

## DESCRIPTION D'UN PROJET DE THÈSE FINANCÉ - ÉCOLE DOCTORALE « Matière, Molécules, Matériaux & Géosciences »

### 🚩 INFORMATIONS GÉNÉRALES

<b>Titre de la thèse :</b> Auto-assemblage de copolymères amphiphiles à blocs bottlebrush pour le développement de lubrifiants aqueux
<b>Champ disciplinaire 1 :</b> Polymères <b>Champ disciplinaire 2 :</b> Matériaux
<b>Trois mots-clés :</b> auto-assemblages, synthèses macromoléculaires, émulsions
<b>Unité d'accueil (préciser si temps partagé entre plusieurs sites) :</b> Institut des Molécules et Matériaux du Mans (IMMM, UMR 6283)
<b>Nom, prénom du directeur de thèse (HDR indispensable) :</b> Benyahia, Lazhar <b>Adresse mail :</b> <a href="mailto:lazhar.benyahia@univ-lemans.fr">lazhar.benyahia@univ-lemans.fr</a>
<b>Nom, prénom du co-encadrant de thèse 1:</b> Deniau, Elise <b>Adresse mail :</b> <a href="mailto:elise.deniau@univ-lemans.fr">elise.deniau@univ-lemans.fr</a>
<b>Contact(s) (adresse postale) :</b> Elise Deniau & Lazhar Benyahia, IMMM, Le Mans Université - Avenue Olivier Messiaen - 72085 Le Mans Cedex 09

## DESCRIPTION SCIENTIFIQUE DU PROJET DE THÈSE

### Description du sujet : contexte, objectifs, méthodologie (1 page maximum)

Les lubrifiants sont largement employés dans les secteurs industriels et automobiles afin de prolonger la durée de vie des équipements mécaniques tout en réduisant la consommation d'énergie, grâce à la minimisation du frottement et de l'usure des pièces mobiles.<sup>1-3</sup> En règle générale, ces lubrifiants se composent d'huiles de base auxquelles sont ajoutés des additifs. La plupart des huiles de base proviennent des réserves de pétrole brut, mais en raison de la raréfaction des ressources pétrolières, il existe une demande pressante d'alternatives prometteuses plus « vertes ». Les lubrifiants aqueux constituent une solution potentielle du fait des avantages inhérents aux lubrifiants à base d'eau, tels que l'inflammabilité, l'effet de refroidissement prononcé, la biocompatibilité et le coût réduit.<sup>4-7</sup> Dans ce contexte les solutions à base de glycérol sont largement utilisées pour leur faible coût, néanmoins elles présentent des inconvénients tels qu'un faible pouvoir lubrifiant et une faible viscosité limitant ainsi leurs applications.<sup>8</sup> Afin d'optimiser les propriétés, les lubrifiants aqueux à base de polymères ont été largement utilisés. Notamment, les matériaux lubrifiants sensibles à des stimuli extérieurs se révèlent prometteurs, car des facteurs clés tels que l'hydrophilie, l'hydrophobie, l'adhésion interfaciale et l'assemblage interfacial, qui influent sur la friction interfaciale, peuvent être contrôlés sous l'influence de stimuli extérieurs tels que la température, le pH, le champ magnétique ou électrique ou encore la lumière.<sup>9</sup>

Dans ce domaine, les brosses de polymères affichent un comportement de surface et d'interface unique, se révélant efficaces dans la construction de lubrifiants intelligents. D'une part, lorsqu'ils entrent en contact, les polymères hydratés génèrent une forte répulsion de la pression osmotique, résistant ainsi efficacement à la contrainte appliquée et évitant un enchevêtrement supplémentaire entre les brosses polymères. D'autre part, la couche d'hydratation présente une bonne fluidité, réduisant efficacement la résistance au cisaillement interfacial.<sup>10-13</sup> Par ailleurs, si on utilise des brosses polymères stimuli-sensibles, la formation/destruction de la couche hydratée peut être modulée par des stimuli externes, offrant ainsi la possibilité de réguler la lubrification. Dans le cadre de ce projet de thèse, nous proposons d'utiliser des copolymères amphiphiles pH-sensibles à blocs bottlebrush afin de préparer des lubrifiants aqueux dont les propriétés tribologiques peuvent être ajustées par des variations de pH. Pour ce faire, nous utiliserons des copolymères amphiphiles à blocs présentant une architecture bottlebrush (structure de type « goupillon ») dont les propriétés d'auto-assemblages peuvent être contrôlées par variations de pH. La synthèse de copolymères diblocs amphiphiles bottlebrush a déjà été développée au sein de l'équipe<sup>14</sup> et les propriétés d'auto-assemblage caractérisées par diffusion du rayonnement et microscopie, montrant non seulement que ces copolymères présentent une transition agrégat/unimères induite par des variations de pH en solution aqueuse mais également que les agrégats formés présentent une morphologie différente, i.e. sphérique ou cylindrique, selon la structure chimique du copolymère étudié. Ainsi le but de ce travail de thèse sera de **i) synthétiser une série de copolymères amphiphiles diblocs**, mais également triblocs, contenant un bloc brosse, afin **ii) d'étudier l'influence de l'auto-assemblage** induit par des variations de pH **sur les propriétés tribologiques** des solutions aqueuses. Cette étude sera réalisée d'abord dans l'eau pure et pourra être transposée à des mélanges polypropylène glycol/eau.

Les architectures bottlebrush seront obtenues en utilisant successivement la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (Nitroxide Mediated Polymerization, NMP), pour synthétiser un squelette de PtBA-*b*-(PtBA-*co*-BiBEA) (tBA : acrylate de *tert*-butyle et BiBEA : acrylate de 2-(2-bromoisobutyryloxy)éthyle) précurseur de brosses P(tBA-*co*-nBA) (nBA : acrylate de *n*-butyle) amorcées par les unités bromées BiBEA en utilisant la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP). Les copolymères amphiphiles à blocs bottlebrush finaux seront obtenus par acidolyse sélective des unités tBA en AA (acide acrylique) sensibles à des variations de pH.

Par ailleurs, les émulsions eau-dans-eau, ont récemment montré d'excellentes performances de lubrification dans le domaine de la lubrification des articulations.<sup>15</sup> Ainsi un troisième objectif sera **iii) d'étudier des émulsions eau-dans-eau** stabilisées par les copolymères à blocs amphiphiles bottlebrush en tant que nouvelles solutions aqueuses lubrifiantes.

<sup>1</sup> Erdemir A et al. Nature 2016;536:67. <sup>2</sup> Ji HR et al. Ind Eng Chem Res 2017;56:7858–64. <sup>3</sup> Wang Y et al. J Manuf Process 2017;26:94–104. <sup>4</sup> Mannekote JK et al. Renew Sustain Energy Rev 2017. <sup>5</sup> Talib N et al. J Clean Prod 2017;147:360–78. <sup>6</sup> Tortora AM et al. Wear 2017;386–387:173–8. <sup>7</sup> Gelinski S et al. J Clean Prod 2016;112:3589–96. <sup>8</sup> U. Raviv et al Nature 2003;425:163–165. <sup>9</sup> Y. Wu et al. Adv. Mater. Interfaces 2015, <https://doi.org/10.1002/admi.201400392>. <sup>10</sup> U. Raviv et al. Nature 2001;413:51–54. <sup>11</sup> Zhang CL et al. Appl Surf Sci 2012;259:824–30. <sup>12</sup> M. Chen et al. Science 2009;323:1698. <sup>13</sup> M. Chene et al. Eur. Polym. J. 2011;47: 511–523. <sup>14</sup> Rosselgong et al. *Soumis 2023* <sup>15</sup> Wang Y et al. CCS Chem. 2022, 4, 2102–2114

**Compétences scientifiques et techniques requises pour le candidat :**

Le ou la candidat.e doit être titulaire d'un diplôme de Master en Chimie. Une expérience en chimie et/ou physico-chimie des polymères est souhaitée. Des connaissances en techniques de diffusion du rayonnement et rhéologie sont un plus.

**ENCADREMENT DE LA THÈSE<sup>1</sup>**

<b>Nom de l'unité d'accueil :</b> Institut des Molécules et Matériaux du Mans	<b>Nom de l'équipe d'accueil :</b> Polymères, Colloïdes et Interfaces
<b>Nom du directeur de l'unité :</b> Philippe Daniel	<b>Nom du responsable de l'équipe :</b> Christophe Chassenieux
<b>Coordonnées du directeur de l'unité :</b> Philippe.daniel@univ-lemans.fr	<b>Coordonnées du responsable de l'équipe :</b> Christophe.chassenieux@univ-lemans.fr
<b>Directeur de thèse</b> <b>Nom, prénom :</b> Benyahia, Lazhar <b>Fonction :</b> Professeur <b>Date d'obtention de l'HDR :</b> 2005 <b>Employeur :</b> Le Mans Université <b>Taux d'encadrement doctoral dans le présent sujet :</b> 50% <b>Taux d'encadrement doctoral en cours (directions et co-directions) :</b> 100% <b>Nombre de directions/co-directions de thèse en cours :</b> 2	

<sup>1</sup> Dans l'ED 3MG, si 1 scientifique dans la direction de la thèse = 100% d'encadrement doctoral ; si 2/3 personnes impliquées dans l'encadrement de la thèse, un taux de 40% minimum est exigé pour l'HDR directeur et 30% pour les autres encadrants.

**Co-encadrant de thèse 1**

**Nom, prénom :** Deniau Elise

**Fonction :** Maître de conférences

**Titulaire de l'HDR :** oui    non    **Si oui, date d'obtention de l'HDR :**

**Employeur :** Le mans Université

**École doctorale de rattachement :** ED3MG

**Taux d'encadrement doctoral dans le présent projet :** 50%

**Taux d'encadrement doctoral en cours (directions/co-directions/co-encadrements):** 0

**Nombre de directions/co-directions/co-encadrements de thèse en cours :** 0

 **FINANCEMENT DE LA THÈSE**

<b>Origine(s) du financement de la thèse : Contrat doctoral d'établissement</b>
<b>Montant brut mensuel : 2100 euros</b>
<b>État du financement de la thèse : en cours</b>
<b>Date du début/durée du financement de la thèse : 01/10/2024</b>