



PhD Candidate:

Sandric AFONSO

PhD Supervisor:

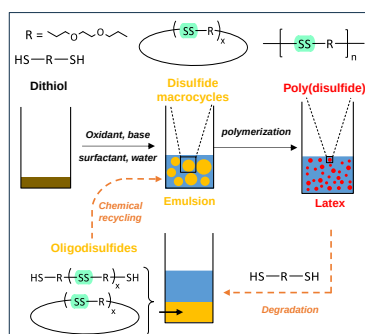
Abraham CHEMTOB



Research topic:

Degradable, Repolymerizable Polydisulfide Latex via Emulsion Ring-Opening Polymerization of Cyclodisulfides

Project description:



There is a growing consensus that polymers should be produced and disposed along a *sustainability continuum* ranging from easily made monomers, through energy-efficient and environmentally benign polymerization, to degradation or recycling. Ring-opening polymerization (ROP) of cyclic monomers is today at the forefront of efforts to design degradable or depolymerizable polymers. However, ROP's sustainability is affected firstly, by the cost and synthetic accessibility of cyclic monomers, and secondly, by the need for reactions in well-purified organic solvents. To ensure a sustainability continuum, ROP should thus be performed from more easily accessible monomers and in milder reaction conditions. This PhD describes an anionic emulsion ROP process for the synthesis of

degradable and recyclable polydisulfide latexes (**Scheme 1**). The process occurs in water, at a moderate temperature (40°C) and in less than 1 h. Mechanistically, a library of oligomeric cyclodisulfides is first obtained from oxidation of readily available dithiols. The mixture of homologous cyclic oligomers generated in situ subsequently undergoes ROP. Remarkably, the polydisulfide latex can be degraded into linear and cyclic oligomers upon addition of thiol by thiol-disulfide exchange reactions. The liquid fragments were recovered, re-emulsified, and repolymerized in water upon adding a new quantity of oxidant. For the first time, this demonstrates the potential of chemical recyclability for an emulsion polymer.

Description de projet :

Il existe un consensus de plus en plus large selon lequel la production et l'élimination des polymères doit s'inscrire dans un *continuum de durabilité* allant de monomères faciles à synthétiser, en passant par une polymérisation économe en énergie et respectueuse de l'environnement, jusqu'à la dégradation ou le recyclage. La polymérisation par ouverture de cycle (ROP) de monomères cycliques est aujourd'hui à l'avant-garde des efforts visant à concevoir des polymères dégradables ou dépolymérisables. Malgré cet avantage, la ROP reste affectée par le coût et l'accessibilité synthétique des monomères cycliques, et d'autre part, par la nécessité de réaliser les réactions dans des solvants organiques hautement purifiés. Afin de garantir un continuum de durabilité, la ROP devrait donc être réalisée à partir de monomères plus facilement accessibles et dans des conditions de réaction plus douces. Cette thèse décrit un procédé de ROP anionique par émulsion pour la synthèse de particules de polydisulfure dégradables et recyclables. Le processus se déroule dans l'eau, à une température modérée (40 °C), et en moins d'une heure. Sur le plan mécanistique, on obtient d'abord une bibliothèque d'oligomères cyclodisulfures résultant de l'oxydation de dithiols, un précurseur facilement disponible. Le mélange d'oligomères cycliques généré in situ subit ensuite une réaction de ROP. Les latex de polydisulfure peuvent être dégradés en oligomères linéaires et cycliques par l'ajout d'un thiol, via des réactions d'échange thiol-disulfure. Les fragments liquides ont été récupérés, réémulsifiés, puis repolymérisés dans l'eau après ajout d'une nouvelle quantité d'oxydant, démontrant pour la première fois le potentiel de recyclabilité chimique d'une émulsion polymère.