



HAL
open science

Synthèse de polymères en étoile par amorçage pluricarbanionique

Arnaud Lebreton

► **To cite this version:**

Arnaud Lebreton. Synthèse de polymères en étoile par amorçage pluricarbanionique. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT: . tel-00009394

HAL Id: tel-00009394

<https://theses.hal.science/tel-00009394>

Submitted on 6 Jun 2005

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 2595

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par ARNAUD LEBRETON

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE DES POLYMERES

**SYNTHESE DE POLYMERES EN ETOILE PAR AMORCAGE
PLURICARBANIONIQUE**

Soutenue le : 28 Novembre 2002

Après avis de :

Mme Teyssié Dominique
Mr Du Prez Filip

Professeur – Université de Cergy-Pontoise
Professeur – Université de Gent

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mr Verlhac Jean-Baptiste
Mme Teyssié Dominique
Mr Du Prez Filip
Mr Gnanou Yves
Mme Sabaut-héroguez Valérie

Professeur-Université de Bordeaux 1
Professeur – Université de Cergy-Pontoise
Professeur – Université de Gent
Directeur de recherche – CNRS- Bordeaux
Chargé de Recherche- CNRS- Bordeaux

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

N° d'ordre : 2595

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

par ARNAUD LEBRETON

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : CHIMIE DES POLYMERES

**SYNTHÈSE DE POLYMERES EN ÉTOILE PAR AMORÇAGE
PLURICARBANIONIQUE**

Soutenue le : 28 Novembre 2002

Après avis de :

Mme Teyssié Dominique
Mr Du Prez Filip

Professeur – Université de Cergy-Pontoise
Professeur – Université de Gent

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

Mr Verlhac Jean-Baptiste
Mme Teyssié Dominique
Mr Du Prez Filip
Mr Gnanou Yves
Mme Sabaut-héroguez Valérie

Professeur-Université de Bordeaux 1
Professeur – Université de Cergy-Pontoise
Professeur – Université de Gent
Directeur de recherche – CNRS- Bordeaux
Chargé de Recherche- CNRS- Bordeaux

Président
Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur

*A mes parents et tous mes proches
A Séverine, ma princesse*

Remerciements

Ce mémoire est le fruit de trois ans de travaux qui se sont déroulés au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (L.C.P.O).

Je tiens à remercier son directeur, Monsieur Gnanou Yves qui a été l'initiateur de ce projet ou plutôt « l'amorceur » et qui m'a aussi bien prodigué des conseils scientifiques avisés sur ce sujet que corrigé mon français oral.

Je remercie Madame Teyssié Dominique, professeur de l'université de Cergy-Pontoise, et Monsieur Du Prez Filip, professeur de l'université de Gent, de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Mes remerciements vont également à Monsieur Verlhac Jean-Baptiste, professeur de l'université de Bordeaux I qui a eu l'amabilité de participer à ce jury et de juger ce travail.

Je tiens à remercier chaleureusement Valérie qui m'a encadré durant ces trois années. J'ai l'impression que cette petite phrase n'exprime que de manière infime tout ce que je voudrais lui dire ou plutôt lui écrire. D'un point de vue professionnel, j'ai particulièrement apprécié son savoir scientifique, ses diverses compétences, ses idées, sa rigueur et l'aide qu'elle m'a apporté pour la rédaction de ce manuscrit malgré des circonstances qui n'étaient pas des plus faciles. D'un point de vue personnel, quelques amis du laboratoire, pour me titiller, me disaient que j'avais une seconde mère ce qui était la réalité. Il n'y a rien de péjoratif puisque, comme une bonne mère, elle a su me disputer, me remuer, m'encourager, me féliciter et me protéger aux bons moments.

Je tiens également remercier Sébastien et tous les membres du laboratoire de l'Amour (Abraham(merci pour ton soutien), (la jolie et gentille) Sandra, Damien (futur grand Jedi), Matthieu, Bruno) qui ont fait en sorte que ces trois années se passent dans la joie et la bonne humeur.

Je remercie également tous ceux que j'ai côtoyés pendant ma thèse au L.C.P.O.. Je débiterai par les chefs (Monsieur Deffieux avec qui j'ai eu l'occasion de discuter science de temps en temps, Monsieur Cramail (belle prestation en Crête), Monsieur Soum, Monsieur Fontanille (son accueil dans sa superbe maison)). Viennent ensuite les permanents Sophie,

Mimi (désolé pour les micro-seringues que j'ai cassées), Daniel (Vive les grecques !!), Sébastien (ne change pas ton style au foot), Stéphane, Eric (merci pour ta technique de purification !!!) et enfin Michel Schappacher. Cet admirateur de Brassens m'a montré ma inoubliable première manipulation sous vide (facile non !!!) et m'a fait partagé une partie de son savoir scientifique et j'en suis ravi. Quant à Nicole, Nadine et Corinne, je tiens à les remercier de leur gentillesse à mon égard et de leurs sourires matinaux. Par ailleurs, je souhaite, par avance, une bonne retraite bien méritée à Nadine. Je voudrai également remercier Manu, l'homme aux multiples talents pour s'être occupé du football et pour sa disponibilité pour l'utilisation des appareils utiles à la caractérisation. J'espère que Mathilde aura tout de même un meilleur crochet que celui de son père.

Je remercie également tous les post-docs, les stagiaires et les doctorants avec qui j'ai passé de très agréables moments : Les discussions avec Vincent, la recette des galettes saucisses par Damien, mon voyage en Crête avec Pierre, le petit côté chat noir de Frédéric, «que des malheurs» avec Delphine, Julien celui qui m'a fait découvrir Championship Manager, les rires partagés avec l'équipe cata (Cédric et Thomas), Cyrille et Claire, les super soirées et week-end avec Jano, Maud, Sophie, Alex, Estelle, Myriam et Céline sans oublier le meilleur organisateur de tous (François), Stephane mon petit canard, Zizou le Zidane des polymères, Jean-Marc le boursicotteur, Isa la fan du Réal, Sylvain le gobeur de Flamby, Jérôme le roi des ragots, Virginie, Caroline, Pierre le rugbyman, Sir Raju, Bindu 2, Johnson, Jennifer, Patrick, Xavier et tous les autres (ce mot est très utile parce qu'il permet de n'oublier personne).

SOMMAIRE

<i>INTRODUCTION GENERALE</i>	11
------------------------------------	----

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION	14
PREMIERE PARTIE : SYNTHÈSE DES POLYMERES EN ETOILE	16
I/ LA METHODE CONVERGENTE	16
A/ POLYMERISATION ANIONIQUE.....	17
1/ <i>Utilisation d'agents multifonctionnels</i>	18
a/ Les composés chlorosilane	18
b/ Les composés halométhylbenzène.....	21
c/ Composés à base de chlorure de phosphonitrile	23
d/ Utilisation d'agent de désactivation possédant des insaturations vinyliques	23
d-1/ Composés à base de fonctions allyloxy	23
d-2/ Utilisation du C₆₀	23
d-3/ 1,3,5-tris(1-phényléthényl)benzène	24
e/ Conclusions sur l'utilisation de ces agents	25
2/ <i>Copolymérisation avec des monomères difonctionnels</i>	25
a/ Le divinylbenzène.....	25
b/ Le diméthacrylate d'éthylène glycol	26
B/ POLYMERISATION CATIONIQUE	27
1/ <i>Utilisation d'agents désactivants</i>	27
2/ <i>Copolymérisation avec un monomère difonctionnel</i>	28
C/ POLYMERISATION RADICALAIRE	29
D/ POLYMERISATION METALLA-ALKYLIDENIQUE (ROMP).....	31
II/ LA METHODE DIVERGENTE	31
A/ POLYMERISATION CATIONIQUE	32
1/ <i>Les monomères diéniques et vinyliques</i>	32
2/ <i>Monomères cycliques : oxazolines</i>	34
B/ POLYMERISATION RADICALAIRE	36
C/ POLYMERISATION METALLA-ALKYLEDINIQUE (ROMP).....	37
D/ POLYMERISATION ANIONIQUE.....	39
1/ <i>Polymérisation par transfert de groupe (GTP)</i>	39
2/ <i>Amorceurs Oxanioniques</i>	40
3/ <i>Amorceurs Carbanioniques</i>	41
III/ METHODE « IN-OUT »	45
DEUXIEME PARTIE : QUELQUES PROPRIETES DES POLYMERES EN ETOILE	48
I/ COMPORTEMENT EN MILIEU DILUE	48
A/ INFLUENCE DES RAMIFICATIONS SUR LA TEMPERATURE Θ	48
B/ INFLUENCE DU NOMBRE DE BRANCHES SUR LA VISCOSITE INTRINSEQUE, LE RAYON DE GIRATION (RG) ET A_2	48
II/ VISCOSITE EN MASSE OU EN MILIEU CONCENTRE.....	50
III/ TRANSITION VITREUSE	52
TROISIEME PARTIE : SYNTHÈSE ET MORPHOLOGIE DES ETOILES A COPOLYMERES A BLOCS	54
I/ SYNTHÈSE	54
II/ MORPHOLOGIE DES ETOILES A BRANCHES DIBLOCS	55
CONCLUSIONS	57

CHAPITRE II : CHOIX DU SYSTEME D'AMORCAGE

INTRODUCTION	60
PREMIERE PARTIE : ETUDE DE LA REACTION D'ECHANGE HALOGENE-LITHIUM	62
I/ SYNTHÈSE DE L'AMORCEUR DILITHIÉ	62
A/ PRINCIPE	62
B/ RECHERCHE DES CONDITIONS EXPERIMENTALES OPTIMALES	62
C/ CARACTERISATION DE LA REACTION	64
D/ RESULTATS ET DISCUSSIONS	65
II/ ESSAIS DE SOLUBILISATION DES ESPECES BIPHENYLDILITHIUM	66
A/ LA TECHNIQUE DITE D' « ENSEMENCEMENT ».....	66
B/ AJOUT D'ADDITIFS	66
III/ETUDE DES REACTIONS SECONDAIRES	68
A/ ETUDE DE LA REACTION DU BIPHENYLDILITHIUM AVEC LE 2-BROMOBUTANE EN PRESENCE DE TETRAMETHYLENEDIAMINE	68
B/ REACTION DE METALLATION DU BENZENE	69
IV/CONCLUSIONS	70
DEUXIEME PARTIE : UTILISATION DE L'AMORCEUR DIFONCTIONNEL POUR LA SYNTHÈSE DE TRIBLOCS POLY(BUTADIENE -B-STYRENE-B-BUTADIENE)	72
I/ ETUDE DE LA REACTION DES ESPECES POLYSTYRYLITHIUM AVEC LE 2-BROMOBUTANE EN PRESENCE DE TETRAMETHYLENEDIAMINE	72
A/ PRINCIPE	72
B/ RESULTATS ET DISCUSSION	73
C/ REACTION D'ELIMINATION DU COMPOSE BROME.....	74
D/ CONCLUSIONS ET STRATEGIES ENVISAGEABLES	75
II/ POLYMERISATION DU STYRENE	77
A/ RAPPELS SUR LA POLYMERISATION ANIONIQUE DU STYRENE EN PRESENCE DE TETRAMETHYLENEDIAMINE	77
B/ STRATEGIE 1 : NEUTRALISATION DU MILIEU	78
C/ STRATEGIE 2 : FILTRATION DU MILIEU	81
III/ MISE EN EVIDENCE DU CARACTERE DIFONCTIONNEL	83
VI/ ESSAIS DE POLYMERISATION DU BUTADIENE.	84
A/ INTRODUCTION	84
B/ ESSAIS DE POLYMERISATION	86
IV/ SYNTHÈSE DE TRIBLOCS POLY(BUTADIENE-B-STYRENE-B-BUTADIENE)	89
A/ OBJECTIFS	89
B/ PRINCIPE	89
C/ RESULTATS ET DISCUSSION	90
D/ DISCUSSION SUR LA STRUCTURE	92
E/ ETUDE DES TRANSITIONS VITREUSES	93
CONCLUSIONS DU CHAPITRE II	96

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE POLYMERES EN ETOILE

INTRODUCTION ET OBJECTIFS	98
I / SYNTHÈSE DES AMORCEURS TRI- ET TETRAFONCTIONNEL	99

A/ SYNTHESE DU 1,2,3-P-(TRIBROMOPHENYL)BENZENE	99
B/ SYNTHESE DES MOLECULES TETRABROME	100
II/ ETUDE DE LA REACTION D'ECHANGE DANS LE BENZENE.....	101
III/ ETUDE DE LA SOLUBILITE DES ESPECES PLURILITHIEES.....	103
IV/ SYNTHESE DE POLYMERES EN ETOILE	104
A/ AMORÇAGE PAR LES ESPECES TETRALITHIEES 3'	104
1/ Principe.....	104
2/ Neutralisation du milieu.....	106
3/ Filtration du milieu	107
4/ Purification par précipitation sélective.....	109
5/ Résultats et conclusions.....	110
6/ Etude viscosimétrique.....	112
6-a/ Généralités.....	112
6-b/ le modèle « Random Walk » (RW) ou de la marche aléatoire	112
6-c/ Résultats et discussions	113
B/ AMORÇAGE PAR LES ESPECES TETRALITHIEES 4'	114
C/ CONCLUSIONS	117
V/ SYNTHESE DE POLYMERES EN ETOILE DE TYPE (AB)N.....	118
A/ PRINCIPE	118
B/ RESULTATS ET DISCUSSIONS	119
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES.....	124
<i>CONCLUSION GENERALE</i>	<i>125</i>

CHAPITRE IV : PARTIE EXPERIMENTALE

I / SYNTHESE ET CARACTERISATION DES AMORCEURS TETRAFONCTIONNELS.....	128
A/ PREMIERE ETAPE : SYNTHESE DU 1,3-BIS(P-BROMOPHENYL)-2-PROPANONE.....	128
B/ DEUXIEME ETAPE : 2,3,4,5-TETRAKIS(P-BROMOPHENYL)-CYCLOPENTADIENONE	128
C/ TROISIEME ETAPE : SYNTHESE DU (1,2,3,4-TETRA(P-BROMOPHENYL)-5-PHENYL)BENZENE (3) ET DU (1,2,3,4-TETRA(P-BROMOPHENYL)-5,6-DIPHENYL)BENZENE (4).....	129
II/ PURIFICATIONS DES REACTIFS.....	130
III/ DOSAGE DU SEC-BUTYLLITHIUM	131
IV/ REACTION D'ECHANGE BROME-LITHIUM.....	131
V/ TEST DE SOLUBILISATION DES DIFFERENTS ADDITIFS.....	132
VI/ REACTION ENTRE LES ESPECES BIPHENYLDILITHIUM ET LE 2-BROMOBUTANE EN PRESENCE DE TMEDA.....	132
VII/ REACTION DE METALLATION	132
VIII/ REACTION DES POLYSTYRYLLITHIUM AVEC LE 2-BROMOBUTANE EN PRESENCE DE TMEDA.....	133
IX/ REACTION DU SEC-BUTYLLITHIUM AVEC LE 2-BROMOBUTANE SANS ET EN PRESENCE DE TMEDA	133
X/ SYNTHESE DES POLYSTYRENES DIFONCTIONNEL ET EN ETOILE.....	133
A/ PROCEDURE DE POLYMERISATION PAR NEUTRALISATION	134
B/ PROCEDURE DE POLYMERISATION PAR FILTRATION	134
XI/ SYNTHESE A PARTIR DE L'AMORCEUR 4'	135
XII/SYNTHESE DU DIBLOC POLY(STYRENE-B-BUTADIENE).....	135

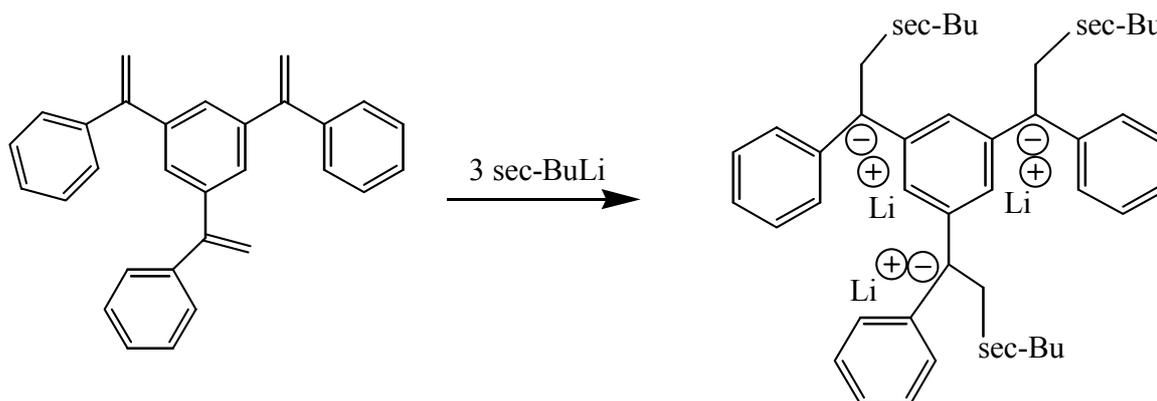
XIII/ PURIFICATION DES ECHANTILLONS DE POLYMERES EN ETOILE	136
XIV/ TECHNIQUES D'ANALYSE ET DE CARACTERISATION	136
A/ ANALYSES ELEMENTAIRES	136
B/ CHROMATOGRAPHIE EN PHASE GAZEUSE	136
C/ CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE	138
D/ DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE	138
E/ SPECTROSCOPIE PAR RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE	138
F/ VISCOSIMÉTRIE.....	139
G/ ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE (AED) ET ANALYSE MECANIQUE DYNAMIQUE (AMD).....	140
H/ SPECTOSCOPIE UV-VISIBLE	140

INTRODUCTION GENERALE

Les premiers polymères en étoile de structure contrôlée ont été obtenus, il y a plus de 35 ans, par désactivation de chaînes anioniques vivantes sur un agent électrophile porteur de quatre fonctions chlorosilane⁽¹⁾. Bien adaptée à la désactivation de carbanions de type polystyryl et polydiényl, cette technique de synthèse de polymères à structure étoilée a permis de concevoir des échantillons de fonctionnalité élevée et néanmoins précise, égale à celle de l'agent de désactivation. Récemment des étoiles à 128 branches ont pu être préparées par désactivation d'un excès de chaînes «vivantes» linéaires sur des fonctions chlorosilane d'un dendrimère⁽²⁾.

Pour séduisante qu'elle soit, cette technique de synthèse de polymères en étoile comporte des limites et présente des désavantages. D'une part, elle ne s'applique qu'au polystyrène et qu'aux polydiènes, pour des raisons qui tiennent à la réactivité des fonctions chlorosilane ; on ne peut donc pas associer au sein d'architectures en étoile des blocs autres que ceux issus du polystyrène ou des polydiènes par cette technique. Elle implique d'autre part, l'utilisation d'un excès de chaînes linéaires « vivantes » à désactiver et requiert donc une étape de fractionnement.

Toutes ces raisons ont poussé les chercheurs à rechercher d'autres voies de synthèse pour surmonter les limitations propres aux méthodes dites « convergentes ». C'est ainsi que la technique dite « divergente » qui consiste à générer les branches de l'étoile à partir d'amorceur plurifonctionnel a eu la faveur des chercheurs et connaît désormais un vif succès. A côté de la variété d'amorceurs plurifonctionnels qui ont été développés pour une utilisation en polymérisation cationique et surtout en radicalaire contrôlée, force est de constater que cette voie de synthèse n'a pas connu le même succès en polymérisation anionique. En effet, la difficulté majeure a été de synthétiser des amorceurs pluricarbanioniques solubles de fonctionnalité précise et capables d'amorcer la polymérisation anionique de monomères vinyliques tel le styrène. Ce n'est que très récemment que Quirk et al.⁽³⁾ ont décrit le premier exemple de polymères à trois branches issus d'un amorceur tricarbanionique (schéma 1).



1,3,5-Tris(1-phényléthénylbenzène)

Schéma 1 : Synthèse d'un amorceur tricarbanionique

Le Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques a fait de la synthèse d'architectures polymères contrôlées et, notamment de l'élaboration de polymères en étoile synthétisés par la méthode « divergente », l'une de ses thématiques privilégiées. Si les tentatives de synthèse d'amorceurs plurifonctionnels destinés à la polymérisation cationique et radicalaire contrôlée se sont révélées être des succès⁽⁴⁻⁶⁾, aucun amorceur pluricarbanionique n'a été développé au laboratoire jusqu'à maintenant.

L'objectif de cette thèse est la synthèse de polymères en étoile issus d'une nouvelle famille d'amorceurs pluricarbanioniques dont la chimie est basée non pas sur l'addition de composé alkyllithium sur une insaturation mais sur la génération d'espèces lithiées par la réaction d'échange Halogène-Métal.

Ce manuscrit comporte trois chapitres. Le premier décrit les différentes voies de synthèse des polymères en étoile et l'intérêt de telles structures. Il montre en quoi l'utilisation de la méthode « divergente » dans le cadre de la polymérisation anionique est aujourd'hui encore un défi scientifique à relever. Le second chapitre est consacré au choix du système d'amorçage. La synthèse d'un amorceur difonctionnel et son utilisation en polymérisation anionique y sont détaillées. Enfin dans un troisième chapitre, l'élaboration des amorceurs tri- et tétrabromés est décrite et nos tentatives de synthèse des polymères en étoile à 3 et 4 branches y sont exposées.

CHAPITRE 1 :
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

En utilisant la polymérisation en étape, Flory et coll.⁽⁷⁾ ont réussi en 1948 à synthétiser par réaction de l' ϵ -caprolactame sur un acide carboxylique tétra- ou octabasique les premiers polymères en étoile de formule générale $\{-CO[-NH(CH_2)_5-CO]_y-OH\}_b$ ($b=4, 8$).

Cette méthode de polymérisation est aujourd'hui supplantée par les techniques de polymérisations dites en chaînes. En effet, ces dernières permettent d'exercer un meilleur contrôle sur la structure, d'obtenir un nombre plus élevé de branches et d'accéder à différentes familles de polymères en étoile.

Les architectures étoilées représentent les formes les plus élémentaires des polymères ramifiés ; les étoiles ne comportant en effet, qu'un seul point de ramification par macromolécule à l'inverse des copolymères greffés, des dendrimères et des polymères hyperramifiés. Au sein de ces structures étoilées, on dénombre trois familles distinctes, définies selon la nature et la longueur de leurs branches :

-Les étoiles dites « asymétriques »^(8,9) dont les branches sont de même nature (i.e., même polymère) mais de longueur différente,

-les étoiles « miktoarm »⁽⁸⁾ qui sont constituées de branches de polymère de nature différente reliées à un même cœur,

-les étoiles de type A_n (homopolymère) ou $(AB)_n$ (branches diblocs) qui regroupent les polymères en étoile dont les branches sont de même nature et de même longueur^(9,10) (schéma 2).



Schéma 2 : Représentation d'une étoile de type A_n

Trois grandes voies sont utilisées pour leur synthèse : la méthode « convergente », la méthode « divergente » et la méthode « in-out ». Ces différentes techniques, illustrées par les principales applications qui en ont été faites, seront présentées dans la première partie de ce travail. Ce développement ne traitera que des étoiles de type A_n et $(AB)_n$ et démontrera que la polymérisation anionique est le processus de polymérisation le plus adaptée à la synthèse

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

de polymères en étoile parfaitement bien définis. Nous développerons, dans une seconde partie, quelques-unes des propriétés intéressantes observées pour ces structures. Enfin, nous terminerons en abordant, la synthèse des étoiles à copolymère à blocs et les morphologies particulières qu'elles engendrent.

Nous tenons à signaler que ces différentes parties développées ne sont en rien exhaustives mais donnent néanmoins une vue générale de l'état de l'art dans ce domaine de la chimie macromoléculaire.

PREMIERE PARTIE : SYNTHESE DES POLYMERES EN ETOILE

I/ La méthode convergente

Deux stratégies distinctes sont utilisées. La première consiste à faire réagir des chaînes polymères avec un agent de couplage de fonctionnalité bien définie (schéma 3).

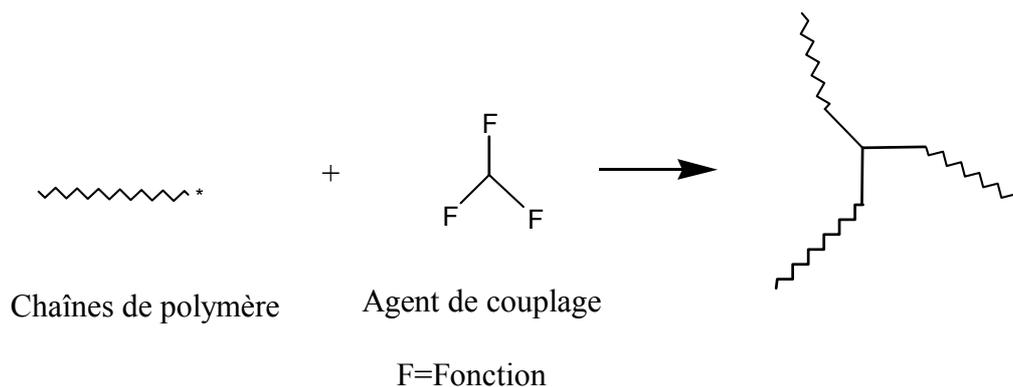


Schéma 3 : Méthode convergente

Dans un tel cas de figure, les chaînes polymères possèdent à leurs extrémités soit des centres actifs (*) soit des fonctions susceptibles de réagir avec les fonctions antagonistes de l'agent de couplage (F). Les conditions requises à l'obtention d'un objet étoilé bien définie (i.e. un indice de polymolécularité faible) sont d'une part, que l'agent de couplage ait un nombre précis de fonctions réactives F et d'autre part, la sélectivité de la réaction entre centres actifs et ces mêmes fonctions.

Dans certains cas, il a fallu pallier le manque d'agents de désactivation de fonctionnalité élevée par la copolymérisation de ces mêmes centres actifs avec des monomères tétravalents (divinylque, diépoxyde, etc...). Cette seconde stratégie a aussi été élaborée pour pouvoir accéder à des étoiles possédant un nombre plus élevé de branches. Son principe est identique quels que soient la nature des centres actifs considérés. La copolymérisation de chaînes « actives » avec un comonomère difonctionnel se déroule selon le schéma 4.

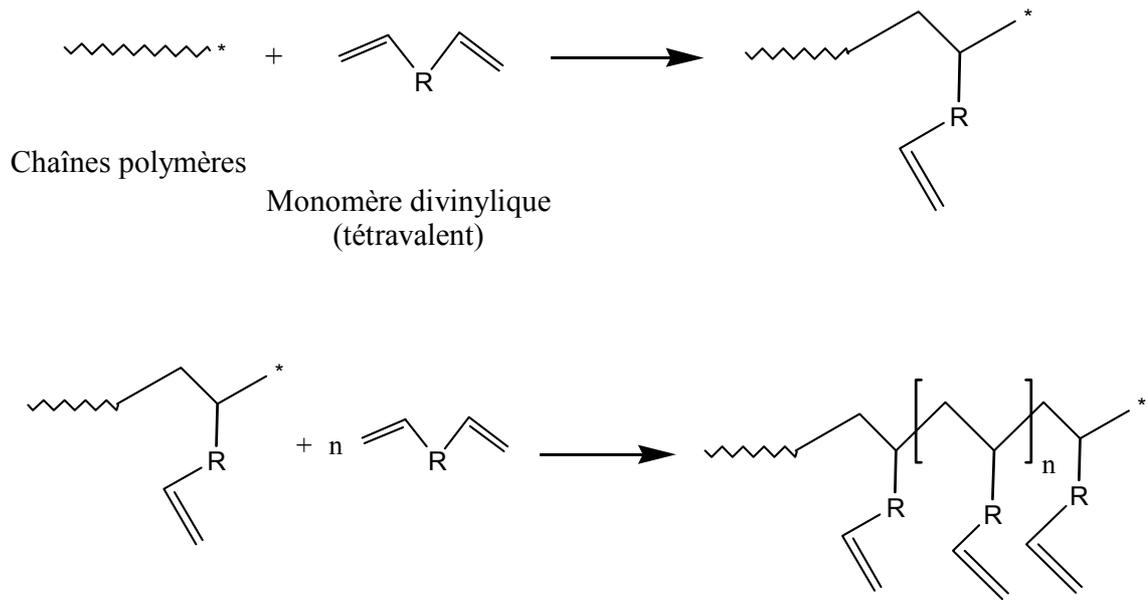


Schéma 4 : Utilisation d'un monomère difonctionnel

Les réactions de greffage sur les groupements pendants vinyliques, -qui peuvent être en compétition avec une cyclisation intramoléculaire- provoquent la formation d'un noyau réticulé possédant un certain nombre de branches et conduisant de ce fait à une structure étoile.

Il est difficile d'éviter la présence résiduelle de chaînes linéaires en raison de la plus faible réactivité des sites (doubles liaisons) pendants vis-à-vis des centres actifs.

Les polymères en étoile sont synthétisés tant par des processus anionique, cationique, métalla-alkylidénique que par voie radicalaire. Chacune de ces techniques de polymérisation présentent des avantages et des inconvénients que nous allons discuter dans la suite de ce chapitre. Nous débutons par la polymérisation anionique qui est non seulement à l'origine d'un grand nombre de publications, mais qui a également été une véritable source d'inspiration pour les chercheurs intéressés par l'utilisation d'autres processus de polymérisation.

A/ Polymérisation anionique

En utilisant des conditions de grande pureté, Szwarc^(11,12) découvre, en 1956, que certaines chaînes de polymère ω -carbanioniques peuvent être considérées comme « vivantes » en l'absence de réactions de transfert et de terminaison. Dans de telles conditions, le degré de polymérisation est donné par le rapport de la concentration en monomère sur la concentration en amorceur et les échantillons, obtenus en fin de polymérisation, possèdent également un indice de polymolécularité faible ($I_p \leq 1,1$). Les travaux de Szwarc sont ainsi à la base de l'essor qu'a connu ensuite l'ingénierie macromoléculaire. L'utilisation d'agents de désactivation de telles chaînes « vivantes » ω -carbanioniques de fonctionnalité supérieure à deux, apparaît dès lors comme la voie la plus simple d'élaboration de polymères en étoile. Cependant, les différents agents utilisés n'ont pas toujours donné les résultats souhaités. Dans la suite de cette étude, nous présentons comment les différentes équipes ont tenté de contourner les difficultés rencontrées.

1/ Utilisation d'agents multifonctionnels

a/ Les composés chlorosilane

L'utilisation du tétrachlorosilane comme agent de couplage pour la synthèse d'étoiles de polystyrène à quatre branches a été décrite pour la première fois en 1962 par Morton et al.⁽¹⁾. Issues d'un amorçage par le n-butyllithium, les chaînes isomoléculaires de polystyryllithium sont ajoutées sur cet agent tétrafonctionnel dans un solvant hydrocarboné. Cette réaction n'est pas totale et cela même en présence d'un grand excès de chaînes actives. Cette voie de synthèse a donc nécessité le recours à une technique de fractionnement afin de séparer les étoiles à 4 branches de celles à trois branches.

En 1965, Zelinski et al.⁽¹³⁾ ont aussi fait appel aux dérivés tri- et au tétrachlorosilane pour synthétiser des étoiles de polybutadiène par désactivation des polymères ω -carbanioniques correspondants. Contrairement aux résultats obtenus dans le cas des polystyryllithium, la réaction est quantitative et a conduit à la formation d'étoiles bien définies. La mesure des masses molaires, la bonne corrélation entre la viscosité intrinsèque et les masses molaires ainsi que les données de fractionnement ont permis de conclure que la réaction de couplage stœchiométrique entre des chaînes de polybutadiényllithium et cette famille de composés chlorosilylés est totale.

Fetters et al.⁽¹⁴⁾ ont quant à eux montré que la réaction stœchiométrique des chaînes de polyisoprényllithium avec l'agent tétrachlorosilane donne en majorité des étoiles à trois branches.

De ces différents travaux, il apparaît que l'efficacité de la réaction de greffage varie dans le sens :



L'ordre étant inverse de celui observé en terme de réactivité intrinsèque, il a été conclu que seul l'encombrement stérique généré au fur et à mesure que la réaction de greffage se déroule conditionne son efficacité. Afin de remédier à ce problème et donc augmenter le rendement des réactions de greffage dans le cas des chaînes ω -carbanioniques de polystyrène et de polyisoprène, quelques unités de butadiène (environ cinq) ont été ajoutées avant la réaction avec l'agent chlorosilane. De cette façon, Fetters et al.⁽¹⁴⁾ ont pu obtenir de manière quantitative des étoiles de polyisoprène à quatre branches en utilisant le tétrachlorosilane comme agent désactivant.

Une autre solution consiste à utiliser des composés dont les groupements halogénures de silyle sont séparés par une chaîne alkyle. Le 1,2-bis(dichlorométhylsilyl)- et le 1,2-bis(trichlorosilyl)éthane ont permis à Roovers et al.^(15,16) de synthétiser et d'étudier une série d'étoiles de polystyrène à 4 et 6 branches. L'addition de quelques unités d'isoprène aux chaînes de polystyryllithium a permis de diminuer considérablement le temps nécessaire à l'obtention quantitative d'étoiles à 4 branches et est indispensable pour la synthèse de celles à 6 branches. Hadjichristidis et al.⁽¹⁷⁾ ont utilisé ces mêmes agents pour la synthèse d'étoiles de polyisoprène à quatre et six branches.

La synthèse d'agents de désactivation de fonctionnalité égale à 8, 12 et 18 fut réalisée par Hadjichristidis et al.^(18,19) en adaptant la synthèse (schéma 5) pour obtenir la fonctionnalité désirée.

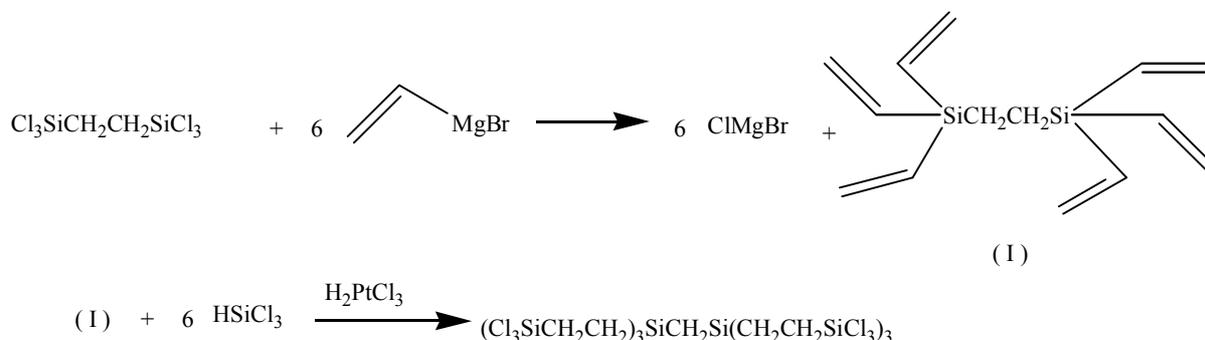


Schéma 5 : Synthèse de l'agent possédant 18 fonctions chlorosilane

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

L'efficacité des réactions de couplage entre ces agents polychlorosilanes et les chaînes polydiényllithium a permis d'obtenir des étoiles de distributions étroites de 8-, 12- et 18 branches de polyisoprène. Il est à noter que ces auteurs ont également préconisé l'addition de quelques unités de butadiène afin d'augmenter l'efficacité de la réaction de désactivation. En recourant à cette famille d'agents de désactivation, Toporowski et al.⁽²⁰⁾ ont synthétisé des étoiles de polybutadiène à 18 branches et Roovers et al.⁽²¹⁾ ont obtenu des étoiles de polystyrène à 12 et 18 branches. Dans ce dernier cas, de la triéthylamine a été ajoutée afin de diminuer les temps de réaction de couplage ; cet additif permet en effet d'augmenter la réactivité des espèces carbanioniques dans les solvants hydrocarbonés.

Ces résultats ont confirmé que la réaction des dérivés chlorosilane avec des chaînes possédant une extrémité butadiényllithium permet d'accéder à des structures bien définies et cela même lorsque la fonctionnalité de l'agent de couplage augmente.

Afin d'élaborer des étoiles de fonctionnalité beaucoup plus élevée, Roovers et al.⁽²⁾ eurent l'idée d'utiliser comme agent de couplage des dendrimères de troisième et quatrième génération (schéma 6) possédant à leur périphérie des fonctions chlorosilane de réactivité identique^(22,23).

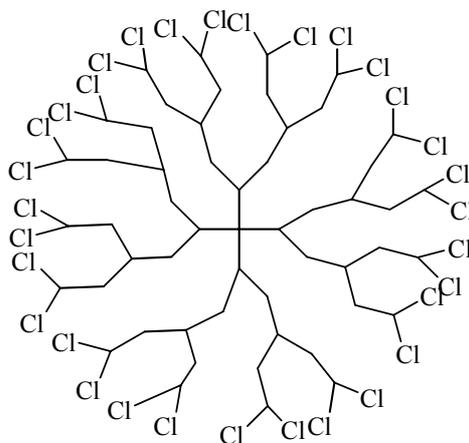


Schéma 6 : Dendrimère de quatrième génération

Des étoiles de polybutadiène à 32, 64 et 128 branches ont ainsi pu être synthétisées. Cependant, on doit noter que la réaction de couplage est très longue (huit semaines) pour les étoiles à 64 et 128 branches. Ces travaux ont ainsi contribué à générer les « meilleurs » résultats obtenus dans le domaine de la synthèse de polymères en étoile du fait du nombre élevé de branches et de la bonne définition structurale des objets.

L'utilisation des agents triméthyl- et tétrachlorosilane a également été étendue à d'autres monomères. Ressia et al.⁽²⁴⁾ ont ainsi montré qu'il était possible d'obtenir des étoiles

de polydiméthylsiloxane à trois et quatre branches par l'intermédiaire de ces agents. Dans ce cas, un fractionnement est nécessaire afin de séparer les étoiles à 4 branches de celles à trois branches dont la formation ne peut être évitée. Il est à noter que pour obtenir des chaînes précurseurs possédant un faible indice de polymolécularité, le taux de conversion en monomère doit être limité à 50 %. Pour des taux supérieurs, un élargissement de la distribution des masses molaires, dû à l'existence de réactions de redistribution, est observé.

Mays et coll.⁽²⁵⁾ ont préparé des étoiles de poly(cyclohexadiène) par désactivation des chaînes vivantes de ce monomère sur le méthyltrichlorosilane. L'utilisation du 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane s'est avérée essentielle pour le contrôle de la polymérisation comme pour l'obtention d'étoiles de fonctionnalité égale à 3.

En 1989, une méthode originale capable de générer plusieurs centaines de branches de polybutadiène a été décrite par Roovers et al.⁽²⁶⁾. La synthèse se déroule en deux étapes. Dans un premier temps, les enchaînements de type 1,2 d'étoiles de polybutadiène à 18 branches d'un polymère en étoile ont été hydrosilylés et modifiés en fonctions chlorosilane. Dans un second temps, des chaînes polybutadiényllithium ont été désactivées sur ces fonctions. Par cette méthode, des étoiles de polybutadiène contenant en moyenne 270 branches ont été synthétisées. La réaction de greffage est très longue et cela même en présence d'additif comme la triéthylamine. Il est également impossible de contrôler précisément le nombre exact de branches obtenues qui est fonction du rendement de chacune des deux étapes.

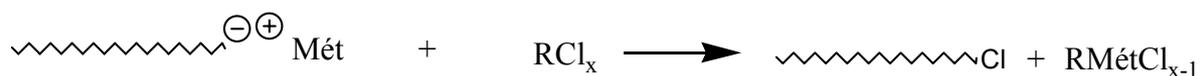
b/ Les composés halométhylbenzène

Une autre catégorie d'agents polyhalogénés, les halogénures de benzyle, a été utilisée dans le dessein de synthétiser des polymères en étoile.

Yen et coll.^(27,28) ont montré que le couplage entre le 1,2,4-trichlorométhylbenzène et des espèces polystyryllithium conduit à un mélange de plusieurs populations dont l'une possède une fonctionnalité supérieure à trois. La même procédure a également été employée par Allen et coll.^(29,30) pour la synthèse de polymères en étoile possédant quatre branches. Pour ce faire, ils ont réalisé la réaction dans un mélange THF/benzène (50/50) à haute température et utilisé le 1,2,4,5-tétrachlorométhylbenzène. Une nouvelle fois, un mélange de

polymère de fonctionnalité variant entre 2 et 4 et même plus a été obtenu ; le pourcentage des espèces de fonctionnalité supérieure à celle visée peut aller jusqu'à 40 % dans certains cas.

De toutes ces études, il est ressorti qu'il existait une réaction secondaire responsable du faible rendement de la réaction de couplage et de la formation de polymère de fonctionnalité supérieure à la valeur théorique. Celle-ci est la réaction d'échange halogène-lithium décrite par le schéma ci-dessous :



Cette réaction parasite va générer dans le milieu réactionnel d'une part des chaînes de polystyrène fonctionnalisées par des atomes de chlore et d'autre part une seconde espèce carbanionique (RMétCl_{x-1}). Cette dernière peut attaquer une fonction halogène de l'agent de couplage (RCl_x) et conduire ainsi à un agent de fonctionnalité plus élevée ; des chaînes polystyryllithium pouvant de nouveau réagir avec ce dernier.

Altares et al.⁽³⁰⁾ ont montré que pour minimiser cette réaction d'échange l'agent de couplage doit être introduit dans le milieu réactionnel contenant les chaînes polystyryllithium et non l'inverse. En procédant de cette façon, seulement 7 % du produit final représente des étoiles de fonctionnalité supérieure à celle attendue.

En opérant dans le THF pur, Bryce et al.⁽³¹⁾ ont désactivé des chaînes de polystyryllithium par le 1,3,5-trichlorométhylbenzène. Meunier et al.⁽³²⁾ ont également utilisé ces mêmes conditions dans le cas du 1,2,4,5-tétrachlorométhylbenzène et de l'hexakis[p-(chlorométhyl)phényl]benzène. Les échantillons ne présentent dans ces deux derniers cas aucune population de fonctionnalité supérieure à celle visée. L'utilisation du THF a permis d'éliminer cette réaction d'échange. Cette même observation a été faite par Yen⁽²⁸⁾ qui a lui utilisé le potassium comme contre-ion.

Comme le décrivent Bryce et al.⁽³¹⁾, l'utilisation du 1,3,5-tribromométhylbenzène ne permet pas de préparer des étoiles à base de polystyrène. Ces derniers ont montré qu'ils n'obtenaient que du polymère difonctionnel. Cependant, les composés de type bromure de benzyle plurifonctionnels se sont avérés plus efficaces pour d'autres monomères. En effet, récemment, Pitsikalis et al.⁽³³⁾ ont utilisé le tétrabromométhylbenzène pour obtenir des étoiles de poly(2-vinylpyridine) et de poly(méthacrylate de méthyle). La réaction de désactivation des chaînes actives correspondantes, dans le THF, à basse température, conduit à la formation d'étoiles à 4 branches. D'autres étoiles de poly(méthacrylate de méthyle) à 4 et 6 branches ont été réalisées par Lazzari et al.⁽³⁴⁾ qui ont recours au 1,2,4,5-tétrakis(bromométhylbenzène) et l'hexakis(bromométhyl)benzène comme agents de couplage.

c/ Composés à base de chlorure de phosphonitrile

Certaines équipes se sont tournées vers l'utilisation d'autres composés plurifonctionnels. Gervasi et al.⁽³⁵⁾ ont, par exemple, comparé l'efficacité des réactions de couplage entre des chaînes de polystyryllithium et le trimère cyclique du chlorure de phosphonitrile, dans le premier cas et le bis(trichlorosilyl)éthane dans le second. Leur étude a montré que seul le premier composé permet d'obtenir des étoiles à six branches. Le second ne génère que des étoiles à quatre branches au maximum. Ce résultat peut surprendre si on le compare à ceux de Roovers et al.⁽²¹⁾. Néanmoins, les conditions opératoires étaient différentes puisque Gervasi et al.⁽³⁵⁾ ne rajoutait aucun additif et utilisait un mélange de solvant polaire et apolaire modifiant la réactivité des espèces polystyryllithium.

d/ Utilisation d'agent de désactivation possédant des insaturations vinyliques

d-1/ Composés à base de fonctions allyloxy

Herz et al.⁽³⁶⁾ ont été les premiers à utiliser le tri-(allyloxy)-2,4,6-s-triazine (TT) comme agent de désactivation. Après avoir vérifié son efficacité sur un composé organométallique moléculaire, cette réaction a été reproduite sur des chaînes de polystyrylpotassium. Cette nouvelle méthode de préparation a permis la synthèse d'étoiles de polystyrène à trois branches de faible polymétrie. Cependant, la présence d'une faible quantité de chaînes de polystyrène linéaires désactivées par des impuretés n'a pu être complètement évitée.

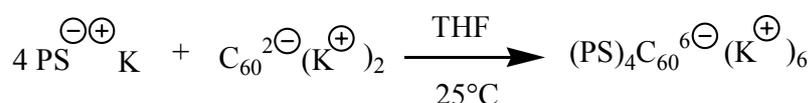
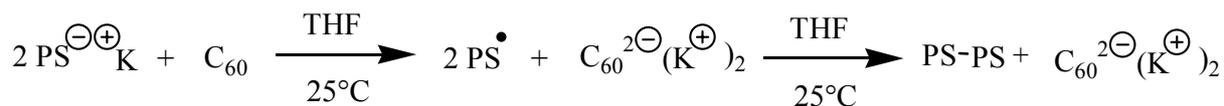
En faisant réagir le TT sur le tétraphényldiisobutane, ces mêmes auteurs⁽³⁷⁾ ont obtenu un agent de couplage tétrafonctionnel qui leur a permis de préparer des étoiles à quatre branches.

d-2/ Utilisation du C₆₀

Peu après la découverte des fullérènes, plusieurs tentatives d'utilisation du C₆₀ comme agent de couplage sont à mentionner en vue de la préparation de polymères en étoile. Samulski et al.⁽³⁸⁾ ont ainsi démontré qu'il était possible d'ancrer des chaînes de polystyryllithium sur le C₆₀. Plus tard, Ederlé et al.⁽³⁹⁾ ont approfondi ces travaux en étudiant

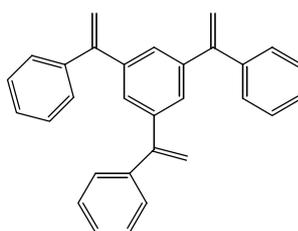
la réaction d'addition d'un grand nombre d'espèces carbanioniques sur le C₆₀ dans les solvants apolaires et polaires. Ils ont montré que dans le toluène, il est possible d'obtenir des étoiles à six branches aussi bien à partir de polystyllithium que de polyisoprényllithium. Dans ce dernier cas, un grand excès de chaînes actives par rapport au C₆₀ est nécessaire.

Dans les solvants polaires, comme le THF, la situation est différente. Un transfert de deux électrons du polystyrylpotassium vers le C₆₀ est d'abord observé, suivi par le greffage de quatre chaînes de polystyrylpotassium comme le montre le schéma ci-dessous :



Dans les deux types de solvant, la réduction du caractère nucléophile et/ou l'augmentation de l'encombrement stérique a permis d'obtenir des étoiles de fonctionnalité inférieure à celle obtenue dans le cas du polystyrène. Ainsi, dans le toluène, l'addition de diphényléthylène sur des chaînes de polystyryllithium a conduit à la formation d'étoiles contenant seulement trois branches.

d-3/ 1,3,5-tris(1-phényléthényl)benzène



Ce composé a été utilisé par Quirk et Tsai^(3,40) comme agent de désactivation pour la synthèse de polymères en étoile à trois branches de polystyrène. La réaction de chaînes de polystyryllithium avec le 1,3,5-tris(1-phényléthényl)benzène est stœchiométrique et totale. Néanmoins, l'étude n'a été menée que sur des branches de faibles masses molaires.

e/ Conclusions sur l'utilisation de ces agents

Pour tous les agents multifonctionnels qui se sont révélés efficaces, les étoiles possèdent un indice de polymolécularité inférieur ou égal à 1,1 ce qui atteste de leur bonne définition. En pratique, un excès de chaînes est utilisé afin d'obtenir des temps de réactions raisonnables. Une étape supplémentaire de purification⁽¹⁷⁾ est dès lors nécessaire, ce qui constitue un inconvénient intrinsèque à cette méthode.

2/ Copolymérisation avec des monomères difonctionnels

a/ Le divinylbenzène

La copolymérisation entre un monomère difonctionnel et des chaînes actives anioniques sont aussi une méthode de choix pour obtenir des étoiles présentant un nombre élevé de branches.

Bien qu'envisagée par Milkovich⁽⁴¹⁾, ce sont Rempp et coll.⁽⁴²⁾ qui ont les premiers décrits la synthèse d'étoiles par polymérisation séquencée anionique du styrène avec le divinylbenzène (DVB). Les polymères ainsi obtenus sont constitués d'un cœur de polydivinylbenzène réticulé lié à plusieurs chaînes de polystyrène qui lui assurent sa solubilité. Réalisée dans le THF, une telle synthèse produit des échantillons étoiles avec des distributions larges des masses molaires⁽⁴³⁾. Par ailleurs, une fraction non négligeable de polystyrène linéaire est présente dans les échantillons indiquant que la probabilité de rencontre et donc de réaction entre chaînes vivantes linéaires et doubles liaisons pendants décroît rapidement avec la croissance du cœur central de polyDVB. Ce procédé de synthèse, appliqué à la préparation de polymères en étoile à base de polyisoprène, a conduit aux mêmes résultats⁽⁴⁴⁾ : présence de chaînes linéaires et distribution large des masses molaires. En 1969, Worsfold et al.⁽⁴⁵⁾, en modifiant les conditions expérimentales – travail sous vide poussé, substitution du THF par le benzène et utilisation d'un composé pur de para- ou méta-DVB ont réussi à obtenir des étoiles de polystyrène d'homogénéité plus grande.

En tout état de cause, il est difficile de prévoir a priori le nombre exact de branches qui se fixent sur le cœur de polyDVB. Toutes les études réalisées montrent que ce dernier, déterminé a posteriori, varie en fonction d'un grand nombre de paramètres. Outre la proportion du rapport $R=[DVB]/[Chaînes \ll \text{vivantes} \gg]$, la taille des chaînes précurseurs, la

nature du solvant (THF ou benzène)⁽⁴⁵⁾, les conditions d'agitation⁽⁴⁶⁾, la pureté et la composition du DVB (par exemple, Eschwey et al.⁽⁴⁷⁾ ont trouvé que le DVB commercial était constitué de 33% DVB (11% de p-DVB, 22% de m-DVB) et 66% d'o-, m-, p-éthylvinylbenzene), la température⁽⁴⁸⁾ et le type de chaînes actives (styrène^(45,49,50), butadiène^(48,51) ou cyclohexadiène⁽⁵²⁾) peuvent influencer sur le cours de la réaction et donc la formation des étoiles.

En conclusion, le DVB est certainement utile pour la préparation de polymères en étoile de différentes natures. Les réactions de couplage sont efficaces pour des valeurs de rapport R supérieures à 4. Bien que cette méthode permette d'accéder à des étoiles dont le nombre de branches peut varier sur une large gamme, ce nombre augmentant avec le rapport R^(46,48,50,51,53-55), elle n'est pas synonyme de bonne définition des structures formées.

b/ Le diméthacrylate d'éthylène glycol

Le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDM) a également été utilisé comme comonomère pour servir de noyau plurifonctionnel réticulé, en particulier pour la synthèse d'étoiles de poly(méthacrylate de méthyle). En effet, dans le cas du PMMA, l'utilisation du DVB et des composés à base de fonctions chlorosilane n'est pas envisageable en raison de la faible réactivité des espèces PMMALi vis-à-vis de ces derniers. Le premier exemple d'utilisation de l'EGDM nous est donné par Zilliox et al.⁽⁴⁴⁾ qui ont obtenu des échantillons présentant un indice de polymolécularité élevé. Plus récemment, ce même monomère a permis à Efstratiadis et al.⁽⁵⁶⁾ d'élaborer des étoiles de PMMA à structure mieux définie dans la mesure où la masse molaire de chaque branche est supérieure ou égale à 40000 g.mol⁻¹. En deçà de cette valeur, des réactions de couplage entre étoiles en formation peuvent intervenir et conduire à des composés mal définis.

Les chercheurs de DuPont^(57,58) ont, quant à eux, préparé des étoiles de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) par polymérisation de transfert de groupe « GTP » à partir de chaînes « vivantes » de PMMA qu'ils ont copolymérisées avec du diméthacrylate d'éthylène glycol à des températures voisines de 85 °C.

Le même comonomère a permis à Müller et coll.⁽⁵⁹⁾ de synthétiser des étoiles de poly(t-butylacrylate).

Comme dans le cas du DVB, ces études^(44,56,58) aboutissent aux mêmes conclusions, à savoir que le nombre de branches au sein des étoiles dépend de :

- la longueur des chaînes « vivantes »,

- le rapport $[EGDM]_0/[Cha\^{\i}nes\ vivantes]_0$,
- le temps de réaction des chaînes vivantes avec le monomère difonctionnel.

Par ailleurs, la quantité de chaînes résiduelles décroît avec la longueur des chaînes précurseurs et augmente avec le temps de réaction et le rapport $[EGDM]_0/[Précurseurs]_0$.

La réaction de chaînes vivantes de PMMA isotactiques, issues de l'amorçage par du bromure de t-butylmagn sium en présence de 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7- ne, avec de l'EGDM a conduit à la formation d'étoiles comprenant un nombre de branches estimé entre 20 et 30⁽⁶⁰⁾. Dans le cas où les chaînes sont syndiotactiques, Hatada et al.⁽⁶⁰⁾ préconisent le remplacement de l'EGDM par le butane-1,4-diol pour faciliter la réaction de couplage (obtention d'étoiles de 50 à 120 branches).

B/ Polymérisation cationique

Afin d'obtenir des conditions dites « vivantes » pour cette technique de polymérisation, il a fallu contrer la très grande réactivité des espèces propageantes en combinant l'effet de plusieurs facteurs structuraux : nature du monomère, nature du solvant et rétrogradation de l'équilibre entre paires d'ions libres et ions libres. Une fois que le contrôle sur la structure a été exercé, les équipes de recherche ont dû se confronter au problème de trouver les agents désactivant et les comonomères les plus appropriés en fonction du couple centre actif/contre-ion utilisé.

1/ Utilisation d'agents désactivants

Du fait de leur structure, les chaînes vivantes de poly(isobutyl vinyl éther) (PIBVE) peuvent réagir aussi bien avec les sels de malonate⁽⁶¹⁾ qu'avec les composés à base de fonctions silyl énol éther⁽⁶¹⁻⁶⁶⁾. Néanmoins, les premiers se sont révélés être de moins bons agents de désactivation vis-à-vis de ces chaînes carbocationiques que les seconds. En effet, si les sels de malonate n'ont pas permis la synthèse d'étoiles au-delà d'une fonctionnalité de trois, les composés à base de fonctions silyl énol éther ont servi à générer des étoiles à 3 et 4 branches de PIBVE de petites tailles ($10 < DP < 15$) avec de bon rendement (>95%) et des distributions étroites des masses molaires ($I_p=1,1$). Une telle différence de réactivité a été expliquée par Higashimura et coll.⁽⁶¹⁾ en premier par le fait que les sels de malonate sont très peu solubles en milieu organique - contrairement aux composés à base de fonctions silyl énol

éther - et en second par l'augmentation de l'encombrement stérique autour des sites de couplage malonate du fait de leur structure.

Dans le cas des composés à base de fonctions silyl énoles, la réaction de couplage est rapide et quantitative dans la mesure où le substituant R en α du carbone porteur de la fonction est électro-donneur, les chaînes de PIBVE sont courtes et possèdent un contre-ion chlorure. Néanmoins, le problème de l'encombrement stérique demeure dès lors que le degré de polymérisation des chaînes augmente au delà de 15 puisque le rendement diminue à 85%.

La synthèse d'étoile de polyisobutylène (PIB) a nécessité l'utilisation d'une autre stratégie de synthèse ; les sels de malonate et les fonctions silyl énoles étant totalement inactifs vis-à-vis de ces espèces actives. Des chaînes de PIB dotées à l'une de leur extrémité d'une fonction allyle ont été greffées sur des composés cyclosiloxanes possédant 6 ou 8 groupements SiH en présence de H_2PtCl_6 comme catalyseur⁽⁶⁷⁾. Par cette voie, il a été possible d'obtenir des étoiles à six branches avec un bon rendement (80%), mais aucune étoile à 8 branches n'a pu être obtenue quelle que soit la masse molaire des chaînes précurseurs utilisées. Tout au plus des étoiles à cinq branches ont-elles pu être préparées. En espaçant les groupements SiH, Majoros et al.⁽⁶⁸⁾ n'ont pas amélioré ces résultats et il est vite apparu que cette méthode ne permettait pas d'obtenir un nombre élevé de branches de PIB. En effet, d'une part peu de composés à base de méthylcyclosiloxanes sont décrits dans la littérature et/ou disponibles et par ailleurs, la compression stérique empêche une hydrosilylation quantitative des groupements Si-H voisins.

Omura et al.⁽⁶⁷⁾ ont constaté que la présence d'eau dans le milieu favorise le couplage étoile-étoile et ont essayé de tirer avantage de cette réaction secondaire⁽⁶⁹⁾. Après réaction des chaînes PIB allyles avec un cœur méthylcyclosiloxane, l'addition d'eau a permis de « fusionner » certains de ces cœurs de méthylcyclosiloxanes dans des conditions d'hydrosilylation. Des étoiles de PIB pouvant posséder jusqu'à 28 branches ont pu être ainsi formées avec cependant des indices de polymolécularité assez élevés ($I_p=1,3$).

2/ Copolymérisation avec un monomère difonctionnel

Par cette technique, des étoiles de PIBVE^(70,71), de poly(p-méthoxystyrène)⁽⁷²⁾, de poly(ter-butoxystyrène)⁽⁷²⁾ et de polyisobutylène⁽⁷³⁻⁷⁵⁾ ont été obtenues. Les comonomères utilisés pour les trois premières sont des composés de type divinyléther (Schéma 7) et pour les dernières le divinylbenzène. Le nombre de branches ainsi que les masses molaires varient en fonction des mêmes paramètres que ceux évoqués précédemment et des chaînes linéaires dont

les proportions sont fonction de la structure et de la nature du comonomère employé sont toujours présentes. Afin que la réaction soit efficace, les comonomères divinylés doivent d'une part avoir une structure et une réactivité similaire à celles des bouts de chaînes utilisés et d'autre part les insaturations doivent être séparés par un groupement qui soit à la fois flexible et compact. En effet, en comparant divers comonomères, Higashimura et coll.⁽⁷⁰⁾ ont montré que le rendement en polymère en étoile était plus élevé avec les composés 3 et 4 qu'avec les réactifs 1 et 2 (schéma 7).

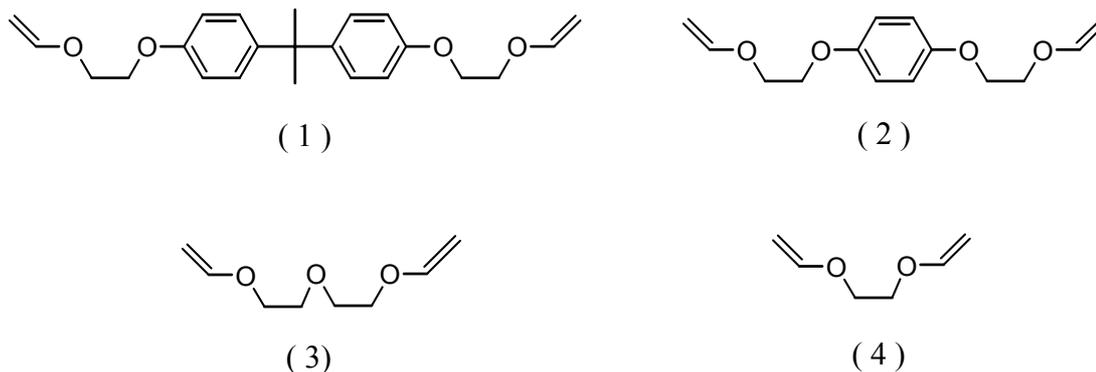


Schéma 7 : Monomères difonctionnels divinyléther

Dans le cas de l'isobutylène, des réactions secondaires comme le couplage étoile-étoile et la cyclisation intramoléculaire ont été décelées^(73,74) et cela essentiellement en fin de polymérisation ce qui s'est traduit par une augmentation de la masse molaire de l'étoile et un élargissement de la distribution des masses molaires. En modifiant l'amorceur de la polymérisation de l'isobutylène, Wang et al.⁽⁷⁵⁾ ont réussi à éviter ces réactions secondaires.

C/ Polymérisation radicalaire

La synthèse de polymère en étoile par polymérisation radicalaire suscite un vif intérêt pour deux raisons qui sont, d'une part son applicabilité à une grande variété de monomères, et d'autre part la facilité de sa mise en œuvre par rapport aux autres processus de polymérisation. Tout comme pour les polymérisations anionique et cationique, l'utilisation de composés divinylés a été envisagée comme un moyen de produire des polymères en étoile par voie radicalaire.

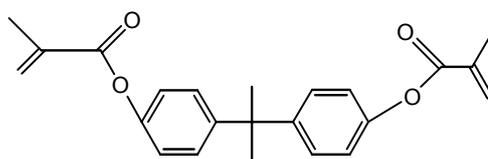
Les premières étoiles obtenues par processus radicalaire classique ont été synthétisées par copolymérisation en milieu organisé de macromonomères de polyisoprène (PI) avec le DVB^(76,77). Des échantillons de polyisoprène en étoile comportant jusqu'à 1560 branches ont

été ainsi préparés. Toutefois, la présence des réactions de transfert et de terminaison propres à la polymérisation radicalaire n'est pas favorable à la bonne définition structures résultantes : hétérogénéité dans la fonctionnalité.

L'émergence de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP), les dithioesters (RAFT) ou procédant par transfert d'atome (ATRP), a permis d'accéder à des étoiles bien définies par processus radicalaire.

Pasquale et al.⁽⁷⁸⁾ ont ainsi préparé par NMP des oligomères de polystyrène dotés d'une fonction alkoxyamine terminale issue du TEMPO. Ces précurseurs ont été copolymérisés avec du DVB conduisant à des étoiles de polystyrène. Cependant, l'indice de polymolécularité était élevé (3,03) et les chaînes de polystyrène linéaires n'ont pas toutes été incorporées. Ces résultats – en particulier l'indice de polymolécularité - ont été améliorés par Hadjichristidis et coll.⁽⁷⁹⁾ qui ont utilisé de plus faibles rapports R ($R=[DVB]/[PS]$).

Xia et al.⁽⁸⁰⁾ ont fait réagir un précurseur de polystyrène obtenu par ATRP avec divers monomères divinyls. Outre la valeur optimale du rapport R, d'autres paramètres expérimentaux tels le choix du solvant, l'addition de Cu^{II} ainsi que le temps de réaction se sont révélés cruciaux pour l'obtention d'étoiles bien définies. Cependant, quelles que soient les conditions choisies, les échantillons obtenus étaient contaminés par des chaînes linéaires résiduelles et caractérisées par une distribution large des masses molaires. Le même groupe a ensuite suivi la même procédure pour des étoiles de poly(t-butylacrylate)⁽⁸¹⁾. Plus récemment, Baek et al.⁽⁸²⁾ ont fait réagir divers monomères divinyls avec un précurseur poly(méthacrylate de méthyle) possédant des fonctions terminales brome, en présence de leur système catalytique basé sur le ruthénium. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec le comonomère ci-dessous :



Le principal avantage de ces synthèses est qu'elles permettent de préparer des étoiles de poly(méthacrylate de méthyle) de fortes masses molaires à l'aide d'une procédure « one-pot », par simple addition in situ d'un composé divinyls.

Une étude originale également fondée sur l'approche « convergente » a été décrite par Fraser et coll.⁽⁸³⁾. Ces auteurs ont synthétisé des chaînes de PS et de PMMA, par ATRP, portant des groupements 2,2'-dipyridyles qui ont pu être chélatés à un complexe hexadentate Fe(II) pour former le polymère en étoile contenant ainsi un cœur métallique.

En utilisant la RAFT et une molécule trithiocarbonate tétrafonctionnel, Moad et al.⁽⁸⁴⁾ ont obtenu des étoiles de PS relativement bien définies (indice de polymolécularité égal à 1,22) après une consommation de 96 % en monomère.

D/ Polymérisation Métalla-alkylidénique (ROMP)

En utilisant la ROMP, Bazan et Schrock⁽⁸⁵⁾ ont fait réagir des chaînes vivantes de polynorbornène avec l'exo-trans-exo-pentacyclo[8.2.1.1^{4,7}.0^{2,9}.0^{3,8}]tétradeca-5,11,diène (1) comme agent de couplage. Des étoiles ont été obtenues dès lors que trois ou quatre équivalents du composé 1 (schéma 8) ont été utilisés. Les chaînes de polynorbornène de degré de polymérisation proche de 100 ont conduit aux meilleurs résultats et les distributions des masses molaires sont assez étroites ($I_p=1.1$). Néanmoins, des chaînes linéaires de polynorbornène sont encore présentes en fin de réaction. L'utilisation d'un autre agent désactivant 2 (schéma 8), par ailleurs plus facile à synthétiser, a permis d'améliorer ces résultats⁽⁸⁶⁾.

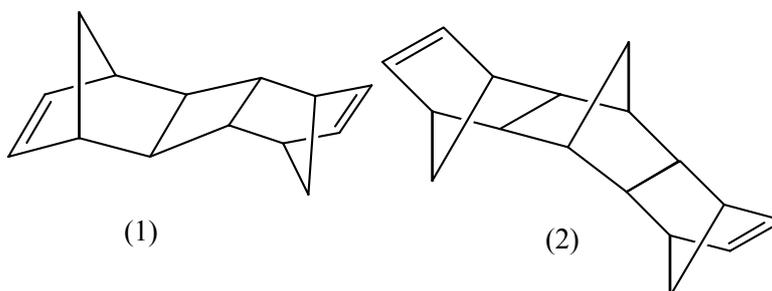


Schéma 8 : Agents désactivants utilisés par Bazan et Schrock

Ces mêmes auteurs ont tenté d'obtenir des étoiles en copolymérisant ces deux agents avec d'autres monomères de type norbornène mais substitué. La modification de l'espèce propageante a eu comme effet direct l'augmentation de chaînes linéaires dans le milieu.

II/ La méthode divergente

La deuxième grande voie de synthèse de polymères en étoile consiste à recourir à un amorceur plurifonctionnel à partir duquel s'effectue la croissance des branches (schéma 9).

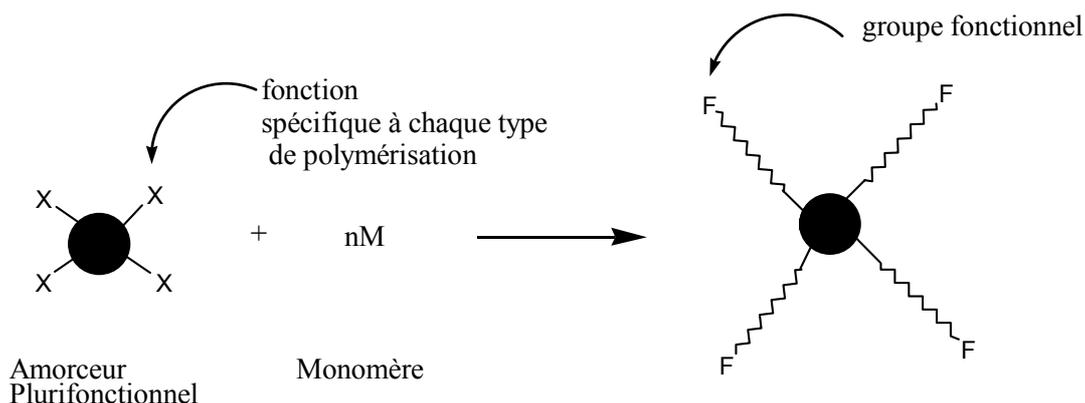


Schéma 9 : Méthode divergente

Dans la mesure où tous les sites amorcent en même temps, le nombre de branches est égal au nombre de fonctions portées sur l'amorceur. En fin de réaction, l'addition d'agent spécifique va permettre de fonctionnaliser les chaînes et l'ajout d'un autre monomère conduira à des étoiles dont les branches sont des copolymères à blocs. La difficulté de cette méthode va être de trouver un amorceur de fonctionnalité bien définie, soluble dans le milieu réactionnel et capable d'amorcer la polymérisation simultanément sur tous les sites actifs. Dans le cas de figure idéal, les étoiles obtenues sont de structure et de masse molaire contrôlées.

A/ Polymérisation cationique

Comme dans le cas des amorceurs monofonctionnels, la difficulté majeure a consisté à trouver un système dont les conditions réactionnelles permettent la polymérisation dans des conditions dites «vivantes». Nous discernons deux grandes classes de monomères : d'une part les monomères vinyliques et diéniques et d'autre part les monomères hétérocycliques.

1/ Les monomères diéniques et vinyliques

Il est à noter qu'à chaque monomère correspond un précurseur d'amorceur plurifonctionnel spécifique. Ce dernier va posséder certaines fonctions qui activées par un co-amorceur, sont susceptibles d'amorcer la polymérisation du monomère considéré.

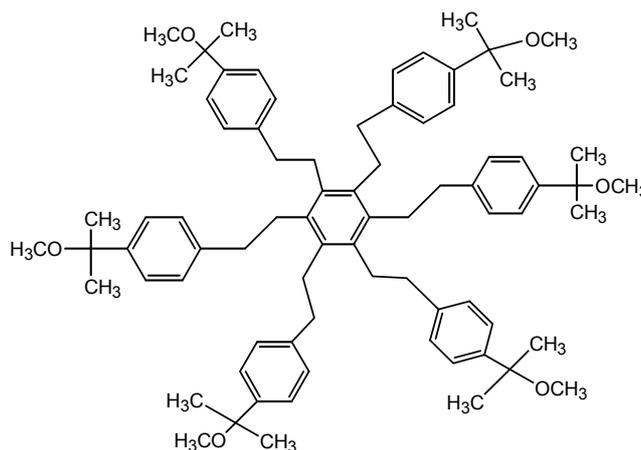
Dans le cas de l'isobutylvinyléther, l'addition dans le milieu réactionnel d'EtAlCl₂ comme co-amorceur sur des précurseurs possédant 3 et 4 fonctions fluoroacétate a permis à

Higashimura et coll.^(87,88) de synthétiser des étoiles à trois et quatre branches possédant une distribution étroite des masses molaires. Afin de s'assurer que l'amorçage s'est produit à partir de toutes les fonctions, diverses expériences ont été menées. Parmi celles-ci, on peut citer la comparaison des vitesses de polymérisation ; trois fois supérieure dans le cas de l'amorceur trifonctionnel à celle observée dans le cas de son homologue monofonctionnel. Une autre solution a consisté à cliver, lorsque la structure de l'amorceur le permettait, les branches de l'étoile puis de mesurer leurs masses molaires qui devaient être trois fois inférieures à celle de l'étoile.

Concernant le méthoxystyrène, cette même équipe a eu recours à des composés iodés avec comme co-amorceur le ZnI_2 ⁽⁵⁷⁾. Cette synthèse de polymères en étoile ne peut se faire sans la formation de polymère linéaire résultant de la présence résiduelle dans le milieu de HI ; ce dernier étant utilisé lors de la synthèse des différents précurseurs.

Cloutet et al.⁽⁸⁹⁾ ont, quant à eux, utilisé un composé possédant six fonctions du type chlorure d'éthylphényle. L'addition dans le milieu réactionnel de $SnCl_4$ et de $nBu_4^+Cl^-$ sur ce précurseur a permis d'obtenir des étoiles de polystyrène possédant six branches et un indice de polymolécularité étroit ($I_p=1,1$). Néanmoins, l'existence de réactions secondaires n'a pas permis la synthèse d'étoiles de masse molaire supérieure à 90000 g.mol^{-1} .

Kennedy et coll.⁽⁹⁰⁾ ont réussi à obtenir des étoiles à trois branches de polyisobutylène de faible indice de polymolécularité en utilisant le chlorure de tricumyle. Afin d'obtenir des conditions de polymérisation dites « vivantes », ils préconisent l'utilisation d'acides de Lewis (BCl_3 ou $TiCl_4$) en excès comme « co-amorceur ». L'efficacité du chlorure de tricumyle comme précurseur trifonctionnel est étroitement liée à la nature du solvant ainsi qu'à la température de polymérisation. Cette réaction nécessite de travailler à des concentrations en monomère inférieures à une mole par litre. En respectant ces conditions, Cloutet et al.⁽⁹¹⁾ ont réussi à obtenir des étoiles possédant 6 branches de polyisobutylène, de masse molaire 13000 g.mol^{-1} et d'indice de polymolécularité égale à 1,27 en utilisant l'amorceur plurifonctionnel ci-dessous :



La synthèse de polymère en étoile à huit branches a récemment été décrite par Jacob et al.⁽⁹²⁾ à partir d'un cœur calixarène. En utilisant un mélange de $\text{BCl}_3/\text{TiCl}_4$, des conditions vivantes de polymérisation sont obtenues dans le cas de l'isobutylène.

Des étoiles présentant un nombre élevé de branches ont été obtenues par Puskas et al.⁽⁹³⁾ grâce à l'utilisation d'un macroamorceur possédant des fonctions ter-hydroxy. Ce dernier a été synthétisé par copolymérisation radicalaire entre le styrène et le (4-(2-hydroxyisopropyl)styrène). Les rapports de réactivité (r_1 et r_2) étant égaux, il est possible de contrôler le nombre de fonctions susceptibles d'amorcer la polymérisation de l'isobutylène. En employant du TiCl_4 comme co-amorceur, des étoiles à 23 branches ont pu être synthétisées par cette voie. Le côté négatif de cette synthèse est la préparation du macroamorceur qui est fastidieuse et coûteuse.

Puskas et coll.⁽⁹⁴⁾ ont découvert que des amorceurs époxy en présence de TiCl_4 permettent la polymérisation de l'isobutylène « vivante ». Ces résultats les ont encouragés à poursuivre dans cette voie et à utiliser un amorceur hexafonctionnel : l'hexaépoxyqualène (HES). Celui-ci leur a permis d'obtenir des polymères en étoile à 6 branches de PIB⁽⁹⁵⁾ dont l'indice de polymolécularité est égal à 1,18 et la masse molaire est de $455000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Néanmoins, leur étude a montré que l'amorçage n'était pas de 100 %.

2 / Monomères cycliques : oxazolines

Parce qu'elle présente toutes les caractéristiques d'un processus « vivant » la polymérisation cationique par ouverture de cycle des oxazolines substituées -en position 2- a été largement employée pour préparer des copolymères à blocs, des polymacromonomères et des polymères en étoile.

Le premier système efficace pour la polymérisation par ouverture de cycle des R-2-oxazolines (R=méthyle ou phényle) a été décrit par Dworak et Schulz⁽⁹⁶⁾ à partir d'un amorceur trifonctionnel, le tris(chloroformate) du 2,2-bis(hydroxyméthyl)-1-butanol. Cette molécule, mise en présence de triflate d'argent ou d'iodure de potassium, permet la synthèse de polymères en étoile à trois branches avec un faible indice de polymolécularité. Ces résultats ont supplanté ceux obtenus par Cai et al.⁽⁹⁷⁾ et Saegusa et coll.⁽⁹⁸⁾ qui en utilisant le 1,3,5-tris(bromométhyl)benzène ont observé des distributions de masses molaires assez larges ($I_p=1,5$) reflétant l'hétérogénéité en taille des branches.

Un autre amorceur trifonctionnel, la 2-perbromométhyl-2-oxazoline, a permis à Bera et Sivaram⁽⁹⁹⁾ de synthétiser des étoiles de poly(méthyl-2-oxazoline) de faible polymolécularité ($I_p < 1,3$). L'utilisation de cet amorceur est ingénieux puisqu'il possède une fonction oxazoline située sur le cœur des polymères en étoile susceptible de se polymériser ultérieurement. Bien que la réaction d'amorçage ne soit pas simultanée sur les trois fonctions oxazoline, les étoiles obtenues se caractérisent par un faible indice de polymolécularité en raison de la diminution de la vitesse de consommation du monomère au cours du temps.

Kobayashi et al.⁽¹⁰⁰⁾ ont utilisé le tétrakis(bromométhyl)éthylène comme amorceur tétrafonctionnel capable d'induire la polymérisation des 2-oxazolines. Les échantillons de poly(oxazoline) en étoile à quatre branches sont relativement isomoléculaires ($I_p=1,2$). Contrairement à Cai et Litt⁽⁹⁷⁾, ces auteurs n'ont pas observé, avec ce système d'amorçage tétrafonctionnel, de réactions de transfert.

Chang et al.⁽¹⁰¹⁾ ont élaboré un nouvel amorceur hexafonctionnel doté de six groupements bromure de benzyle autour d'un cœur cyclotrisphosphazène. Cette molécule a servi à l'amorçage de la polymérisation de la 2-méthyl-2-oxazoline et a mené à la formation d'une structure à six branches de distribution de masses molaires relativement faibles ($I_p \leq 1,3$), dans un domaine de masses molaires toutefois assez étroit ($4500 \leq \overline{M}_w \leq 24300 \text{ g.mol}^{-1}$).

D'autres types de monomères cycliques peuvent être polymérisés par voie cationique « vivante ». C'est le cas des hétérocycles à base de phosphore. Kadokawa et Kobayashi⁽¹⁰²⁾ ont ainsi utilisé différents types d'halogénure de benzène plurifonctionnels ($f = 3, 4$ ou 6) capables d'amorcer la polymérisation du 2-phényl-1,3,2-dioxaphosphorinane (phosphonite cyclique à six chaînons). Ces hexahalogénures de benzène ont permis d'obtenir des étoiles à six branches terminées par un groupe pyridinium. L'amorçage à partir des six sites a notamment été mis en évidence par spectroscopie RMN ^{13}C en suivant la disparition

progressive des signaux correspondants à la résonance des carbones porteurs des atomes d'iode. De la même manière, des étoiles à trois et quatre branches ont été obtenues à partir des polyhalobenzènes tri- et tétrafonctionnels. Tous les échantillons sont caractérisés par une longueur moyenne de branche assez faible ($\overline{M}_w = 2000 \text{ g.mol}^{-1}$ par branche) et des indices de polymolécularité compris entre 1,2 et 1,3.

B/ Polymérisation radicalaire

Que cela soit par ATRP, RAFT ou NMP, les exemples de synthèse de polymères en étoile par la méthode divergente ne manquent pas. Nous nous limiterons ici aux exemples les plus significatifs.

Les équipes de Howell⁽¹⁰³⁾ et Hawker^(104,105) ont été les premières à obtenir des étoiles de polystyrène bien définies par polymérisation radicalaire en utilisant la méthode divergente. Ces auteurs ont préparé des tri-alkoxyamines à base de TEMPO. Des polymères en étoile à trois branches dont les masses molaires sont comprises entre 16500 et 53000 g.mol^{-1} et dont les indices de polymolécularité sont de l'ordre de 1,2 ont été préparés. L'hydrolyse en milieu basique de ces étoiles a permis de vérifier que les trois sites avaient effectivement amorcé la polymérisation du styrène. Gnanou et coll.⁽¹⁰⁶⁾ ont également utilisé la NMP pour préparer des étoiles à trois branches de PS et de Pn-BuA de masse molaire plus importante. Pour ce faire, une alkoxyamine trifonctionnelle obtenue par Atochem a été utilisée.

Du fait qu'il est plus facile d'obtenir des multihalogénures que des multialkoxyamines, l'ATRP a été préférée à la NMP pour la synthèse de polymères en étoile. Matyjaszewski et coll.⁽¹⁰⁷⁾ ont été les premiers à explorer la possibilité de générer des étoiles à 6 branches de polystyrène et de poly(méthacrylate de méthyle) à partir de l'hexa(bromométhyl)benzène. Les échantillons obtenus avaient un indice de polymolécularité de l'ordre de 1,2. Plus tard, en utilisant le tris-(bromométhyl)mésitylène, Pugh et coll.⁽¹⁰⁸⁾ ont synthétisé des étoiles à trois branches de poly(11-(4'-cyanophényl-4'-phénoxy)undécylacrylate). Hadjichristidis et coll.⁽¹⁰⁹⁾ ont utilisé le tétrakis-(bromométhyl)benzène afin d'obtenir des étoiles de poly(méthacrylate de méthyle). Les structures sont plus ou moins bien définies puisque les indices de polymolécularité varient entre 1,2 et 1,4. Sawamoto et coll.⁽¹¹⁰⁾ ont également décrit la synthèse d'étoiles à base de PMMA à trois branches en utilisant un amorceur possédant trois fonctions alkyl-ester.

Sawamoto et coll.⁽⁹⁹⁾ et Gnanou et coll.^(111,112) ont choisi de modifier des calixarènes avant de s'en servir comme amorceurs et ainsi obtenir des polymères en étoile de fonctionnalité plus grande. Les catalyseurs de polymérisation utilisés par ces équipes sont respectivement Ru(II)/PPh₃ pour l'un et Cu(I)/dipyridyle pour l'autre. Les études menées par Gnanou et coll.⁽¹¹¹⁾ ont montré qu'il était possible d'obtenir des échantillons possédant des masses molaires importantes (600000 g.mol⁻¹ pour 8 branches) avec une bonne définition de la structure. Cependant dans ce dernier cas, il a été nécessaire de stopper la réaction pour des conversions de l'ordre de 10 à 15 % afin d'éviter tout couplage étoile-étoile. Il en a été de même lors de la polymérisation du MMA. En faisant appel à des amorceurs chlorosulfonés, Percec et al.⁽¹¹³⁾ ont montré qu'il était possible d'obtenir des étoiles bien définies à 3, 4, 6 et 8 branches pour des taux de conversion en méthacrylate de méthyle pouvant atteindre 95%.

Barboiu et al.⁽¹¹⁴⁾ ont, quant à eux, utilisé le 1,1,1,-tris(4-chlorosulfonylphényl)éthane en présence d'un système Cu₂O/Bipyridine. Cet amorceur trifonctionnel leur a permis de réaliser le premier exemple de polymère en étoile à base d'acrylonitrile.

La RAFT a permis, récemment, à Rizzardo et coll.⁽¹¹⁵⁾ d'obtenir des étoiles à 4 et 6-branches assez bien définies en utilisant des agents de transfert contenant un nombre précis -4 ou 6- de groupes thiodithiocarbonyle.

C/ Polymérisation Metalla-alkylédinique (ROMP)

Grubbs et coll.⁽¹¹⁶⁾ ont décrit la synthèse d'un précurseur tétrafonctionnel destiné à la polymérisation par métathèse « vivante » d'oléfines cycliques telles que le norbornène (schéma 10).

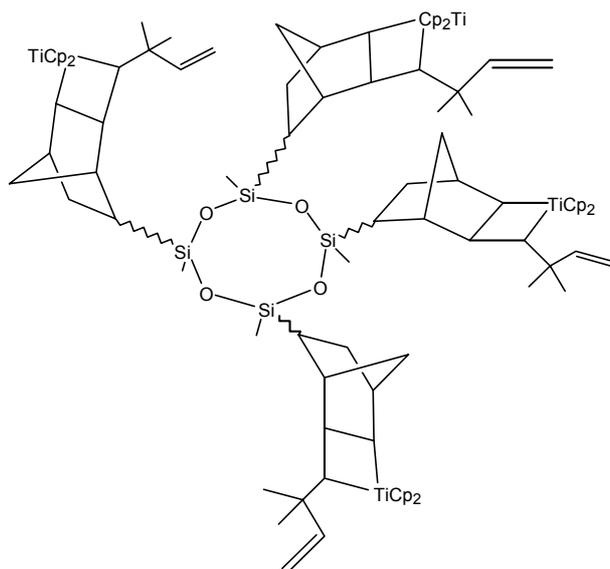


Schéma 10 : Précurseur tétrafonctionnel

Ce composé tétrafonctionnel est porteur de quatre entités de type cyclobutane de dicyclopentadiène de titane connues pour amorcer la polymérisation par métathèse du norbornène. Toutefois les résultats sont relativement éloignés des prévisions théoriques, le nombre de branches maximum obtenu étant égal à trois. Les raisons évoquées mettent en cause la pureté chimique de l'amorceur tétrafonctionnel.

Récemment, Beerens et al.⁽¹¹⁷⁾ ont proposé une nouvelle génération d'amorceurs basée sur des dendrimères carbosilane (schéma 11).

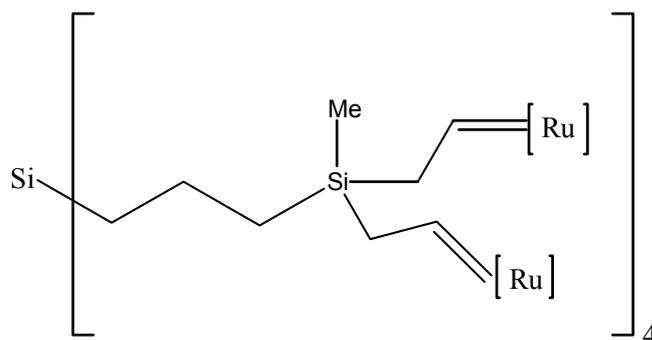


Schéma 11 : Amorceur dendrimère carbosilane

Bien que la vitesse d'amorçage soit faible par rapport à celle de propagation, ces systèmes sont capables d'amorcer la polymérisation du norbornène. Toutefois, les indices de polymolécularité obtenus étant élevés ($1,61 < I_p < 3,2$), un doute subsiste sur la fonctionnalité des structures synthétisées.

D/ Polymérisation anionique

1/ Polymérisation par transfert de groupe (GTP)

La principale difficulté de cette technique est de préparer des amorceurs plurifonctionnels comportant plusieurs sites silyl cétène acétal. Une alternative a été décrite par Sogah et al.⁽¹¹⁸⁾ en 1987, qui ont généré in situ par réaction de Michéael, des amorceurs tri- (1) et tétrafonctionnels (2) (schéma 12).

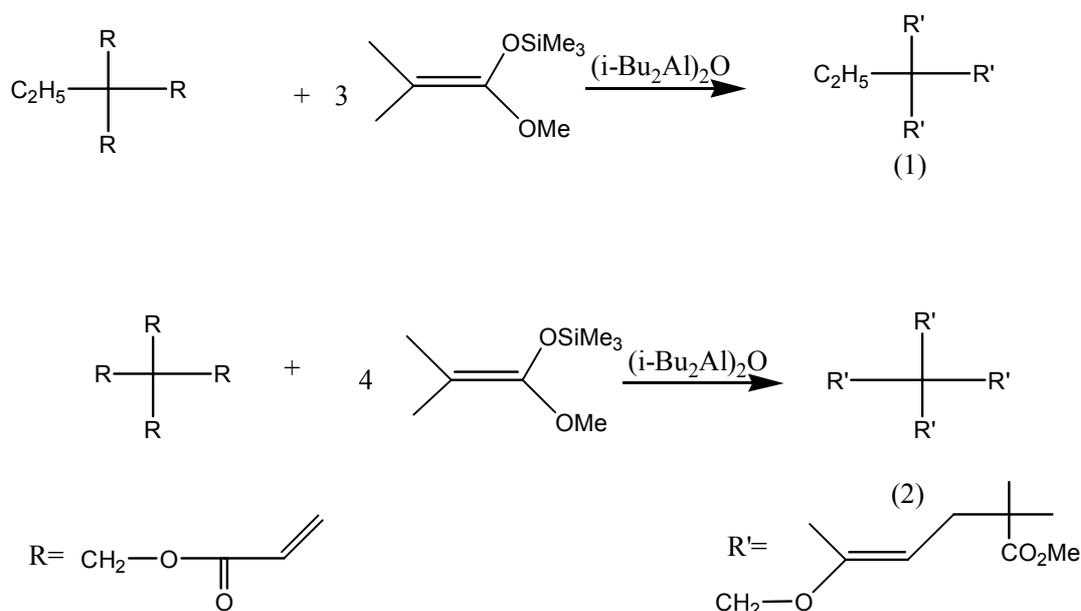


Schéma 12 : Synthèse d'amorceurs tri- et tétrafonctionnels pour la polymérisation par transfert de groupe de l'acrylate d'éthyle

Ces molécules 1 et 2 ont été utilisées en présence d'un acide de Lewis pour la polymérisation par transfert de groupe de l'acrylate d'éthyle. Les poly(acrylate d'éthyle)s à trois et quatre branches ainsi obtenus sont de faibles masses molaires ($\overline{M}_w = 3000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et ont des indices de polymolécularité respectivement égaux à 1,4 et 1,2.

Une autre approche a été rapportée par Zhu et al.⁽¹¹⁹⁾ pour la synthèse par « GTP » de poly(méthacrylate de méthyle) à structure en étoile à partir d'un « cœur » tétrafonctionnel, le 1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane. Cet amorceur est préparé par réaction d'hydrosilylation entre une oléfine terminale (portant en alpha un groupe silyl cétène acétal) et une molécule de tétraméthylcyclotétrasiloxane (schéma 13).

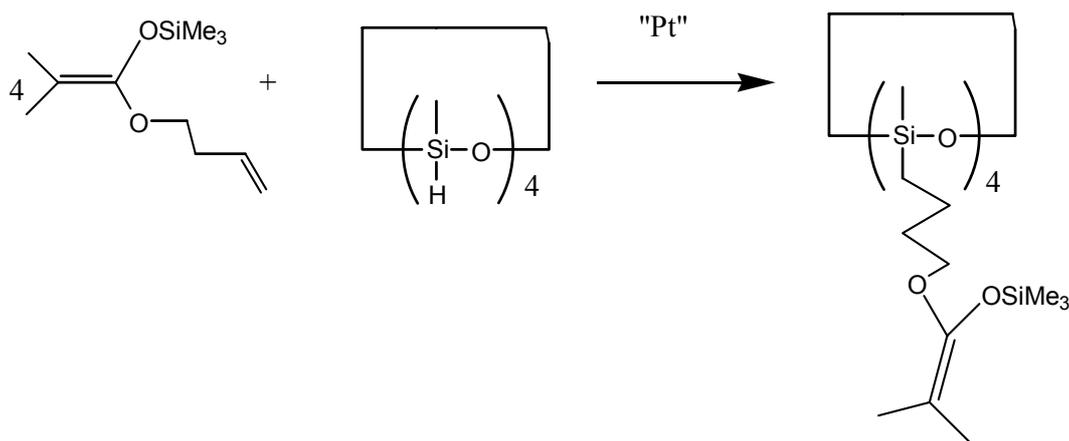


Schéma 13 : Synthèse du 1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane

Cette molécule avec quatre sites silyl cétène acétal a été utilisée pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence de sels d'ammonium (dans le THF). Les échantillons en étoile de PMMA ont été préparés avec les caractéristiques suivantes : 20 à 150 unités monomères par branche et des indices de polymolécularité compris entre 1,2 et 1,3. Les auteurs ont confirmé la structure en étoile en détruisant sélectivement le « cœur » de l'étoile au moyen d'acide triflique et d'un excès d'hexaméthylidisiloxane (agent de terminaison pour les chaînes de PMMA libérées).

2/ Amorceurs Oxanioniques

Ces amorceurs possèdent des fonctions hydroxyles qui une fois déprotonées pourront amorcer la polymérisation des monomères de type oxyrane de manière plus ou moins efficace comme le présente le développement ci-dessous.

Les premiers exemples concrets d'étoile de POE rapportés dans la littérature nous sont donnés par Gnanou et al.⁽¹²⁰⁾ en 1988. Dans cet article, trois voies de synthèse ont été proposées.

La première résulte de la déprotonation des fonctions hydroxyles d'un triol, le triméthylolpropane. La métallation successive des groupes alcool diminue la solubilité du précurseur qui devient totalement insoluble dès lors que toutes les fonctions hydroxy ont réagi. L'addition d'oxyde d'éthylène dans le milieu réactionnel conduit, néanmoins, à la formation d'étoile de POE à trois branches.

La seconde stratégie de synthèse repose sur la constatation qu'un copolymère greffé, dont la taille des greffons est très largement supérieure à celle du tronc, peut être assimilé à

une étoile. La synthèse est ingénieuse puisqu'elle consiste dans une première étape à polymériser un monomère porteur d'une fonction alkoxy, le 2-alkoxyéthylstyrène potassium. Dans une seconde étape, les entités alkoxy sont utilisées pour amorcer la polymérisation de l'oxirane. Le nombre moyen de greffons de POE par cette voie est proche de 25.

La troisième méthode consiste à faire réagir le naphthalène potassium avec un monomère difonctionnel, le DVB, dans l'objectif de former un amorceur plurifonctionnel. Les rapports [DVB]/[K⁺] doivent rester inférieurs à 3 afin de réduire la formation d'agrégat et d'éviter le gélification.

En utilisant la troisième voie de synthèse proposé par Gnanou et al.⁽¹²⁰⁾ mais en remplaçant le naphthalène potassium par du cumylpotassium, Rein et al.⁽¹²¹⁾ espéraient une meilleure homogénéité et solubilisation du cœur de polyDVB. Il n'en fut rien.

Pour chacune de ces synthèses décrites, les distributions des masses molaires des étoiles obtenues étaient larges. L'amorçage en phase hétérogène avec des amorceurs peu ou pas solubles dans le milieu réactionnel en est la cause principale.

Une quatrième voie de synthèse, décrite par Knischka et al.⁽¹²²⁾, fait appel à l'utilisation de polyglycérols hyperramifiés et de polyglycérols modifiés, possédant de courtes chaînes de poly(oxyde de propylène), comme amorceur plurifonctionnel de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène. Après activation des fonctions hydroxyle, la polymérisation de l'oxirane a été amorcée. Les résultats ont montré que ces polyglycérols hyperramifiés sont de mauvais amorceurs de la polymérisation de l'oxyde d'éthylène ; de forts phénomènes d'association entre les groupements fortement polaires en sont la cause. Les indices de polymolécularité des échantillons sont élevés ($1,4 < I_p < 2,2$) et les fonctionnalités sont comprises entre 26 et 55.

Roovers et coll.⁽¹²³⁾ ont, quant à eux, eu l'idée d'utiliser des dendrimères de carbosilanes fonctionnalisés en leur périphérie par des groupements hydroxyle comme amorceurs plurioxanioniques. Des étoiles de POE de 4, 8 et 16 branches ont ainsi été préparées avec un faible indice de polymolécularité (1,1). Ces résultats sont, pour l'instant, les meilleurs obtenus pour la synthèse de polymères en étoile à base de poly(oxyde d'éthylène). L'inconvénient majeur de cette voie de synthèse réside dans l'utilisation de dendrimères dont l'élaboration est toujours longue et délicate.

3/ Amorceurs Carbanioniques

L'utilisation de cette catégorie d'amorceurs, réservée aux monomères vinyliques et diéniques, n'a pas été aussi performante que pour les autres techniques de polymérisation. La difficulté de synthétiser des précurseurs de fonctionnalité élevée et la faible solubilité des espèces pluricarbanioniques dans les différents solvants en sont les causes principales. Par ailleurs, même lorsque ces dernières sont solubles, les résultats se sont montrés décevants dans certains cas.

Fujimoto et al.⁽¹²⁴⁾ ont réussi à préparer un amorceur anionique soluble dans le mélange THF/diglyme par réaction entre le 1,3,5-tris-(α -méthoxybenzyl)benzène et un mélange sodium/potassium. Néanmoins, cet amorceur trifonctionnel s'est révélé être incapable d'amorcer quantitativement l' α -méthylstyrène conduisant à un mélange composé de chaînes linéaires, de dimères et d'étoiles. Hogen-Esch et coll.⁽¹²⁵⁾ ont, quant à eux, mis au point un amorceur trifonctionnel issu de la métallation du 1,3,5-tris[2-(2'-pyridyl)éthyl]benzène par un oligomère de α - ω -dipotassio- α méthylstyrène. Utilisé pour amorcer la polymérisation de la 2-vinylpyridine et de la 4-vinylpyridine dans le THF, ce composé n'a conduit qu'à des essais infructueux : les échantillons obtenus présentant un indice de polymolécularité large et de l'amorceur résiduel. L'utilisation d'une base de Lochmann (n-C₄H₉Li/t-BuOK) par Gordon et al.^(126,127) a permis d'obtenir un amorceur trifonctionnel par trimétallation du 1,3-cycloheptadiène dans le pentane. La polymérisation du styrène a été effectuée dans le THF mais aucune preuve n'est apportée concernant le fait qu'il s'agisse bien de structures en étoile. Une métallation similaire du mésitylène a conduit à un mélange de carbanions mono, di-, et trifonctionnel.

Seulement deux équipes, à notre connaissance, ont réussi à obtenir des polymères en étoile ne présentant qu'une seule distribution des masses molaires à partir d'amorceurs de fonctionnalité bien définie.

La première est celle de Quirk et al.⁽³⁾. Leur amorceur, soluble dans les solvants apolaires, a été préparé en faisant réagir 3 moles de sec-butyllithium avec le 1,3,5-tris(1-phényléthényl)benzène (schéma 1).

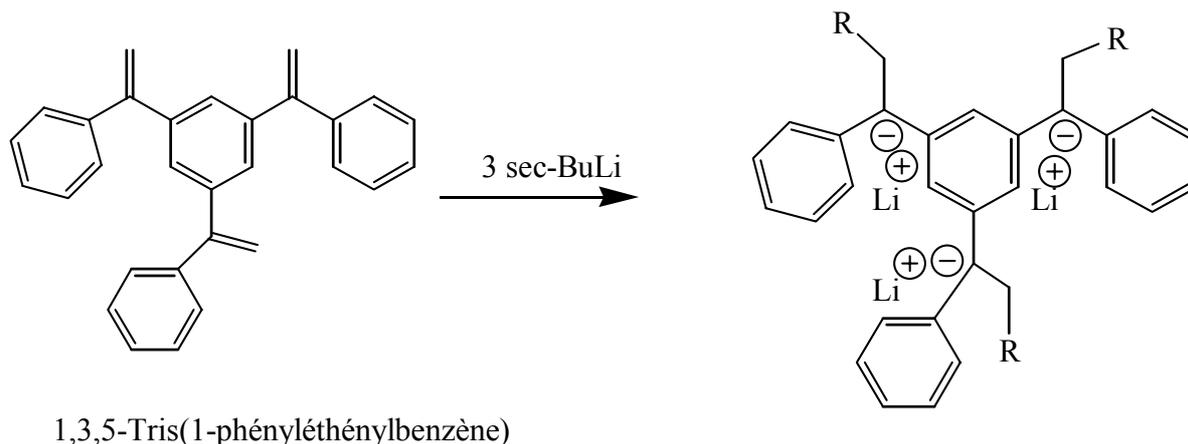


Schéma 1 : Synthèse d'un amorceur tricarbanionique

Néanmoins, du THF a dû être ajouté afin d'amorcer simultanément la polymérisation du styrène sur les trois sites. L'ajout d'additif polaire a pour conséquence de modifier le taux d'agrégation et de rendre l'amorçage quantitatif.

Le même amorceur a été utilisé pour préparer des étoiles à trois branches de polybutadiène⁽¹²⁸⁾. Le THF affectant le taux d'enchaînement de type 1,4 ce dernier a été substitué par du *s*-BuOLi. Cet alcoolate est en effet connu pour former des co-agrégats avec ceux présents dans le milieu, ce qui peut permettre de préserver un taux élevé d'enchaînement 1,4⁽¹²⁹⁾. L'amorçage lors de la polymérisation du butadiène s'est avéré quantitatif à partir d'un tel composé. On peut regretter qu'aucune caractérisation de ces étoiles à branches polybutadiène ainsi obtenues n'ait été présentée dans cet article. Rappelons que les matériaux aux propriétés mécaniques les plus intéressantes sont les polybutadiènes possédant un taux d'enchaînement 1,4 très important. Le défi consistant à synthétiser de tels structures par amorçage pluricarbanionique n'a pas encore été relevé.

Les difficultés propres à cette méthode de synthèse sont d'une part la nécessité de viser au-delà d'une certaine masse molaire de branches ($6 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) afin que toutes les chaînes croissent sur les trois sites en même temps et d'autre part le contrôle stœchiométrique. En effet, tout excès de *sec*-butyllithium dans le milieu génère une population de polymère linéaire alors qu'un léger défaut conduit à la formation d'amorceurs de fonctionnalité inférieure.

La seconde équipe est celle de Vasilenko et al.⁽¹³⁰⁾. Des dendrimères carbosilane polylithiés ont été utilisés par ces derniers comme amorceurs plurifonctionnels pour la polymérisation du styrène, de l'oxyde d'éthylène et de l'hexaméthylcyclotrisiloxane (D3). Ces dendrimères ont 16 ou 32 groupements allyliques à leur périphérie. La moitié de ces

derniers ont été hydrosilylés tandis que l'autre moitié a été lithiée par addition de sec-butyllithium afin de générer des amorceurs plurifonctionnels. Bien qu'ils comportent théoriquement 8 ou 16 sites carbanioniques, ces amorceurs se sont avérés solubles dans les solvants polaires. Les polymères obtenus présentent une distribution monomodale de masses molaires. Toutefois ni leurs masses molaires, ni le nombre de leurs branches n'ont été déterminés.

Parallèlement à ces amorceurs pluricarbanioniques de fonctionnalité précise, de nombreuses équipes de recherche ont travaillé sur la synthèse d'amorceurs plurifonctionnels moins bien définis certes, mais qui peuvent permettre d'accéder à des étoiles fonctionnalisées possédant un nombre élevé de branches. L'utilisation du DVB comme amorceur plurifonctionnel a tout d'abord été démontrée par Eschwey et al.^(47,131) et a été ensuite développée par Rempp et coll.^(132,133). Les amorceurs classiques de la polymérisation anionique tels le butyllithium et les anions radicaux naphthalène réagissent avec le DVB pour former un amorceur plurifonctionnel hétérogène qui peut-être décrit comme un microgel « vivant » (par exemple, en utilisant un rapport de $[DVB]/[BuLi]=2$, le microgel possède une \overline{M}_n égale à $1,9 \cdot 10^3 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et un indice de polymolécularité de 16,8)⁽¹³¹⁾ (schéma 14).

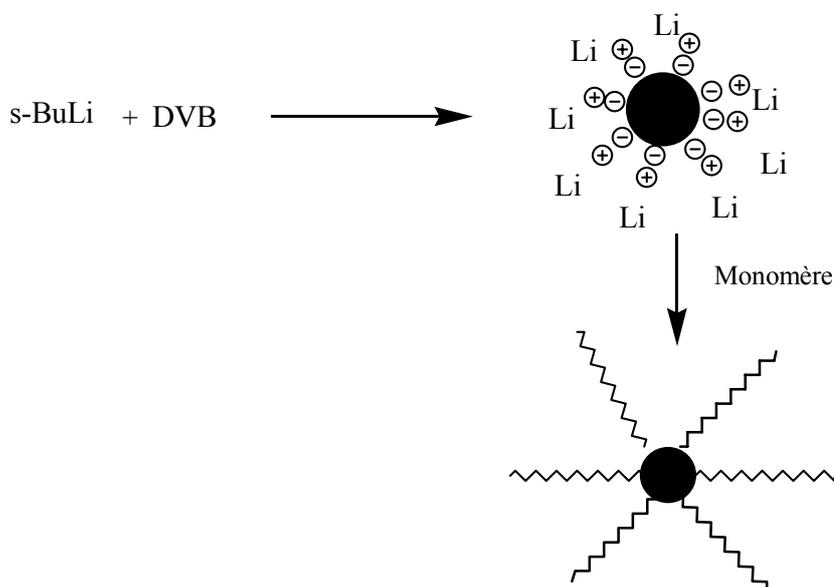


Schéma 14 : Synthèse d'étoiles à partir du DVB

Ce microgel est alors capable d'amorcer la polymérisation du styrène et former des polymères en étoile dont la fonctionnalité peut grandement varier selon les conditions expérimentales. Ces mêmes microgels peuvent également amorcer la polymérisation de l'isoprène ou du butadiène. Il est à noter que le contrôle de la fonctionnalité est relativement

mauvais puisqu'il est impossible avec un tel système de prédire a priori le nombre de branches qui sera obtenu. L'utilisation du THF est préconisée afin d'obtenir les meilleurs résultats. Une légère variation a été apportée par Okay et al.^(134,135). Elle consiste à amorcer la polymérisation du DVB par des chaînes de poly(t-butylstyryl)lithium de faibles masses molaires. Cette procédure a pour but d'empêcher tout problème de solubilisation survenant du fait de la forte association dans les solvants non polaires des fonctions carbone-lithium. Néanmoins, aucune tentative d'ajout de monomère n'a été faite et seule la stabilité de ces microgels a été discutée.

Par cette voie, Tsitsilianis et al.⁽¹³³⁾ ont synthétisé des étoiles de poly(t-butylacrylate) (PtBuA). La synthèse a été réalisée dans le THF afin de minimiser les effets d'association et le naphthalène lithium a été utilisé pour polymériser le DVB. Le mécanisme mis en jeu dans ce dernier cas n'est pas un mécanisme d'addition mais un transfert d'électron. La polymérisation du ter-butylacrylate est réalisée à -55°C en présence de LiCl après que les centres actifs aient réagi avec du diphenyléthylène. Cette addition les rend moins nucléophiles. Il a ainsi été montré que le rapport molaire $[\text{DVB}]/[\text{Li}^+]$ devait varier entre 1,5 et 2,5 pour obtenir une suspension stable du microgel. Les distributions des masses molaires sont larges et, dans certains cas, les chromatogrammes présentent des pics multimodaux. Cependant, cette méthode produit des étoiles avec un nombre important de branches (de 22 à 1300).

Une autre voie de synthèse d'étoiles a été élaborée afin d'éviter les problèmes liés à la solubilité des espèces carbanioniques dans les amorceurs de fonctionnalité précise, cette voie est appelée « in-out » par les anglo-saxons.

III/ Méthode « IN-OUT »

Cette méthode consiste à recourir, dans un premier temps, à une synthèse « convergente » afin de générer des sites carbanioniques qui, dans une seconde étape, pourront amorcer une nouvelle quantité de la monomère introduite dans le milieu.

Les premiers à avoir utilisé cette technique furent Zilliox et al.⁽⁴³⁾. En effet après avoir obtenu une suspension stable de polyDVB, par addition de chaînes de polystyryllithium sur du DVB, du styrène a été ajouté dans le milieu. Néanmoins, les indices de polymolécularité des polymères obtenus sont importants et le contrôle du nombre de branches s'est avéré peu fiables.

Dans le but d'améliorer le contrôle de la synthèse de polymères en étoile par cette voie, Quirk et al.⁽¹³⁶⁾ ont remplacé le DVB par un dérivé du diphenyléthylène et étudié la réaction de couplage des chaînes polystyryllithium avec le 1,3-bis(1-phényléthényl)benzène (MDDPE) suivie de l'amorçage du styrène par les sites carbanioniques générés après la première étape (schéma 15).

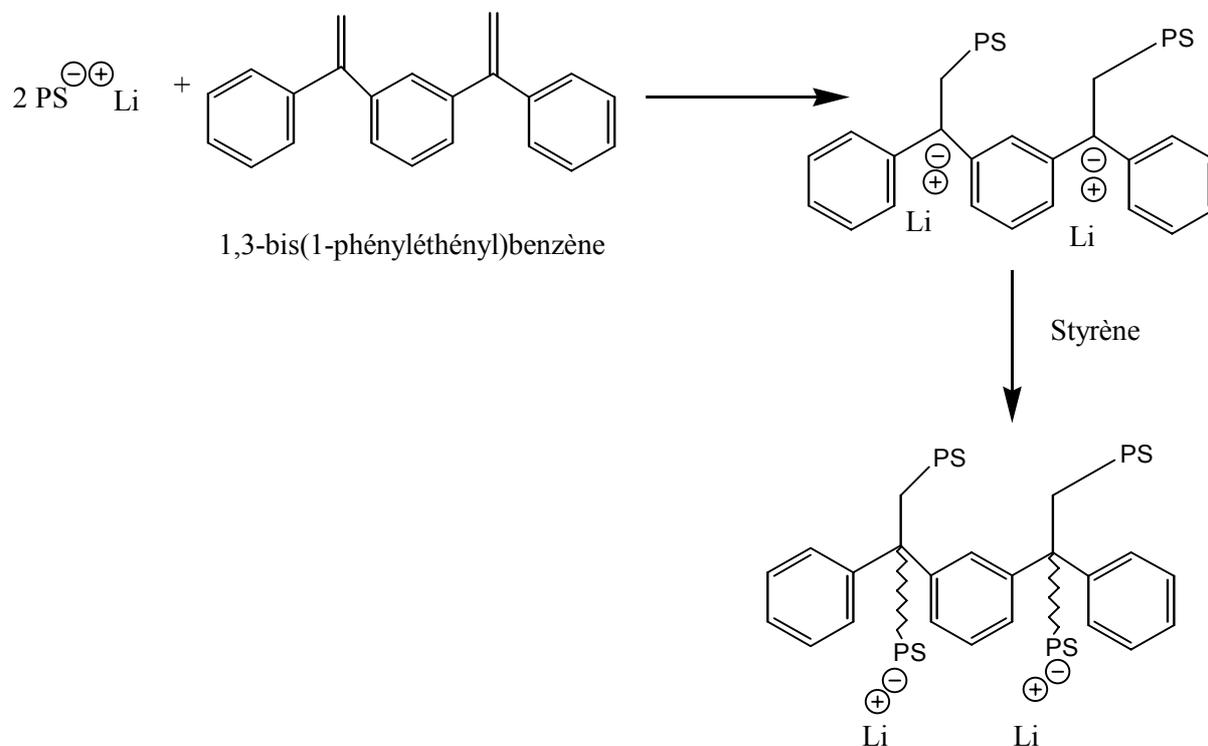


Schéma 15 : Illustration de la méthode « In-Out »

Au cours de leur étude, ils ont montré que l'addition de THF dans le milieu est nécessaire à la formation du produit (PS)₂-MDDPE désiré. En absence de cet additif polaire, un pic bimodal est observé correspondant à un mélange d'espèce PS-MDDPE et (PS)₂-MDDPE. Par ailleurs, afin d'obtenir une réaction de couplage quantitative la masse molaire des précurseurs polystyryllithium doit être supérieure à 3.10³ g.mol⁻¹. Cette valeur a été déterminée en suivant l'addition des polystyryllithium sur les doubles liaisons du MDDPE par spectroscopie UV-visible. Un autre point crucial de cette synthèse est la stœchiométrie ; la présence d'un excès ou d'un défaut de MDDPE conduit à la formation d'espèces indésirables dans le milieu. Après addition d'une deuxième quantité de monomère, calculée pour donner le même degré de polymérisation que celui des branches initiales, ces échantillons ont été caractérisés par DDL et viscosimétrie. En comparant leurs échantillons avec ceux obtenus par couplage avec SiCl₄, Quirk et al.⁽¹³⁶⁾ ont pu conclure que leurs polymères avaient bien une structure étoile à quatre branches.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Il est à souligner que cette méthode de synthèse de polymères en étoile est particulièrement intéressante pour la synthèse d'étoiles de branches de même nature chimique mais de longueur différente, ou encore pour celle de polymères en étoile pourvus de branches de nature chimique différente^(9,137).

DEUXIEME PARTIE : QUELQUES PROPRIETES DES POLYMERES EN ETOILE

La synthèse de polymères en étoile par polymérisation anionique a permis d'obtenir des architecture possédant un faible indice de polymolécularité. Les études menées sur ces structures ont révélé un comportement variant avec la fonctionnalité et en tout cas différent de celui de leurs homologues linéaires aussi bien en masse qu'en solution. Elles ont également permis de valider un certain nombre de théories.

I/ Comportement en milieu dilué

A/ Influence des ramifications sur la température θ

La température θ , déterminée expérimentalement, correspond à la température à laquelle le second coefficient de viriel A_2 est égal à zéro. Zilliox⁽¹³⁸⁾ a pu établir que celle des polymères en étoile est toujours inférieure à celle de leur homologue linéaire et est fonction du nombre et de la masse molaire des branches. Pour un même nombre de branches, elle augmente avec la masse molaire. Pour une masse molaire constante, elle diminue quand le nombre de branches augmente.

B/ Influence du nombre de branches sur la viscosité intrinsèque $[\eta]$, le rayon de giration (R_g) et A_2

C'est en 1926 que Staudinger a montré l'intérêt de l'étude de la viscosité pour la caractérisation des solutions de polymères. Il mit en évidence que la viscosité d'un polymère est fonction de sa masse molaire, de son architecture et de ses interactions avec le solvant.

Dans le cas des polymères à structure en étoile, l'impact de la ramification centrale sur la viscosité du polymère a été observé expérimentalement pour la première fois par Flory et coll.⁽⁷⁾. En effet, le volume hydrodynamique d'un polymère varie selon l'agencement des chaînes macromoléculaires. Un polymère ramifié possède, en raison de sa forte compacité en son centre, un volume hydrodynamique inférieur à celui de son équivalent linéaire de même masse molaire. En milieu dilué, cette particularité se traduit, aussi bien en solvant θ qu'en bon

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

solvant, par des valeurs de viscosité intrinsèque, de R_g et de A_2 inférieures à celle des chaînes linéaires homologues. Ces valeurs sont directement dépendantes du nombre de branches de l'étoile et différents modèles ont été proposés afin de les prédire. Ces différentes théories font intervenir les paramètres g , g' et h définis aussi bien mathématiquement qu'expérimentalement (tableau 1).

Expérience	Théorique	réf
$g = \langle S^2 \rangle_{\text{étoile}} / \langle S^2 \rangle_{\text{lin}}$	$g = (3f-2)/f^2$	(139)
$g' = [\eta]_{\text{étoile}} / [\eta]_{\text{lin}}$	$g' = (2/f)3/2[0,39(f-1)+0,196]/0,586$	(140)
$h = [F]_{\text{étoile}} / [F]_{\text{linéaire}}$ avec $[F]_{\text{linéaire}} = P' \langle S^2 \rangle_{\text{lin}}^{1/2}$ En supposant que la constante P' reste inchangée quelque soit le polymère (linéaire ou ramifié) étudié.	$h = f^{1/2} [2 - f + 2^{1/2}(f-1)]^{-1}$	(141)

Tableau 1 : Définitions et expressions mathématiques de g , g' et h

avec $\langle S^2 \rangle$ le carré du rayon de giration mesurable par les techniques de diffusion de la lumière et $[\eta]$ la viscosité intrinsèque accessible par des mesures de viscosité.

Dès que la synthèse de polymères en étoile de structure contrôlée a été réalisée, on a cherché à connaître la validité de ces modèles. Toutes les mesures de diffusion de lumière ou de viscosité sur des polymères en étoile de polystyrène^(15,16,142), de polybutadiène⁽²⁾ et de polyisoprène^(17,142) ont pu rendre compte de l'existence d'un écart entre les valeurs théoriques et expérimentales. Ce dernier s'explique entre autres raisons par le fait que les théories sont fondées sur des objets isométriques et s'affranchissent de toutes erreurs expérimentales.

Néanmoins, plus récemment, un traitement légèrement différent, plus en accord avec les données expérimentales, a été proposé⁽¹⁴³⁾. Il s'agit, dans ce cas, de comparer la viscosité intrinsèque d'une étoile à f branches à celle d'un polymère linéaire correspondant à une étoile à deux branches :

$$G' = [\eta]_{\text{étoile}} / [\eta]_{\text{lin}}$$

Dans les conditions θ , cela donne

$$G' = g'(f/2)^{1/2}$$

où g' peut-être évalué à partir de l'un des deux modèles évoqués précédemment.

Quoi qu'il en soit, les modèles théoriques⁽¹⁴⁴⁾ comme les résultats expérimentaux^(138,145) ont démontré qu'au-delà d'un nombre de branches supérieur à huit, viscosité intrinsèque et rayon de giration variaient très peu avec le nombre de branches.

II/ Viscosité en masse ou en milieu concentré

Tant que le polymère considéré est de faible masse molaire ou que sa concentration reste faible, sa viscosité est strictement régie par son rayon de giration et a donc toutes les raisons d'être inférieure à celle de son équivalent linéaire. C'est ce qui fut établie par les études de viscosité réalisées en milieu dilué.

Le comportement est différent lorsqu'il s'agit d'un polymère de haute masse molaire considéré à l'état fondu ou à concentration élevée. On assiste au phénomène exactement inverse : la viscosité du polymère ramifié est bien plus élevée que celle de son homologue linéaire. En effet, les contraintes exercées par les enchevêtrements sur la mobilité des chaînes n'ont pas du tout les mêmes effets selon qu'il s'agisse d'un polymère linéaire ou d'un polymère ramifié. Il est bien connu, pour les échantillons linéaires, que les lois de viscosité, et en particulier la variation en fonction de la masse molaire, sont très différentes au delà d'un seuil qui est la masse critique entre enchevêtrements M_c (la variation logarithmique de la viscosité en fonction de la masse suit une pente comprise entre 3 et 4 en dessous de la masse critique M_c au lieu d'une valeur proche de l'unité en dessus de la M_c). Dans les échantillons ramifiés, ces enchevêtrements diminuent la mobilité des chaînes, il en résulte un accroissement de la viscosité dont les théoriciens ont tenté de rendre compte de manière quantitative. Berry et Fox⁽¹⁴⁶⁾ ont proposé une expression empirique pour tenir compte de ce phénomène et ont calculé l'augmentation de viscosité attendue (Γ) pour des polymères en étoile comportant f branches de masse équivalente ($M_b = M/f$) :

$$\ln \Gamma = 2,16(1-g)[(M_b/M_c)-1] \quad M_b > M_c \text{ (masse entre enchevêtrements)}$$

$$\ln \Gamma = 0 \quad M_b < M_c$$

Graessley et al.⁽¹⁴⁷⁾ ont généralisé cette expression à des solutions de polymères en étoile à concentration élevée c :

$$\ln \Gamma = 2,16(1-g)[((CM_b)/(\rho M_c))-1] \quad CM_b > \rho M_c$$

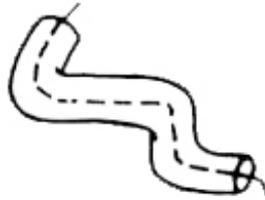
$$\ln \Gamma = 0$$

$$CM_b < \rho M_c$$

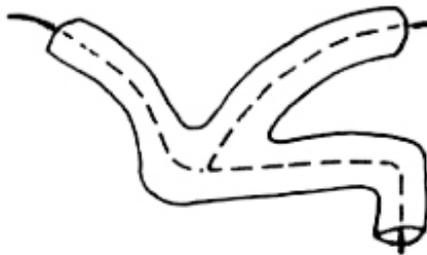
ρ correspond à la densité volumique du polymère considéré (le rapport C/ρ s'exprimant en terme de fraction volumique Φ).

Cette dernière expression traduit le fait que la viscosité d'un polymère en étoile devient supérieure (en milieu concentré) à celle de son homologue linéaire (de même rayon de giration) lorsque les branches de l'étoile sont suffisamment longues pour entraîner des enchevêtrements ($\Phi(M_b/M_c) > 1$). Les auteurs ont tenté d'expliquer ce phénomène en s'appuyant sur un modèle de reptation des chaînes macromoléculaires proposé par De Gennes⁽¹⁴⁸⁾.

Ce modèle tend à rendre compte des mouvements des macromolécules les unes par rapport aux autres en fonction des enchevêtrements. Pour une chaîne linéaire tous ses mouvements sont schématisés et englobés le long d'un tube :



De façon similaire, une chaîne comportant une ramification (ou branche) est alors représentée comme suit :



Il s'ensuit que le mouvement translationnel de cette étoile au milieu d'autres étoiles du même type sera d'autant plus réduit que la longueur de la branche sera grande.

Dans un milieu à concentration élevée en polymère en étoile, il faut donc tenir compte des effets d'enchevêtrements, facteurs de restriction de la mobilité des macromolécules considérées, qui se traduit inévitablement par une augmentation de la viscosité.

III/ Transition vitreuse

Des mesures de transition vitreuse, de coefficient d'expansion et de volume spécifique ont été réalisées par Roovers et Toporowski⁽¹⁴⁹⁾. Cette étude a été menée sur des polystyrènes en étoile à quatre et six branches de différentes masses molaires. Dans le cas de fortes masses molaires, en dessous de la T_g, le volume spécifique et le coefficient d'expansion sont identiques à ceux observés pour un polymère linéaire. Au dessus de la T_g, les coefficients d'expansion sont indépendants du nombre de branche des étoiles de polystyrène.

Les T_g des étoiles et de leurs homologues linéaires sont identiques tant que la masse molaire est supérieure à 10000 g.mol⁻¹. Pour de plus faibles masses molaires, la T_g des étoiles devient plus faible que celle du polymère linéaire. La figure 1 montre que cet effet est de plus en plus marqué lorsque le nombre de branches augmente. Cette diminution de la transition vitreuse est bien connu. Elle est généralement attribuée aux effets disruptifs des bouts de chaînes sur l'empilement des chaînes polymères au dessus de la T_g, conduisant ainsi à une augmentation du volume spécifique et du volume libre ; à masse molaire équivalente, les polymères en étoile possèdent plus de bouts de chaînes, un effet plus marqué n'est pas inattendu. Meares⁽¹⁵⁰⁾ a souligné que, dans le cas des PS linéaires, il existait une relation entre la température de transition vitreuse T_g et la concentration volumique des extrémités de chaînes des polymères. Il a étendu cette relation au cas des structures ramifiées :

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K\omega}{2 \overline{M}_n}$$

où ω correspond au nombre de chaînes par macromolécule, \overline{M}_n est la masse molaire moyenne en nombre du polymère considéré et T_g^∞ correspond à la transition vitreuse pour des polymères de forte masses molaires. K est une constante dépendante de la nature du polymère. Cette variation de T_g en fonction de la masse molaire avait été rapportée par Flox et Flory⁽¹⁵¹⁾ pour des polystyrènes linéaires ($\omega=2$). Les résultats obtenus par Roovers et Toporowski⁽¹⁴⁹⁾ ont confirmé la validité de cette variation de T_g.

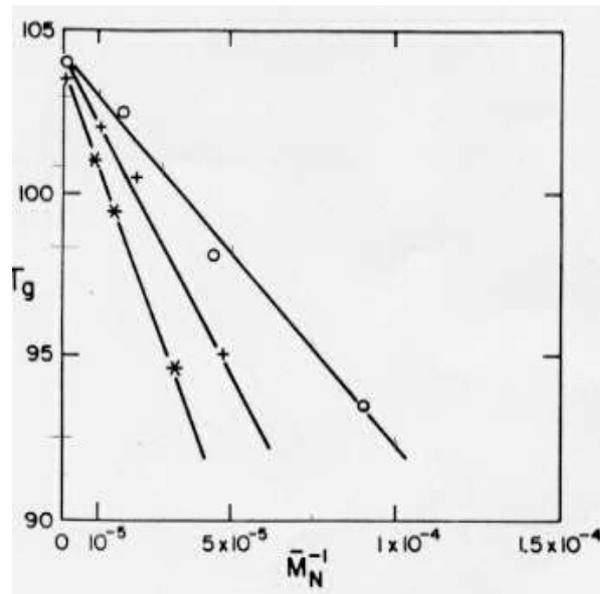


Figure 1 : Effet de la masse molaire sur la T_g de polystyrènes linéaires (\circ), en étoile à quatre branches ($+$) et à six branches ($*$)

TROISIEME PARTIE : SYNTHÈSE ET MORPHOLOGIE DES ÉTOILES A COPOLYMERES A BLOCS

I/ Synthèse

Les étoiles à copolymère à blocs $(AB)_n$ sont des polymères en étoile dont chaque branche est constituée de copolymères di- ou triblocs. Elles peuvent être préparées par toutes les méthodes et techniques de polymérisation décrites dans le chapitre I. Nous ne détaillerons ici que les travaux les plus intéressants développés dans le cadre de la polymérisation anionique.

La méthode « convergente » est la plus utilisée et fut la première à avoir été employée pour la synthèse d'étoile de type $(AB)_n$. Le principe est identique à celui des étoiles homopolymères ; les branches homopolymères étant remplacées par des branches diblocs synthétisées par polymérisation anionique successive de deux monomères.

La chimie des chlorosilanes a permis à Fetters et coll.^(152,153) de synthétiser des étoiles à copolymères à bloc poly(styrène-*b*-isoprène)_n avec $n=4, 8, 12, 18$. En utilisant le méthyltrichlorosilane, Storey et al.^(154,155) ont préparé des étoiles à trois branches polystyrène-*b*-polybutadiène. L'hydrogénation du bloc diénique et la sulfonation du bloc polystyrène confèrent à ces étoiles un caractère ionogène. Hogen-Esch et coll.⁽¹⁵⁶⁾ ont utilisé le même agent de désactivation pour synthétiser des étoiles à blocs poly(méthacrylate de méthyle-*b*-diméthylsiloxane).

La copolymérisation avec le DVB a été utilisée par de nombreuses équipes^(55,155,157,158) pour obtenir un nombre élevé de branches poly(styrène-*b*-isoprène). En faisant varier les rapports entre le DVB et les chaînes polymères de 3 à 15, des fonctionnalités comprises entre 15 et 91 ont été obtenues⁽¹⁵⁸⁾.

Des étoiles à copolymères à blocs ont également été préparées par Teyssié et al.⁽¹⁵⁹⁾ en faisant réagir des copolymères diblocs avec de le diméthylacrylate d'éthylène glycol (EGDM). Toutefois les matériaux obtenus sont constitués d'un mélange d'étoiles de différente fonctionnalité.

Des chaînes vivantes poly(styrène-*b*-2-vinylpyridine), ayant un bloc de poly(-2-vinylpyridine) de faibles masses molaires, ont été préparées par polymérisation anionique successive du styrène et de la 2-vinylpyridine dans le THF puis additionnées à une suspension

de C₆₀⁽³⁹⁾. La faible réactivité des espèces 2-vinylpyridinylithium ne permet pas, toutefois, l'obtention d'étoiles bien définies. Pantazis et al.⁽¹⁶⁰⁾ ont également utilisé le C₆₀ comme agent de couplage avec des chaînes poly(styrène-b-isoprène). Les distributions, contrairement au cas précédent, sont étroites.

Bien que ces techniques fondées sur l'utilisation du DVB, des chlorosilanes et du C₆₀, permettent d'obtenir des étoiles possédant un faible indice de polymolécularité, une étape de purification est nécessaire afin d'éliminer la présence résiduelle de chaînes linéaires diblocs. De plus, ces techniques ne permettent pas d'obtenir des étoiles possédant des fonctions à leurs périphéries.

Le potentiel de la méthode « divergente » n'a pu être encore exploité au maximum du fait du faible nombre d'amorceurs plurifonctionnels bien « définis ». Cette méthode offre la possibilité de fonctionnaliser des étoiles et d'obtenir des structures particulières (branches de poly(styrène-b-oxyde d'éthylène) avec le poly(oxyde d'éthylène) à l'extérieur) impossibles à synthétiser par la méthode « convergente » ; les anions énolates ne pouvant amorcer la polymérisation du styrène.

Comme pour les étoiles homopolymères, le DVB a été copolymérisé avec différentes espèces lithiées (butyllithium⁽¹⁶¹⁾, naphthalène lithium⁽¹³³⁾, des oligomères de polystyryllithium⁽¹⁶²⁾) afin d'obtenir un amorceur multifonctionnel soluble dans le milieu réactionnel. Des étoiles de fonctionnalité très variable à branches poly(styrène-b-oxyde d'éthylène)⁽¹⁶¹⁾, poly(styrène-b-acrylate de t-terbutyle)⁽¹³³⁾ et poly(2-vinylpyridine-b-acrylate de t-terbutyle)⁽¹⁶²⁾ ont été synthétisées. Néanmoins, pour toutes ces études, les indices de polymolécularité se sont avérés élevés du fait du caractère non contrôlé de la formation des amorceurs (taille et fonctionnalité).

II/ Morphologie des étoiles à branches diblocs

L'intérêt porté sur ces polymères en étoile provient du fait que les propriétés physico-chimique de ces structures particulières sont grandement influencées par les effets d'incompatibilité. Ces étoiles offrent donc des propriétés intéressantes dans le domaine des micellisations et des séparations de phase quand on les compare à leurs homologues diblocs linéaires. En particulier, la structure étoile de type (AB)_n a permis de mettre en évidence l'existence de la morphologie gyroïde difficile à observer dans le cas des copolymères à blocs.

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Dans le cas des faibles interactions, l'énergie libre du système près de la transition ordre-désordre a été modélisé par Leibler⁽¹⁶³⁾. Il a été établi que pour un copolymère à blocs AB dont les blocs sont symétriques et contiennent N unités monomères, la valeur critique était égale à :

$$(\chi N)_c = 10,5$$

où χ est le paramètre d'interaction de Flory-Huggins.

Ceci implique que la séparation de phase est plus difficile dans le cas de copolymères diblocs que dans celui de leur homologue linéaire ($(\chi N)_c = 4$). Récemment, de la Cruz et Sanchez⁽¹⁶⁴⁾ se sont intéressés au cas des étoiles à copolymère à blocs (AB)_n. Ils ont montré que la séparation de phase est plus facile pour une étoile à copolymère à blocs que pour son homologue diblocs. Cette constatation théorique se manifeste expérimentalement d'une part par une tendance à obtenir plus facilement des micelles pour ces structures étoiles (AB)_n en solution^(76,165) et d'autre part par l'apparition d'une nouvelle morphologie⁽¹⁶⁶⁾ : la structure bicontinue ordonnée double diamant (BODD).

Observée pour la première fois par Aggarwal⁽¹⁶⁶⁾ sur des étoiles à bloc poly(styrène-b-isoprène) de fonctionnalité égale à 5 et de fraction volumique en styrène de 30%. Les études les plus complètes sur cette morphologie ont été menées par Thomas et coll.^(152,167-170). Ils ont permis une meilleure compréhension de cette structure qu'ils ont appelée la structure bicontinue ordonnée double diamant (BODD). Cette dernière est thermodynamiquement favorisée lorsque le nombre ou les masses molaires des branches augmentent. Les conditions requises pour observer cette morphologie sont une fraction volumique (en styrène ou isoprène) de 30% pour une masse molaire d'au moins 30000 g.mol⁻¹ et un nombre de branche minimale égal à 5.

CONCLUSIONS

Dans cette partie bibliographique, nous nous sommes efforcés de rappeler les différentes voies d'accès aux polymères à structure en étoile :

- la méthode convergente qui consiste à coupler des chaînes en croissance sur un agent plurifonctionnel antagoniste,
- la méthode divergente fondée sur l'utilisation d'un « cœur » plurifonctionnel pour faire croître les branches de « l'étoile »,
- la méthode « In-Out » qui combine les deux précédentes.

Le procédé qui consiste à recourir, dans les deux premières méthodes, à un composé divinylque pour former des nodules réticulés, est l'un des procédés les plus utilisés. Néanmoins, il ne présente qu'un intérêt limité en vue de la préparation d'objets ramifiés modèles. En effet les échantillons obtenus comportent des structures de fonctionnalités variées. Les polymères obtenus sont caractérisés par une grande dispersité en taille et seul un fractionnement ultérieur permet d'isoler des échantillons mieux définis.

Les résultats obtenus par Roovers et al.⁽²²⁾ sur la synthèse de polybutadiène en étoile comportant un nombre de branches égal à 128 nous inciteraient à conclure que la méthode convergente est la plus efficace pour préparer des échantillons bien définis et de fonctionnalité élevée. Mais une telle méthode implique un certain nombre de difficultés :

- la synthèse de tels composés plurifonctionnels dotés d'un nombre élevé et précis de fonctions antagonistes est délicate,
- l'accès à ces fonctions est limité en raison de l'encombrement stérique,
- un fractionnement ultérieur est toujours nécessaire,
- l'absence de fonction réactive à l'extrémité des branches.

Certes, quelques exceptions existent. Nous citerons par exemple les travaux de Roovers et al.^(2,22,26) qui ont réussi à contourner les deux premières difficultés avec la synthèse des dendrimères carbosilanes ($f= 8, 16, 32, 64, 128$) grâce auxquels ils ont pu désactiver de manière quantitative des chaînes de polybutadiényllithium (encombrement stérique minimum).

La méthode divergente présente également des avantages et quelques inconvénients :

- les branches des « étoiles » obtenues peuvent être fonctionnalisées à leur extrémité,

CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

- les échantillons n'ont normalement nul besoin d'être fractionnés,
- la gêne stérique joue un rôle mineur,
- le nombre de branches dépend directement de la fonctionnalité de l'amorceur.

Il apparaît donc que cette méthode est la plus intéressante du point de vue de la qualité des structures formées à la condition que la croissance des branches s'effectue selon un processus « vivant ». La difficulté principale est liée à la synthèse d'agents plurifonctionnels efficaces et bien définis. L'objectif de cette thèse a donc été de tester un nouveau système d'amorçage pluricarbanionique permettant de synthétiser des étoiles à trois et quatre branches.

CHAPITRE II :

CHOIX DU SYSTEME D'AMORCAGE

INTRODUCTION

L'objectif est ici de trouver une réaction permettant de transformer quantitativement un composé plurifonctionnel en amorceur pluricarbanionique lithié. Cette condition écarte deux des stratégies de synthèse bien connues permettant la formation d'espèces lithiées :

- la première, basée sur la réaction entre le lithium métallique et un produit chloré ; utilisée, notamment, pour la synthèse du butyllithium. Elle s'accompagne d'une réaction secondaire de couplage entre les espèces lithiées et les halogénures d'alkyle (couplage de Wurtz) (schéma 16) qui n'a pas de conséquence grave lors d'un amorceur monofonctionnel mais est rhédibitoire pour la formation d'espèces pluricarbanioniques.



Schéma 16 : Réaction de Wurtz

- la seconde qui consiste à arracher un proton acide à l'aide de bases de Lochman ou de superbases ; des études menées sur le triméthylbenzène⁽¹⁷¹⁾ ont montré que dans ces conditions un mélange d'espèces mono, di- et trilithiées est obtenu.

Seule la méthode employée par Quirk et al.⁽³⁾, développée dans le chapitre I, basée sur la chimie des composés diphenyléthylène a permis d'obtenir un amorceur tricarbocationique d'une efficacité proche de l'unité. Néanmoins, la synthèse de précurseurs de fonctionnalité supérieure n'a jamais été réalisée à notre connaissance.

Récemment Tsitsilianis et al. ⁽¹⁷²⁾ ont décrit la synthèse d'un amorceur difonctionnel dilithié soluble dans le tétrahydrofur permettant la polymérisation du styrène et de la 2-vinylpyridine. La molécule précurseur est un composé aromatique comportant deux atomes de brome (schéma 17).

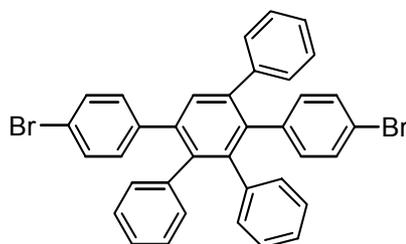


Schéma 17 : Précurseur dibromé

Les deux espèces phényllithium sur cet amorceur ont été générées par réaction d'échange brome-lithium. Le côté novateur de cette approche qui a reçu peu d'écho dans la

littérature a aiguisé notre curiosité et nous a incité à nous tourner vers cette dernière génération d'amorceur. Le fait qu'une large variété de molécules précurseurs bromées de fonctionnalité élevée (schéma 18) existe et qu'aucune publication n'ait fait état de l'utilisation de ces composés comme amorceurs plurifonctionnels ont été deux autres puissantes incitations pour approfondir cette chimie et l'appliquer à la réalisation d'étoiles.

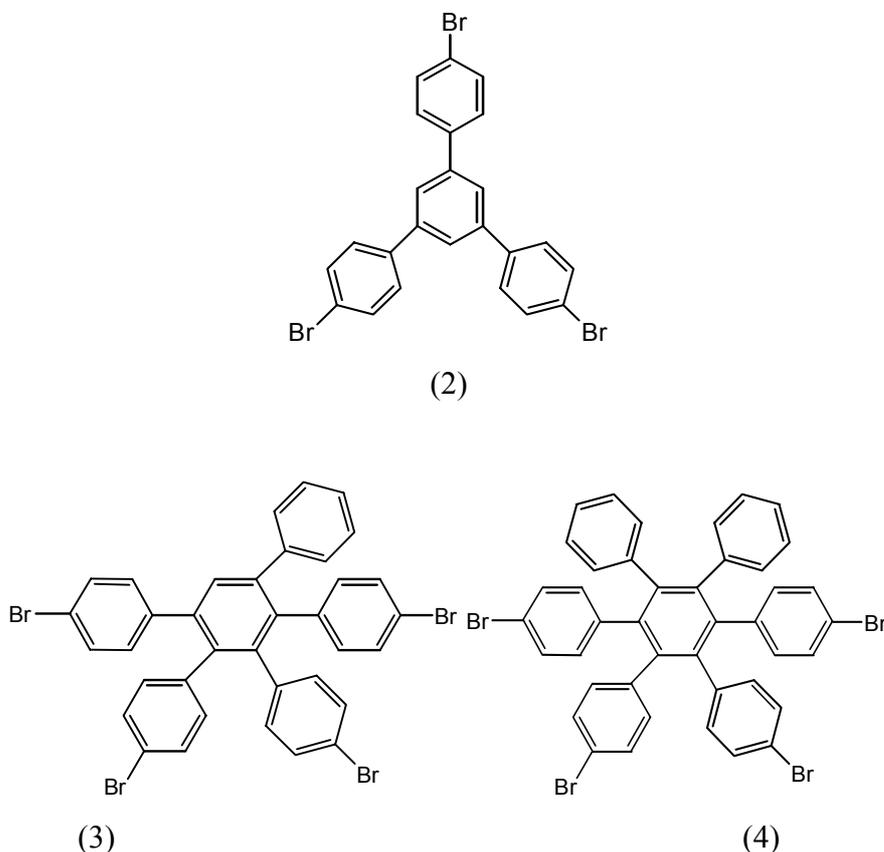
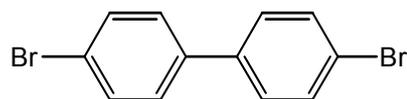


Schéma 18 : Précurseurs tri- et tétrabromé

Avant d'entreprendre la synthèse de systèmes pluricarbanioniques à partir de ces composés aromatiques pluribromés, nous avons essayé de trouver et d'optimiser les conditions qui permettent de transformer tous les sites bromés en espèces lithiées sur le 4,4'-dibromobiphényle (1).



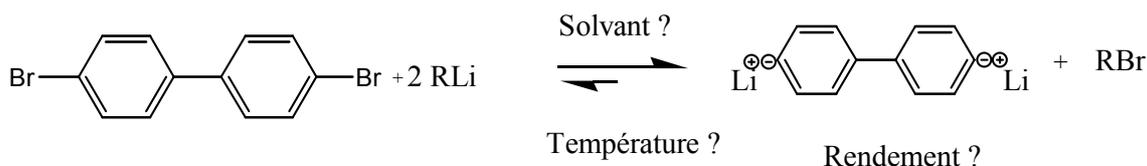
(1)

Au cours de ce chapitre, nous étudierons dans une première partie la réaction d'échange brome-lithium sur ce composé modèle dans différents solvants. Dans une seconde partie, nous utiliserons cet amorceur difonctionnel pour la polymérisation anionique du styrène et du butadiène avec pour objectif de contrôler l'efficacité de l'amorceur.

PREMIERE PARTIE : ETUDE DE LA REACTION D'ECHANGE

HALOGENE-LITHIUM

I/ Synthèse de l'amorceur dilithié



A/ Principe

Décrite par Gilman et al.⁽¹⁷³⁾, la réaction d'échange entre un halogène et un métal est l'une des méthodes les plus utilisées pour la synthèse des aryllithiums. Elle consiste en la réaction d'un composé aromatique halogéné, du type bromobenzène, avec un alkyllithium, du type n-butyllithium (schéma 19). Cette réaction équilibrée est fortement déplacée vers le composé lithié le plus stable et a été décrite comme quantitative sous certaines conditions.

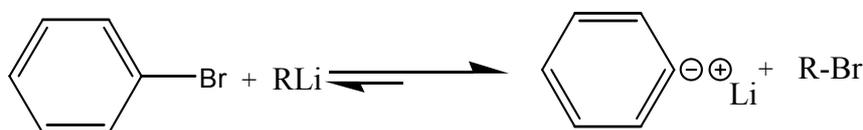


Schéma 19 : Réaction d'échange Halogène-Métal

Le couplage de Wurtz, réaction secondaire non négligeable dans le cas de bromures d'alkyle⁽¹⁷⁴⁾, ne se produit pas du fait de la faible nucléophilie des espèces phényllithium vis-à-vis des composés bromés.

B/ Recherche des conditions expérimentales optimales

Le rendement de cette réaction est fonction de différents paramètres expérimentaux telles la concentration en composé bromé, la nature du solvant, la température et la nature de l'alkyllithien utilisé. Afin d'optimiser au mieux les conditions opératoires, nous nous sommes appuyés sur les résultats déjà publiés sur la réaction d'échange brome-lithium⁽¹⁷⁵⁻¹⁸⁰⁾.

Parmi les différents alkyllithium envisageables, nous avons choisi le sec-butyllithium. En effet, bien que le n-butyllithium ait été le plus utilisé jusqu'alors, Tsitsilianis et al.⁽¹⁷²⁾ ont démontré que la réaction d'échange est quantitative avec le sec-butyllithium. Il est à noter que le ter-butyllithium est plutôt préconisé pour la réaction d'échange iode-lithium⁽¹⁸¹⁾.

La concentration du composé bromé dans toutes nos expériences a été choisie proche de celle utilisée par Trepka et al. ⁽¹⁷⁹⁾, $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; valeur qui leur a permis d'obtenir plus de 95% de conversion en espèce phényllithium.

La réaction d'échange peut s'effectuer aussi bien dans des solvants apolaires⁽¹⁷⁹⁾ que polaires⁽¹⁷³⁾, les solvants les plus appropriés étant ceux dans lesquels le composé bromé est soluble. Pour le 4,4'-dibromodiphényle, nous avons utilisé le THF, le diméthyléther, le benzène et le toluène. Dans le cas des solvants polaires, les réactions sont réalisées entre -60 et -100°C. Même si le rendement de la réaction est indépendant de la température, le fait que les espèces lithiées soient peu stables dans le THF ou le diméthyléther nécessite de travailler à basse température. En effet, les composés de type alkyllithium réagissent avec les fonctions éthers et provoquent des réactions de clivage⁽¹⁷⁴⁾ qui conduisent à la formation d'alcène et d'alkoxyde de lithium (schéma 20).

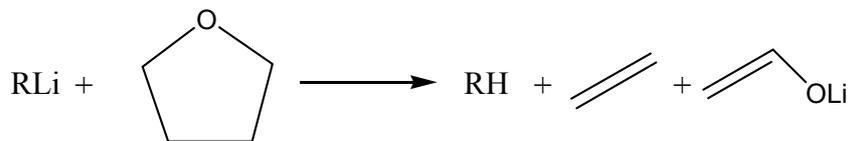


Schéma 20 : Réaction des alkyllithiums avec le THF

La vitesse de décomposition de ces espèces lithiées en présence de composés éthers dépend de la structure du composé lithié, de l'éther et de la température. Par exemple, dans le THF, le sec-butyllithium n'est stable que pour des températures inférieures à -40°C tandis que l'espèce phényllithium permet de travailler à des températures de l'ordre de 0°C⁽¹⁸²⁾.

Suite à ces travaux, nous avons décidé de travailler à -78°C pour les solvants polaires et à température ambiante pour les solvants apolaires ; en sachant que dans ce dernier cas aucune limitation de température n'existe.

Comme par ailleurs, les composés lithiés synthétisés dans cette étude sont censés servir d'amorceurs pluricarbanioniques de fonctionnalité précise, la présence d'impureté protonique est à proscrire totalement. Cela implique l'utilisation de réactifs et de solvants purs et secs ainsi que l'emploi de techniques de transfert sous-vide. Ces conditions constituent des différences majeures avec celles pratiquées dans les études précédentes sur cette réaction d'échange.

Pour éviter un mélange d'amorceurs de fonctionnalité différente, la stœchiométrie entre le sec-butyllithium et le composé dibromé doit être respectée. Cela implique la nécessité de doser la solution de sec-butyllithium^(183,184).

C/ Caractérisation de la réaction

La technique de chromatographie en phase vapeur (CPV) nous a été utile pour quantifier la réaction. Ce type d'analyse repose sur la reproductibilité des séparations et sur la relation entre la masse injectée du composé dans la colonne du chromatographe et l'aire du pic correspondant sur le chromatogramme. La méthode choisie est celle de l'étalonnage interne. Facile à mettre en œuvre, elle permet de calculer la teneur (pourcentage massique) des différents constituants présents au sein de chromatogrammes, même lorsqu'ils sont très encombrés. Un standard est ajouté dans le milieu réactionnel. Celui-ci est inerte vis-à-vis du milieu réactionnel et possède un temps de rétention proche du composé à doser. Une description plus détaillée de la méthode et des calculs est faite dans la partie expérimentale.

L'instabilité des espèces lithiées ne permettant pas un dosage direct, du méthanol, dont la réaction avec les composés lithiés est quantitative⁽¹⁷⁴⁾, a été ajouté au milieu réactionnel avant analyse (schéma 21).

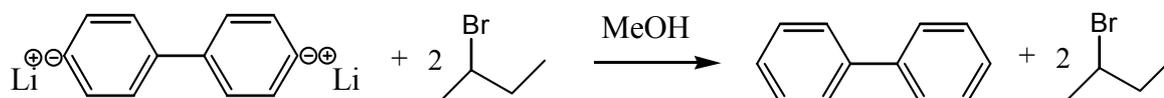
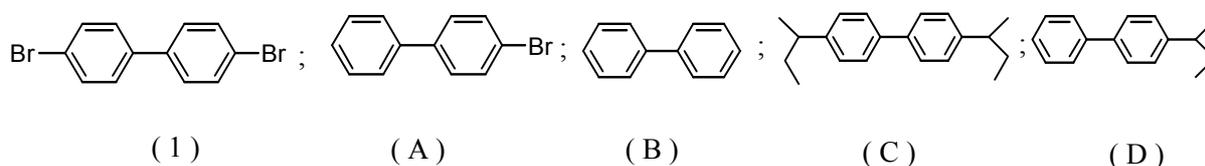


Schéma 21 : Désactivation avec du méthanol

En cas de réaction d'échange partielle ou de réaction secondaire, d'autres produits peuvent être présents en fin de réaction.



Chacun de ces produits a un temps de rétention sur la colonne différent. Par ailleurs, les produits (1), A et B présentent l'avantage d'être commerciaux et donc facilement identifiables.

D/ Résultats et discussions

Le tableau 2 récapitule l'ensemble des résultats obtenus au cours de cette étude. Les temps de réaction et les concentrations en dérivé bromé correspondent à ceux communément utilisés dans la littérature.

Solvant	Température (°C)	[Br ₂ Ph ₂] (mol.l ⁻¹)	Temps (min)	$\frac{[\text{secBuLi}]}{[\text{Br}_2\text{Ph}_2]}$	Consommation du Br ₂ Ph ₂ (%) ⁽¹⁾
Ether	-78	5,3.10 ⁻²	60	2	> 99
THF	-78	5,3.10 ⁻²	60	2	> 99
Toluène	25	5,3.10 ⁻²	20	2	> 99
Benzène	25	5,3.10 ⁻²	20	2	> 99

(1) calculée en faisant $([A(\text{Ph}_2\text{Br}_2)/A(\text{undécane})]_t/[A(\text{Ph}_2\text{Br}_2)/A(\text{undécane})]_{t=0}) \times 100$ avec A=Aire du pic

Tableau 2 : Rendement des réactions d'échange en fonction du solvant

L'analyse des chromatogrammes révèle la disparition du pic correspondant au 4,4'-dibromobiphényle et l'apparition de deux autres pics. Le premier a été identifié comme étant celui du 2-bromobutane et le second du biphényle. La réaction apparaît quantitative quel que soit le solvant employé. Le milieu est exempt des composés A, C et D.

Bien que le milieu soit homogène après addition de méthanol, il est à noter que les espèces dilithiées sont, quant à elles, insolubles dans tous les solvants. Ceci peut s'expliquer par la tendance des espèces lithiées à s'associer sous la forme de dimère, tétramère ou hexamère en raison de l'existence de fortes interactions entre les charges ioniques. En effet, on trouve dans la littérature de nombreux exemples d'amorceurs difonctionnels rendus totalement insolubles en raison de leur association tridimensionnelle⁽¹⁸⁵⁾. Pour résoudre ces problèmes, les chercheurs ont cherché à jouer sur la taille des structures des précurseurs en essayant de réduire à la fois le degré d'association et augmenter l'énergie de solubilisation de ces entités⁽¹⁸⁵⁾. Ainsi l'amorceur dilithié de Tsitsilianis et al.⁽¹⁷²⁾ substitué par un nombre élevé de groupements phényle est totalement soluble dans le THF contrairement aux espèces biphényldilithium que nous avons synthétisées.

Rappelons que la seconde étape consiste à tester ces espèces biphényldilithium comme amorceurs de la polymérisation anionique du butadiène et du styrène. Tout amorçage hétérogène conduisant à des produits dont la distribution des masses molaires est élargie

($I_p > 1,2$)⁽¹⁸⁶⁻¹⁸⁸⁾, il nous a fallu trouver un moyen de solubiliser ces espèces avant de les essayer en polymérisation,.

II/ Essais de solubilisation des espèces biphényldilithium

Deux stratégies ont été tentées pour solubiliser les espèces biphényldilithiées : l'« ensemencement » et l'ajout d'additifs.

A/ La technique dite d' « ensemencement »

Décrite par Madani et al.⁽¹⁸⁹⁾, cette technique consiste à faire réagir une faible quantité de monomère sur les espèces insolubles. En additionnant une voire plusieurs unités monomères sur un site de l'amorceur, les espèces lithiées peuvent devenir solubles dans le milieu. Malheureusement, ni l'addition de styrène, d' α -méthylstyrène, de diphényléthylène ou de butadiène n'ont permis d'obtenir le résultat escompté. Les espèces biphényldilithium sont soit fortement agrégées ou/et de trop faible réactivité pour réagir avec ces monomères.

B/ Ajout d'additifs

Il est aujourd'hui bien établi que l'addition de certains additifs, en modifiant le taux d'agrégation des espèces lithiées, permet d'améliorer leur solubilité. Les additifs ont été ajoutés après avoir réalisé la synthèse de l'espèce dilithiée selon les conditions opératoires décrites dans le tableau 3.

Les additifs choisis pour cette étude ont été sélectionnés pour leur efficacité vis-à-vis des amorceurs difonctionnels^(187,190-194). On distingue plusieurs catégories en fonction de leur mode d'action et des interactions développées. Les alcoolates de lithium, la tétraméthyléthylènediamine (TMEDA), l'anisole et la triéthylamine sont des agents chélatants développant des interactions de type σ avec le cation lithium. Le durène, quant à lui, développe des interactions de type π . Le dibutylmagnésium (DBM) et le triisopropylaluminium forment des complexes « ate » avec les espèces lithiées⁽¹⁹⁵⁾. Le tableau 3 résume les résultats obtenus.

CHAPITRE II : CHOIX DU SYSTEME D'AMORCAGE

Solvant	Additif	[Additif]/[Li]	Soluble
Apolaire			
Benzène	Sans		Non
	t-BuOLi	5	Non
	Triisopropylaluminium	10	Non
	Triéthylamine	10	Non
	Anisole	10	Non
	DBM	1→10	Non
	Durène	10	Non
	TMEDA	1	Oui
Toluène	Sans		Non
	TMEDA	1→10	Non
Polaire			
THF	Sans		Non
	TMEDA	1→10	Non
Ether	Sans		Non
	TMEDA	1→10	Non

Tableau 3 : Essai de solubilisation

Seule la TMEDA a permis de solubiliser les espèces dilithiées dans le benzène. Le caractère bidentate de cet additif, que l'on ne retrouve dans aucun autre des composés testés, pourrait être la cause de cette différence de comportement. Par ailleurs, il nous faut admettre une participation des molécules de benzène dans le processus de solubilisation des espèces lithiées, tous les essais de solubilisation dans les autres solvants s'étant révélés infructueux. Cette possibilité n'est guère surprenante car des études récentes⁽¹⁹³⁾ ont montré que le benzène pouvait, comme le durène mais à un degré moindre, former des interactions π avec le lithium.

L'utilisation de la TMEDA en augmentant la solubilité et en modifiant le taux d'agrégation des espèces lithiées peut être responsable de toute une série de réactions – pas forcément espérées- qu'il nous a fallu examiner.

III/ Etude des réactions secondaires

Celles-ci ont été suivies par CPV avec le undécane comme étalon interne. Les calculs sont présentés dans la partie expérimentale.

A/ Etude de la réaction du biphényldilithium avec le 2-Bromobutane en présence de tétraméthylènediamine

Dans une première étape, la réaction du 4,4' dibromobiphényle avec du sec-butyllithium dans le benzène à température ambiante conduit à la formation du composé dilithié et de 2-bromobutane ainsi qu'il a été indiqué auparavant (schéma 21). Comme nous l'avons vu au paragraphe I, cette réaction est quantitative et s'effectue sans réaction secondaire. Après 20 minutes, la TMEDA est ajoutée afin de solubiliser l'amorceur. Cet ajout peut favoriser l'attaque des espèces dilithiées ainsi activées sur le 2-bromobutane désactivant un ou plusieurs sites d'amorçage (schéma 22).

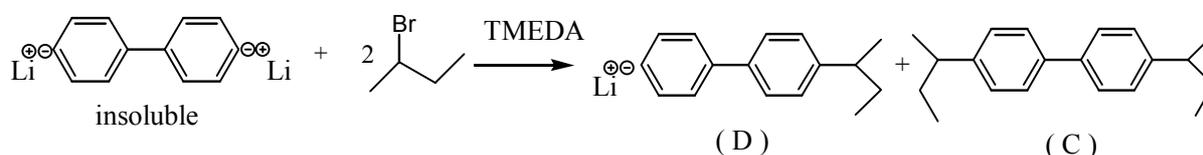


Schéma 22 : Réaction de désactivation avec le 2-bromobutane

Une étude cinétique a donc été menée afin de suivre la consommation du 2-bromobutane par les espèces biphényldilithium en présence de TMEDA. Tous les prélèvements sont désactivés avec du méthanol avant injection. La consommation du 2-bromobutane en fonction du temps est présentée dans le tableau 4.

Temps (min)	10	30	60	90
Consommation du 2-bromobutane ⁽¹⁾ (%)	0	0	0	10

(1) calculée en faisant le rapport : $[(A_{2\text{-bromobutane}})/(A_{\text{undécane}})]_t / [(A_{2\text{-bromobutane}})/(A_{\text{undécane}})]_{t=0}$ avec A= Aire du pic

Tableau 4 : Réaction du biphényldilithium avec le 2-bromobutane

L'étude des chromatogrammes révèle une diminution du pic du 2-bromobutane associée à l'apparition d'autres pics. Cette réaction, bien que présente est lente ; surtout 10% du 2-bromobutane est consommé en 90 minutes.

Afin d'éviter la perte de centres actifs liée à l'existence de cette réaction secondaire, le monomère devra donc être totalement additionné dans le milieu et polymérisé en moins de 60 minutes.

B/ Réaction de métallation du benzène

Des études précédentes ont montré que la réaction entre le benzène et des composés lithiés (phényllithium, sec-butyllithium,...) en présence de TMEDA conduit à la formation d'espèces phényllithium^(196,197). Bien que cette réaction n'ait été jusqu'à ce jour quantifiée pour des temps très courts, il a été établi que ces espèces peuvent amorcer la polymérisation du monomère⁽¹⁹⁸⁾ générant alors dans le milieu une population supplémentaire. Pour des raisons expérimentales, le sec-butyllithium a été employé (schéma 23).

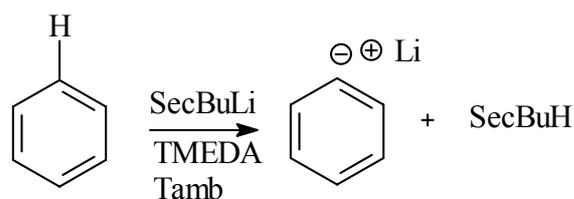


Schéma 23 : Réaction de métallation du benzène

Des prélèvements ont été effectués au cours du temps et désactivés avec du triméthylchlorosilane (schéma 24). Cet agent conduit à une réaction rapide et totale avec les composés phényllithium⁽¹⁷⁸⁾.

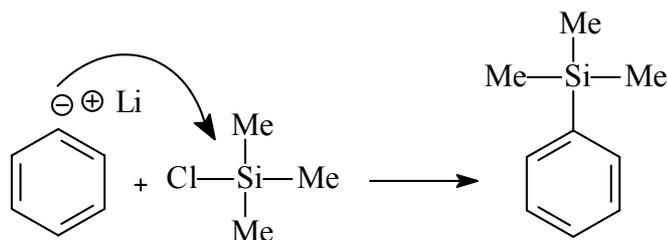


Schéma 24 : Désactivation des espèces phényllithium par le chlorotriméthylsilane

Nous avons pu constater l'apparition d'un pic attribué au triméthylphénylsilane dont l'aire sur celui de l'étalon interne n'a fait qu'augmenter au cours du temps. Les résultats présentés dans le tableau 5 révèlent qu'après 30 minutes déjà 15 % d'espèces phényllithium sont formées.

Temps (min)	10	30	60
Conversion(%) ⁽¹⁾	0	15	35

(1) $100 \cdot \frac{\{[(\text{Achlorotriméthylsilane})/(\text{Aundécane})]_t / [(\text{Achlorotriméthylsilane})/(\text{Aundécane})]_{t=0}\}}{\text{calculée en faisant}}$
avec A= Aire du pic correspondant.

Tableau 5 : conversion du benzène en phényllithium calculée à partir de la consommation du chlorotriméthylsilane

Le sec-butyllithium étant plus réactif, les temps de réaction observés sont donc certainement supérieurs à ceux de notre système qui met en jeu des espèces biphényldilithium. Néanmoins, cette réaction existe et pour s'affranchir de celle-ci, il est donc nécessaire d'ajouter le monomère au plus tard dix minutes après la TMEDA.

IV/Conclusions

L'utilisation de la réaction d'échange halogène-lithium permet de former des espèces biphényldilithium de manière quantitative dans le benzène et le THF. L'addition de TMEDA solubilise ces espèces seulement dans le benzène. Par ailleurs, cet additif est susceptible d'engendrer des réactions secondaires qui ne se produisent que pour des périodes assez longues. L'expérimentateur a donc à sa disposition un laps de temps assez long pour ajouter le monomère après la formation des espèces dilithiées. Le schéma 25 rappelle nos résultats obtenus et recense les espèces présentes dans le milieu.

CHAPITRE II : CHOIX DU SYSTEME D'AMORCAGE

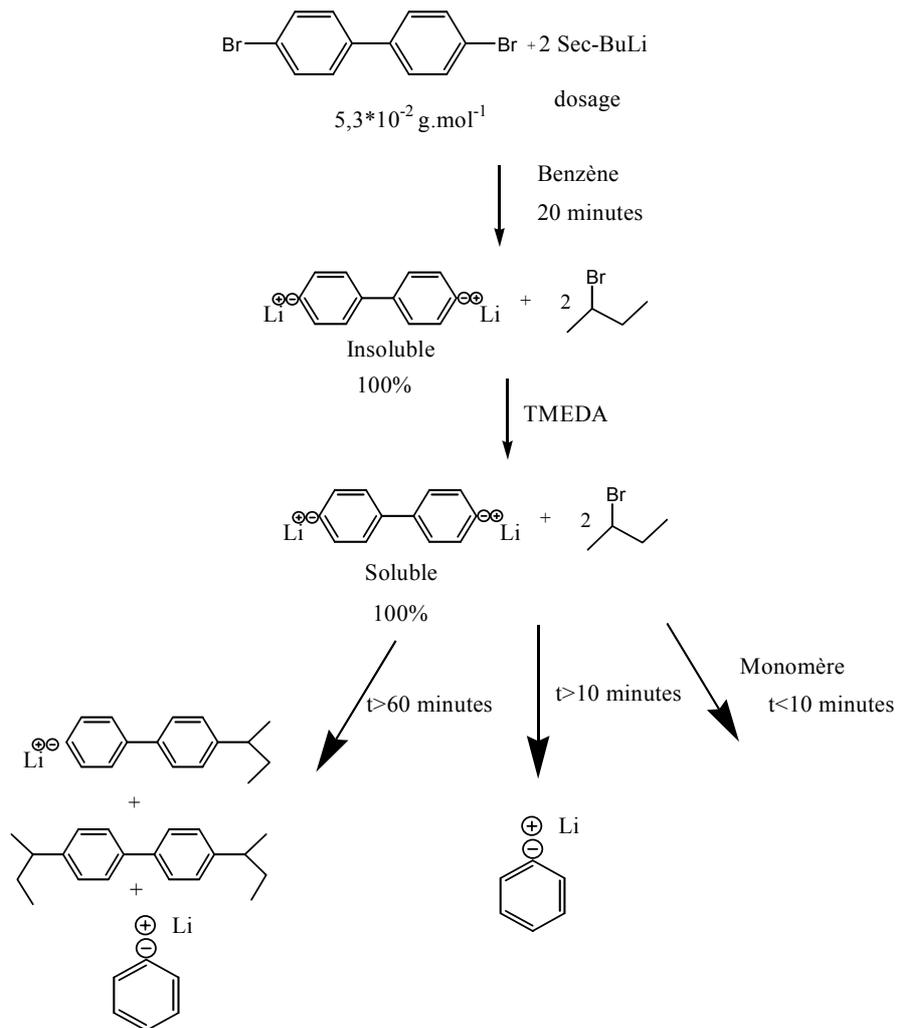


Schéma 25 : Schéma récapitulatif

**DEUXIEME PARTIE : UTILISATION DE L'AMORCEUR
DIFONCTIONNEL POUR LA SYNTHESE DE TRIBLOCS
POLY(BUTADIENE-b-STYRENE-b-BUTADIENE)**

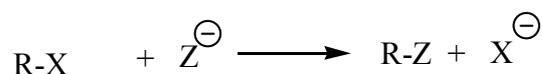
L'objectif de cette partie est de déterminer si les espèces biphenyldilithium sont susceptibles d'amorcer la polymérisation anionique du styrène et du butadiène en présence de TMEDA. Avant d'effectuer des essais de polymérisation, il est important de s'assurer que le 2-bromobutane ne va pas réagir avec les espèces polystyryllithium. Dans le cas contraire, le processus ne serait plus « vivant » et les polymères obtenus posséderaient des distributions des masses molaires larges ($I_p > 1,1$).

I/ Etude de la réaction des espèces polystyryllithium avec le 2-bromobutane en présence de tétraméthylènediamine

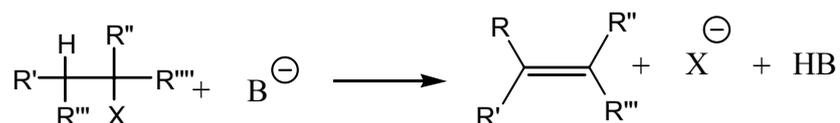
A/ Principe

La mise en présence d'un halogénure d'alkyle (RX) et d'un nucléophile (Z^\ominus) conduit à deux réactions en compétition :

- la réaction de substitution correspond au remplacement d'un ion halogénure, X^\ominus (dit groupe libérable), par le nucléophile :



- la réaction d'élimination qui se traduit par la perte globale de HB, provenant de l'halogénure, et la formation d'un alcène :



Cette réaction est une β -élimination et résulte du caractère basique des alkyllithium. Les caractères structuraux de l'halogénure, du nucléophile, les effets de solvant et les conditions réactionnelles influent sur l'importance relative de chacune de ces deux réactions. Celles-ci peuvent être d'ordre 1, SN1 et E1 ou d'ordre 2, SN2 et E2.

B/ Résultats et discussion

Dans un premier temps, la polymérisation du styrène est amorcée par le complexe (1/1) BuLi :TMEDA dans le benzène à température ambiante. Après consommation totale du styrène, le composé 2-bromobutane est additionné en quantité stœchiométrique par rapport aux chaînes polystyryllithium (schéma 26). Il est important de noter que la concentration des chaînes polystyryllithium est identique à celle qui sera utilisée pour nos futurs essais de polymérisation : 0,1 mol.l⁻¹.

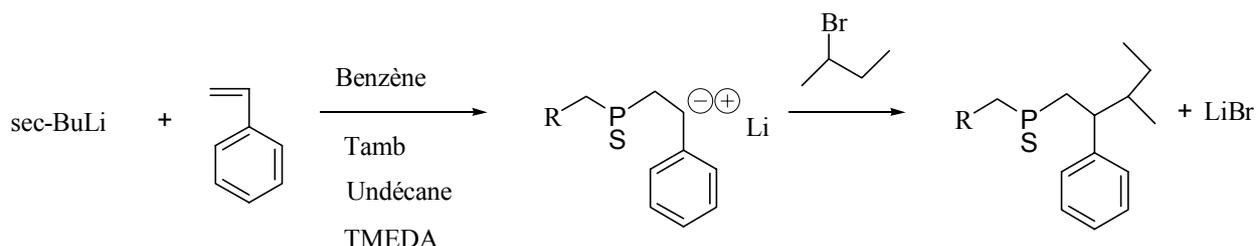


Schéma 26 : Réaction des PSLi avec le 2-bromobutane

La disparition du composé bromé est suivie par CPV en prélevant du milieu réactionnel des échantillons au cours du temps. Ceux-ci sont désactivés au méthanol. Le undécane est introduit dès le début de la réaction dans le milieu réactionnel et est utilisé comme étalon interne. Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 6.

Temps (min)	30	60	720
Consommation du 2-bromobutane (%) ⁽¹⁾	70	87	95

(1) calculée en faisant le rapport : $\{(A_{2\text{-bromobutane}})/(A_{\text{undécane}})]_t / [(A_{2\text{-bromobutane}})/(A_{\text{undécane}})]_{t=0}\} \times 100$ avec A= Aire du pic

Tableau 6 : Consommation du 2-bromobutane en fonction du temps

La réaction des anions polystyryllithium en présence de TMEDA avec le composé bromé est mise en évidence par cette expérience. Au bout de 30 minutes, 70% de celui-ci est consommé. Le 2-bromobutane est donc un agent désactivant à éliminer absolument avant que le monomère soit ajouté.

C/ Réaction d'élimination du composé bromé

Bailey et al.⁽¹⁸¹⁾ ont montré que l'ajout d'un nouvel équivalent de t-butyllithium permettait d'éliminer le composé iodé formé lors de la réaction d'échange iode-lithium. Par analogie, l'addition d'une nouvelle quantité de sec-butyllithium peut permettre de consommer le 2-bromobutane (schéma 27).

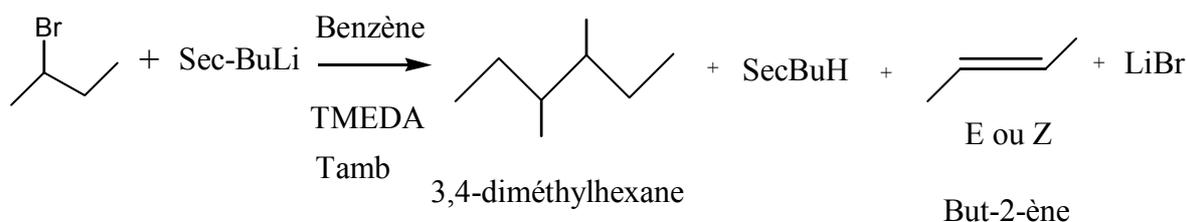


Schéma 27 : Réaction entre le 2-bromobutane et le sec-butyllithium

Nous avons donc étudié la réaction entre le sec-butyllithium et le 2-bromobutane dans le benzène, à température ambiante, avec ou sans TMEDA. Notre but n'est pas ici de déterminer l'ordre de la réaction mais de quantifier la consommation du 2-bromobutane. Le schéma 27 présente également les différents produits susceptibles d'être obtenus.

Le tableau 7 montre la consommation du 2-bromobutane, suivie par CPV, en fonction du temps avec et sans TMEDA.

[TMEDA]/[BuLi]	0							1
Temps de réaction (min)	1	3	5	10	30	60	90	1
Consommation du 2-bromobutane ⁽¹⁾ (%)	0	0	10	30	80	80	80	100

(1) calculée en faisant le rapport : $\frac{\{(A_{2\text{-bromobutane}})/(A_{\text{undécane}})\}_t}{\{(A_{2\text{-bromobutane}})/(A_{\text{undécane}})\}_{t=0}} \times 100$ avec A= Aire du pic

Tableau 7 : Consommation du 2-bromobutane en fonction du temps

L'addition d'un équivalent de sec-butyllithium en présence d'un équivalent de TMEDA conduit à l'élimination complète et rapide ($t < 1$ minute) du composé bromé. Sans TMEDA, cette réaction d'élimination est bien plus lente puisqu'au bout d'une heure, il reste encore 20% de produit bromé. Le chromatogramme obtenu dans le cas de l'expérience avec la

TMEDA montre l'apparition d'un seul nouveau pic, identifié comme étant le 3,4-diméthylhexane. Il semble donc que cette réaction ne conduise qu'à la formation du produit issu de la substitution nucléophile. La TMEDA se complexant avec le sec-butyllithium (figure 2), le taux d'aggrégation est modifié et le sec-butyllithium devient plus réactif dans le milieu favorisant la substitution nucléophile.

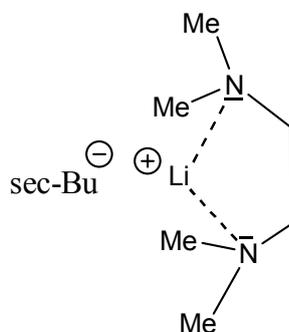


Figure 2 : Représentation schématique du complexe sec-butyllithium/TMEDA

D/ Conclusions et Stratégies envisageables

Le schéma 28 résume les deux stratégies qui ont été élaborées compte tenu des résultats précédents pour obtenir un amorceur difonctionnel pur.

CHAPITRE II : CHOIX DU SYSTEME D'AMORCAGE

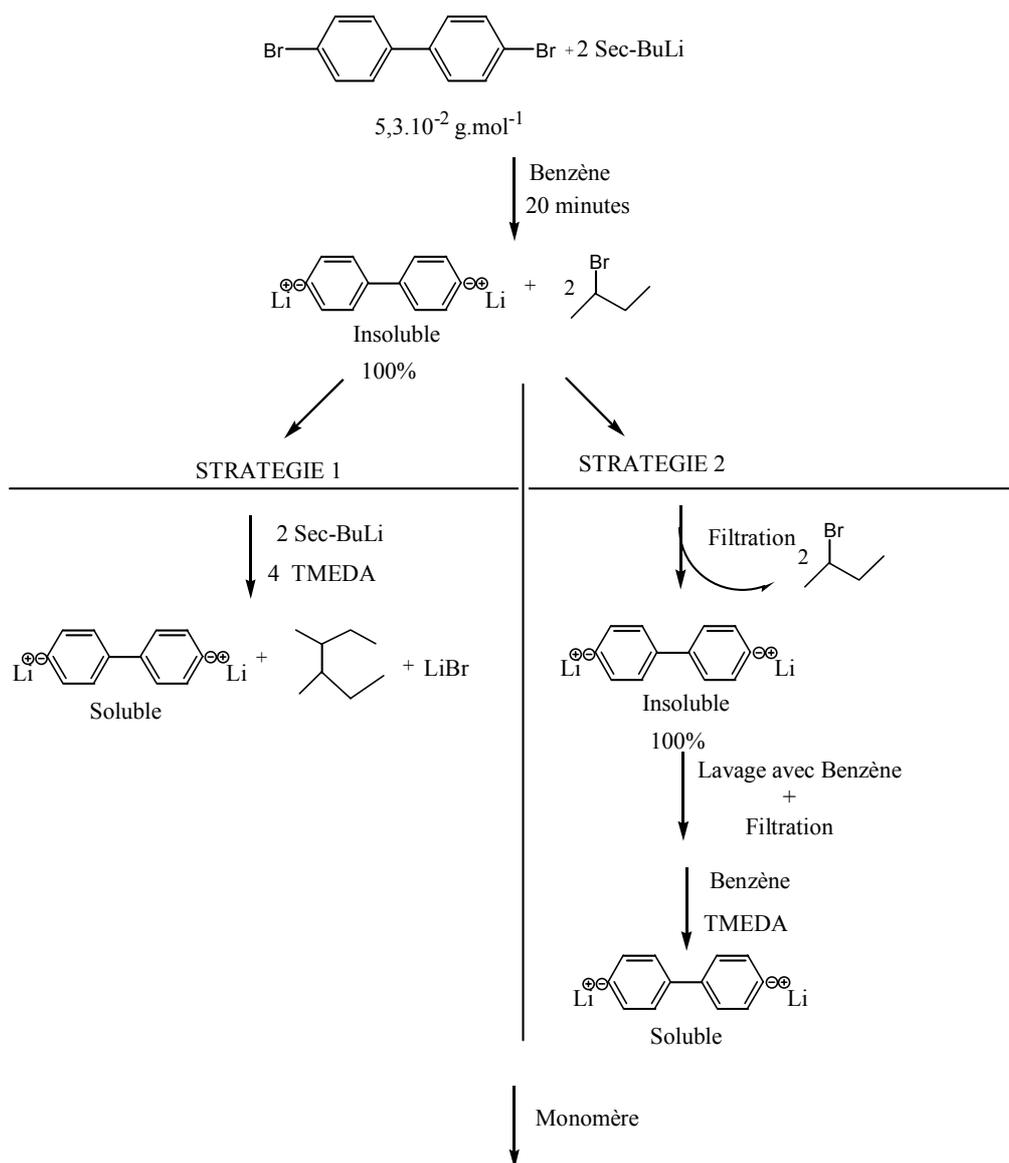


Schéma 28 : Stratégies de synthèse possibles

La première étape est commune aux deux stratégies. Elle consiste en la synthèse des espèces biphényldilithium. Le 4,4'-dibromobiphényle réagit avec deux équivalents de sec-butyllithium dans le benzène à température ambiante. Les espèces dilithiées sont insolubles dans le benzène. Deux stratégies sont dès lors possibles.

- La première consiste à ajouter à la fois quatre équivalents de TMEDA et deux nouveaux équivalents de sec-butyllithium dans le milieu réactionnel, cela pour permettre la solubilisation des espèces biphényldilithium et l'élimination complète du composé 2-bromobutane. De façon pratique, tout le sec-butyllithium est ajouté dès le début. Dans cette stratégie, le point crucial est la stœchiométrie en sec-butyllithium. En effet, un léger excès de ce dernier générerait une population supplémentaire issue d'un amorçage monofonctionnel. Il

est donc nécessaire de connaître la masse précise du composé dibromé ainsi que la concentration exacte du sec-butyllithium.

- La seconde tire profit de l'insolubilité des espèces dilithiées. Elle consiste à filtrer la solution et à la laver plusieurs fois afin d'éliminer toute trace de 2-bromobutane. Le sec-butyllithium résiduel peut également être éliminé lors de cette étape ce qui permet de s'affranchir des problèmes de stœchiométrie. Après cette étape, le milieu réactionnel n'est plus constitué que de l'espèce biphényldilithium. Du benzène est rajouté ainsi qu'un équivalent de TMEDA par rapport au lithium afin de solubiliser ces espèces.

L'ultime étape de ces deux stratégies est l'addition de monomère.

II/ Polymérisation du styrène

A/ Rappels sur la polymérisation anionique du styrène en présence de tétraméthylènediamine

Helary et Fontanille^(199,200) ont étudié l'influence des multiamines dans le cas de la polymérisation du styrène par les alkylolithiens.

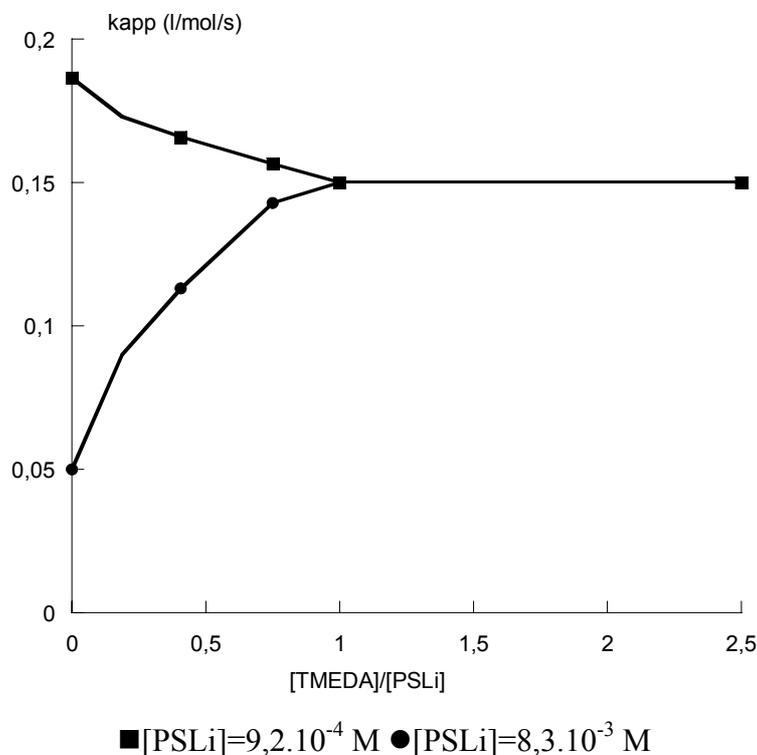


Figure 3 : Influence du rapport r sur la constante de vitesse du polystyrène

Ils ont mis en évidence que la vitesse de propagation varie pour des rapports ($r=[\text{TMEDA}]/[\text{Li}]$) inférieurs à l'unité puis devient constante pour des rapports supérieurs à un (figure 3). Ce phénomène est expliqué par la complexation des espèces lithiées qui devient totale à partir de r égale à l'unité.

Pour r inférieur à un, l'effet de la TMEDA sur la cinétique de polymérisation diffère selon le domaine de concentration en centres actifs ; pour des concentrations faibles, on observe une décroissance de la réactivité pour des rapports en TMEDA croissants de 0 à 1, alors qu'à l'inverse, la réactivité augmente dans le domaine de concentration en centres actifs plus élevé. Le changement de comportement est obtenu pour $[\text{PSLi}] = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$.

Nous nous sommes placés dans des conditions telles que le rapport r est supérieur à l'unité, nous affranchissant ainsi de tout effet.

B/ Stratégie 1 : Neutralisation du milieu

L'addition du styrène dans le milieu réactionnel se fait lentement. Après polymérisation du styrène, la réaction est désactivée par du méthanol dégazé et le milieu réactionnel caractérisé par chromatographie d'exclusion stérique (CES) et par CPV.

La CPV qui ne révèle pas la présence de biphényle nous permet de vérifier que toutes les espèces biphényldilithium ont été consommées lors de la réaction d'amorçage.

L'analyse du chromatogramme obtenu par CES (figure 4) montre la présence de deux populations (I et II) dont les masses molaires varient du simple au double.

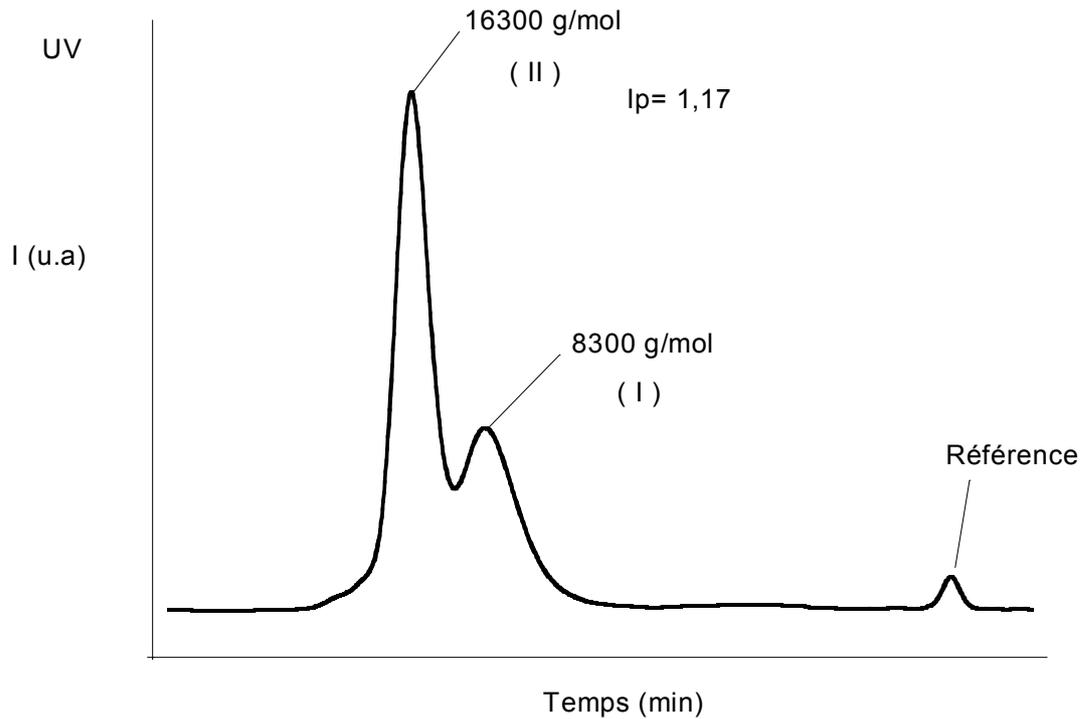


Figure 4 : Chromatogramme CES obtenu pour l'essai de neutralisation

Si on suppose que la constante d'amorçage du couple sec-butyllithium/TMEDA est du même ordre de grandeur que celle du couple phényllithium/TMEDA, la population (II) serait issue de l'amorceur diluée et la population (I) de l'amorçage par du sec-butyllithium résiduel. Afin de vérifier cette hypothèse, une nouvelle expérience est réalisée en présence d'un grand excès de sec-butyllithium (quatre équivalents). La quantité de styrène et de composé dibromé sont identiques à l'expérience précédente. Le chromatogramme (figure 5) révèle là encore la présence de deux populations.

Détecteur U.V

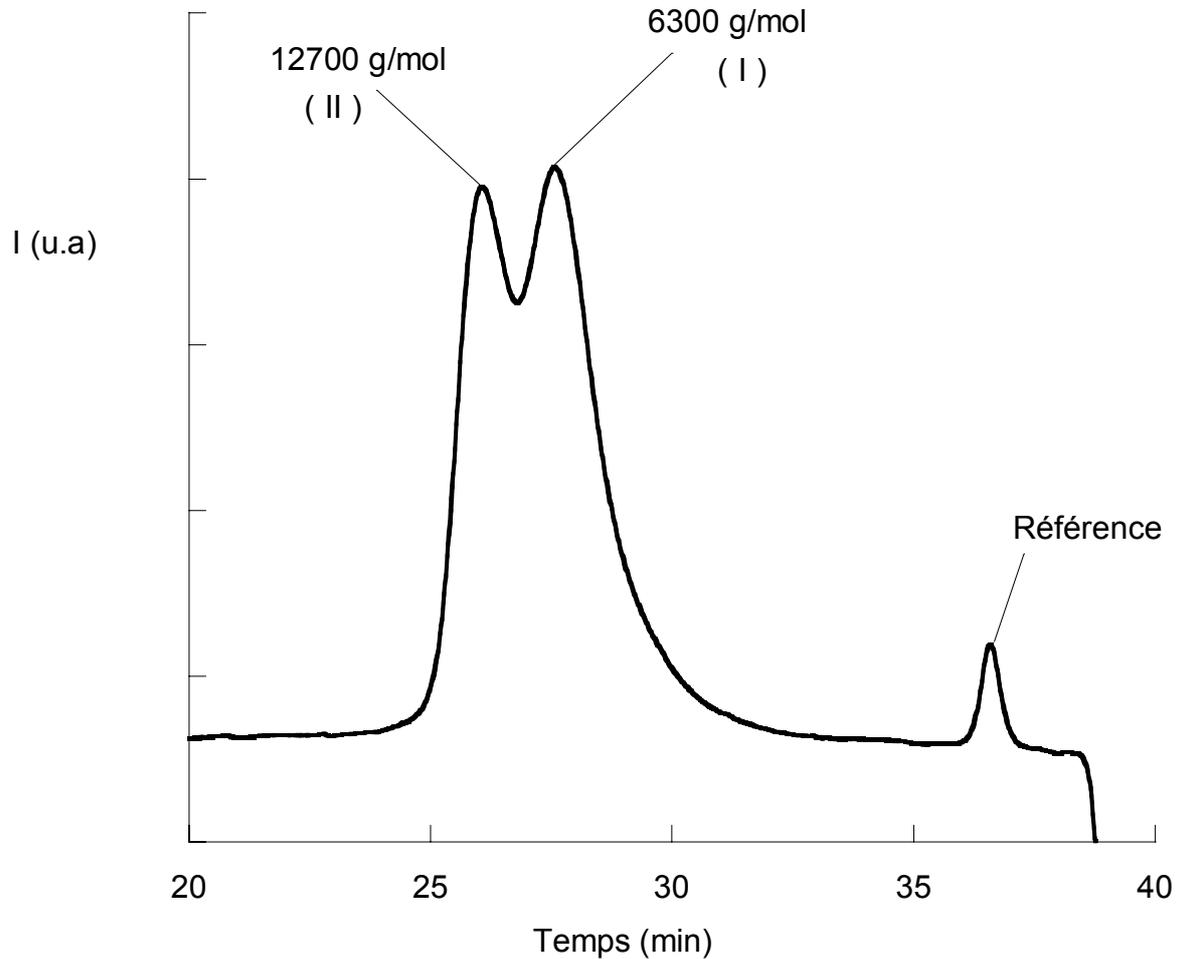


Figure 5 : Chromatogramme CES obtenu après avoir augmenté la quantité de sec-butyllithium

La proportion de la population I a augmenté par rapport à l'essai précédent proportionnellement à l'augmentation de la concentration en amorceur monofonctionnel. Les valeurs des masses molaires ont diminué en accord avec une augmentation de la concentration en centres actifs. Cette expérience constitue une preuve indirecte que la population (II) est issue d'un amorçage difonctionnel. Toutefois, elle met en évidence également un amorçage parasite par le sec-butyllithium. En dépit de nombreux essais, aucune expérience réalisée conformément à cette stratégie n'a permis d'obtenir exclusivement la population (II) issue d'un amorçage difonctionnel. Cela est dû à la difficulté de respecter la stœchiométrie entre le sec-butyllithium et le 4,4'-dibromobiphényle du fait de l'incertitude sur la pesée du composé dibromé, du volume et surtout de la concentration du sec-butyllithium. Ce dernier paramètre est de loin le plus difficile à contrôler, la concentration étant intimement liée à la technique de

dosage. En effet, Suffert⁽²⁰¹⁾ a observé que selon les méthodes de dosage utilisées, la valeur de la concentration de la solution commerciale de sec-butyllithium varie entre 1,09 et 1,46.

Le dosage par UV-visible de la concentration en amorceur, par analogie avec les travaux de Lutz et al.⁽²⁰²⁾ et Bastelberg et al.⁽²⁰³⁾, n'a pu être possible. En effet, les espèces phényllithium ne présentent pas de bande d'absorption caractéristique identifiable entre 200 et 500 nm.

C/ Stratégie 2 : Filtration du milieu

Les conditions d'addition et de polymérisation du styrène sont identiques à celles utilisées pour la première stratégie. Le milieu a été caractérisé avec les mêmes méthodes. Les caractéristiques moléculaires des polymères obtenus sont présentées dans le tableau 8.

Echantillon	$\overline{DP}_{théo}^{(1)}$	$\overline{Mn}_{théo}^{(2)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mn}_{exp}^{(3)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{DP}_{exp}^{(4)}$	$I_p^{(5)}$
1	144	15000	16400	157	1,12
2	107	11200	12000	115	1,17
3	81	8500	9200	88	1,15

(1) $\overline{DP}_{théo} = ([M]/[PhLi]) \times 2$

(2) $\overline{Mn}_{théo} = \overline{DP}_{théo} \times 104$

(3) \overline{Mn}_{exp} donné par la CES

(4) $\overline{DP}_{exp} = \overline{Mn}_{exp} / 104$

(5) $I_p = \overline{Mw}_{exp} / \overline{Mn}_{exp}$

Tableau 8 : Données sur des échantillons polystyrène obtenus par la filtration

Les degrés de polymérisation donnés correspondent au degré de polymérisation globale. Il sont calculés à partir de la relation $DP = [M]/[PhLi]$. Pour déterminer la concentration en espèces phényllithium, il est nécessaire de multiplier par deux la concentration en 4,4'-dibromobiphényle.

On peut constater que les masses molaires expérimentales sont proches des valeurs théoriques et qu'une seule population est obtenue comme le montre le chromatogramme CES de l'échantillon 1 (figure 6).

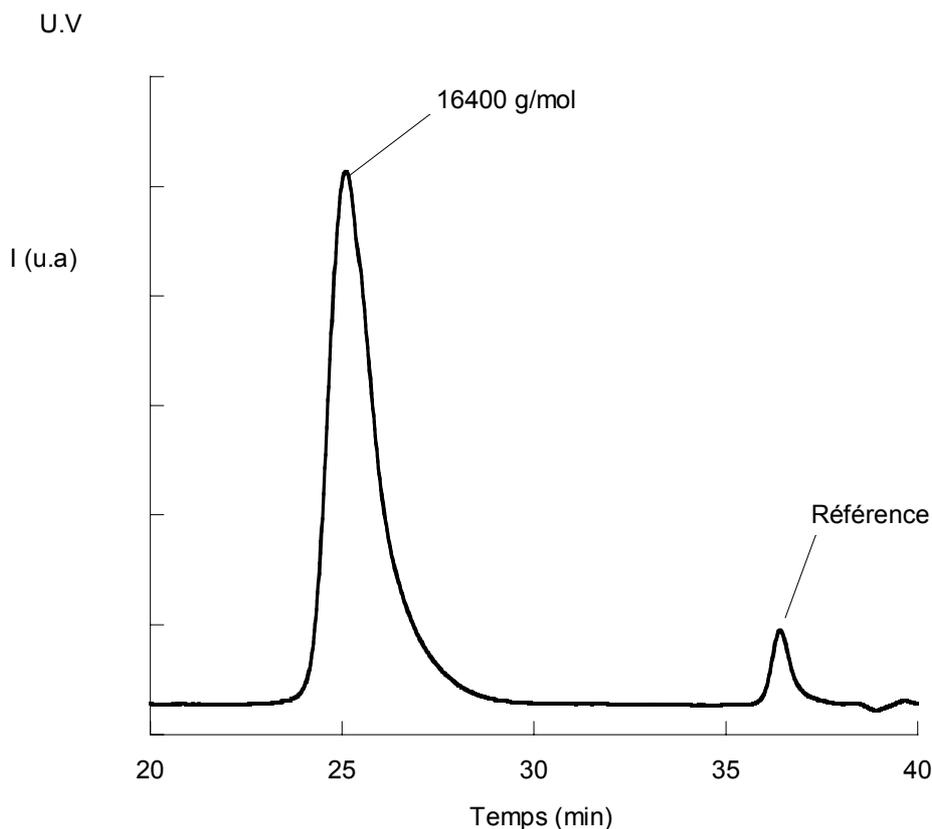


Figure 6 : Chromatogramme CES de l'échantillon 1 obtenu par la stratégie de filtration

Une légère traînée est observée vers les faibles masses molaires. Deux raisons peuvent expliquer cet élargissement.

Des réactions de désactivation par des impuretés introduites pendant l'expérience constituent la première. Néanmoins, le fait que les degrés de polymérisation expérimentaux et théoriques soient en bon accord et que l'analyse du milieu par CPV montre l'absence d'espèce biphenyle indiquent que cette raison peut être raisonnablement écartée.

Une seconde explication serait que l'amorçage du système est lent. Cette hypothèse est vérifiable par une étude UV-visible. En effet, si on ne peut suivre la formation des espèces phényllithium, la caractérisation des espèces polystyryllithium et leur dosage restent possibles. La présentation de cette technique ainsi que les calculs sont décrits dans la partie expérimentale. Nous avons donc suivi l'évolution de la bande à 341 nm, caractéristique des anions polystyryllithium en présence de TMEDA⁽²⁰⁴⁾, en additionnant goutte à goutte le styrène. La concentration en polystyryllithium devient constante après 10 équivalents de styrène. Cette preuve indirecte d'un amorçage lent peut expliquer la valeur de 1,12 de l'indice de polymolécularité.

III/ Mise en évidence du caractère difonctionnel

Afin d'apporter une preuve directe du caractère purement difonctionnel de notre amorceur, nous avons tenté de fonctionnaliser le polystyrène en ajoutant de l'oxyde d'éthylène en fin de réaction. Les conditions utilisés garantissent une monoaddition de ce monomère. Dès l'ajout de ce dernier, la viscosité du milieu augmente considérablement jusqu'à produire un pseudo-gel. Après désactivation par le méthanol, une solution non visqueuse et limpide est obtenue. Ce phénomène est lié à la tendance des oxanions à s'associer fortement dans les milieux hydrocarbonés. Le fait que notre amorceur soit difonctionnel provoque la création d'un réseau conduisant à l'observation d'un gel transitoire. Ce même phénomène a été rapporté par Abadie et al.⁽²⁰⁵⁾ pour la synthèse de polybutadiène- α - ω -diol. Les caractéristiques de notre échantillon sont données sur la figure 7.

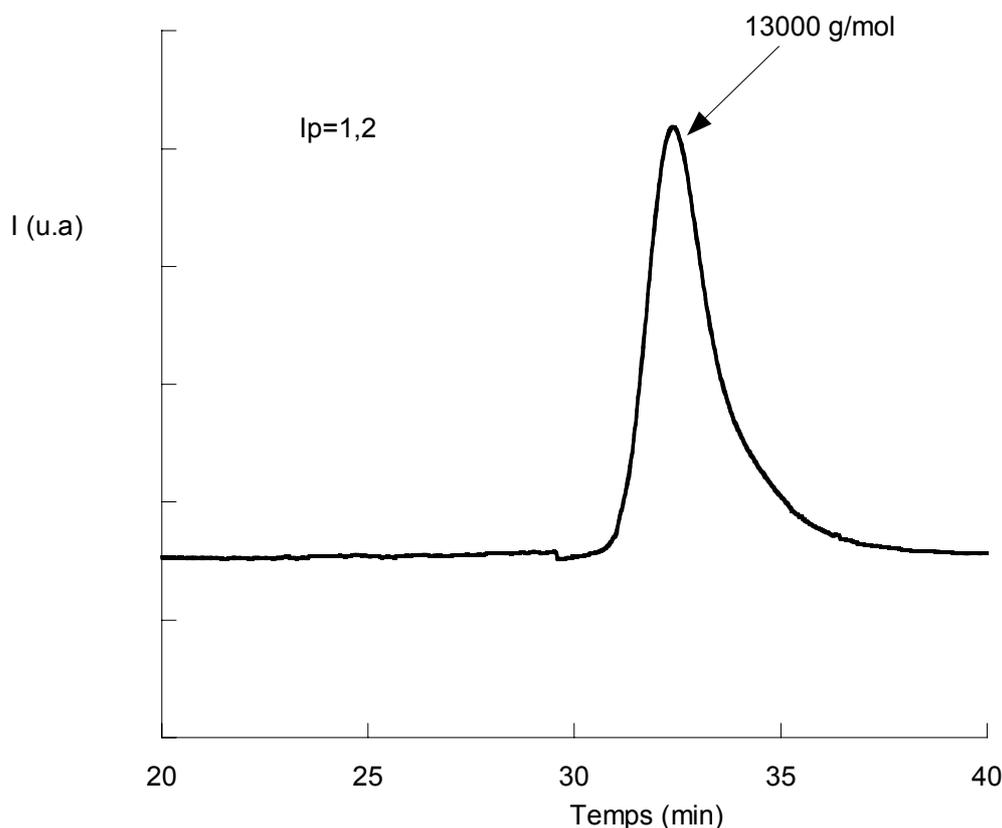
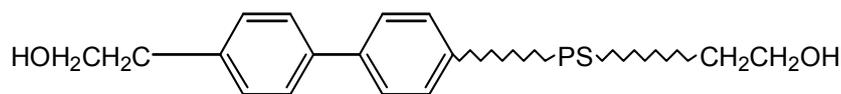


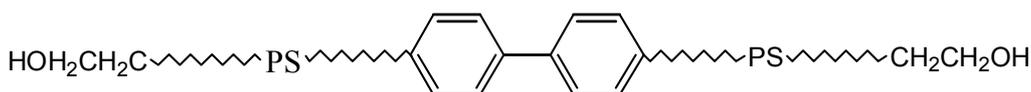
Figure 7 : Chromatogramme CES du polystyrène-di-OH.

La fonctionnalité de notre polymère a été déterminée par dosage en RMN du proton ^1H comme étant égale à 1,9 ; le calcul étant exposé dans la partie expérimentale. Il est difficile de déterminer si notre échantillon a la structure I ou II par cette expérience (schéma 29).

Néanmoins, les résultats obtenus en présence d'un excès de sec-butyllithium nous font penser que l'amorçage a bien lieu sur les deux sites et donc que nos polymères ont la structure II.



(I)



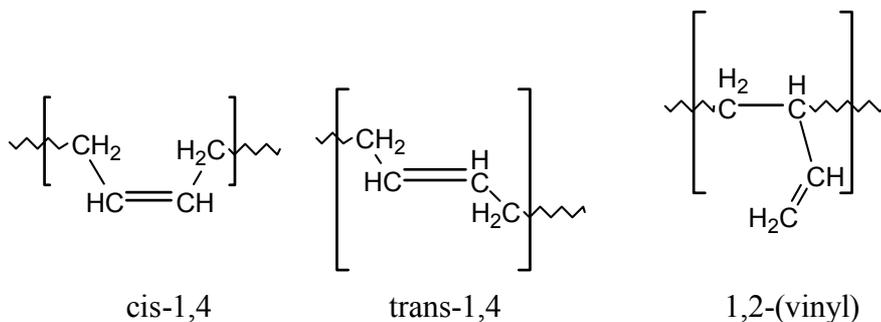
(II)

Schéma 29 : Structures probables après addition de l'oxyde d'éthylène

VI/ Essais de polymérisation du butadiène.

A/ Introduction

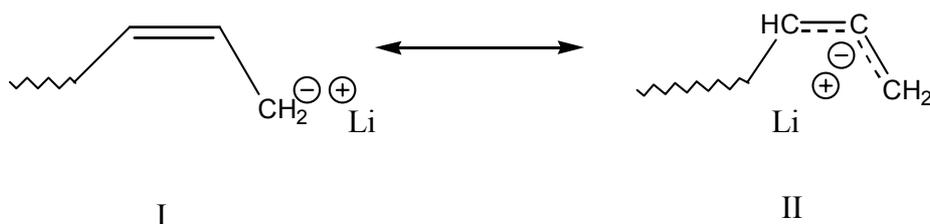
La polymérisation du 1,3-butadiène peut conduire à trois isomères dont les différents types d'unités sont représentés ci-dessous:



Dans le cadre de la polymérisation anionique, les proportions entre ces différentes configurations peuvent être influencées par plusieurs facteurs telles la nature du solvant et la température (tableau 9).

Dans le cas de l'utilisation du lithium comme contre-ion, des études ont montré que les espèces actives sont présentes sous deux formes mésomères⁽²⁰⁴⁾:

CHAPITRE II : CHOIX DU SYSTEME D'AMORCAGE



Dans les milieux apolaires, l'espèce propageante polybutadienyllithium existe sous la forme d'une paire d'ions en contact qui se présente comme un complexe σ (forme I) favorisant le mode d'addition 1,4.

Dans les milieux solvatants (polaires), l'espèce en croissance existe sous la forme II. Les ions sont séparés par le solvant ou solvatés de façon externe. L'espèce polybutadienyllithium se présente alors comme un complexe π conduisant de façon sensiblement équivalente à des additions de type 1,4 et 1,2.

Solvant	T (°C)	Microstructure		Réf
		1,4	1,2 (vinyl)	
Hexane	20	93	7	(206)
Cyclohexane	20	92,7	7,3	(206)
Benzène	20	88	12	(206)
En masse	20	91	9	(206)
Ether	0	15	75	(207)
THF	0	12	88	(207)
Dioxane	15	13	87	(207)

Tableau 9 : Influence d'additifs sur la microstructure du polybutadiène en présence du lithium comme contre-ion dans le benzène

La microstructure du butadiène est également dépendante de divers additifs polaires et cela même en milieu apolaire (tableau 10).

Base	[Base]/[Li]	Microstructure 1,2 30°C, (%)	Ref
Triéthylamine	30	21	(208)
Diéthyl éther	12	22	(208)
Tétrahydrofurane	5	44	(208)
Diglyme	0,8	78	(208)
TMEDA	1,14	76	(208)
DIPIP	0,5	50	(209)
BME	1		(209)

TMEDA=N,N,N',N'-Tétraméthyléthyléthylènediamine

DIPIP=Bispipéridinoéthane

BME=Bismorpholinoéthane

Tableau 10 : Influence des additifs sur la microstructure

Cette étude montre que les conditions employées pour notre système conduiront à l'élaboration de matériaux possédant majoritairement une microstructure de type 1,2.

B/ Essais de polymérisation

La technique de filtration et de lavage a été utilisée. Le butadiène est additionné au goutte à goutte à basse température (5°C). Le milieu réactionnel est ramené à température ambiante et après 24 heures du méthanol est ajouté comme agent désactivant. Le polymère est analysé par chromatographie d'exclusion stérique (figure 8) et par CPV.

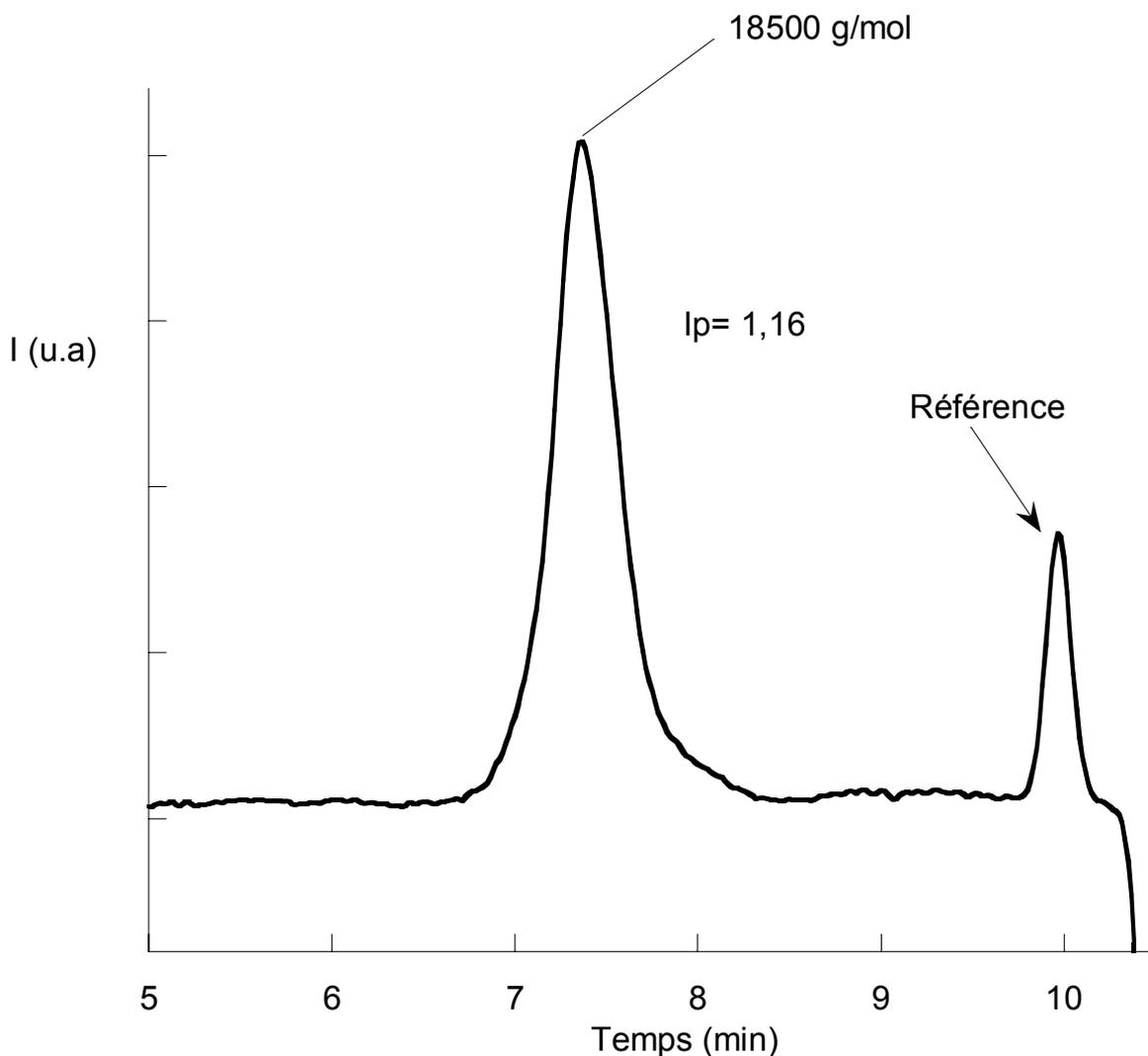


Figure 8 : Chromatogramme CES obtenu après amorçage du butadiène

Le chromatogramme ne présente qu'une seule population dont les caractéristiques macromoléculaires sont listés dans le tableau ci-dessous :

Monomère	$\overline{Mn}_{théo}^{(1)}$	$\overline{Mn}_{exp}^{(2)}$	I_p
Butadiène	9000	18500	1.16

(1) idem tableau 7

(2) valeur calculée à partir de celle donnée par la CES ($\overline{Mn}_{CES}/1,6$). Cette valeur de 1,6 correspond à l'écart entre la courbe d'étalonnage des polystyrènes et des polybutadiènes⁽²¹⁰⁾.

L'indice de polymolécularité est étroit mais la masse molaire expérimentale diffère beaucoup de la valeur théorique. Cet écart s'explique par le fait qu'une partie de l'amorceur

dilithié n'a pas réagi. Ce dernier point est confirmé par l'analyse du chromatogramme CPV qui montre la présence de biphényle en fin de réaction. Par ailleurs, l'addition de styrène après polymérisation du butadiène conduit non seulement à un faible déplacement vers de plus fortes masses molaires du pic I (I') mais également à la formation d'une nouvelle population dans la région des faibles masses molaires (II) (figure 9). Tous les essais réalisés ont confirmé ces résultats.

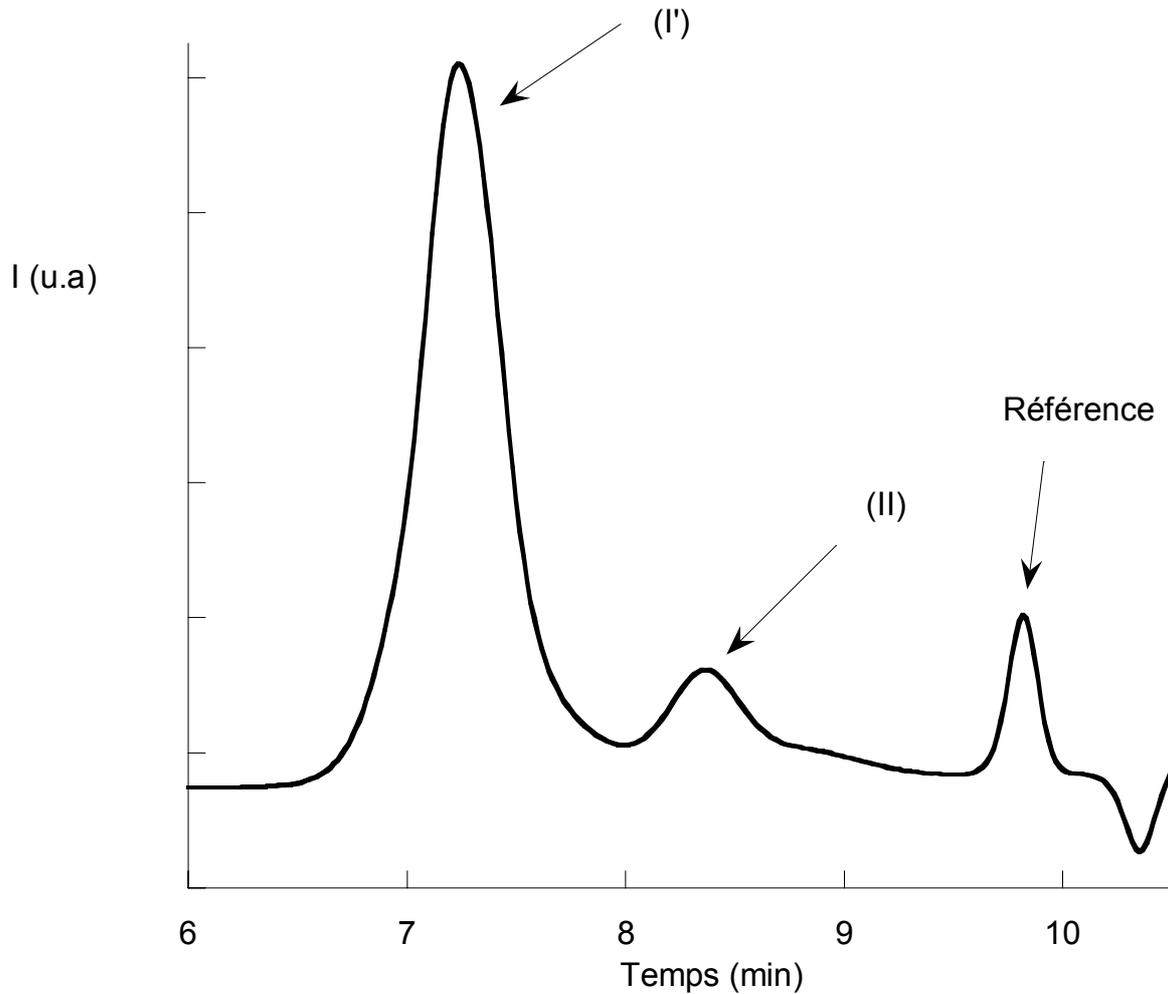


Figure 9 : Chromatogramme après polymérisation du styrène

A travers ces expériences, nous avons pu constater que les espèces biphényldilithium sont de mauvais amorceurs de la polymérisation du butadiène. De surcroît, le fait qu'une nouvelle population apparaisse après addition du styrène nous amène à penser que la constante de vitesse d'amorçage du styrène par le couple phényllithium/TMEDA est comparable à celle du couple polybutadiényllithium/TMEDA.

La prise en compte de ces différents points nous a ainsi conduits à préparer des copolymères triblocs comprenant un bloc central polystyrène et deux blocs polybutadiène extérieurs.

IV/ Synthèse de triblocs poly(butadiène-b-styrène-b-butadiène)

A/ Objectifs

L'objectif de cette partie de l'étude est de savoir si tous les sites polystyryllithium ont réellement amorcer la polymérisation anionique du butadiène en présence de TMEDA avant d'étendre ces conditions à la synthèse de polymères en étoile munis de branches diblocs poly(styrène-b-butadiène).

B/ Principe

Le schéma 30 rappelle les étapes de la synthèse de ces triblocs. Après la polymérisation du styrène, un échantillon est prélevé et analysé. Le butadiène est ensuite additionné lentement dans le milieu réactionnel à 5°C. La polymérisation de ce dernier est réalisée à température ambiante pendant plus de 24 heures. Le méthanol est utilisé comme agent de désactivation.

CHAPITRE II : CHOIX DU SYSTEME D'AMORCAGE

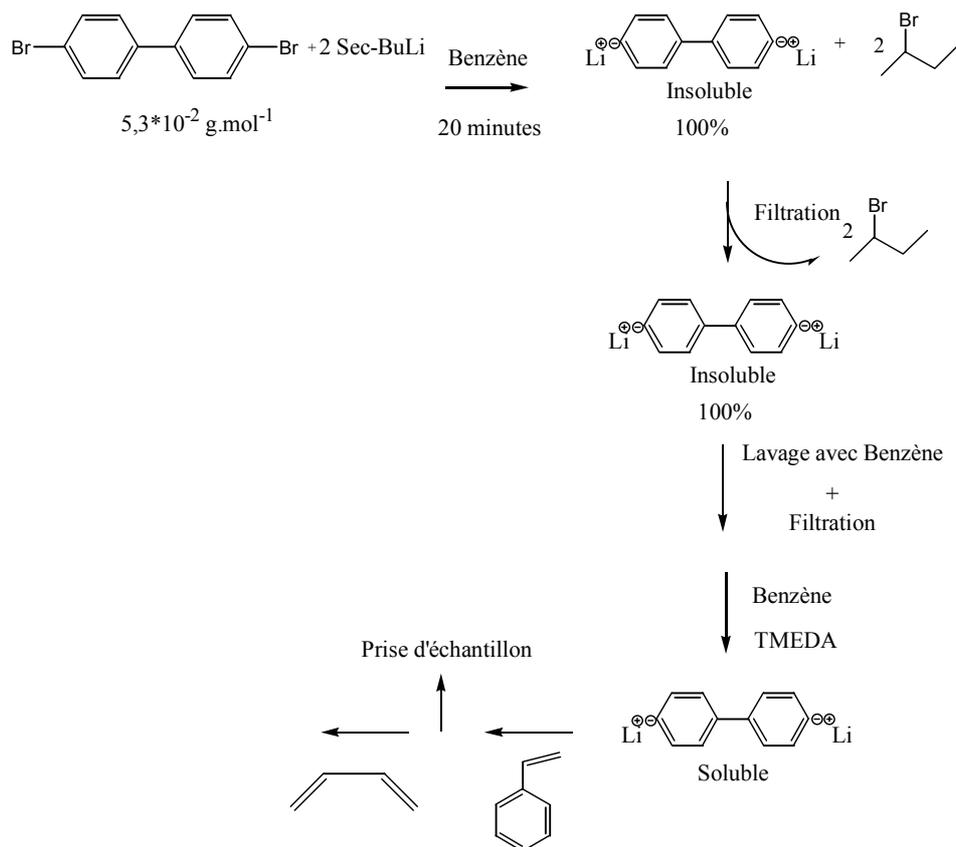


Schéma 30 : Synthèse des triblocs poly(butadiène-b-styrène-b-butadiène)

C/ Résultats et discussion

Le tableau 11 recense les résultats obtenus. La détermination de la microstructure des polybutadiènes et la composition massique des copolymères ont été tirées de l'analyse des spectres RMN du proton ^1H . Les calculs sont présentés dans la partie expérimentale. Les masses molaires sont déterminées en utilisant la diffusion dynamique de la lumière ; l'indice de réfraction de chaque copolymère ayant été déterminé ultérieurement.

	Polystyrène			Poly(butadiène-b-styrène-b-butadiène)					
	$\overline{Mn}_{théo}^{(1)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mn}_{exp}^{(2)}$ (g.mol ⁻¹)	$Ip^{(3)}$	$(\delta n/\delta c)^{(4)}$	$\overline{Mn}_{théo}^{(5)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mn}_{exp}^{(6)}$ (g.mol ⁻¹)	$Ip^{(3)}$	Taux de 1,2 ⁽⁷⁾ (%)	Proportion massique styrène ⁽⁷⁾ (%)
1	11200	12000	1,17	0,145	23000	25300	1,21	86	65
2	8500	9200	1,15	0,131	30000	35000	1,12	84	20

(1) $\overline{Mn}_{théo} = 104x([M]/[PhLi])x2$

(2) donnée par la CES

(3) $Ip = \overline{Mw}_{exp} / \overline{Mn}_{exp}$

(4) déterminé expérimentalement

(5) $\overline{Mn}_{théo} = 54,06x([Butadiène]/[PSLi])$

(6) donnée par la DDL

(7) déterminé par RMN

Tableau 11 : Caractéristiques moléculaires des triblocs

Les écarts entre les valeurs des masses molaires expérimentales et théoriques sont très faibles démontrant un bon contrôle de la synthèse de ce type de structure. Néanmoins, l'échantillon 1 présente une distribution des masses molaires un peu plus large qui se traduit par un épaulement vers la région des plus faibles masses molaires. La présence d'une faible proportion de chaînes polystyrène « précurseurs » (inférieure à 10%) en est la cause principale. Elle s'explique par la désactivation d'espèces polystyryllithium par des impuretés introduites lors de l'ajout du butadiène. En effet, l'échantillon 2 obtenu après polymérisation du butadiène (B) est absent de toutes chaînes précurseurs polystyrène (figure 10) écartant la raison d'amorçage partiel du butadiène par les anions polystyryllithium.

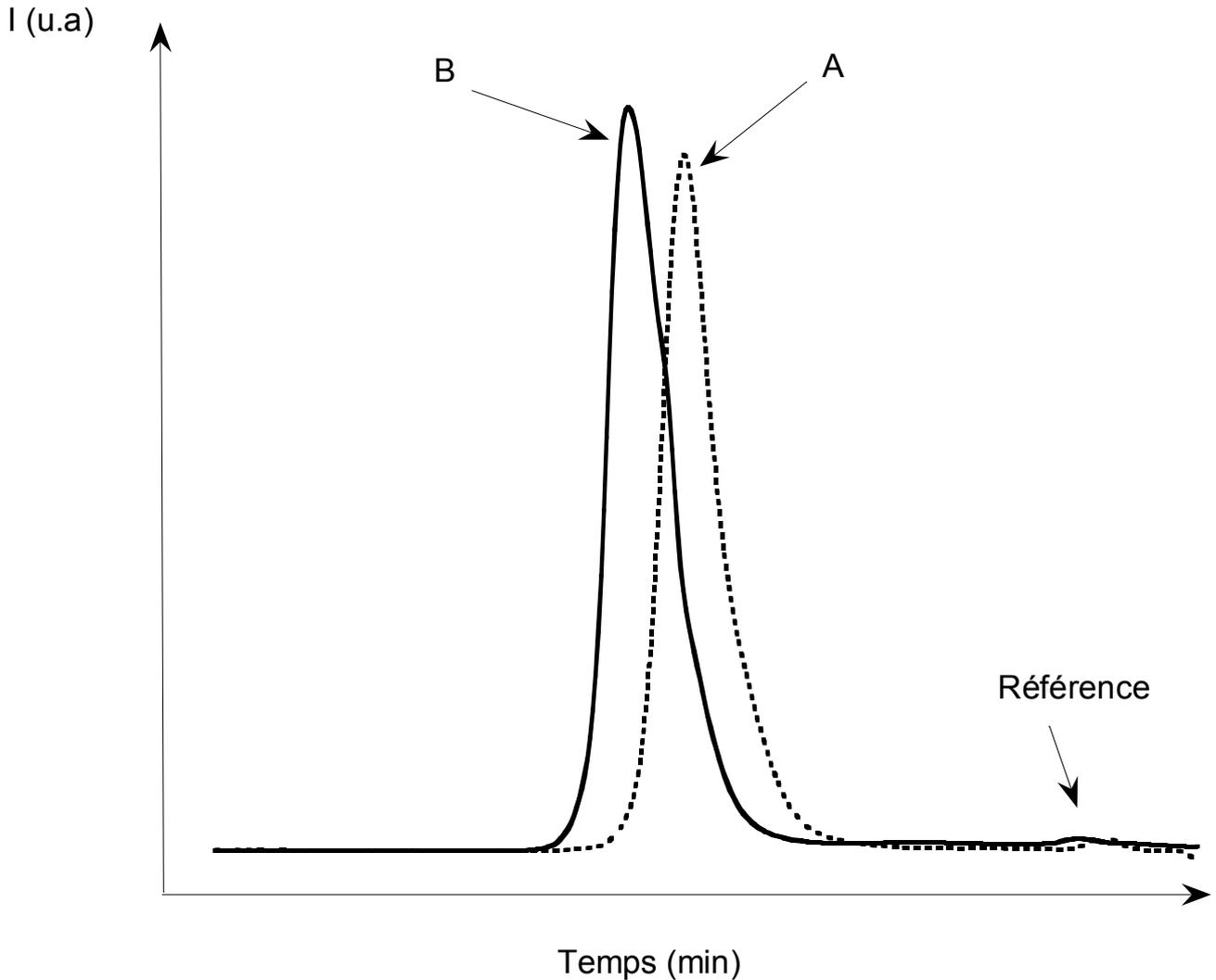


Figure 10 : Chromatogrammes CES obtenus avant et après polymérisation du butadiène pour l'échantillon 2

D/ Discussion sur la structure

Il est bien établi que les propriétés mécaniques de copolymères triblocs et diblocs sont bien différentes⁽¹⁹¹⁾. Nous avons tenté de tirer avantage de cette particularité pour prouver le caractère tribloc de nos structures. Toutefois ces analyses nécessitant une quantité de matière importante n'ont pu être menées avec succès ; les plaques obtenues étant de trop mauvaise qualité pour pouvoir subir les tests appropriés.

Si le caractère tribloc de nos structures n'a pu être prouvé directement, les données cinétiques établies précédemment sont, elles, en accord avec la formation du copolymère souhaité. Les constantes de vitesse mises en jeu lorsque des chaînes de polystyryllithium

amorcent la polymérisation du butadiène en milieu apolaire et en présence de TMEDA, suivent cet ordre^(211,212) :

$$k_{S-B} > k_{B-B}$$

avec k_{S-B} : la constante de vitesse d'amorçage du butadiène par les espèces polystyryllithium et k_{B-B} : la constante de vitesse d'homopolymérisation du butadiène.

Ce constat nous permet donc de penser que nos matériaux sont bien des triblocs poly(butadiène-b-styrène-b-butadiène).

E/ Etude des transitions vitreuses

L'analyse enthalpique différentielle (AED) et l'analyse mécanique dynamique (AMD) permettent de déterminer les transitions thermiques d'un polymère. Ces dernières sont influencées par la nature des unités monomères et par l'architecture du polymère. Le schéma 31 représente les deux échantillons avec la valeur de chaque bloc ainsi que les transitions vitreuses déterminées à partir des thermogrammes obtenus.

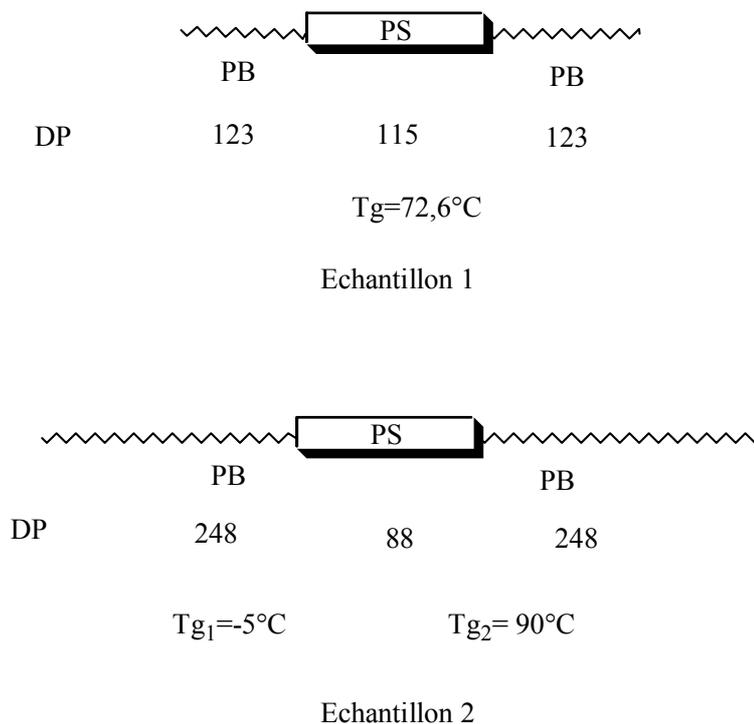


Schéma 31 : Représentation des triblocs 1 et 2

Cette étude montre que l'échantillon 2 présente deux transitions vitreuses. L'une est comprise entre -10 et 0°C et la deuxième entre 90 et 100°C. La première est caractéristique de

celle d'un bloc polybutadiène possédant essentiellement des unités monomère de type 1,2 comme le montre la figure 11.

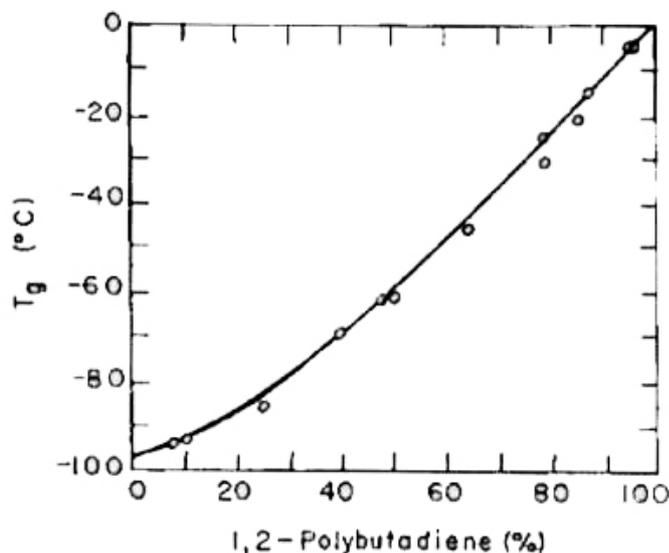


Figure 11 : Influence de la microstructure sur la T_v dans le cas du polybutadiène⁽²¹³⁾

La seconde est typique du polystyrène. Le fait d'observer deux transitions vitreuses traduit l'existence d'une microséparation de phase entre les différents blocs du copolymère. L'échantillon 1, ne présentant qu'une seule transition vitreuse, laisse supposer que la taille de ses blocs n'est pas suffisante pour permettre le même phénomène.

Ces observations expérimentales apportent une preuve indirecte du caractère tribloc de nos structures. En effet, si on considère maintenant que notre échantillon 1 n'est plus un tribloc mais un dibloc (schéma 32), nous pouvons alors utiliser la théorie de Leibler⁽¹⁶³⁾ établie sur des copolymères dibloc poly(styrène-b-butadiène). Celle-ci démontre qu'il est possible, en première approximation, de prévoir pour une fraction massique donnée (f) la valeur minimale du produit χN nécessaire pour observer le phénomène de microséparation de phase ; χ étant le paramètre d'interaction entre les blocs et N le degré de polymérisation globale du copolymère considéré. Appliqué à notre échantillon, cette valeur de produit est de 15 et χ est égal à 0,1 pour un dibloc poly(styrène-b-butadiène)⁽¹⁶³⁾. Une seule transition vitreuse est observée alors que deux étaient attendues (le produit χN de l'échantillon 1 est largement supérieur à 15 (60,1)). Cela indique que cet échantillon est bien un tribloc. En effet, les contraintes dans le positionnement spatial des chaînes confèrent une entropie conformationnelle plus faible que celle d'un dibloc. Ainsi, à composition massique égale, le phénomène de microséparation de phase est observé pour des degrés de polymérisation de blocs plus élevés que ceux requis pour un dibloc.

CHAPITRE II : CHOIX DU SYSTEME D'AMORCAGE

Une preuve supplémentaire a été apportée par l'étude d'un dibloc de même composition massique, de même taux d'enchaînement de type 1,2 (tableau 12) que l'échantillon 1 et dont la valeur du produit χN est également supérieure à 15. Comme il a été supposé, deux transitions vitreuses ont été observées dans le cas de l'échantillon 3 (schéma 32).

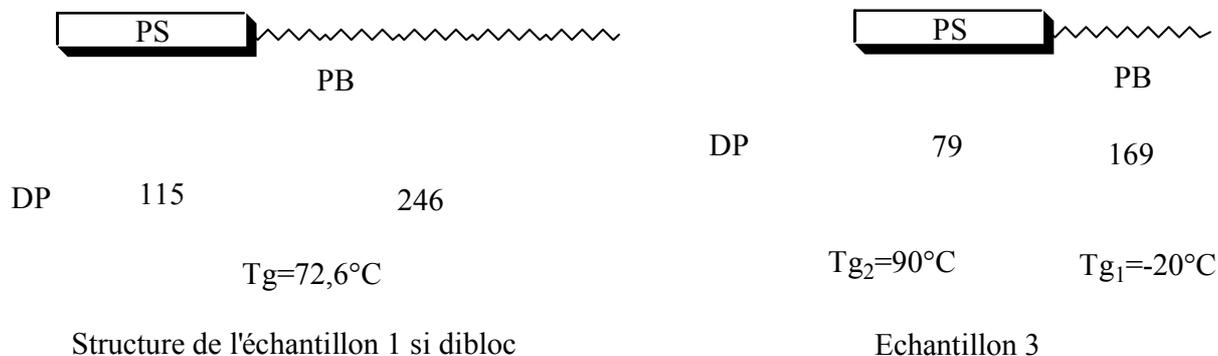


Schéma 32 : Représentation du tribloc et du dibloc ainsi que leurs transitions vitreuses

Echantillon	Polystyrène			poly(styrène-b-butadiène)				
	$\overline{Mn}_{théo}^{(1)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mn}_{exp}^{(2)}$ (g.mol ⁻¹)	$I_p^{(3)}$	$\overline{Mn}_{théo}^{(4)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mn}_{exp}^{(5)}$ (g.mol ⁻¹)	I_p	Taux de 1,2 ⁽⁶⁾ (%)	% massique de styrène ⁽⁶⁾
3	8500	8200	1,05	11200	17300	1,08	82	60

(1) $\overline{Mn}_{théo} = 104x([M]/[sec-BuLi])$

(2) donnée par la CES

(3) $I_p = \overline{Mw}_{exp} / \overline{Mn}_{exp}$

(4) $\overline{Mn}_{théo} = 54,06x([Butadiène]/[PSLi])$

(5) donnée par la DDL

(6) déterminé par RMN

Tableau 12 : Caractéristiques moléculaires du dibloc poly(styrène-b-butadiène)

CONCLUSIONS DU CHAPITRE II

Ce chapitre consacré au choix du système d'amorçage a permis de montrer que sous certaines conditions, il était possible de générer de manière quantitative des espèces biphényldilithium par réaction du sec-butyllithium avec le 4,4'-dibromobiphényle. Néanmoins, ces espèces sont insolubles aussi bien en milieu apolaire que polaire. Seul le couple benzène/TMEDA a conduit à un milieu homogène. Malheureusement, le 2-bromobutane, formé lors de la réaction d'échange brome-lithium, réagit avec les anions polystyryllithium sous ces conditions. Deux stratégies ont alors été élaborées afin d'éliminer ce composé avant d'amorcer la polymérisation. La plus performante s'est trouvée être celle consistant à filtrer la solution. En effet, elle a permis de synthétiser des échantillons de polystyrène et de tribloc poly(butadiène-b-styrène-b-butadiène) constitués d'une seule population. Les espèces phényllithium étant de mauvais amorceurs du butadiène, la synthèse de tribloc poly(styrène-b-butadiène-b-styrène) n'a pu être réalisée.

La preuve d'un amorçage difonctionnel a été confirmée par l'ajout d'un excès de sec-butyllithium dans le milieu et le dosage des bouts de chaînes. Enfin, les données cinétiques et les études de transition thermique ont apporté des preuves indirectes que nos structures sont des triblocs.

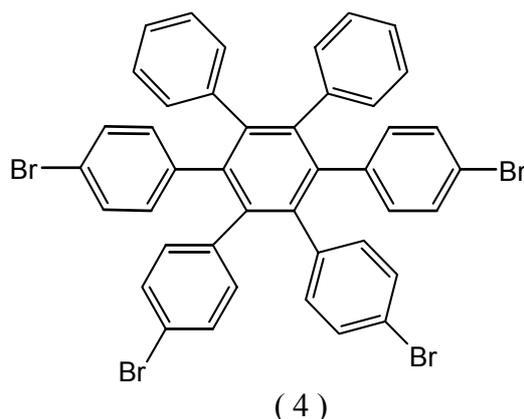
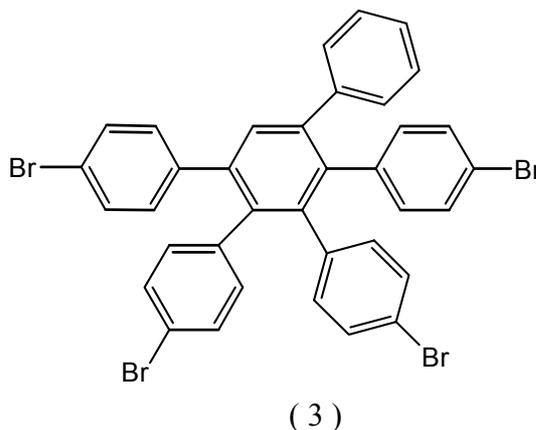
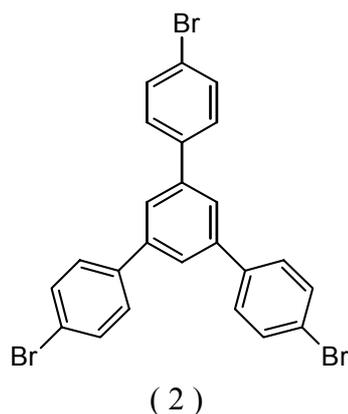
Notre objectif n'était pas de synthétiser des matériaux thermoplastiques élastomères triblocs poly(styrène-b-butadiène-b-styrène) mais de contrôler l'efficacité de l'amorçage dans le cadre de la polymérisation anionique du styrène ou du butadiène. Pour élaborer de tels matériaux, possédant un bloc central majoritairement formé de polybutadiène, du styrène peut toujours être additionné après la formation des blocs polybutadiène.

Suite à ces résultats, nous avons alors essayé d'étendre ces conditions aux amorceurs tri- et tétrabromés afin de synthétiser des étoiles de polystyrène et de poly(butadiène-b-styrène).

CHAPITRE III :
SYNTHESE DE POLYMERES EN ETOILE

INTRODUCTION ET OBJECTIFS

Notre objectif est de tenter de synthétiser des étoiles de polystyrène et de poly(styrène-b-butadiène) issues d'un amorçage pluricarbanionique. Nous avons donc testé les précurseurs (2), (3) et (4), homologues à la molécule difonctionnelle utilisée précédemment, comme amorceurs de la polymérisation anionique du styrène.



Les conditions mises au point sur l'amorceur difonctionnel ont été étendues à ces molécules.

Ces molécules n'étant pas commerciales, il nous a fallu réaliser leur synthèse. Puis, nous avons étudié la réaction d'échange brome-lithium sur ces molécules dans le benzène et étudié la solubilité des espèces plurilithiées ainsi formées en milieu apolaire et polaire. Enfin dans une dernière étape, ces molécules ont été utilisées comme amorceurs pluricarbanioniques pour la synthèse de polymères en étoile de polystyrène et de polymères en étoile dont les branches sont des copolymères à blocs poly(styrène-b-butadiène).

I / Synthèse des amorceurs tri- et tétrafonctionnel

A/ Synthèse du 1,2,3-p-(tribromophényl)benzène

La synthèse de ce produit peut être envisagée par deux voies. Le procédé est le même quelle que soit celle retenue puisqu'il s'agit d'une réaction de condensation. Lyle et al.⁽²¹⁴⁾ ont synthétisé pour la première fois ce produit en travaillant dans l'éthanol en milieu acide en partant de l'acétophénone substituée correspondante. L'intermédiaire réactionnel (I) est une dypnone (schéma 33).

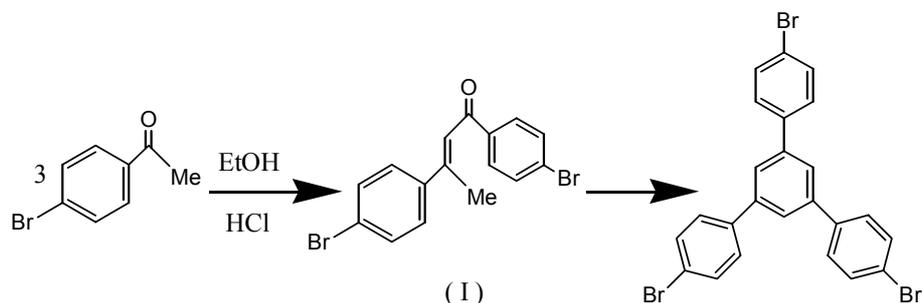


Schéma 33 : Synthèse du 1,2,3-p-(tribromophényl)benzène

La seconde méthode, plus récente, a été mise au point par Cheng et al.⁽²¹⁵⁾. Elle consiste à faire réagir un acétal diéthylacétophénone sur le chlorure d'acétyle en présence d'un catalyseur, le trichlorure de samarium, dans le pentane (schéma 34). En opérant de cette manière, Cheng et al.⁽²¹⁵⁾ ont considérablement amélioré le rendement puisqu'ils ont fait passé ce dernier de 50% à plus de 80%.

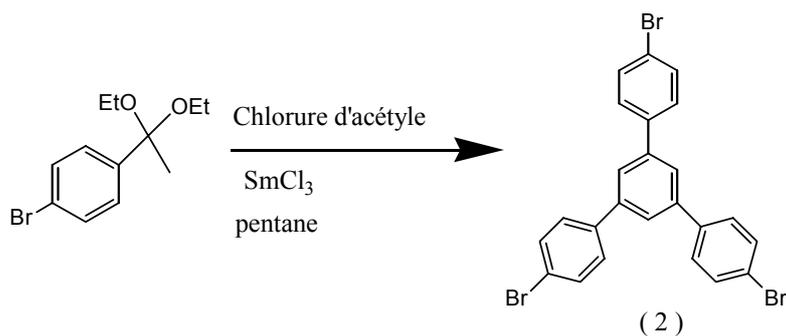
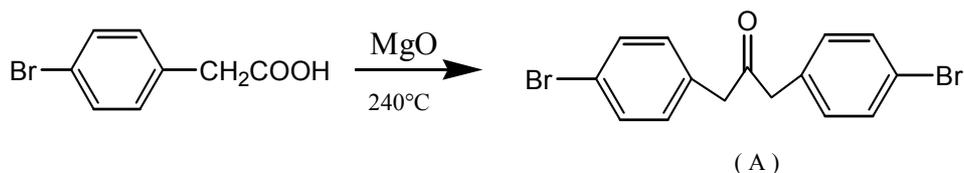


Schéma 34 : Synthèse de la molécule 2

Quelle que soit la méthode, le produit obtenu possède un point de fusion compris entre 280,5°C et 282 °C. Ce composé nous a été gracieusement fourni par l'équipe du professeur Tsitsilianis. Le précurseur (2) est soluble dans le benzène et le tétrahydrofurane.

B/ Synthèse des molécules tétrabromé

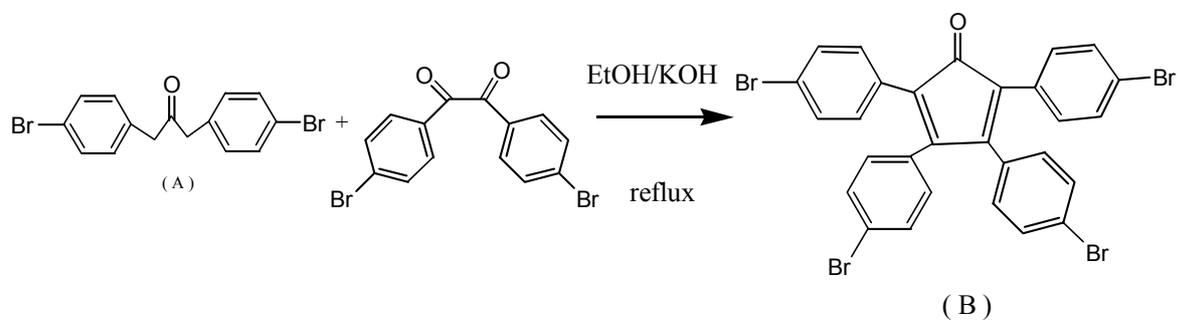
Pour l'élaboration de ces molécules, nous avons suivi les mêmes étapes que celles de la synthèse des composés dibromés analogues décrite par Wolfe et al.^(216,217). Elle se déroule en trois étapes. La première est la pyrolyse de l'acide 4-bromophénylacétique en présence d'oxyde de magnésium qui conduit à la formation de la 1,3-bis(p-bromophényl)-2-propanone (A).



ETAPE 1

Le rendement de cette réaction n'est que de 60%. Le fait qu'il soit nécessaire de chauffer aux alentours de 350°C pour recueillir la cétone désirée en est la cause principale. En effet au bout d'un certain temps, le mélange prend une couleur jaunâtre indiquant une dégradation des réactifs de départ.

Dans une seconde étape, la condensation du composé A avec du 4,4'-dibromobenzyle dans une solution de potasse alcoolique conduit à la cyclopentadiénone (B).

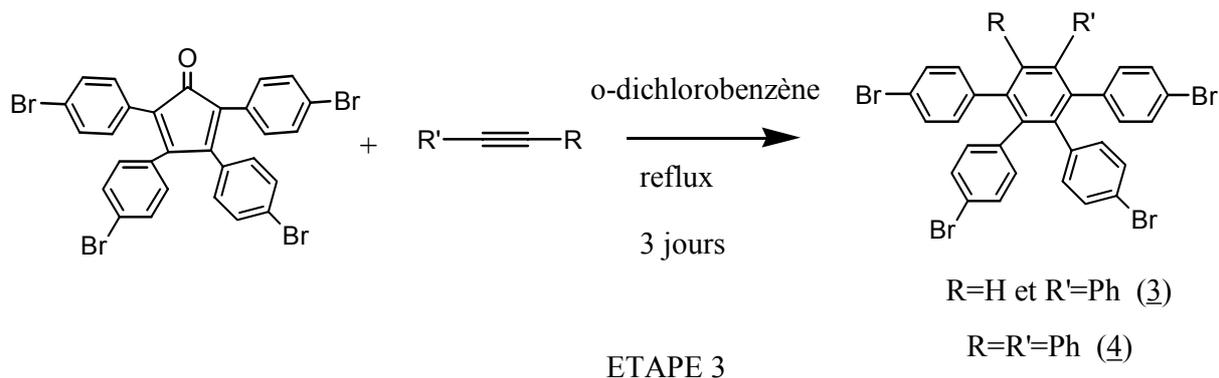


ETAPE 2

Cette réaction, découverte par Johnson et al.⁽²¹⁸⁾, dans le cas des molécules non halogénées, a été étendue par Coan et al.⁽²¹⁹⁾ à la synthèse du produit (B) et par Wolfe et al.^(216,217) à son homologue dibromé.

En opérant dans les conditions décrites par Coan et al.⁽²¹⁹⁾, le rendement en composé B est de l'ordre de 10%. La faible solubilité du benzyle dans l'éthanol à chaud en est la cause principale. Afin d'augmenter le rendement, nous avons solubilisé le benzyle dans le thiophène à chaud. Le rendement, après recristallisation, est alors de 70%.

L'ultime étape est une réaction de Diels-Alder entre le composé (B) et l'acétylène substitué approprié afin d'obtenir le composé tétrabromé (3) et (4) ⁽²²⁰⁾.



Cette réaction ne présente pas de difficulté particulière et le rendement est proche de 90%.

Les caractérisations de ces produits sont données dans la partie expérimentale. Les produits 3 et 4 sont solubles dans le THF et le benzène. Néanmoins, dans ce dernier cas, il est nécessaire de multiplier par quatre la quantité de solvant par rapport à celle nécessaire à la solubilisation du produit 3.

II/ Etude de la réaction d'échange dans le benzène

En raison de leurs points de fusion élevés, il est impossible de détecter les composés tri- et tétrabromés en CPV. En revanche, leurs fortes masses molaires les rendent observables en CES. Cette technique sera donc utilisée en première approximation, après polymérisation, afin de contrôler leurs disparition. Toutefois, n'étant pas parvenu à séparer totalement, les pics correspondants aux espèces bromées de départ de ceux caractéristiques des composés lithiés, la CES ne peut être utilisée pour quantifier la réaction d'échange. Nous avons donc choisi comme moyen d'analyse de déterminer la concentration en 2-bromobutane après avoir réalisé la réaction d'échange dans le benzène à température ambiante et désactivé le milieu avec du méthanol (tableau 13). Ces produits sont formés par réaction stœchiométrique entre les précurseurs et le sec-butyllithium (schéma 35). La réaction d'échange entre le composé 2 et le sec-butyllithium n'a pas été quantifiée puisque comme nous le verrons dans la partie suivante, les espèces 2' ont un comportement différent des autres vis-à-vis des différents solvants et additifs.

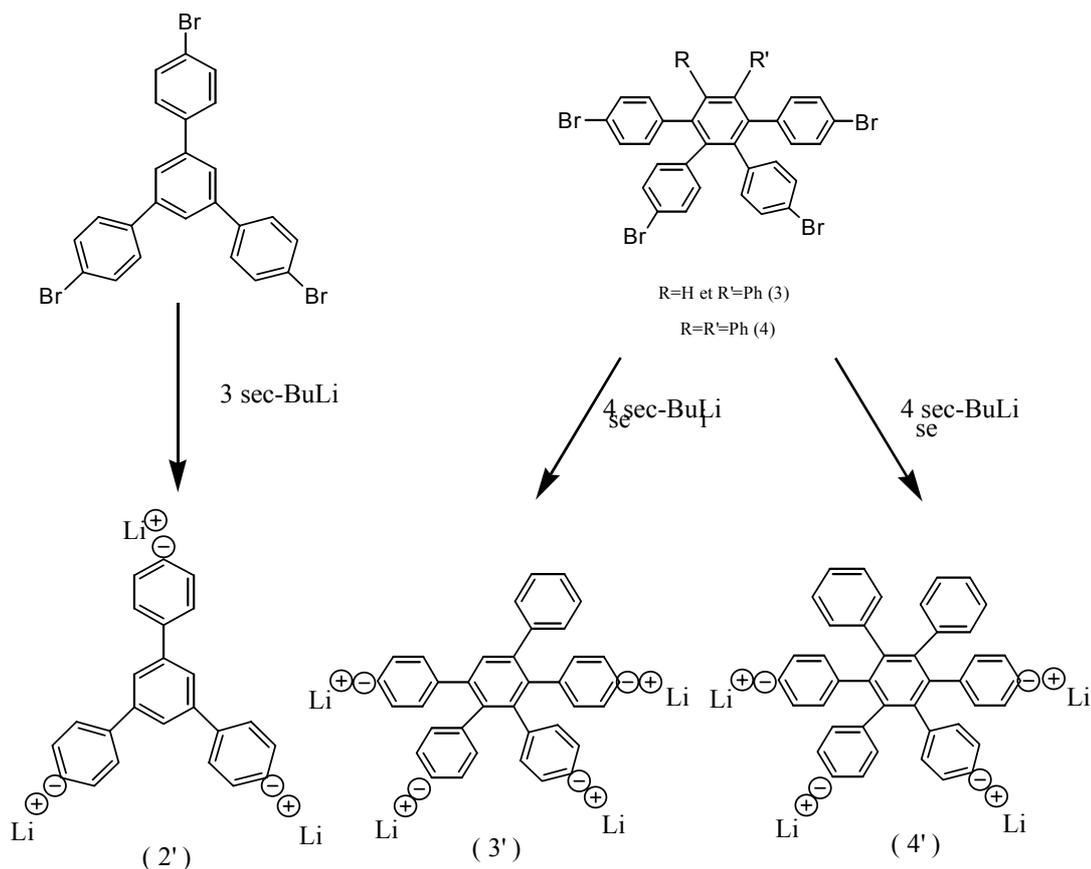


Schéma 35 : Synthèse des espèces plurilithiées

Précurseur	$[2\text{-bromobutane}]_{\text{théo}}^{(1)}$ (mol.l ⁻¹)	$[2\text{-bromobutane}]_{\text{exp}}^{(2)}$ (mol.l ⁻¹)
3	0,02	0,017
4	$5 \cdot 10^{-3}$	$4,7 \cdot 10^{-3}$

(1) calculée en considérant une réaction d'échange quantitative

(2) calculée en faisant le rapport $C=A \cdot k$ avec A =Aire du pic sur le chromatogramme CPV et $k = 1,15 \cdot 10^{-3}$ pour un volume injecté de 0,04 μl .

Tableau 13 : Concentration en 2-bromobutane après la réaction d'échange

Les concentrations théoriques et expérimentales en 2-bromobutane sont assez proches ce qui nous amène à penser que la réaction d'échange doit être quantitative comme dans le cas du 4,4'-dibromobiphényle. Le faible écart observé peut être lié à la méthode employée (étalonnage interne) qui est dépendante du volume injecté pour l'analyse. Le doute sur le fait que la réaction d'échange soit quantitative sera levé lorsque les tests de polymérisation seront effectués.

III/ Etude de la solubilité des espèces plurilithiées

Cette étude qualitative a pour but de connaître la solubilité des espèces trilithiées (2') et tétralithiées (3' et 4') obtenues par réaction d'échange brome-lithium entre les composés (2, 3 et 4) et le sec-butyllithium (schéma 35).

Les résultats sont présentés dans les différents milieux (THF, benzène) dans le Tableau 14 : Résultat des tests de solubilité.

Amorceur	Solubilité dans le THF (-78°C)	Observations	Solubilité dans THF/ TMEDA	Solubilité dans le benzène (25 °C)	Observations	Solubilité dans benzène/ TMEDA
2'	Non	Précipité vert	Non	Non	Précipité violet	Non
3'	Non	Précipité orange	Non	Non	Précipité jaunâtre	Oui
4'	Oui	Coloration orange	Oui	Faiblement soluble	Dispersion orange	Oui

Tableau 14 : Résultat des tests de solubilité

Les amorceurs 2' et 3' étant insolubles dans les deux solvants testés, la TMEDA a été rajoutée dans le milieu. Dans le THF, comme pour l'amorceur difonctionnel précédemment étudié, les espèces lithiées 2' et 3' restent insolubles. Dans le benzène, la TMEDA ne se montre un bon agent décomplexant que pour les espèces tétralithiées 3' et 4'.

Afin d'expliquer cette différence de comportement entre les espèces tri- et tétralithiées, nous avons cherché à connaître la géométrie de nos molécules et plus particulièrement l'arrangement des groupements phényles autour du noyau aromatique central. Pour ce faire, nous avons modélisé nos molécules en milieu dilué et semi-dilué à l'aide d'un logiciel qui s'appuie sur un programme de mécanique moléculaire. Les représentations des molécules 2' indiquent que les angles de liaisons (figure 12) pourraient favoriser leur empilement. Cet arrangement des molécules entre elles conduirait à la formation d'agglomérats aux interactions très fortes empêchant toutes molécules de benzène ou de TMEDA de venir s'y insérer et de désagréger les espèces.

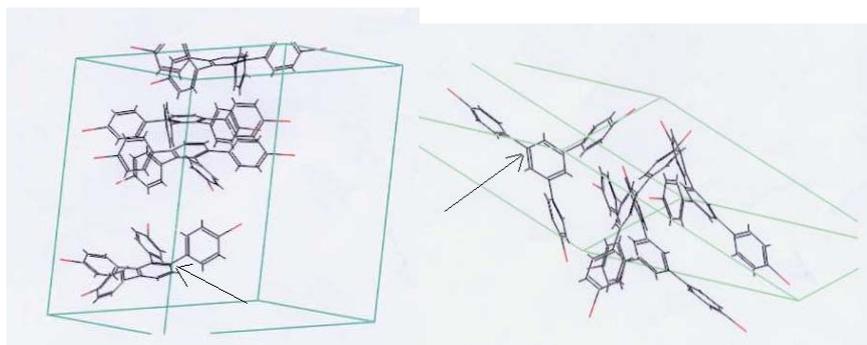


Figure 12 : Représentation des molécules entre elles

La présence d'un groupement phényle supplémentaire sur le noyau aromatique central modifie le comportement en milieu polaire et apolaire des espèces tétralithiées. Celles-ci deviennent totalement solubles dans le THF et partiellement dans le benzène.

Cette étude sur la solubilité des espèces pluricarbanioniques nous a poussé à abandonner l'utilisation des espèces tricarbanioniques comme amorceurs de la polymérisation anionique du styrène.

IV/ Synthèse de polymères en étoile

Débutons par le précurseur 3 dont les espèces pluricarbanioniques sont solubles dans le benzène en présence de TMEDA comme celles issues du dibromodiphényle.

A/ Amorçage par les espèces tétralithiées 3'

1/ Principe

Nous avons reproduit les mêmes conditions et stratégies que celles mises au point sur l'amorceur dibromé (schéma 36). Les échantillons de polystyrène sont caractérisés par CES et diffusion dynamique de la lumière couplé à un détecteur RI après désactivation avec du méthanol dégazé.

CHAPITRE III : SYNTHESE DE POLYMERES EN ETOILE

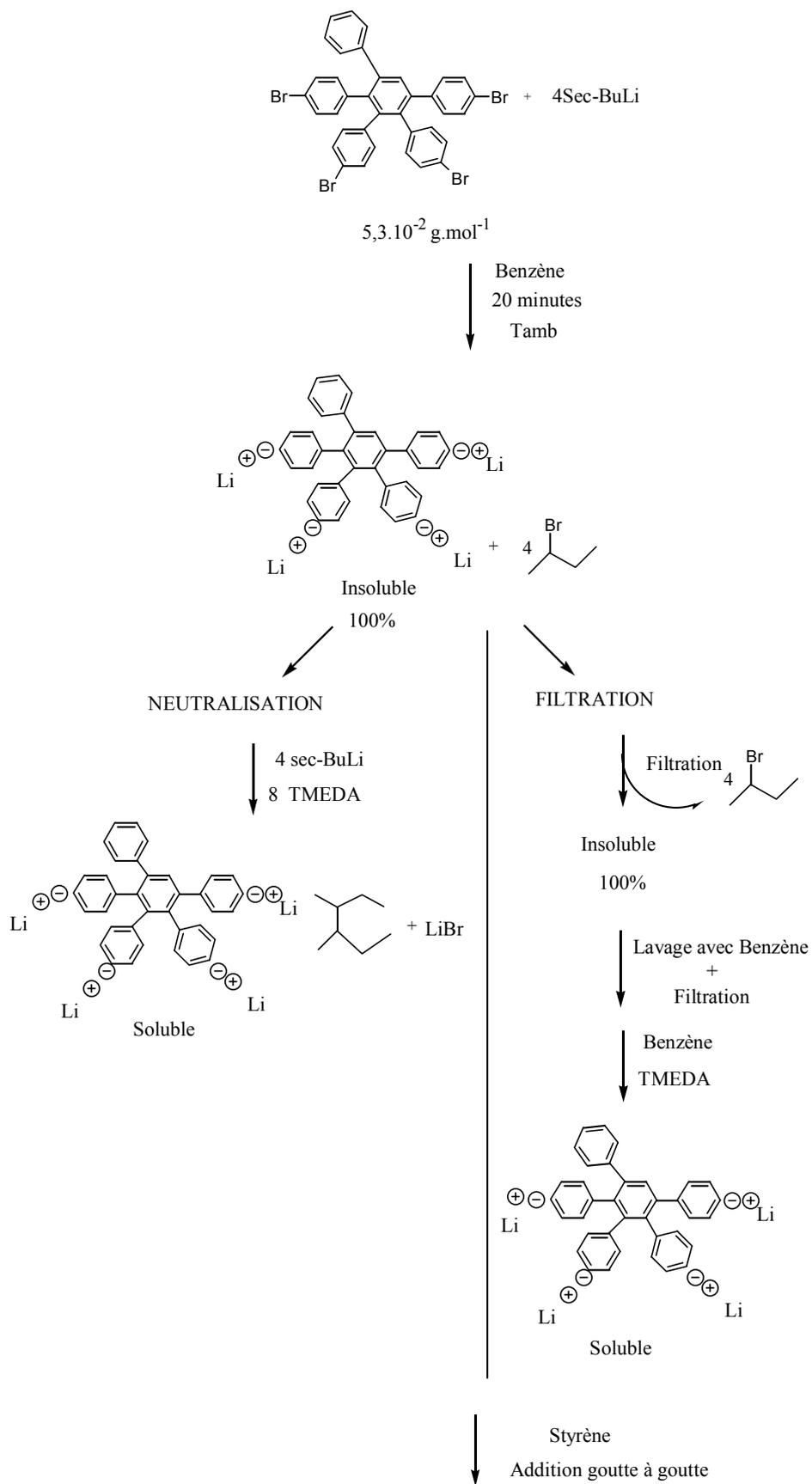


Schéma 36 : Synthèse de polymères en étoile

2/ Neutralisation du milieu

Plus facile à mettre en œuvre, la stratégie de neutralisation a été utilisée dans un premier temps. En effet, même si elle ne permet pas d'obtenir un échantillon constitué d'une seule population (figure 13), elle nous permet de contrôler le rendement de la réaction d'échange et nous renseigne sur l'efficacité de l'amorçage (étoile à 3 ou 4 branches).

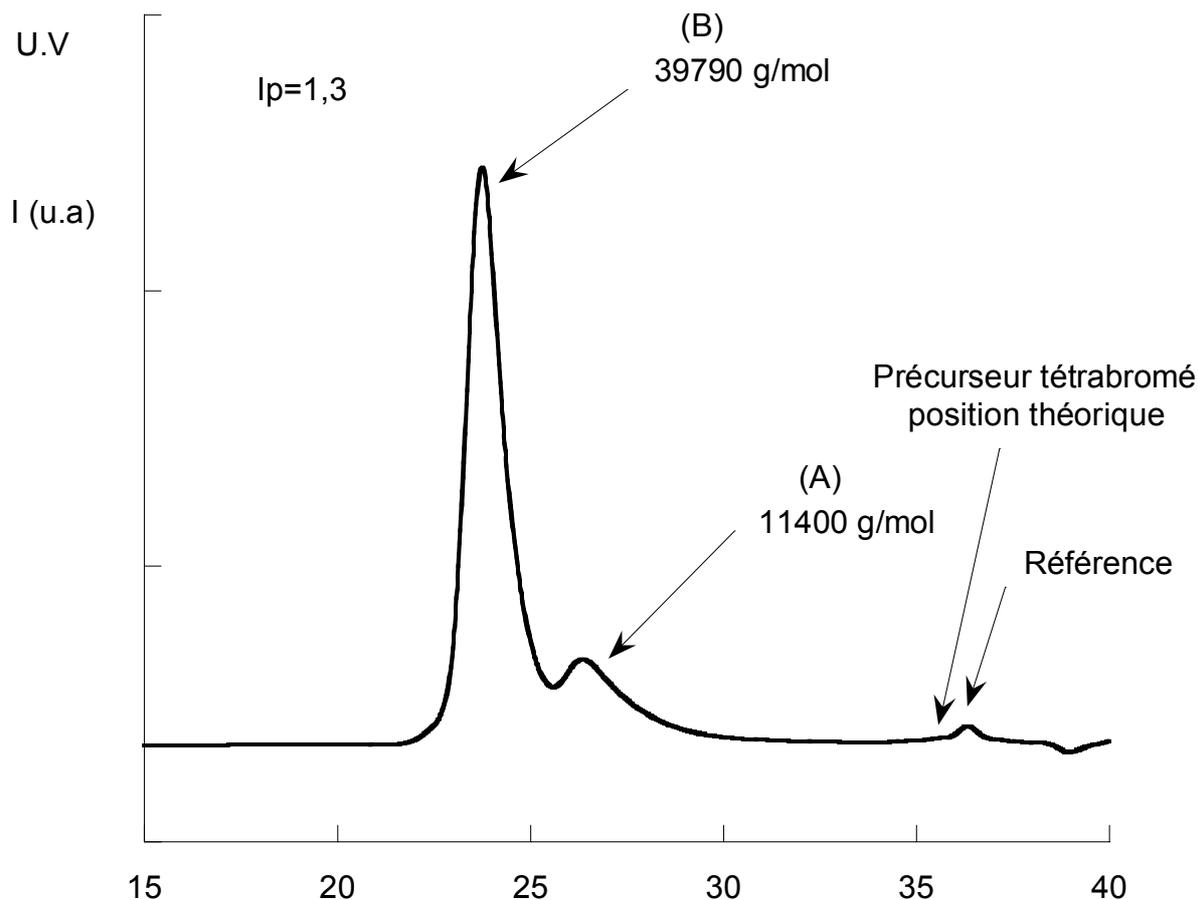


Figure 13 : Chromatogramme obtenu après polymérisation du styrène en utilisant la stratégie de neutralisation

Le chromatogramme CES révèle dans la région des faibles masses molaires, la disparition du pic correspondant au précurseur bromé et l'absence du pic caractéristique des espèces lithiées prouve de la transformation totale du composé 3 en 3' et de la participation des espèces tétralithiées à l'amorçage. Il reste à déterminer si ce dernier a bien eu lieu sur les quatre sites. Par ailleurs, bien que deux populations soient présentes dans l'échantillon, celle de plus forte masse molaire est majoritaire.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE POLYMERES EN ÉTOILE

Le même échantillon a été analysé par CES équipé d'un détecteur de diffusion de la lumière (DDL). Nous avons admis que la valeur de l'incrément d'indice de réfraction avec la concentration (dn/dc) était identique en première approximation à celle du PS linéaire et égale à $0,179 \text{ cm}^3/\text{g}$. Les valeurs des masses molaires déterminées, à l'aide du détecteur DDL d'une part et celui réfractométrique d'autre part - qui est lui étalonné avec des échantillons de PS linéaires de masses molaires connues - sont proches pour la population A mais différente pour la population B (tableau 15).

Population A		Population B	
$\overline{M}_{w_{RI}}^{(1)}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\overline{M}_{w_{DDL}}^{(2)}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\overline{M}_{w_{RI}}^{(1)}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$\overline{M}_{w_{DDL}}^{(2)}$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
11400	11300	39790	46000

(1) déterminé par CES

(2) déterminé par DDL

Tableau 15 : Comparaison des valeurs obtenues par CES et DDL

Cette différence permet de vérifier que la population B est une structure ramifiée : la compacité élevée des polymères en étoile leur confère un volume hydrodynamique (V_H) plus faible que celui de leurs homologues linéaires de même masse molaire ($V_H \text{ étoile} < V_H \text{ linéaire}$ de même masse molaire). Par ailleurs, la valeur de la masse molaire de la population B étant égale à presque exactement 4 fois celle de la population A, la structure d'une étoile à quatre branches est totalement établie. La population A provient, quant à elle, comme dans le cas de l'amorceur difonctionnel étudié au chapitre II, de l'amorçage par du sec-butyllithium de la polymérisation du styrène. Elle représente au plus 20% de l'échantillon globale.

S'appuyant sur cet essai, il nous est possible de conclure que la réaction d'échange est bien quantitative et que le milieu est composé très majoritairement de polymères en étoile à quatre branches, pollués par la présence de polymères linéaire. Afin de tirer avantage de la méthode divergente, nous avons utilisé la seconde stratégie de synthèse, par filtration, développée au chapitre II qui permettait, dans le cas de l'amorceur difonctionnel de s'affranchir de la présence de polymère issu de l'amorçage par du sec-butyllithium.

3/ Filtration du milieu

Contrairement aux résultats obtenus avec l'amorceur difonctionnel, l'utilisation de cette méthode conduit là encore à deux populations (figure 14). Néanmoins, la proportion de

linéaire est diminuée par rapport à celle obtenue par la technique de neutralisation puisqu'elle représente moins de 10% de l'échantillon.

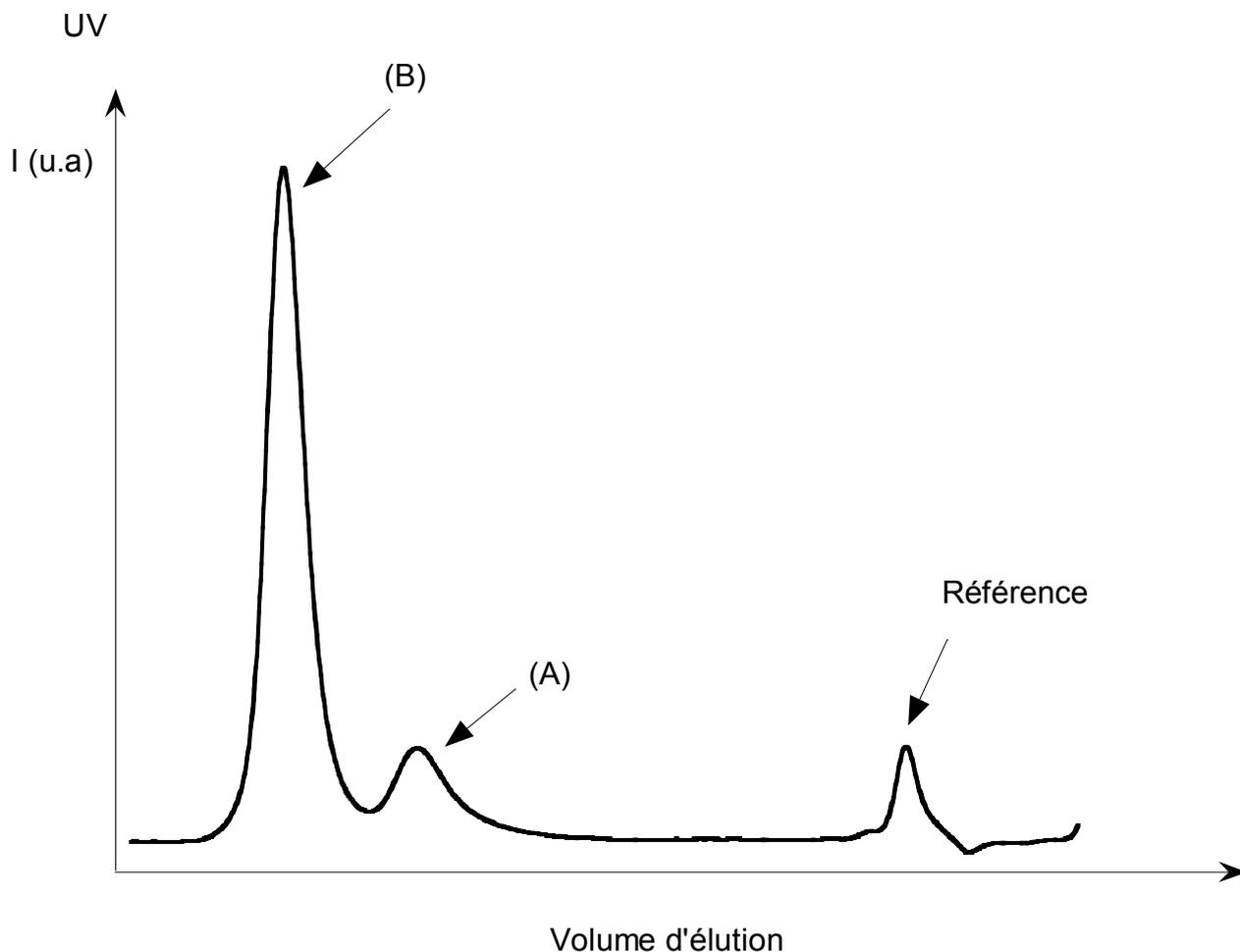


Figure 14 : Chromatogramme CES obtenu par la technique de filtration

Rappelons, que pour cette stratégie, la solution de sec-butyllithium est volontairement introduite en excès. Il apparaît donc que l'élimination du sec-butyllithium en excès lors de l'étape de filtration n'a pas été complète contrairement à ce que nous avons pu constater avec l'amorceur difonctionnel. Ceci semble indiquer que les espèces tétralithiées piègent les molécules de sec-butyllithium au cœur de leur structure n'autorisant pas leur solubilisation par le solvant. Bien qu'aucune preuve directe ne puisse vérifier cette hypothèse, l'aspect très différent de l'amorceur tétralithié par rapport au dilithié, pâte dans un cas, fine poudre dans l'autre, est là pour l'étayer.

Ni l'augmentation de la quantité de solvant pour le lavage, ni le nombre de lavages n'ont permis d'éliminer cette population résiduelle de polymère linéaire. Toutefois, l'utilisation des ultrasons afin de casser les agrégats a permis de réduire de plus de 20% la

quantité de chaînes linéaires (figure 15). Il est à noter que la solubilisation du composé tétralithié, après ajout de la TMEDA, est alors plus difficile et ne devient totale qu'après l'addition de quelques gouttes de monomère. La diminution de la quantité de sec-butyllithium dans le milieu semble donc influencer sur la solubilité des espèces tétralithiées.

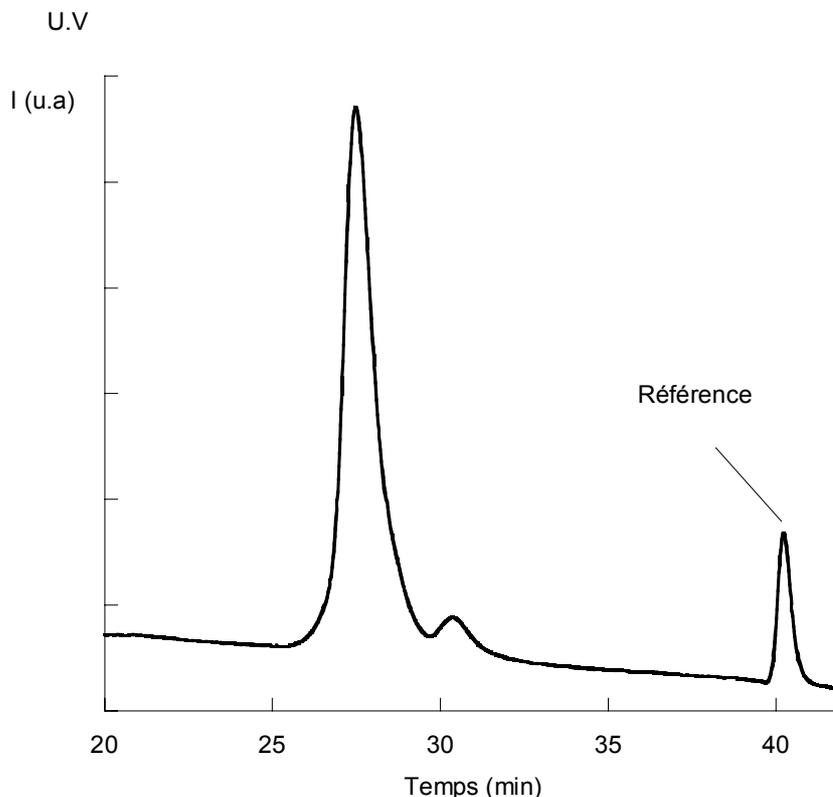


Figure 15 : Chromatogramme CES obtenu pour l'essai en utilisant les ultrasons avant filtration

En dépit de nombreux essais, il ne nous a pas été possible d'obtenir un milieu exclusivement composé de la seule population de polymères en étoile. Nous avons alors cherché à purifier nos polymères en étoile par précipitation sélective afin d'isoler la population de plus forte masse molaire et mener des études physico-chimiques.

4/ Purification par précipitation sélective

Après avoir appliqué les conditions établies par Greenberg et al. ⁽²²¹⁾, la population issue d'un amorçage linéaire est éliminée (figure 16). Cette technique de purification consiste en l'utilisation combinée d'un bon et d'un mauvais solvant, dans notre cas le benzène et le méthanol. Le protocole de cette opération est présenté dans la partie expérimentale. L'efficacité de cette étape est d'autant plus importante que la proportion de linéaire présente au départ est minimale. Malheureusement bien qu'efficace, cette technique de purification

conduit à de faibles rendements puisque pour 1 gramme d'échantillon seulement 250 milligrammes sont récupérés dans le meilleur des cas (environ 10% de chaînes linéaires au départ). Les échantillons ainsi purifiés possèdent un indice de polymolécularité toujours inférieur à 1,1.

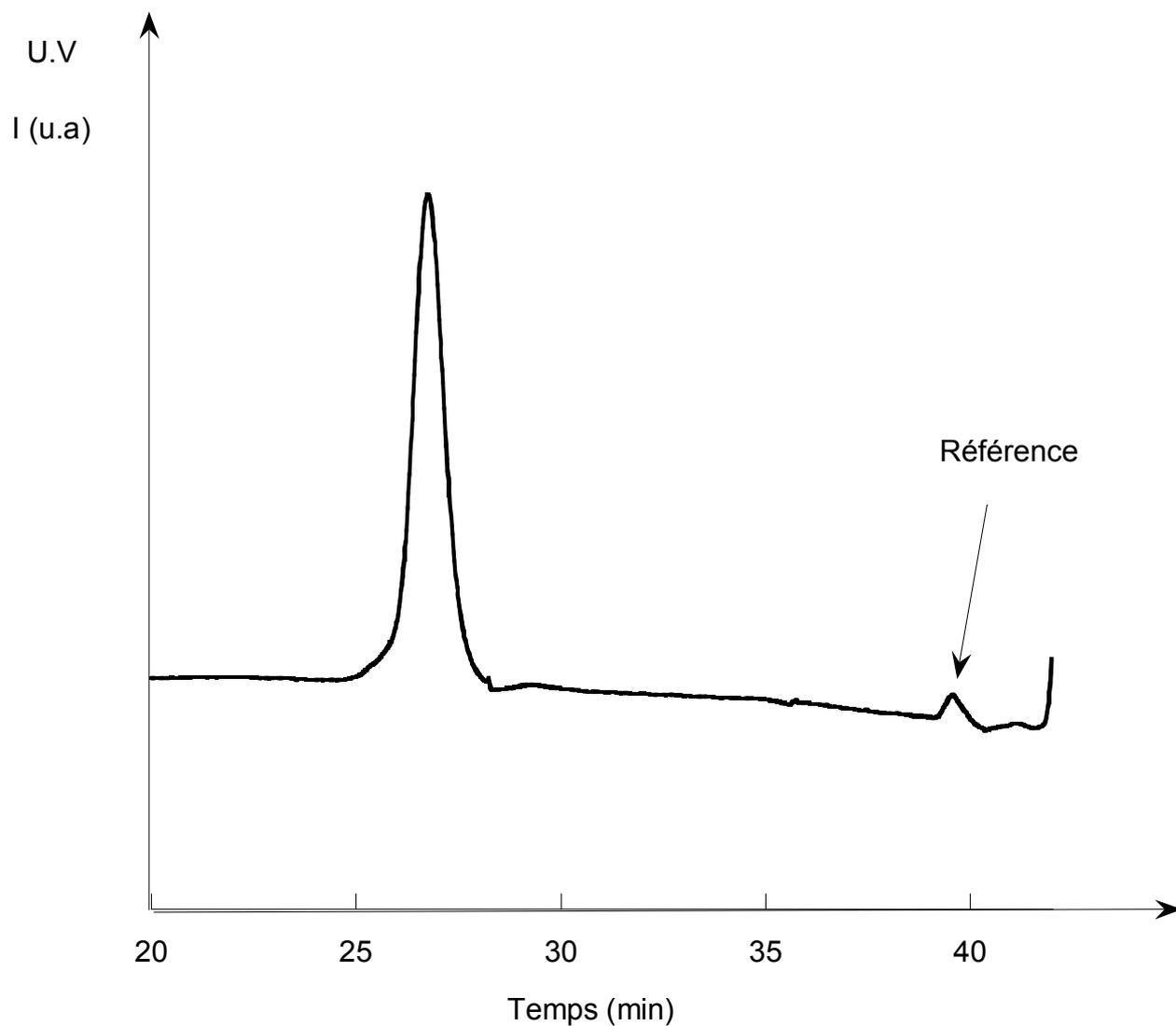


Figure 16 : Exemple d'un chromatogramme CES d'un échantillon après précipitation sélective

5/ Résultats et conclusions

Le tableau 16 recense les résultats des expériences au cours desquelles nous avons fait varier les degrés de polymérisation des branches.

$\overline{Mn}_{théo}^{(1)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mw}_{RI}^{(2)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mw}_{DDL}^{(3)}$ (g.mol ⁻¹)	$I_p^{(4)}$
39500	31200	38400	1,08
55000	45800	49300	1,09
120000	84700	98600	1,08
260000	197200	245500	1,07

(1) $\overline{Mn}_{théo} = 104 \times ([styrene]/[PhLi]) \times 4$

(2) donnée par CES

(3) donnée par DDL

(4) $I_p = \overline{Mw}_{exp} / \overline{Mn}_{exp}$

Tableau 16 : Caractéristiques des polymères en étoile synthétisés

Les masses molaires expérimentales sont proches bien que toujours très légèrement inférieures aux valeurs théoriques. La raison principale en est que lors du calcul théorique on considère que seul les espèces phényllithium amorcent dans le milieu réactionnel sans tenir compte de la présence résiduelle de sec-butyllithium.

Le tableau 17 compare la masse molaire du polymère en étoile mesurée par DDL et la masse molaire du polymère linéaire issu de l'amorçage par le sec-butyllithium déterminée par CES. Le rapport des deux masses permet de déterminer la fonctionnalité moyenne de nos étoiles.

$\overline{Mn}_{lin}^{(1)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mw}_{étoile}^{(2)}$ (g.mol ⁻¹)	$f^{(3)}$
9840	38400	3,9
12500	49300	3,9
25200	98600	3,9
60500	245500	4,1

(1) masse molaire de la population de linéaire donnée par CES

(2) masse molaire de la population étoile donnée par DDL

(3) $f = \overline{Mw}_{étoile} / \overline{Mn}_{lin}$

Tableau 17 : Comparaison entre les masses molaires du linéaire et des structures branchées

Les valeurs obtenues pour f sont très proches de la valeur théorique égale à quatre, preuve indirecte que tous les sites sont impliqués dans le processus d'amorçage.

Ayant réussi à isoler nos objets, nous avons mené une étude viscosimétrique dans le but d'étudier leurs propriétés en solution.

6/ Etude viscosimétrique

6-a/ Généralités

Soit η_0 la viscosité absolue du solvant et η celle de la solution de polymère. La valeur de la viscosité intrinsèque, définie par la relation $[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} ((\eta - \eta_0) / \eta_0) / C$, dépend du couple polymère-solvant et de la température de mesure. Pour rendre compte de tous ces effets et relier les mesures de viscosité intrinsèque à la masse molaire de nombreuses formules empiriques ont été proposées, dont celle de Mark-Houwink-Sakada :

$$[\eta] = KM^a$$

où K et a représentent, respectivement, la constante de Mark-Houwink et le paramètre d'interaction polymère-solvant.

La détermination de la viscosité intrinsèque est présentée dans la partie expérimentale. Comme nous l'avons décrit dans la partie bibliographique, le paramètre g' a été introduit afin de rendre compte des effets des ramifications. Sa formule est la suivante:

$$g' = [\eta]_{\text{étoile}} / [\eta]_{\text{linéaire}}$$

Cette normalisation est donc effectuée par rapport au polymère linéaire de masse molaire identique aux échantillons à structure en étoile.

Les mesures viscosimétriques obtenues et plus particulièrement le calcul du paramètre g' nécessitent également une confrontation avec des modèles théoriques de la littérature. Nous allons brièvement présenter une théorie dont les prédictions sont généralement en bon accord avec les valeurs déterminées expérimentalement pour différents systèmes.

6-b/ le modèle « Random Walk » (RW) ou de la marche aléatoire

Dans ce modèle⁽¹³⁹⁾, le paramètre g' peut être facilement calculé pour un polymère en étoile en considérant que chaque segment de chaîne adopte une marche aléatoire. Ce calcul ne fait intervenir que la fonctionnalité (F), le nombre d'unités monomères par chaîne DP_n et leur longueur. Ces deux derniers paramètres disparaissent si on rapporte les dimensions de l'étoile

à celle d'un polymère linéaire de même masse molaire. Le calcul de g' pour ce modèle (g'_{RW}) est effectué à partir de la formule suivante :

$$g'_{RW} = (2/F)^{3/2} [0,396(F-1) + 0,196] / 0,586$$

Dans notre cas $F=4$ et donc $g'=0,83$

6-c/ Résultats et discussions

Les mesures de la viscosité des étoiles de polystyrène ont été réalisées dans le toluène bon solvant du polymère à 35°C (tableau 18). La viscosité des échantillons linéaires a été calculée en utilisant les valeurs de K et de a données dans la littérature (dans le toluène à 35°C $K=1,23 \cdot 10^{-4}$ dL/g et $a=0,71$).

$M_{w\text{étoile}}$	$[\eta]_{\text{étoile}}$	$[\eta]_{\text{lin}}$ calculée	g'
38600	0,166	0,222	0,75
98000	0,297	0,43	0,69
245500	0,33	0,825	0,4

Tableau 18 : Valeurs des $[\eta]$ de nos échantillons

Pour une valeur identique de la masse molaire, l'encombrement stérique, généré par le cœur de l'étoile, et son effet sur la conformation des branches est d'autant plus marqué que la fonctionnalité du polymère est élevée. A mesure que les branches s'allongent, elles ressentent moins l'effet du cœur et tendent à adopter des conformations identiques à celles de leurs homologues linéaires. Pour éviter que la dimension globale de l'étoile ne soit dictée par les parties des branches proches du cœur et donc très étirées, il est nécessaire de recourir à des échantillons de masses molaires élevées, d'autant plus élevées que la fonctionnalité est grande. Dès lors, g' atteint une valeur constante indépendante de la masse molaire de l'échantillon.

On observe nettement que la viscosité des structures, quelle que soit leur masse molaire, est plus faible que celle de leur homologue linéaire de même masse molaire.

Concernant les valeurs de g' , nos résultats pour les deux premiers échantillons sont identiques à ceux mesurés par Roovers et al.⁽¹⁵⁾ et Deffieux et al.⁽²²²⁾ pour leurs polymères en étoile à quatre branches. La valeur de g' obtenue pour le troisième échantillon correspond à une structure de fonctionnalité bien au-delà de huit branches et ce résultat a donc été écarté.

Ces valeurs expérimentales de g' restent relativement éloignées de celles données par le modèle de la marche aléatoire. Nous avons donc décidé d'appliquer un autre modèle semi-empirique proposé par Grest et al.⁽²²³⁾ et reliant g' en fonction de la masse molaire et de la fonctionnalité de l'étoile. Pour cela, ils ont modélisé la variation de g' suivant la relation $g' = K' F^\beta$. Pour le polystyrène en bon solvant, les valeurs de K' et β sont respectivement égales à 2,37 et -0,789. La valeur de g' pour une fonctionnalité de 4 est alors de 0,79. Cette valeur est beaucoup plus proche de celles déterminées expérimentalement que celle calculée par le précédent modèle.

Néanmoins, quelque soit le modèle appliqué, les valeurs expérimentales de g' sont toujours plus faibles que les valeurs théoriques peut-être en raison de la rigidité du cœur de nos étoiles.

A l'issue de ces travaux sur les espèces $3'$, nous nous sommes intéressés aux espèces $4'$ qui apparaissent être intéressantes.

B/ Amorçage par les espèces tétralithiées $4'$

Bien que soluble dans le THF, aucun essai de polymérisation avec l'amorceur $4'$ n'a été entrepris dans ce solvant. En effet, ce système présente peu d'avantages par rapport au précédent. D'une part, sa solubilité nécessite de travailler à la stœchiométrie en sec-butyllithium si l'on souhaite s'affranchir de la formation de polymères linéaires et d'autre part l'utilisation de THF pour la polymérisation du butadiène conduit à des polybutadiènes possédant une microstructure essentiellement de type 1,2, c'est-à-dire à des polymères dont les propriétés mécaniques sont peu intéressantes.

L'utilisation de ces molécules tétralithiées en solvant apolaire nous a semblé plus intéressante. En effet, elle nous permettait d'envisager la synthèse d'étoile de polybutadiène présentant un taux élevé d'enchaînement 1,4.

Ayant montré au chapitre II la difficulté qu'avaient les espèces phényllithium à amorcer efficacement la polymérisation du butadiène, nous nous sommes intéressés tout d'abord à leur transformation en espèces 1,phényl-2,2'diphényléthyllithium connues pour être de meilleurs amorceurs⁽¹²⁸⁾.

Après avoir réalisé la réaction d'échange, une quantité de diphényléthylène est ajoutée dans le milieu (schéma 37). Non homopolymérisable, il ne conduit qu'à une monoaddition et doit conduire à la présence dans le milieu des espèces $4''$.

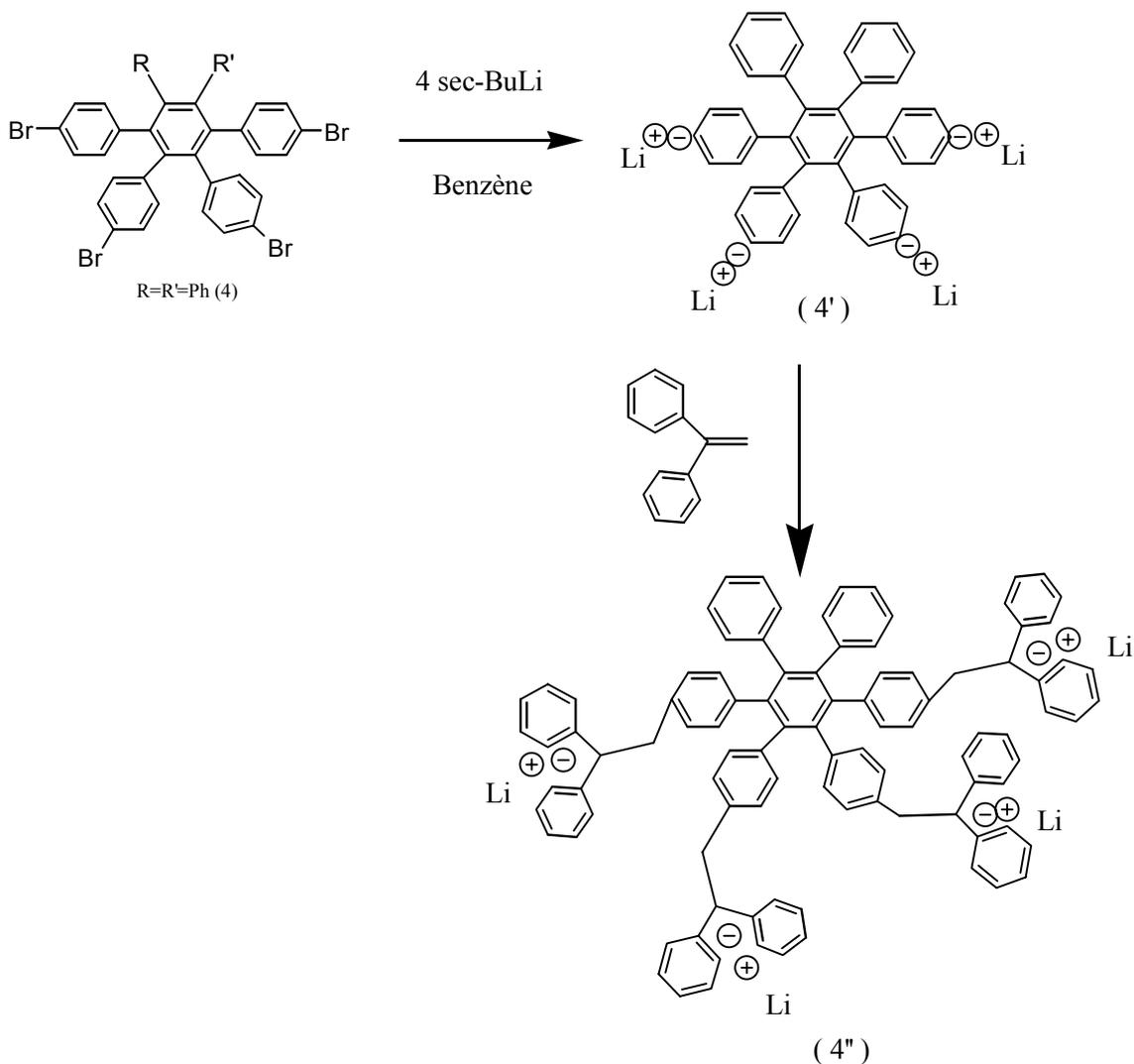


Schéma 37 : Addition de diphenyléthylène sur les espèces 4'

Après désactivation au méthanol, le produit peut être caractérisé par CES grâce à sa forte masse molaire (schéma 38).

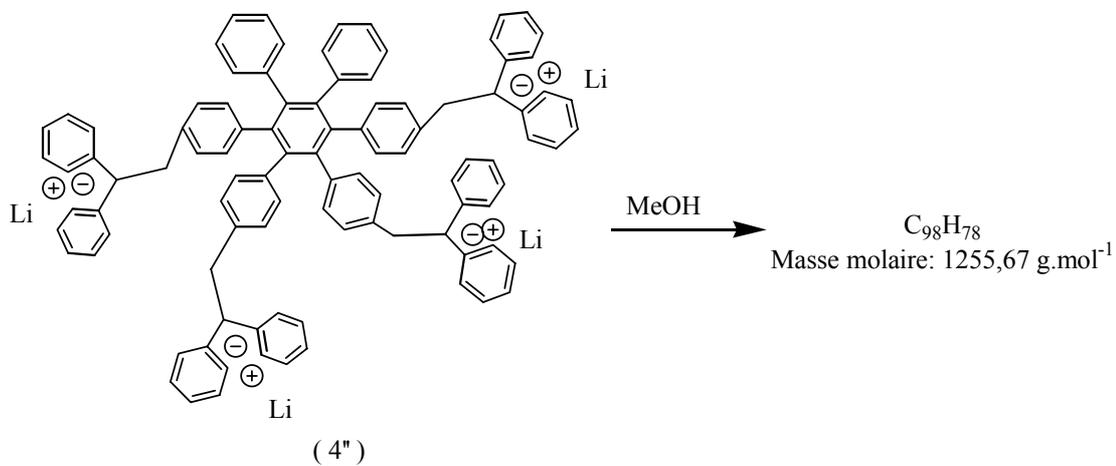


Schéma 38 : Produit obtenu après désactivation au méthanol

Le chromatogramme obtenu (figure 17) est un mélange d'espèces constitué de plusieurs populations aux larges distributions.

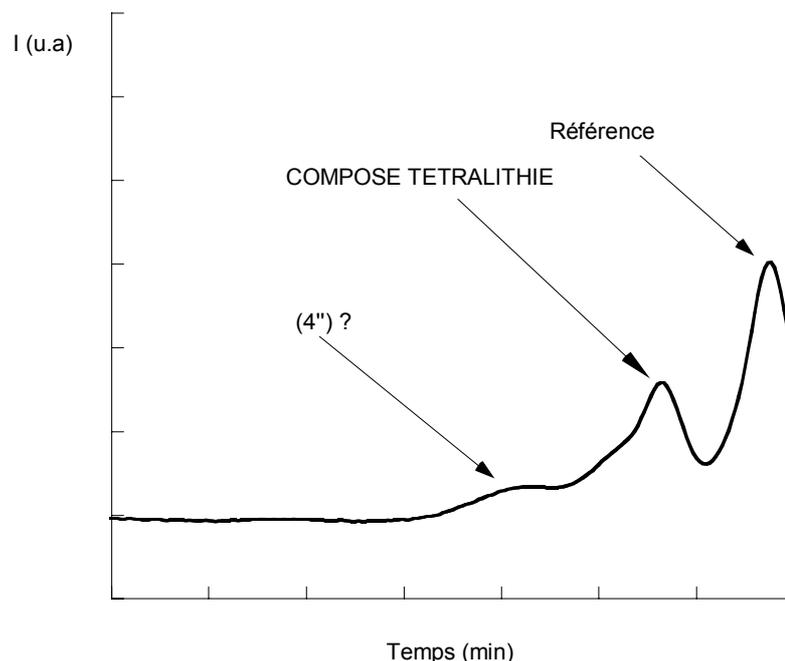


Figure 17 : Chromatogramme CES obtenu après addition du diphényléthylène

Ce résultat s'explique par la faible réactivité des espèces tétralithiées (4') dans le benzène. L'aspect de la solution montre la présence d'un précipité beaucoup moins agrégé que dans le cas de l'amorceur difonctionnel et des espèces 3'. Nous avons alors essayé d'activer ces espèces à l'aide des additifs connus comme n'affectant que très peu la microstructure du polybutadiène. Néanmoins, ni la triéthylamine, ni le durène, ni l'anisole anhydre ou les alcoolates de lithium n'ont permis la solubilisation totale de l'amorceur 4', ni même son activation vis-à-vis du diphényléthylène ; aucun déplacement du pic correspondant à l'amorceur vers de plus fortes masses molaires n'étant observé. Seule l'addition d'une petite quantité de THF permet la formation de l'espèce désirée (figure 18) mais l'utilisation de ce solvant ne présente que très peu d'intérêt puisqu'il affecte fortement le taux d'enchaînement 1,4 du polybutadiène.

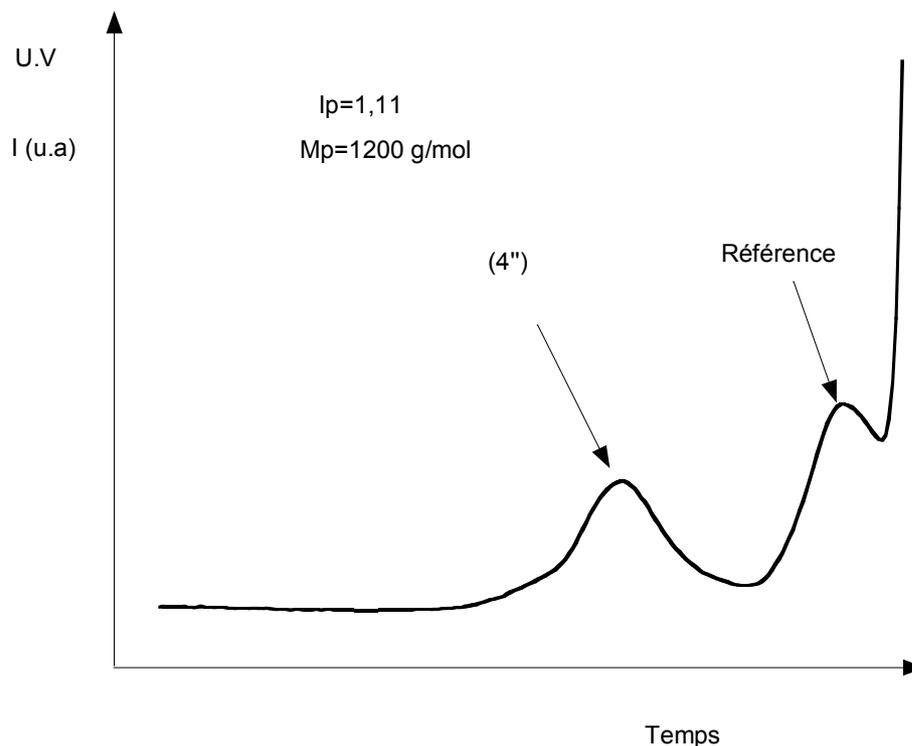


Figure 18 : Chromatogramme obtenu après addition de THF dans le milieu

En revanche, on peut constater que la masse molaire est proche de celle théorique et donc que l'espèce synthétisée doit avoir la structure désirée. Bien qu'aucun test de polymérisation n'ait été effectué, cet amorceur peut se révéler efficace pour la synthèse de polymères en étoile à base de poly(méthacrylate de méthyle) par exemple.

C/ Conclusions

Au cours de cette partie, l'efficacité des espèces 3' en tant qu'amorceurs tétracarbanioniques de la polymérisation du styrène a été prouvée. Bien que les polymères en étoile à quatre branches aient été contaminés par la présence résiduelle de chaînes linéaires, les échantillons ont pu être purifiés par précipitation sélective. Leurs caractéristiques moléculaires et leurs propriétés en solution ont prouvé que des polymères en étoile à 4 branches avaient bien été obtenus.

Alors que les espèces 4' semblaient être intéressantes dans l'optique de réaliser la synthèse d'étoiles de polybutadiène à taux élevé de microstructure de type 1,4, leur faible solubilité et leur manque de réactivité nous ont fait renoncer à leur utilisation.

L'étape suivante consiste à tenter la synthèse d'étoile de type $(AB)_n$ à partir des espèces 3' en appliquant les conditions établies dans le chapitre II pour la synthèse des triblocs poly(butadiène-b-styrène-b-butadiène).

V/ Synthèse de polymères en étoile de type $(AB)_n$

A/ Principe

La polymérisation anionique successive du styrène et du butadiène est amorcée par les espèces tétralithiées 3' ; un échantillon est prélevé, désactivé au méthanol et caractérisé par CES – détection DDL et réfractométrie - avant l'addition du butadiène (schéma 39). Ces espèces sont synthétisées par réaction d'échange brome-lithium entre le précurseur 3 et le sec-butyllithium. Quelle que soit la stratégie de synthèse choisie (neutralisation et filtration), un mélange de deux populations est obtenu. Néanmoins, l'étape de purification se trouve être d'autant plus efficace que la quantité de chaînes linéaires est faible. La technique de filtration, conduisant aux meilleurs résultats, a donc été choisie pour cette synthèse. Notons enfin, que les modes et conditions d'addition des monomères sont identiques à ceux utilisés lors de la synthèse des copolymères triblocs poly(butadiène-b-styrène-b-butadiène).

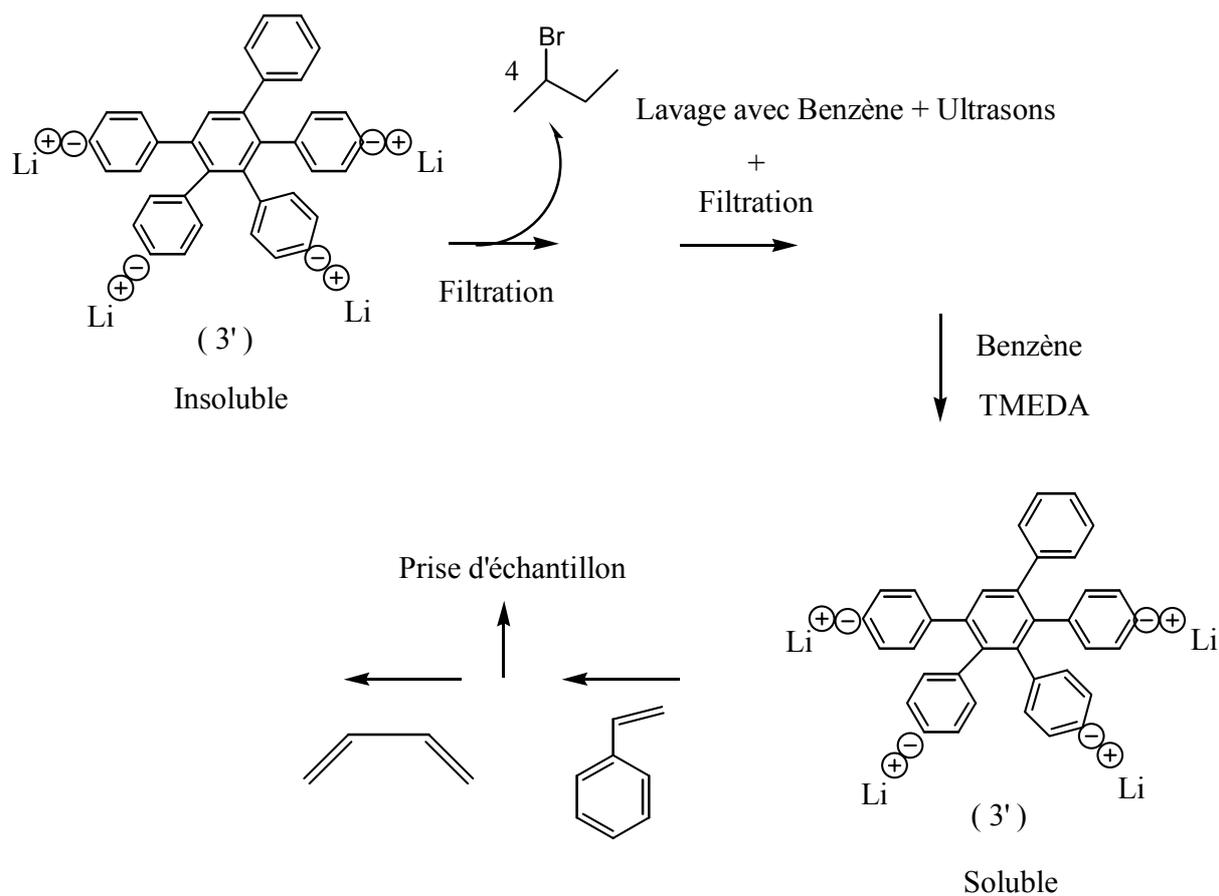


Schéma 39 : Synthèse de polymère en étoile de type (AB)_n

B/ Résultats et discussions

Les chromatogrammes obtenus avant addition du butadiène présentent deux populations conformément aux observations faites lors de la partie précédente (figure 19).

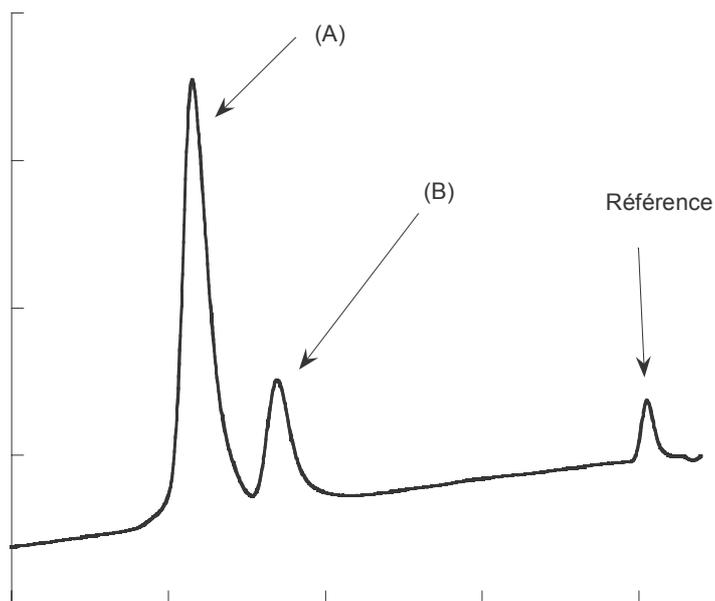


Figure 19 : Chromatogramme CES du prélèvement avant addition de butadiène

Néanmoins, après polymérisation du butadiène, les chromatogrammes montrent l'existence d'une troisième population de plus faibles masses molaires (C) (figure 20).

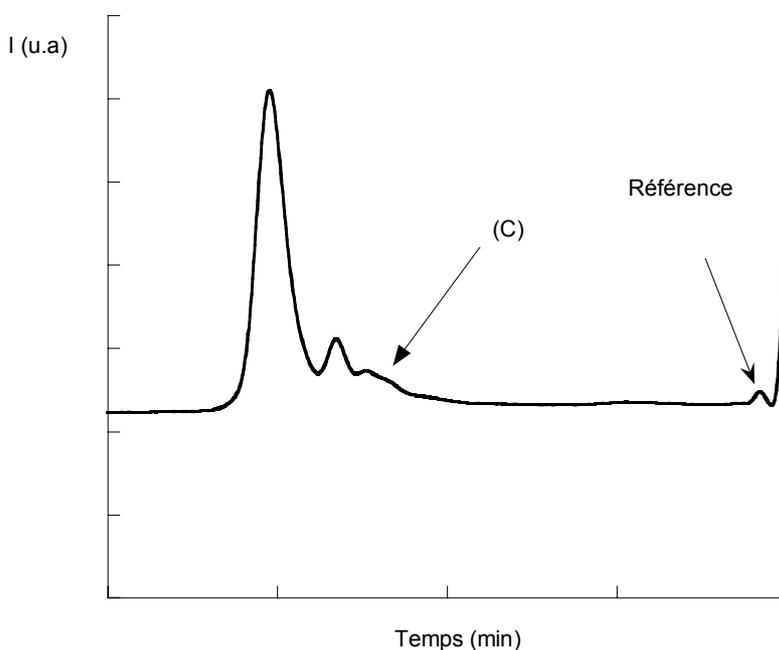


Figure 20 : Chromatogramme CES de l'échantillon après polymérisation du butadiène

Une nouvelle expérience a été réalisée en modifiant notre montage, notamment en isolant la partie du fritté. Les résultats obtenus sont plus performants puisque l'échantillon ne possède que deux populations (figure 21). Par ailleurs, le chromatogramme CES révèle un

déplacement des pics A et B vers les plus fortes masses molaires après la polymérisation du butadiène (A' et B').

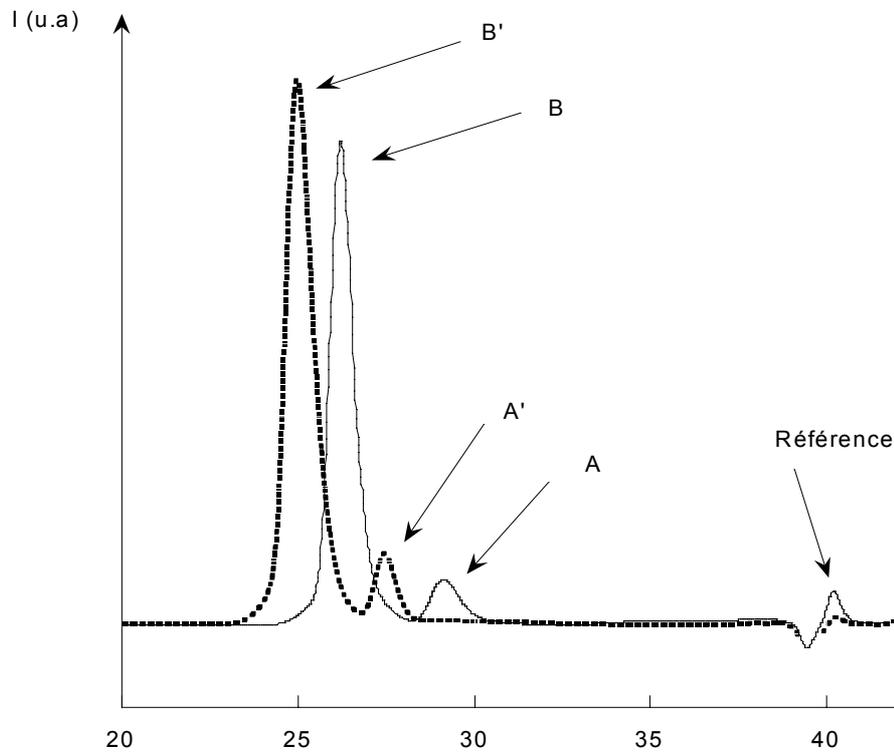


Figure 21 : Chromatogramme obtenu après modification du montage.

La purification de l'échantillon se fait par précipitation sélective et permet d'isoler le polymère en étoile (figure 22).

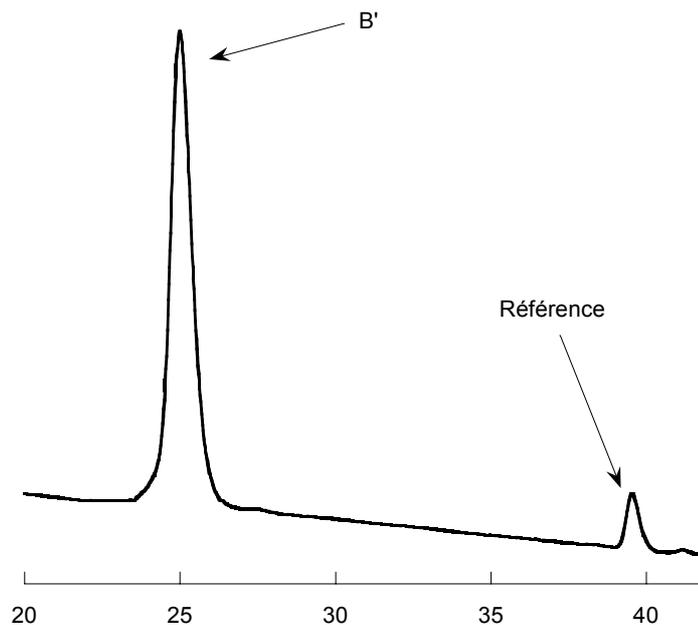


Figure 22 : Echantillon après purification

Toutes les caractéristiques de notre échantillon sont reportées dans le tableau 19.

$\overline{Mn}_{théo}^{(1)}$ (g.mol ⁻¹)	$(\delta n/\delta c)^{(2)}$	\overline{Mw}_{DDL} (g.mol ⁻¹)	$I_p^{(3)}$	Taux de 1,2 ⁽⁴⁾ (%)	% massique de polystyrène ⁽⁵⁾
115000	0,138	102300	1,07	82	54

(1) $\overline{Mn}_{théo} = 54,06 \times ([\text{Butadiène}]/[\text{PSLi}])$

(2) déterminé expérimentalement

(3) $I_p = M_{wexp}/M_{nexp}$

(4) déterminé par RMN

Tableau 19 : Caractéristiques moléculaires de l'étoile poly(styrène-b-butadiène)

Le degré de polymérisation théorique du butadiène est calculé à partir du degré de polymérisation expérimental des polystyryllithium. Les masses molaires, théorique et expérimentale sont proches et l'indice de polymolécularité est faible signe d'une structure bien définie. Le calcul de la fonctionnalité de notre échantillon est proche de la valeur théorique comme l'illustre le tableau 20.

CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE POLYMERES EN ÉTOILE

$\overline{Mw}_{lin}^{(1)}$ (g.mol ⁻¹)	$\overline{Mw}_{étoile}^{(2)}$ (g.mol ⁻¹)	f ⁽³⁾
24950	102300	4,1

(1) masse molaire de la population A' donnée par DDL

(2) masse molaire de la population B' donnée par DDL

Tableau 20 : Calcul de la fonctionnalité de notre échantillon

CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Ce chapitre a été consacré à tester des espèces tri- et tétralithiées en tant qu'amorceurs pluricarbanioniques de la polymérisation du styrène. Le constat de l'insolubilité des espèces formées nous ont fait renoncer à obtenir des polymères en étoile à trois branches. En effet, il a été impossible d'obtenir un milieu homogène à partir des espèces trilithiées.

Les espèces 3' et 4' ont donné lieu à des résultats beaucoup plus intéressants. Les premières ont pu être formées de manière quantitative et conduisent à des structures à quatre branches homogènes en taille. Néanmoins, nos tentatives pour obtenir un milieu constitué de la seule population de polymères en étoile ont été infructueuses et nous avons du recourir à la précipitation sélective pour isoler les structures étoilées de leurs souillures linéaires. Les espèces 4', par leur caractère soluble, réunissaient a priori les conditions permettant la synthèse de polymères en étoile de polybutadiène avec un taux important de microstructure de type 1,4. Leurs faibles réactivités et la nécessité d'être absolument à la stœchiométrie nous ont également fait renoncer à utiliser ces espèces. Néanmoins, leur utilité vis-à-vis d'autres monomères est à envisager.

La synthèse d'étoiles munies de branches diblocs a permis d'accéder à des structures macromoléculaires bien définies ; toutes les études physico-chimiques restant à mener sur de telles architectures.

CONCLUSION GENERALE

Dans le premier chapitre, nous avons insisté sur l'attrait que présente l'amorçage pluricarbanionique pour la synthèse de polymères en étoile de structure contrôlée. La difficulté de trouver un système d'amorçage performant est telle que très peu d'exemples sur ce sujet ont été publiés.

Les travaux de Tsitsilianis et al.⁽¹⁷²⁾ ont montré qu'il était possible dans le THF d'obtenir un amorceur difonctionnel soluble à partir d'espèces phényllithium générées par réaction d'échange entre du sec-butyllithium et un précurseur dibromé. Malheureusement leurs conditions n'ont pas été transposables sur nos systèmes. Il nous a fallu alors développer un amorceur difonctionnel, ce qui a constitué l'objet du second chapitre. Les travaux sur la polymérisation du styrène, comparés à ceux sur le butadiène, ont conduit à de biens meilleurs résultats : amorçage quantitatif, indice de polymolécularité faible. Toujours dans le but de régler des problèmes sur un amorceur difonctionnel (commercial) plutôt que directement sur un précurseur tri- ou tétrabromé (non commercial), nous avons tenté d'obtenir des triblocs poly(butadiène-b-styrène-b-butadiène). Même si aucune preuve irréfutable n'a été apportée (impossible de réaliser des essais mécaniques), les données cinétiques de la littérature nous font penser que nos structures sont bien celles attendues.

Ces conditions réglées, les espèces tri- et tétracarbanioniques ont été synthétisées et testées dans le cadre de la polymérisation du styrène dans notre troisième chapitre. Au cours de ce dernier, nous avons pu mettre en évidence le caractère tétrafonctionnel de nos étoiles par des mesures de viscosité et de diffusion dynamique de la lumière. Le faible indice de polymolécularité des structures isolées après précipitation sélective indique une croissance sur les quatre sites.

Même si nos échantillons sont pollués par du polymère linéaire, la mise au point d'un amorceur tétracarbanionique ouvre des perspectives très alléchantes. La synthèse de matériaux originaux telles des étoiles dont les branches sont constituées de di- ou triblocs peut être envisagée. Par exemple, il serait possible de préparer des étoiles à copolymères à bloc de type poly(styrène-b-oxyde d'éthylène) dont la partie poly(oxyde d'éthylène) est à l'extérieur. L'association entre des blocs polystyrène, polybutadiène et poly(méthacrylate de méthyle) au sein d'une même structure étoilée permet d'envisager des morphologies particulières pour de tels objets. Notre système permet également de fonctionnaliser nos étoiles et ainsi d'en modifier les propriétés. Comme nous l'avons signalé, les succès dans la synthèse d'amorceurs

pluricarbanioniques efficaces sont peu nombreux. Même lorsqu'ils ont permis l'élaboration de polymères en étoile, le nombre de branches accessible se trouve limité par l'absence de molécules plurifonctionnelles bien définies. Or la synthèse d'une molécule hexabromé a déjà été décrite⁽²²⁴⁾ et les travaux récents de Schlupp et al.⁽²²⁵⁾ montre qu'il est possible en modifiant leur synthèse d'obtenir des dendrimères polyphénylènes possédant 8 atomes de brome (schéma 40). Les conditions établies pour former nos espèces tétracarbanioniques peuvent être transposables à ces molécules et conduire ainsi à l'élaboration de polymères en étoile de fonctionnalité plus élevée.

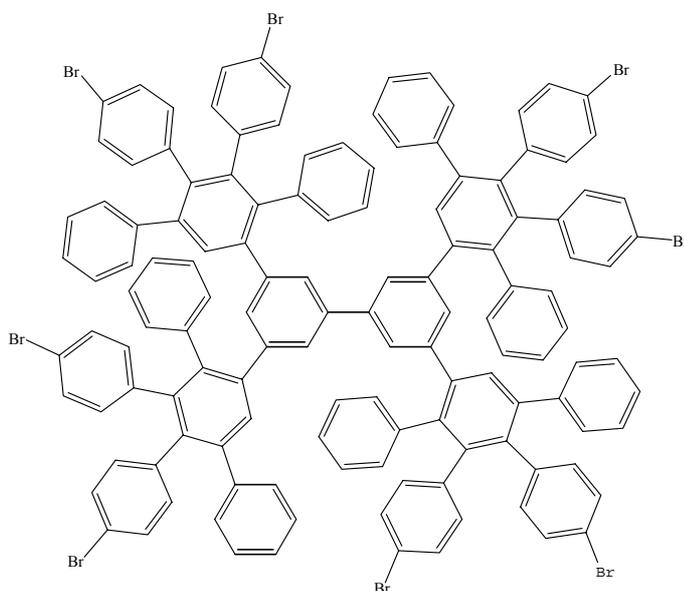
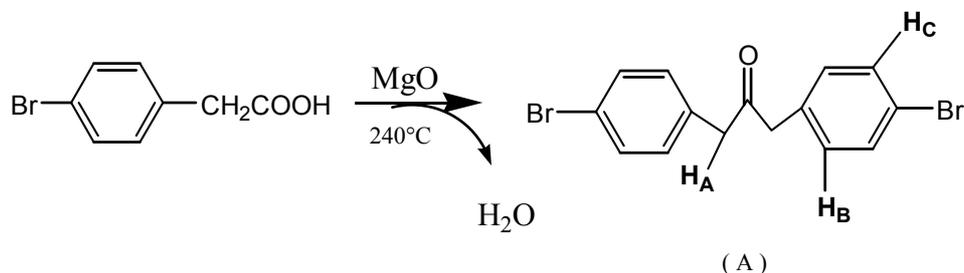


Schéma 40 : Molécule octabromé envisageable

CHAPITRE IV :
PARTIE EXPERIMENTALE

I / Synthèse et caractérisation des amorceurs tétrafonctionnels

A/ Première étape : synthèse du 1,3-bis(p-bromophényl)-2-propanone.



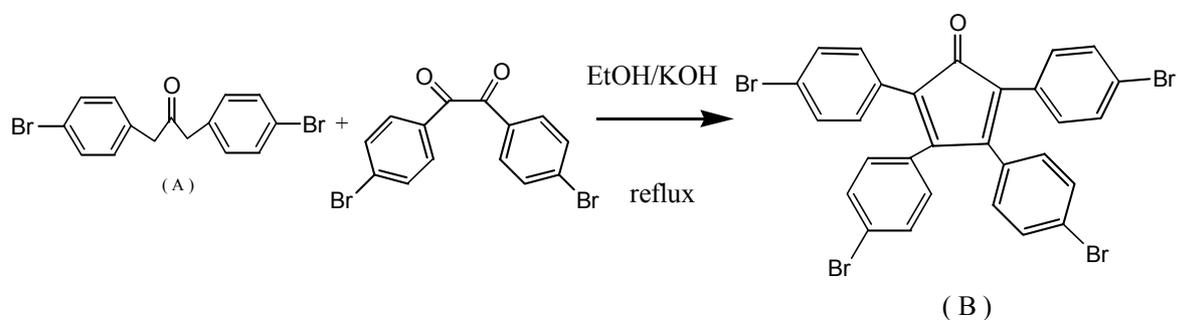
Dans un ballon équipé d'une colonne à distiller, un mélange intime de 5 grammes d'acide p-bromophénylacétique et de 1 gramme d'oxyde de magnésium est chauffé jusqu'à 240°C sous pression réduite pour éliminer l'eau de la condensation pendant 4 à 5 heures. En chauffant à 340°C sous vide compris entre 1 et 3 torrs, la cétone désirée est alors extraite par distillation. Le produit extrait est recristallisé dans l'éthanol (rendement 60%).

Température de fusion : 120-122°C.

RMN ¹H (CD₂Cl₂)

δ (ppm)	I (intégration)	Attribution
3,7	4	H _A
7	4	H _B
7,4	4	H _C

B/ Deuxième étape : synthèse du 2,3,4,5-tétrakis(p-bromophényl)-cyclopentadiénone



Dans un ballon de 500 millilitres muni d'un réfrigérant, 13 grammes du composé A et 13 grammes de dibromobenzyle sont dissouts dans 250 ml d'éthanol chaud et 100 ml de

thiophène. Une fois que la solution est au reflux (aux environ de 90°C), une solution de 2 grammes d'hydroxyde de potassium dans 20 ml d'éthanol est additionnée lentement par le réfrigérant. Après 15 minutes au reflux, le milieu réactionnel est plongé dans un bain de glace à 0°C. Le produit violet foncé est récupéré par filtration puis lavé 3 fois avec 10 ml d'éthanol (rendement 70%).

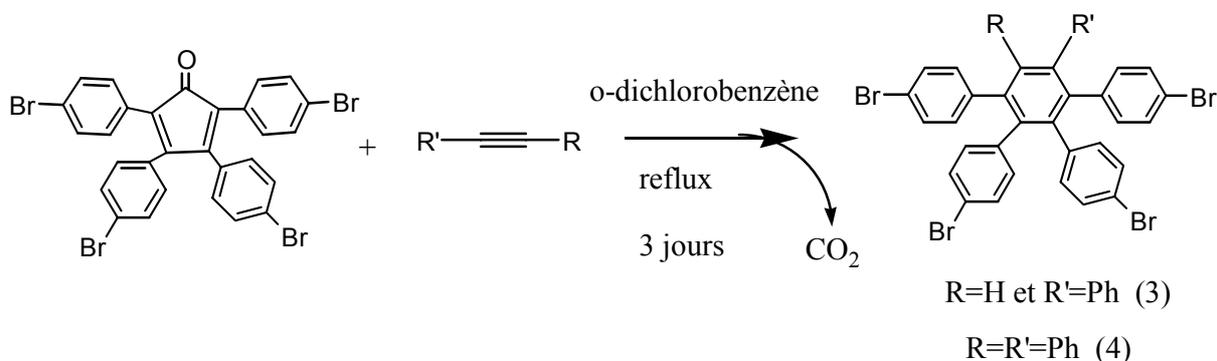
Caractéristiques du produit B :

RMN ¹H (CD₂Cl₂):

δ (ppm)	I (intégration)	Attribution
6,8	8 (doublet)	H _A
7,1	8 (doublet)	H _B

Analyse élémentaire (%) de C₂₉H₁₆Br₄O : théorique : C, 49,75 ; H, 2,3 ; Br, 45,66 et O, 2,29.
Mesuré : C, 49,65 ; H, 2,4 ; Br, 45,55 et O, 2,4

C/ Troisième étape : synthèse du (1,2,3,4-tétra(p-bromophényl)-5-phényl)benzène (3) et du (1,2,3,4-tétra(p-bromophényl)-5,6-diphényl)benzène (4).



Dans un ballon de 250 millilitres équipé d'un réfrigérant, 11 grammes du composé B, 0,89 grammes de l'alcyne désiré et 4,2 grammes de benzophénone sont dissouts dans 100 ml d'o-dichlorobenzène. La réaction est laissée à reflux pendant trois jours. Durant cette période, la solution perd sa coloration violette et devient jaune en raison du dégagement de dioxyde de carbone. Une fois le milieu ramené à température ambiante, 100 millilitres de méthanol sont ajoutés afin de provoquer la précipitation du produit tétrabromé. Recueilli par filtration, il est ensuite lavé avec du méthanol (rendement 90%).

Analyse élémentaire :

Pour le composé 3 : Théorique (%) : C, 55,85 ; H, 2,86 ; Br, 41,26. Mesuré : C, 55,75 ; H, 3,06 ; Br, 41,19.

Pour le composé 4 : Théorique (%) : C, 59,33 ; H, 3,08 ; Br, 37,59. Mesuré : C, 59,23 ; H, 3,29 ; Br, 37,38.

II/ Purifications des réactifs

Pour satisfaire les conditions de polymérisation « vivante », tous les réactifs ainsi que les solvants doivent être purs et anhydres.

Tous les montages en verre sont équipés de robinets étanches en PTFE et sont, préalablement à toutes manipulations, flammés sous vide. Les solvants, les additifs et les monomères sont cryo-distillés juste avant leur utilisation et conservés soit dans des burettes soit dans des tubes gradués sous argon U.

-Le toluène (J.T Baker) et le benzène (J.T Baker) sont distillés sur hydrure de calcium. Ils sont conservés en présence d'oligomères de polystyryllithium dans des ballons munis de robinets à joints PTFE (la couleur rouge indique que les solvants sont parfaitement sec).

-L'éther diéthylique et le tétrahydrofurane (J.T baker) sont distillés une première fois sur hydrure de calcium, puis conservé sur sodium/benzophénone dans un ballon muni de robinet à joint PTFE.

-Le 1,4-dioxane est laissé à reflux pendant quatre jours sur hydrure de calcium puis est recueilli dans un ballon muni de robinet à joint PTFE et conservé sous argon U.

-Le diméthylsulfoxyde (DMSO) est distillé sur hydrure de calcium et conservé dans une burette équipée de joints de type téflon sous argon U.

-Le styrène (Aldrich 99%) et l' α -méthylstyrène (Aldrich 99%) sont distillés sous pression réduite sur hydrure de calcium et stockés sur dibutylmagnésium, à basse température et à l'abri de la lumière.

-Le butadiène (Aldrich 99%) est condensé à -30°C dans un montage préalablement dégazé et flammé. Il est séché (Aldrich 99%) sur sec-butyllithium 2 heures (obtention d'une couleur jaune caractéristique de l'anion butadiényle), avant d'être cryo-distillé dans un ballon muni d'une burette graduée équipée de robinets à joint PTFE, préalablement flammé et dégazé.

-L'oxyde d'éthylène (OE) est séché sous agitation sur sodium pendant 4 à 5 heures, à -40°C . Ce monomère peut ensuite être cryo-distillé et conservé dans une burette graduée équipée de robinets à vide à joints « Téflon » (PTFE).

-Le diphenyléthylène est distillé sous vide secondaire sur hydrure de calcium et stocké sur du diphenylhexyllithium (produit obtenu en additionnant du sec-butyllithium dans le ballon).

-Le 4,4'-dibromobiphényle (Acros 99%), les amorces tri- et tétrabromé et le durène sont séchés par lyophilisation en utilisant soit du benzène soit du 1,4-dioxane.

-La N,N,N',N'-tétraméthyléthylènediamine (TMEDA) (Aldrich 99%) est séchée et stockée sur sodium.

-L'anisole anhydre (Aldrich >99%), le t-BuOLi en solution dans le cyclohexane (Aldrich > 99%) et le dibutylmagnésium en solution dans l'heptane (concentration 1 mol/l) ont été utilisés sans purification supplémentaire.

-Le undécane (Aldrich >99%) et le 2-bromobutane (Aldrich >99%) sont séchés sur hydrure de calcium et distillés juste avant leur utilisation.

-Le chlorotriméthylsilane (Aldrich >99%) est séché sur magnésium pendant une semaine.

-Le méthanol est dégazé en le gélifiant.

III/ Dosage du sec-butyllithium

Dans un ballon contenant 20 millilitres de DMSO, quelques milligrammes de triphénylméthane puis quelques gouttes d'amorceur sont ajoutées jusqu'à l'obtention d'une coloration rougeâtre. Une masse précise d'acétanilide (de l'ordre du dixième de gramme) est rajouté. Le milieu réactionnel perd alors sa coloration. La solution est alors additionnée au goutte à goutte jusqu'à l'apparition de la même coloration rougeâtre. La concentration est alors donnée par :

$$[\text{RLi}] = \text{nombre de moles d'acétanilide} / V_{\text{RLi}}(\text{eq}).$$

$$V_{\text{RLi}}(\text{eq}) = \text{Volume de sec-butyllithium additionné pour obtenir l'équivalence.}$$

IV/ Réaction d'échange brome-lithium

La réaction est effectuée dans un pentacol (doté de cinq entrées sur lesquelles s'adaptent les burettes et l'arrivée d'azote avec des joints et des capsules rodavis) de 250 millilitres doté d'un barreau aimanté pour l'agitation magnétique. Un système pour prise d'échantillon est rajouté. Dans un ballon de 50 millilitres monocol et possédant un robinet à vide, 0,25 grammes de 4,4'-dibromobiphényle, préalablement lyophilisé dans ce ballon, sont

dissouts dans 15 millilitres du solvant choisi pour réaliser la réaction et conservé sous argon U. Il est ensuite placé sur une des entrées du pentacol. Les burettes contenant le sec-butyllithium, le undécane ainsi que le ballon contenant le méthanol y sont également connectées. La première étape consiste à faire descendre la solution du composé bromé. Le milieu est ensuite placé à la température désirée (-78°C pour les solvants polaires et à température ambiante pour les solvants apolaires) et l'addition de 0,16 millilitres de undécane et 1,23 millilitres de sec-butyllithium (à la concentration de 1,3 mol.l⁻¹) a lieu. Un précipité se forme au cours de la réaction (blanc dans le cas des solvants polaires et orange dans celui des solvants apolaires). Au bout d'une heure à -78°C et 20 minutes à température ambiante, le milieu est désactivé par du méthanol et caractérisé par chromatographie en phase gazeuse.

V/ Test de solubilisation des différents additifs

Pour les tests de solubilisation, la même procédure est suivie excepté que le undécane n'est pas utilisé et que la quantité d'additif est ajoutée dans le milieu au bout d'une heure pour les solvants polaires et 20 minutes pour les solvants apolaires.

VI/ Réaction entre les espèces biphényldilithium et le 2-bromobutane en présence de TMEDA

Le matériel, les quantités mises en jeu et le protocole expérimental sont les mêmes que ceux utilisés pour la réaction d'échange. La réaction s'effectue dans le benzène. Au bout de 20 minutes, 0,24 millilitres de TMEDA sont ajoutés dans le milieu. Ce dernier devient homogène et prend une coloration orange. Un échantillon est désactivé par du méthanol en utilisant le système de prise d'échantillon. Il correspond au temps t=0. 0,13 millilitres de 2-bromobutane sont alors additionnés. Le suivi de la réaction se fait en prenant des échantillons au cours du temps.

VII/ Réaction de métallation

Dans un ballon équipé des différentes burettes et d'une sortie pour prise d'échantillon, 15 millilitres de benzène, 1,23 millilitres de sec-butyllithium (à la concentration de 1,3 mol.l⁻¹

¹⁾ et 0,24 millilitres de TMEDA sont introduits. Dans le ballon de prise d'échantillon un mélange composé de 0,5 ml de chlorotriméthylsilane et 0,39 ml de undécane est réalisé. Une partie de ce mélange est prélevé et caractérisé par CPV. Il correspond au temps $t=0$. Au bout de 10 minutes, 1 millilitre de la solution est recueilli dans le ballon de prise d'échantillon. La consommation du chlorotriméthylsilane peut alors être déterminée. La même opération est répétée pour des temps différents.

VIII/ Réaction des polystyryllithium avec le 2-bromobutane en présence de TMEDA

La réaction se déroule dans un hexacol muni d'un barreau aimanté et équipé des burettes de TMEDA, de sec-butyllithium, de undécane, de styrène, de benzène et de 2-bromobutane. 15 millilitres de benzène, 0,16 millilitres de undécane, 0,25 millilitres de TMEDA, 1,23 millilitres de sec-butyllithium (concentration $1,3 \text{ mol.l}^{-1}$) et 9 ml de styrène sont successivement introduits. Le milieu devient alors rouge prenant ainsi la couleur caractéristique des anions polystyryllithium dans le benzène en présence de TMEDA. Au bout de deux heures, 0,15 millilitres de 2-bromobutane sont introduits et une prise d'échantillon est effectuée tout de suite en utilisant du méthanol comme agent de désactivation.

IX/ Réaction du sec-butyllithium avec le 2-bromobutane sans et en présence de TMEDA

Pour cette réaction, un ballon pentacol est utilisé équipé des burettes contenant le sec-butyllithium, le undécane, la TMEDA, le benzène et le 2-bromobutane. 0,16 millilitres de undécane, et 0,15 millilitres de 2-bromobutane sont introduits dans 15 millilitres de benzène. Un échantillon est prélevé avant addition du sec-butyllithium (1,23 millilitres à la concentration de $1,3 \text{ mol.l}^{-1}$). Les prises d'échantillon sont effectués à des temps différents et le méthanol est utilisé comme agent de désactivation. En présence de TMEDA, la réaction est exothermique. Sans la TMEDA, on observe la formation d'un précipité de bromure de lithium.

X/ Synthèse des polystyrènes difonctionnel et en étoile

Les procédures ci-dessous ne comportent aucune valeur concernant les quantités mais sont applicables en partant du 4,4'-dibromobiphényle et tétrabromé (3).

A/ Procédure de polymérisation par neutralisation

Le même protocole que celui de la réaction d'échange dans le benzène est suivi. La burette de undécane est remplacée par celle du styrène. Dans un ballon de 250 millilitres muni d'un barreau aimanté sont introduits la solution, contenant le précurseur à la concentration de $5,3 \cdot 10^{-2} \text{ mol.l}^{-1}$ dans le benzène, et 2,26 millilitres de sec-butyllithium (à la concentration de $1,3 \text{ mol.l}^{-1}$). Au bout de 20 minutes, 0,5 millilitres de TMEDA sont ajoutés. Après 10 minutes, 15 millilitres de styrène est additionné lentement au goutte à goutte. Le milieu est ensuite désactivé au méthanol après 12 heures à température ambiante.

B/ Procédure de polymérisation par filtration

L'utilisation d'un montage particulier est requise : un ballon monocol de 100 ml possédant deux robinets à vide est surmonté d'un système comportant un fritté n°4, deux robinets à vide et un ballon de réception. Le principe est le même quel que soit l'amorceur. Le produit est lyophilisé directement dans le ballon de réaction muni d'un barreau aimanté. Le benzène puis le sec-butyllithium sont introduits. Le traitement diffère selon le type de précurseur employé. Pour l'amorceur difonctionnel, la solution est filtrée au bout de 20 minutes. Ensuite, le précipité est lavé avec 10 ml de benzène puis refiltré. L'opération est répétée trois fois. Tandis que pour l'amorceur tétralithié, le ballon est plongé dans un bain à ultrasons pendant une minute avant filtration. L'opération lavage-ultrasons-filtration est répétée trois fois. Le précipité est ensuite remis en solution dans 30 ml de benzène et la TMEDA est ajoutée dans le milieu. Le styrène est ensuite ajouté au goutte à goutte. La réaction est désactivée par du méthanol après 2 heures à température ambiante.

Quantités mises en jeu dans le cas du composé dibromé:

0,125 g de 4,4'-dibromobiphényle

1,23 ml de sec-butyllithium

0,25 ml de TMEDA

13 ml de styrène

Quantités mises en jeu dans le cas du composé tétrabromé:

50,1 mg du composé 3

2,5.10⁻² ml de sec-butyllithium

0,1 ml de TMEDA

2,8 ml de styrène

La synthèse des triblocs poly(butadiène-b-styrène-b-butadiène) consiste à suivre la même procédure. L'addition du butadiène se fait à 5°C lentement puis le milieu est laissé pendant 24 heures à température ambiante et désactivé au méthanol.

La synthèse du polystyrène diol consiste à suivre la même procédure. L'addition de 10 équivalents d'oxyde d'éthylène, après polymérisation du styrène s'effectue à température ambiante. Après 3 jours de réaction, le milieu est désactivé au méthanol.

XI/ Synthèse à partir de l'amorceur 4'

La réaction se déroule dans un ballon de 100 millilitres muni d'un barreau aimanté et équipé de deux robinets à vide. 500 milligrammes de produit tétrabromé 4 sont lyophilisés directement dans ce ballon. Après addition de 20 millilitres de benzène, 1,8 millilitres de sec-butyllithium (à la concentration de 1,3 mol.l⁻¹) sont ajoutés au milieu. Au début de la réaction, le milieu devient limpide puis se trouble légèrement. Après 20 minutes, 4,15 millilitres de 1,1-diphényléthylène est ensuite additionné au milieu réactionnel. Ce dernier prend une coloration rouge mais n'est pas limpide. L'addition de 5 ml de THF rend le milieu homogène. Après une heure, le milieu est désactivé par du méthanol.

XII/Synthèse du dibloc poly(styrène-b-butadiène)

La polymérisation se déroule dans un ballon possédant deux robinets à vide de 100 millilitres équipé d'un barreau aimanté. 0,4 millilitres de TMEDA et 0,2 millilitres d'une solution de sec-butyllithium à la concentration de 1,3 mol.l⁻¹ sont ajoutés dans 30 millilitres de benzène. 3 millilitres de styrène sont additionnés et le milieu devient rouge. Après deux heures à température ambiante, l'addition du butadiène a lieu. 1,6 millilitres de ce monomère sont ajoutés lentement dans le milieu à 5°C. La polymérisation se déroule à température ambiante pendant 24 heures.

XIII/ Purification des échantillons de polymères en étoile

Une solution à la concentration de 1 gramme de polymère à purifier par litre de benzène est préparée dans un erlenmeyer de 3 litres. Le méthanol est ensuite additionné au goutte à goutte sous agitation jusqu'à l'apparition d'un léger trouble. A partir de ce point trouble, du méthanol doit être ajouté de telle manière qu'on ne puisse plus voir le barreau aimanté. Ce dernier est ensuite ôté du milieu réactionnel. L'erlenmeyer muni d'un bouchon est ensuite placé dans un bain d'eau chaude afin d'obtenir un milieu soluble. On incline l'erlenmeyer et on le laisse dans cette position pendant 12 heures. Une sorte d'huile visqueuse est observée au fond de l'erlenmeyer. Celle-ci est prélevée à l'aide d'une longue seringue et la solution recueillie est précipitée dans le méthanol.

Pour 1 gramme de polymère, 0,25 grammes de polymères en étoile pur est obtenu.

XIV/ Techniques d'analyse et de caractérisation

A/ Analyses élémentaires

Elles ont été effectuées par le Service Central d'Analyse de Vernaison (69-France).

B/ Chromatographie en phase gazeuse

Le chromatographe utilisé est de type Varian 350, muni d'un détecteur à ionisation de flamme (FID).

Caractéristiques de la colonne :

Longueur : 15 m

Diamètre interne : 0,539 mm

Phase non polaire : diméthylsiloxane

Epaisseur du film : 1,5 µm

Temp. Max. : 320°C

Gaz vecteur : He

Conditions d'analyse :

Température initiale : 35°C pendant 2 minutes

Température finale : 240°C

(montée à 10°C/min)

$T_{\text{injecteur}} : 250^{\circ}\text{C}$

$T_{\text{détecteur}} : 300^{\circ}\text{C}$

Pour déterminer le rendement de la réaction d'échange brome-lithium dans le cas de l'amorceur pluricarbanionique, la méthode de l'étalonnage externe a été préférée. Le processus est basé sur la comparaison de deux chromatogrammes. On prépare, dans un solvant, une solution de référence (concentration $C_{\text{réf}}$) du composé qui fait l'objet du dosage. On injecte un volume V de cette solution et on repère sur le chromatogramme l'aire $A_{\text{réf}}$ du pic correspondant. Ensuite, sans changer aucune des conditions d'analyse, on injecte un même volume V de l'échantillon en solution, contenant le composé à doser (concentration $C_{\text{éch}}$). Soit $A_{\text{éch}}$ l'aire du pic d'élution correspondant. Puisque les volumes injectés sont égaux, il y a proportionnalité entre les aires, qui dépendent des masses injectées, et les concentrations correspondantes ($m_i = C_i V$). Or pour un réglage donné de l'appareil, on admet qu'il existe pour chaque pic du chromatogramme une relation linéaire entre son aire et la quantité du composé correspondant dans l'échantillon injecté, pour une plage de concentrations qui dépend du type de détecteur employé. On traduit cette hypothèse par :

$$M_i = K_i A_i$$

Avec M_i = masse du composé i injectée dans la colonne

K_i coefficient de réponse absolu du composé i

A_i aire du pic d'élution du composé i

Cette dernière relation appliqué aux chromatogrammes permet d'écrire :

$$C_{\text{réf}} = K A_{\text{réf}} \text{ et } C_{\text{éch}} = K A_{\text{éch}}$$

$$\text{Soit } (C_{\text{éch}})_t = C_{\text{réf}} (A_{\text{éch}}/A_{\text{réf}})_t$$

Pour les suivis cinétiques, la méthode de l'étalonnage interne (étalon interne) a été utilisée. Cette méthode repose sur l'utilisation du coefficient de réponse relatif de chaque composé à doser vis-à-vis d'un constituant supplémentaire, introduit pour servir de référence. Ceci permet de s'affranchir de l'imprécision concernant les volumes injectés.

Pour choisir l'étalon interne, il est nécessaire que son pic d'élution soit bien résolu par rapport à tous ceux qui forment le chromatogramme de l'échantillon. Son temps de rétention doit être proche de celui (ou de ceux) du (ou des) soluté(s) à doser. Sa concentration doit être proche ou supérieure de celle des autres solutés pour être dans les conditions d'une réponse linéaire du détecteur. Enfin, il doit être inerte vis-à-vis des composés de l'échantillon.

Lors de nos suivis cinétiques la relation suivante a été utilisée afin de déterminer la consommation du produit considéré.

$$\% = [(A_{\text{produit}}/A_{\text{référence}})_t / (A_{\text{produit}}/A_{\text{référence}})_{t=0}] \times 100$$

C/ Chromatographie d'exclusion stérique

Les chromatogrammes ont été enregistrés avec un appareil de type VARIAN muni de quatre colonnes TSK (G2000 HXL, G3000 HXL, G4000 HXL, G5000 HXL) et d'une double détection réfractométrie différentielle/spectrométrie UV. Les analyses ont été effectuées dans l'éluant THF à température ambiante et le calibrage a été réalisé à partir de polystyrènes étalons ayant des masses molaires connues et un faible indice de polymolécularité.

D/ Diffusion dynamique de la lumière

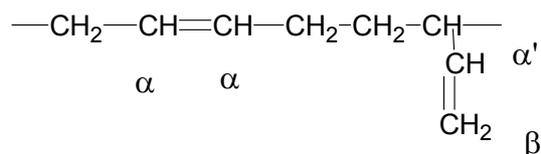
Les masses molaires moyennes absolues des copolymères à blocs et des polymères en étoile sont évaluées par diffusion de la lumière laser à l'aide d'un appareil multi-angles de (MALLS) (photomètre laser DAWV-F) couplé à un système CES classique à détection réfractométrique.

Les valeurs des dn/dc des copolymères à blocs ont été mesurés dans le THF à l'aide d'un réfractomètre différentiel muni d'une source laser opérant à 633 nm.

E/ Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

Les spectres de RMN du proton ^1H , utilisés dans la partie concernant la synthèse des amorceurs, la stéréochimie et l'étude des bouts de chaînes, ont été réalisés au moyen d'un appareil Bruker série AC 200 en utilisant des fréquences de résonance de 200 MHz. Les échantillons ont été analysés en solution soit dans le dichlorométhane deutérié ou soit dans le chloroforme deutérié, à température ambiante (diamètre du tube : 5mm).

Pour déterminer les microstructures-1,2 et 1,4, le dosage de deux pics bien distincts est utilisé. Le premier à 5,6 ppm correspond aux protons (α , α') et le second à 5,1 ppm aux protons β comme le montre le schéma ci-dessous.



avec $2x/(2y+x)=I(5,1)/I(5,6)$

$x+y=100$

où x est le pourcentage des structures -1,2, y est celui des additions -1,4 ; $I(5,1)$ et $I(5,6)$ sont respectivement les intégrations des pics à 5,1 ppm et à 5,6 ppm.

Pour connaître la composition massique des copolymères à bloc, on résout le système suivant :

$$N_{PS}+N_{PB1,2}+N_{PB1,4}=100$$

$$5N_{PS}=I(6,8)K$$

où K est une constante de l'appareil

$$2N_{PB1,2}=I(4,8)K$$

$$N_{PB1,2}+2N_{PB1,4}=I(5,4)K$$

La résolution de ce système permet de déterminer les proportions de polystyrène (N_{PS}), de polybutadiène de type 1,2 ($N_{PB1,2}$) et celle de 1,4 ($N_{PB1,4}$).

Pour calculer le nombre moyen de OH par chaîne, on utilise l'équation ci-dessous basé sur la connaissance des \overline{Mn} , des intensités relatives des protons CH₂-O dus à la fonctionnalisation et celle attribuée au H du noyau styrénique :

$$F=[(I(\text{CH}_2\text{-O})/2)/(I(6,8)/5)] \times (\overline{Mn} / 104)$$

F/ Viscosimétrie

Les mesures sont réalisées au moyen d'un viscosimètre de type Ubbelohde relié à un appareil de la société SCHOTT. Le diamètre du capillaire est de 0,46 millimètres et le volume de la solution mère est de 15 millilitres (concentration 250 milligrammes pour 15 millilitres). Le capillaire est plongé dans un bain thermostaté à 35 °C.

A partir des temps d'écoulement mesurés entre deux photodiodes pour chacune des solutions de polymères, la valeur de $[\eta]$ a été déterminée grâce aux tracés des deux droites suivantes :

$$\eta_{spe}/C=f(C) \text{ et } \ln \eta_{rel}/C=f(C) \text{ avec } \eta_{rel}=\eta/\eta_0 \text{ et } \eta_{spe}=(\eta-\eta_0)/\eta_0$$

L'intersection de ces deux droites, à concentration nulle, permet d'obtenir la viscosité intrinsèque du polymère.

G/ Analyse enthalpique différentielle (AED) et analyse mécanique dynamique (AMD)

Les analyses enthalpiques différentielles ont été réalisées sur un appareil de type Perkin-Elmer DSC7, au second passage, avec une variation de température continue (10°C/min) de -70 à +150°C.

H/ Spectroscopie UV-Visible

Les spectres d'absorption UV-visible des différents composés ont été effectués sur un spectrophotomètre VARIAN CARY 3E, dans des cellules en quartz de trajet optique de 0,001 cm. Les concentrations des espèces PSLi dans le milieu ont été calculées à partir de la loi de Beer-Lambert, en utilisant le coefficient d'extinction molaire dans le benzène, $\epsilon_{\text{PSLi}} = 13000 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{cm}^{-1}$ à 342 nm.

Cette technique a été utilisée pour caractériser la réaction d'amorçage par les espèces biphényldilithium du styrène.

Références bibliographiques

- (1) M. Morton, T. E. Helminiak, S. D. Gadkary et F. Bueche, *J. Polym. Sci.* **1962**, 57, 471.
- (2) J. Roovers, L.-L. Zhou, P. M. Toporowski, M. Van der Zwan, H. Iatrou et N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **1993**, 26, 4324.
- (3) R. P. Quirk et Y. Tsai, *Macromolecules* **1998**, 31, 8016.
- (4) E. Cloutet, *Thèse de doctorat* **1996**, Université de Bordeaux I.
- (5) S. Robin, *Thèse de doctorat* **2000**, Université de Bordeaux I.
- (6) S. Angot, *Thèse de doctorat* **1999**, Université de Bordeaux I.
- (7) J. R. Schaefgen et P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 2709.
- (8) N. Hadjichristidis, S. Pispas, M. Pitsikalis, H. Iatrou et C. Vlahos, *Adv. Polym. Sci.* **1999**, 142, 71.
- (9) S. Plentz Meneghetti, P. J. Lutz et D. Rein, *Plastics engineering* **1999**, 53, 27.
- (10) N. Hadjichristidis, M. Pitsikalis, S. Pispas et H. Iatrou, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3747.
- (11) M. Szwarc, *Nature* **1956**, 178, 1168.
- (12) M. Szwarc, M. Levy et R. Milkovich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2656.
- (13) R. P. Zelinski et C. F. Wofford, *J. Polym. Sci. : Part A* **1965**, 3, 93.
- (14) L. J. Fetters et M. Morton, *Macromolecules* **1974**, 7, 552.
- (15) J. E. L. Roovers et S. Bywater, *Macromolecules* **1972**, 5, 384.
- (16) J. E. L. Roovers et S. Bywater, *Macromolecules* **1974**, 7, 443.
- (17) N. Hadjichristidis et J. E. L. Roovers, *J. Polym. Sci. : Polym. Phys. Ed.* **1974**, 12, 2521.
- (18) N. Hadjichristidis, A. Guyot et L. J. Fetters, *Macromolecules* **1978**, 11, 668.
- (19) N. Hadjichristidis et L. J. Fetters, *Macromolecules* **1980**, 13, 191.
- (20) P. M. Toporowski et J. Roovers, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1986**, 24, 3009.
- (21) J. Roovers, N. Hadjichristidis et L. J. Fetters, *Macromolecules* **1983**, 16, 214.
- (22) J. Roovers, P. M. Toporowski et L.-L. Zhou, *Polym. Prepr.* **1992**, 33, 182.
- (23) L.-L. Zhou et J. Roovers, *Macromolecules* **1993**, 26, 963.
- (24) J. A. Ressia, M. A. Villar et E. M. Vallés, *Macromol. Symp.* **2001**, 168, 43.
- (25) K. Hong, Y. Wan et J. W. Mays, *Macromolecules* **2001**, 34, 256.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (26) J. Roovers, P. Toporowski et J. Martin, *Macromolecules* **1989**, *22*, 1897.
- (27) F. Wenger et S.-P. S. Yen, *Polym. Prepr.* **1962**, *3*, 162.
- (28) S.-P. S. Yen, *Makromol. Chem.* **1965**, *81*, 152.
- (29) T. G. Fox et V. R. Allen, *Polym. Prepr.* **1962**, *3*, 6.
- (30) J. T. Altares, D. P. Wyman et V. R. Allen, *J. Polym. Sci. : Part A* **1965**, *3*, 4131.
- (31) W. A. J. Bryce, G. McGibbon et I. G. Meldrum, *Polymer* **1970**, *11*, 394.
- (32) J.-C. Meunier et R. Van Leemput, *Makromol. Chem.* **1971**, *142*, 1.
- (33) M. Pitsikalis, S. Sioula, S. Pispas, N. Hadjichristidis, D. C. Cook, L. Jianbo et J. W. Mays, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4337.
- (34) M. Lazzari, T. Kitayama, M. Janco et K. Hatada, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5734.
- (35) J. A. Gervasi et A. B. Gosnell, *J. Polym. Sci., Part A-1* **1966**, *4*, 1391.
- (36) J. Herz et C. Strazielle, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1971**, *272*, 747.
- (37) M. Herz, C. Strazielle et J. Herz, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1973**, *276*, 395.
- (38) E. T. Samulski, J. M. DeSimone, M. O. Hunt, Y. Z. Menceloglu, R. C. Janargin, G. A. York, K. B. Labat et H. Wang, *Chem. Mater.* **1992**, *4*, 1153.
- (39) Y. Ederlé et C. Mathis, *Macromolecules* **1997**, *30*, 2546.
- (40) R. P. Quirk, S.-H. Guo, M. Alsamarraie et F. Ignatz-Hoover, *Polym. Prepr.* **1988**, *27*, 298.
- (41) R. Milkovich, **1965**, *FR 1418831*.
- (42) D. Decker et P. Rempp, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1965**, *261*, 1977.
- (43) J.-G. Zilliox, D. Decker et P. Rempp, *C. R. Acad. Sc. Paris* **1966**, *262*, 726.
- (44) J.-G. Zilliox, P. Rempp et J. Parrod, *J. Polym. Sci. : Part C* **1968**, *22*, 145.
- (45) D. J. Worsfold, *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 3379.
- (46) T. Masuda, Y. Ohta, T. Yamauchi et S. Onogi, *Polym. J.* **1984**, *16*, 273.
- (47) H. Eschwey et W. Burchard, *Polymer* **1975**, *16*, 180.
- (48) G. Quack, L. J. Fetters, N. Hadjichristidis et R. N. Young, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 587.
- (49) D. J. Worsfold, *Macromolecules* **1970**, *5*, 514.
- (50) C. Tsitsilianis, P. Chaumont et P. Rempp, *Makromol. Chem.* **1990**, *191*, 2319.
- (51) R. N. Young et L. J. Fetters, *Macromolecules* **1978**, *11*, 899.
- (52) S. Kara, J. E. Pasquale et T. Long, *Polym. Prepr.* **2000**, *41*, 8.
- (53) J. W. Mays, N. Hadjichristidis et L. J. Fetters, *Polymer* **1988**, *29*, 680.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (54) C. Tsitsilianis, S. Graff et P. Rempp, *Eur. Polym. J.* **1991**, 27, 243.
- (55) L. K. Bi et L. J. Fetters, *Macromolecules* **1976**, 9, 732.
- (56) M. Efstratiadis, G. Tselikas, N. Hadjichristidis, J. Li, W. Yunan et J. W. Mays, *Polym. Int.* **1994**, 33, 171.
- (57) J. A. Simms, *Polym. Prepr.* **1992**, 33, 164.
- (58) P. Lang, W. Burchard, M. S. Wolfe, H. J. Spinelli et L. Page, *Macromolecules* **1991**, 24, 1306.
- (59) D. Held et A. X. E. Müller, *Macromol. Symp.* **2000**, 157, 225.
- (60) K. Hatada, T. Kitayama et O. Vogl *Macromolecular Design of Polym. Materials*; Marcel Dekker, 1997.
- (61) H. Fukui, M. Sawamoto et T. Higashimura, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1993**, 31, 1531.
- (62) H. Fukui, M. Sawamoto et T. Higashimura, *Macromolecules* **1994**, 27, 1297.
- (63) H. Fukui, M. Sawamoto et T. Higashimura, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1994**, 32, 2699.
- (64) H. Fukui, T. Deguchi, M. Sawamoto et T. Higashimura, *Macromolecules* **1996**, 29, 1131.
- (65) H. Fukui, M. Sawamoto et T. Higashimura, *Macromolecules* **1995**, 28, 3756.
- (66) H. Fukui, S. Yoshihashi, M. Sawamoto et T. Higashimura, *Macromolecules* **1996**, 29, 1862.
- (67) N. Omura, A. Lubnin et J. Kennedy, *ACS Symp. Ser.* **1997**, 665, 178.
- (68) I. Majoros, T. M. Marsalko et J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* **1997**, 38, 15.
- (69) N. Omura et J. P. Kennedy, *Macromolecules* **1997**, 30, 3204.
- (70) S. Kanoka, M. Sawamoto et T. Higashimura, *Macromolecules* **1991**, 24, 2309.
- (71) M. Sawamoto, S. Kanaoka, T. Omura et T. Higashimura, *Polym. Prepr.* **1992**, 33, 148.
- (72) H. Deng, S. Kanaoka, M. Sawamoto et T. Higashimura, *Macromolecules* **1996**, 29, 1772.
- (73) T. M. Marsalko, I. Majoros et J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* **1993**, 31, 665.
- (74) T. M. Marsalko, I. Majoros et J. P. Kennedy, *Macromol. Symp.* **1995**, 95, 39.
- (75) L. Wang, T. McKenna et R. Faust, *Macromolecules* **1995**, 28, 4681.
- (76) K. Ishizu, S. Yukimasa et R. Saito, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1993**, 31, 3073.
- (77) K. Ishizu et K. Sunahara, *Polymer* **1995**, 36, 4155.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (78) A. J. Pasquale et T. E. Long, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **2000**, *39*, 216.
- (79) T. Tsoukatos, S. Pispas et N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **2001**, *39*, 320.
- (80) J. Xia, X. Zhang et K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **1999**, *32*, 4482.
- (81) X. Zhang, J. Xia et K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2340.
- (82) K.-Y. Baek, K. Masami et M. Sawamoto, *Macromolecules* **2001**, *34*, 215.
- (83) X. Wu et C. L. Fraser, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4053.
- (84) G. Moad, J. Chiefari, Y. Chong, J. Krstina, R. T. Mayadunne, A. Postma, E. Rizzardo et S. H. Thang, *Polym. Int.* **2000**, *49*, 993.
- (85) G. C. Bazan et R. R. Shrock, *Macromolecules* **1991**, *24*, 817.
- (86) R. S. Saunders, R. E. Cohen, S. J. Wong et R. R. Shrock, *Macromolecules* **1992**, *25*, 2055.
- (87) H. Shohi, M. Sawamoto et T. Higashimura, *Macromolecules* **1991**, *24*, 4926.
- (88) M. Sawamoto, H. Shohi, H. Sawamoto, H. Fukui et T. Higashimura, *J. Macromol. Sci.-Pure Appl. Chem., A31* **1994**, *11*, 1609.
- (89) E. Cloutet, J.-L. Fillaut, Y. Gnanou et D. Astruc, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 2433.
- (90) M. K. Mishra, B. Wang et J. P. Kennedy, *Polym. Bull.* **1987**, *17*, 307.
- (91) E. Cloutet, J.-L. Fillaut, Y. Gnanou et D. Astruc, *Chem. Commun.* **1996**, *17*, 2047.
- (92) S. Jacob, I. Majoros et J. P. Kennedy, *Macromolecules* **1996**, *29*, 8631.
- (93) J. E. Puskas et C. J. Wilds, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1998**, *36*, 85.
- (94) J. E. Puskas et A. Michel, *Macromol. Symp.* **2000**, *161*, 141.
- (95) J. E. Puskas, L. B. Brister, A. J. Michel, M. G. Lanzendörfer et W. G. Pattern, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **2000**, *38*, 444.
- (96) A. Dworak et R. C. Schulz, *Makromol. Chem.* **1991**, *192*, 437.
- (97) G. Cai et M. H. Litt, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1989**, *27*, 3603.
- (98) Y. Chujo, K. Sada, T. Kawasaki et T. Saegusa, *Polym. J.* **1992**, *24*, 1301.
- (99) T. K. Bera et S. Sivaram, *Makromol. Chem. Phys.* **1995**, *196*, 1515.
- (100) S. Kobayashi, H. Uyama et Y. Narita, *Macromolecules* **1992**, *25*, 3232.
- (101) J. Y. Chang, H. J. Ji, M. J. Han, S. B. Rhee, S. Cheong et M. Yoon, *Macromolecules* **1994**, *27*, 1376.
- (102) J.-L. Kadokawa et S. Kobayashi, *Macromol. Symp.* **1995**, *95*, 121.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (103) I. Li, B. A. Howell, A. Elladoury, P. E. Kastl et D. B. Priddy, *Polym. Prepr.* **1995**, *36*, 469.
- (104) C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11185.
- (105) C. J. Hawker, *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1995**, *34*, 1456.
- (106) Y. Gnanou, S. Robin, O. Guerret et J. L. Couturier, *Polym. Prepr.* **2000**, *41*, 1352.
- (107) J.-S. Wang, D. Greszta et K. Matyjaszewski, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, *73*, 416.
- (108) A. M. Kasko, A. M. Heintz et C. Pugh, *Macromolecules* **1998**, *31*, 256.
- (109) P. Morschogianni, S. Pispas et N. Hadjichristidis, *J. Polym. Chem. : Part A : Polym. Chem.* **2000**, *39*, 650.
- (110) J. Ueda, M. Matsuyama, M. Kamigaito et M. Sawamoto, *Macromolecules* **1998**, *31*, 557.
- (111) S. Angot, K. Shanmugananda Murthy, D. Taton et Y. Gnanou, *Macromolecules* **1998**, *31*, 7218.
- (112) Y. Gnanou et D. Taton, *Macromol. Symp.* **2001**, *174*, 333.
- (113) V. Percec, B. Barboiu, T. K. Bera, M. Van Der Sluis, R. B. Grubbs et J. M. Fréchet, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **2000**, *38*, 4776.
- (114) B. Barboiu et V. Percec, *Macromolecules* **2001**, *34*, 8626.
- (115) Y. K. Chong, P. T. Le Tam, G. Moad, E. Rizzardo et H. Thang San, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071.
- (116) W. Risse, D. R. Wheeler, L. F. Cannizzo et R. H. Grubbs, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3205.
- (117) H. Beerens, F. Verpoort et L. Verdonck, *J. Mol. Cat. A : Chem.* **2000**, *151*, 279.
- (118) S. Y. Sogah, W. R. Hertier, O. W. Webster et G. M. Cohen, *Macromolecules* **1987**, *20*, 1473.
- (119) Z. Zhu, J. Rider, C. Y. Yang, M. E. Gilmartin et G. E. Wnek, *Macromolecules* **1992**, *25*, 7330.
- (120) Y. Gnanou, P. Lutz et P. Rempp, *Makromol. Chem.* **1988**, *189*, 2885.
- (121) D. Rein, J. P. Lamps, P. Rempp, P. Lutz, D. Papanagopoulos et C. Tsitsilianis, *Acta Polym.* **1993**, *44*, 225.
- (122) R. Knischka, P. J. Lutz, A. Sunder, R. Müllhaupt et H. Frey, *Macromolecules* **2000**, *33*, 315.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (123) B. Comanita, B. Noren et J. Roovers, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1069.
- (124) T. Fujimoto, S. Tani, K. Takano, M. Ogawa et M. Nagasawa, *Macromolecules* **1978**, *11*, 673.
- (125) W. Toreki, M. Takaki et T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prepr.* **1988**, *27*, 355.
- (126) B. Gordon III, M. Blumenthal et J. E. Loftus, *Polym. Bull.* **1984**, *11*, 349.
- (127) B. Gordon III et J. E. Loftus, *Polym. Prepr.* **1988**, *27*, 353.
- (128) R. P. Quirk, T. Yoo, Y. Lee, J. Kim et B. Lee, *Adv. Polym. Sci.* **2000**, *153*, 66.
- (129) R. P. Quirk et J.-J. Ma, *Polym. Int.* **1991**, *24*, 197.
- (130) N. G. Vasilenko, E. A. Rebrov, A. M. Muzafarov, B. Esswein, B. Striegel et M. Möller, *Macromol. Chem. Phys.* **1998**, *199*, 889.
- (131) H. Eschwey, W. L. Hallensleben et W. Burchard, *Makromol. Chem.* **1973**, *173*, 235.
- (132) P. Lutz et P. Rempp, **1988**, *189*, 1051.
- (133) C. Tsitsilianis, P. Lutz, S. Graff, J.-P. Lamps et P. Rempp, *Macromolecules* **1991**, *24*, 5897.
- (134) O. Okay et W. Funke, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1990**, *11*, 583.
- (135) O. Okay et W. Funke, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2623.
- (136) R. P. Quirk, B. Lee et L. E. Schock, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1992**, *53*, 201.
- (137) N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **1999**, *37*, 857.
- (138) J.-G. Zilliox, *Makromol. Chem.* **1972**, *156*, 121.
- (139) B. H. Zimm et W. H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.* **1949**, *17*, 1301.
- (140) B. H. Zimm et R. W. Kilb, *J. Polym. Sci.* **1959**, *37*, 19.
- (141) W. H. Stockmayer et M. Fixman, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1953**, *57*, 334.
- (142) S. Bywater, *Adv. Polym. Sci.* **1979**, *30*, 89.
- (143) E. F. Casassa et Y. Tagami, *Macromolecules* **1969**, *2*, 14.
- (144) H. Benoît, *J. Polym. Sci.* **1953**, *11*, 507.
- (145) K. Huber, S. Bantle, W. Burchard et L. J. Fetters, *Macromolecules* **1986**, *19*, 1404.
- (146) G. C. Berry, *Adv. Polym. Sci.* **1968**, *5*, 261.
- (147) W. W. Graessley, T. Masuda, J. E. L. Roovers et N. Hadjichristidis, *Macromolecules* **1976**, *9*, 127.
- (148) P. G. De Gennes, *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 572.
- (149) J. E. L. Roovers et P. M. Toporowski, *J. Appl. Polym. Sci.* **1974**, *18*, 1685.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (150) P. Meares, *Trans. Faraday Soc.* **1957**, *53*, 31.
- (151) T. G. Fox et P. J. Flory, *J. Appl. Physics* **1950**, *21*, 581.
- (152) D. B. Alward, D. J. Kinning, E. L. Thomas et L. J. Fetters, *Macromolecules* **1986**, *19*, 215.
- (153) B. Nguyen Anh, N. Hadjichristidis et L. J. Fetters, *Macromolecules* **1986**, *19*, 768.
- (154) R. F. Storey et S. E. Georges, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1988**, *58*, 985.
- (155) R. F. Storey, S. E. George et M. E. Nelson, *Macromolecules* **1991**, *24*, 2920.
- (156) J. P. Mason et T. E. Hogen-Esch, *Polym. Prepr.* , 510.
- (157) L. K. Bi et L. J. Fetters, *Macromolecules* **1975**, *8*, 90.
- (158) K. Ishizu et S. Uchida, *Polymer* **1994**, *35*, 4712.
- (159) P. Teyssié, R. Fayt, C. Jacobs, R. Jérôme et S. K. Varshney, *Polym. Prepr.* **1991**, *32*, 299.
- (160) D. Pantazis, S. Pispas et N. Hadjichristidis, *J. Polym. Sci. : Part A : Polym. Chem.* **2001**, *39*, 2494.
- (161) D. Rein, P. Rempp et P. J. Lutz, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.* **1993**, *67*, 237.
- (162) C. Tsitsilianis et D. Voulgaris, *Makromol. Chem. Phys.* **1997**, *198*, 997.
- (163) L. Leibler, *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
- (164) M. O. De La Cruz et I. C. Sanchez, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2501.
- (165) K. Ishizu et S. Uchida, *Prog. Polym. Sci.* **1999**, *24*, 1439.
- (166) S. L. Aggarwal, *Polymer* **1976**, *17*, 938.
- (167) E. L. Thomas, D. M. Anderson, C. S. Henkee et D. Hoffman, *Nature* **1988**, *334*, 598.
- (168) E. L. Thomas, D. B. Alward, D. J. Kinning, D. C. Martin, D. L. J. Handlin et L. J. Fetters, *Macromolecules* **1986**, *19*, 2197.
- (169) D. S. Herman, D. J. Kinning, E. L. Thomas et L. J. Fetters, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2940.
- (170) D. M. Anderson et E. L. Thomas, *Macromolecules* **1988**, *21*, 3221.
- (171) J. Klein, A. Medlik et A. Y. Meyer, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 51.
- (172) C. Tsitsilianis, G. Voggiagis et J. K. Kallitsis, *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1130.
- (173) H. Gilman et F. W. Moore, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 1843.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (174) B. J. Wakefield *The Chemistry of Organolithium Compounds*; Pergamon Press: New York, 1974.
- (175) B. Jedlicka, H. Crabtree et E. M. Siegbahn Per, *Organometallics* **1997**, *16*, 6021.
- (176) H. Gilman et R. D. Gorsich, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78*, 2217.
- (177) H. J. S. Winkler et H. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 969.
- (178) H.-J. S. Winkler et H. Winkler, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 964.
- (179) W. J. Trepka et R. J. Sonnenfeld, *J. Organometal. Chem.* **1969**, *16*, 317.
- (180) D. E. Applequist et D. F. O'Brien, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 744.
- (181) W.-F. Bailey et E. Punzalan, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5404.
- (182) H. Gilman et J. G. Bernard, *J. Org. Chem* **1957**, *22*, 1165.
- (183) H. Gilman et A. H. Haubein, *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1515.
- (184) M. R. Winkle, J. M. Lansinger et R. C. Ronald, **1980**, *45*, 87.
- (185) M. Fontanille In *Comprehensive Polymer Science*; Eastmond, C., Ledwith, A., Russo, S., Sigwalt, P., Eds.; Pergamon Press: New York, 1989; Vol. 3; pp 365.
- (186) F. Bandermann, H.-D. Speikamp et L. Weigel, *Makromol. Chem.* **1985**, *186*, 2017.
- (187) P. Guyot, J. C. Favier, M. Fontanille et P. Sigwalt, *Polymer* **1982**, *23*, 73.
- (188) I. Obriot, J. C. Favier et P. Sigwalt, *Polymer* **1987**, *28*, 2093.
- (189) A. E. Madani, J.-C. Favier, P. Hémery et P. Sigwalt, *Makromol. Chem. Rapid. Comm.* **1990**, *11*, 329.
- (190) L. H. Tung et G. Y.-S. Lo, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2219.
- (191) Y. S. Yu, P. Dubois, P. Teyssié et R. Jérôme, *Macromolecules* **1997**, *30*, 7356.
- (192) P. Lutz, E. Franta et P. Rempp, *Polymer* **1982**, *23*, 1953.
- (193) M. Van Beylen, *Polym.Prepr., Jap.* **2000**, *49*, 25.
- (194) G. Y.-S. Lo, E. W. Otterbacher, A. L. Gatzke et L. H. Tung, *Macromolecules* **1994**, *27*, 2233.
- (195) P. Desbois, *Thèse de doctorat* **1998**, *Université de Bordeaux I*.
- (196) M. D. Rausch et D. J. Ciappenelli, *J. Organometal. Chem.* **1967**, *10*, 127.
- (197) J. M. Mallan et R. L. Bebb, *Chem. Rev.* **1969**, *69*, 693.
- (198) R. Waack et M. A. Doran, *Polymer* **1961**, *2*, 365.
- (199) G. Helary et M. Fontanille, *Eur. Polym. J.* **1977**, *14*, 345.
- (200) G. Helary, M. Fontanille et M. Szwarc, *Macromolecules* **1988**, *21*, 1532.
- (201) J. Suffert, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 509.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (202) P. Lutz, G. Beinert, E. Franta et P. Rempp, *Eur. Polym. J.* **1979**, *15*, 1111.
- (203) T. Bastelberger et H. Höcker, *Angew. Makromol. Chem.* **1984**, *125*, 53.
- (204) R. N. Young, R. P. Quirk et L. J. Fetters, *Adv. Polym. Sci.* **1984**, *56*, 1.
- (205) M. J. M. Abadie et L. Satabie, *Eur. Polym. J.* **1987**, *23*, 423.
- (206) M. Morton et J. P. Rupert *Factor affecting the isomeric chain unit structure in organolithium polymerization of butadiene*; Am. Chem. Soc., Washington D.C, 1983.
- (207) S. Bywater, Y. Firat et P. E. Black, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 669.
- (208) T. A. Antkowiak, A. E. Oberster et A. F. Halasa, *J. Polym. Sci., A1* **1972**, *10*, 1319.
- (209) A. F. Halasa, D. F. Lohr et J. E. Hall, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19*, 1357.
- (210) Z. Muchtar, *Thèse de l'Université de Bordeaux I* **2001**.
- (211) H. L. Hsieh et R. P. Quirk In *Anionic Polymerisation : Principles and practical applications*; Marcel Dekker: New York, 1996.
- (212) M. Morton *Anionic Polymerization : Principles and Practice*; Academic Press: New York, 1983.
- (213) P. Dreyfuss *Polymeric Materials Encyclopedia*: New York, 1996; Vol. 7.
- (214) R. E. Lyle, E. J. DeWitt, N. M. Nichols et W. Cleland, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 5959.
- (215) K.-J. Cheng, Z.-B. Ding et S.-H. Wu, *Synthetic Communications* **1997**, *27*, 11.
- (216) J. F. Wolfe et F. E. Arnold, *Polym. Prepr.* **1977**, *18*, 414.
- (217) J. F. Wolfe et F. E. Arnold, *Macromolecules* **1981**, *14*, 909.
- (218) J. R. Johnson et O. Grummit, *Org. Synth.* **1943**, *23*, 92.
- (219) S. B. Coan, D. E. Trucker et E. I. Becker, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 60.
- (220) J. F. Wolfe, B. H. Loo et F. E. Arnold, *Macromolecules* **1981**, *14*, 915.
- (221) C. C. Greenberg, M. D. Foster, C. M. Turner, S. Corona-Galvan, E. Cloutet, P. D. Butler, B. Hammouda et R. P. Quirk, *Polymer* **1999**, *40*, 4713.
- (222) A. Deffieux et M. Schappacher, *Macromolecules* **1999**, *32*, 1797.
- (223) G. S. Grest, L. J. Fetters, J. S. Huang et D. Richter, *Advances in Chemical Physics, Wiley & Sons : New York* **1996**, *94*.
- (224) W. Broser, P. Siegle et H. Kurreck, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 69.
- (225) M. Schlupp, T. Weil, A. J. Berresheim, U. M. Wiesler, J. Bargon et K. Müllen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4011.

LEGENDE :

Figure 1 : Effet de la masse molaire sur la Tg de polystyrènes linéaires (○), en étoile à quatre branches (+) et à six branches (*).....	53
Figure 2 : Représentation schématique du complexe sec-butyllithium/TMEDA	75
Figure 3 : Influence du rapport r sur la constante de vitesse du polystyrène	77
Figure 4 : Chromatogramme CES obtenu pour l'essai de neutralisation.....	79
Figure 5 : Chromatogramme CES obtenu après avoir augmenté la quantité de sec-butyllithium	80
Figure 6 : Chromatogramme CES de l'échantillon 1 obtenu par la stratégie de filtration.....	82
Figure 7 : Chromatogramme CES du polystyrène-di-OH.....	83
Figure 8 : Chromatogramme CES obtenu après amorçage du butadiène	87
Figure 9 : Chromatogramme après polymérisation du styrène	88
Figure 10 : Chromatogrammes CES obtenus avant et après polymérisation du butadiène pour l'échantillon 2.....	92
Figure 11 : Influence de la microstructure sur la Tv dans le cas du polybutadiène(213)	94
Figure 12 : Représentation des molécules entre elles	104
Figure 13 : Chromatogramme obtenu après polymérisation du styrène en utilisant la stratégie de neutralisation	106
Figure 14 : Chromatogramme CES obtenu par la technique de filtration.....	108
Figure 15 : Chromatogramme CES obtenu pour l'essai en utilisant les ultrasons avant filtration.....	109
Figure 16 : Exemple d'un chromatogramme CES d'un échantillon après précipitation sélective.....	110
Figure 17 : Chromatogramme CES obtenu après addition du diphényléthylène.....	116
Figure 18 : Chromatogramme obtenu après addition de THF dans le milieu	117
Figure 19 : Chromatogramme CES du prélèvement avant addition de butadiène	120
Figure 20 : Chromatogramme CES de l'échantillon après polymérisation du butadiène.....	120
Figure 21 : Chromatogramme obtenu après modification du montage.....	121
Figure 22 : Echantillon après purification.....	122
Schéma 1 : Synthèse d'un amorceur tricarbocationique.....	12
Schéma 2 : Représentation d'une étoile de type An.....	14
Schéma 3 : Méthode convergente	16
Schéma 4 : Utilisation d'un monomère difonctionnel	17
Schéma 5 : Synthèse de l'agent possédant 18 fonctions chlorosilane.....	19
Schéma 6 : Dendrimère de quatrième génération	20
Schéma 7 : Monomères difonctionnels divinyléther.....	29
Schéma 8 : Agents désactivant utilisés par Bazan et Schrock	31
Schéma 9 : Méthode divergente	32
Schéma 10 : Précurseur tétrafonctionnel.....	38
Schéma 11 : Amorceur dendrimère.....	38
Schéma 12 : Synthèse d'amorceurs tri- et tétrafonctionnels pour la polymérisation par transfert de groupe de l'acrylate d'éthyle.....	39
Schéma 13 : Synthèse du 1,3,5,7-tétraméthylcyclotétrasiloxane.....	40
Schéma 14 : Synthèse d'étoile à partir du DVB.....	44
Schéma 15 : Illustration de la méthode « In-Out »	46
Schéma 16 : Réaction de Wurtz	60

LEGENDE

Schéma 17 : Précurseur dibromé.....	60
Schéma 18 : Précurseurs tri et tétrabromé.....	61
Schéma 19 : Réaction d'échange Halogène-Métal	62
Schéma 20 : Réaction des alkyllithiums avec le THF.....	63
Schéma 21 : Désactivation avec du méthanol.....	64
Schéma 22 : Réaction de désactivation avec le 2-bromobutane	68
Schéma 23 : Réaction de métallation du benzène	69
Schéma 24 : Désactivation des espèces phényllithium par le chlorotriméthylsilane.....	70
Schéma 25 : Schéma récapitulatif.....	71
Schéma 26 : Réaction des PSLi avec le 2-bromobutane.....	73
Schéma 27 : Réaction entre le 2-bromobutane et le sec-butyllithium.....	74
Schéma 28 : Stratégies de synthèse possibles	76
Schéma 29 : Structures probables après addition de l'oxyde d'éthylène.....	84
Schéma 30 : Synthèse des triblocs poly(butadiène-b-styrène-b-butadiène).....	90
Schéma 31 : Représentation des triblocs 1 et 2.....	93
Schéma 32 : Représentation du tribloc et du dibloc ainsi que leurs transitions vitreuse	95
Schéma 33 : Synthèse du 1,2,3-p-(tribromophényl)benzène	99
Schéma 34 : Synthèse de la molécule 2	99
Schéma 35 : Synthèse des espèces plurilithiées.....	102
Schéma 36 : Synthèse de polymères en étoile.....	105
Schéma 37 : Addition de diphényléthylène sur les espèces 4'	115
Schéma 38 : Produit obtenu après désactivation au méthanol	115
Schéma 39 : Synthèse de polymère en étoile de type (AB) _n	119
Schéma 40 : Molécule octabromé envisageable	126
Tableau 1 : Définitions et expressions mathématiques de g, g' et h.....	49
Tableau 2 : Rendement des réactions d'échange en fonction du solvant.....	65
Tableau 3 : Essai de solubilisation	67
Tableau 4 : Réaction du biphényldilithium avec le 2-bromobutane	69
Tableau 5 : conversion du benzène en phényllithium calculée à partir de la consommation du chlorotriméthylsilane.....	70
Tableau 6 : Consommation du 2-bromobutane en fonction du temps	73
Tableau 7 : Consommation du 2-bromobutane en fonction du temps	74
Tableau 8 : Données sur des échantillons polystyrène obtenus par la filtration	81
Tableau 9 : Influence du solvant sur la microstructure du polybutadiène en présence du lithium comme contre-ion	85
Tableau 10 : Influence des additifs sur la microstructure	86
Tableau 11 : Caractéristiques moléculaires des triblocs	91
Tableau 12 : Caractéristiques moléculaires du dibloc poly(styrène-b-butadiène).....	95
Tableau 13 : Concentration en 2-bromobutane après la réaction d'échange.	102
Tableau 14 : Résultat des tests de solubilité.....	103
Tableau 15 : Comparaison des valeurs obtenues par CES et DDL.....	107
Tableau 16 : Caractéristiques des polymères en étoile synthétisés.....	111
Tableau 17 : Comparaison entre les masses molaires du linéaire et des structures branchées	111
Tableau 18 : Valeurs des $[\eta]$ de nos échantillons.....	113
Tableau 19 : Caractéristiques moléculaires de l'étoile poly(styrène-b-butadiène).....	122
Tableau 20 : Calcul de la fonctionnalité de notre échantillon.....	123