7.** (a) P(nVA). (b) P(nBA).  $^{13}\text{C}$  solid NMR at room temperature of (c) P(nVA) initiate by the catalyst TPP-Al-Et, (d) P(nVA) initiate by the catalyst BDI-Zn-Et, (e) P(nBA) initiate by  $\text{P}_2\text{-t-Bu}$  and (f) P(nBA) initiate by KDMO.



**Figure S8.** (a) RI response with molar mass for P(nBA) with lower MW, (b) Mark-Houwink plot for P(nBA) with lower MW, (c) RI response with molar mass for P(nBA) with higher MW, (d) Mark-Houwink plot for P(nBA) with higher MW.

**Table S9.** Deconvolution and fitting of peaks in  $^{13}\text{C}$  SS NMR for P(*n*VA) and P(*n*BA).

Polymer	Initiator	$\delta_{\text{C}}$ (ppm) after deconvolution of the carbon A (P( <i>n</i> VA)) or F (P( <i>n</i> BA)) (Figure S6)	Ratio
P( <i>n</i> VA)	TPP-Al-Et	94.40 (mm)	59 %
		93.33 (mr)	17 %
		92.06 (rr)	24 %
	Salophen-Al-Et	94.46 (mm)	69 %
		93.06 (mr)	22 %
		92.10 (rr)	9 %
	BDI-Zn-Et	94.86 (mm)	46 %
		93.40 (mr)	33 %
		92.81 (rr)	21 %
P( <i>n</i> BA)	P <sub>2</sub> - <i>t</i> -Bu / BnOH	94.73 (mm)	72 %
		94.22 (mr)	8 %
		93.11 (rr)	20 %
	P <sub>2</sub> - <i>t</i> -Bu	94.61 (mm)	62 %
		93.00 (mr)	28 %
		92.26 (rr)	11 %



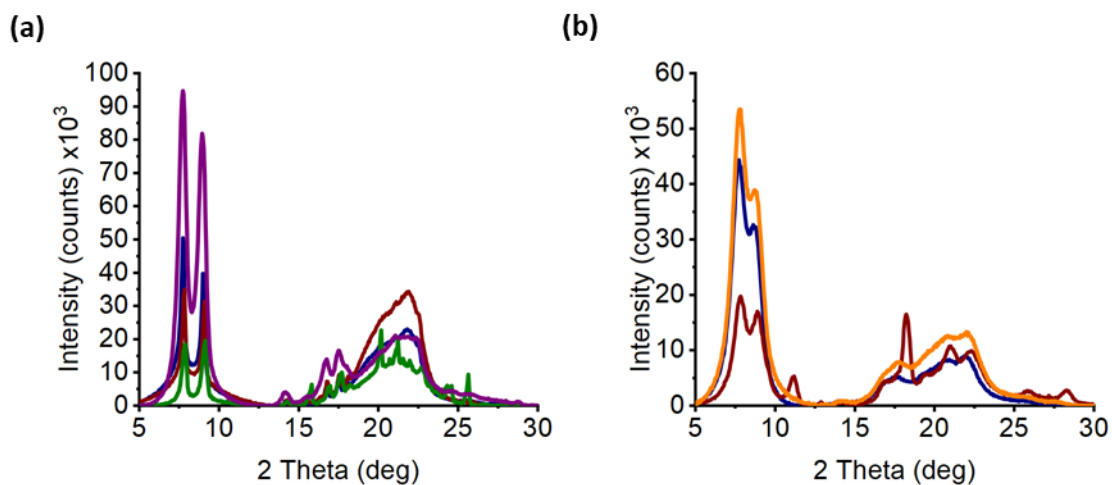
**Figure S9.** (a) P(nVA). Newman projections of (b) 2/1, mm, left helix, (c) 4/1, mm, right helix, (d) 4/1, mm, left helix, (e) 4/1, rr, right helix, (f) 4/1, rr, left helix, (g) 2/1, rr, right helix and (h) 2/1, rr, left helix.

**Table S10.** Results for P(*n*VA) polymerization initiated by aluminum and zinc catalysts.

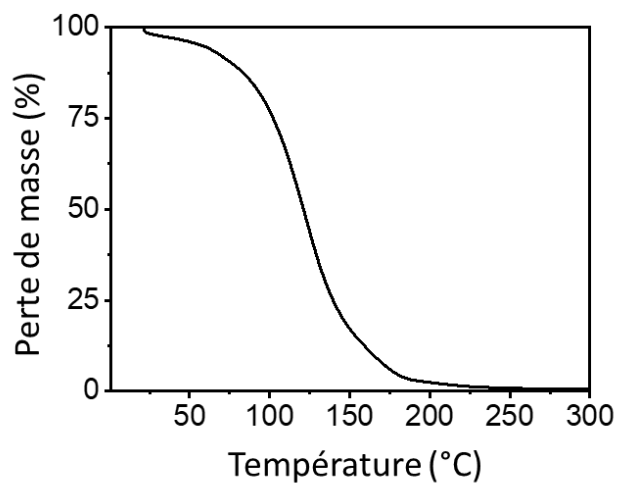
Sample <sup>a</sup>	Catalyst	Mn <sub>th</sub> (g/mol)	Conv	t (hours)
P( <i>n</i> VA)-43	Salophen( <i>t</i> Bu)-Al-OMe	-	0%	6
P( <i>n</i> VA)-44	Salophen( <i>t</i> Bu)-Al-Et	7812	47%	6
P( <i>n</i> VA)-45	Salophen( <i>t</i> Bu)-Al-Et	7652	69%	24
P( <i>n</i> VA)-46	Salophen( <i>t</i> Bu)-Al-OBn	-	0%	6
P( <i>n</i> VA)-47	TPP-Al-Et	3584	36%	6
P( <i>n</i> VA)-48	TPP-Al-Et	2747	26%	6
P( <i>n</i> VA)-49	TPP-Al-OBn	-	0%	6
P( <i>n</i> VA)-50	BDI-Zn-Et	8142	76%	5
P( <i>n</i> VA)-51	BDI-Zn-Et	3270	87%	5

<sup>a</sup>Polymerization at -82 °C in pentane, under argon in Schlenk tube. Purification by precipitation in cold MeOH



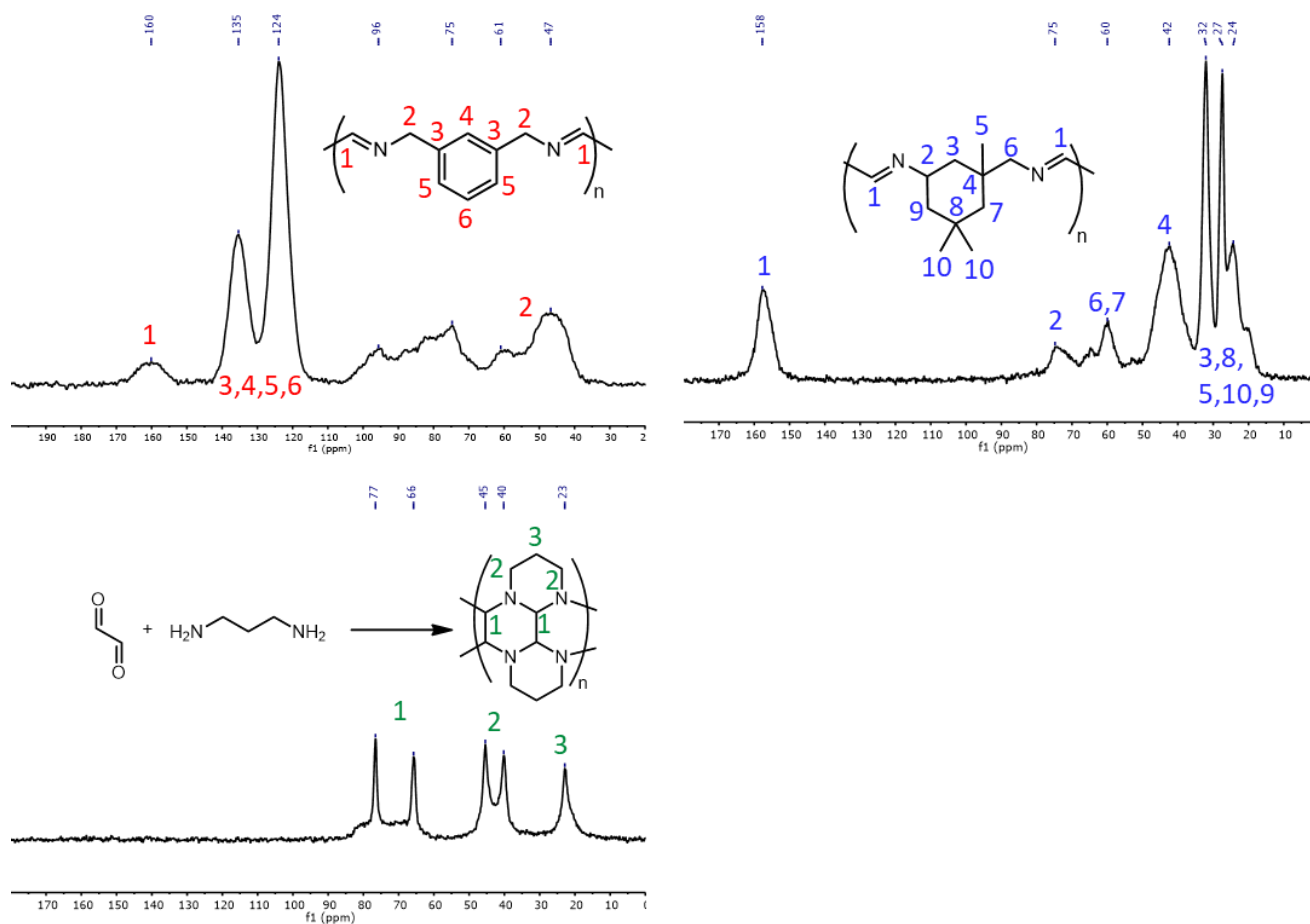


**Figure S10.** (a) XRD powder analysis of P(nVA) prepared by anionic initiation. Blue: P<sub>2</sub>-t-Bu/BnOH, red: P<sub>2</sub>-t-Bu/DMO, green: KDMO/18C6, purple: KDMO. (b) XRD powder analysis of P(nVA) prepared by catalytic initiation. Red: BDI-Zn-Et, orange: Salophen-Al-Et, blue: TPP-Al-Et.

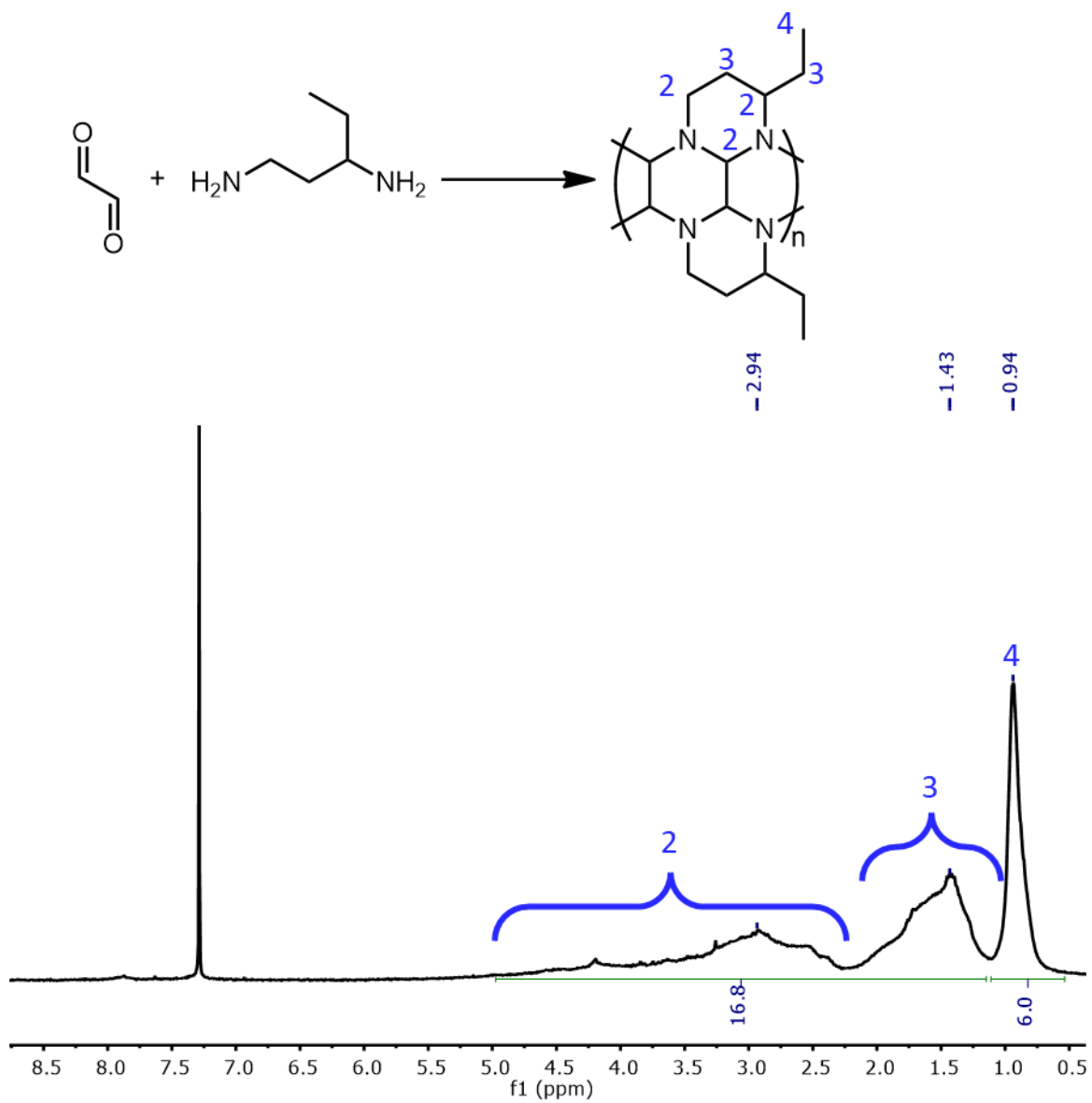


**Figure S11.** TGA du P(nVA)

## ANNEXE 2 : PARTIE EXPÉRIMENTALE DU QUATRIÈME CHAPITRE



**Figure S12.**  $^{13}\text{C}$  solid-state NMR of insoluble polyimines synthesized by the polycondensation of (A) glyoxal and m-xylylenediamine, (B) glyoxal and isophoronediamine and (C) glyoxal and 1,3-diaminopropane.



**Figure S13.** <sup>1</sup>H NMR of LPA-NH<sub>2</sub> (obtained by the polycondensation of glyoxal and 1,3-diaminopentane).

**Table S11.** Polycondensation of glyoxal and 1,3-diaminopentane and GPC results.

<b>Sample</b>	<b>Glyoxal</b>	<b>1,3-diaminopentane</b>	<b>Time</b>	<b>Mass yield</b>	<b>Mn (g/mol)</b>	<b>Mw (g/mol)</b>	<b>D</b>
LPA-NH <sub>2</sub> -1	0.9 eq.	1 eq.	10 min	42%	660	1900	2.9
LPA-NH <sub>2</sub> -2	0.9 eq.	1 eq.	20 min	44%	400	780	2.0
LPA-NH <sub>2</sub> -3	0.9 eq.	1 eq.	1h	51%	400	580	1.4
LPA-NH <sub>2</sub> -4	0.9 eq.	1 eq.	Overnight	41%	320	470	1.5
LPA-NH <sub>2</sub> -5	0.9 eq.	1 eq.	24h	43%	360	590	1.7
LPA-NH <sub>2</sub> -6	0.9 eq.	1 eq.	48h	42%	460	1160	2.5

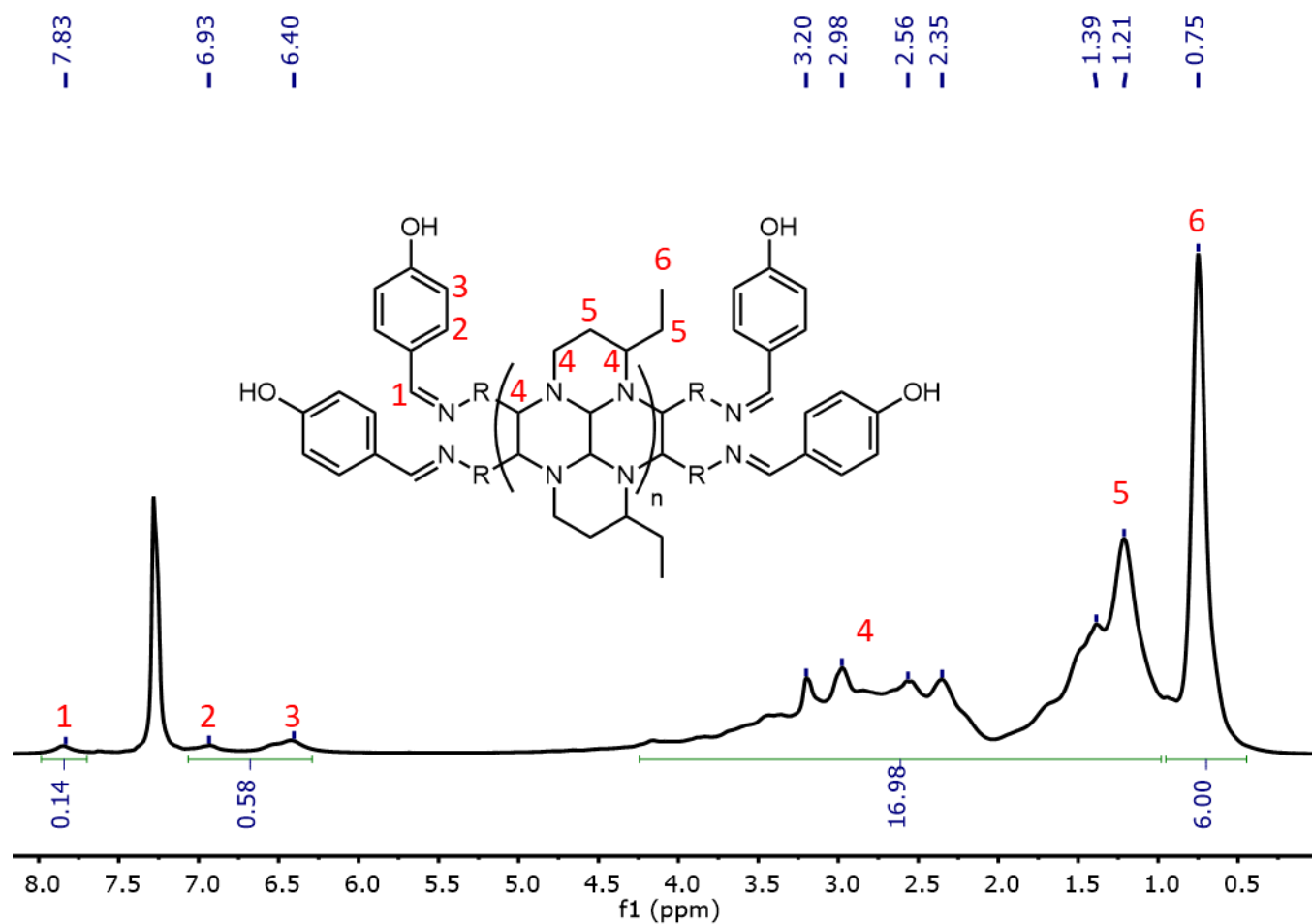


Figure S14.  $^1\text{H}$  NMR of LPA-hydroxybenzyl.

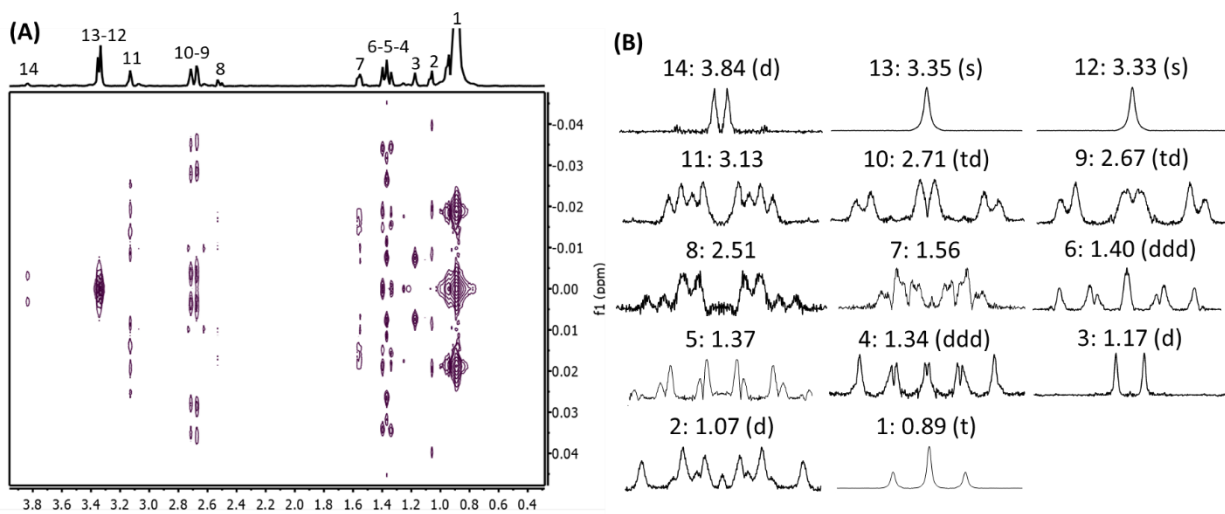
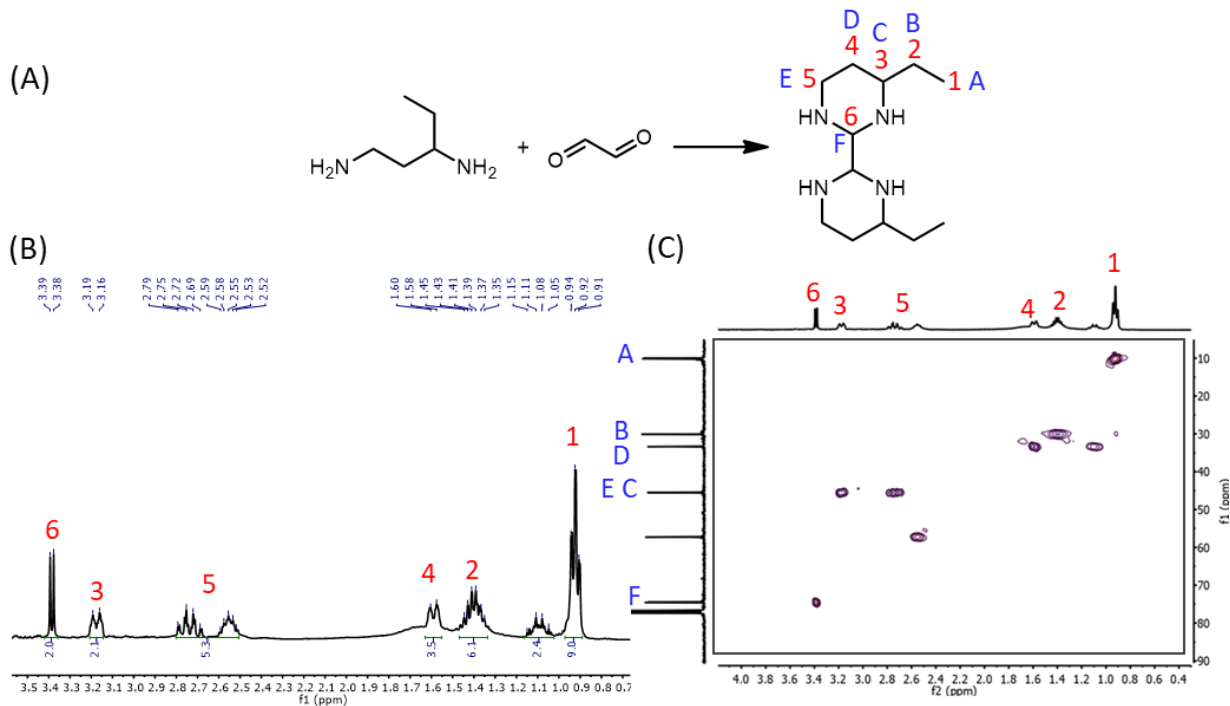
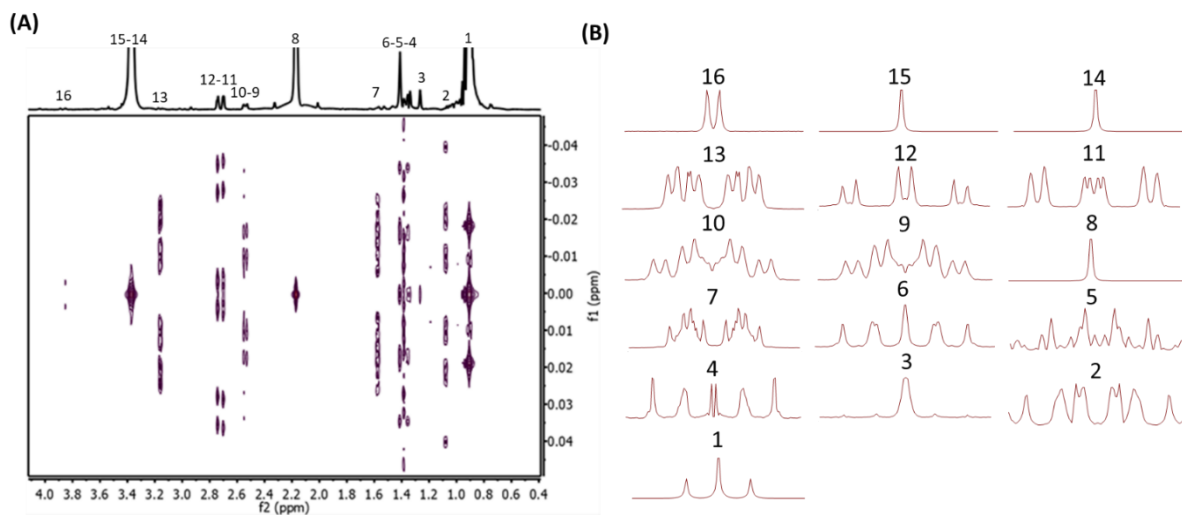


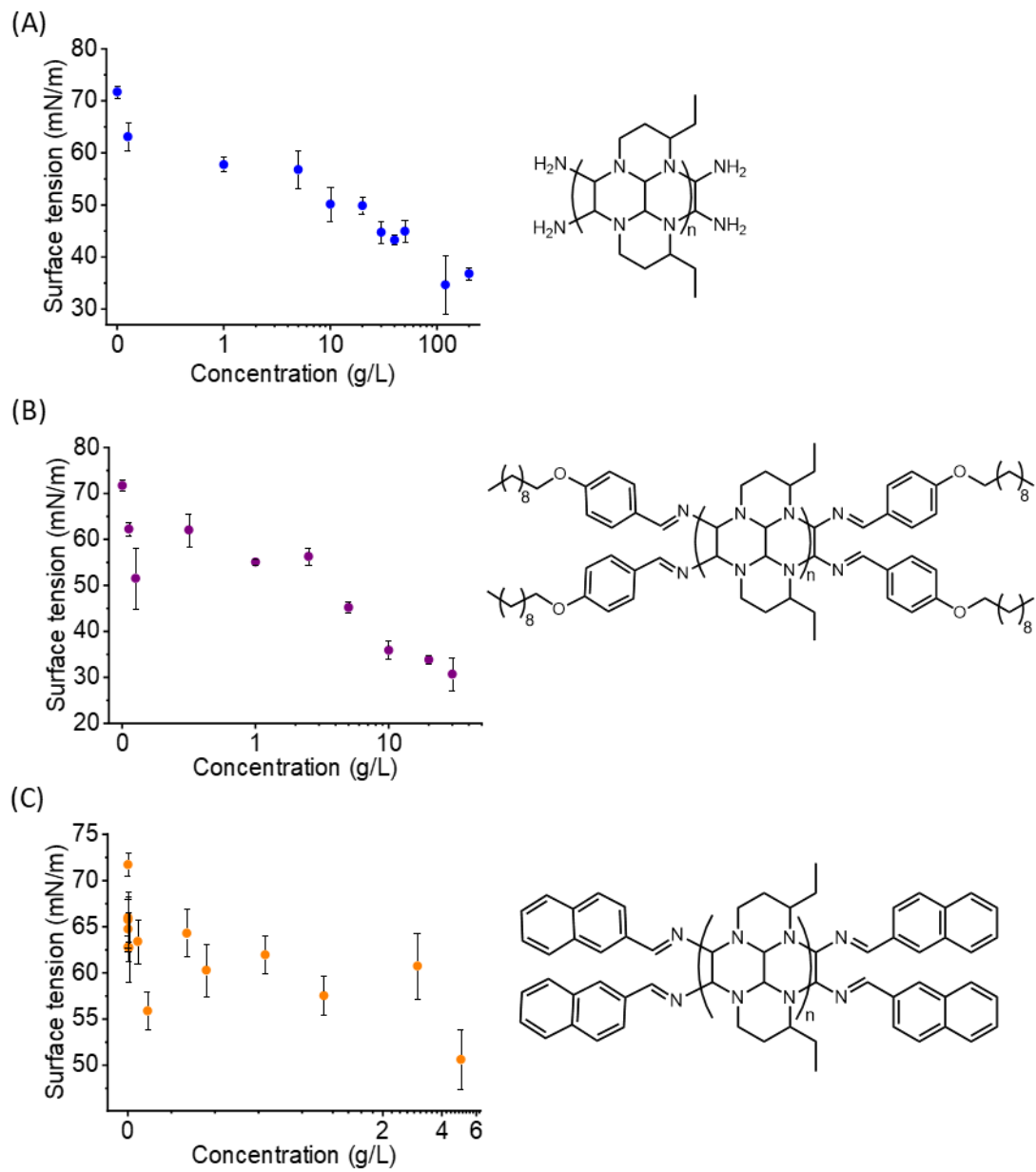
Figure S15. (A) 2D J-resolved analysis for LPA-hydroxybenzyl. (B) Multiplicity for each peak.



**Figure S16.** (A) Reaction for 2 eq. of 1,3-diaminopentane and 1 eq. of glyoxal. (B)  $^1\text{H}$  NMR for 4,4'-diethyldodecahydro-2,2'-bipyrimidine. (C) HSQC analysis for 4,4'-diethyldodecahydro-2,2'-bipyrimidine.

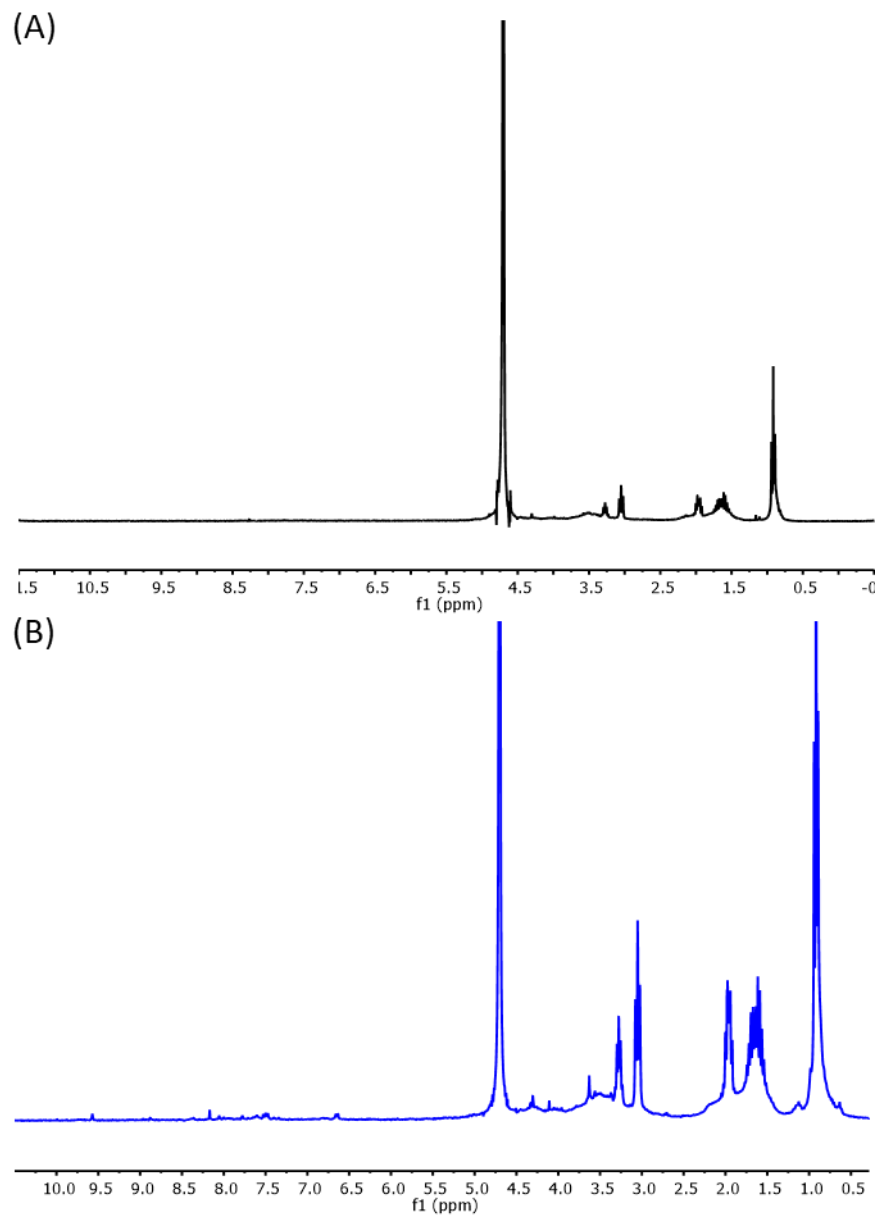


**Figure S17.** (A) 2D J-resolved analysis for 4,4'-diethyldodecahydro-2,2'-bipyrimidine. (B) Multiplicity for each peak.

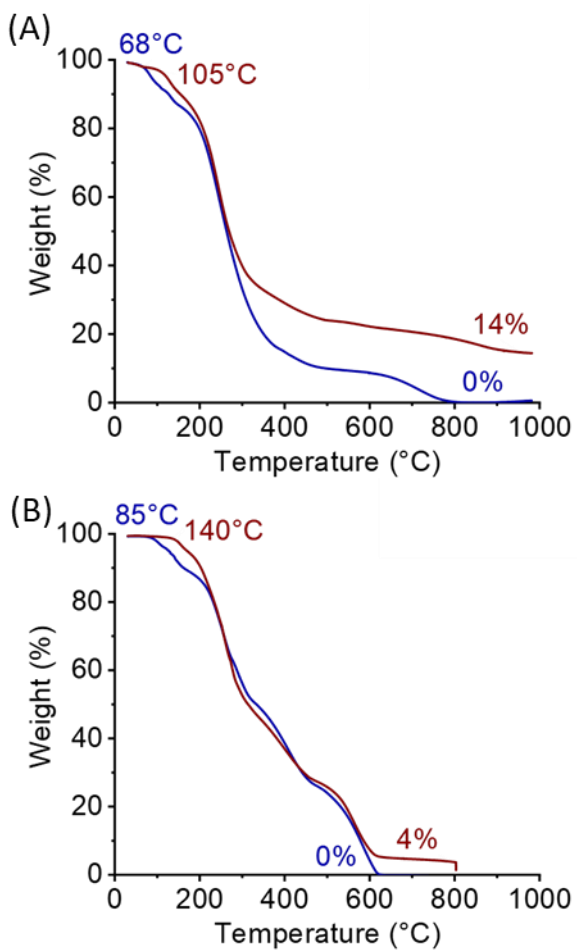


**Figure S18.** Surface tension of (A) LPA-NH<sub>2</sub>, (B) LPA-decyl, (C) LPA-naphthalene.

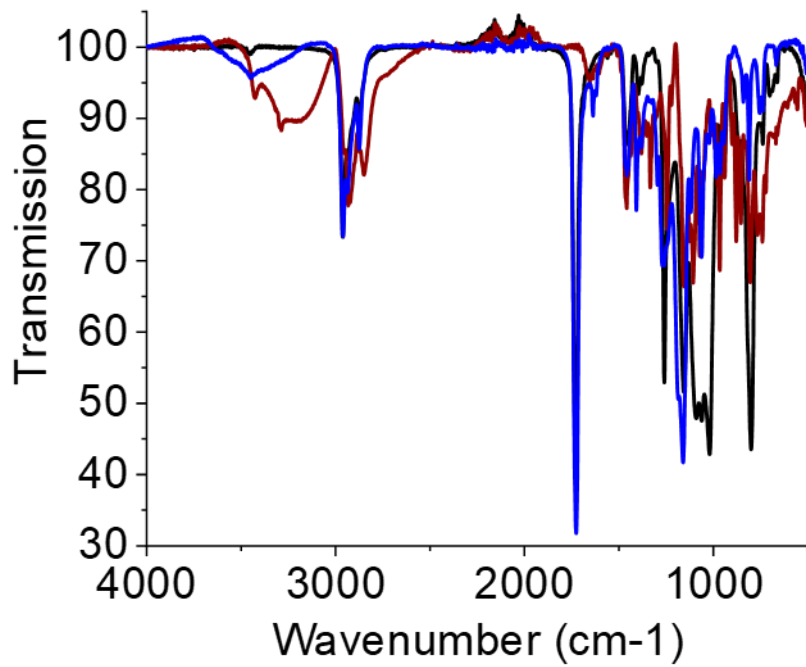




**Figure S19.** NMR of (A) LPA-NH<sub>2</sub> and (B) LPA-decyl after depolymerization and evaporation



**Figure S20.** TGA measurement (A) under argon, bleu : LPA-NH<sub>2</sub>, red : LPA-decyl, (B) under air, bleu : LPA-NH<sub>2</sub>, red : LPA-decyl



**Figure S 21.** FTIR of LPA-decyl (red), latex film without treatment (bleu), latex film after dipping in acid ascorbic (black).

**Table S12.** Resistance of the film of MWCNTs after dispersion with LPA-decyl and without polymers. Several films in the same condition were done and several measurements on the same film but in different localization in the film were done to evaluate the reproducibility of the depolymerization and evaporation of the polymer.

Sample	Condition	R ( $\Omega$ .sq)	Average R ( $\Omega$ .sq)	Standard deviation
Film 1, measure 1	<sup>a</sup> RT	1603	1438	173
Film 1, measure 2		1503		
Film 1, measure 3		1545		
Film 2, measure 1		1241		
Film 2, measure 2		1197		
Film 2, measure 3		1539		
Film 3, measure 1	<sup>b</sup> 150°C	394	421	59
Film 3, measure 2		393		
Film 3, measure 3		341		
Film 4, measure 1		446		
Film 4, measure 2		434		
Film 4, measure 3		514		
Film 5, measure 1	<sup>c</sup> PAG	471	513	61
Film 5, measure 2		593		
Film 5, measure 3		535		
Film 6, measure 1		453		
Film 6, measure 2		454		
Film 6, measure 3		569		
Film 7, measure 1	<sup>d</sup> Acid	520	549	193
Film 7, measure 2		301		
Film 7, measure 3		425		
Film 8, measure 1		613		
Film 8, measure 2		871		
Film 8, measure 3		562		
Film 9, measure 1	<sup>e</sup> MWCNTs	381	421	45

Film 9, measure 2		381		
Film 9, measure 3		376		
Film 10, measure 1		436		
Film 10, measure 2		413		
Film 10, measure 3		499		

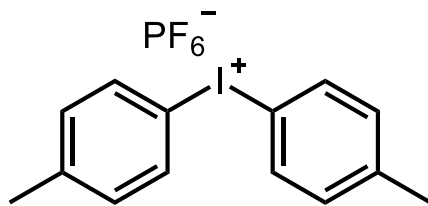
<sup>a</sup>RT: MWCNTs dispersed, dropped cast, and evaporate at room temperature

<sup>b</sup>150 °C: MWCNTs dispersed, dropped cast, and heat at 150 °C

<sup>c</sup>PAG: MWCNTs dispersed with 0.1%<sub>mass</sub> of iodonium PAG, dropped cast and evaporate at room temperature in dark then irradiate 2 min at 254 nm

<sup>d</sup>Acid: MWCNTs dispersed, dropped cast, evaporate at room temperature and dipping in a 0.06 M HCl solution

<sup>e</sup>MWCNTs: MWCNTs sonicated without surfactants, dropped cast, and evaporate at room temperature



**Figure S22.** Bis(4-methylphenyl)iodonium hexafluorophosphate.

# ANNEXE 3 : PARTIE EXPÉRIMENTALE DU SIXIÈME

## CHAPITRE

**Table S13.** Results of the polycondensation of TPAL and 1,3-diaminopentane.

Sample <sup>a</sup>	Time of polymerization	Conversion	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	PDI
PI-NH <sub>2</sub> -1	10 min	38%	850	2290	2.7
PI-NH <sub>2</sub> -2	20 min	46%	880	2550	2.9
PI-NH <sub>2</sub> -3	1h	51%	821	1486	1.8
PI-NH <sub>2</sub> -4	24h	43%	1210	1620	1.3
PI-NH <sub>2</sub> -5	2 days	58%	1100	1890	1.7
PI-NH <sub>2</sub> -6	3 days	54%	1100	1370	1.3
PI-NH <sub>2</sub> -7	5 days	52%	2100	1780	1.3
PI-NH <sub>2</sub> -8	7 days	49%	2140	2570	1.2

<sup>a</sup>Conditions : 1 eq of TPAL, 1.05 eq of 1,3-diaminopentane, ethanol, room temperature under air

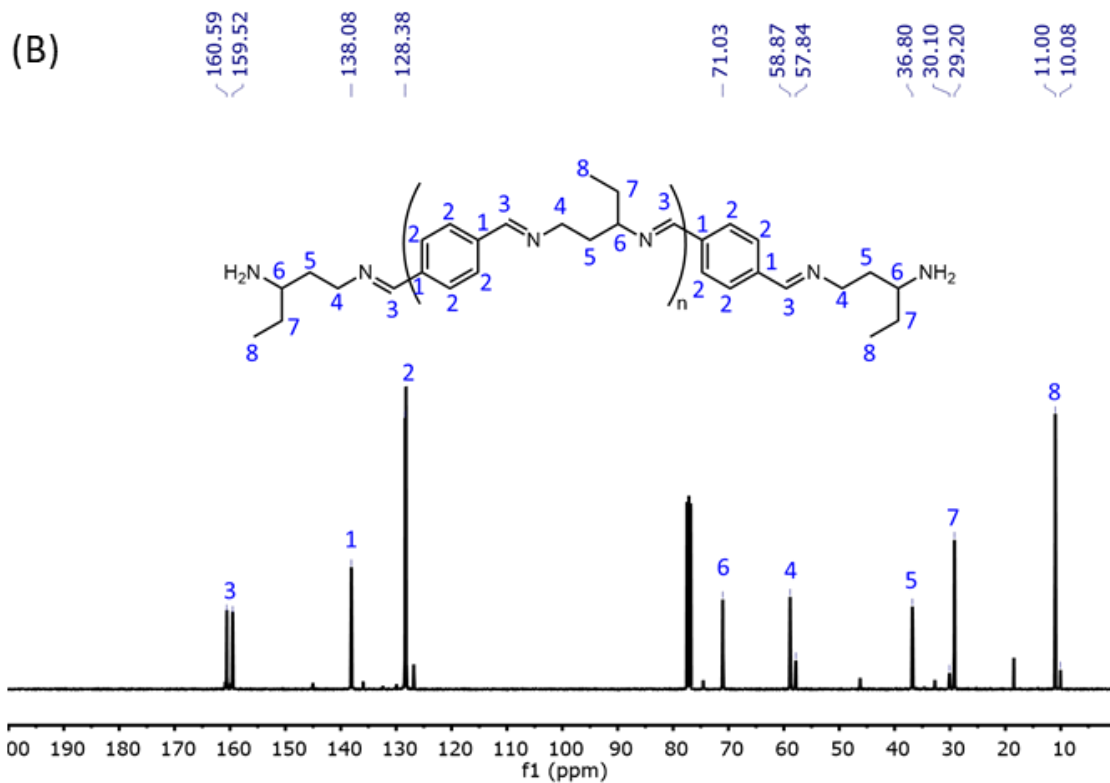
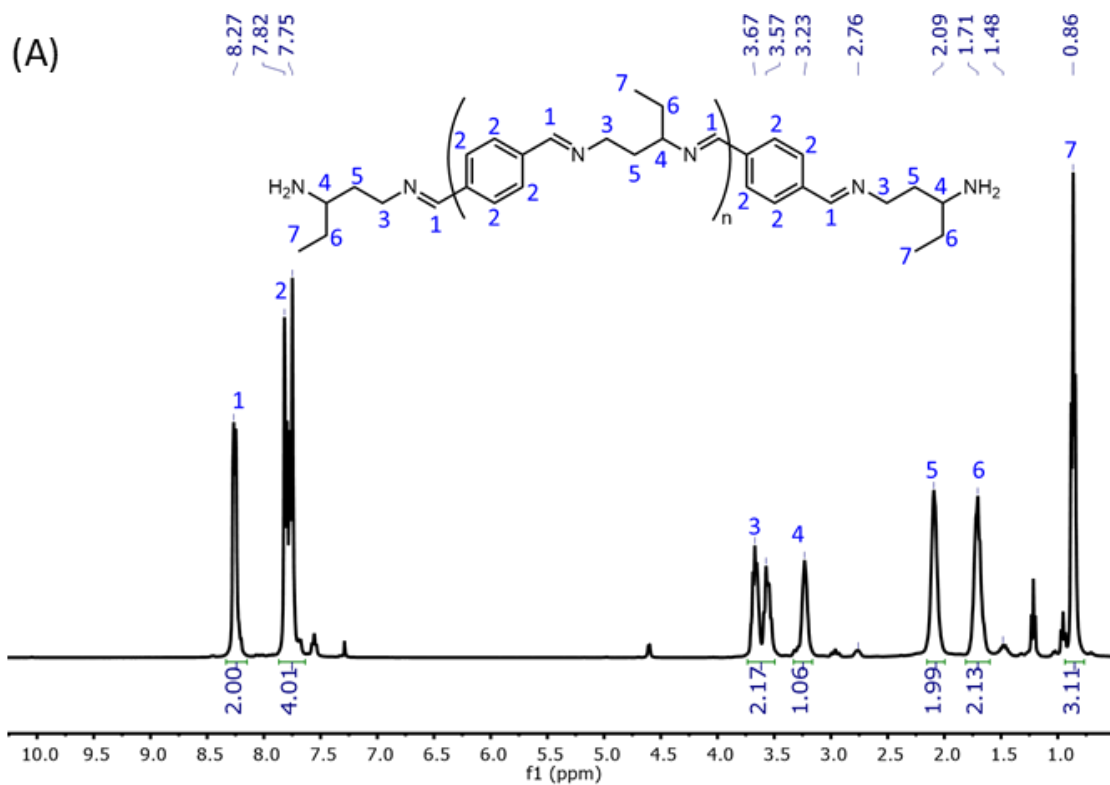


Figure S23. RMN (A) <sup>1</sup>H and (B) <sup>13</sup>C of PI-NH<sub>2</sub>.



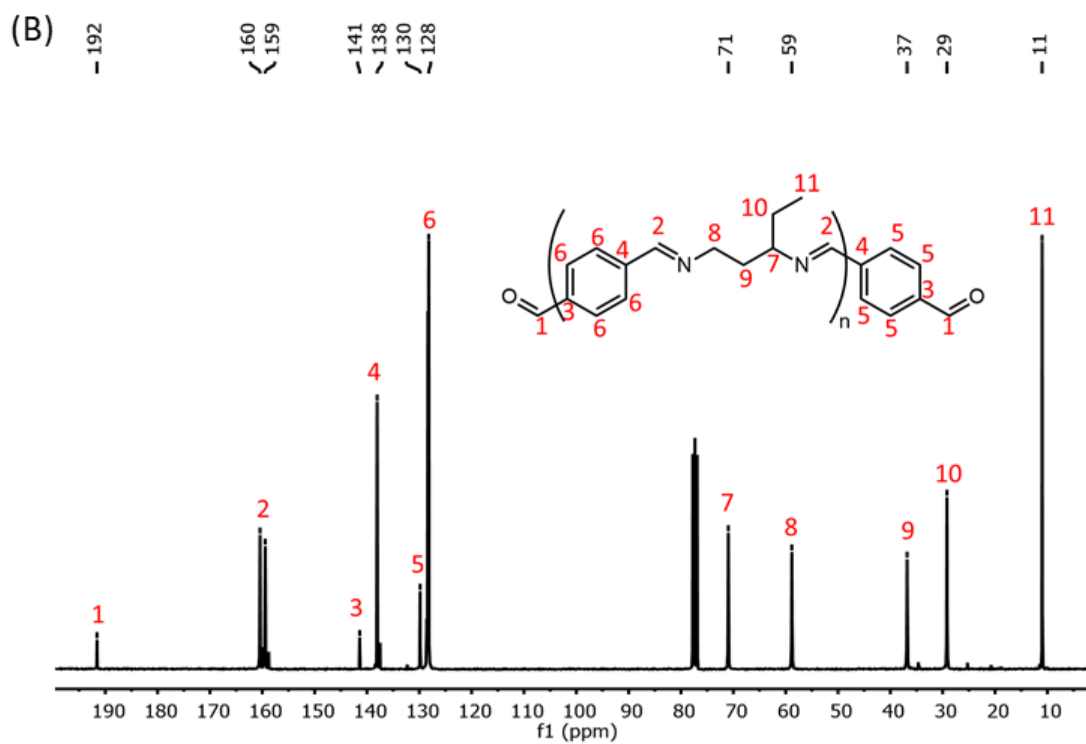
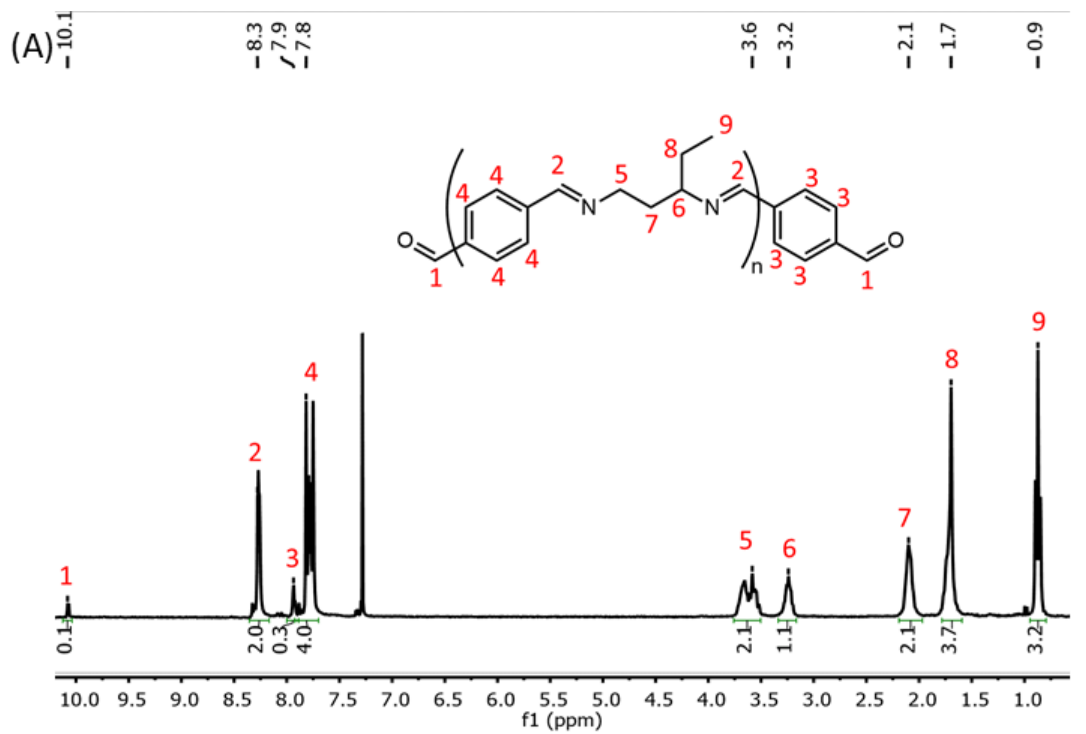


Figure S24. RMN (A)  $^1\text{H}$  and (B)  $^{13}\text{C}$  of PI-aldehyde

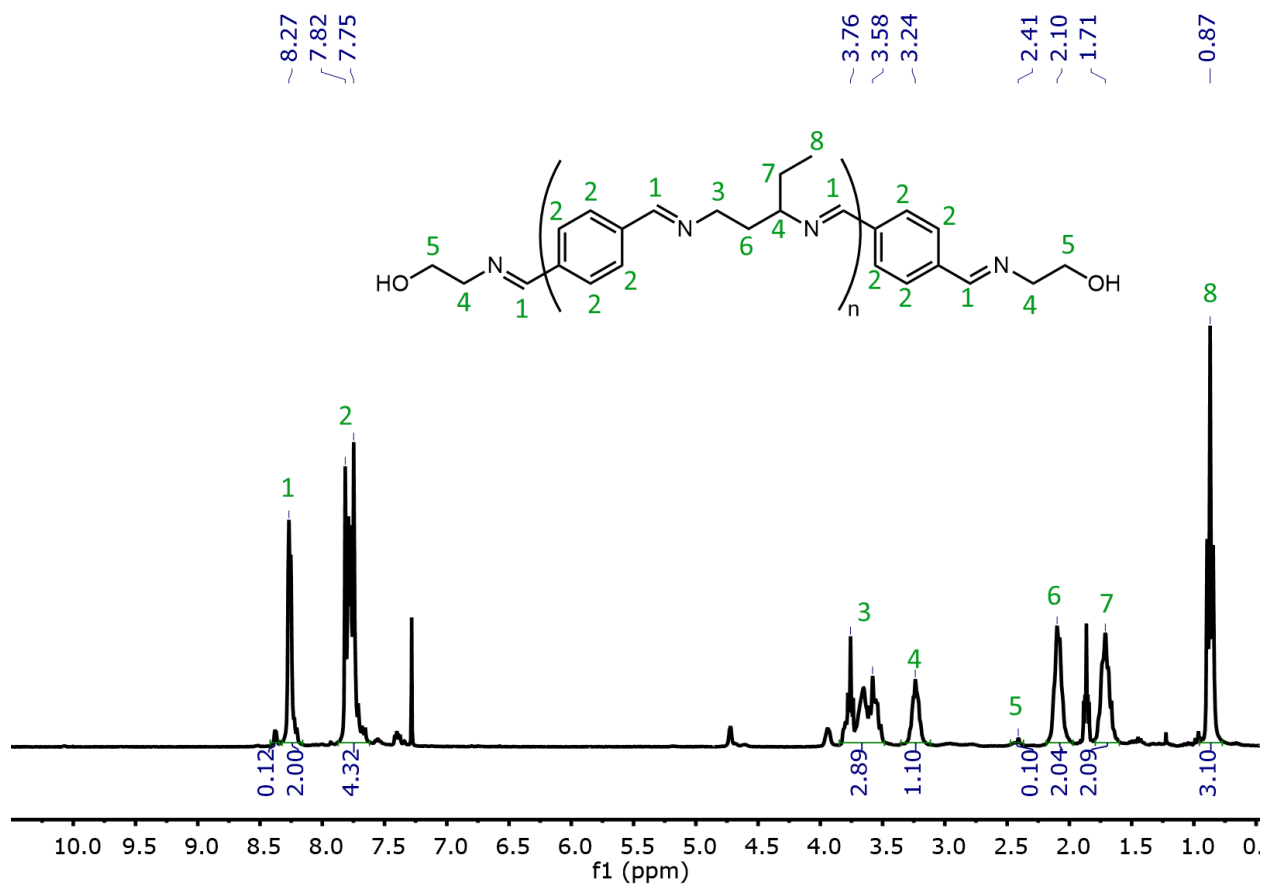
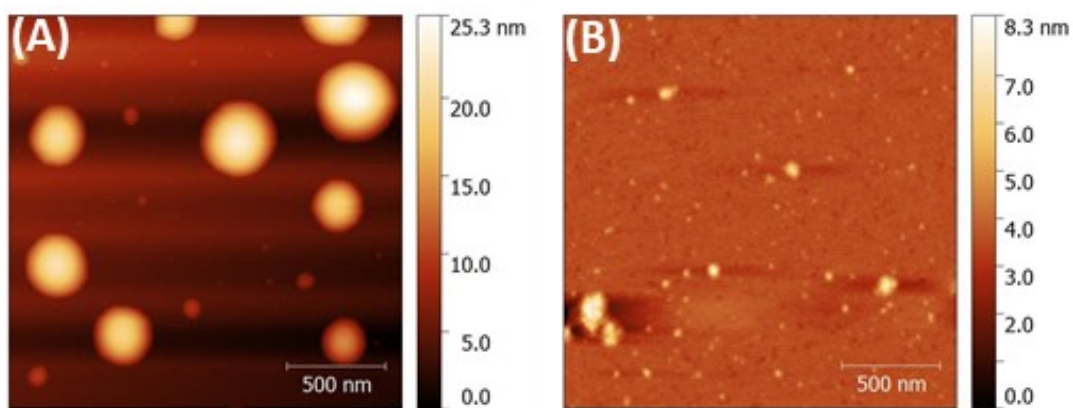


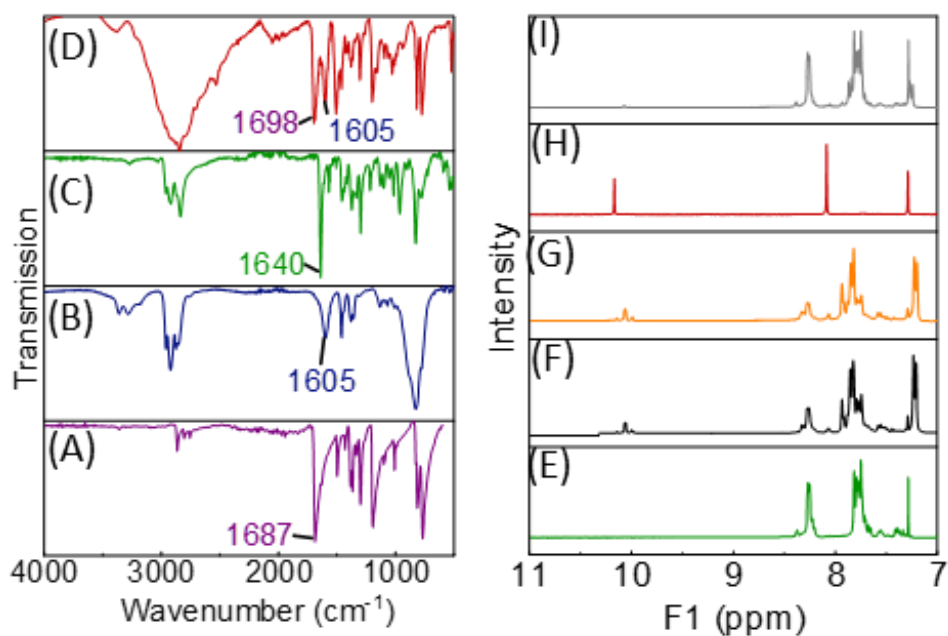
Figure S25. RMN  $^1\text{H}$  of PI-OH

**Table S14.** Results of the DLS measurement for the PI-OH.

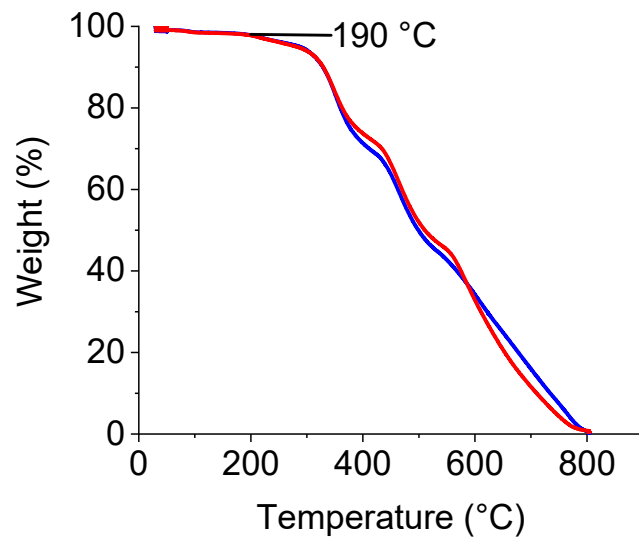
Sample	Mn (g/mol)	Mw (g/mol)	Size (nm)	PDI
PI-OH-1	870	3300	164	0.056
PI-OH-2	650	1810	143	0.061
PI-OH-3	415	1070	135	0.075
PI-OH-4	410	800	156	0.203
PI-OH-5	330	600	118	0.098



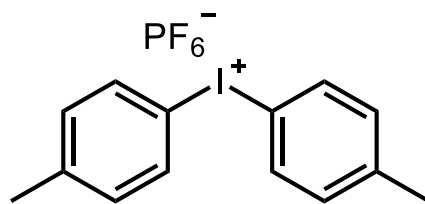
**Figure S26.** AFM images of (A) PI-OH after evaporation of the solvent and (B) PI-OH after addition of HCl (0.06 M) and evaporation of the solvent.



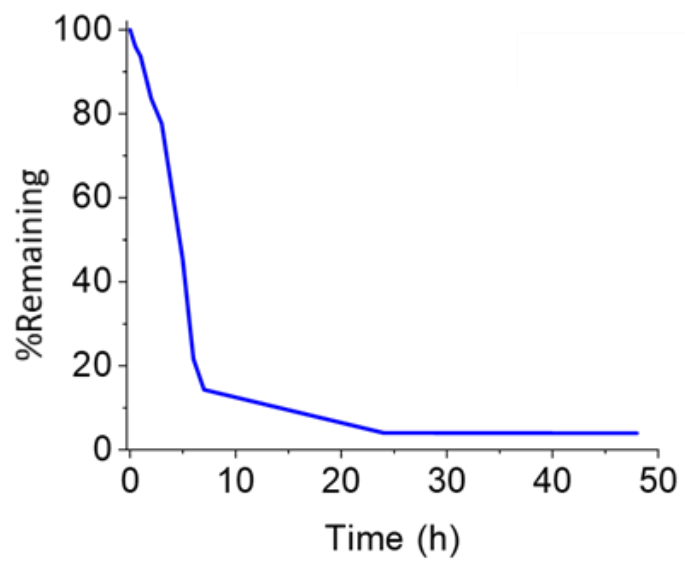
**Figure S27.** FTIR analysis of (A) TPAL, (B) 1,3-diaminopentane, (C) PI-NH<sub>2</sub> and (D) PI-NH<sub>2</sub> after depolymerization with HCl in water. Aldehyde peak : 1687-1698 cm<sup>-1</sup>. Imine peak : 1640 cm<sup>-1</sup>. Amine peak : 1605 cm<sup>-1</sup>. <sup>1</sup>H NMR of (E) PI-NH<sub>2</sub> before irradiation with 10%mass of PAG iodonium, (F) PI-NH<sub>2</sub> with 10%mass of PAG after 10 min irradiation and 10 min of agitation, (G) PI-NH<sub>2</sub> with 10%mass of PAG after 10 min irradiation and 1h of agitation, (H) PI-NH<sub>2</sub> after addition of HCl in water and extraction with DCM and (I) PI-NH<sub>2</sub> with 10%mass of PAG in complete anhydrous environment after 10 min irradiation and 24h of agitation.



**Figure S28.** TGA under air (red) and under N<sub>2</sub> (blue) of PI-NH<sub>2</sub>.



**Figure S29.** Structure of bis(4-methylphenyl)iodonium hexafluorophosphate.



**Figure S30.** Gravimetric analysis of the polyimine.

**Table S15.** Resistance of the film of MWCNTs after dispersion with PI-OH and without polymer. Several films in the same condition were done and several measurements on the same film but in different localisation in the film were done to evaluate the reproducibility of the depolymerization and evaporation of the polymer.

Sample	Condition	R ( $\Omega$ .sq)	Average R ( $\Omega$ .sq)	Standard deviation
Film 1, measure 1	<sup>a</sup> RT	8021	232775	205666
Film 1, measure 2		9980		
Film 1, measure 3		476930		
Film 2, measure 1		316351		
Film 2, measure 2		440520		
Film 2, measure 3		512575		
Film 3, measure 1		128119		
Film 3, measure 2		149384		
Film 3, measure 3		53091		
Film 4, measure 1	<sup>b</sup> PAG	3934	2871	1232
Film 4, measure 2		2863		
Film 4, measure 3		2880		
Film 5, measure 1		2079		
Film 5, measure 2		2975		
Film 5, measure 3		5393		
Film 6, measure 1		2794		
Film 6, measure 2		1350		
Film 6, measure 3		1569		
Film 7, measure 1	<sup>c</sup> HCl	481	386	49
Film 7 measure 2		336		
Film 7, measure 3		396		



Film 8, measure 1		333		
Film 8, measure 2		401		
Film 8, measure 3		402		
Film 9, measure 1		324		
Film 9, measure 2		403		
Film 9, measure 3		403		
Film 10, measure 1	<sup>d</sup> MWCNTs	381	293	68
Film 10 measure 2		381		
Film 10, measure 3		376		
Film 10, measure 1		236		
Film 10, measure 2		213		
Film 10, measure 3		299		
Film 10, measure 1		249		
Film 10, measure 2		249		
Film 10, measure 3		195		
Film 11, measure 1		263		
Film 11, measure 2		340		
Film 11, measure 3		340		

<sup>a</sup>RT : Film of MWCNTs dispersed with PI-OH, dropped cast, and evaporate at room temperature.

<sup>b</sup>PAG : Film of MWCNTs dispersed with PI-OH with 0.1%<sub>mass</sub> of iodonium, dropped cast, irradiate 10 min at 254 nm and evaporate at room temperature.

<sup>c</sup>HCl : Film of MWCNTs dispersed with PI-OH, dropped cast, evaporate at room temperature, and dipped in a 0.06 M HCl solution.

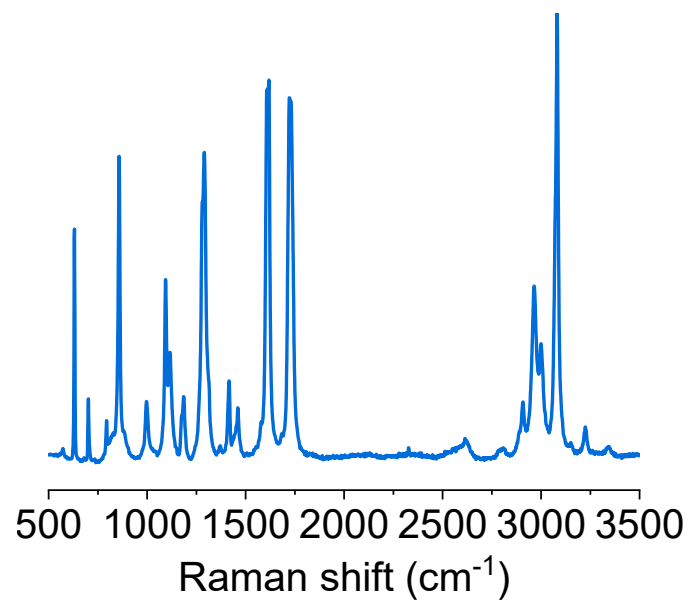
<sup>d</sup>MWCNTs : Film of MWCNTs dispersed without PI-OH, dropped cast, and evaporate at room temperature.

**Table S16.** Resistance of the film of MWCNTs after dispersion with PI-OH and without polymer and with or without laser-induced writing. Several films in the same condition were done and several measurements on the same film but in different localisation in the film were done to evaluate the reproducibility of the depolymerization and evaporation of the polymer.

Sample	Condition	R ( $\Omega$ .sq)	Average R ( $\Omega$ .sq)	Standard deviation
Film 1, measure 1	<sup>a</sup> Before laser	77832	49755	27499
Film 1, measure 2		57495		
Film 1, measure 3		57477		
Film 2, measure 1		105617		
Film 2, measure 2		31059		
Film 2, measure 3		31035		
Film 3, measure 1		34287		
Film 3, measure 2		26517		
Film 3, measure 3		26478		
Film 4, measure 1	<sup>b</sup> After laser	438	405	62
Film 4, measure 2		438		
Film 4, measure 3		438		
Film 5, measure 1		454		
Film 5, measure 2		453		
Film 5, measure 3		453		
Film 6, measure 1		324		
Film 6, measure 2		323		
Film 6, measure 3		323		

<sup>a</sup>Before laser : Film of MWCNTs dispersed with PI-OH, dropped cast on PET film, and evaporate at room temperature.

<sup>b</sup>After laser: Film of MWCNTs dispersed with PI-OH, dropped cast on PET film, drying at room temperature, then the CO<sub>2</sub> laser was used, and the film was soak in THF and water.



**Figure S31.** Raman spectroscopy of PET.

**Table S17.** DLS and UV-Vis measurement for the Ag NPs

<b>Quantity of polymer used during synthesis</b>	<b>DLS</b>		<b>UV-Vis</b>	
	<b>Size (nm)</b>	<b>PDI</b>	<b>Absorbance intensity</b>	<b>Maximum wavelength (nm)</b>
0 eq.	5230	1.0	-	-
0.5 eq.	980	0.75	0.01	400
1 eq.	770	0.46	0.01	400
2 eq.	600	0.37	0.02	415
20 eq.	340	0.40	0.10	435
50 eq.	50	0.28	0.46	435

**Table S18.** Resistance of the Ag NPs (50 nm) film. Several films in the same condition were done and several measurements on the same film but in different localisation in the film were done to evaluate the reproducibility of the depolymerization and evaporation of the polymer.

Sample	Condition	R ( $\Omega$ .sq)	Average R ( $\Omega$ .sq)	Standard deviation
Film 1, measure 1	aRT	88501	84417	25295
Film 1, measure 2		136011		
Film 1, measure 3		111538		
Film 2, measure 1		51651		
Film 2, measure 2		70139		
Film 2, measure 3		78280		
Film 3, measure 1		78489		
Film 3, measure 2		78643		
Film 3, measure 3		66501		
Film 4, measure 1	b50 °C	3.62	7.16	3.84
Film 4, measure 2		3.61		
Film 5, measure 1		6.97		
Film 5, measure 2		6.94		
Film 5, measure 3		6.93		
Film 6, measure 1		5.78		
Film 6, measure 2		7.61		
Film 6, measure 3		15.86		
Film 7, measure 1	c100 °C	1.91	3.35	1.70
Film 7, measure 2		2.00		
Film 7, measure 3		2.02		
Film 8, measure 1		4.03		
Film 8, measure 2		2.73		
Film 8, measure 3		2.45		
Film 9, measure 1		5.32		

Film 9, measure 2		6.34		
Film 10, measure 1	°150 °C	0.57	0.53	0.15
Film 10, measure 2		0.57		
Film 10, measure 3		0.56		
Film 11, measure 1		0.68		
Film 11, measure 2		0.68		
Film 11, measure 3		0.68		
Film 12, measure 1		0.47		
Film 12, measure 2		0.28		
Film 12, measure 3		0.31		
Film 13, measure 1		°200 °C		
Film 13, measure 2	0.32			
Film 13, measure 3	0.32			
Film 14, measure 1	0.20			
Film 14, measure 2	0.32			
Film 14, measure 3	0.35			
Film 15, measure 1	°PAG	33765	21646	8114
Film 15, measure 2		33769		
Film 15, measure 3		22425		
Film 16, measure 1		13863		
Film 16, measure 2		12404		
Film 16, measure 3		12413		
Film 17, measure 1		22611		
Film 17, measure 2		21800		
Film 17, measure 3		21764		
Film 18, measure 1	°PAG + 80 °C	0.30	0.28	0.028
Film 18, measure 2		0.30		
Film 18, measure 3		0.30		

Film 19, measure 1		0.29		
Film 19, measure 2		0.29		
Film 19, measure 3		0.29		
Film 20, measure 1		0.26		
Film 20, measure 2		0.26		
Film 20, measure 3		0.23		

<sup>a</sup>RT : 50 nm Ag NPs dispersed 5 min in a DMF (10mL), dropped cast, and evaporate at room temperature.

<sup>b</sup>50°C : 50 nm Ag NPs dispersed 5 min in a DMF (10mL), dropped cast, and evaporate at 50 °C.

<sup>c</sup>100°C : 50 nm Ag NPs dispersed 5 min in a DMF (10mL), dropped cast, and evaporate at 100 °C.

<sup>e</sup>150°C : 50 nm Ag NPs dispersed 5 min in a DMF (10mL), dropped cast, and evaporate at 150 °C.

<sup>d</sup>200°C : 50 nm Ag NPs dispersed 5 min in a DMF (10mL), dropped cast, and evaporate at 200 °C.

<sup>f</sup>PAG : 50 nm Ag NPs with 0.1%<sub>mass</sub> of iodonium dispersed 5 min in a DMF (10 mL), dropped cast, and evaporate at room temperature in dark then irradiate 10 min at 254 nm.

<sup>g</sup>PAG + 80 °C : 50 nm Ag NPs with 0.1%<sub>mass</sub> of iodonium dispersed 5 min sonicator in a DMF (10mL), dropped cast, and evaporate at room temperature in dark then irradiate 10 min at 254 nm at 80 °C.