



**HAL**  
open science

# Synthèse de copolymères par greffage radicalaire de méthacrylate de méthyle sur polyoléfine par extrusion réactive, en vue de la nanostructuration.

Thierry Badel

► **To cite this version:**

Thierry Badel. Synthèse de copolymères par greffage radicalaire de méthacrylate de méthyle sur polyoléfine par extrusion réactive, en vue de la nanostructuration.. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT: . tel-00149291

**HAL Id: tel-00149291**

**<https://theses.hal.science/tel-00149291>**

Submitted on 25 May 2007

**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.

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT  
(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le 12 décembre 2005

par

**M. Thierry BADEL**  
Ingénieur CPE Lyon

---

**Synthèse de Copolymères par Greffage Radicalaire  
de Méthacrylate de Méthyle sur Polyoléfine par Extrusion Réactive,  
en vue de la Nanostructuration**

---

Directeurs de thèse : *Alain MICHEL*  
*Philippe CHAUMONT*

JURY : M. *Philippe* CASSAGNAU, *Président*  
M. *Bernard* BOUTEVIN, *Rapporteur*  
M. *José* COVAS, *Rapporteur*  
M. *Alain* MICHEL  
M. *Philippe* CHAUMONT  
M. *Jean-Jacques* FLAT  
M. *Emmanuel* BEYOU, *Invité*  
Mme. *Véronique* BOUNOR-LEGARE, *Invitée*  
M. *Christian* JALLUT, *Invité*



# UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON I

## **Président de l'Université**

Vice-Président du Conseil Scientifique  
Vice-Président du Conseil d'Administration  
Vice-Présidente du Conseil des Etudes et de la Vie  
Universitaire  
Secrétaire Général

## **M. le Professeur D. DEBOUZIE**

M. le Professeur J.F. MORNEX  
M. le Professeur R. GARRONE  
M. le Professeur G. ANNAT  
M. J.P. BONHOTAL

## SECTEUR SANTE

### *Composantes*

UFR de Médecine Lyon R.T.H. Laënnec  
UFR de Médecine Lyon Grange-Blanche  
UFR de Médecine Lyon-Nord  
UFR de Médecine Lyon-Sud  
UFR d'Odontologie  
Institut des Sciences Pharmaceutiques et  
Biologiques  
Institut Techniques de Réadaptation  
Département de Formation et Centre de Recherche  
en Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur D. VITAL-DURAND  
Directeur : M. le Professeur X. MARTIN  
Directeur : M. le Professeur F. MAUGUIERE  
Directeur : M. le Professeur F.N. GILLY  
Directeur : M. O. ROBIN  
Directeur : M. le Professeur F. LOCHER  
Directeur : M. le Professeur L. COLLET  
Directeur : M. le Professeur P. FARGE

## SECTEUR SCIENCES

### *Composantes*

UFR de Physique  
UFR de Biologie  
UFR de Mécanique  
UFR de Génie Electrique et des Procédés  
UFR Sciences de la Terre  
UFR de Mathématiques  
UFR d'Informatique  
UFR de Chimie Biochimie  
UFR STAPS  
Observatoire de Lyon  
Institut des Sciences et des Techniques de  
l'Ingénieur de Lyon  
IUT A  
IUT B  
Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur A. HOAREAU  
Directeur : M. le Professeur H. PINON  
Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID  
Directeur : M. le Professeur A. BRIGUET  
Directeur : M. le Professeur P. HANTZPERGUE  
Directeur : M. le Professeur M. CHAMARIE  
Directeur : M. le Professeur M. EGEE  
Directeur : M. le Professeur J.P. SCHARFF  
Directeur : M. le Professeur R. MASSARELLI  
Directeur : M. le Professeur R. BACON  
Directeur : M. le Professeur J. LIETO  
Directeur : M. le Professeur M. C. COULET  
Directeur : M. le Professeur R. LAMARTINE  
Directeur : M. le Professeur J.C. AUGROS



*A mon ami, Julien*



## *Remerciements*

*Ce travail de thèse a été réalisé sous la direction de Monsieur Alain MICHEL, Directeur de recherche au CNRS, que je souhaite remercier ici chaleureusement pour avoir joué son rôle d'encadrement avec bienveillance tout en laissant une large place à l'autonomie. Je tiens également à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Philippe CHAUMONT, Professeur à l'Université Claude-Bernard Lyon I, qui a co-dirigé ces travaux, pour sa disponibilité et son rire communicatif.*

*Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur Jean-Jacques FLAT (ARKEMA, CERDATO) pour l'intérêt tant scientifique qu'industriel qu'il a porté à ce travail. Je remercie également la société ARKEMA pour son soutien financier.*

*Je suis sensible à l'honneur que m'ont fait Monsieur Bernard BOUTEVIN, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, et Monsieur José COVAS, Professeur à l'Université de Minho au Portugal, en acceptant d'être rapporteur.*

*Je tiens également à exprimer ma vive reconnaissance à Emmanuel BEYOU et Véronique BOUNOR-LEGARE pour leur très grande disponibilité et pour les conseils et encouragements qu'ils m'ont prodigués tout au long de cette thèse. Mes remerciements vont également à Flavien MELIS pour m'avoir aidé à mettre au point le réacteur autoclave, et aussi à Philippe CASSAGNAU que j'entends encore bramer ses thésards dans les couloirs, à Pierre ALCOUFFE pour les observations au MET, à Fernande BOISSON, Christiane MONNET et Annick Waton de l'équipe de RMN de Solaize, à Frédéric DELOLME pour l'analyse maldi-tof, à Fabien DEBAUX et Florence CHAUVIN de la société ARKEMA pour leurs précieuses informations, à tous les membres du Contrat Programme de Recherche du CNRS pour les nombreux échanges constructifs, à Nathalie ZYDOWICZ pour ses encouragements et à Chantal TOUVARD dont les savoureux gâteaux me manqueront.*

*Je remercie enfin mes co-bureau 427 et tous mes camarades de laboratoire pour la bonne humeur et l'ambiance de travail idéale qui règne au LMPB. C'est avec un brin de nostalgie que je tourne la dernière page de cette thèse.*





## *Principales Abréviations*

%w	pourcentage massique
[I]	concentration en amorceur
[M]	concentration en méthacrylate de méthyle
[P]	concentration en pentadécane
[S]	concentration en squalane
2P2P	2-phényl-2-propanol
$\Delta H^\circ$	enthalpie de polymérisation du méthacrylate de méthyle
$\Delta H_v$	enthalpie de vaporisation du méthacrylate de méthyle
$\Delta S^\circ$	entropie de polymérisation du méthacrylate de méthyle
$\phi_S$	phase solide
$\phi_L$	phase liquide
$\gamma$	coefficient d'activité du méthacrylate de méthyle
$\chi_{AB}$	paramètre lié à l'enthalpie d'interaction des unités monomères A et B
$\chi_{AB\ cr}$	paramètre d'interaction critique
ABS	copolymère Acrylonitrile Butadiène Styrène
Acéto	acétophénone
AEQS	approximation de l'état quasi-stationnaire
$A_p$	facteur pré-exponentiel de la constante cinétique de propagation
$A_{-p}$	facteur pré-exponentiel de la constante cinétique de dépropagation
$A_{TP}$	facteur pré-exponentiel de la constante cinétique de transfert au pentadécane
$A_{TS}$	facteur pré-exponentiel de la constante cinétique de transfert au squalane
$C_{TP}$	constante de transfert au pentadécane
$C_{TS}$	constante de transfert au squalane
DCP	peroxyde de dicumyle
DG	taux de greffage
$DP_n$	degré de polymérisation instantané en nombre
$\overline{DP}_n$	degré de polymérisation moyen en nombre
$DP_w$	degré de polymérisation instantané en poids
$\overline{DP}_w$	degré de polymérisation moyen en poids
DtBP	peroxyde de di-tertiobutyle

$E_{aT}$	énergie d'activation des coefficients de translation $a_T$
$E_{ap}$	énergie d'activation de la constante cinétique de propagation
$E_{a-p}$	énergie d'activation de la constante cinétique de dépropagation
$E_{aTP}$	énergie d'activation de la constante cinétique de transfert au pentadécane
$E_{aTS}$	énergie d'activation de la constante cinétique de transfert au squalane
ENGAGE	ENGAGE <sup>®</sup> 8200, Dupont Dow Elastomers
EP	copolymère statistique d'éthylène et de propylène
$f_{DCP}$	facteur d'efficacité du peroxyde de dicumyle
$f_{TBEC}$	facteur d'efficacité du tertiobutylperoxy de 2-éthyl-hexylcarbonate
GE	efficacité de greffage
HDPE	polyéthylène haute densité
$\mathcal{KB}$	profil de vis composé d'une série de malaxeur (« Kneading Block »)
$k_{dDCP}$	constante cinétique de décomposition du peroxyde de dicumyle
$k_{dTBEC}$	constante cinétique de décomposition du TBEC
$k_{dismutation}$	constante cinétique de terminaison par dismutation
$k_p$	constante cinétique de propagation
$k_{-p}$	constante cinétique de dépropagation
$k_{recombinaison}$	constante cinétique de terminaison par recombinaison
$k_t$	constante cinétique de terminaison
$k_{TP}$	constante cinétique de transfert au pentadécane
$k_{TS}$	constante cinétique de transfert au squalane
LDPE	polyéthylène basse densité
$\mathcal{LH}$	profil de vis composé d'une série de pas inverse (« Left Hand »)
LLDPE	polyéthylène basse densité linéaire
MET	microscopie électronique à transmission
MMA	méthacrylate de méthyle
$N$	vitesse de rotation des vis d'extrusion (en tour / min)
$N_{c\_gel}$	nombre moyen de couplage par chaîne d'ENGAGE au point de gel
$N_g$	nombre moyen de greffon par chaîne d'ENGAGE
$P_1$	proportion massique en PMMA dans le jonc étuvé
$P_2$	proportion massique en PMMA, après extraction de l'homopolymère
PA	polyamide
PAR	polyarylate
PBT	polybutylène téréphtalate

PC	polycarbonate
PEI	polyétherimide
PEK	polyéthercétone
PES	polyéthersulfone
PET	polyéthylène téréphtalate
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PP	polypropylène
PPS	polysulfure de phénylène
PS	polystyrène
$P_{\text{sat\_MMA}}$	pression de vapeur saturante du méthacrylate de méthyle
PSU	polysulfone
PVC	polychlorure de vinyle
$Q_{\text{total}}$	débit massique total à l'alimentation de l'extrudeuse (en kg/h)
RMN	résonance magnétique nucléaire
SAN	copolymère styrène acrylonitrile
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
TBEC	Luperox TBEC : tertiobutylperoxy de 2-éthyl-hexylcarbonate
$T_c$	température plafond
$T_f$	température de fusion
$T_g$	température de transition vitreuse
$X_{\text{MMA}}$	conversion en méthacrylate de méthyle



# TABLE DES MATIERES

<i>Introduction Générale</i> .....	17
<i>Chapitre I : Etude Bibliographique</i> .....	19
<b>Introduction</b> .....	<b>21</b>
<b>1. Les matériaux polymères nanostructurés</b> .....	<b>23</b>
1.1. Les conditions d'obtention .....	23
1.2. Voies de synthèse de copolymères greffés.....	28
1.2.1. « Grafting through » .....	29
1.2.2. « Grafting onto » .....	30
1.2.3. « Grafting from ».....	30
<b>2. Les mécanismes chimiques du greffage radicalaire sur polyoléfine</b> .....	<b>33</b>
2.1. Les réactions principales .....	33
2.1.1. L'amorçage.....	33
2.1.2. La propagation.....	36
2.1.3. La terminaison.....	37
2.2. Les réactions secondaires .....	38
2.2.1. Les réactions secondaires dues à l'amorceur .....	38
2.2.2. Les réactions secondaires dues à la polyoléfine.....	41
2.3. Le schéma général du mécanisme de greffage.....	42
<b>3. Le greffage radicalaire sur polyoléfine par extrusion réactive</b> .....	<b>44</b>
3.1. Le procédé.....	44
3.2. Les paramètres d'influence du greffage .....	46
3.2.1. La concentration en monomère .....	46
3.2.2. La concentration en amorceur .....	47
3.2.3. La température.....	48
3.2.4. La vitesse de rotation des vis.....	49
3.2.5. Le débit.....	49
<b>Conclusion</b> .....	<b>51</b>

<i>Chapitre II : Etude sur Molécules Modèles</i> .....	53
<b>Introduction</b> .....	<b>55</b>
<b>1. Définition du système modèle</b> .....	<b>56</b>
1.1. Choix de la molécule modèle .....	56
1.2. Choix de l'amorceur radicalaire .....	58
<b>2. Etude expérimentale</b> .....	<b>62</b>
2.1. Détermination des sites de greffage .....	62
2.1.1. Mise en place de la problématique .....	63
2.1.2. Résultats expérimentaux .....	64
2.2. Etude de la polymérisation du MMA dans le milieu modèle.....	67
2.2.1. Influence de la température et de la concentration en amorceur.....	68
2.2.2. Influence de la nature chimique de l'alcane modèle .....	71
2.3. Etude du greffage du MMA dans le milieu modèle .....	73
2.3.1. Influence de la température .....	73
2.3.2. Influence de la nature chimique de l'alcane modèle .....	76
2.3.3. Choix d'un nouvel amorceur.....	77
2.3.4. Expérience avec le TBEC .....	79
2.4. Conclusion.....	83
<b>3. Simulation numérique de la polymérisation</b> .....	<b>85</b>
3.1. Mode de calcul et réactions prises en compte .....	85
3.2. Procédure d'ajustement des paramètres .....	90
3.2.1. Ajustement à partir des expériences réalisées dans le pentadécane .....	92
3.2.2. Ajustement à partir des expériences réalisées dans le squalane.....	94
3.3. Discussion des résultats de l'ajustement .....	98
3.4. Simulation prédictive en conditions isothermes.....	102
<b>Conclusion</b> .....	<b>106</b>

**Chapitre III : Synthèse de Copolymères Greffés par Extrusion Réactive. .... 109**

<b>Introduction .....</b>	<b>111</b>
<b>1. Caractérisation du mélange.....</b>	<b>112</b>
1.1. Calcul des paramètres de solubilité .....	112
1.2. Détermination du coefficient de diffusion du MMA dans l'ENGAGE .....	116
1.3. Choix des profils de vis d'extrusion.....	118
<b>2. Etude de la synthèse de copolymères greffés par extrusion réactive.....</b>	<b>120</b>
2.1. Etude de l'influence de divers paramètres .....	121
2.1.1. Influence de la température .....	121
2.1.2. Influence de la proportion en monomère .....	122
2.1.3. Influence de la nature de l'amorceur .....	123
2.1.4. Influence du temps de séjour.....	126
2.2. Etude des réactions de couplage.....	127
2.2.1. Etude rhéologique comparative de l'ENGAGE et de l'essai E2.....	127
2.2.1. Etude du taux d'insoluble.....	129
2.3. Etude comparative avec l'étude sur molécules modèles .....	130
2.3.1. Etude des masses molaires générées .....	131
2.3.2. Etude comparative avec une simulation théorique.....	133
<b>3. Etude des morphologies obtenues .....</b>	<b>136</b>
3.1. L'architecture des copolymères greffés .....	136
3.2. Comparaison morphologique d'un mélange réactif et non réactif.....	138
3.3. Etude des morphologies des systèmes réactifs.....	140
3.4. La morphologie après extraction de l'homopolymère .....	144
<b>Conclusion.....</b>	<b>149</b>



<b>Chapitre IV : Utilisation de Pièges à Radicaux .....</b>	<b>151</b>
<b>Introduction .....</b>	<b>153</b>
<b>1. Le potentiel des pièges à radicaux .....</b>	<b>154</b>
<b>2. Etude sur molécules modèles.....</b>	<b>159</b>
2.1. Le procédé simultané .....	159
2.1.1. Utilisation du TEMPO .....	159
2.1.2. Utilisation du DEPN en combinaison avec le DCP .....	161
2.1.3. Utilisation du DEPN en combinaison avec le TBEC .....	165
2.2. Le procédé séquentiel.....	169
<b>3. Etude en extrusion réactive .....</b>	<b>171</b>
3.1. Influence du système DEPN / TBEC .....	172
3.2. Etude de la morphologie des matériaux .....	173
<b>Conclusion.....</b>	<b>176</b>
<b>Conclusion Générale.....</b>	<b>179</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>183</b>
Annexe A : Etude de l'ENGAGE® 8200 .....	183
Annexe B : Etude en Réacteur Autoclave .....	191
Annexe C : Etude en Extrusion Réactive .....	215
Annexe D : Utilisation de Pièges à Radicaux .....	235
<b>Références Bibliographiques .....</b>	<b>239</b>

## *INTRODUCTION GENERALE*

Les nanomatériaux sont des matériaux composés de nanostructures qui peuvent gouverner leurs propriétés et leur comportement. La nature produit très fréquemment des nanomatériaux, qu'il s'agisse de minéraux ou de matériaux d'origine biologique comme le bois, la nacre, les os, le cuir... Ce qui est en train d'évoluer, c'est la capacité que nous avons désormais à observer, à comprendre, voire à contrôler de façon très fine, les mécanismes qui interviennent à l'échelle moléculaire et à produire des édifices nanométriques et des matériaux nanostructurés. En structurant les matériaux à une échelle nanométrique, on peut modifier fortement leurs propriétés et améliorer ainsi leurs performances. Il devient même possible de créer de nouveaux matériaux avec des propriétés inattendues.

De par leur très large diffusion et leur faible coût, les polyoléfines sont des matériaux polymères de choix pour de telles structurations. L'obtention de tels matériaux repose sur le rôle clé de copolymères à architectures contrôlées. Si le potentiel d'utilisation des nanomatériaux dans les objets de notre quotidien est très important, il existe cependant un certain nombre de verrous, aussi bien d'ordre scientifique que technologique ou économique qui suscitent des recherches.

Cette thèse réalisée dans le cadre d'une collaboration avec Arkema, fait également partie d'un Contrat Programme de Recherche (CPR du CNRS) intitulé : «Mise en forme réactive de polymères ». L'extrusion réactive est une technologie qui peut permettre de synthétiser des copolymères originaux à architectures contrôlées, inaccessibles par les procédés conventionnels de synthèse en réacteur batch, lorsque les deux co-monomères ne polymérisent pas selon les mêmes mécanismes. C'est ainsi que la synthèse des polyoléfines

## Introduction Générale

par catalyse Ziegler n'est pas compatible avec la présence d'esters méthacryliques polymérisant par voie radicalaire, ceux-ci étant des poisons des catalyseurs utilisés dans ce procédé chimique de synthèse. Le greffage radicalaire de monomères vinyliques sur polyoléfine est décrit dans la littérature et est utilisé industriellement pour greffer, par exemple, l'anhydride maléique. L'inconvénient majeur du greffage radicalaire en extrudeuse est sa non sélectivité liée à une durée de vie très courte des radicaux et source de réactions secondaires. Il induit, en outre, fréquemment la présence d'homopolymère. Il est donc essentiel d'identifier et de hiérarchiser les réactions secondaires en fonction des conditions expérimentales pour contrôler la microstructure des copolymères.

Le premier des quatre chapitres de ce mémoire est consacré à une étude bibliographique dans laquelle un état des lieux de la préparation de matériaux nanostructurés, ainsi que le mécanisme chimique du greffage radicalaire sur polyoléfine, est présenté.

Afin d'aborder les différents aspects fondamentaux évoqués précédemment, nous décrirons, dans le *chapitre II*, l'étude d'un système modèle. Analogue au milieu fondu, ce système modélise la polyoléfine sur laquelle sera réalisé le greffage radicalaire : il s'agit d'alcane modèles à hauts points d'ébullition représentatifs de la microstructure de la polyoléfine. Cette approche présente l'avantage de s'affranchir du facteur viscosité et des conditions de mélange et de faciliter l'analyse du milieu réactionnel par des techniques conventionnelles. Complétée par une simulation numérique de la polymérisation en milieu modèle, l'étude du système modèle permet de confirmer le mécanisme chimique du greffage radicalaire et met en évidence les limitations chimiques.

L'étude sur molécules modèles est ensuite transposée en milieu polymère fondu. Ainsi, dans le *chapitre III*, il est possible d'évaluer l'incidence du facteur viscosité et des conditions de mélange sur la synthèse de copolymères greffés par extrusion réactive. En outre, l'étude morphologique des matériaux obtenus est réalisée.

Enfin, le *chapitre IV*, concerne une approche exploratoire reposant sur l'utilisation de pièges à radicaux, afin de bloquer les espèces à l'origine de l'homopolymérisation.

# *CHAPITRE I :*

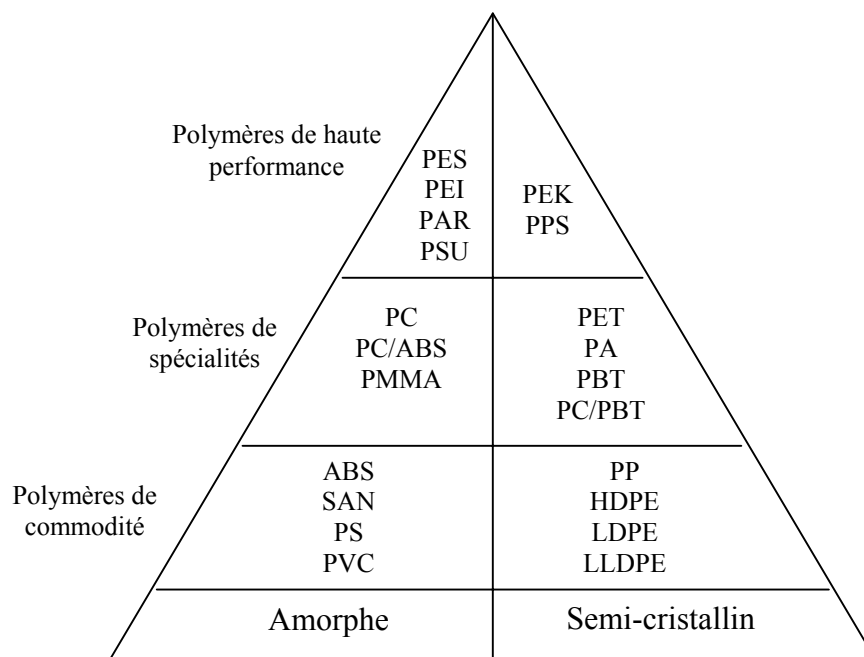
## *ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

<b>Introduction .....</b>	<b>21</b>
<b>1. Les matériaux polymères nanostructurés .....</b>	<b>23</b>
1.1. Les conditions d'obtention .....	23
1.2. Voies de synthèse de copolymères greffés.....	28
1.2.1. « Grafting through ».....	29
1.2.2. « Grafting onto ».....	30
1.2.3. « Grafting from ».....	30
<b>2. Les mécanismes chimiques du greffage radicalaire sur polyoléfine.....</b>	<b>33</b>
2.1. Les réactions principales .....	33
2.1.1. L'amorçage.....	33
2.1.2. La propagation.....	36
2.1.3. La terminaison.....	37
2.2. Les réactions secondaires .....	38
2.2.1. Les réactions secondaires dues à l'amorceur .....	38
2.2.2. Les réactions secondaires dues à la polyoléfine.....	41
2.3. Le schéma général du mécanisme de greffage.....	42
<b>3. Le greffage radicalaire sur polyoléfine par extrusion réactive .....</b>	<b>44</b>
3.1. Le procédé.....	44
3.2. Les paramètres d'influence du greffage .....	46
3.2.1. La concentration en monomère .....	46
3.2.2. La concentration en amorceur .....	47
3.2.3. La température.....	48
3.2.4. La vitesse de rotation des vis.....	49
3.2.5. Le débit.....	49
<b>Conclusion.....</b>	<b>51</b>



## Introduction

Le marché des matériaux polymères est particulièrement occupé par les polymères de commodités, dont les principaux représentants sont les polyoléfines (*Figure 1*). Elles sont en général relativement faciles à fabriquer et à transformer en objets de formes variées. On les retrouve principalement dans les applications à bas coût tels que l’emballage, les jouets, le mobilier et les poubelles. Cependant, la demande croissante d’applications nécessite de nouvelles combinaisons de propriétés, lesquelles ne peuvent être satisfaites par ces seuls polymères. Il y a ainsi, un considérable intérêt scientifique et industriel à modifier ces matériaux afin de les transformer en polymères de spécialité, par différentes stratégies de mélange, de copolymérisation et d’ajout de charges et d’additifs.



*Figure 1 : Diagramme pyramidal des matériaux polymères.*

Le mélange de polymères conduit bien souvent à des séparations de phase. Cette immiscibilité engendre des matériaux hétérogènes aux propriétés combinant parfois celles des polymères existant. Le contrôle de la morphologie et de l’adhésion entre les phases sont alors essentiels. A l’image des tensioactifs des système eau / huile, les systèmes polymères possèdent leurs compatibilisants. Ces derniers sont des agents interfaciaux qui abaissent la tension interfaciale entre les différentes phases des mélanges de polymères. Ces compatibilisants sont des copolymères à blocs ou greffés, composés d’une ou plusieurs séquences miscibles sélectivement dans chacun des polymères du mélange. Ils ont tendance à

se placer aux interfaces où ils peuvent établir des contacts avec les différentes phases, supprimant ainsi les phénomènes de coalescence et stabilisant la dispersion<sup>[1-4]</sup>. Ces mélanges multiphasiques, présentant des morphologies de la taille du micron, ont inondé les industries de l'emballage, des transports et de la construction.

En parallèle à ces développements, il a été suggéré que ces copolymères à blocs ou greffés pourraient être organisés de manière nettement plus efficace, pour structurer les matériaux à l'échelle macromoléculaire, c'est à dire à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres. Ces matériaux nanostructurés sont porteurs de nouvelles propriétés et applications<sup>[5-8]</sup>. L'effet nanostructurant de ces copolymères à blocs ou greffés se manifeste à des concentrations sensiblement supérieures à celles utilisées pour la compatibilisation.

La première partie de l'étude bibliographique fait état des conditions d'obtention des matériaux polymères nanostructurés, ainsi que de la synthèse des copolymères à blocs ou greffés qui les composent.

Dans l'idéal, d'un point de vue économique et environnemental, la synthèse de ces copolymères est réalisée in situ, par modification directe de la polyoléfine par extrusion réactive. Cependant, la faible réactivité de la chaîne hydrocarbonée des polyoléfines limite les moyens de modification chimique à la voie radicalaire. La deuxième partie de ce chapitre fait état du mécanisme chimique de greffage radicalaire d'un monomère sur une polyoléfine, ainsi que du contrôle des réactions secondaires pour parvenir à la synthèse de copolymères greffés.

Enfin, la dernière partie met l'accent sur l'influence du procédé d'extrusion réactive sur la chimie du greffage radicalaire sur polyoléfine. Le procédé, en tant que lien entre la chimie et le matériau, apporte des contraintes de temps, de mélange et de température qui nécessairement se ressentent sur la chimie, donc sur la structure du matériau final. Ainsi, l'extrusion réactive impose des temps de réaction courts (de l'ordre de la minute) et des températures élevées (typiquement 160-200°C), rarement compatibles avec la synthèse de copolymères greffés.

## 1. Les matériaux polymères nanostructurés

Le terme de « nano » est largement répandu, tant dans les milieux académiques qu'industriels. Aussi, il convient de définir clairement la nature d'un matériau nanostructuré. Un matériau polymère nanostructuré est un matériau composé d'entités dont la dimension caractéristique est nanométrique, lesquelles organisent le matériau à plus grande échelle. Ainsi, les matériaux contenant des nano-objets, c'est à dire des entités dont la dimension caractéristique est le nanomètre, ne sont pas nécessairement des matériaux nanostructurés. La dispersion de micelles de copolymères à blocs ou greffés<sup>[9-11]</sup>, ou la compatibilisation de nodules nanométriques que sont les nano-mélanges<sup>[12]</sup>, ne peuvent prétendre former des matériaux nanostructurés. Pour qu'elles le puissent, il faudrait que les entités nanométriques qui les composent, interagissent entre elles et s'organisent régulièrement, entraînant une structuration à grande échelle du matériau.

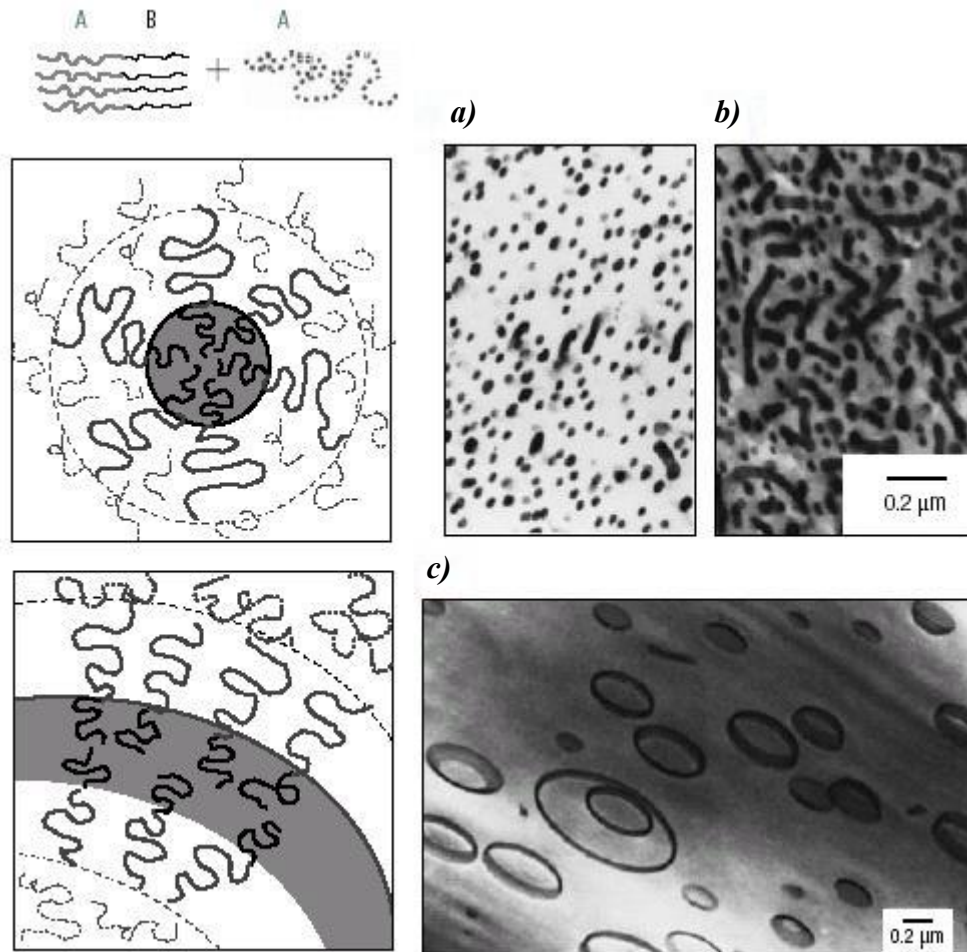
### 1.1. Les conditions d'obtention

Les paramètres gouvernant la morphologie des mélanges de polymères avec un copolymère sont nombreux. La température, les interactions entre les unités monomères, la longueur des chaînes des homopolymères et du copolymère, la flexibilité et l'aptitude à la cristallisation des chaînes déterminent la morphologie et les propriétés du matériau.

Plaçons nous dans un cas d'étude simple : un copolymère à blocs A-B dans l'homopolymère A (*Figure 2*). Pour de faibles concentrations en di-blocs, les chaînes de copolymère ont tendance à s'agréger, en associant les séquences B ensemble afin de les soustraire de l'homopolymère A par les séquences A du di-blocs. Le copolymère forme des micelles dans l'homopolymère A. Les facteurs contrôlant la forme et la taille de ces agrégats sont relativement bien connus. Les copolymères à blocs asymétriques avec une séquence B courte forment spontanément des micelles sphériques avec un noyau de B et une écorce de A. Le nombre optimum de chaînes par agrégat résulte de la compétition entre la minimisation de l'énergie de l'interface A-B, qui favorise de gros micelles, et la résistance à l'étirement des séquences de B (et de A), qui favorise les petits. Les copolymères symétriques peuvent, quant à eux, former des micelles cylindriques, autrement appelés « worm-like » dans la littérature,



plutôt que des micelles sphériques. Ces dernières, en augmentant la surface aux interphases, optimiseraient l'étirement et le gonflement des chaînes. Ces agrégats, polydisperses en taille, sont naturellement sujets aux phénomènes de rupture et de coalescence pendant l'extrusion et peuvent conduire à la formation de structures bi-couches organisées en vésicules. Dans la *Figure 2*, Leibler et al.<sup>[13]</sup> illustrent clairement ces trois morphologies, qui sont des dispersions de nano-objets dans une matrice homopolymère et ne présentent donc pas de structuration à plus grande échelle.

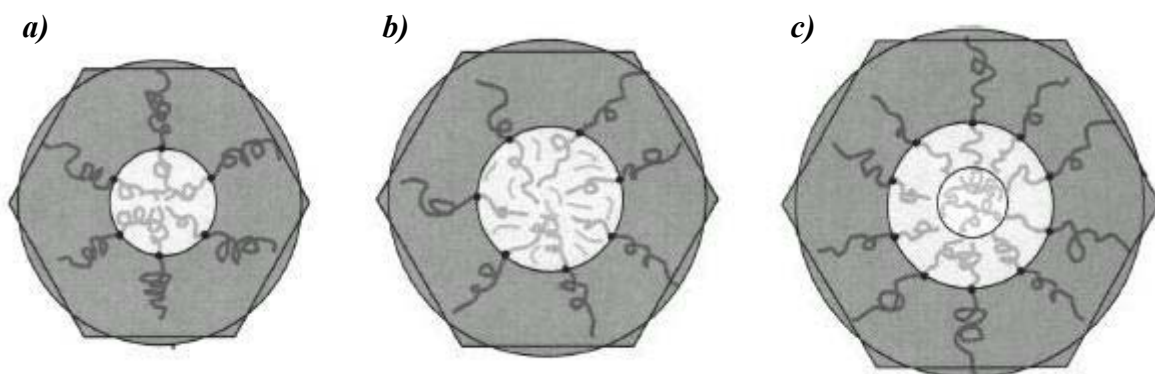


**Figure 2 :** Auto-assemblage de copolymère à blocs dans la matrice homopolymère en a) micelles sphériques, b) micelles cylindriques et c) vésicules. Clichés de microscopie électronique à transmission [13,14].

Lorsque l'on souhaite fabriquer un matériau nanostructuré, l'objectif principal est d'augmenter la concentration de ces agrégats et de les organiser à grande échelle, sans provoquer de séparation de phase macroscopique entre une phase organisée riche en copolymère et une phase riche en homopolymère. Les forces d'attractions de Van der Waals entre les cœurs de B ont tendance à favoriser la séparation de phase macroscopique. Au

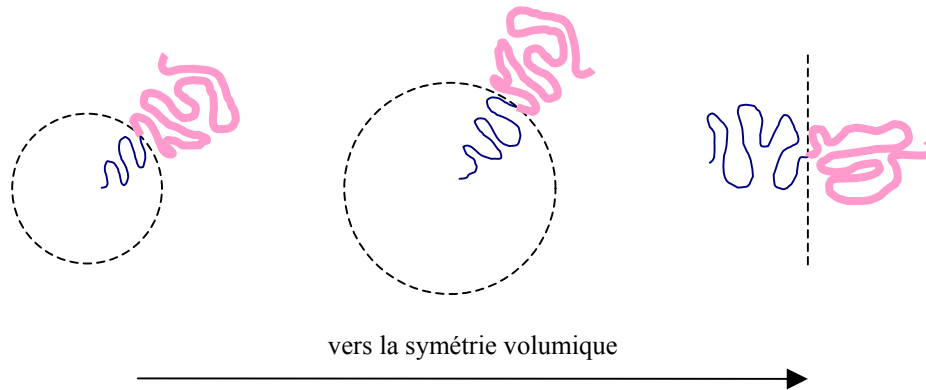
contraire, l'entropie de mélange favorise la dispersion de petits agrégats. L'équilibre entre ces deux facteurs dépend de la masse molaire de l'homopolymère A et de la structure du copolymère.

La masse molaire de l'homopolymère intervient sur la stabilisation de l'interface par les copolymères, lesquels sont en général relativement étirés afin de minimiser l'énergie interfaciale. Lorsque l'homopolymère A est de faible masse molaire, il pénètre facilement et profondément dans la couche des séquences A étirées, entraînant son gonflement. Les agrégats se repoussent alors entre eux. Au contraire, les chaînes de masses molaires élevées sont rejetées hors de la couche. Bien qu'ils soient constitués des mêmes unités monomères, les séquences A du copolymère et l'homopolymère de haute masse molaire présentent une tension interfaciale non nulle. Le système cherche alors à minimiser son énergie, et les agrégats de copolymères rentrent en contact, puis coalescent, engendrant une séparation de phase macroscopique de l'homopolymère. Peng et al.<sup>[15]</sup> ont étudié l'influence de l'homopolymère sur des films de copolymère di-bloc A-B, qui présentent une morphologie cylindrique orientée normalement au substrat, selon une structure hexagonale (**Figure 3a**). Ils distinguent trois domaines d'influence de la masse molaire de l'homopolymère A ( $M_{H-A}$ ), selon la masse molaire de la séquence A du copolymère ( $M_{C-A}$ ). Lorsque  $M_{H-A} < M_{C-A}$ , l'homopolymère gonfle uniformément les séquences A du copolymère (**Figure 3b**). Lorsque  $M_{H-A} \sim M_{C-A}$ , l'homopolymère a tendance à se confiner au centre des domaines de A (**Figure 3c**). Enfin, si  $M_{H-A}$  devient trop grande, alors il y a séparation de phase macroscopique.



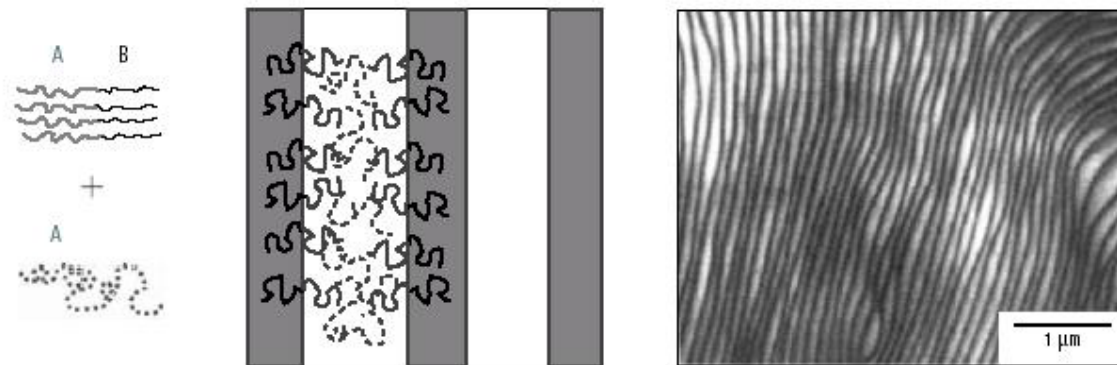
**Figure 3 :** Représentation schématique de la structure hexagonale de copolymères di-blocs  
a) en l'absence d'homopolymère, en présence d'homopolymère b) avec  $M_{H-A} < M_{C-A}$  et c)  $M_{H-A} \sim M_{C-A}$ .  
Source : Peng et al.[15]

L'influence de la fraction volumique des séquences respectives du copolymère sur sa morphologie est mise en évidence dans la littérature<sup>[8,16,17]</sup>. L'interface possède des caractéristiques de courbure qui peuvent être approximativement corrélées aux caractéristiques volumiques des différentes séquences du copolymère (**Figure 4**).



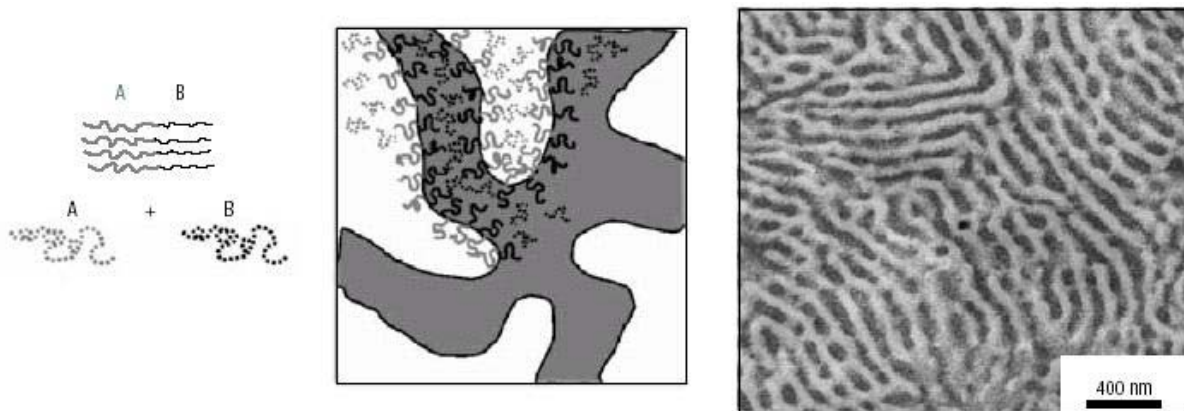
**Figure 4 :** Représentation schématique de l'influence sur la morphologie des caractéristiques volumiques des différentes séquences du copolymère.

Le volume disponible d'une chaîne augmente lorsque on passe du côté concave au côté convexe d'une interface courbe. La disparité entre les volumes disponibles pour les séquences opposées, est proportionnel à la courbure de l'interface. Ainsi, le faible rayon de courbure des géométries sphériques est favorisé par des copolymères fortement asymétriques (d'un point de vue volumique). A mesure que la disparité des fractions volumiques s'amenuise, le rayon de courbure s'agrandit, générant des morphologies cylindriques, puis lamellaires. Ainsi, des bicouches lamellaires peuvent onduler dans la matrice homopolymère sans s'interpénétrer, c'est à dire sans générer de séparation de phases (**Figure 5**). Ceci est possible grâce aux répulsions entropiques entre les lamelles.



**Figure 5 :** Structure lamellaire due à l'auto-assemblage de copolymère à blocs dans la matrice homopolymère. Cliché de microscopie électronique à transmission [13,18].

Ce genre de structures est prédit par la théorie pour des systèmes associant copolymères et homopolymères<sup>[19-21]</sup>. En augmentant la concentration en copolymère, on peut passer de morphologies multiphasiques à des morphologies co-continues, puis lamellaires. Grâce à leur impact potentiel sur les propriétés du mélange, les morphologies co-continues ont suscité un grand intérêt<sup>[22]</sup>. Ce sont des structures à l'image d'une éponge, c'est à dire dans lesquelles il est possible de traverser de part en part le matériau sans changer de phase. Dans le cas d'un mélange binaire d'un copolymère A-B avec l'homopolymère A, ces structures sont susceptibles d'aider à la relaxation des contraintes associées à la courbure de l'interface, nécessaire pour écranter les séquences B de la matrice homopolymère A. L'ajout d'un second homopolymère B au système ne change pas fondamentalement les morphologies obtenues, mais complique sensiblement la nanostructuration. La complexité provient des chaînes de copolymères quittant l'interface entre les homopolymères immiscibles pour aller former des agrégats comme des micelles dans l'une ou l'autre des phases homopolymères. Seuls des copolymères symétriques (ou seulement faiblement asymétriques) présentant des interfaces naturellement planes peuvent stabiliser ce genre de morphologie, car ils sont moins enclins à former de petites structures avec de fortes courbures (*Figure 6*).

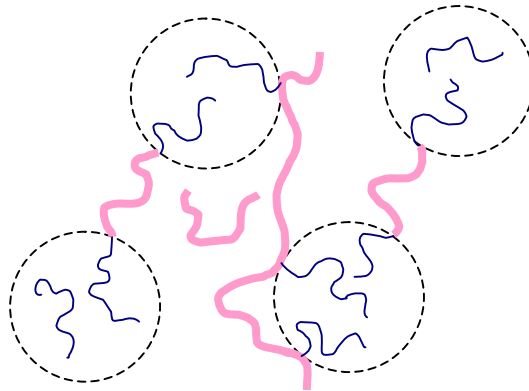


**Figure 6 :** Structure co-continue. Cliché de microscopie électronique à transmission [13,19].

Ainsi, les structures co-continues de mélange ternaire A / B / A-B ne se forment que dans des domaines restreints de compositions et de températures. Le copolymère n'est pas nécessairement un di-blocs, ce peut être un copolymère greffé. L'important est d'éviter une forte asymétrie dans le copolymère, afin de favoriser des interfaces avec de grands rayons de courbure. Leibler et al.<sup>[23]</sup> ont donc réalisé la synthèse d'un copolymère greffé poly(éthylène-g-polyamide), en séparant deux greffons de polyamide consécutifs d'une distance égale en moyenne à deux fois celle des greffons, pour générer une structure co-continue et cristalline.

De plus, comme l'avaient fait auparavant Matsen et al.<sup>[24]</sup> pour le cas des copolymères à blocs, Leibler et al. ont mis en évidence l'influence positive de la polymolécularité des greffons des copolymères pour améliorer la flexibilité des interfaces et la stabilité des morphologies co-continues.

Le concept de copolymère, en tant que macromolécule agissant sur la morphologie, n'est pas limité au cas des copolymères di-blocs ou greffés. Les copolymères tri-blocs sont également capables d'engendrer des matériaux nanostructurés complexes : des morphologies lamellaires perforées selon un arrangement de type hexagonal<sup>[25]</sup>, ou des morphologies photosensibles<sup>[26]</sup>. L'avantage prometteur des copolymères multi-séquencés ou greffés est qu'ils sont capables d'établir des ponts macromoléculaires entre les nanostructures, comme illustré dans la *Figure 7*.



*Figure 7 : Représentation schématique de ponts macromoléculaires.*

A la question de savoir quelle structure de copolymère greffé est la plus à même d'assurer une nanostructuration, la littérature apporte peu de réponses. En effet, en dépit des tendances dégagées précédemment, aucune corrélation claire n'est établie entre l'architecture du copolymère greffé et la nanostructuration.

## **1.2. Voies de synthèse de copolymères greffés**

La synthèse de copolymères greffés implique par essence la polymérisation (en deux étapes ou non) d'au moins deux monomères différents. Indépendamment de la nature de ces polymérisations (en chaînes ou par étapes), on peut distinguer trois voies de synthèse illustrées dans la *Figure 8* : la polymérisation de macro-monomères (« grafting through »), le

greffage sur la chaîne principale (« grafting onto ») et la polymérisation à partir de la chaîne principale (« grafting from »).

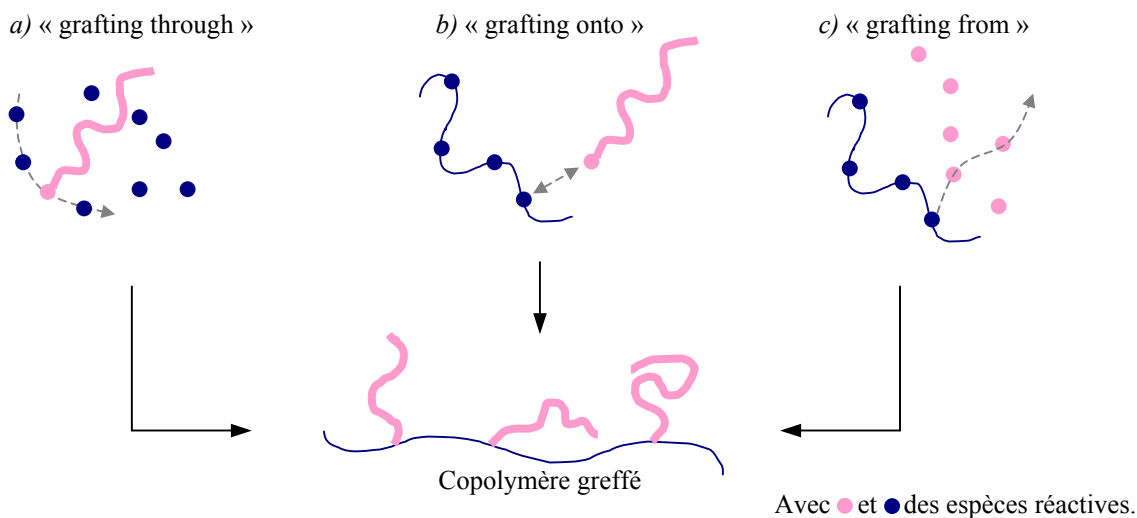


Figure 8 : Représentation schématique des voies de synthèses de copolymères greffés.

### 1.2.1. « Grafting through ».

L'approche par la polymérisation de macro-monomères implique la synthèse au préalable d'un polymère présentant une unité polymérisable<sup>[27-29]</sup>. La polymérisation subséquente de cette unité macromoléculaire génère le copolymère brosse<sup>[30,31]</sup>. La densité élevée des branches, dans le cas de l'homopolymérisation du macro-monomère, peut être abaissée par l'ajout d'un co-monomère pour former un copolymère greffé (Figure 8a). Ainsi, Matyjaszewski et al.<sup>[30]</sup> ont synthétisé un poly(acrylate de n-butyl)-g-polyéthylène par polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) d'un macro-monomère de polyéthylène et d'acrylate de n-butyle (Figure 9).

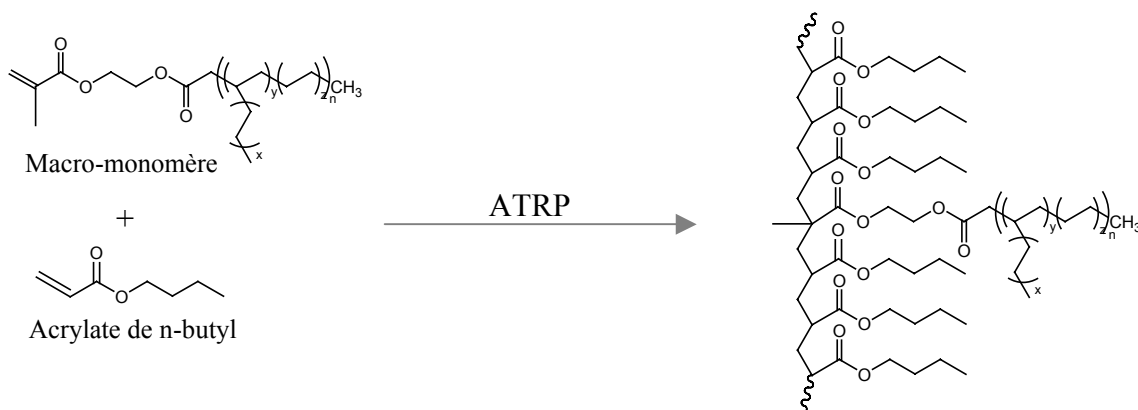


Figure 9 : Exemple de copolymérisation d'un macro-monomère par ATRP, de Matyjaszewski et al.[30].

Plus le macro-monomère présente des contraintes stériques, plus cette approche montre ses limites intrinsèques. En effet, l'approche du macro-monomère vers la chaîne en croissance peut être ralentie voire rendue impossible par la double contrainte diffusionnelle subie par le monomère et par la chaîne en croissance. Selon le type de réaction de polymérisation mis en jeu, ce phénomène peut entraîner des réactions secondaires telles que des réactions de terminaison, en particulier dans les polymérisations radicalaires<sup>[32]</sup>.

### 1.2.2. « Grafting onto ».

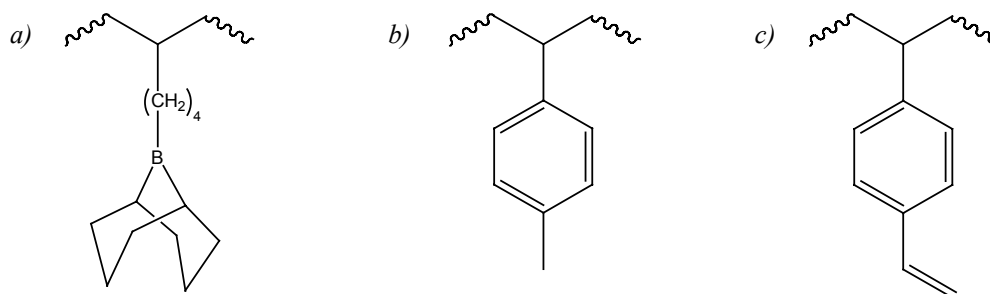
La seconde voie de synthèse consiste à réaliser le greffage d'un polymère A fonctionnalisé en bout de chaîne directement sur la chaîne principale B (*Figure 8b*). Que la réaction de greffage soit réalisée par une catalyse de type métallocène<sup>[33]</sup>, qu'elle se fasse par méthathèse<sup>[34]</sup> ou enfin, comme c'est plus généralement le cas, par réaction de condensation<sup>[23,35-38]</sup>, la chaîne principale doit porter un groupement fonctionnel antagoniste à celui du polymère que l'on souhaite greffer. Cette approche implique donc, en général, la pré-fonctionnalisation de la chaîne principale. De plus les polymères A et B sont non miscibles entre eux puisqu'on souhaite synthétiser un copolymère jouant le rôle d'agent interfacial. Aussi, la gêne stérique et la mobilité réduite des chaînes peuvent entraîner des réactions incomplètes.

### 1.2.3. « Grafting from ».

La dernière voie de synthèse consiste à polymériser le monomère directement à partir de la chaîne principale. Cette approche minimise l'écueil de la gêne stérique des deux autres voies de synthèses. La chaîne principale doit alors permettre l'amorçage de la polymérisation, soit parce qu'elle contient dans sa structure des groupements potentiellement actifs (il s'agit alors d'un macro-amorceur), soit par modification chimique de la chaîne principale.

La synthèse du macro-amorceur dépend de la nature de la réaction de polymérisation que l'on souhaite amorcer dans un deuxième temps. Ainsi, Chung et al.<sup>[33]</sup> ont mis au point la copolymérisation d'oléfines avec différents comonomères tels qu'un groupe borane (en

particulier le 5-hexenyl-9-borabicyclo[3.3.1]nonane), le p-méthyl-styrène, ou encore le divinylbenzène. La *Figure 10* illustre les différents copolymères ainsi générés.



**Figure 10** : Précurseurs de macro-amorceurs de type a) borane, b) p-méthylstyrène et c) divinylbenzène.

Ces intermédiaires peuvent alors être facilement modifiés pour amorcer une polymérisation radicalaire<sup>[33,39,40]</sup>, une polymérisation anionique<sup>[33,40]</sup>, une polymérisation radicalaire contrôlée<sup>[33,41]</sup>, ou une polycondensation par ouverture de cycle<sup>[33,40]</sup>. Le groupe borane peut être oxydé en peroxyborane, dont la décomposition autorise la polymérisation radicalaire de différents monomères, tels que les méthacrylates, l'acétate de vinyle, l'acrylonitrile, etc.<sup>[33,42]</sup>. Le groupe borane peut également être hydroxylé permettant alors la polymérisation anionique<sup>[40]</sup>. Ensuite, le groupe p-méthylstyrène peut subir une étape de bromination lui conférant alors la possibilité d'amorcer une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP)<sup>[41]</sup>. Enfin, le groupe p-méthylstyrène et le groupe divinylbenzène peuvent subir une lithiation par du butyl-lithium, permettant ensuite la polymérisation anionique<sup>[33]</sup>. D'autres auteurs comme Matyjasewski<sup>[43-45]</sup> ont également réalisé la synthèse de macro-amorceurs possédant des espèces bromées capables d'amorcer la polymérisation radicalaire contrôlée par ATRP. Enfin, la polymérisation radicalaire contrôlée par la voie nitroxyde a été réalisée par la synthèse de macro-amorceur présentant des groupes alcoxyamines<sup>[46]</sup>.

La modification chimique directe de la chaîne hydrocarbonée de la polyoléfine présente un intérêt évident par rapport à la synthèse multi-étapes et délicate d'un macro-amorceur. Cependant, l'absence de fonctions chimiques réactives des polyoléfines limite les potentialités de telles modifications chimiques. La seule possibilité est de rompre la liaison carbone – hydrogène de la chaîne hydrocarbonée, pour former un radical. La voie la plus répandue consiste à faire réagir un amorceur radicalaire (en général un peroxyde) en présence du monomère et de la polyoléfine, autorisant alors la polymérisation de nombreux monomères à partir de la chaîne principale<sup>[35,47-50]</sup>. Une voie moins utilisée s'appuie sur le rayonnement



gamma pour générer des radicaux sur la polyoléfine<sup>[51]</sup>. Malgré un effort académique et industriel considérable<sup>[52-55]</sup>, le greffage radicalaire sur polyoléfine pose cependant quelques difficultés pour obtenir des copolymères greffés à architectures contrôlées à cause de réactions secondaires telles que la recombinaison, la réticulation, la coupure de chaîne et l'homopolymérisation.

D'un point de vue économique, il est avantageux de pouvoir réaliser la synthèse du copolymère greffé in situ, en limitant le nombre d'étapes. Dans le cas des polyoléfines, la modification chimique par greffage radicalaire in situ présenterait donc un avantage certain. Cet avantage est double : non seulement il permet la synthèse de copolymères greffés sans avoir à modifier au préalable la polyoléfine, mais en plus la polymérisation des greffons se fait in situ. C'est à dire que contrairement au mélange immiscible de la polyoléfine et des polymères préformés de l'approche « grafting onto », le mélange du monomère et de la polyoléfine de l'approche « grafting from » est en général relativement miscible. Ainsi, dans cette approche, les copolymères sont générés à mesure que la séparation de phase s'opère. On parle alors de compatibilisation in situ et de polymérisation in situ<sup>[56]</sup>. En définitive, tout l'enjeu du greffage radicalaire sur polyoléfine repose sur le contrôle des réactions secondaires.

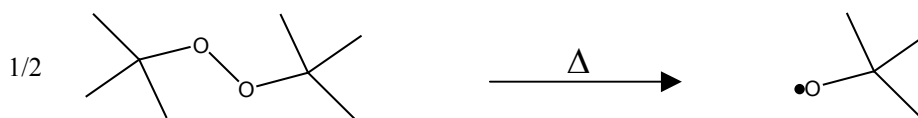
## 2. Les mécanismes chimiques du greffage radicalaire sur polyoléfine

Ces dernières années, un grand intérêt pratique s'est fait ressentir pour le greffage de monomères vinyliques sur des polyoléfines. Cependant, à cause de leur nature non polaire et de leur manque de fonctionnalité, les polyoléfines sont très résistantes à la formation de liaisons chimiques latérales. Ce greffage peut être réalisé en milieu solvant inerte mais la méthode la plus répandue pour modifier chimiquement les polyoléfines par extrusion réactive est le greffage radicalaire. Ce procédé implique en général la combinaison d'un amorceur radicalaire (le plus souvent un peroxyde) et d'un monomère avec la polyoléfine, pendant l'extrusion. La nécessité pour le polymère d'être au dessus de  $T_g$  pour les polymères vitreux et au dessus de  $T_f$  pour les polymères semi-cristallins est une des raisons pratiques pour l'utilisation de hautes températures. Cependant, la compréhension de telles polymérisations radicalaires provient principalement d'études menées à des pressions et températures modestes ( $<100^\circ\text{C}$ ) car les données pour les conditions rencontrées en phase fondue ne sont généralement pas disponibles. Moad<sup>[35]</sup> rapporte ainsi que l'extrapolation des données est sujette à désaccord entre les auteurs concernant certains aspects des mécanismes de greffage, même pour des monomères très étudiés comme l'anhydride maléique. Les données cinétiques disponibles pour ces systèmes nécessitent donc bien souvent des études complémentaires. Néanmoins, le mécanisme général du greffage radicalaire sur polyoléfine à haute température, proposé par Russell<sup>[57]</sup> et détaillé ci-après, semble satisfaire le courant majoritaire.

### 2.1. Les réactions principales

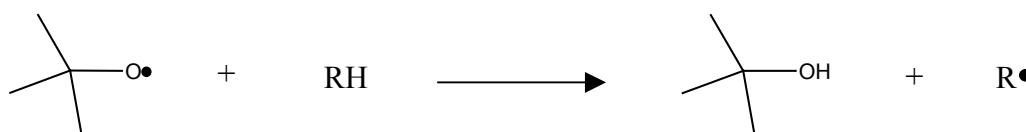
#### 2.1.1. L'amorçage.

Le greffage radicalaire de monomères vinyliques sur une polyoléfine est généralement amorcé par des radicaux alcoxyles formés par la décomposition thermique d'un peroxyde. Par exemple, la *Figure 11* illustre la décomposition thermique du peroxyde de di-tertiobutyle.



**Figure 11** : Décomposition thermique du peroxyde de di-tertiobutyle.

Le radical alcoyle ainsi formé est particulièrement réactif pour l'abstraction d'atomes d'hydrogène des liaisons C-H des chaînes hydrocarbonées des polyoléfines (symbolisées par RH), générant le macroradical, centre actif initial de la réaction de greffage (**Figure 12**).



**Figure 12** : Réaction d'abstraction d'un atome d'hydrogène de la polyoléfine par le radical tert-butoxyle.

Les polyoléfines sont composées de différents types de carbone lorsqu'elles proviennent de la copolymérisation de l'éthylène et d'une  $\alpha$ -oléfine. En particulier, la polyoléfine étudiée dans cette thèse est un copolymère d'éthylène et de 1-octène, dont le nom commercial est Engage<sup>®</sup> 8200. Fabriquée par Dupont Dow Elastomers, elle présente trois types d'atome de carbone : primaire, secondaire et tertiaire. La réactivité des atomes d'hydrogène dépend alors de la nature de l'atome de carbone auquel ils sont liés. Cette question, essentielle pour déterminer le site d'attaque du radical alcoyle, est largement évoquée dans la littérature. Cependant, la plupart du temps les données concernant la réactivité des atomes d'hydrogène vis à vis de l'abstraction, proviennent d'études réalisées en solution, sur des molécules modèles et à des températures parfois relativement plus basses<sup>[35,58-64]</sup>. De plus, la réactivité des atomes d'hydrogène dépend également de la nature du radical alcoyle. Russell<sup>[57]</sup> donne une estimation consensuelle de ces réactivités relatives pour le radical tert-butoxyle dans le **Tableau 1**.

	Log A	Ea (kJ/mol)	Réactivités relatives à 160°C
-CH <sub>3</sub>	9,0	30,5	1
-CH <sub>2</sub>	9,2	25,9	5,5
-CH	9,4	23,0	20,0

**Tableau 1** : Paramètres des constantes cinétiques d'abstraction d'atome d'hydrogène par le radical tert-butoxyle.

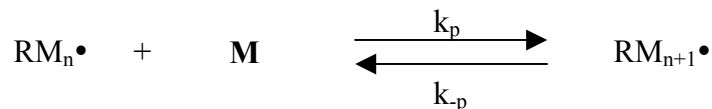
Ainsi, les atomes d'hydrogène liés à un atome de carbone tertiaire sont, à 160°C, près de 4 fois plus susceptibles de subir une réaction d'abstraction par le radical tert-butoxyle, que les atomes d'hydrogènes liés à un atome de carbone secondaire. Cependant, la réactivité globale d'une polyoléfine contenant quelques pourcentages molaires de comonomère  $\alpha$ -oléfinique, n'est pas grandement affectée. En effet, à masse égale, la présence d'un branchement aboutit au remplacement de deux groupes méthylènes par un groupe CH très réactif et un groupe méthyle très peu réactif. Enfin, avec l'augmentation de la température l'abstraction des atomes d'hydrogène devient moins cinétiquement sélective<sup>[35,65]</sup>.

Le peroxyde de benzoyle est un autre type d'amorceur radicalaire utilisé pour le greffage. Il est utile pour les études à basses températures car son temps de demi-vie est d'environ 20 min à 100°C. Néanmoins, le temps de demi-vie du peroxyde de benzoyle devient très faible à hautes températures ( $t_{1/2} < 5$  s à 160°C), ce qui limite ses applications pratiques en extrusion. De même, les amorceurs de type azonitrile, tels que l'azobisisobutyronitrile, ne sont pas employés pour le greffage. En plus de restrictions par rapport au temps de demi-vie, ils génèrent des radicaux cyanoalkyles qui sont très faiblement réactifs vis à vis de l'abstraction d'atome d'hydrogène<sup>[35]</sup>. Ils favorisent alors l'homopolymérisation du monomère plutôt que le greffage.

Le macroradical  $R\bullet$ , issu de l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la polyoléfine, additionne ensuite la première unité monomère de la future chaîne latérale. Avec la plupart des polyéthylènes branchés, la concentration de groupes méthylène ( $CH_2$ ) est telle que les monomères comme l'anhydride maléique se fixent presque exclusivement sur un radical secondaire. C'est ce qui est constaté généralement à l'exception des copolymères alternés éthylène-propylène (alt-EPM) où presque la totalité des greffons sont attachés à un carbone tertiaire<sup>[66]</sup>. Russell<sup>[57]</sup> émet l'hypothèse que les radicaux secondaires formés lors de l'amorçage puissent subir une isomérisation par transfert intramoléculaire pour former des radicaux tertiaires. Néanmoins, une telle isomérisation ne devrait pas modifier notablement les caractéristiques générales de la cinétique.

### 2.1.2. La propagation

Le macroradical, formé par l'addition d'une unité monomère, peut alors additionner d'autres unités monomères (M), augmentant ainsi la masse molaire du greffon (*Figure 13*).



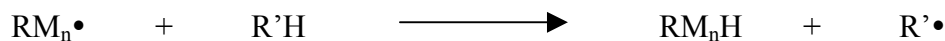
*Figure 13* : Réactions de propagation ( $k_p$ ) et de dépropagation ( $k_{-p}$ ).

Cependant, plusieurs réactions peuvent limiter la propagation de la chaîne en croissance. Tout d'abord, la réaction de dépropagation s'oppose directement à celle de propagation. Cette dernière peut être caractérisée par une constante cinétique de dépropagation  $k_{-p}$ , mais en général la littérature fait référence à une température plafond ( $T_{\text{ceiling}}$  notée  $T_c$ ). La température plafond est la température à laquelle la vitesse de propagation vaut celle de dépropagation. Elle dépend donc des caractéristiques de polymérisation que sont l'enthalpie et l'entropie de polymérisation, mais aussi de la concentration en monomère.

A titre d'exemple, pour une concentration de 1 mol/L, la température plafond de l'anhydride maléique est inférieure à 150°C, tandis que celles des monomères acryliques ou du styrène sont supérieures à 400°C<sup>[35]</sup>. Pour une concentration de 0,05 mol/L, la température plafond de l'anhydride maléique passe alors en dessous de 100°C<sup>[57]</sup>. Plus la concentration en monomère est élevée, plus la température plafond est élevée, et la réaction de dépropagation n'apparaît alors que pour de hautes températures.

Le principal facteur déterminant la température plafond demeure l'enthalpie de polymérisation. Si cette dernière est relativement élevée, de l'ordre de 80 kJ/mol, alors la réaction de dépropagation est limitée dans le domaine de température 160-200°C. Cependant, lorsque l'enthalpie de polymérisation est plus faible (de l'ordre de 50 kJ/mol), alors dans ce même domaine de température, elle intervient notablement<sup>[67-69]</sup>. Dans le cas du méthacrylate de méthyle, dont l'enthalpie de polymérisation vaut 54 kJ/mol, cette réaction n'est pas à négliger.

La chaîne en croissance peut également subir des réactions de transfert avec la chaîne hydrocarbonée de la polyoléfine (*Figure 14*). Ces réactions arrêtent la croissance du greffon en générant un centre actif sur une autre chaîne hydrocarbonée, capable à son tour d'amorcer un nouveau greffon.



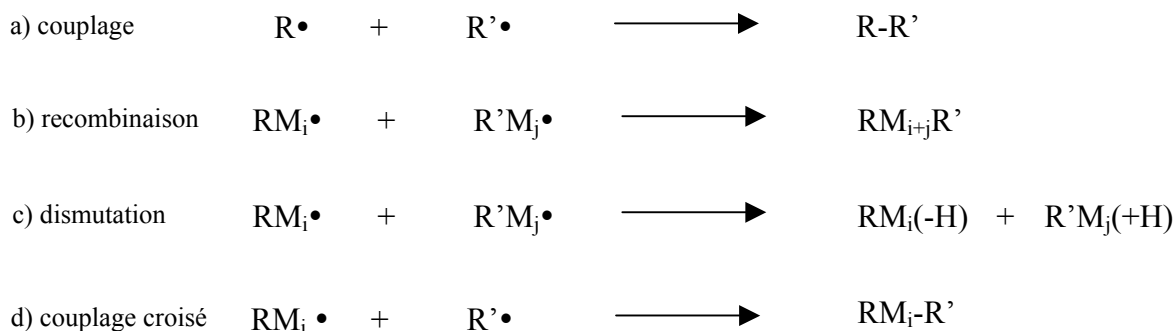
*Figure 14 : Réaction de transfert inter-moléculaire.*

Les constantes de transfert aux polyoléfines sont souvent estimées à partir des constantes de transfert des molécules d'alcane de faibles masses molaires. Par exemple, pour le poly(méthyl-méthacrylate) la constante de transfert avec l'heptane vaut  $1,8 \times 10^{-4}$  à 50°C. Russell<sup>[57]</sup> propose alors de réaliser l'estimation de la constante de transfert à plus haute température, en supposant un facteur pré-exponentiel tel que  $\log A = 8,5$ . A de telles températures, le transfert à la polyoléfine peut alors jouer un rôle sensible sur la masse molaire des greffons, et ce d'autant plus que la concentration en monomère est faible<sup>[70]</sup>.

Le transfert peut également être intramoléculaire. Dans le cas de l'anhydride maléique ou de certains esters méthacryliques, il peut alors engendrer une partie de chaînes de hautes densités de greffage, dont les greffons ne sont composés que de une ou deux unités monomères<sup>[35,63,71-73]</sup>. L'occurrence de cette réaction peut être attribuée à des différences d'entropie d'activation pour les réactions bi et uni-moléculaires, que sont le transfert inter et intra-moléculaire<sup>[57]</sup>.

### 2.1.3. La terminaison

Les étapes précédentes d'amorçage et de propagation conduisent à une large variété de radicaux. En l'absence de monomère, le couplage des radicaux alkyles  $\text{R}\bullet$  est une importante réaction de terminaison (*Figure 15a*). La présence de monomère engendre la formation de radicaux branchés  $\text{RM}_i\bullet$  qui présentent alors les modes de terminaisons classiques des réactions de polymérisations radicalaires, à savoir la recombinaison (*Figure 15b*) et la dismutation (*Figure 15c*). Enfin, la terminaison croisée pourrait jouer un rôle important car les réactions de terminaison croisée ont souvent des constantes de vitesse beaucoup plus grandes (*Figure 15d*).



*Figure 15 : Réactions de terminaison.*

## 2.2. Les réactions secondaires

Les étapes précédentes détaillent la genèse, puis la croissance et enfin la terminaison des chaînes greffées. Elles expliquent donc particulièrement le contrôle de la masse molaire des greffons. En parallèle à ces réactions principales, il existe des réactions secondaires, compétitives au greffage. Elles sont liées essentiellement à la nature de l'amorceur et de la polyoléfine.

### 2.2.1. Les réactions secondaires dues à l'amorceur

L'étape d'amorçage est fondamentale pour le greffage, car elle conditionne directement la nature greffée ou non de la future chaîne en croissance. Aussi, les radicaux alcoyles, issus de la décomposition thermique de peroxydes tertiaires, ne réalisent pas exclusivement l'abstraction d'atome d'hydrogène de la polyoléfine. La *Figure 16* illustre les principales réactions secondaires issues du radical alcoyle, dans le cas particulier mais représentatif du radical tert-butoxyle : la réaction de  $\beta$ -scission, la réaction d'addition au monomère et celle d'abstraction d'atome d'hydrogène sur le monomère.

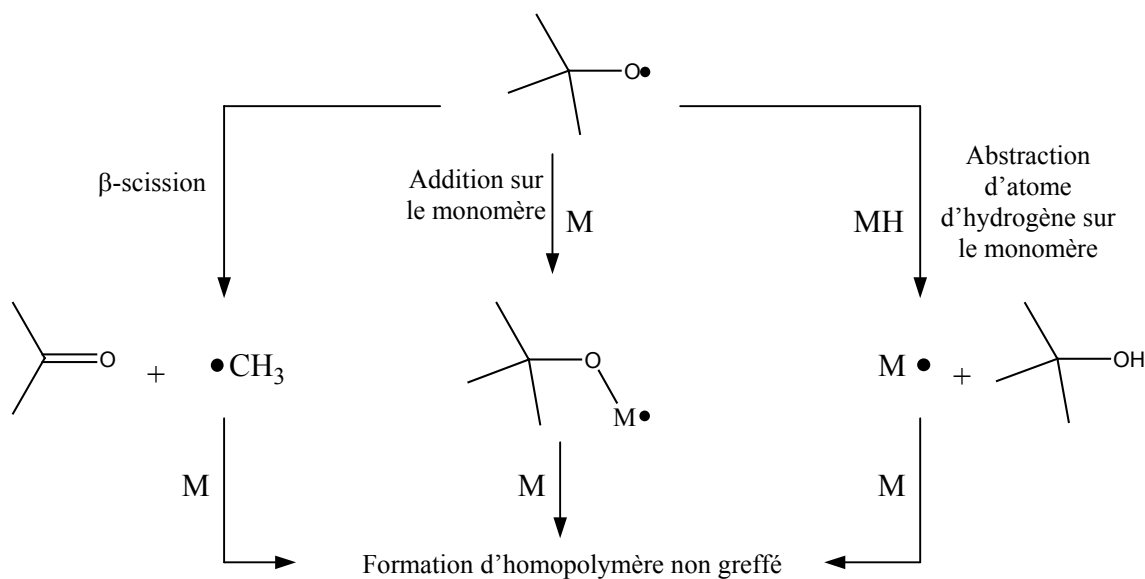


Figure 16 : Principales réactions secondaires issues du radical tert-butoxyle.

La première de ces réactions secondaires est la  $\beta$ -scission du radical alcoxyle, qui conduit dans le cas du radical tert-butoxyle à la formation d'acétone et d'un radical méthyle. A basses températures ( $<100^\circ\text{C}$ ), la réaction de  $\beta$ -scission est lente par rapport à celle de l'abstraction d'atome d'hydrogène de la chaîne hydrocarbonée. Cependant, alors que l'énergie d'activation de la réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène est de l'ordre de 25 kJ/mol (*Tableau 1*), celle de la réaction unimoléculaire de  $\beta$ -scission est nettement plus élevée. Elle est, par exemple, de l'ordre de 46 kJ/mol pour le radical cumyloxyle issu de la décomposition thermique de peroxyde de dicumyle. C'est à dire que plus la température est élevée, plus la proportion de radicaux alcoxyle subissant une  $\beta$ -scission est élevée.

La plupart des peroxydes tertiaires conduisent par  $\beta$ -scission à la formation de radicaux secondaires alkyles, en général des radicaux méthyles. A partir de considérations purement énergétiques, il semblerait que les radicaux centrés sur un atome de carbone et ceux centrés sur un atome d'oxygène, présentent des réactivités différentes. En effet, l'abstraction d'atome d'hydrogène conduit à la formation respectivement d'une liaison C-H et d'une liaison O-H. L'addition d'un monomère vinylique conduit, quant à elle, à la formation respectivement d'une liaison C-C et d'une liaison O-C. Les valeurs des énergies de liaison données dans le *Tableau 2*, mettent alors en évidence que la formation d'une liaison avec un atome de carbone est favorisée lorsque le radical est centré sur un atome de carbone. La



réaction d'addition d'un monomère vinylique serait donc favorisée lorsque elle a lieu avec un radical centré sur un atome de carbone.

Atomes	Energie de liaison (en kJ/mol) avec un atome :		$\Delta$ (kJ/mol)
	d'hydrogène	de carbone	
O-	435	339	96
C-	435	356	79

Avec  $\Delta$  la différence d'énergie entre une liaison avec un atome d'hydrogène et avec un atome de carbone.

**Tableau 2 :** Energies de dissociation de liaison, selon Moad[35].

De plus, d'un point de vue électronique, le radical méthyle et le radical alcoyle n'affichent pas la même sélectivité vis à vis de l'abstraction d'atome d'hydrogène. Les radicaux alcoyles sont électrophiles, alors que le radical méthyle est nucléophile<sup>[74]</sup>. La nature électrophile du méthacrylate de méthyle, par exemple, ne favorise alors pas l'addition par un radical alcoyle<sup>[58,75]</sup>. Ainsi, le radical alcoyle a davantage tendance à réaliser l'abstraction d'atome d'hydrogène, alors que le radical méthyle a davantage tendance à additionner un monomère. Le choix d'un amorceur radicalaire générant principalement des radicaux alcoyles est donc essentiel pour limiter la formation d'homopolymère.

La deuxième réaction compétitive qui est l'addition d'un monomère par le radical alcoyle, n'est donc pas favorisée, dans la mesure où le radical alcoyle a la possibilité de réaliser l'abstraction d'un atome d'hydrogène de la chaîne hydrocarbonée. Elle est en général négligée.

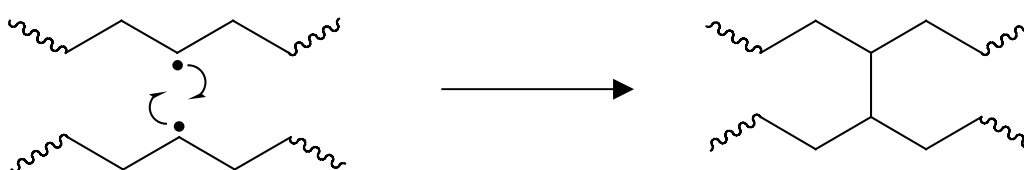
La dernière réaction compétitive est l'abstraction d'atome d'hydrogène à partir du monomère. Seuls les monomères contenant un groupe montrant une forte réactivité vis à vis des radicaux alcoyles (tels que le méthacrylate de di-méthyl-aminoéthyle ou le méthacrylate de glycidyle), sont susceptibles de réagir. Avec la plupart des monomères vinyliques cette réaction est négligeable<sup>[76]</sup>.

La principale réaction secondaire due à l'amorceur est donc la réaction de  $\beta$ -scission, conduisant à terme principalement à la formation de l'homopolymère.

### 2.2.2. Les réactions secondaires dues à la polyoléfine

Des réactions secondaires peuvent également avoir lieu sur la chaîne principale. Il s'agit principalement des réactions de couplage et de coupure de chaîne. Ces dernières dépendent de la nature de la polyoléfine et des conditions du procédé<sup>[77]</sup>.

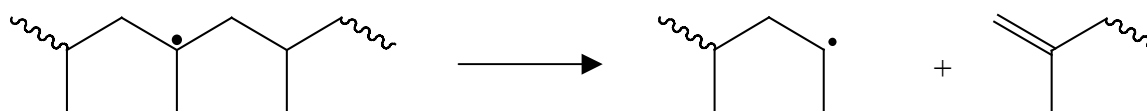
Lorsque des radicaux sont générés sur la chaîne hydrocarbonée, les polyéthylènes (HDPE, LDPE, LLDPE et les EP à fort taux d'éthylène) ont tendance à réticuler, à cause de réactions de couplage<sup>[35]</sup>, illustrées dans la *Figure 17*.



*Figure 17 : Réaction de couplage.*

Lorsque la proportion de couplage permet la formation de réseaux tri-dimensionnels, il y a alors apparition de réticulation, que l'on détecte en déterminant le taux d'insoluble. L'augmentation du couple ou de la viscosité pendant l'extrusion, est souvent attribuée aux couplages. Cependant, une polyoléfine modifiée par greffage d'un monomère polaire est susceptible de présenter une augmentation de viscosité même en l'absence de réactions de couplage. Ceci est dû à la fois aux interactions entre les groupements polaires introduits et à la présence de chaînes latérales diminuant la mobilité des chaînes<sup>[35,78]</sup>.

Le cas du polypropylène (PP) est différent : lorsque le radical tertiaire est généré sur la chaîne hydrocarbonée, il subit généralement une réaction de dégradation par coupure de chaîne<sup>[35]</sup>, représentée en *Figure 18*. La coupure de chaîne génère un radical secondaire en bout de chaîne et une chaîne achevée par une double liaison terminale. Ce mécanisme bien connu est utilisé à son avantage dans la synthèse de polypropylène à rhéologie contrôlée ou dans la synthèse de copolymère à blocs ou greffés<sup>[35]</sup>.



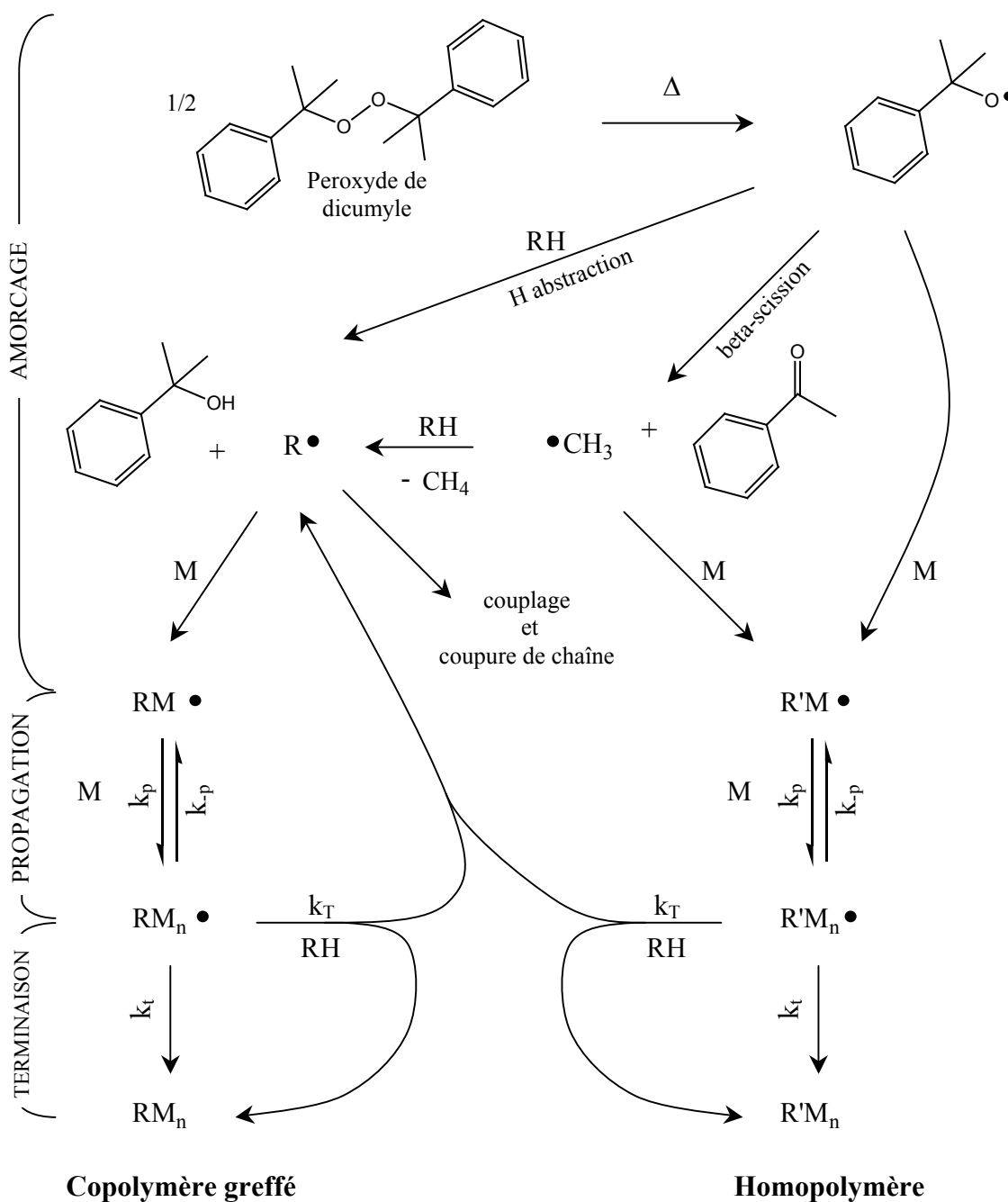
*Figure 18 : Réaction de coupure de chaîne sur le PP.*

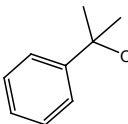
Enfin, dans le cas des copolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine (LLDPE, EP à fort taux de propylène), à la fois le couplage et la coupure de chaîne peuvent avoir lieu<sup>[47,73,79,80]</sup>. Johnston<sup>[81,82]</sup> a étudié en particulier la réticulation par le peroxyde de dicumyle de différents grade d'Engage<sup>®</sup>, dont l'Engage<sup>®</sup> 8200 qui fait l'objet de cette thèse. Il a ainsi pu déterminer par une simulation de type Monte Carlo, que les couplages y étaient environ quatre fois plus fréquents que les coupures de chaînes, à 160°C. En effet, malgré la plus forte réactivité des groupements CH vis à vis du radical alcoyle, la proportion en groupement méthylène est bien plus élevée. Ainsi, dans l'Engage<sup>®</sup> 8200 la formation de radicaux secondaires est favorisée, abaissant alors l'occurrence des réactions de coupures de chaînes.

Afin de minimiser ces réactions secondaires, il est important que le radical formé sur la chaîne hydrocarbonée de la polyoléfine puisse réagir rapidement. En capturant ce radical, le monomère limite les réactions de couplage et de coupure de chaîne<sup>[73,83]</sup>.

### 2.3. Le schéma général du mécanisme de greffage.

La *Figure 19* illustre les principales réactions du mécanisme de greffage radicalaire sur polyoléfine, dans le cas particulier d'un amorçage par le peroxyde de dicumyle. De part sa nature radicalaire, le greffage de monomère sur polyoléfine est susceptible d'engendrer un grand nombre de réactions secondaires. La complexité de son mécanisme et sa forte sensibilité à différents paramètres tels que la température, la nature de l'amorceur et la nature du monomère ont conduit certains auteurs<sup>[58,63,67-69,72,84-86]</sup> à réaliser une approche sur molécules modèles pour identifier le mécanisme de greffage. La molécule modèle simule la réactivité de la polyoléfine selon qu'elle soit un alcane linéaire (par exemple : l'eicosane, de formule brute  $C_{20}H_{42}$ ) ou un alcane ramifié (par exemple : le 2,6,10,15,19,23-hexaméthyltétracosane). Ce même type d'approche est mis à profit dans cette thèse afin de parvenir à quantifier et hiérarchiser les réactions secondaires en fonction des conditions expérimentales utilisées, pour optimiser le greffage.



avec  $RH =$  alcane modèle, polyoléfine ;  $M =$  monomère ;  $R' = CH_3$  , 

**Figure 19** : Schéma général du mécanisme de greffage radicalaire sur polyoléfine par le peroxyde de dicumyle.

### **3. Le greffage radicalaire sur polyoléfine par extrusion réactive**

Traditionnellement, le procédé d'extrusion est utilisé pour fondre les parties cristallines, homogénéiser et mettre en forme des polymères en des produits finis. La rotation des vis d'extrusion assure le mélange et le transfert de chaleur même pour une viscosité élevée, permettant d'éviter l'usage de solvants. De nos jours, l'utilisation de l'extrudeuse comme d'un réacteur continu pour la modification ou la synthèse de polymères est de plus en plus répandue<sup>[87-91]</sup>. Il s'agit d'extrusion réactive, qui est en fait la réalisation simultanée de l'extrusion et de réactions chimiques. Ces deux aspects (chimie et procédé) conditionnent directement le matériau final. Le procédé est alors adapté pour satisfaire au mieux les conditions optimales de la réaction chimique<sup>[92]</sup>.

#### **3.1. Le procédé**

L'utilisation d'une extrudeuse, en tant que réacteur de polymérisation, présente plusieurs contraintes par rapport au procédé d'extrusion classique. En effet, l'extrudeuse impose des temps de séjour pour la réaction relativement courts, de l'ordre de la minute<sup>[93,94]</sup>. Aussi, la cinétique de la réaction doit être suffisamment rapide pour que le procédé soit économiquement viable. Il y a de plus des limitations concernant l'enthalpie de la réaction. Si cette dernière est trop importante, l'augmentation de la température dans l'extrudeuse devient trop grande pour être contrôlée.

Il est difficile de comparer des procédés en milieu fondu réalisés dans différents réacteurs, car les conditions peuvent varier notablement. Des résultats contradictoires en apparence, peuvent dans certains cas être simplement le reflet de différences d'efficacité de mélange ou de paramètres opératoires tels que la température ou la pression<sup>[35,95]</sup>. En extrusion réactive, ces paramètres sont souvent délicats à déterminer d'une manière satisfaisante. Par exemple, la dissipation visqueuse, due au cisaillement, est telle que la température de la matière est rarement équivalente à la température de consigne des différents éléments de fourreau.

L'extrusion réactive permet le greffage sur des polyoléfines de nombreux monomères, tels que l'anhydride maléique<sup>[73,77,87,95,96]</sup>, des esters méthacryliques<sup>[97-99]</sup>, ou encore le vinylalcoxysilane<sup>[35,100]</sup>. Dans ce type de réaction, le mélange de petites molécules de faibles viscosités dans un polymère fondu de haute viscosité est en général limité par la diffusion des composants. En effet, selon Cassagnau et al.<sup>[101,102]</sup>, lorsque le rapport des viscosités ( $\lambda < 1$ ) est inférieur au rapport critique de  $10^{-3}$ , le monomère de faible viscosité va favoriser le glissement du polymère fondu. Il va de plus, subir la totalité de la déformation induite par l'action de mélange<sup>[103,104]</sup>. C'est en fait la diffusion du monomère dans le polymère fondu qui va permettre d'augmenter le rapport des viscosités, jusqu'à dépasser le rapport critique. Le mélange est alors gouverné par un mécanisme classique, dit de striation<sup>[104]</sup>. Le mélange à l'échelle moléculaire, également appelé micro-mélange<sup>[105,106]</sup>, est primordial dans le cadre des réactions de greffage<sup>[107,108]</sup>. Le micro-mélange dépend donc de la diffusion des réactifs et aussi du mélange macroscopique.

Ainsi, il est essentiel pour le greffage radicalaire sur polyoléfine que l'extrudeuse possède des sections de mélange intense, afin de présenter le maximum de surface de polymère aux agents de greffage – c'est à dire à l'amorceur radicalaire et au monomère – pour favoriser la diffusion. En général, le monomère à greffer est injecté dans le polymère fondu, dans des conditions où de grandes surfaces de polymère sont exposées au greffage. De plus, la réaction d'homopolymérisation est en compétition avec celle de greffage (cf. *Chap. I 2.*). Aussi, un mélange efficace à l'échelle moléculaire du monomère avec le polymère est essentiel pour minimiser la formation de l'homopolymère.

En conclusion, l'extrusion réactive est une technologie adaptée à la réaction de greffage sur polyoléfine, entre autre par sa capacité de mélange intense. Cependant, en apportant ses contraintes de temps et de température, elle illustre parfaitement la dualité de la modification chimique à l'état fondu, à savoir la synergie de la chimie et du procédé sur les propriétés du matériau final. Les paramètres d'influence sont alors de natures variées : la vitesse de rotation des vis d'extrusion par exemple, ou plus classiquement la concentration en réactifs.

### 3.2. Les paramètres d'influence du greffage

Les paramètres d'influence du greffage radicalaire en extrusion réactive sont relativement nombreux, qu'ils soient de type procédé (débit d'alimentation, profil de vis, vitesse de rotation des vis, température des fourreaux), ou bien qu'ils soient de type plus classique (concentrations en monomère et en amorceur). La littérature<sup>[48,71,109]</sup> s'accorde relativement bien sur deux indicateurs. L'efficacité de greffage, noté GE (« grafting efficiency »), renseigne directement sur la proportion des réactions principales et secondaires (*Equation 1*). : c'est en fait le rapport de la masse de monomère greffé sur la masse totale de monomère consommé pendant la réaction. Il est à noter que l'efficacité de greffage est parfois définie par le rapport de la masse de monomère greffé sur la masse initiale de monomère. Le deuxième indicateur est le taux de greffage ou degré de greffage, noté DG (« degree of grafting »). Il renseigne davantage sur la composition du matériau final, en copolymère greffé (*Equation 2*). : c'est le rapport de la masse de monomère greffé sur la masse totale du matériau.

$$GE = \frac{m_{M\_greffé}}{m_{M\_consommé}} \quad \text{Equation 1}$$

$$DG = \frac{m_{M\_greffé}}{m_{matériau}} \quad \text{Equation 2}$$

Ces deux indicateurs ne permettent pas de rendre compte de l'ensemble du procédé de greffage. En effet, par exemple, l'influence des réactions secondaires de couplage et de coupure de chaîne n'y apparaissent pas. Néanmoins, ils en donnent les principaux résultats mesurables que l'on retrouve dans la littérature. Les principaux paramètres détaillés ci-après se réfèrent à ces indicateurs.

#### 3.2.1. La concentration en monomère

Le monomère agit en capturant le macro-radical formé sur la polyoléfine qui conduirait autrement soit à une coupure de chaîne soit à un couplage. Ainsi, une plus grande concentration en monomère permet de diminuer la dégradation ou la réticulation de la polyoléfine en faveur du greffage<sup>[79]</sup>. Cependant, selon Moad<sup>[35]</sup>, il a souvent été constaté que la dépendance du taux de greffage (DG) avec la concentration en monomère passait par un

maximum. Lorsque la concentration en monomère est trop élevée, une séparation de phase peut avoir lieu entre le monomère et la polyoléfine, abaissant la probabilité de greffage et augmentant celle de formation d'homopolymère. La nature du monomère et sa miscibilité dans la polyoléfine interviennent alors fortement. Par exemple, l'anhydride maléique (MAH) est très peu miscible dans le polyéthylène et présente une meilleure efficacité de greffage (jusqu'à près de 80%) pour de faibles proportions de MAH, de l'ordre de 2%w<sup>[87,95]</sup>. La nature du monomère (en particulier son électrophilie) intervient également sur la cinétique du greffage et Dokolas et al.<sup>[58]</sup> montrent que le méthacrylate de méthyle (MMA) se grefferait plus facilement que la 4-vinylpyridine ou le styrène, par exemple.

En général, la formation d'homopolymère est diminuée lorsque la concentration en monomère est abaissée, améliorant alors l'efficacité du greffage<sup>[48,71]</sup>. Le taux de greffage est alors souvent faible<sup>[71,80,98,109]</sup>,  $DG < 4\%$ . Dans ces conditions, des taux de greffage supérieurs peuvent être obtenus par l'addition successive de monomère et d'amorceur, ou par des passages successifs dans l'extrudeuse.

### 3.2.2. La concentration en amorceur

L'influence de la concentration en amorceur est à prendre en compte en relation avec le temps de demi-vie dudit amorceur. Il est préférable que l'amorceur soit totalement décomposé durant le temps de réaction de l'extrudeuse. Un amorceur dont le temps de demi-vie est trop long ne sera pas complètement utilisé. Ceci est pénalisant du point de vue de la stabilité du produit final. Idéalement, le temps de demi-vie doit être court par rapport au temps de réaction dans l'extrudeuse. Cinq temps de demi-vie correspondent à 97% d'amorceur décomposé. Un amorceur dont le temps de demi-vie est plus court, va entraîner une concentration en radicaux sensiblement plus élevée, pour la même concentration en amorceur. Ceci est susceptible de favoriser les réactions de couplage et de coupure de chaîne. De plus, le taux de greffage peut être limité par la diffusion du monomère vers le site de réaction. Ainsi, dans le cas des amorceurs de temps de demi-vie courts, la concentration en amorceur et la méthode d'introduction de l'amorceur dans le polymère fondu, deviennent essentielles.



De manière assez générale, il semblerait qu'une augmentation de la concentration en amorceur soit susceptible d'augmenter le taux et l'efficacité du greffage<sup>[71,80,95,110]</sup>. Cependant, certains auteurs n'ont constaté aucune évolution<sup>[63,86]</sup>. En tout cas, tous s'accordent pour constater une augmentation des réactions de couplage et/ou de coupure de chaînes. L'influence de la concentration en amorceur est complexe. En effet, le taux de greffage (DG) dépend non seulement du nombre de greffons mais aussi de la masse molaire des greffons. Or, la concentration en amorceur intervient sensiblement sur la nature des greffons en fonction de la concentration en monomère.

Ainsi, dans le cadre du greffage du méthacrylate de 2-(di-méthylamino)éthyle sur un polyéthylène basse densité (LLDPE), Baker et al.<sup>[109]</sup> distinguent deux domaines de concentration en monomère ( $C_M$ ), où l'effet de la concentration en amorceur ( $C_A$ ) diffère. A faible  $C_M$ , le DG augmente avec l'augmentation de la concentration en amorceur, alors qu'à plus haute  $C_M$ , le  $C_A$  n'a plus d'effet sur le DG. L'augmentation de la concentration en amorceur a deux effets opposés vis à vis du DG : elle augmente l'amorçage du greffage, donc le nombre de greffons sur la polyoléfine, mais elle augmente également les réactions de terminaison et conduit à des chaînes de masses molaires plus petites. Ainsi, l'effet du nombre de greffon prédomine à faible  $C_M$ , alors qu'à plus haute  $C_M$ , c'est l'effet de la masse molaire des greffons qui détermine le DG.

### 3.2.3. La température

La température est un paramètre qui agit sur la cinétique de l'ensemble des réactions radicalaires et sur la viscosité du mélange fondu, donc sur la diffusion des espèces. Son influence est complexe et son contrôle en extrusion réactive encore plus délicat. Malgré tout, la littérature à ce sujet semble dégager une tendance globale de son influence sur le greffage<sup>[57,63,71,86,87,95,109]</sup>. L'augmentation de la température semble favoriser le taux et l'efficacité du greffage, en jouant sur la réaction de dépropagation (cf. *Chapitre I 2.1.*). C'est à dire que lorsque la température de réaction est largement en dessous de la température plafond, la réaction d'homopolymérisation semble majoritaire. Au fur et à mesure que la température augmente, la réaction de dépropagation est favorisée, laquelle diminue la longueur de chaîne cinétique, donc la masse molaire de l'homopolymère formé. Par contre la réaction de greffage continue d'augmenter avec la température, améliorant le DG. La

combinaison de la diminution de la formation de l'homopolymère et de l'augmentation du greffage, entraîne l'augmentation du GE avec la température. Cependant, il s'avère alors que les greffons ne sont composés en général que d'une unité monomère voire de très courts oligomères<sup>[71,98]</sup>. En effet, la forte dépropagation inhibe également la polymérisation des greffons. Ainsi, l'augmentation de la température améliore l'efficacité du greffage mais ne semble donc pas être une solution pour la synthèse de copolymères greffés.

#### 3.2.4. La vitesse de rotation des vis

Ce paramètre intervient en combinaison avec le profil de vis<sup>[77]</sup>, la température de la matière et les propriétés rhéologiques du milieu fondu, sur le cisaillement, l'efficacité du mélange et le temps de séjour dans l'extrudeuse. En effet, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis, diminue le temps de séjour dans l'extrudeuse, et de ce fait diminue le taux de conversion en monomère et le taux de greffage lorsque le temps de réaction est le facteur limitant<sup>[87,88]</sup>. Parallèlement à cet effet, l'efficacité du mélange est améliorée, ce qui est crucial pour les réactions de greffage<sup>[79,93,109,111]</sup>. Ainsi, l'efficacité de greffage est généralement améliorée avec l'augmentation de la vitesse de rotation des vis<sup>[80,87]</sup>. Dans le cadre du greffage du méthacrylate de glycidyle (GMA) sur un LDPE par extrusion réactive à 190°C, Pesneau et al.<sup>[80]</sup> ont constaté qu'une augmentation de la vitesse de rotation des vis de 250 à 380 tours par minute, permettait d'augmenter significativement l'efficacité de greffage (GE) de 37% à 45%.

L'augmentation de la vitesse de rotation des vis entraîne également davantage d'échauffement par dissipation visqueuse. Aussi, comme pour la plupart des paramètres précédés, l'interdépendance des paramètres ne donne pas suffisamment de degrés de liberté pour identifier sans ambiguïté l'influence d'un paramètre.

#### 3.2.5. Le débit

Dans le cas des extrudeuse bi-vis, le débit d'alimentation (tout comme la vitesse de rotation des vis) agit directement sur le taux de remplissage de la vis. C'est à dire qu'une augmentation du débit, augmente le taux de remplissage de la vis, ce qui améliore le mélange. Cependant, l'augmentation du débit entraîne une diminution directe du temps de séjour, qui

n'est pas compensée par l'augmentation du taux de remplissage (lequel aurait tendance à augmenter le temps de séjour)<sup>[88]</sup>. L'efficacité du mélange, qui est définie par le temps moyen pendant lequel un élément de fluide est soumis à des efforts de cisaillement intense, est donc susceptible d'être diminuée. Cependant, dans les extrudeuses co-rotatives chaque élément de fluide passe par une zone de cisaillement intense, et une augmentation du débit affecte donc peu l'efficacité du mélange<sup>[79]</sup>. En conséquence, une augmentation du débit diminue le taux de greffage si le temps de réaction est le facteur limitant, mais ne serait pas susceptible de faire varier l'efficacité du greffage<sup>[80,95]</sup>.

En conclusion, de nombreux paramètres sont susceptibles d'influencer la réaction de greffage en extrusion réactive. La principale difficulté des paramètres de type procédé réside dans le fait qu'ils sont souvent interdépendants. Ainsi, une augmentation de la vitesse de rotation des vis entraîne par dissipation visqueuse, une augmentation de la température, ce qui modifie fortement la cinétique de la réaction. Les autres paramètres, comme les concentrations en réactifs, s'ils ne sont pas interdépendants, modifient les propriétés rhéologiques du milieu fondu, comme par exemple la viscosité du mélange. L'efficacité du mélange, mais aussi la cinétique de la réaction sont alors modifiées. De plus, ils interviennent évidemment de manière directe sur la cinétique de la réaction.

Ainsi, l'extrusion réactive illustre parfaitement la synergie de la chimie et du procédé sur les caractéristiques finales du matériau. Dans ces conditions, il est bien délicat de parvenir à dégager suffisamment de degrés de liberté pour réussir à étudier sélectivement un paramètre. C'est pourquoi certains auteurs ont fait le choix stratégique de transposer au possible la chimie du milieu rhéologique complexe, vers un milieu rhéologique plus simple : celui des molécules modèles<sup>[58,63,67-69,72,84-86]</sup>. Les molécules modèles permettent par exemple de faire chuter typiquement d'un facteur  $10^6$  la viscosité du milieu, tout en simulant la réactivité de la polyoléfine. Il est alors possible de se placer dans des conditions nettement plus favorables à l'étude et à la compréhension des mécanismes de la réaction. L'approche sur molécules modèles permet de se libérer de contraintes de temps, de température et de mélange. Dans un second temps, la dimension rhéologique complexe est rétablie en transposant la chimie de l'étude sur molécules modèles, au procédé d'extrusion réactive.

## **Conclusion**

Les copolymères à blocs ou greffés peuvent être de puissants agents interfaciaux au sein de mélanges de polymères non miscibles, en contribuant au phénomène de compatibilisation. A l'image des tensioactifs des mélanges eau / huile, ils peuvent être utilisés de manière encore plus efficace pour structurer la matière à l'échelle nanométrique. En effet, lorsqu'ils sont utilisés en concentration suffisamment élevée, ils sont susceptibles de s'agencer entre eux, mais aussi d'organiser la matière à plus grande échelle, entraînant la nanostructuration du matériau. L'obtention de ces matériaux nanostructurés est délicate et directement liée à l'architecture des copolymères. La symétrie et la masse molaire des séquences ou des greffons en sont des paramètres essentiels.

La synthèse de tels copolymères doit être contrôlée. Différentes voies de synthèse existent, mais dans le cas des polyoléfines la modification chimique du polymère préformé est économiquement intéressante. La faible réactivité de la chaîne hydrocarbonée limite les modifications chimiques au greffage radicalaire. Il s'agit de générer un greffon en amorçant la polymérisation du monomère à partir de la polyoléfine. Cependant, le mécanisme de greffage radicalaire présente de nombreuses réactions secondaires qu'il est indispensable de maîtriser.

Le contrôle de ces réactions secondaires n'est pas simplifié par la nature même du milieu réactionnel. En effet, la polyoléfine fondue présente une forte viscosité et impose une température élevée. Avec un temps de séjour de l'ordre de la minute, le procédé d'extrusion est à même de fondre la polyoléfine et d'assurer un mélange efficace des réactifs. Considérant que dans les conditions de l'extrusion, le temps de vie moyen d'un radical est de l'ordre de la milliseconde, l'extrusion réactive est tout à fait adaptée aux réactions radicalaires.

Néanmoins, le contrôle de l'architecture des copolymères greffés au delà de 150°C et dans un milieu de forte viscosité devient particulièrement complexe. En effet, compte tenu des hautes températures (150-200°C) rencontrées en extrusion réactive, il est probable que l'hypothèse d'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS), couramment supposée dans les milieux conventionnels, ne soit plus respectée. Hors AEQS, la concentration en radicaux n'est plus contrôlée et les réactions secondaires de terminaisons sont favorisées.

Enfin, le procédé d'extrusion impose des contraintes de temps de séjour et de température qu'il est nécessaire de prendre en compte. En effet, le procédé intervient autant que la chimie dans l'élaboration du matériau. Le greffage radicalaire sur polyoléfine conduit alors généralement à la formation de greffons composés majoritairement d'une unité monomère, voire parfois à quelques greffons oligomères.

La double influence de la chimie et du procédé sur la synthèse des copolymères greffés, ainsi que la complexité du mécanisme de greffage radicalaire dans les conditions de l'extrusion, mettent en avant l'intérêt des approches sur molécules modèles. En simulant la polyoléfine avec des alcanes chimiquement équivalent de petites masses molaires, et en conservant tous les autres paramètres identiques par ailleurs, l'approche sur molécules modèles permet de s'affranchir des effets de la viscosité, de la qualité du mélange et des contraintes de temps et de température. C'est un outil essentiel à la compréhension des facteurs qui régissent le mécanisme du greffage, et c'est précisément la stratégie qui a été employée dans cette thèse. En effet, en s'attachant au cas particulier du greffage radicalaire du méthacrylate de méthyle sur une polyoléfine, ce travail de thèse repose sur une étude en parallèle en milieu fondu, rhéologiquement complexe, et en milieu modèle équivalent. Fort de cette approche, l'objectif de la thèse est alors de parvenir à dégager les facteurs gouvernant les mécanismes du greffage radicalaire sur polyoléfine vers la synthèse de copolymères greffés, pour à terme envisager la nanostructuration du matériau.

*CHAPITRE II :*  
*ETUDE SUR MOLECULES MODELES*

<b>Introduction .....</b>	<b>55</b>
<b>1. Définition du système modèle.....</b>	<b>56</b>
1.1 Choix de la molécule modèle .....	56
1.2 Choix de l'amorceur radicalaire .....	58
<b>2. Etude expérimentale .....</b>	<b>62</b>
2.1. Détermination des sites de greffage .....	62
2.1.1. Mise en place de la problématique .....	63
2.1.2. Résultats expérimentaux .....	64
2.2. Etude de la polymérisation du MMA dans le milieu modèle.....	67
2.2.1. Influence de la température et de la concentration en amorceur.....	68
2.2.2. Influence de la nature chimique de l'alcane modèle.....	71
2.3. Etude du greffage du MMA dans le milieu modèle.....	73
2.3.1. Influence de la température.....	73
2.3.2. Influence de la nature chimique de l'alcane modèle.....	76
2.3.3. Choix d'un nouvel amorceur.....	77
2.3.4. Expériences avec le TBEC.....	79
2.4. Conclusion.....	83
<b>3. Simulation numérique de la polymérisation.....</b>	<b>85</b>
3.1. Mode de calcul et réactions prises en compte .....	85
3.2. Procédure d'ajustement des paramètres .....	90
3.2.1. Ajustement à partir des expériences réalisées dans le pentadécane .....	92
3.2.2. Ajustement à partir des expériences réalisées avec du squalane.....	94
3.3. Discussion des résultats de l'ajustement.....	98
3.4. Simulation prédictive en conditions isothermes.....	102
<b>Conclusion.....</b>	<b>106</b>



## **Introduction**

Le greffage radicalaire sur polyoléfine est une modification chimique relativement complexe. En effet, d'une part le mécanisme chimique du greffage présente de nombreuses réactions secondaires, mais en plus la mise en œuvre de cette modification chimique par extrusion réactive apporte de nombreuses contraintes liées au procédé. Afin de parvenir à comprendre le mécanisme du greffage ainsi que les paramètres qui le conditionnent, il est fort avantageux de pouvoir découpler l'influence du procédé de l'influence de la chimie. Dans ce but, certains auteurs<sup>[58,67-69,72,84-86]</sup> ont développé une approche sur molécules modèles, consistant à substituer un alcane de faible masse molaire à la polyoléfine. Le principal objectif est d'abaisser considérablement la viscosité du milieu (typiquement d'un facteur  $10^6$ ), afin de s'affranchir de son influence sur le mélange et sur la diffusion des espèces. Une telle approche confère un meilleur contrôle des conditions expérimentales, telles que la température et les concentrations en réactifs. Enfin, contrairement au milieu fondu, elle autorise l'utilisation des techniques d'analyse conventionnelles pour caractériser les milieux réactionnels. Naturellement, l'affranchissement de l'influence de la viscosité et de la diffusion des espèces ne permet pas de prendre en compte l'ensemble des influences s'exerçant en milieu fondu. L'approche par molécules modèles est donc nécessairement réductrice.

L'étude sur molécules modèles est un outil essentiel à la compréhension des facteurs qui régissent le mécanisme du greffage, et c'est précisément la stratégie qui a été employée dans cette thèse. La première partie de ce chapitre détaille le système modèle de notre étude. Ensuite, la deuxième partie commente les résultats expérimentaux obtenus en faisant varier différents paramètres. Les sites de greffage, ainsi que les paramètres gouvernant la masse molaire des greffons et l'efficacité du greffage, y sont déterminés. Le troisième volet du chapitre décrit une simulation numérique de la polymérisation dans le milieu modèle, dont l'ajustement des principales variables renseigne sur la cinétique du mécanisme chimique et sur les tendances globales du système.



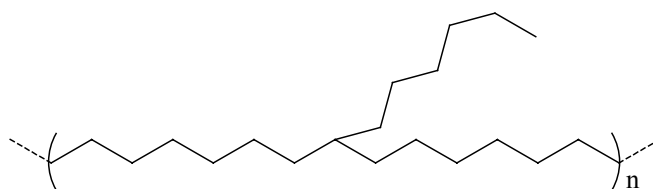
## 1. Définition du système modèle

Une approche sur molécules modèles simplifie le système pour se concentrer uniquement sur les mécanismes réactionnels mis en jeu. Elle autorise également l'accès à une plus large gamme de méthodes d'analyse que dans le cas des polymères. Cette étape a pour vocation d'appréhender les réactions mises en jeu dans des conditions proches de l'étude sur polymère, afin d'en dégager les paramètres d'influence pour pouvoir ultérieurement l'extrapoler au polymère. Le système modèle doit donc être équivalent au système en milieu fondu, à la viscosité près.

Le cahier des charges de la thèse est le greffage radicalaire du méthacrylate de méthyle sur une polyoléfine : l'ENGAGE<sup>®</sup> 8200 (noté ENGAGE). Dans le cadre de la mise au point d'un système modèle, il reste donc à définir la molécule modèle qui fera l'objet du greffage, ainsi que l'amorceur radicalaire utilisé.

### 1.1 Choix de la molécule modèle

La molécule modèle est censée être analogue à l'ENGAGE en termes de structure et de réactivité. L'ENGAGE est un copolymère(éthylène-co-1-octène) fabriqué par Dupont Dow Elastomers. Annoncé à 38% en masse d'octène, il provient de la copolymérisation d'éthylène et de 1-octène. L'étude par RMN, détaillée en *Annexe A*, confirme ce taux d'octène et précise que la distribution des unités 1-octène semble majoritairement statistique. Ainsi l'ENGAGE peut être assimilé à la structure de la *Figure 20*.

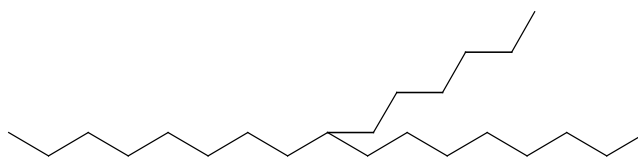


**Figure 20** : Structure chimique de l'ENGAGE<sup>®</sup> 8200.

L'ENGAGE possède donc trois types d'atome de carbone (primaire, secondaire et tertiaire), lesquels définissent la réactivité de la polyoléfine, comme cela a été évoqué dans la

partie bibliographique (*Chapitre I*). 38% en masse d'octène équivaut à 13.3% molaire, ce qui signifie que les carbones tertiaires représentent 5% des carbones de la chaîne hydrocarbonée. Comme les atomes d'hydrogènes liés aux carbones primaires sont très peu réactifs, ce sont principalement les 5% de carbones tertiaires et les 90% de carbones secondaires qui gouvernent la réactivité de la polyoléfine.

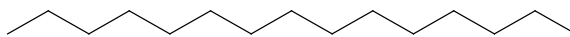
L'objectif est donc de trouver une molécule modèle dont la composition chimique respecte cette proportion en atome de carbone tertiaire, ce qui correspond au minimum à un alcane en C20 avec une ramification. De plus, elle doit présenter une masse molaire beaucoup plus faible que le polymère pour s'affranchir du paramètre viscosité. Cependant, elle doit avoir un point d'ébullition supérieur à 200°C/760mmHg afin de conserver les mêmes conditions de réaction que pour le système polymère. Le modèle idéal serait donc une chaîne principale en C17 avec un groupement hexyle en son centre (*Figure 21*).



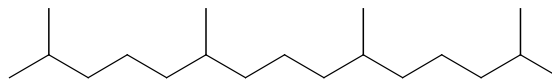
*Figure 21* : Structure chimique de la molécule modèle idéale.

Cette molécule n'est pas commercialement disponible, même si on se contente d'un groupement méthyle décentré. Une première voie consisterait à en faire la synthèse via un organomagnésien. Néanmoins, ceci alourdit considérablement l'étude sur molécules modèles. Pour pallier à ce manque, deux molécules modèles (l'une linéaire et l'autre ramifiée) ont été retenues en premier lieu. Cette approche permet aussi d'étudier séparément l'influence des différents atomes de carbones, dans le cas où une seule des deux molécules modèles est utilisée. Le cas échéant, il sera possible de faire un mélange des deux alcanes à chaînes longues, dans des proportions telles que la proportion en carbone tertiaire soit équivalente à celle de l'ENGAGE. Ainsi, la molécule modèle linéaire choisie est le pentadécane (*Figure 22a*). Quant aux molécules ramifiées, deux modèles seront utilisés tout au long de la thèse : le 2,6,10,14-tétraméthylpentadécane (*Figure 22b*) et le 2,6,10,15,19,23-hexaméthyltétracosane (noté squalane, *Figure 22c*). Toutes ces molécules possèdent des points d'ébullition élevés, respectivement de 270°C/760mmHg, 296°C/760mmHg et 210°C/1mmHg.

a) Pentadécane :



b) 2,6,10,14-tetraméthylpentadécane :



c) Squalane :

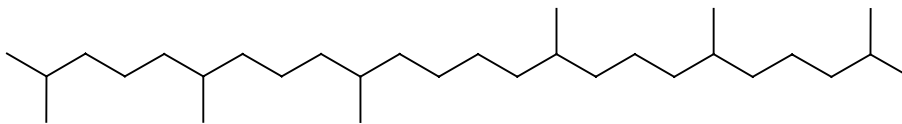


Figure 22 : Structures chimiques des molécules modèles

Ainsi, dans l'étude sur molécules modèles, ces alcanes se substituent à la polyoléfine en conservant un comportement chimique à priori équivalent (réactivité et paramètres de solubilité).

## 1.2 Choix de l'amorceur radicalaire

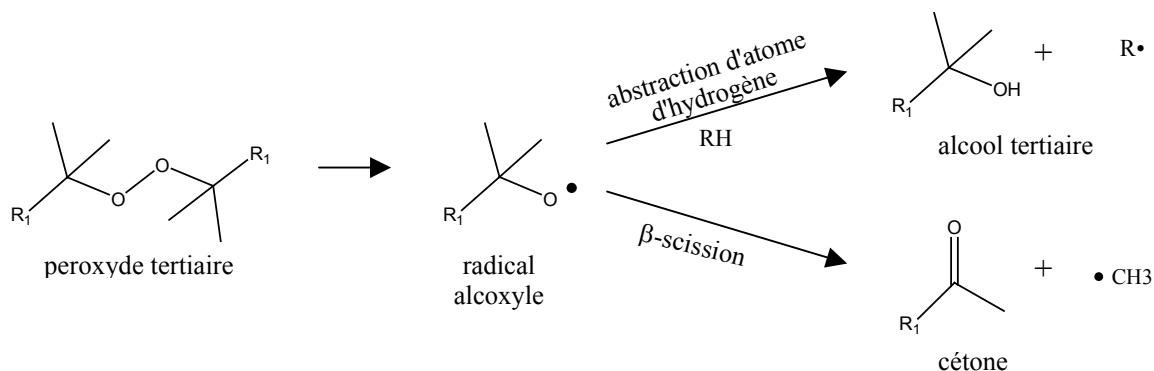
La nature de l'amorceur radicalaire n'est pas propre à l'étude sur molécules modèles, car la seule différence entre le système modèle et le système polymère est la structure chimique de l'alcane, précédemment défini. Ainsi, il est choisi en fonction des conditions du procédé d'extrusion, où la température est relativement élevée, de 150 à 200°C. Les deux principaux facteurs à considérer sont le temps de demi-vie et la nature chimique de l'amorceur radicalaire.

Le temps de demi-vie ( $t_{1/2}$ ) de l'amorceur, doit être idéalement court par rapport au temps de séjour dans l'extrudeuse. Si le temps de séjour vaut cinq fois le temps de demi-vie, alors la consommation de l'amorceur (de type peroxyde) est supérieure à 97%. Dans le cas où  $t_{1/2}$  est trop long, l'amorceur n'est pas complètement décomposé. Ceci peut être pénalisant vis à vis de la stabilité du produit final. Au contraire, un  $t_{1/2}$  trop court entraîne une concentration initiale en radicaux élevée, ce qui pourrait favoriser les réactions de couplage. Ce temps de demi-vie est directement lié à la constante de dissociation de l'amorceur ( $k_d$ ), donc à la température du milieu réactionnel (*Equation 3*). Plus la température augmente plus le temps de demi-vie diminue. Donc, pour un amorceur défini, le temps de séjour maximum et minimum dans l'extrudeuse permet de déterminer une gamme de température d'utilisation de l'amorceur.

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_d} = \frac{\ln 2}{A} e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{Equation 3}$$

La nature chimique des radicaux générés par la décomposition de l'amorceur joue un rôle essentiel dans la sélectivité des réactions radicalaires. Comme cela a été évoqué dans la partie bibliographique, tandis que les radicaux alcoxyles ont tendance à arracher des atomes d'hydrogène, les radicaux centrés sur le carbone comme les radicaux méthyles s'additionnent davantage à une double liaison. Le choix d'un amorceur qui génère des radicaux alcoxyles est une voie pour minimiser la réaction secondaire d'homopolymérisation. C'est pourquoi les amorceurs de greffage radicalaire sur polyoléfine sont préférentiellement des peroxydes.

La combinaison de ces deux facteurs limite le choix des amorceurs radicalaires. L'étude bibliographique a mis en évidence que les plus utilisés sont le peroxyde de di-tertiobutyle (DtBP) et le peroxyde de dicumyle (DCP). D'autres amorceurs pourraient satisfaire la double exigence, mais leurs modes de décomposition sont souvent bien plus complexes<sup>[112-114]</sup> que ceux, bien connus, du DtBP et du DCP. En effet, le DtBP et le DCP se décomposent de manière analogue selon la **Figure 23**, pour conduire à la formation d'un alcool lors de l'abstraction d'un atome d'hydrogène, ou d'une cétone lors de la réaction de  $\beta$ -scission du radical alcoxy.

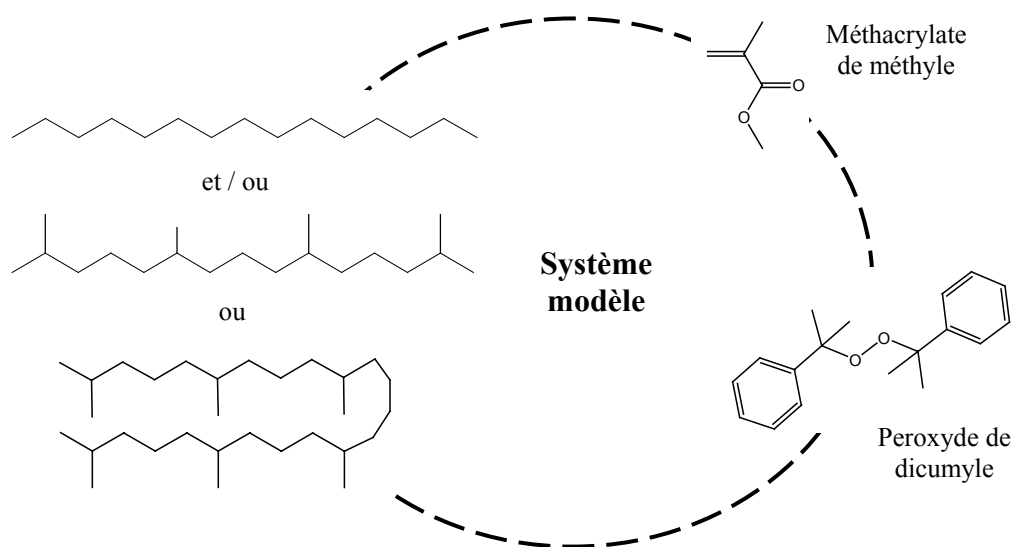


**Figure 23** : Principales voies de décomposition du peroxyde de di-tertiobutyle et du peroxyde de dicumyle.

Ainsi, la décomposition du DtBP conduit à la formation d'alcool tertbutylique et d'acétone, et celle du DCP génère du 2-phényl-2-propanol et de l'acétophénone. Ces deux amorceurs présentent l'avantage de se décomposer très majoritairement selon les deux réactions détaillées dans la **Figure 23**<sup>[115-117]</sup>.

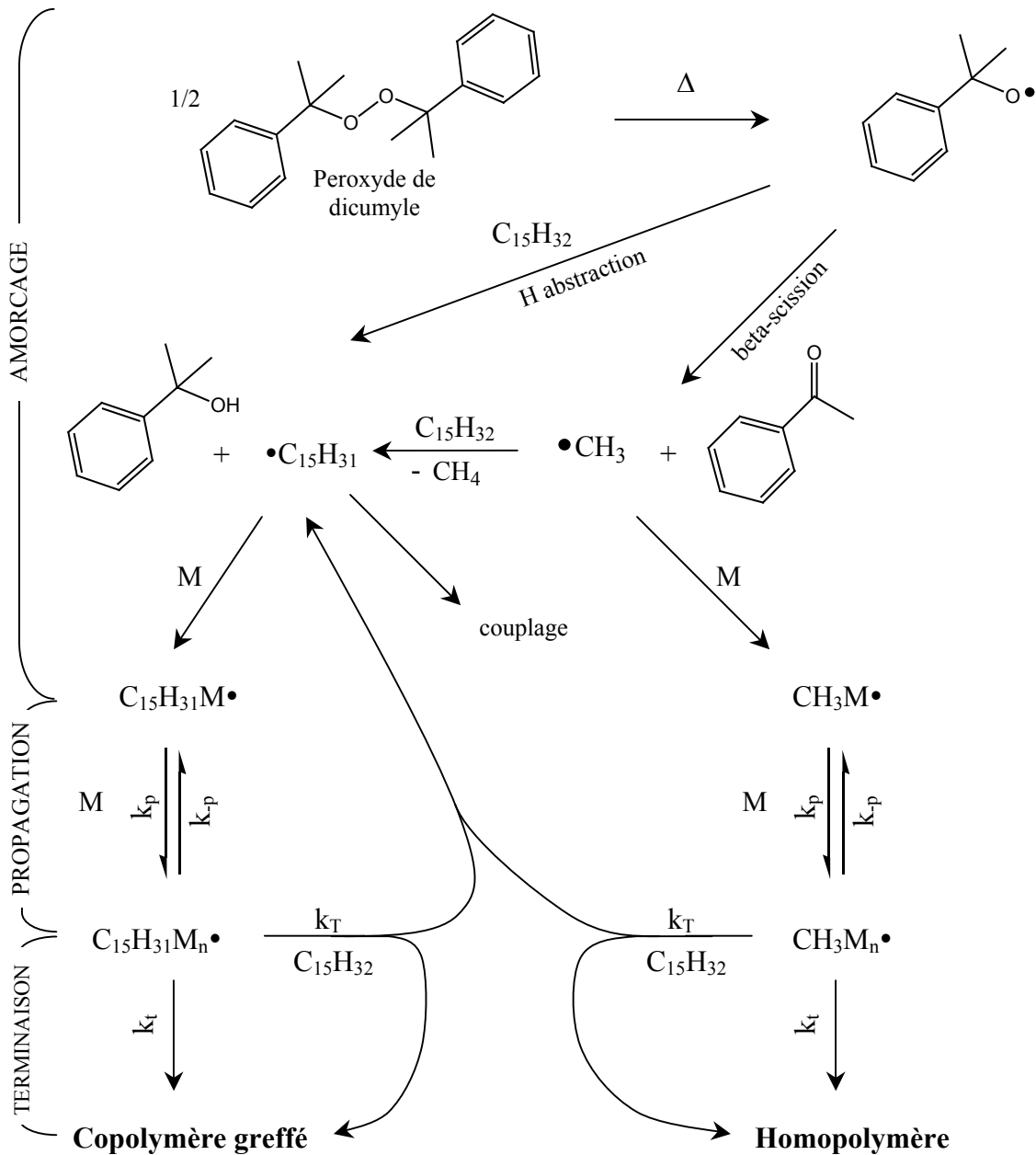
Comme cela a été souligné dans la partie bibliographique, plus la température augmente plus la réaction de  $\beta$ -scission est favorisée. Il est donc souhaitable de travailler aux plus basses températures possibles afin d'orienter la décomposition de l'amorceur principalement vers la formation de radicaux alcoxyles pour l'abstraction d'atome d'hydrogène. C'est donc pour cette raison que notre choix s'est porté sur le peroxyde de dicumyle ( $t_{1/2}=1\text{min}$  à  $178^\circ\text{C}$ ), plutôt que vers le peroxyde de di-tertiobutyle ( $t_{1/2}=1\text{min}$  à  $189^\circ\text{C}$ ). De plus, le suivi des produits de décomposition du DCP (2-phényl-2-propanol et acétophénone) est plus aisé que celui des produits de décomposition de di-tertiobutyl peroxyde (alcool tertbutylique et acétone) dont les points d'ébullition sont bas.

En conclusion, le système modèle permettant une étude du greffage radicalaire du méthacrylate de méthyle sur l'ENGAGE®8200, est donc défini par une chaîne hydrocarbonée linéaire (le pentadécane) et/ou un alcane ramifié (le 2,6,10,14-tétraméthyl pentadécane ou le squalane), avec le monomère (le méthacrylate de méthyle) en présence d'un amorceur radicalaire (le peroxyde de dicumyle) (*Figure 24*).



*Figure 24* : Schéma du système modèle retenu.

Avec un tel système, il est possible de travailler dans les mêmes conditions de températures que dans le cas du polymère fondu, car les points d'ébullition des molécules modèles sont suffisamment élevés. La *Figure 25* résume alors les principales réactions envisagées en milieu modèle avec le pentadécane ( $\text{C}_{15}\text{H}_{32}$ ) pour alcane modèle.



Par exemple, avec une terminaison par dismutation, on obtient les polymères suivants :

- |   |   |
|---|---|
| (□) C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> -M <sub>n-1</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>2</sub> )-COOCH <sub>3</sub>  | (○) CH <sub>3</sub> -M <sub>n-1</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>2</sub> )-COOCH <sub>3</sub>  |
| (■) C <sub>15</sub> H <sub>31</sub> -M <sub>n-1</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>3</sub> | (●) CH <sub>3</sub> -M <sub>n-1</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-COOCH <sub>3</sub> |

avec M = MMA

Figure 25 : Principales réactions du mécanisme de greffage radicalaire du MMA sur le pentadécane par le peroxyde de dicumyle.

## 2. Etude expérimentale

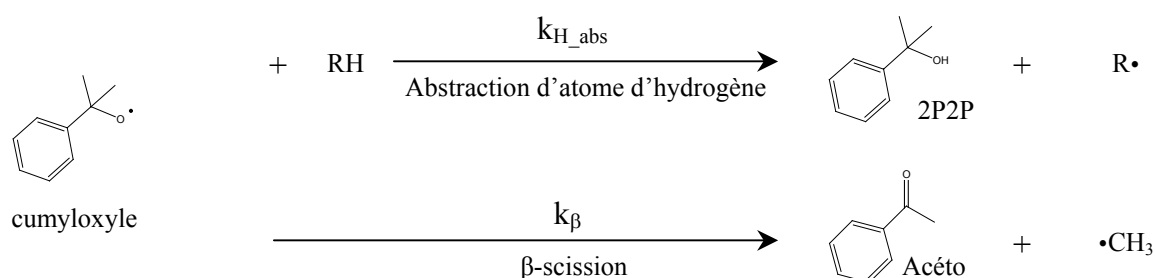
Le mode opératoire de l'étude expérimentale sur molécules modèles est détaillé en *Annexe B*. Grâce au réacteur autoclave mis au point, il est possible de se placer dans les mêmes conditions expérimentales que lors de l'extrusion réactive (à la viscosité près), mais avec davantage de contrôle sur l'ensemble des paramètres. L'approche modèle permet alors de répondre à différentes questions concernant le greffage radicalaire sur une chaîne hydrocarbonée, telles que la position des sites de greffage, la masse molaire des chaînes formées ou enfin l'efficacité du greffage.

### 2.1. Détermination des sites de greffage

Les sites de greffage sont en fait les positions sur la chaîne hydrocarbonée où ont lieu l'abstraction d'atome d'hydrogène par le radical alcoxyle. Les sites de greffage sont en effet directement liés à la réactivité des atomes d'hydrogène de la chaîne. De nombreux auteurs se sont intéressés à la détermination de la réactivité des atomes d'hydrogène vis à vis d'un radical alcoxyle. En général, c'est par l'analyse des produits de réaction que les auteurs remontent à la réactivité des atomes d'hydrogène. Différentes méthodes d'identification peuvent être employées : soit les espèces radicalaire générées sont directement quantifiées par résonance paramagnétique électronique (RPE)<sup>[61,64,118]</sup>, soit ce sont les molécules résultant du couplage qui sont identifiées<sup>[74]</sup>, soit enfin des pièges à radicaux sont utilisés pour figer le système<sup>[58,59,62]</sup>. Cependant, dans la plupart des cas les réactions sont réalisées à des températures sensiblement plus basses que celles de notre étude. De plus, les radicaux primaires issus de l'abstraction d'atome d'hydrogène par un radical alcoxyle sont susceptibles de se réorganiser, faussant l'accès à la réactivité des atomes d'hydrogène. C'est pourquoi, l'analyse des produits de décomposition de l'amorceur présente un intérêt significatif<sup>[60,119,120]</sup>. La même approche, adaptée à de plus hautes températures, est employée dans cette thèse pour déterminer la réactivité des atomes d'hydrogène des molécules modèles.

2.1.1. Mise en place de la problématique

Comme cela a été précédemment détaillé (*Chap. II 1.2.*), le DCP est susceptible de former deux types de molécules selon la nature de la réaction dans laquelle il se trouve engagé. Ainsi, par abstraction d'atome d'hydrogène sur la chaîne hydrocarbonée de la molécule modèle, le radical cumyloxy se transforme en alcool, le 2-phényl-2-propanol (noté 2P2P, *Figure 25*). Au contraire, si l'abstraction d'atome d'hydrogène n'est pas suffisamment rapide, alors le radical cumyloxy se réorganise en subissant une réaction de  $\beta$ -scission, conduisant à la formation d'une cétone, l'acétophénone (notée Acéto, *Figure 26*).



*Figure 26* : Principales voies réactionnelles du radical cumyloxy.

Ainsi, la formation de 2P2P est directement liée à la facilité avec laquelle l'alcane modèle RH réagit avec le radical cumyloxy. L'écriture des équations cinétiques de ces deux réactions, permet, après intégration, d'accéder indirectement à la constante cinétique d'abstraction d'atome d'hydrogène ( $k_{H-abs}$ ) de l'alcane RH (dont la concentration est supposée constante). Ainsi, le rapport des concentrations de 2P2P et d'Acéto est lié à  $k_{H-abs}$  (à la constante cinétique de  $\beta$ -scission près), comme illustré dans l'*Equation 4*.

$$\left. \begin{aligned} \frac{d[Acéto]}{dt} &= k_\beta \cdot [cumyloxy] \\ \frac{d[2P2P]}{dt} &= k_{H-abs} \cdot [RH] \cdot [cumyloxy] \end{aligned} \right\} \frac{[2P2P]}{[Acéto]} = \frac{k_{H-abs}}{k_\beta} [RH] \quad \text{Equation 4}$$

La constante cinétique d'abstraction d'atome d'hydrogène  $k_{H-abs}$  est propre à chaque molécule modèle. Par contre, la constante cinétique de  $\beta$ -scission ne dépend que de la température, en première approximation.



Les atomes d'hydrogène de la molécule modèle, et à fortiori de la polyoléfine, peuvent se classer selon le type d'atomes de carbone auxquels ils sont liés. En première approximation, ce classement est fidèle à la réactivité des atomes d'hydrogènes, du moins réactif pour l'atome d'hydrogène lié à un carbone primaire, jusqu'au plus réactif pour l'atome d'hydrogène lié à un carbone tertiaire, en passant par celui lié à un carbone secondaire qui présente une réactivité intermédiaire. L'hypothèse qui est faite, est de considérer que quelle que soit leur position dans la molécule modèle, la réactivité des atomes d'hydrogène ne dépend que du type de carbone auxquels ils sont liés. Dès lors, chaque molécule modèle peut être considérée comme une combinaison linéaire de trois types d'atomes d'hydrogène. La constante cinétique d'abstraction d'atome d'hydrogène ( $k_{H\_abs}$ ) de la molécule modèle est alors le reflet direct de la combinaison linéaire des constantes cinétiques d'abstraction des différents types d'atomes d'hydrogène (*Equation 5*).

$$k_{H\_abs} = a * k_{H\_abs\_CI} + b * k_{H\_abs\_CII} + c * k_{H\_abs\_CIII} \quad \text{Equation 5}$$

Avec  $k_{H\_absCI}$ ,  $k_{H\_absCII}$  et  $k_{H\_absCIII}$ , les constantes cinétiques d'abstraction d'atomes d'hydrogène et avec  $a$ ,  $b$  et  $c$  le nombre d'atomes d'hydrogène liés respectivement à un atome de carbone primaire, secondaire et tertiaire.

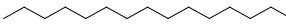
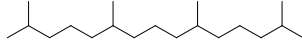
En théorie, il suffit donc de trois molécules modèles de compositions différentes pour accéder à la réactivité des atomes d'hydrogène. En pratique, la faible réactivité des atomes d'hydrogène liés à un carbone primaire perturbe la résolution du calcul et introduit une forte incertitude. C'est pourquoi l'influence des atomes d'hydrogène liés à un carbone primaire est négligée au regard de la réactivité sensiblement plus élevée des atomes d'hydrogène liés à un carbone secondaire ou tertiaire.

### 2.1.2. Résultats expérimentaux

Le mode opératoire développé ci-après n'a été utilisé que pour les réactions, qui ne contiennent pas de monomère. (En effet, la présence de méthacrylate de méthyle dont le point d'ébullition est de 100°C/760mmHg, impose l'utilisation d'un appareillage adéquat qui fait l'objet de l'*Annexe B*).

Afin de se placer dans des conditions les plus similaires possibles, les deux alcanes modèles (le pentadécane et le tétraméthylpentadécane) sont dilués dans un solvant. Le choix

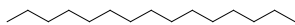
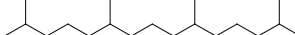
du solvant s'est porté sur le 1,2-diphénylbenzène car ce dernier présente un point d'ébullition élevé (> 200°C/760mmHg), solubilise les alcanes modèles et n'est pas susceptible de subir des réactions de transfert. Le benzène possédant un point d'ébullition trop bas et le biphenyle présentant un point de fusion (70°C) légèrement plus élevé que le 1,2-diphénylbenzène et une toxicité accrue, sont écartés. Le **Tableau 3** rassemble les conditions opératoires des deux réactions qui ont été réalisées.

	Réaction n°1	Réaction n°2
	Pentadécane	Tétraméthylpentadécane
Chaîne modèle		
[alcane] (mol/L)	0.300	0.306
[DCP] (mmol/L)	24.96	24.95
Solubilisation à 75°C, puis dégazage sous argon pendant 10 min et immersion dans un bain d'huile à 172°C pendant 20min		

**Tableau 3** : Conditions opératoires de l'étude de la réactivité des atomes d'hydrogène.

A 172°C, le temps de demi-vie du DCP vaut 1,7min. Aussi, au bout de 20min l'amorceur est supposé être totalement décomposé. Après réaction, le dosage du rapport de la concentration en 2P2P et en Acéto formés est réalisé par chromatographie en phase gazeuse (GC, *Annexe B5.4.*).

En GC, l'intégration des pics, identifiés à partir des produits commerciaux de 2P2P et d'Acéto, est proportionnelle à la quantité de l'espèce injectée. Chaque solution est injectée dix fois et, sur chaque chromatogramme, l'intégration des pics permet de déterminer le rapport moyen des intégrales du pic attribué au 2P2P ( $A_{2P2P}$ ) et de celui attribué à l'Acéto ( $A_{Acéto}$ ), ainsi que l'écart type. Cette procédure permet d'éviter l'usage d'un étalon. De plus, les coefficients de conversion (surface d'un pic / quantité de l'espèce), ne sont pas déterminés car ils se simplifient dans le calcul ultérieurement. Le **Tableau 4** regroupe les résultats moyens obtenus pour les deux molécules modèles.

Alcane modèle		Nombre d'atome d'hydrogène		
		liés à un C <sub>II</sub>	liés à un C <sub>III</sub>	$A_{2P2P}/A_{Acéto}$
pentadécane		26	0	0.0607 (±5.3%)
2,6,10,14-tétraméthylpentadécane		18	4	0.1043 (±3.5%)

**Tableau 4** : Rapports d'intégrales moyens  $A_{2P2P}/A_{Acéto}$  des réactions n°1 et 2.

Le rapport des intégrales des pics nécessite un coefficient multiplicateur (noté  $\alpha$ ) propre aux espèces concernées, pour être converti en rapport de quantité des espèces correspondantes. Cependant, la résolution des deux combinaisons linéaires, données dans l'*Equation 6*, conduit à la simplification de ces coefficients multiplicateurs, ce qui diminue l'incertitude du résultat. Les paramètres b et c de l'*Equation 5* correspondent en fait au nombre d'atomes d'hydrogène liés respectivement à un carbone secondaire et tertiaire (*Tableau 4*). Le rapport des constantes de vitesse d'abstraction des atomes d'hydrogène liés à un carbone tertiaire et à un carbone secondaire est alors déterminé par l'*Equation 6*.

$$\begin{aligned}
 k_{H\_abs\_pentadécane} &= \frac{k_{\beta}}{[pentadécane]} \cdot \alpha \cdot (A_{2P2P} / A_{Acéto})_{pentadécane} = 26 \cdot k_{H\_abs\_CII} \\
 k_{H\_abs\_tétraméthylpentadécane} &= \frac{k_{\beta}}{[tétraméthylpentadécane]} \cdot \alpha \cdot (A_{2P2P} / A_{Acéto})_{tétraméthylpentadécane} \\
 &= 18 \cdot k_{H\_abs\_CII} + 4 \cdot k_{H\_abs\_CIII}
 \end{aligned}$$

$$\frac{k_{H\_abs\_CIII}}{k_{H\_abs\_CII}} = \frac{26}{4} \left( \frac{\frac{(A_{2P2P} / A_{Acéto})_{tétraméthylpentadécane}}{[tétraméthylpentadécane]} - \frac{18}{26}}{\frac{(A_{2P2P} / A_{Acéto})_{pentadécane}}{[pentadécane]}} \right) \quad \text{Equation 6}$$

Avec  $k_{H\_abs\_pentadécane}$  et  $k_{H\_abs\_tétraméthylpentadécane}$  les constantes d'abstractions d'atomes d'hydrogène des alcanes modèles correspondants.

Ainsi, à 170°C, le rapport des constantes cinétiques d'abstraction d'atomes d'hydrogène vaut  $k_{H\_abs\_CIII} / k_{H\_abs\_CII} = 7 \pm 1$  ( $\pm 15\%$ ). C'est à dire que les atomes d'hydrogène liés à un carbone tertiaire sont 7 fois plus réactifs que les atomes d'hydrogène liés à un carbone secondaire.

L'extrapolation à partir des paramètres cinétiques donnés par Russell<sup>[57]</sup> (*Chap. I 2.1.1. Tableau 1*), dans le cas du radical tert-butoxyle, conduit à un rapport de réactivité de  $k_{H\_abs\_CIII} / k_{H\_abs\_CII} = 3,5$  à 170°C. La réactivité relative des atomes d'hydrogènes vis à vis de l'abstraction diminue lorsque la température augmente, mais si on considère les énergies

d'activation données par Russell, l'évolution reste faible dans notre domaine de température expérimental, et en deçà des incertitudes sur les mesures.

Le site de greffage est déterminé par la réactivité du site mais aussi par la fréquence du site dans la chaîne hydrocarbonée. En effet, lorsqu'un radical cumyloxy réalise l'abstraction d'un atome d'hydrogène, la probabilité d'arracher un atome d'hydrogène lié à un carbone tertiaire vaut la proportion de ces sites pondérée par leur réactivité. A titre d'exemple, si on fait l'hypothèse que les sites de greffage ne proviennent que de l'abstraction d'atome d'hydrogène par les radicaux cumyloxy issus de la décomposition du DCP, cela signifie que, dans le cas du tétra-méthylpentadécane, 60% des greffons ont été formés à partir d'un carbone tertiaire et que les 40% restant ont été formés à partir d'un carbone secondaire. Le **Tableau 5** donne également une extrapolation de ces résultats au cas de l'ENGAGE.

	Sites de greffage		
	-CH	-CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>
Tétraméthylpentadécane	60%	40%	0%
ENGAGE	15%	85%	0%

**Tableau 5** : Occurrence des sites de greffage selon la nature de la chaîne hydrocarbonée.

Ainsi, dans le cas de l'ENGAGE, la forte proportion de groupes méthylène ferait écran face à la plus grande réactivité des groupes CH, et la majorité des greffons seraient amorcés à partir d'un groupe méthylène.

## 2.2. Etude de la polymérisation du MMA dans le milieu modèle.

Le copolymère greffé est défini par la position du site de greffage, mais aussi par la masse molaire du greffon. L'étude de la polymérisation du méthacrylate de méthyle dans les conditions du greffage, a pu être réalisée grâce à la mise au point d'un réacteur autoclave instrumenté, détaillé en *Annexe B1*. En effet, le faible point d'ébullition du monomère (100°C/760mmHg) par rapport aux conditions de température des réactions (150-170°C), impose l'usage d'un réacteur fermé résistant à la pression à hautes températures. Cette partie rapporte l'étude de l'influence de la température, de la concentration en amorceur et de la nature chimique de l'alcane modèle sur la polymérisation du MMA dans le milieu modèle.

2.2.1. Influence de la température et de la concentration en amorceur.

Dans un premier temps, cinq expériences (M1 à M5, *Tableau 6*) ont été réalisées avec pour molécule modèle le pentadécane, selon le mode opératoire défini en *Annexe B2*.

Expériences	M1	M2	M3	M4	M5
Pentadécane	70 %w	70 %w	70 %w	70 %w	60 %w
MMA	30 %w	30 %w	30 %w	30 %w	40 %w
DCP	1,5 %w	1,5 %w	0,5 %w	0,5 %w	0,5 %w
T <sub>consigne</sub>	150°C	170°C	150°C	170°C	170°C
X <sub>MMA</sub>	71%	42%	73%	43%	59%
$\overline{DP}_n$	37	29	82	44	71
$\overline{DP}_w$	96	71	159	98	137

*Tableau 6 : Conditions expérimentales et résultats des expériences M1 à M5.*

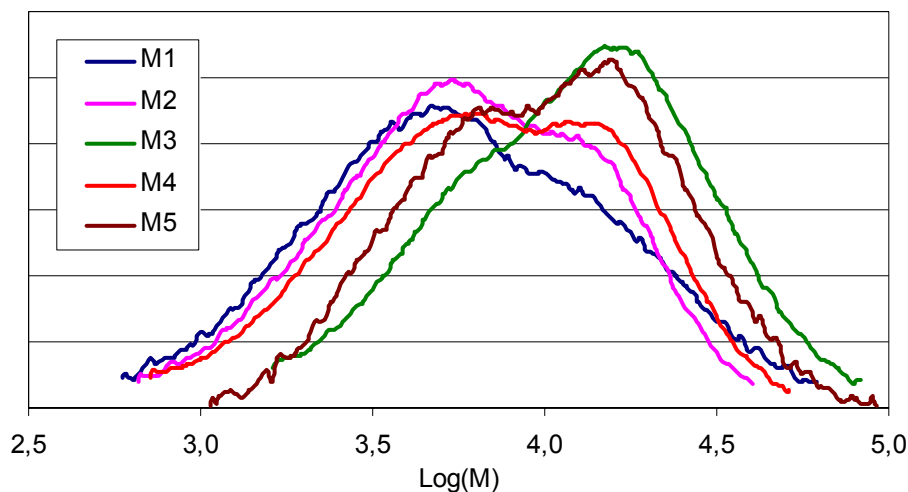
Les expériences M1 à M4 ont permis de faire varier deux paramètres : la température de consigne de la double enveloppe (notée T<sub>consigne</sub>) et le taux de DCP. Dans l'expérience M5, c'est la proportion en monomère qui varie. Puis, les milieux réactionnels ont été traités et analysés selon les protocoles établis en *Annexe B3* et *B5*, afin de déterminer la conversion en monomère (notée X<sub>MMA</sub>) et la masse molaire des PMMA synthétisés. Cette dernière est caractérisée par le degré de polymérisation moyen en nombre et en masse (notés respectivement  $\overline{DP}_n$  et  $\overline{DP}_w$ ).

Avant de discuter des résultats, il convient de faire quelques remarques concernant le profil de température et la distribution des masses molaires des PMMA synthétisés.

Premièrement, la température pendant la réaction est loin d'être isotherme. En effet, comme évoqué dans l'*Annexe B2*, l'injection du monomère dans le milieu modèle préchauffé à la température de consigne entraîne une chute de température d'une vingtaine de degrés. Puis, l'exothermie de la polymérisation et la contribution thermique de la double enveloppe élèvent la température du milieu réactionnel jusqu'à la consigne. Selon les dégagements de chaleur des réactions, on peut observer un dépassement de la température de la consigne. Ce dépassement est surtout marqué dans les expériences M1 et M3, réalisées à 150°C. D'une expérience à l'autre, même lorsque les températures de consigne sont identiques, le profil de température n'est donc pas équivalent. De même, le temps de réaction est variable entre les

expériences, car le bain thermostaté utilisé ne permet pas un contrôle du refroidissement du milieu réactionnel dans nos conditions expérimentales.

Deuxièmement, la chromatographie d'exclusion stérique (*Annexe B5*) permet d'obtenir les distributions de masses molaires des PMMA synthétisés sans considération de la nature greffée ou non du polymère. En effet, le traitement des milieux réactionnels ne permet pas de séparer le PMMA greffé de l'homopolymère. Les analyses du PMMA se font donc sur l'ensemble de la population. De manière générale les PMMA synthétisés présentent une distribution de masses molaires relativement symétrique, mais la plupart des échantillons possèdent un épaulement, voire un double pic (*Figure 27*).



**Figure 27** : Distributions de masses molaires des PMMA des réactions M1 à M5.

Les distributions de masses molaires des PMMA des réactions M1 à M3 et M5 présentent un épaulement, enfin celle du PMMA de la réaction M4 possède un double pic. L'origine bi-modale de ces distributions n'est pas clairement établie. Plusieurs hypothèses sont avancées pour apporter un élément de réponse.

La première vient de la constatation que le rapport entre les masses molaires aux pics (ou entre l'épaulement et le pic) est proche de 2, ce qui est caractéristique d'une terminaison par recombinaison. Bien que la terminaison d'une chaîne PMMA en croissance puisse se faire par recombinaison, le rapport des constantes cinétiques de terminaison par recombinaison et par dismutation est plus de huit fois plus favorable à la dismutation. De plus, de manière générale si le phénomène de recombinaison entraîne un épaulement de la distribution, il le fait vers les hautes masses molaires, et n'engendre pas à priori de double pic.

La seconde hypothèse est d'attribuer l'altération de la distribution Gaussienne à la présence des PMMA greffés. En effet, la molécule modèle à l'origine de la polymérisation du PMMA greffé, pourrait éventuellement modifier le volume hydrodynamique de la chaîne, et corollairement le temps d'élution des chaînes greffées. Cependant, cette hypothèse est peu probable et il ne semble pas y avoir de cohérence entre l'amplitude relative des pics et la proportion du greffage estimée par spectroscopie MALDI-TOF, détaillée ultérieurement dans ce chapitre.

Enfin, la dernière hypothèse suppose que, lors de la synthèse, le profil de température sensiblement évolutif, ainsi que la variation de la concentration en monomère pourraient générer des conditions cinétiques relativement différentes tout au long de la réaction. La distribution de masses molaires déterminée en SEC est en fait le cumul des distributions instantanées, qui seraient éventuellement à l'origine de sa nature bi-modale.

Néanmoins, indépendamment de l'allure de la distribution des masses molaires, les degrés de polymérisation moyens en masses sont utilisés pour comparer les essais M1 à M5. Ainsi, les expériences M1 à M4 mettent en évidence que l'élévation de la température diminue nettement la masse molaire des chaînes de PMMA, mais de manière plus significative pour un faible taux d'amorceur. De même, l'élévation de la température affecte sensiblement la conversion en monomère et ce indépendamment de la concentration en amorceur. Ensuite, une augmentation du taux d'amorceur augmente la concentration en radicaux et abaisse logiquement la masse molaire du PMMA. En conséquence, si on souhaite s'assurer de la synthèse de grandes masses molaires avec une conversion en monomère élevée, mieux vaut préférer un faible taux d'amorceur et une température peu élevée.

Ces tendances soulignent l'influence considérable de la température sur la conversion en monomère. D'après l'étude bibliographique du *Chapitre I*, il semblerait que la réaction de dépropagation puisse intervenir notablement. A mesure que la température augmente, cette réaction limite la longueur de la chaîne cinétique, abaissant à la fois la masse molaire des chaînes de PMMA et la conversion en monomère. La réaction de dépropagation est souvent exprimée à partir de la température plafond (notée  $T_c$ , de « ceiling »). Cette dernière correspond à la température à laquelle la réaction de dépropagation compense directement celle de propagation. L'écriture de l'égalité des équations cinétiques de propagation et de dépropagation conduit à la relation de l'*Equation 7* utilisée pour calculer  $T_c$ .

$$T_c = \frac{\Delta H^\circ}{\Delta S^\circ + R^* \ln([M])} \quad \text{Equation 7}$$

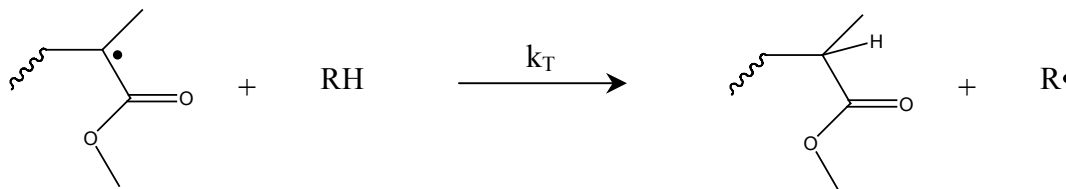
Avec  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  respectivement l'enthalpie et l'entropie de polymérisation du MMA, et  $[M]$  la concentration en monomère.

Aussi,  $T_c$  dépend de l'enthalpie et de l'entropie de polymérisation, qui sont des paramètres intrinsèques au monomère. Mais  $T_c$  dépend également de la concentration en monomère. Plus cette dernière est élevée, plus  $T_c$  est élevée (car l'entropie de polymérisation est négative). C'est à dire que plus la concentration en monomère est élevée, moins la réaction de dépropagation se fait ressentir. Ce résultat est en particulier observé lors de la comparaison des expériences M4 et M5. En effet, avec une plus forte concentration en monomère, l'expérience M5 présente une meilleure conversion en monomère et une masse molaire moyenne supérieure.

Ainsi, afin de favoriser la croissance des chaînes et la conversion du monomère, il serait préférable de travailler à une température modérée de 150°C, avec un taux d'amorceur limité à 0,5%w (comme M3) et une proportion en monomère maximisée (comme M5).

### 2.2.2. Influence de la nature chimique de l'alcane modèle.

Les expériences M1 à M5 ont été réalisées avec le pentadécane pour alcane modèle. Or la nature chimique de l'alcane modèle peut également influencer la croissance des chaînes de PMMA. En effet, la diminution de la masse molaire des chaînes de PMMA peut être favorisée par la réaction de transfert d'un atome d'hydrogène de l'alcane modèle vers la chaîne en croissance (**Figure 28**).



**Figure 28** : Réaction de transfert à l'alcane modèle, RH.

En général négligé aux basses températures, la réaction de transfert à l'alcane peut être significative dans nos domaines de températures. Afin d'étudier l'influence de cette réaction



de transfert et en particulier le rôle des atomes de carbones tertiaires de la chaîne hydrocarbonée, trois expériences ont été réalisées avec une proportion de squalane croissante. Les conditions expérimentales de ces expériences, ainsi que les résultats obtenus, sont rassemblés dans le **Tableau 7**. A titre comparatif (taux de DCP et de MMA équivalent), l'expérience M4 est rappelée dans le **Tableau 7**.

Expériences	M4	M6	M7	M8
Pentadécane	70 %w	55 %w	49 %w	-
Squalane	-	15 %w	21 %w	70 %w
MMA	30 %w	30 %w	30 %w	30 %w
DCP	0,5 %w	0,5 %w	0,5 %w	0,5 %w
T consigne	170°C	170°C	170°C	170°C
$X_{\text{MMA}}$	43%	46%	43%	49%
$\overline{DP}_n$	44	49	50	56
$\overline{DP}_w$	98	99	99	121

**Tableau 7** : Conditions expérimentales et résultats des expériences M4, M6, M7 et M8.

La composition en molécules d'alcane de l'expérience M6 est équivalente à celle de l'ENGAGE en terme de taux d'atomes de carbone tertiaire (soit 5% des atomes de carbone des chaînes hydrocarbonées, en négligeant les atomes de carbone primaires). Les expériences M7 et M8 sont respectivement à 7% et 27% de carbone tertiaire.

Il ressort de l'étude des résultats du **Tableau 7**, que la proportion en squalane n'aurait aucun effet significatif, tant vis à vis de la conversion en monomère que de la masse molaire des PMMA synthétisés. Ce résultat était attendu pour la conversion en monomère. En effet, la réaction de transfert à la molécule modèle ne change en rien la longueur de la chaîne cinétique, donc la consommation en monomère et subséquemment la conversion en monomère. Par contre, dans l'hypothèse d'une réaction de transfert à l'alcane, une diminution de la masse molaire des chaînes synthétisées serait attendue.

L'étude de la conversion en monomère et des masses molaires met donc en évidence l'influence probable de la réaction de dépropagation sur la polymérisation du MMA en milieu modèle. Quant à la réaction de transfert à l'alcane, elle s'avèrerait donc secondaire. L'obtention de PMMA de masses molaires suffisamment élevées, avec une conversion en monomère raisonnable semble donc dépendre d'une température modérée et d'un faible taux d'amorceur. Ces tendances nécessitent une étude cinétique radicalement plus approfondie, si

on souhaite comprendre dans le détail le mécanisme de polymérisation radicalaire en milieu modèle et les limitations chimiques qu'il impose. Ce sera précisément l'objet de la simulation numérique, détaillée ultérieurement dans la troisième partie de ce chapitre.

### 2.3. Etude du greffage du MMA dans le milieu modèle.

L'étude bibliographique du *Chapitre I* a souligné la complexité du mécanisme de greffage radicalaire, avec en particulier la réaction compétitive d'homopolymérisation. L'objectif de cette partie est d'en préciser la source, mais aussi de caractériser le greffage et les facteurs qui l'influencent.

Dans les expériences M1 à M8, le rapport de la masse molaire de l'alcane modèle sur la masse molaire des chaînes de PMMA est de l'ordre de 5%w. De ce fait, il est peu envisageable de parvenir à séparer le copolymère greffé de l'homopolymère. La technique de caractérisation employée analyse donc nécessairement le mélange des différentes chaînes de polymères. La spectroscopie MALDI-TOF, détaillée en *Annexe B5*, permet d'étudier les bouts des chaînes polymères et renseigne ainsi sur les modes d'amorçage et de terminaison. Par contre, cette technique d'analyse est non quantitative. Des comparaisons relatives entre spectres sont néanmoins possibles, si on se restreint à des chaînes de degré de polymérisation équivalent.

#### 2.3.1. Influence de la température.

L'étude des spectres MALDI-TOF des PMMA des expériences M1 à M4 souligne la forte influence de la température sur le greffage, indépendamment du taux d'amorceur. En effet, si on compare les expériences M1 et M2, dont la température du milieu diffère de 20°C, les spectres MALDI-TOF correspondants (*Figure 29* et *30*) mettent en évidence des différences notables. Le spectre de l'essai M2 réalisé à 170°C, possède principalement les massifs isotopiques correspondants à des chaînes amorcées par un radical méthyle et terminées par dismutation (notés ○ et ●). Par contre, le spectre du PMMA de l'expérience M1 présente de nouveaux signaux (notés □ et ■).

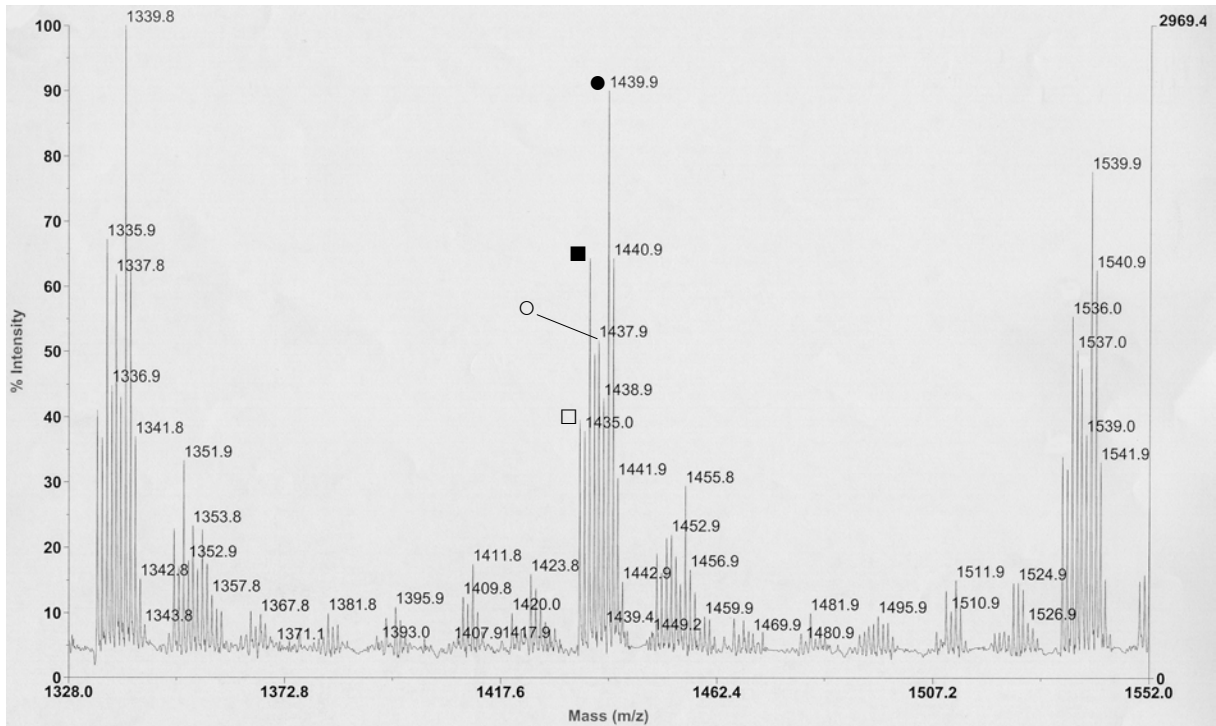


Figure 29 : Spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M1.

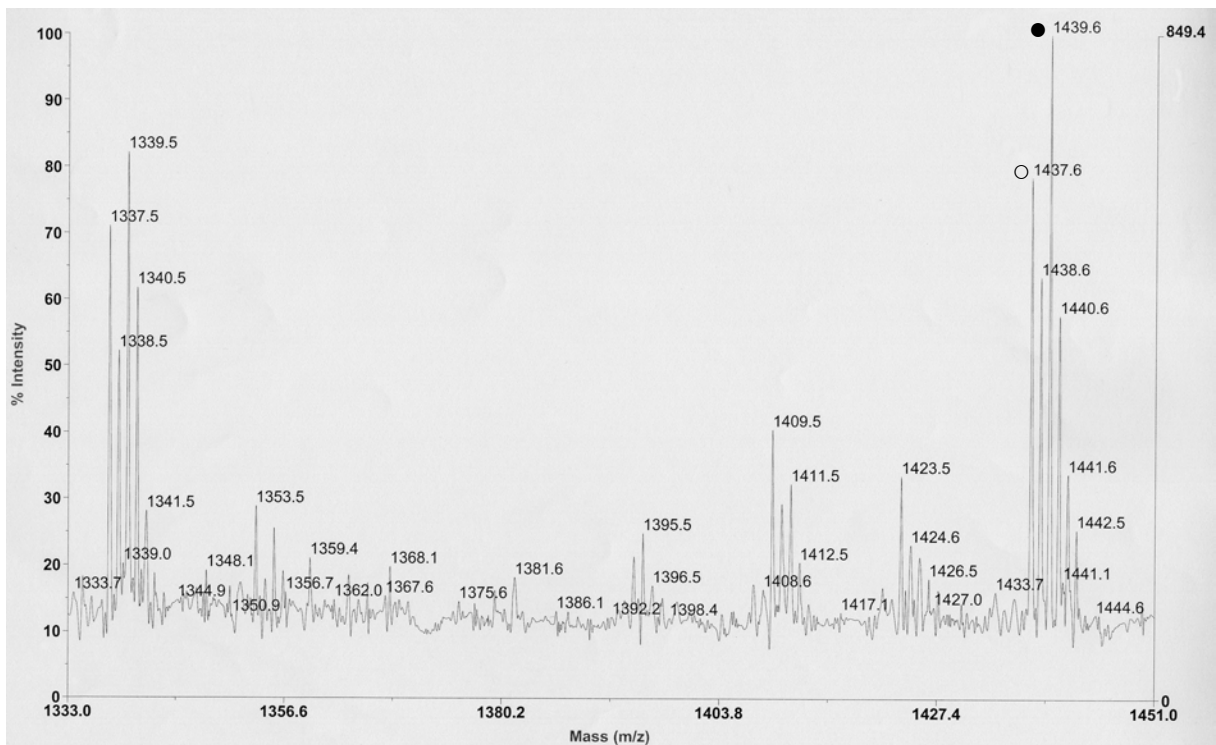


Figure 30 : Spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M2.

Le **Tableau 8** regroupe les principales masses isotopiques détectées dans les spectres des PMMA des expériences M1 et M2.

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale (M1 / M2)	Masse isotopique théorique
□	$C_{15}H_{31}-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-C(CH_2)-COOCH_3, Na^+$	11	1433,9 / -	1433,9
■	$C_{15}H_{31}-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3, Na^+$	11	1435,9 / -	1435,9
○	$CH_3-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-C(CH_2)-COOCH_3, Na^+$	13	1437,9 / 1437,6	1437,7
●	$CH_3-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3, Na^+$	13	1439,9 / 1439,6	1439,7

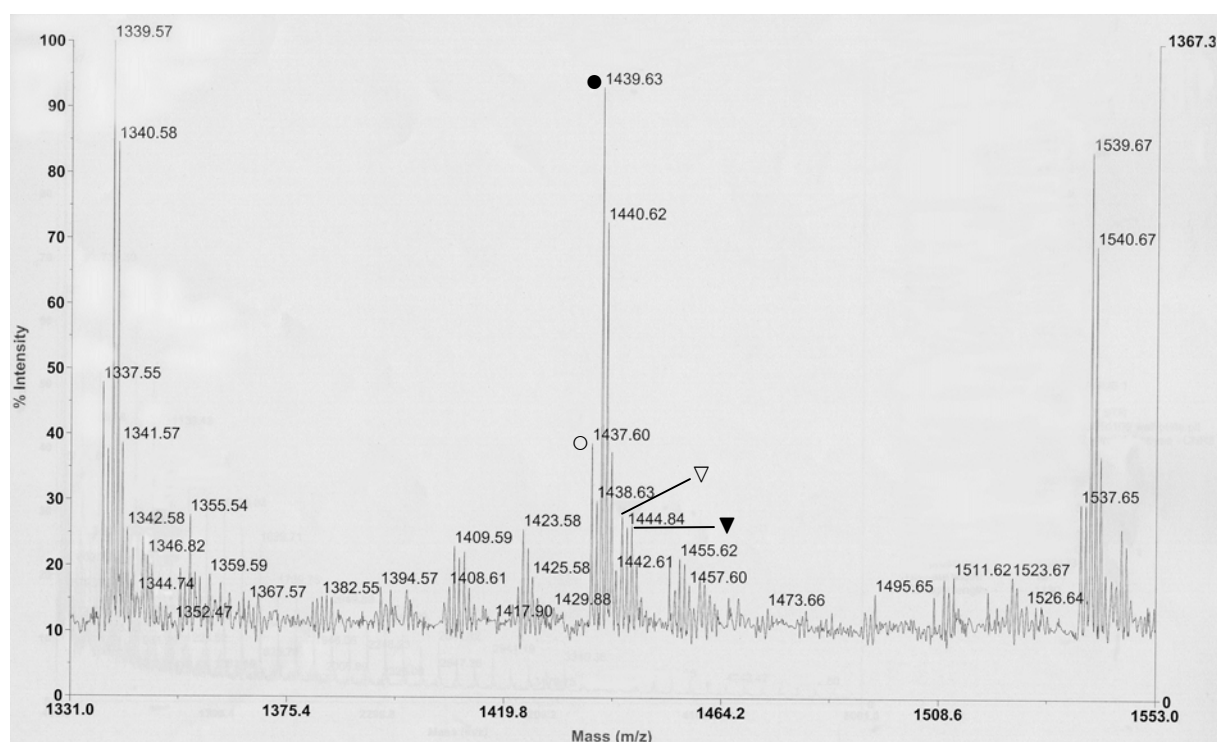
**Tableau 8** : Identification des principales masses isotopiques des PMMA des réactions M1 et M2.

Ces nouvelles masses isotopiques notées □ et ■ correspondent à des chaînes de PMMA amorcées par un radical pentadécyle et terminées par dismutation (elles présentent respectivement une insaturation et une saturation). Ce sont les preuves du greffage radicalaire du MMA, à partir du radical alkyle (cf. schéma général, **Figure 25**). Les masses isotopiques notées ○ et ● sont quant à elles des chaînes de PMMA amorcées par un radical méthyle, avec un mode de terminaison similaire. A chaque degré de polymérisation, les massifs isotopiques se répètent.

Ainsi, vingt degrés d'écart sur la consigne de la température du milieu réactionnel changent totalement le mode d'amorçage des chaînes de PMMA. La diminution de la température favorise l'amorçage des chaînes par le radical pentadécyle. Les spectres de M3 et M4 amènent à une constatation similaire (*Annexe B7*). Ce résultat est en accord avec la cinétique de réaction du radical cumyloxy. En effet, la réaction de  $\beta$ -scission de ce dernier est d'autant plus favorisée que la température est élevée, ce qui génère des radicaux méthyles au dépend des radicaux cumyloxy. Or, comme cela a été évoqué dans la partie bibliographique, les radicaux méthyles conduisent préférentiellement à la formation d'homopolymère, alors que les radicaux cumyloxy génèrent davantage le copolymère greffé par abstraction d'atome d'hydrogène du pentadécane. En effet, les deux principaux modes d'amorçage mis en évidence dans le spectre de M1, sont de type méthyle et pentadécyle.

2.3.2. Influence de la nature chimique de l'alcane modèle.

Les expériences M6, M7 et M8 ont été réalisées avec une proportion croissante de squalane. La température de consigne de 170°C alors appliquée, est au regard des résultats précédents peu favorable au greffage. Dans les essais M6 et M7, où la proportion en squalane est faible, les spectres MALDI-TOF mettent en évidence les faibles signaux associés aux chaînes amorcées par un radical pentadécyle, mais aucun signal correspondant à un amorçage par un radical squalyle n'est détecté (*Annexe B7*). C'est finalement l'analyse du PMMA de l'expérience M8, réalisée dans du squalane pur, qui permet de mettre en évidence la présence de chaînes amorcées par un radical squalyle (notées  $\nabla$  et  $\blacktriangledown$ , *Figure 31* et *Tableau 9*).



*Figure 31* : Spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M8.

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale	Masse isotopique théorique
○	$\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	13	1437,6	1437,7
●	$\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	13	1439,6	1439,7
▽	$\text{C}_{30}\text{H}_{61}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	9	1443,8	1444,0
▼	$\text{C}_{30}\text{H}_{61}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	9	1445,8	1446,0

*Tableau 9* : Identification des principales masses isotopiques du PMMA de la réaction M8.

Il ressort des analyses précédentes qu'en dépit du fait que le greffage soit possible et détecté tant sur le pentadécane que le squalane, l'amorçage de l'homopolymérisation par les radicaux méthyles serait une réaction prépondérante. Cette dernière est très préjudiciable à l'efficacité du greffage. De plus, la diminution supplémentaire de la température en dessous de 150°C est totalement inadaptée vis à vis du procédé d'extrusion réactive. Il devient donc essentiel de parvenir à inhiber l'homopolymérisation. En général, ceux qui ont étudié ce problème ont apporté une solution en inhibant la propagation (cf. *Chap. I 3.2.3.*). On aboutit alors principalement à des greffons composés d'une seule unité monomère, comme cela a été détaillé dans le *Chapitre I*. Dans la mesure où l'objectif est la synthèse de greffons polymères, cette solution n'est pas envisageable : la propagation ne doit pas être altérée ; c'est l'étape d'amorçage qui doit se faire préférentiellement vers l'abstraction d'atome d'hydrogène de l'alcane modèle et non vers l'homopolymérisation.

### 2.3.3. Choix d'un nouvel amorceur.

L'amorceur DCP générant trop de radicaux méthyles par  $\beta$ -scission, nous nous sommes orientés vers un nouvel amorceur. Cependant, cette caractéristique est propre aux peroxydes tertiaires qui subissent ainsi une réorganisation unimoléculaire du radical alcoyle primaire vers un radical alkyle (en général un radical méthyle). La force motrice de cette réaction est entropique<sup>[121]</sup>. Elle est donc particulièrement sensible à la température. Le nouvel amorceur doit donc être peu sensible à la réaction de  $\beta$ -scission et il doit répondre aux contraintes de décomposition évoquées dans le *Chapitre II 1*.

En collaboration avec F. Deboux (Arkéma – CERRA), différents amorceurs ont été sélectionnés et il en ressort que le tertiobutylperoxy de 2-éthyl-hexylcarbonate (TBEC) paraît le mieux adapté à notre cahier des charges. Le mode de décomposition de ce peroxyarbonate est sensiblement plus complexe que celui du DCP, car la molécule n'est pas symétrique. En effet, la décomposition du TBEC (*Figure 32*) génère deux radicaux primaires différents, susceptibles d'engendrer chacun un ensemble d'espèces radicalaires<sup>[122-124]</sup>.

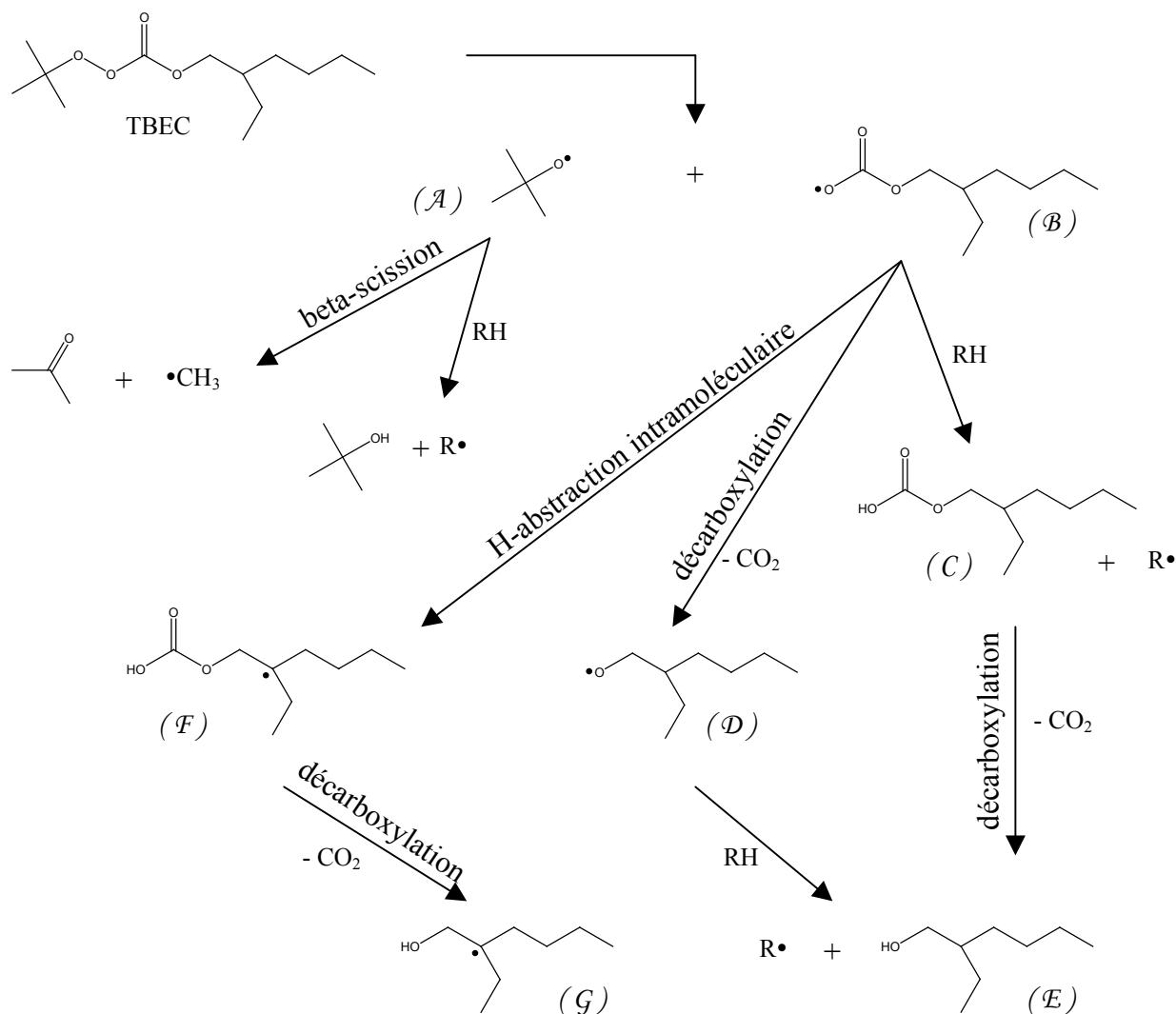


Figure 32 : Mode de décomposition du TBEC.

Le radical tertbutoxyle (A) est identique à ceux issus de la décomposition du peroxyde de di-tertiobutyle, détaillée dans le *Chapitre I*. De manière similaire au radical cumyloxyle, le radical (A) est susceptible de subir une réaction de  $\beta$ -scission conduisant à la formation d'un radical méthyle. Cette partie de la molécule de TBEC ne présente donc pas particulièrement une avancée.

Par contre, le contre radical primaire généré lors de la coupure homolytique de la liaison peroxyde du TBEC, est un radical percarbonate (B). Ce type de radical est sensiblement plus réactif que le radical alcoxy vis à vis de l'abstraction d'atome d'hydrogène (mais aussi vis à vis d'espèces susceptibles de réagir par addition). Cependant, l'effet inductif du groupe alcoxy contribue à rendre le radical percarbonate nettement plus

électrophile que les radicaux alcoyles, ce qui ne favorise pas l'addition sur un monomère électrophile, tel que le MMA<sup>[123]</sup>. Le radical percarbonate semble donc favorable à l'abstraction d'atome d'hydrogène. Il peut toutefois subir une réaction de décarboxylation pour conduire au radical (*D*). Dans le cas des radicaux percarbonate, cette réaction est relativement lente et concurrence peu l'abstraction d'atome d'hydrogène<sup>[122,124]</sup>. Quoiqu'il en soit l'espèce (*D*) est un radical alcoyle, à priori, davantage favorable à l'abstraction d'atome d'hydrogène. Il est néanmoins difficile de déterminer si l'abstraction d'atome d'hydrogène a été réalisée par le radical percarbonate (*B*) ou par le radical alcoyle (*D*), car l'acide (*C*) est instable et se décarboxyle pour former l'alcool (*E*). D'un point de vue de l'abstraction d'atome d'hydrogène, la question de la réaction de décarboxylation du radical percarbonate (*B*) ne semble se poser que vis à vis de la réactivité du radical à l'origine de l'abstraction. Le radical percarbonate (*B*) peut enfin subir une réaction de transfert intramoléculaire, générant le radical alkyle (*F*), qui peut conduire par décarboxylation au radical (*G*). Ces deux radicaux (*F* et *G*), centrés sur un atome de carbone tertiaire, ne favorisent pas le greffage. Ils sont davantage susceptibles d'entraîner des réactions de couplage avec un autre radical centré sur un atome de carbone, ou des réactions de dismutation avec un radical alcoyle, ou enfin des réactions d'addition.

Malgré un mode de décomposition complexe, le TBEC présente donc un avantage significatif, dont la mise au profit du greffage dépend principalement du rapport des constantes cinétiques des réactions d'abstraction d'atome d'hydrogène, de décarboxylation et de transfert intramoléculaire. Le temps de demie-vie du TBEC ( $t_{1/2} = 3,7$  min à 150°C), sensiblement plus court que celui du DCP ( $t_{1/2} = 14,6$  min à 150°C), satisfait le cahier des charges de l'amorceur du greffage.

#### 2.3.4. Expériences avec le TBEC.

Afin d'étudier l'aptitude à l'abstraction d'atome d'hydrogène du TBEC, trois expériences (notées M9, M10 et M11) sont réalisées sur molécules modèles. Le **Tableau 10** rassemble les conditions expérimentales de ces réactions, ainsi que les résultats de taux de conversion en monomère et de degrés de polymérisation des PMMA synthétisés.



Expériences	M4	M9	M10	M11
Pentadécane	70 %w	70 %w	70 %w	-
Squalane	-	-	-	70 %w
MMA	30 %w	30 %w	30 %w	30 %w
TBEC	-	0,5 %w	0,5 %w	0,5 %w
DCP	0,5 %w	-	-	-
T consigne	170°C	170°C	150°C	150°C
$X_{MMA}$	43%	46 %	62 %	66 %
$\overline{DP}_n$	44	41	57	75
$\overline{DP}_w$	98	84	113	185

Tableau 10 : Conditions expérimentales et résultats des expériences M4 et M9 à M11.

Le spectre MALDI-TOF du PMMA de l'expérience M9, analogue à l'expérience M4 mais avec le TBEC pour amorceur, est radicalement différent (*Figure 33*).

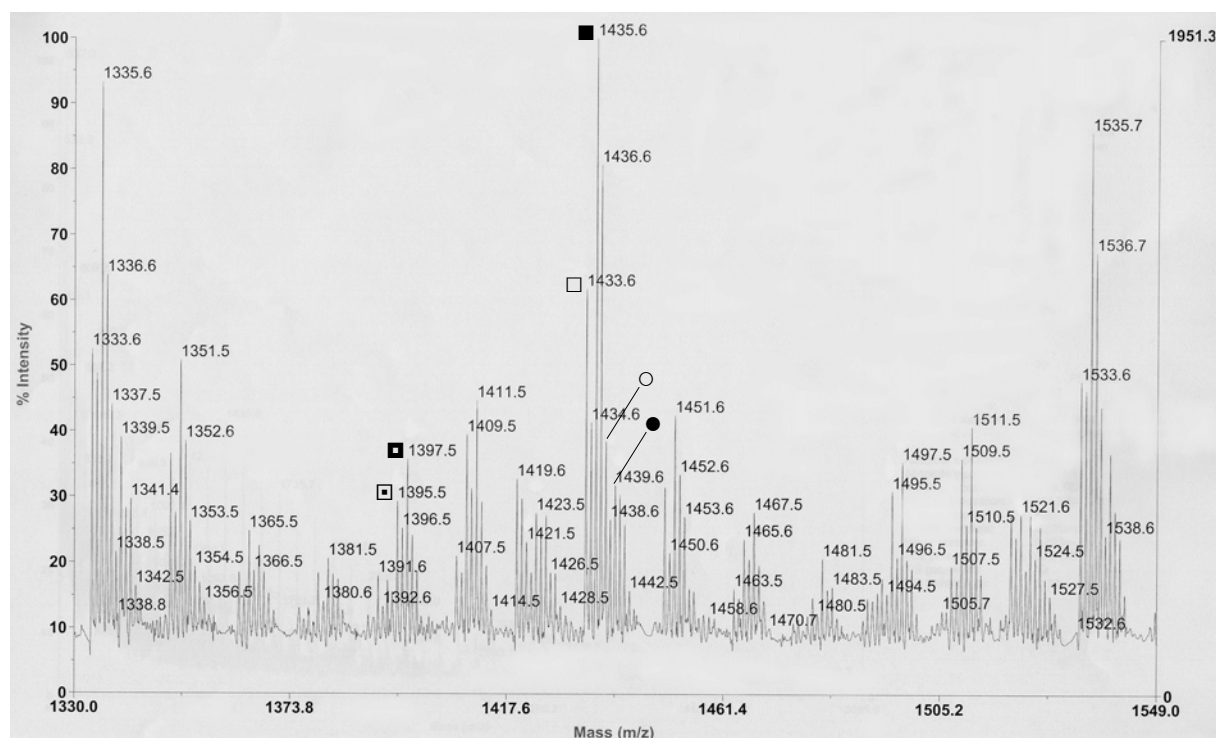


Figure 33 : Spectre MALDI-TOF du PMMA de l'expérience M9.

En effet, les signaux □ et ■ attribués aux chaînes amorcées par un radical pentadécyle sont majoritaires. Tous les autres signaux du spectre sont significativement plus faibles. Les chaînes amorcées par un radical méthyle (○ et ●) deviennent en particulier difficiles à détecter. En effet, les massifs isotopiques intenses des chaînes □ et ■ présentent des pics aux masses m/z où les signaux ○ et ● sont attendus. L'attribution des différents signaux est explicité dans le *Tableau 11*.

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale	Masse isotopique théorique
	Chaînes amorcées par $\mathcal{A}$ , $\mathcal{B}$ ou $\mathcal{F}$ et terminées respectivement par une insaturation $\square$ ou non $\blacksquare$ .		1395,5	1395,7
			1397,5	1397,7
$\square$	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	11	1433,6	1433,9
$\blacksquare$	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	11	1435,6	1435,9
$\circ$	$\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	13	1437,6	1437,7
$\bullet$	$\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	13	1439,6	1439,7

Tableau 11 : Identification des principales masses isotopiques du PMMA de la réaction M9.

Le spectre est également annoté des symboles  $\square$  et  $\blacksquare$ . Il s'agit de chaînes terminées par dismutation et amorcées par les espèces radicalaires ( $\mathcal{A}$ ), ( $\mathcal{B}$ ) ou ( $\mathcal{F}$ ) issues de la décomposition du TBEC. En effet, selon le degré de polymérisation du PMMA, ces différentes chaînes présentent la même formule atomique, donc le même massif isotopique. La **Figure 34** illustre par exemple les trois structures chimiques pouvant correspondre à  $\square$ . Toutes possèdent la formule brute suivante :  $\text{C}_{69}\text{H}_{112}\text{O}_{27}\text{Na}$ .

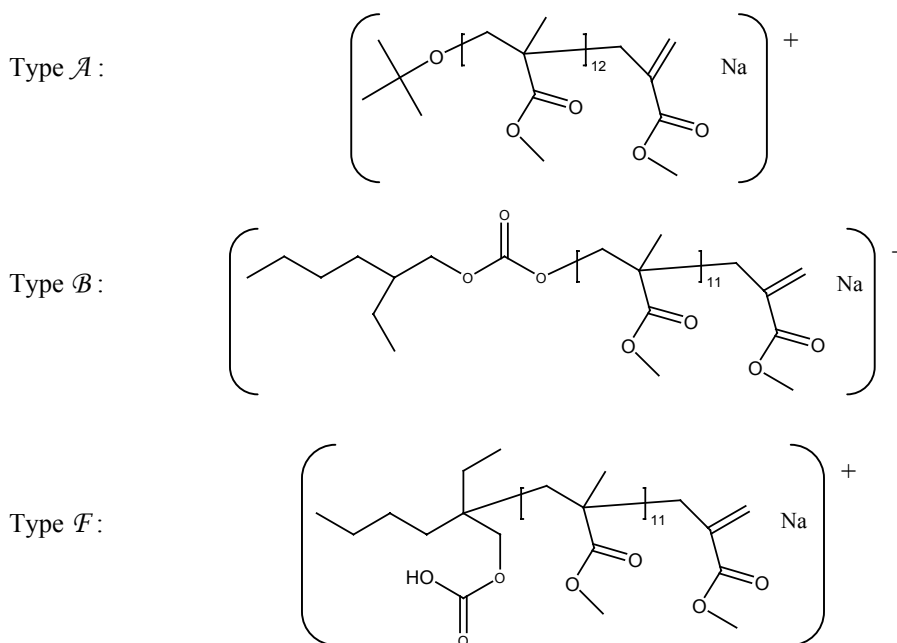
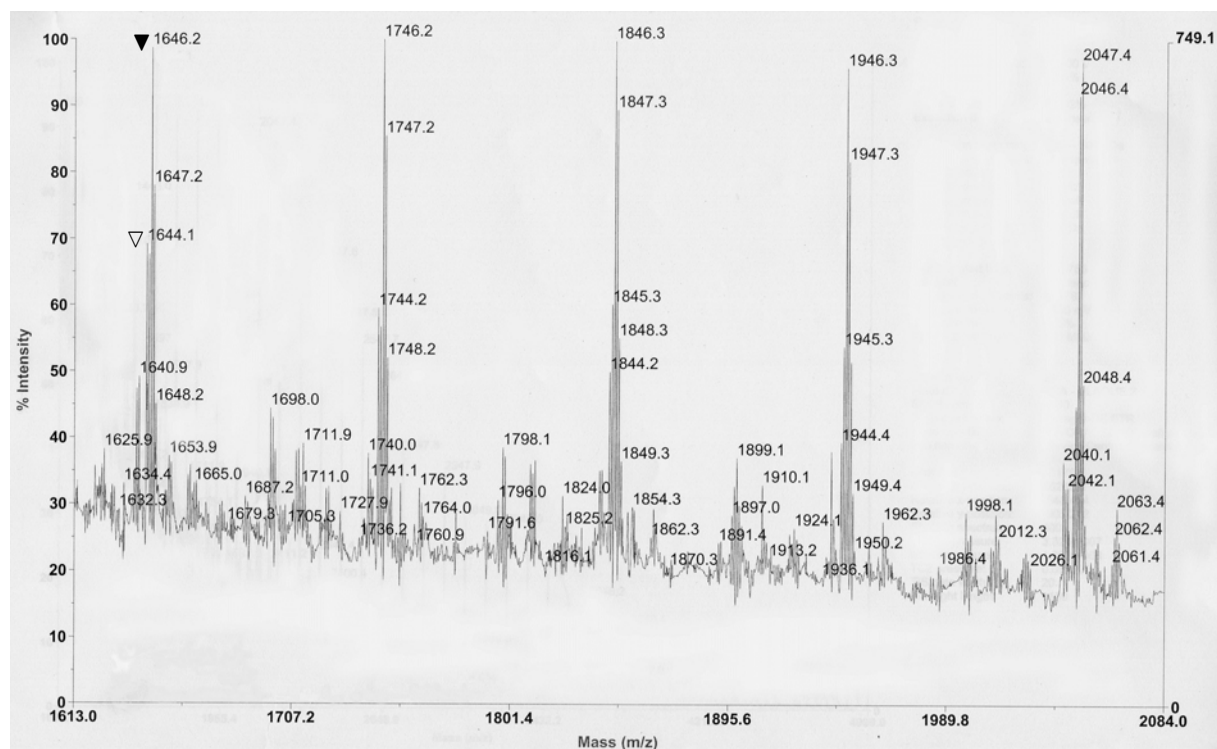


Figure 34 : Structures chimiques pouvant donner le signal  $\square$ .

D'autres espèces issues de la décomposition du TBEC pourraient également être à l'origine d'homopolymère de PMMA, mais les faibles signaux du spectre MALDI-TOF ne permettent pas de les identifier avec précision.

Le spectre du PMMA de l'expérience M10 est similaire à celui de l'expérience M9. La différence de vingt degrés sur les consignes de température entre les deux expériences, introduit cependant une difficulté supplémentaire pour identifier les chaînes amorcées par un radical méthyle. La diminution de la température favorise probablement l'abstraction d'atome d'hydrogène dans l'expérience M10, comme dans le cas du DCP. De plus, la diminution de la température, améliorant la conversion en monomère et les masses molaires générées (*Tableau 10*), semble confirmer l'influence de la réaction de dépropagation mise en évidence dans les essais précédents.

Comme en témoigne le spectre MALDI-TOF de la *Figure 35*, le PMMA de l'expérience M11 est à priori, majoritairement amorcé par un radical squalyle. Le *Tableau 12* indique l'attribution des principaux pics. Les autres signaux sont trop faibles pour être identifiés précisément.



*Figure 35* : Spectre MALDI-TOF du PMMA de l'expérience M11.

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale	Masse isotopique théorique
▽	$C_{30}H_{61}-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-C(CH_2)-COOCH_3, Na^+$	11	1644,1	1644,1
▼	$C_{30}H_{61}-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3, Na^+$	12	1646,2	1646,1

**Tableau 12** : Identification des principales masses isotopiques du PMMA de la réaction M11.

En conclusion, bien que limitée du point de vue de la quantitativité, l'analyse MALDI-TOF a permis de dégager plusieurs tendances concernant le greffage sur molécules modèles. Tout d'abord, l'étude des expériences M1 à M5 confirment l'influence de la température. Une augmentation de cette dernière favorise la réaction de  $\beta$ -scission des radicaux alcoxyles, au dépend de la réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène. Cependant, tous les essais réalisés avec le DCP comme amorceur, mettent en évidence la prépondérance de l'homopolymère issu de l'amorçage par le radical méthyle. Afin de pallier à cette réaction secondaire, un nouvel amorceur a été testé en milieu modèle. Dans les expériences M9 à M11, le TBEC confirme son fort potentiel d'amorcer le greffage, même si certains de ses produits de décomposition amorcent l'homopolymérisation.

## 2.4. Conclusion

L'étude expérimentale sur molécules modèles apporte de nombreux éclaircissements concernant le greffage de MMA sur une chaîne hydrocarbonée. Tout d'abord, elle permet de confirmer l'approche chimique envisagée, en apportant la preuve analytique de chaînes de PMMA greffées sur une chaîne hydrocarbonée linéaire ou ramifiée. Il semblerait que le site de greffage sur une polyoléfine telle que l'ENGAGE, soit probablement majoritairement les groupes méthylènes. En effet, malgré leurs plus fortes réactivités, les sites tertiaires sont sensiblement moins nombreux et ne seraient à l'origine d'un greffon que dans 15% des cas. Ce résultat est en accord avec les études de Johnston<sup>[81,82]</sup> évoquées dans la partie bibliographique (*Chap. I 2.2.2.*). Il détermine en effet, qu'à 160°C, les réactions de couplage sont quatre fois plus fréquentes que les réactions de coupure de chaînes, lors de la réticulation de l'ENGAGE. Si on fait l'hypothèse que les radicaux tertiaires entraînent principalement une coupure de chaîne, alors que les radicaux secondaires conduisent à une réaction de couplage, ce facteur 4 signifie en fait que 20% des radicaux sont formés à partir des groupements CH.

L'approche sur molécules modèles permet également de confirmer la formation de l'homopolymère. Dans le cas du DCP, ce dernier provient principalement des radicaux méthyles issus de la  $\beta$ -scission du radical alcoxyle primaire. Ce résultat est en accord avec la littérature<sup>[35,58,75,76]</sup> et confirme que les réactions secondaires du radical cumyloxy (abstraction d'atome d'hydrogène sur le monomère et addition sur le monomère, *Chap. I 2.2.1.*) sont en effet négligeables.

Dans le cas du TBEC, l'origine de l'homopolymère est diversifiée, tout en restant principalement le radical méthyle. Quel que soit l'amorceur, une diminution de la température semble favorable au greffage. Mais le principal facteur d'amélioration du greffage vient de l'amorceur lui-même. Le TBEC présente en effet une bien meilleure aptitude à l'abstraction d'atome d'hydrogène que le DCP.

Enfin, la propagation du greffon dans nos domaines de températures élevées semble se trouver confrontée à un phénomène de dépropagation, qui nuit à la masse molaire des chaînes, mais aussi à la conversion en monomère. Comme évoqué dans l'étude bibliographique (*Chap. I 2.1.2.*), la faible enthalpie de polymérisation du MMA ( $\Delta H^\circ = 54$  kJ/mol) favoriserait cette réaction dans nos domaines de températures. Néanmoins, la réaction de propagation du MMA reste effective, car des chaînes de masses molaires de l'ordre de 5000 g/mol sont obtenues. Ainsi, contrairement à ce qui est généralement constaté dans la littérature concernant le greffage radicalaire sur polyoléfine par extrusion réactive<sup>[35,57,71,98]</sup>, les résultats de l'étude modèle semblent indiquer que la synthèse de greffons de degrés de polymérisation supérieurs à 50 est envisageable, moyennant une diminution de la température. Ce dernier point, qui met en jeu une approche cinétique de la polymérisation nécessite une étude approfondie. C'est précisément l'objet de la partie 3. de ce chapitre qui en réalise une approche numérique.

### 3. Simulation numérique de la polymérisation

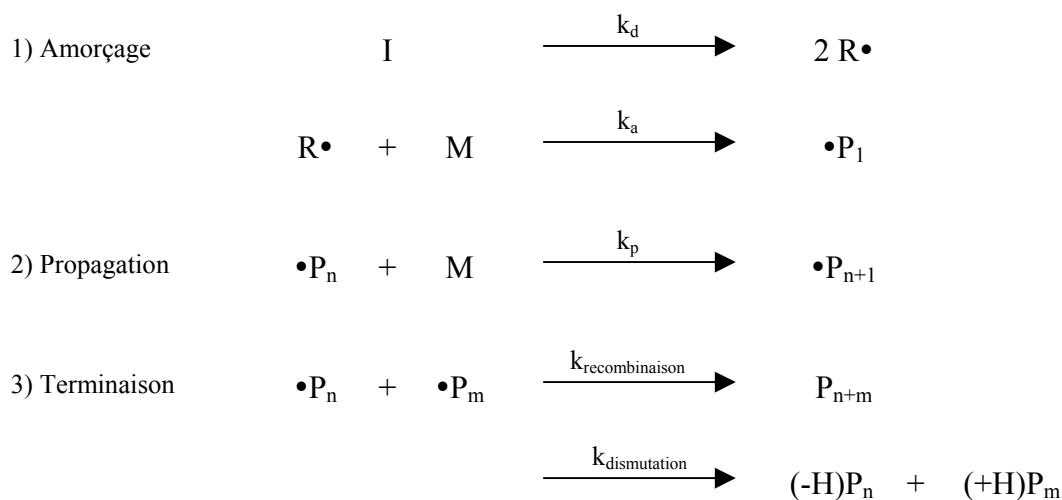
L'étude expérimentale en milieu modèle permet de préciser les paramètres conditionnant l'amorçage des greffons, ainsi que les sites probables de ces greffages sur la chaîne hydrocarbonée. Elle met aussi en évidence l'influence de la température plafond tant sur la conversion en monomère que sur la masse molaire des chaînes de PMMA formées. Cependant, la complexité du mécanisme chimique, ainsi que le profil variable de la température du milieu réactionnel, ne permettent pas de conclure avec précision quant à l'influence de ces différentes réactions chimiques. Il est alors fort avantageux de pouvoir considérer l'ensemble de ces réactions dans une simulation numérique fondée sur les conditions expérimentales. Une telle approche permet de détailler l'influence particulière d'une réaction sur le système global. Par ajustement des paramètres imprécis ou inconnus, il est alors possible de connaître le mécanisme chimique dans son ensemble. A terme, une telle approche autorise la prédiction de l'évolution du système, selon les conditions expérimentales appliquées. C'est un outil essentiel à la compréhension et à l'optimisation de la polymérisation des greffons.

Cependant, une telle simulation implique nécessairement des approximations simplificatrices. La première partie définit les réactions prises en compte et décrit le mode de calcul de la simulation numérique. Dans un deuxième temps, les paramètres inconnus sont ajustés systématiquement pour faire converger au plus la simulation numérique vers les résultats expérimentaux. La troisième partie commente les résultats de l'ajustement. Enfin, la dernière partie met à profit cette simulation numérique pour dégager des tendances générales et les voies d'optimisation envisageables.

#### 3.1. Mode de calcul et réactions prises en compte

Les nombreuses réactions envisagées ne peuvent raisonnablement pas être toutes prises en compte. Les principales réactions sont sélectionnées, selon l'étude bibliographique du *Chapitre I* et les conclusions de l'étude expérimentale. Les expériences sur molécules modèles donnent accès à deux indicateurs expérimentaux quantifiables, à savoir la conversion en monomère ( $X_{\text{MMA}}$ ) et le degré de polymérisation moyen en nombre ( $\overline{DP}_n$ ). La nature

greffée ou non de la chaîne de PMMA n'est donc pas déterminante, vis à vis de ces deux indicateurs. D'un point de vue théorique, ceci revient à considérer que quelles que soient les réactions que subit l'amorceur radicalaire, ce dernier amorce la croissance d'une chaîne polymère. Dans la simulation, tout se passe comme si l'amorceur radicalaire génèrait des radicaux qui additionnent le monomère. L'objet de la simulation est en fait la polymérisation du MMA, et non l'amorçage de cette polymérisation. Cette approximation permet d'adapter à notre système, le schéma cinétique classique de toute polymérisation radicalaire. La **Figure 36** illustre les trois étapes communément distinguées.

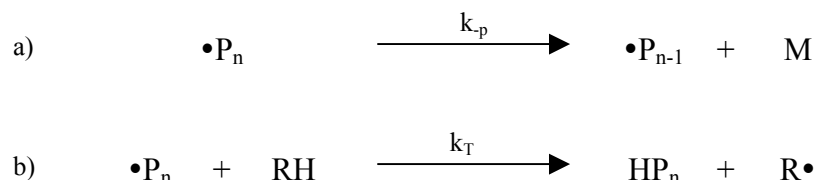


Avec I l'amorceur, M le monomère et  $P_n$  une chaîne de degré de polymérisation n.

**Figure 36** : Etapes classiques de la polymérisation radicalaire et constantes cinétiques associées.

Le traitement mathématique d'un tel schéma est bien connu. Il consiste à écrire les équations cinétiques de chacune des étapes élémentaires. Plusieurs hypothèses sont alors couramment émises pour les résoudre. Tout d'abord, les constantes cinétiques de propagation ( $k_p$ ) et de terminaison ( $k_{\text{recombinaison}}$  et  $k_{\text{dismutation}}$ ) sont considérées comme indépendantes de la longueur des macro-radicaux impliqués dans les réactions. De plus l'approximation de l'état quasi-stationnaire (AEQS) suppose que les concentrations en radicaux de toutes espèces sont constantes, conduisant à l'égalité de la vitesse d'amorçage et de terminaison. Enfin, le monomère est supposé disparaître essentiellement par la réaction de propagation : c'est l'hypothèse des chaînes longues.

Notre schéma cinétique est légèrement plus complexe car il doit prendre en compte la réaction de dépropagation ainsi que la réaction de transfert à l'alcane modèle (**Figure 37**). La réaction de transfert au monomère n'est pas prise en compte car sa constante de transfert semble relativement faible, même aux températures élevées de nos expériences modèles. De plus, les analyses MALDI-TOF des PMMA synthétisés dans l'étude expérimentale, n'ont détecté aucune chaîne attestant d'un transfert au monomère. Ce choix sera vérifié à posteriori.



**Figure 37** : Réactions a) de dépropagation et b) de transfert à l'alcane modèle et constantes cinétiques associées.

Bien que légèrement plus complexe, la résolution de notre schéma cinétique (*Annexe B8*) est tout à fait similaire à celle du schéma classique, et permet de décrire la vitesse de consommation du monomère (**Equation 8**).

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_p [M] - k_{-p}) \left( \frac{2 \cdot f \cdot k_d \cdot [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 8}$$

Avec  $f$  l'efficacité de l'amorceur et  $k_t = k_{\text{recombinaison}} + k_{\text{dismutation}}$

En introduisant la notion de taux de conversion et en faisant l'hypothèse d'un volume réactionnel constant, il est alors possible, par intégration de l'**Equation 8**, de déterminer le taux de conversion  $X_{MMA}$  (**Equation 9**).

$$X_{MMA} = 1 - \left( \frac{k_{-p}}{k_p [M]_0} + \left( 1 - \frac{k_{-p}}{k_p [M]_0} \right) e^{\left[ -2k_p \left( \frac{2f[I]_0}{k_t \cdot k_d} \right)^{1/2} \left( 1 - e^{-\frac{k_d \cdot t}{2}} \right) \right]} \right) \quad \text{Equation 9}$$

La conversion en monomère dépend donc de la concentration en monomère et en amorceur au temps initial, ainsi que de la température et du temps  $t$ . Si on ne tient pas compte de la constante de dépropagation  $k_{-p}$ , on retrouve l'expression classique de la conversion en monomère.



La réaction de transfert n'apparaît pas dans l'*Equation 9*, car elle n'affecte en rien la consommation en monomère, donc la conversion. Par contre, la masse molaire des chaînes formées dépend de la longueur de la chaîne cinétique et de la réaction de transfert. Le mode de calcul du degré de polymérisation instantané est donné dans l'*Equation 10*.

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_{n0}} + C_{TP} \cdot \frac{[P]}{[M] - \frac{k_{-p}}{k_p}} + C_{TS} \cdot \frac{[S]}{[M] - \frac{k_{-p}}{k_p}} \quad \text{Equation 10}$$

où  $DP_{n0} = \frac{k_p [M] - k_{-p}}{1 + 2\delta} (2 \cdot f \cdot k_t \cdot k_d [I])^{1/2}$

Avec [P] et [S] respectivement les concentrations en pentadécane et en squalane  
 $C_{TP}$  et  $C_{TS}$  sont les constantes de transferts associées. Enfin,  $\delta = k_{\text{dismutation}} / k_{\text{recombinaison}}$

Ainsi, les *Equations 9* et *10* permettent de déterminer la conversion en monomère et le degré de polymérisation à un instant donné, en fonction de conditions données. C'est justement sur ces données que les propriétés physiques du mélange réactionnel interviennent. En effet, le point d'ébullition du MMA (101°C/760mmHg) est bien inférieur à la température appliquée dans le réacteur. En fonction de la température et de sa fraction molaire dans le liquide, le MMA s'équilibre entre la phase vapeur et la phase liquide. Au cours du temps, l'exothermie de la réaction libère de la chaleur et l'équilibre liquide – vapeur évolue. Dans le même temps, la consommation du monomère progressant, la concentration en monomère dans la phase liquide diminue, déplaçant alors l'équilibre liquide – vapeur en appauvrissant la phase vapeur. Ensuite, le PMMA formé précipite dans le milieu alcane. La proportion de monomère en phase vapeur ainsi que celle sous forme de polymère diminue donc le volume du milieu réactionnel liquide et la concentration des réactifs.

Il est donc nécessaire de considérer l'influence de l'équilibre liquide – vapeur sur la concentration en monomère dans la phase liquide. A l'équilibre, l'égalité des potentiels chimiques implique l'égalité des fugacités entre les deux phases du système. Ainsi, dans la phase liquide, si on néglige la variation de la fugacité du liquide avec la pression (correction de Poynting) et si on considère que le monomère se comporte idéalement dans les conditions du mélange, alors la fugacité du liquide est décrite par le produit de la fraction molaire en monomère ( $x_i$ ) par la pression de vapeur saturante ( $P_{sat_i}$ ). L'hypothèse des gaz parfaits appliquée au monomère dans la phase gaz, détermine la fugacité dans la phase vapeur et complète la loi de Raoult, donnée dans l'*Equation 11*.

$$y_i \cdot P = x_i \cdot P_{sat\_i} \quad \text{Equation 11}$$

Avec  $y_i$  et  $x_i$  les fractions molaires du constituant  $i$  dans la phase gaz et liquide respectivement.  $P$  et  $P_{sat\_i}$  sont respectivement la pression totale et la pression de vapeur saturante du constituant  $i$ .

La pression de vapeur saturante du MMA ( $P_{sat\_MMA}$ ), nécessaire au calcul de la pression partielle en monomère, dépend de la température. Or, la littérature<sup>[125]</sup> ne fait état que des valeurs de  $P_{sat\_MMA}$  subatmosphériques, utiles pour la distillation sous pression réduite. Il est alors possible d'extrapoler la valeur de la pression de vapeur saturante pour des températures plus élevées selon la relation de Clausius-Clapeyron donnée dans l'Equation 12.

$$P_{sat\_MMA} = P_0 \cdot e^{\frac{-\Delta H_v}{R} \cdot (1/T - 1/T_0)} \quad \text{Equation 12}$$

Avec  $\Delta H_v = 37290$  J/mol l'enthalpie de vaporisation du MMA..  
 $P_0$  est la pression de vapeur saturante du MMA à la température de référence  $T_0$ .

L'enthalpie de vaporisation du MMA ( $\Delta H_v$ ) a été déterminée par deux couples de valeurs<sup>[125]</sup> ( $P_{sat\_MMA}$  ; T) sous pression réduite. Une telle approximation devient de plus en plus incertaine à mesure que l'on s'éloigne du couple de valeurs de référence ( $P_0 = 1.01$  bar ;  $T_0 = 101^\circ\text{C}$ ). Cette extrapolation s'avère malgré tout expérimentalement relativement satisfaisante pour déterminer la pression de vapeur saturante du MMA dans le domaine de température [100°C-175°C].

En plus des hypothèses nécessaires à la résolution du schéma cinétique chimique, la simulation numérique dépend donc d'hypothèses simplificatrices de natures physiques :

- Le milieu est supposé homogène en terme de concentration et de température.
- Le mélange est supposé idéal et instantané.
- L'équilibre liquide – vapeur est considéré instantané et la pression partielle en monomère suit la loi de Raoult.
- Les alcanes modèles sont supposés ne pas participer à l'équilibre liquide – vapeur, car leurs pressions de vapeur saturante sont faibles comparativement à celle du MMA.
- La fraction molaire en MMA dans la phase liquide ( $x_{MMA}$ ) est calculée en négligeant l'influence du PMMA formé.
- Le volume du milieu réactionnel est considéré comme constant.
- Les réactifs ne sont supposés commencer à réagir qu'à la fin de l'injection du monomère.

- Les conditions sont supposées stationnaires chimiquement et physiquement par palier de une seconde. (Cette hypothèse sera vérifiée à posteriori).

Ainsi, à partir des conditions expérimentales initiales et du profil de température matière expérimental (dont l'acquisition est réalisée toutes les secondes), la conversion en monomère, ainsi que les masses molaires formées et la décomposition de l'amorceur, sont calculés pas à pas, par palier de une seconde. A chaque seconde, on considère que les conditions du milieu sont stationnaires pour autoriser le calcul jusqu'à la seconde suivante, où les nouvelles conditions sont appliquées. Afin de valider l'unité de temps (1 s) de la discrétisation temporelle, nous avons vérifié que la variation de la concentration en monomère théorique entre chaque incrémentation était inférieure à 1%. En fonction de la température, à chaque instant la pression partielle en monomère est déterminée, et la quantité de monomère en phase vapeur n'est pas comptabilisée pour le calcul de la concentration en monomère dans la phase liquide pour la seconde suivante. A chaque étape d'incrément, l'ensemble des constantes cinétiques est recalculé, ainsi que les concentrations en réactifs.

En cumulant ces évolutions, il est ainsi possible de suivre numériquement le profil de différents indicateurs, comme la conversion en monomère, la décomposition de l'amorceur et la pression partielle en monomère. Enfin, à partir des masses molaires formées à chaque instant, le degré de polymérisation moyen en nombre ( $\overline{DP}_n$ ) peut être déterminé.

### 3.2. Procédure d'ajustement des paramètres

Le mode de calcul de la simulation s'appuie donc sur les constantes cinétiques des différentes réactions et sur des variables physiques. Toutes ne sont pas disponibles dans la littérature et l'ajustement de ces paramètres permet d'affiner la simulation avec les résultats expérimentaux. Le *Tableau 13* regroupe celles prises telles quelles dans la littérature.

Constante	A	Ea (J/mol)	Source
$k_{dDCP}$	$7,47 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$	153644	Arkéma, [126]
$k_{dTBEC}$	$5,65 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$	131645	Arkéma
$k_p$	$2,65 \cdot 10^6 \text{ L/mol.s}$	22309	[127,128]
$k_{recombinaison}$	$1,06 \cdot 10^7 \text{ L/mol.s}$	2930	[128]
$k_{dismutation}$	$8,74 \cdot 10^7 \text{ L/mol.s}$	2930	[128]

*Tableau 13 : Valeurs des constantes cinétiques connues.*

Les autres paramètres nécessaires à la simulation sont inconnus ou imprécis pour nos conditions expérimentales. Par exemple, les facteurs d'efficacité des amorceurs (notés  $f_{DCP}$  et  $f_{TBEC}$ ) sont communément considérés égaux à 0,5 ou négligés. Il est naturellement préférable de les ajuster. De même, les constantes de transfert aux molécules modèles ne sont pas connues aux températures auxquelles les expériences se déroulent. Cependant, les constantes de transfert ne sont pas directement ajustées. En effet, une constante de transfert est en fait le rapport de la constante cinétique de transfert correspondante par la constante cinétique de propagation. Ainsi, chaque réaction de transfert est en fait déterminée par un facteur pré-exponentiel ( $A_T$ ) et une énergie d'activation ( $E_{aT}$ ). Les deux constantes de transfert donnent donc lieu à l'ajustement de quatre paramètres ( $A_{TP}$  et  $E_{aTP}$  pour le pentadécane et  $A_{TS}$  et  $E_{aTS}$  pour le squalane).

Enfin, la littérature ne rapporte pas d'informations précises concernant la constante de dépropagation. Cependant, l'enthalpie et l'entropie de polymérisation sont parfois disponibles<sup>[128]</sup>. Or, ces dernières sont respectivement liées à l'énergie d'activation et au facteur pré-exponentiel de la constante de dépropagation, par les paramètres de la constante de propagation selon les *Equations 13*.

$$\Delta H^\circ = E_{a_p} - E_{a_{-p}} \quad ; \quad \Delta S^\circ = R.Ln\left(\frac{A_p}{A_{-p}}\right) \quad \text{Equations 13}$$

Les données de la littérature s'accordent relativement bien concernant l'enthalpie de polymérisation :  $\Delta H^\circ = 54 \text{ kJ/mol}$ <sup>[128]</sup>. Par contre, les données d'entropie de polymérisation sont variables. Considérant sa forte influence sur la réaction de dépropagation,  $\Delta S^\circ$  fait partie des paramètres ajustés.

Les paramètres à ajuster sont donc au nombre de sept :  $f_{DCP}$ ,  $f_{TBEC}$ ,  $A_{TP}$ ,  $E_{aTP}$ ,  $A_{TS}$ ,  $E_{aTS}$  et  $\Delta S^\circ$ . Ceux liés aux constantes de transfert n'ont aucune incidence sur le premier indicateur qu'est la conversion en monomère. Par contre, tous influencent le deuxième indicateur qu'est le degré de polymérisation des chaînes de PMMA.

A partir de conditions initiales et d'un profil de température, la simulation numérique parvient à déterminer deux indicateurs disponibles expérimentalement : la conversion en monomère ( $X_{MMA}$ ) et le degré de polymérisation moyen en nombre ( $\overline{DP}_n$ ). L'ajustement des

paramètres a pour objectif de faire converger les indicateurs théoriques avec les indicateurs expérimentaux. Seules les conditions initiales et finales interviennent dans l'ajustement. En effet, les seuls indicateurs expérimentaux disponibles tout au long de la réaction sont le profil de température et de pression dans le réacteur, mais ce dernier n'intervient pas dans l'ajustement des sept paramètres précédents.

### 3.2.1. Ajustement à partir des expériences réalisées dans le pentadécane.

La procédure d'ajustement s'accomplit en plusieurs étapes. Dans un premier temps, seules les expériences réalisées avec le pentadécane sont utilisées (M1 à M5, M9 et M10). La mise à l'écart des expériences contenant du squalane (M6, M7, M8 et M11) permet d'abaisser le nombre de paramètres à ajuster, en ôtant ceux liés à la réaction de transfert au squalane. De plus, le profil de pression particulier de ces expériences nécessite l'introduction d'un paramètre supplémentaire, détaillé ultérieurement.

Les cinq paramètres restant ( $f_{DCP}$ ,  $f_{TBEC}$ ,  $\Delta S^\circ$ ,  $A_{TP}$  et  $E_{aTP}$ ) sont interconnectés vis à vis des indicateurs que sont  $X_{MMA}$  et  $\overline{DP}_n$ . En effet, à l'exception des paramètres liés au transfert au pentadécane, tous influencent le calcul des deux indicateurs. L'ajustement de ces paramètres est donc réalisé simultanément vis à vis de  $X_{MMA}$  et  $\overline{DP}_n$ . La méthode des moindres carrés est adaptée à notre cas. Tout d'abord, la somme des carrés des écarts entre la valeur théorique et expérimentale est déterminée pour  $X_{MMA}$  et  $\overline{DP}_n$ , selon les *Equations 14*. Les valeurs de conversion en monomère sont ramenées en base 100, pour être du même ordre de grandeur que les valeurs de  $\overline{DP}_n$ .

$$\sum [100 * (X_{MMA\_th} - X_{MMA\_exp})]^2 \quad ; \quad \sum [\overline{DP}_{n\_th} - \overline{DP}_{n\_exp}]^2 \quad \text{Equations 14}$$

Puis c'est la somme des carrés de ces sommes qui est minimisée par le solveur du tableur Excel, selon un algorithme de Newton. Ce dernier détermine la convergence de l'ajustement vers un minimum tout au moins local. En procédant de la sorte, la valeur du point de conversion est pondéré autant que celle d'une unité de degré de polymérisation. En considérant les incertitudes expérimentales de ces indicateurs (10% pour  $X_{MMA}$  et  $\overline{DP}_n$ ), ce mode d'ajustement, bien qu'imparfait, reste cohérent.

Enfin, les paramètres ne sont pas ajustés directement. En effet, il est préférable d'ajuster des paramètres d'ordre de grandeur équivalent, afin de pondérer l'influence de chaque paramètre. Le **Tableau 14** rassemble les grandeurs ajustées, ainsi que les contraintes associées lors de l'ajustement afin d'éviter la divergence du système ou des résultats sans sens physique.

Paramètres	Contrainte inférieure	Contrainte supérieure
100 $f_{DCP}$	1	100
100 $f_{TBEC}$	1	100
$-\Delta S^\circ$		Sans contrainte
$A_{TP} \cdot 10^{-7}$	20	50
$E_{aTP} \cdot 10^{-3}$		Sans contrainte

**Tableau 14** : Grandeurs ajustées et contraintes appliquées.

L'algorithme de l'ajustement parvient à converger vers des solutions non liées (pour les paramètres avec contraintes), c'est à dire vers un minimum tout au moins local. Le **Tableau 15** donne les valeurs des paramètres ajustés.

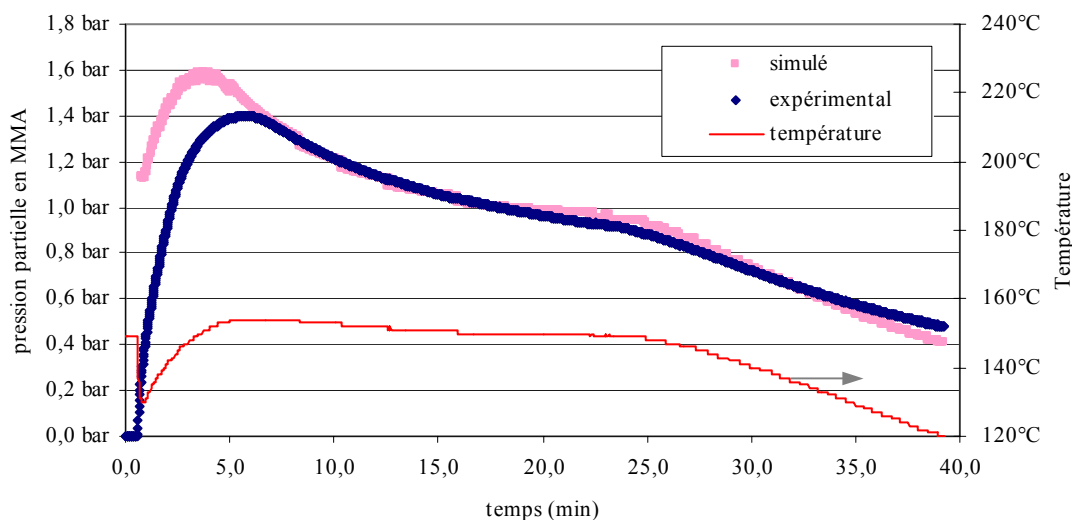
Paramètres	Valeurs
$f_{DCP}$	0,49
$f_{TBEC}$	0,61
$\Delta S^\circ$	-121 J/mol.K
$A_{TP}$	$4,59 \cdot 10^8$ L/mol.s
$E_{aTP}$	64227 J/mol

**Tableau 15** : Résultats de la première étape d'ajustement.

Comme cela a été décrit précédemment, l'ajustement de la simulation ne s'appuie sur aucune valeur expérimentale intermédiaire. Cependant, le profil de pression dans le réacteur, qui est la seule donnée expérimentale disponible tout au long de chaque réaction, permet de vérifier à posteriori la cohérence de la simulation et des paramètres ajustés. Le profil de pression expérimental ne représente pas directement la pression partielle en monomère. En effet, avec l'évolution de la température dans la cuve, l'azote présent initialement apporte une contribution à la pression totale régnant dans le réacteur. En appliquant l'hypothèse des gaz parfaits à l'azote, il est possible d'effectuer la correction de pression (**Equation 15**). La justesse de cette correction est appréciée par l'égalité avec la valeur de la pression mesurée expérimentalement, avant l'injection du monomère.

$$\Delta P_{N_2} = P_0 \cdot \left( \frac{T}{T_0} - 1 \right) \quad \text{Avec } P_0 \text{ et } T_0 \text{ respectivement la pression et la température de l'azote à la fermeture du réacteur.} \quad \text{Equations 15}$$

La **Figure 37** illustre le profil de pression simulé et expérimental de l'expérience M10. L'incertitude sur la mesure de la pression expérimentale vaut l'épaisseur du tracé. La bonne correspondance des deux profils confirme à posteriori la cohérence de l'ajustement réalisé. L'écart entre les deux profils aux temps courts est probablement attribué à une montée en température trop rapide pour permettre à la fois l'équilibre des températures en phase liquide et en phase gaz et la stabilisation de l'équilibre liquide – vapeur.



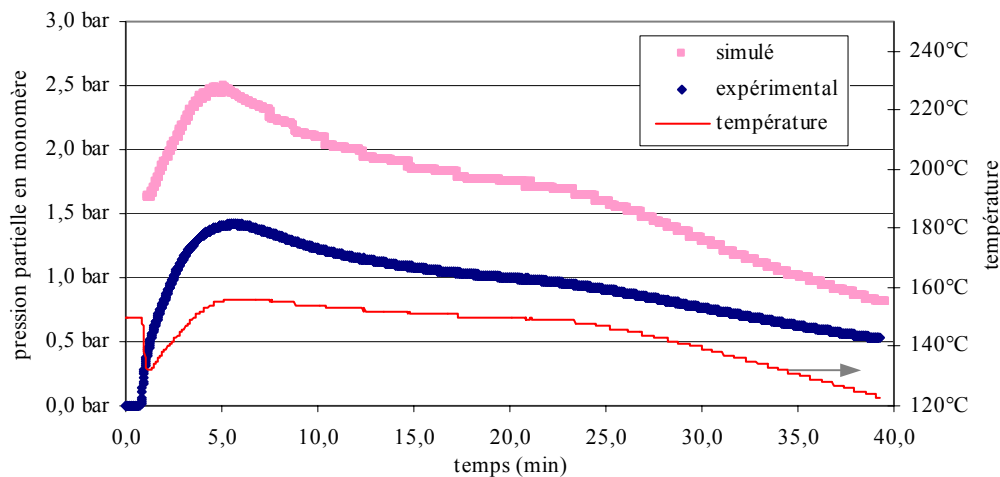
**Figure 37** : Profils de pression simulé et expérimental de l'expérience M10, en fonction du temps et de la température.

La pression partielle en monomère dans le réacteur est le reflet de l'évolution de la température et de la consommation en monomère. Dans l'expérience M10 la température du milieu réactionnel est relativement constante entre 5 et 25 min. Dans le même temps, le profil de pression est décroissant. Cette décroissance est alors attribuée uniquement à la consommation du monomère en phase liquide par la polymérisation, déplaçant l'équilibre liquide – vapeur dans le sens de la diminution de la pression partielle en monomère. La bonne correspondance des profils dans ce domaine de temps semble confirmer le fait que la simulation numérique est adéquate d'un point de vue de la cinétique de polymérisation.

### 3.2.2. Ajustement à partir des expériences réalisées avec du squalane.

Dans un deuxième temps, il est possible de revenir à la simulation des expériences M6, M7, M8 et M11 contenant du squalane. L'introduction des paramètres déterminés précédemment permet de faire fonctionner la simulation. Cette dernière reste incomplète car

les paramètres liés au transfert au squalane sont manquants. Cependant, le profil de pression simulé ne dépend pas des réactions de transfert. La forte divergence avec le profil expérimental, illustrée dans la **Figure 38**, met en évidence la non idéalité de la solution.



**Figure 38** : Profils de pression simulé et expérimental de l'expérience M11, en fonction du temps et de la température.

La pression simulée est nettement supérieure à la valeur expérimentale. L'hypothèse d'idéalité de la solution ( $\gamma = 1$ ) supposée dans le cas du pentadécane, ne tient plus dans le cas du squalane. Il est nécessaire d'introduire un coefficient d'activité ( $\gamma \neq 1$ ) dans la loi de Raoult (cf. **Equation 11**) pour simuler l'équilibre liquide – vapeur des expériences contenant du squalane.

La non idéalité de la solution peut avoir des causes énergétiques (polarité) ou entropique. Le coefficient d'activité d'un composé dans une solution dépend de la composition de la solution, mais aussi de la proportion du composé dans la solution. Dans un souci de simplicité, le coefficient d'activité  $\gamma$  du MMA est supposé ne dépendre que de la composition en alcane modèle. Il demeure ainsi constant tout au long d'une expérience. Le coefficient d'activité dans le cas d'un milieu alcane uniquement composé de squalane est déterminé par convergence des profils de pression simulé et expérimental de l'expérience M11. Afin d'éviter l'écueil des temps courts, mis en évidence dans le cas du pentadécane, l'ajustement est réalisé à partir des données entre 5 et 25 min, où la température est relativement stable. La minimisation de la somme des carrés des écarts entre les profils simulé et expérimental conduit à l'ajustement illustré dans la **Figure 39**.



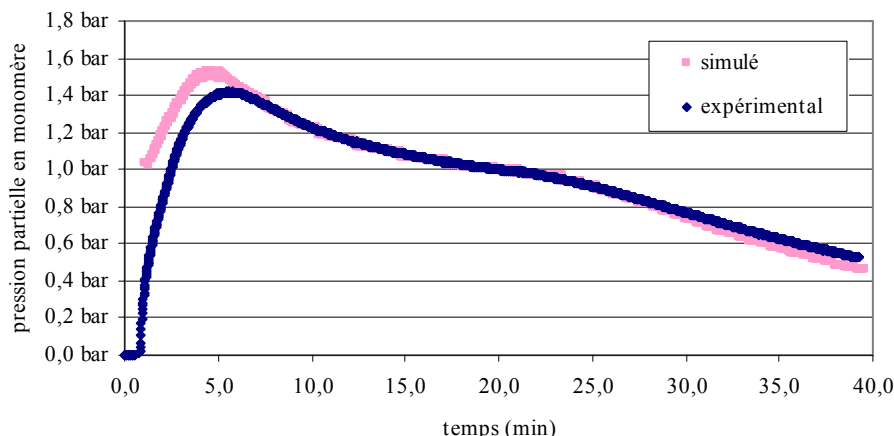


Figure 39 : Profils de pression simulé et expérimental de l'expérience M11, avec correction du coefficient d'activité  $\gamma$ .

L'expérience M8, également réalisée dans le squalane pur, est attribuée du même coefficient d'activité. Quant aux expériences M6 et M7, qui sont un mélange de pentadécane et de squalane, le coefficient d'activité associé à chacune d'elle est arbitrairement déterminé par la combinaison linéaire des coefficients d'activités dans le pentadécane pur et dans le squalane pur, pondérée de la fraction molaire de chacune des molécules modèles dans le mélange d'alcane. Le **Tableau 16** rassemble les différentes valeurs de coefficient d'activité, qui conduisent à un bon accord des profils de pression de chaque expérience.

Réaction	M6	M7	M8	M11
$\gamma$	0,96	0,94	0,64	0,64

Tableau 16 : Coefficients d'activité du MMA des expériences contenant du squalane.

L'introduction d'un coefficient d'activité dans la simulation numérique implique de séquencer l'ajustement. Cette procédure peut être source d'erreur, car en matière d'ajustement, il est nécessaire de s'assurer de l'identifiabilité structurelle des paramètres ajustés. En effet les indicateurs simulés ( $X_{\text{MMA}}$  et  $\overline{DP}_n$ ) dépendent de la loi de Raoult, et en particulier du produit  $\gamma x_i$  (cf. **Equation 11**). La fraction molaire en monomère  $x_i$  est liée à la consommation en MMA, donc à la réaction de polymérisation (c'est à dire à l'ensemble des paramètres ajustés). L'idéalité de la solution est quant à elle liée à la valeur du coefficient  $\gamma$ . Comme ces deux éléments sont liés par un produit, il n'est pas possible d'attribuer la variation d'un indicateur à l'un ou l'autre de ces éléments. En d'autres termes, en supposant la solution idéale,  $\gamma$  a été arbitrairement fixé à 1, dans le cas des essais réalisés avec le pentadécane. Il est

alors possible que les paramètres ajustés prennent en compte la possible non idéalité de la solution. Les paramètres réutilisés dans le cadre des expériences réalisées avec le squalane, pourraient alors être porteur d'une correction de la non idéalité de la solution du MMA dans le pentadécane.

Cependant, il semblerait que l'hypothèse d'idéalité de la solution du MMA dans le pentadécane, soit probablement vérifiée. En effet, le profil de la pression partielle en monomère simulé est concordant avec le profil expérimental tout au long de l'expérience (cf. *Figure 37*). De plus, si on fait l'hypothèse que les solutions des expériences contenant du squalane sont idéales, l'influence sur les indicateurs simulés ( $X_{\text{MMA}}$  et  $\overline{DP}_n$ ) est modérée, de l'ordre de l'incertitude expérimentale. En définitive, le coefficient d'activité du MMA dans le squalane permet plus d'expliquer le profil de pression partiel en monomère, qu'il n'influence la valeur des indicateurs simulés.

La troisième étape de l'ajustement consiste alors à déterminer les paramètres liés au transfert au squalane ( $A_{\text{TS}}$  et  $E_{\text{aTS}}$ ). Ces derniers affectent directement le degré de polymérisation moyen en nombre ( $\overline{DP}_n$ ). Cependant, le fait que la réaction de transfert s'opère au squalane plutôt qu'au pentadécane relève d'un effet enthalpique. Aussi, considérant que le facteur pré-exponentiel  $A$  est de nature entropique, alors que l'énergie d'activation  $E_a$  est de nature enthalpique, c'est uniquement l'énergie d'activation de la constante de transfert au squalane qui est ajustée. On pose en fait  $A_{\text{TP}} = A_{\text{TS}}$ . Ainsi, par minimisation de la somme des carrés des écarts entre les  $\overline{DP}_n$  simulés et expérimentaux, l'ajustement de  $E_{\text{aTS}}$  est réalisé (sans contrainte d'encadrement).

Le *Tableau 18* résume l'ensemble des paramètres ajustés. L'entropie et l'enthalpie de polymérisation ( $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) autorisent la détermination des paramètres de la constante cinétique de dépropagation, par l'*Equation 13*.

Paramètres	Valeurs	Paramètres	Valeurs
$A_p$	$5,86 \cdot 10^{12} \text{ s}^{-1}$	$f_{\text{DCP}}$	0,49
$E_{\text{a-p}}$	76309 J/mol	$f_{\text{TBEC}}$	0,61
$A_{\text{TP}}$	$4,59 \cdot 10^8 \text{ L/mol.s}$	$\Delta S^\circ$	-121 J/mol.K
$E_{\text{aTP}}$	64227 J/mol	$\gamma(\text{M6})$	0,96
$A_{\text{TS}}$	$4,59 \cdot 10^8 \text{ L/mol.s}$	$\gamma(\text{M7})$	0,94
$E_{\text{aTS}}$	65454 J/mol	$\gamma(\text{M8 et M11})$	0,64

*Tableau 18 : Paramètres ajustés par la simulation numérique.*

### 3.3. Discussion des résultats de l'ajustement.

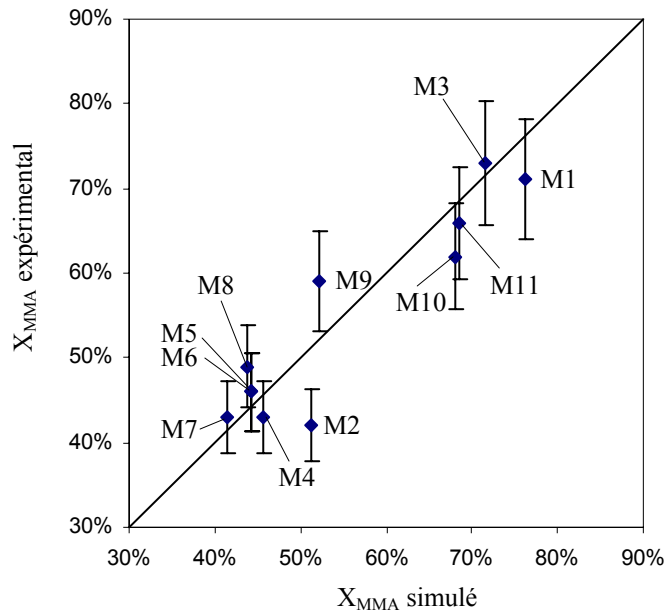
Les paramètres du *Tableau 18* sont issus d'une méthode d'ajustement systématique. D'un point de vue mathématique, ils satisfont donc les contraintes de convergence. La simulation numérique s'appuie sur des mécanismes cinétiques qu'on suppose réels. Il est donc essentiel que les paramètres déterminés soient en cohérence avec les ordres de grandeur donnés dans la littérature.

Ainsi, l'entropie de polymérisation ( $\Delta S^\circ = -121 \text{ J/mol}$ ) s'accorde avec l'encadrement donné par le Polymer Handbook<sup>[128]</sup> :  $[-130 ; -117 \text{ J/mol.K}]$ . De même, le facteur d'efficacité du DCP (0,49) est comparable à celui déterminé par Johnston<sup>[81]</sup> (0,49), lors de la réticulation de différents grade d'ENGAGE<sup>®</sup>.

Ensuite, Russell<sup>[57]</sup> rapporte que généralement l'énergie d'activation d'une réaction de transfert est de l'ordre de 60 KJ/mol et que le logarithme du facteur pré-exponentiel vaut environ  $\log(A) = 8,5$ . Or, dans notre étude, les énergies d'activation liées aux réactions de transfert ( $E_{a_{TP}}$  et  $E_{a_{TS}}$ ) sont proches de 65 kJ/mol et  $\log(A_{TS}) = \log(A_{TP}) = 8,7$ . De plus, si on extrapole les coefficients de transfert au pentadécane et au squalane à la température de 50°C, l'ordre de grandeur obtenu est comparable avec la valeur du coefficient de transfert à l'heptane donné par le Polymer Handbook<sup>[128]</sup> (à 50°C :  $C_{TP} = 0,3 \cdot 10^{-4}$ ,  $C_{TS} = 0,2 \cdot 10^{-4}$  et  $C_{\text{Theptane}} = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ). Enfin, ces valeurs de constantes de transfert justifient le fait de négliger la réaction de transfert au monomère. En effet, à 150°C elles sont environ dix fois supérieures à la constante de transfert au monomère notée  $C_{TM}$  (à 150°C :  $C_{TP} = 1,2 \cdot 10^{-3}$ ,  $C_{TS} = 0,8 \cdot 10^{-3}$  et  $C_{TM} = 1,0 \cdot 10^{-4}$ ). Ainsi, l'influence du transfert au monomère sur le  $DP_n$  (cf. *Equation 10*) est effectivement négligeable au regard des réactions de transfert aux alcanes.

En définitive, à l'exception du facteur d'efficacité du TBEC et des coefficients d'activité, dont les données ne sont pas disponibles dans la littérature, l'ensemble des paramètres possèdent des valeurs cohérentes.

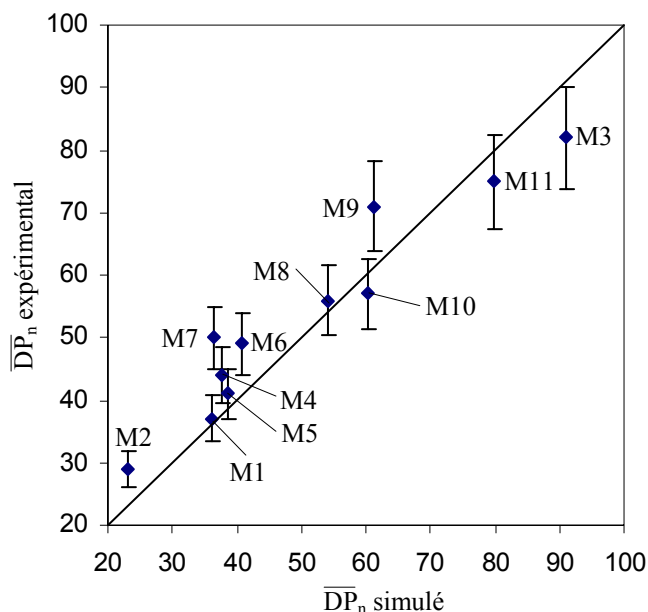
La *Figure 40* rassemble l'ensemble des résultats de conversion en monomère simulés et expérimentaux, des expériences réalisées sur molécules modèles. (Une valeur expérimentale idéalement simulée serait sur la diagonale).



**Figure 40** : Taux de conversion en monomère simulés et expérimentaux des expériences M1 à M11.

L'accord entre la simulation numérique et l'expérience conduit à un coefficient de corrélation  $R = 0,93$  (soit  $R^2 = 0,86$ ). La barre d'erreur des résultats expérimentaux correspond à une incertitude relative de 10%, estimée par le mode opératoire expérimental (*Annexe B6*). La somme des carrés des écarts entre les valeurs simulées et expérimentales, est du même ordre de grandeur que celle induite par l'incertitude expérimentale. Aussi, au regard de l'imprécision expérimentale, l'ajustement est suffisant. Si on souhaite améliorer la simulation numérique, il faut d'abord améliorer la précision expérimentale. Enfin, il faut noter que les valeurs expérimentales de conversion en monomère des expériences contenant du squalane (M6, M7, M8 et M11) n'ont pas servi pour l'ajustement. La simulation numérique prédit alors relativement bien les valeurs de  $X_{MMA}$ .

La comparaison des degrés de polymérisation moyen en nombre simulés et expérimentaux amène à peu près aux mêmes constatations. L'incertitude expérimentale de 10% est également du même ordre de grandeur que la précision de l'ajustement. La **Figure 41** rassemble les différents résultats.

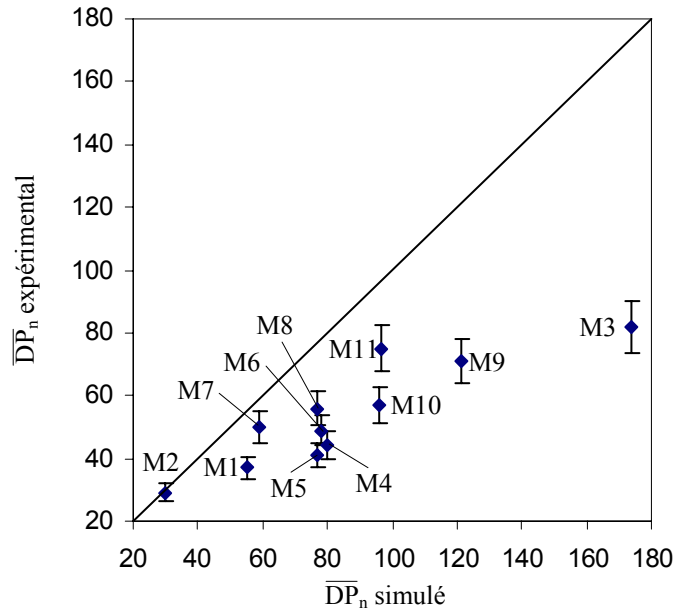


**Figure 41** : Degrés de polymérisation moyen en nombre simulés et expérimentaux des expériences M1 à M11.

Le coefficient de corrélation de la série d'expériences illustrée dans la **Figure 41** est relativement proche de 1 ( $R = 0,96$  : soit  $R^2 = 0,92$ ).

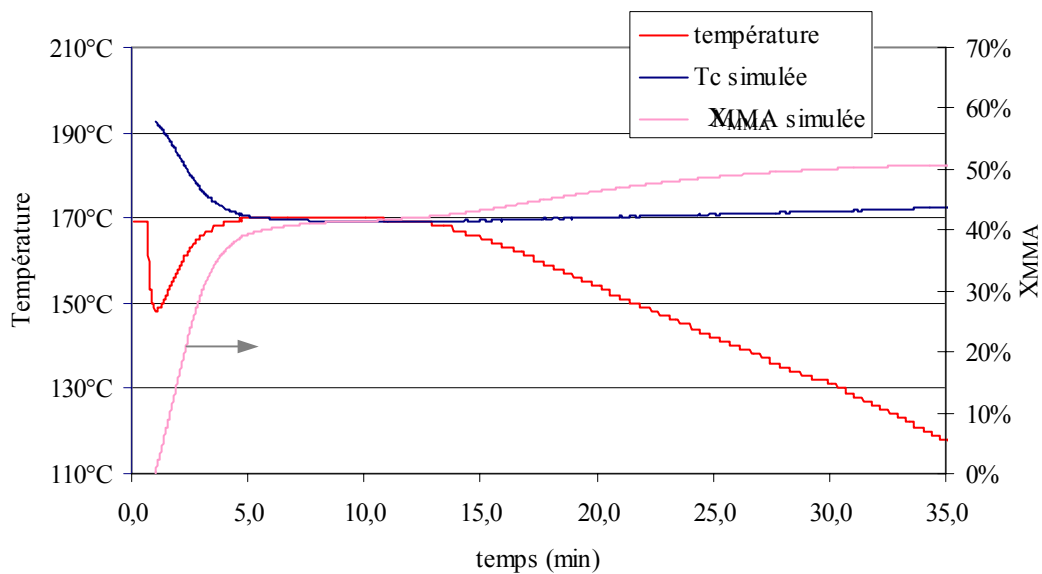
Au regard de la bonne adéquation de la simulation numérique avec les résultats expérimentaux (profils de pression et indicateurs), il semble que les principaux mécanismes gouvernant la polymérisation des chaînes de PMMA dans nos conditions expérimentales, aient été pris en compte.

De plus, les constantes de transfert au pentadécane et au squalane semblent relativement équivalentes, contrairement à ce qui avait été supposé. Malgré une plus forte réactivité déterminée dans la partie 2.1. de ce *Chapitre II*, il semblerait que le squalane ne soit pas particulièrement propice au transfert. Quoiqu'il en soit, la réaction de transfert intervient dans le contrôle des masses molaires générées. La **Figure 42** illustre ce que serait le degré de polymérisation des expériences M1 à M11, en absence de réactions de transfert. Le coefficient de corrélation de la série est alors sensiblement plus faible que lorsque la réaction de transfert est considérée ( $R = 0,89$  : soit  $R^2 = 0,78$ ).



**Figure 42 :** Degrés de polymérisation moyen en nombre simulés en l'absence de réactions de transfert et valeurs expérimentales des expériences M1 à M11.

Enfin et principalement, la simulation numérique a confirmé la forte influence de la réaction de dépropagation tant vis à vis de la conversion en monomère que de la masse molaire des chaînes de PMMA formées. Ceci est particulièrement évident dans l'expérience M2 qui a été réalisée à 170°C pour température de consigne. La **Figure 43** en donne le profil de température expérimentale, le profil simulé de la conversion en monomère et le profil simulé de la température plafond ( $T_c$ ). En effet, cette dernière, liée à la concentration en monomère, évolue au cours de la réaction.



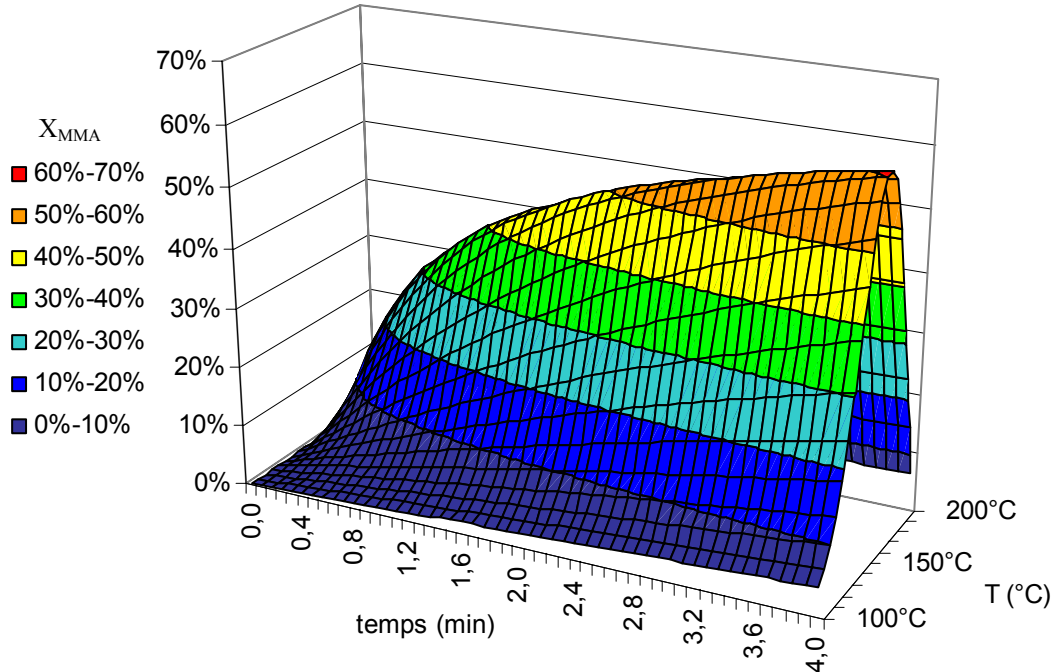
**Figure 43 :** Profils de température, de conversion en monomère et de la température plafond dans l'essai M2.

Ainsi, au fur et à mesure de la consommation du monomère, la température plafond diminue. Plus elle se rapproche de la température du milieu réactionnel, plus la consommation en monomère est ralentie, jusqu'à pratiquement s'arrêter. En ce point, la température plafond vaut celle du milieu réactionnel : la vitesse de polymérisation est nulle. Ce n'est que le refroidissement du milieu réactionnel par l'intermédiaire de la double enveloppe du réacteur, qui permet de relancer la polymérisation, uniquement s'il reste de l'amorceur pour amorcer la polymérisation. En effet, la température plafond n'affecte pas l'amorceur, qui naturellement continue de se décomposer pendant le plateau de la conversion en monomère. Ensuite, la consommation en monomère s'arrête car l'amorceur est totalement décomposé et aussi parce que la température devient trop basse pour décomposer ce qu'il en reste. Il est intéressant de noter que la température plafond semble remonter progressivement à partir du début du refroidissement de la cuve. Ceci traduit en fait le rôle de l'équilibre liquide – vapeur qui réintroduit le monomère dans la phase liquide, à mesure que la température baisse. Corollairement, la concentration en monomère augmente légèrement et la température plafond aussi.

### **3.4. Simulation prédictive en conditions isothermes**

La simulation numérique de la polymérisation du MMA sur molécules modèles semble donc relativement cohérente. Elle peut alors être utilisée de manière prédictive, en donnant l'évolution du système dans des conditions virtuelles. Elle peut en particulier être extrapolée selon un profil isotherme pour différentes températures, afin de dresser une « carte virtuelle » de la conversion en monomère et du degré de polymérisation instantané. L'objectif de l'extrapolation est naturellement de rechercher l'analogie avec l'extrusion réactive. Cependant, les hypothèses nécessaires à la simulation et qui semblaient être cohérentes en milieu modèle, sont probablement fortement restreintes en milieu fondu. Le but d'une telle « carte virtuelle » est donc simplement de dégager quelques tendances liées au mécanisme chimique de la polymérisation. De plus, l'absence de connaissance de la fraction volumique de la phase gaz conduit à simplifier la simulation, en considérant que le mélange est monophasique. De même, considérant la faible réactivité du squalane vis à vis du transfert et considérant le fait que la majorité des greffons sont probablement sur la chaîne linéaire, l'ENGAGE est simulé par le pentadécane. Par contre, la valeur de la densité de la polyoléfine est conservée pour faire le calcul des concentrations en réactifs.

La **Figure 44** représente la surface virtuelle de la conversion en monomère en fonction de la température et du temps, d'un système dont les conditions initiales correspondent à un mélange alcane / MMA (70% / 30%) avec 0,5%w de TBEC dans des conditions isothermes.



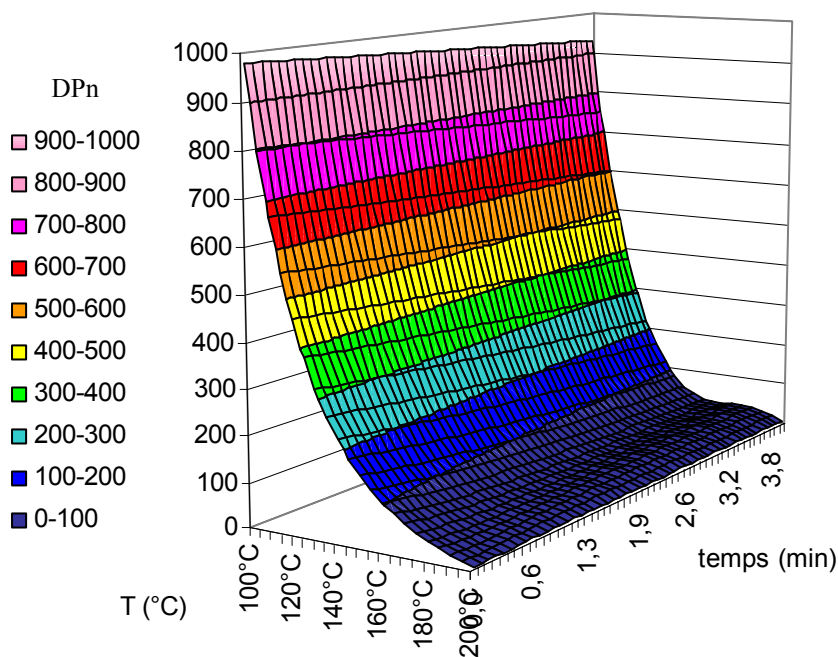
**Figure 44** : Taux de conversion en monomère estimée en profil isotherme.

Cette figure illustre l'influence de la réaction de dépropagation sur la conversion en monomère. En effet, alors qu'à température modérée (<150°C) une augmentation de la température augmente la consommation du monomère, à hautes températures une augmentation de la température abaisse fortement la conversion en monomère. Ceci traduit qu'à température modérée la réaction de propagation prévaut, alors qu'à hautes températures la réaction de dépropagation domine. Il est intéressant de noter que la surface n'est pas symétrique. En effet, à température modérée, les courbes isothermes croisent les courbes d'iso-conversions (colorées sur la **Figure 44**). Au contraire, aux températures élevées, les courbes isothermes sont absolument parallèles aux courbes d'iso-conversions. A de telles températures, la consommation du monomère n'a lieu que dans les premiers instant. Le système est figé par la suite.



La réaction de dépropagation devient d'autant plus limitante que la température est élevée. Néanmoins, dans l'optique d'une application en extrusion réactive, la recherche d'une conversion en monomère rapide et élevée est essentielle. Il semble donc nécessaire de se placer à des températures suffisamment élevées, sans malgré tout subir trop fortement la réaction de dépropagation.

Toutefois, ce qui pourrait être un optimum pour la conversion en monomère ne s'accorde pas avec le degré de polymérisation. En effet, les conditions de température optimale pour la conversion en monomère, génèreraient des chaînes dont les degrés de polymérisation seraient proche de 1. La *Figure 45* illustre la forte influence de la température sur le degré de polymérisation en nombre instantané.



*Figure 45* : Degré de polymérisation en nombre instantané, estimé en profil isotherme.

La combinaison de la réaction de dépropagation et de la réaction de transfert à la chaîne hydrocarbonée abaisse significativement la masse molaire des chaînes générées, à mesure que la température augmente. La légère augmentation du  $DP_n$  au cours du temps aux plus hautes températures n'est pas un artefact mathématique. En effet, à ces températures la très faible conversion en monomère est réalisée sur les premiers instants, laissant une concentration en monomère élevée pour la suite. D'un autre côté, la décomposition exponentielle de l'amorceur conduit rapidement à une concentration en radicaux infinitésimale, qui relève la valeur du degré de polymérisation instantané. Donc, les chaînes

potentiellement générées à ces temps possèdent effectivement un  $DP_n$  instantané un peu plus élevé, mais leur quantité reste absolument négligeable.

La diminution de la concentration en amorceur permettrait d'augmenter le  $DP_n$ . Cependant, elle abaisse fortement la vitesse de consommation en monomère, ce qui à un temps court est fort préjudiciable au taux de conversion en monomère. Il semble donc essentiel de parvenir à un compromis thermique entre la conversion en monomère, la masse molaire des chaînes formées et le temps de réaction, afin de générer suffisamment de chaînes de masses molaires raisonnablement élevées en un temps court.

## **Conclusion**

La complexité du greffage radicalaire de MMA sur l'ENGAGE a pu être appréhendée par une étude sur molécules modèles. Les molécules modèles se substituent à la polyoléfine, abaissant la viscosité et autorisant ainsi la mise au point et le suivi des réactions en réacteur autoclave instrumenté. Les molécules modèles sont de compositions chimiques proches de celle de l'ENGAGE. Le pentadécane modélise la chaîne hydrocarbonée linéaire tandis que le squalane ou le tétraméthylpentadécane modélisent l'influence des ramifications. De points d'ébullition élevés, ils permettent d'effectuer les réactions dans des conditions de températures et de concentrations semblables à celles rencontrées pendant l'extrusion réactive de la polyoléfine.

Cet outil s'est révélé essentiel à la compréhension des facteurs qui régissent le mécanisme du greffage. L'étude sur molécules modèles confirme l'approche chimique envisagée en apportant la preuve analytique de PMMA greffé sur une chaîne hydrocarbonée. La détermination de la réactivité des sites de greffage que sont les groupements CH et les groupes méthylènes, laisse supposer, par extrapolation, que dans le cas de l'ENGAGE, les groupes méthylène seraient majoritairement à l'origine des greffons. L'étude sur molécules modèles confirme également la formation d'homopolymère, dont l'origine provient principalement de l'amorçage par des radicaux méthyles. Ces derniers proviennent de la  $\beta$ -scission des radicaux alcoxyles issus de la décomposition de l'amorceur. La diminution de la température mais aussi le remplacement du DCP par le TBEC, générant un radical alcoxyle et un radical percarbonate, très favorable à l'abstraction d'atome d'hydrogène des chaînes hydrocarbonées, sont des actions améliorant significativement l'efficacité du greffage. Enfin, l'étude expérimentale met en évidence l'influence du phénomène de dépropagation, qui limite notablement la masse molaire des chaînes, mais aussi la conversion en monomère.

Afin d'élucider l'incidence des différentes réactions sur la polymérisation, une simulation numérique des expériences sur molécules modèles a été mise au point. Fondée sur une partie des réactions du mécanisme chimique de greffage, elle a permis l'ajustement systématique des paramètres cinétiques inconnus. La cohérence des paramètres ajustés, ainsi que le très bon accord avec les résultats expérimentaux, souligne le bien-fondé de cette simulation qui a pris en compte les principales réactions gouvernant la polymérisation du

MMA dans les conditions de l'étude sur molécules modèles. Elle confirme la forte influence de la réaction de dépropagation, et ce d'autant plus que la température est élevée et que la concentration en monomère est faible. La simulation numérique souligne également l'importance de la réaction de transfert aux chaînes hydrocarbonées. Bien qu'abaissant la masse molaire des chaînes de PMMA, cette réaction présente l'avantage d'amorcer un greffon, donc de favoriser le greffage.

Les différents paramètres cinétiques étant disponibles, la simulation a pu être utilisée de manière prédictive. Elle donne ainsi l'évolution de la conversion en monomère et de la masse molaire en fonction du temps de réaction et de la température, en profil isotherme. Elle souligne alors le nécessaire compromis à réaliser entre une conversion en monomère rapide et élevée d'un côté, et des chaînes de masses molaires raisonnablement élevées de l'autre.

Les limitations chimiques mises en évidence dans l'étude modèle s'exprimeront nécessairement dans le milieu fondu et ne pourront qu'en perturber davantage les réactions de greffage. Il ressort néanmoins de l'étude modèle, que la synthèse de copolymères greffés de masses molaires supérieures à 5000 g/mol est possible, dans des conditions de température et de concentration semblables à celles rencontrées en extrusion réactive. En particulier, l'étude modèle semble indiquer que l'optimisation du greffage par extrusion réactive devrait s'appuyer sur le contrôle de la température d'extrusion et sur l'utilisation du TBEC.



*CHAPITRE III :*  
*SYNTHÈSE DE COPOLYMERES GREFFES PAR*  
*EXTRUSION REACTIVE*

<b>Introduction .....</b>	<b>111</b>
<b>1. Caractérisation du mélange.....</b>	<b>112</b>
1.1. Calcul des paramètres de solubilité.....	112
1.2. Détermination du coefficient de diffusion du MMA dans l'ENGAGE.....	116
1.3. Choix des profils de vis d'extrusion.....	118
<b>2. Etude de la synthèse de copolymères greffés par extrusion réactive.....</b>	<b>120</b>
2.1. Etude de l'influence de divers paramètres.....	121
2.1.1. Influence de la température.....	121
2.1.2. Influence de la proportion en monomère.....	122
2.1.3. Influence de la nature de l'amorceur.....	123
2.1.4. Influence du temps de séjour.....	126
2.2. Etude des réactions de couplage.....	127
2.2.1. Etude rhéologique comparative de l'ENGAGE et de l'essai E2.....	127
2.2.2. Etude du taux d'insoluble.....	129
2.3. Etude comparative avec l'étude sur molécules modèles.....	130
2.3.1. Etude des masses molaires générées.....	131
2.3.2. Etude comparative avec une simulation théorique.....	133
<b>3. Etude des morphologies obtenues.....</b>	<b>136</b>
3.1. L'architecture des copolymères greffés.....	136
3.2. Comparaison morphologique d'un mélange réactif et non réactif.....	138
3.3. Etude des morphologies des systèmes réactifs.....	140
3.4. La morphologie après extraction de l'homopolymère.....	144
<b>Conclusion.....</b>	<b>149</b>



## Introduction

L'étude bibliographique du *Chapitre I* a mis en évidence le fait que le greffage radicalaire sur polyoléfine était une modification chimique relativement complexe, tant du point de vue des mécanismes chimiques que du procédé de mise en œuvre réactive. L'étude sur molécules modèles, développée dans le *Chapitre II*, a permis de découpler l'influence du procédé et de la viscosité, afin de préciser l'incidence de divers paramètres sur le mécanisme chimique du greffage. Ainsi, la température joue un rôle essentiel en milieu modèle. En favorisant la réaction de dépropagation, elle inhibe la polymérisation et abaisse en conséquence la conversion en monomère et la masse molaire des chaînes générées. De plus, la température favorise la formation d'homopolymère, en générant des radicaux méthyles par la réaction de  $\beta$ -scission des radicaux alcoxyles. En conséquence, le contrôle de la température semble être fondamental pour favoriser le greffage. Le choix de l'amorceur est également déterminant car c'est de son mode de décomposition dont dépend en particulier la formation de l'homopolymère. Avec sa moins grande propension à générer des radicaux méthyles, le TBEC semble être un meilleur candidat à l'abstraction d'atome d'hydrogène que le DCP. Enfin, la simulation numérique (*Chap. II 3.*) a souligné la nécessité de maîtriser le compromis entre la conversion rapide en monomère d'un côté et des masses molaires élevées de l'autre.

Ces limitations chimiques mises en évidence dans l'étude sur molécules modèles s'ajoutent à celles du milieu fondu rencontré en extrusion réactive. En effet, l'ENGAGE apporte des contraintes de miscibilité avec le MMA et le PMMA. De plus, par sa viscosité (et en particulier par le rapport de viscosité avec le monomère), il apporte aussi des contraintes de mélange (*Chap. I 3.1.*). En outre, la diffusion des différentes espèces réactives est susceptible de contrôler le micro-mélange et de modifier la cinétique chimique. L'hypothèse d'homogénéité est alors difficilement satisfaite dans un tel milieu fondu. Enfin, le procédé impose un ensemble de contraintes telles qu'un temps de réaction court, ou des auto-échauffements par dissipation visqueuse.

Dans une première partie, la question de la nature du mélange réactionnel est envisagée de l'injection du monomère à la sortie de la filière. La deuxième partie décrit la synthèse des copolymères greffés en extrusion réactive et discute les résultats au regard de l'étude sur molécules modèles. Enfin, la dernière partie détaille les morphologies observées.



## 1. Caractérisation du mélange.

La notion de mélange qui est supposé homogène et instantané dans le cas des réactions sur molécules modèles, tout au moins initialement, devient cruciale dans le cas des réactions sur la polyoléfine fondue. En effet, les contraintes de viscosité et de miscibilité ainsi que les contraintes liées à l'action mécanique du mélange, sont susceptibles d'entraîner des séparations de phases et des gradients de concentration et de température préjudiciables à l'homogénéité du milieu réactionnel. Les conditions moyennes globales sont alors très différentes des conditions réelles locales. Par exemple, une concentration locale en monomère élevée est susceptible de favoriser la formation de l'homopolymère. Il est donc essentiel de caractériser la qualité du mélange.

L'accessibilité rapide, à l'échelle moléculaire, des différentes fonctions réactives sur le site de la réaction, dépend de plusieurs paramètres. Tout d'abord, il est nécessaire de caractériser la miscibilité des composants du mélange. Le calcul des paramètres de solubilité permet d'en faire une première approche. Ensuite, le temps d'homogénéisation à l'échelle moléculaire, dépend de la diffusion moléculaire, et en particulier dans notre étude, du coefficient de diffusion du MMA dans l'ENGAGE. Enfin, l'action de mélange, par la création de structures fines de matière, permet d'accélérer l'homogénéisation du mélange.

### 1.1. Calcul des paramètres de solubilité.

D'après la thermodynamique élémentaire, un mélange binaire de A et B est miscible pour une composition particulière si les *Equations 16* sont satisfaites.

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m < 0 \quad \text{et} \quad \left( \frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_B^2} \right)_{T,P} > 0 \quad \text{Equations 16}$$

Avec  $\Delta G_m$ ,  $\Delta H_m$  et  $\Delta S_m$  respectivement l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie de mélange.  $\phi_B$  la fraction volumique du composant B.

En envisageant le mélange de segments de polymères avec le solvant, Flory et Huggins<sup>[128]</sup> ont trouvé une expression de l'énergie libre, que Scott et Tompa<sup>[129]</sup> ont étendu au cas des mélanges de polymères, selon l'*Equation 17*.

$$\Delta G_m = \frac{RTV}{V_r} \left[ \frac{\phi_A}{x_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{x_B} \ln \phi_B + \chi_{AB} \cdot \phi_A \cdot \phi_B \right] \quad \text{Equation 17}$$

Avec  $V$  et  $V_r$ , respectivement le volume total de mélange et le volume de référence.  
 $\phi_A$  et  $\phi_B$ , les fractions volumiques des composants  $A$  et  $B$ .  
 $x_A$  et  $x_B$ , les degrés de polymérisation en référence à  $V_r$ .  
 $\chi_{AB}$ , le paramètre d'interaction relié à l'enthalpie d'interaction des unités monomères.

Les deux premiers termes de l'Equation 17 correspondent aux termes entropiques. Ils sont toujours négatifs, donc favorables à la miscibilité. Cependant, dans le cas de polymères de degrés de polymérisation élevés, cette composante entropique devient négligeable. La miscibilité dépend alors essentiellement de la valeur du paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$ . En appliquant à l'Equation 17 les conditions critiques de miscibilité données par l'Equation 18, Scott<sup>[129]</sup> définit un paramètre d'interaction critique  $\chi_{AB\ cr}$  (Equation 19).

$$\frac{\delta^2 \Delta G_m}{\delta \phi_A^2} = \frac{\delta^3 \Delta G_m}{\delta \phi_A^3} = 0 \quad \text{Equation 18}$$

$$\chi_{AB\ cr} = \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{\sqrt{x_A}} + \frac{1}{\sqrt{x_B}} \right]^2 \quad \text{Equation 19}$$

Deux polymères donnés seront miscibles si leur paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$  est inférieur au paramètre critique  $\chi_{AB\ cr}$ . Ainsi, plus leurs degrés de polymérisation sont élevés, plus  $\chi_{AB\ cr}$  devient petit et plus le paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$  doit être faible pour assurer la miscibilité. Ce paramètre peut être déterminé à partir des paramètres de solubilité  $\delta$  selon l'Equation 20<sup>[128]</sup>. Plus les paramètres de solubilité des deux composés sont proches, plus  $\chi_{AB}$  est petit et favorable à la miscibilité. De même, la température favorise la miscibilité.

$$\chi_{AB} = \frac{V_r}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2 \quad \text{Equation 20}$$

Le paramètre de solubilité  $\delta$ , souvent appelé paramètre d'Hildebrand, décrit relativement bien les variations d'enthalpie de mélange de systèmes non polaires, mais les résultats ne sont pas uniformes pour des systèmes polaires. Hansen propose alors de décomposer le paramètre d'Hildebrand en trois termes ( $\delta_d$ ,  $\delta_p$  et  $\delta_h$ ) représentant les différentes contributions – dispersive, polaire et liaison hydrogène – de l'énergie de mélange. Ainsi, chaque solvant et chaque polymère possède des coordonnées dans un repère à trois dimensions, définissant un domaine de solubilité tri-dimensionnel. Dans un mélange binaire,

la distance  $\Delta$  entre les composants du mélange, donnée par l'Equation 21, conditionne directement la valeur de  $\chi_{AB}$ .

$$\Delta = \sqrt{(\delta_{d,A} - \delta_{d,B})^2 + (\delta_{p,A} - \delta_{p,B})^2 + (\delta_{h,A} - \delta_{h,B})^2} \quad \text{Equation 21}$$

L'Annexe C5 donne le détail des calculs des différentes composantes des paramètres de solubilité. Le Tableau 19 rassemble alors les distances  $\Delta$  entre les principaux composés du mélange en milieu fondu.

	Distance $\Delta$ (J <sup>1/2</sup> .cm <sup>3/2</sup> )		
	MMA	PMMA	ENGAGE
MMA	-	4	9
PMMA	4	-	9
ENGAGE	9	9	-
DCP	5	6	6
TBEC	2	5	8

Tableau 19 : Distances  $\Delta$  entre les principaux composés du milieu fondu.

La représentation graphique des paramètres de solubilités d'Hansen nécessite trois dimensions. Les diagrammes ternaires autorisent la représentation plane d'un espace à trois dimensions. Les trois cotés du diagramme représentent alors la proportion des contributions dispersives, polaires et liaisons hydrogène. La Figure 46 illustre ainsi le diagramme ternaire des principaux composants du mélange réactionnel et des solvants utilisés pour le traitement des échantillons.

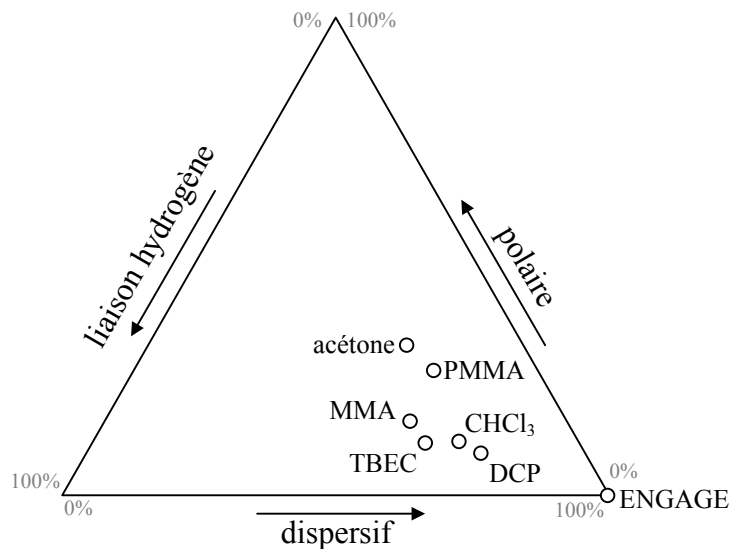


Figure 46 : Diagramme ternaire de solubilité des principaux composés du milieu fondu.

Le diagramme ternaire de la **Figure 46**, ainsi que les valeurs de distances  $\Delta$  du **Tableau 19** renseignent sur le comportement au mélange des différents composants du milieu réactionnel. Au niveau de la zone d'injection du monomère et de l'amorceur, le mélange est globalement binaire (on néglige l'amorceur). En dépit d'une distance  $\Delta = 9 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}$  relativement élevée entre le MMA et l'ENGAGE, le paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$  semble inférieur à  $\chi_{AB \text{ cr}}$ , tout du moins à haute température. En effet, les essais de solubilisation de la polyoléfine dans le MMA à 50°C montrent déjà un fort gonflement des granulés d'ENGAGE jusqu'à la formation d'une seule phase limpide. De plus, le THF, qui possède des paramètres de solubilité très proches de ceux du MMA, parvient à solubiliser visuellement l'ENGAGE. Ainsi, à 150°C le paramètre  $\chi_{AB}$  du couple MMA / ENGAGE est encore abaissé et le mélange est probablement miscible.

Au cours de la polymérisation du MMA, la formation du PMMA introduit un nouveau composant dans le mélange. La distance élevée ( $\Delta = 9 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}$ ) entre le PMMA et la polyoléfine conduit probablement à un paramètre d'interaction  $\chi_{AB}$  équivalent au couple MMA / ENGAGE. Cependant, les degrés de polymérisation élevés du PMMA et de l'ENGAGE abaissent fortement la valeur de  $\chi_{AB \text{ cr}}$ . Aussi, il y a séparation de phase et la température ne permet vraisemblablement pas de réduire suffisamment  $\chi_{AB}$ . Le MMA qui présente des affinités préférentielles avec le PMMA ( $\Delta = 4 \text{ J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2}$ ) a donc probablement tendance à se partager entre les deux phases du système, en formant un gradient de concentration décroissant du PMMA vers l'ENGAGE. Enfin, les deux amorceurs possèdent de meilleures affinités avec le MMA qu'avec le PMMA ou l'ENGAGE (le TBEC davantage encore que le DCP). Aussi, ils se retrouvent probablement dans le MMA.

Le **Tableau 20** rassemble les tendances de miscibilités à chaud des différents composants du milieu réactionnel en extrusion.

	MMA	PMMA	ENGAGE
PMMA	+	+	-
ENGAGE	+	-	+
DCP	+	+	+
TBEC	+	+	+

**Tableau 20** : Tendances de miscibilité des principaux composés du milieu fondu.

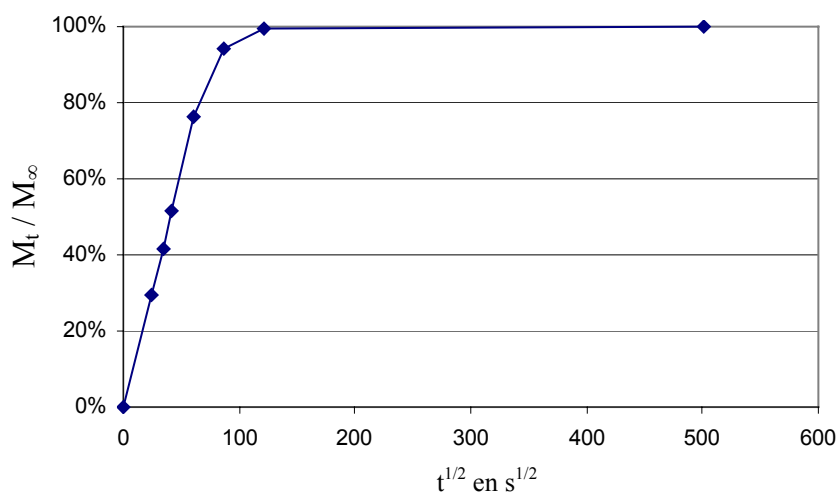
+ : miscible et - : non-miscible

Lors du traitement des échantillons, le chloroforme ( $\text{CHCl}_3$ ) solubilise l'ensemble des composants du mélange. Quant à l'acétone, à froid, il solubilise tous les composants du mélange, le PMMA compris, mais entraîne la précipitation de l'ENGAGE. Enfin, lors de l'étude sur molécules modèles, l'heptane, dont les paramètres de solubilité sont équivalents à ceux de l'ENGAGE, entraîne la précipitation du PMMA à froid.

## 1.2. Détermination du coefficient de diffusion du MMA dans l'ENGAGE.

Les considérations thermodynamiques de la partie précédente, semblent indiquer qu'à haute température le mélange MMA / ENGAGE est probablement miscible. Néanmoins, lors de l'injection du monomère et de l'amorceur dans la polyoléfine fondue, le mélange n'est pas instantané. En effet, le rapport de viscosité ( $\lambda \ll 10^{-3}$  à  $150^\circ\text{C}$ ) entre l'ENGAGE et le MMA est tel que la polyoléfine subit dans un premier temps un phénomène de glissement (cf. *Chap. I 3.1*). C'est la diffusion du MMA dans l'ENGAGE qui va permettre le mélange à l'échelle moléculaire. Il est donc essentiel de parvenir à déterminer un ordre de grandeur du coefficient de diffusion du MMA dans l'ENGAGE, pour estimer les limitations d'ordre diffusif.

Pour ce faire, une plaque d'ENGAGE de 1,0 mm d'épaisseur est immergée dans du MMA, à température ambiante. Puis, par pesée de la plaque, la prise de masse (notée  $M_t$ ) est déterminée régulièrement, jusqu'à une prise de masse stabilisée aux temps longs (notée  $M_\infty$ ). Le rapport  $M_t / M_\infty$  correspondant à la prise de masse relative est généralement représenté graphiquement en fonction de la racine carré du temps, selon la *Figure 47*.



*Figure 47* : Evolution de la prise de masse relative d'une plaque d'ENGAGE de 1 mm d'épaisseur.

La prise de masse relative est couramment ajustée par la relation empirique de l'Equation 22.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = k.t^n \quad \text{Equation 22}$$

Avec  $t$  le temps en s,  $k$  et  $n$  des coefficients d'ajustement.

Le tracé de  $\ln ( M_t / M_\infty )$  en fonction de  $\ln ( t )$  permet de vérifier l'ajustement à la relation empirique et d'en déterminer le coefficient  $n$ . Jusqu'à une prise de masse élevée, l'ajustement est excellent avec un coefficient de corrélation très proche de 1. Le coefficient  $n = 0,51$  ainsi déterminé, attesterait alors de la nature Fickienne du phénomène de transport. En effet, dans un mécanisme Fickien, la vitesse de diffusion, significativement inférieure à celle de relaxation des chaînes d'ENGAGE, conduit à  $n = 0,5$ .

L'intégration de la loi de Fick, en se restreignant à des prises de masses relatives inférieures à 50%, permet d'établir la relation de l'Equation 23<sup>[130]</sup>.

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{e} \sqrt{\frac{D.t}{\pi}} \quad \text{Equation 23}$$

Avec  $e$  l'épaisseur du film et  $D$  le coefficient de diffusion.

La pente de la courbe de la **Figure 47** dans les premiers instants permet alors d'accéder à la valeur du coefficient de diffusion :  $D = 3.10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  à 25°C.

En dépit des incertitudes engendrées par la diffusion du MMA par les cotés de la plaque, ainsi que par le protocole expérimental, la méthode par prise de masse permet une bonne estimation du coefficient de diffusion du MMA dans l'ENGAGE à 25°C. Cette valeur de coefficient de diffusion semble indiquer qu'il n'y a pas particulièrement de limitation diffusives au mélange. En effet, en faisant l'hypothèse d'une dépendance Arrhenienne du coefficient de diffusion avec une énergie d'activation de 100 kJ/mol<sup>[131]</sup>, le coefficient de diffusion à 150°C est alors de l'ordre de  $10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$ , attestant d'une diffusion rapide du MMA dans la polyoléfine.

Si on considère une couche statique d'ENGAGE d'épaisseur  $L = 1\text{mm}$ , alors le temps de mélange à 150°C, uniquement par diffusion peut être estimé par l'Equation 24<sup>[132,133]</sup>.

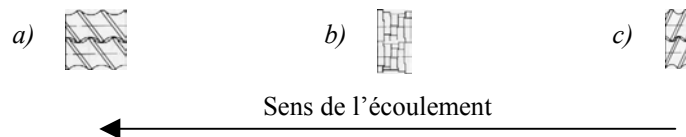
$$t_D = \frac{L^2}{D} \approx 10s \quad \text{Equation 24}$$

Ce résultat met en évidence la diffusion rapide du MMA dans l'ENGAGE à 150°C. Il souligne également le rôle essentiel de l'action de mélange dans la génération de structures fines, pour accélérer le temps de mélange et accéder à l'homogénéisation

### 1.3. Choix des profils de vis d'extrusion.

Comme cela a été évoqué dans le *Chapitre I*, l'efficacité de l'action de mélange dépend de nombreux paramètres tels que la vitesse de rotation et le profil des vis d'extrusion, le débit massique ou enfin le taux de remplissage de l'extrudeuse. Tous ces paramètres interviennent, plus ou moins directement, sur le taux de cisaillement du mélange. En favorisant la formation de structures fines, le taux de cisaillement diminue considérablement le temps nécessaire à l'homogénéisation.

Le profil de la vis d'extrusion conditionne particulièrement les forces de cisaillement tout au long de l'extrusion. Les éléments de vis peuvent se décomposer en trois catégories, détaillées dans la *Figure 48*.

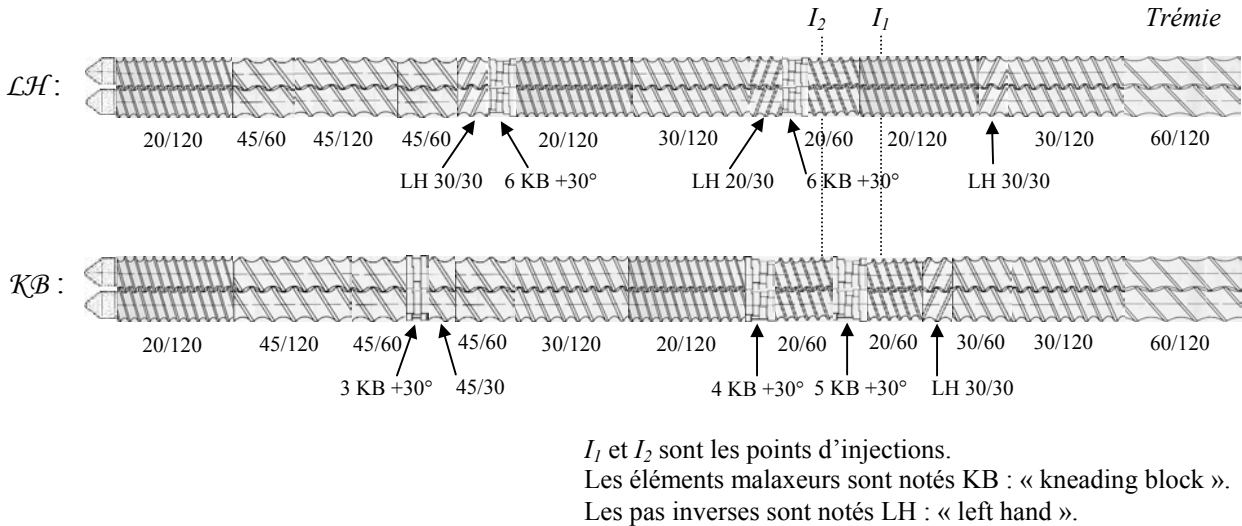


*Figure 48* : Catégories d'éléments de bi-vis corotative. a) élément de transport, b) malaxeur, c) pas inverse.

L'élément de transport n'est pas très cisailant. Il assure principalement le déplacement de la matière vers la filière. Par contre, l'élément malaxeur (en configuration +30°) participe peu au transport de la matière. Lorsque des éléments malaxeurs sont placés en série, la matière y subit un taux de cisaillement plus intense que dans les éléments de transport. Enfin, le pas inverse s'oppose au transport de la matière. Il forme alors une zone pleine dont le taux de cisaillement est particulièrement élevé. Les éléments b) et c) sont donc essentiels pour améliorer le mélange, et ce tout particulièrement juste en aval de l'injection du monomère. Cependant, la forte viscosité du mélange entraîne un phénomène de dissipation visqueuse

d'autant plus élevé que le taux de cisaillement est important. La contrepartie de ces éléments cisailants est donc une augmentation de la température.

La **Figure 49** détaille les deux profils de vis  $\mathcal{LH}$  et  $\mathcal{KB}$  utilisés pour l'étude en extrusion réactive.



**Figure 49** : Schéma des deux profils de vis utilisés :  $\mathcal{LH}$  et  $\mathcal{KB}$ .

Dans la zone réactive, les deux pas inverses ainsi que les deux séries de malaxeur du profil  $\mathcal{LH}$  génèrent donc un cisaillement particulièrement intense, mais aussi une forte élévation de la température du milieu réactionnel. Les trois séries de malaxeur du profil  $\mathcal{KB}$  sont quant à eux sensiblement moins cisailants, autorisant un meilleur contrôle de la température.

En conclusion, la combinaison d'une diffusion rapide du MMA dans l'ENGAGE, d'une miscibilité plutôt favorable et d'une zone de mélange intense juste en aval de l'injection du monomère laisse supposer que le mélange à l'échelle moléculaire du milieu réactionnel initial est rapidement atteint. Puis, la polymérisation du MMA génère ensuite une séparation de phase et probablement un gradient de concentration en monomère entre la phase riche en PMMA et celle riche en polyoléfine. Un tel cas de figure favorise la formation d'homopolymère. Des zones de mélanges intenses dans la zone réactive permettent alors d'augmenter la formation d'interfaces propices au greffage. Cette séparation de phase, qui altère l'homogénéité du milieu réactionnel, est défavorable au greffage, mais elle est naturellement inhérente à l'élaboration d'une morphologie.



## 2. Etude de la synthèse de copolymères greffés par extrusion réactive.

L'appareillage de mise en œuvre ainsi que les principaux paramètres procédé utilisés pour l'extrusion de différents mélanges réactifs sont détaillés en *Annexe C1*. Le grand nombre de variables du procédé d'extrusion réactive ne favorise pas la comparaison des essais entre eux. En effet, à la différence des débits d'alimentation qui peuvent être contrôlés, la température de la matière est presque totalement subite par l'opérateur. Comme cela a été évoqué dans la partie 1.3 de ce chapitre, le choix du profil et de la vitesse de rotation des vis peut permettre d'orienter le profil de température, mais en aucun cas il ne s'agit d'un réel contrôle de la température. Le **Tableau 21** rassemble les principales conditions d'extrusion utiles à la discussion et en particulier les valeurs de température matière moyennes mesurées en un point de la zone réactive ( $T_{vis}$ ) et en filière ( $T_{filière}$ ), et de temps de séjour moyen ( $\tau$ ).

Essai	Profil	$\tau$	ENGAGE <sub>i</sub>	MMA <sub>i</sub>	Amorceur	T <sub>consigne</sub>	T <sub>vis</sub>	T <sub>filière</sub>
E1	$\mathcal{LH}$	6 min	100%	-	-	150°C	180°C	180°C
E2	$\mathcal{LH}$	6 min	70%	30%	1,5% DCP	150°C	-	-
E3	$\mathcal{LH}$	6 min	70% + 16% PMMA*	14%	-	150°C	165°C	170°C
E4	$\mathcal{KB}$	3 min	70%	30%	0,5% TBEC	135°C	140°C	170°C
E5	$\mathcal{KB}$	3 min	50%	50%	0,5% DCP	150°C	155°C	170°C
E6	$\mathcal{KB}$	3 min	50%	50%	0,5% TBEC	135°C	140°C	170°C
E7	$\mathcal{KB}$	3 min	70%	30%	0,25% TBEC	135°C	140°C	170°C
E8	$\mathcal{KB}$	2 min	70%	30%	0,25% TBEC	135°C	145°C	170°C
E9	$\mathcal{KB}$	1 min	70%	30%	0,25% TBEC	135°C	155°C	170°C

\* PMMA de l'essai E3 synthétisé au préalable et ajouté avec l'ENGAGE. Avec ENGAGE<sub>i</sub> et MMA<sub>i</sub>, les proportions massiques à l'alimentation.

**Tableau 21** : Conditions expérimentales des extrusions E1 à E9.

Les joncs d'extrusion subissent ensuite différents traitements (*Annexe C2*) et analyses (*Annexe C4*) afin de pouvoir caractériser chaque essai d'extrusion par plusieurs indicateurs. Ainsi, la conversion en monomère ( $X_{MMA}$ ), l'efficacité de greffage ( $GE = MMA_{greffé}/MMA_{converti}$ ) et les degrés de polymérisation moyens de l'homopolymère synthétisé ( $\overline{DP}_n$  et  $\overline{DP}_w$ ), sont déterminés pour les essais E2 à E9. A l'aide de ces indicateurs, les influences de la température, de la nature de l'amorceur, de la concentration en monomère et du temps de séjour sont évaluées. Puis, l'occurrence des réactions secondaires de couplage est approchée par une étude rhéologique et par la mesure des taux d'insoluble. Enfin, une étude comparative avec l'étude sur molécules modèles est proposée.

## 2.1. Etude de l'influence de divers paramètres.

### 2.1.1. Influence de la température.

Le **Tableau 22** rassemble quelques données des extrusions E1 à E3. La forte viscosité de l'ENGAGE ( $\eta_0 \sim 4000$  Pa.s à 150°C), couplée au profil de vis  $\mathcal{LH}$  fortement cisailant, se traduit dans l'essai E1 par une forte température matière lors de l'extrusion de la polyoléfine seule, même à faible débit et à faible vitesse de rotation des vis. Dans l'essai E3, l'ajout en trémie de 16% de PMMA et l'injection de 14% de MMA (sans amorceur), permet de diminuer les températures matière mesurées ( $T_{\text{vis}}$  et  $T_{\text{filière}}$ ). Tout d'abord, l'injection du monomère froid contribue probablement à la diminution de la température. De plus, il est vraisemblable que le MMA (en partie présent jusqu'en sortie de la filière) joue le rôle de plastifiant, abaissant alors l'échauffement par dissipation visqueuse. Malgré tout, la température demeure relativement élevée. L'essai E3 a été réalisé pour reproduire les conditions de l'essai E2, en l'absence de toute réaction. C'est à dire qu'un PMMA de masse molaire équivalente à celle de l'homopolymère de l'extrusion E2, a été synthétisé préalablement. Les conditions de température observées lors de l'essai E3 sont probablement assez proches de celles rencontrées dans l'essai E2 (qui n'ont pas été enregistrées).

	$T_{\text{vis}}$	$T_{\text{filière}}$	$X_{\text{MMA}}$	GE	$\overline{DP}_n$	$\overline{DP}_w$
E1	180°C	180°C	-	-	-	-
E2	-	-	46%	30%	18	43
E3	165°C	170°C	0%	-	18	29

**Tableau 22** : Quelques données des extrusions E1 à E3.

Dans ces conditions de température et au regard des informations tirées de l'étude sur molécules modèles (*Chap. II*), il est possible que la réaction de dépropagation soit particulièrement effective, limitant ainsi la conversion en monomère et les masses molaires générées. De même, la concentration élevée en amorceur (1,5%w) participe aussi probablement à la diminution des masses molaires.

2.1.2. Influence de la proportion en monomère.

Afin d'abaisser la température du milieu réactionnel, un profil de vis sensiblement moins cisailant est conçu. C'est le profil  $\mathcal{KB}$  détaillé précédemment dans la **Figure 49**. Les extrusions E4 à E6 sont alors réalisées dans le but de confirmer l'influence de la nature de l'amorceur et de la concentration en monomère, dégagée lors de l'étude en milieu modèle. Le **Tableau 23** donne les valeurs de température matière mesurées, ainsi que les principaux résultats d'analyse.

	MMA <sub>i</sub>	Amorceur	T <sub>vis</sub>	T <sub>filière</sub>	X <sub>MMA</sub>	GE	$\overline{DP}_n$	$\overline{DP}_w$
E4	30%	TBEC	140°C	170°C	66%	42%	500	1500
E5	50%	DCP	155°C	170°C	64%	22%	390	1300
E6	50%	TBEC	140°C	170°C	78%	33%	650	1600

**Tableau 23** : Quelques données des extrusions E4 à E6.

Ce nouveau profil permet d'abaisser significativement la température T<sub>vis</sub>. Par contre, la température en sortie de filière semble relativement invariable (à l'exception de E1).

La différence entre les essais E4 et E6 tient principalement au fait que E6 a été réalisé avec une concentration en monomère nettement plus élevée. La hausse du taux de conversion en monomère qui en résulte est significative au regard des incertitudes expérimentales. Elle traduit l'augmentation de la valeur de la température plafond avec la concentration en monomère, donc la diminution de l'influence de la réaction de dépropagation. De plus, la dilution de la polyoléfine par une proportion en monomère plus élevée, entraîne logiquement la diminution de la probabilité de greffage, donc du GE entre l'essai E4 et E6.

En comparaison de l'essai E2, réalisé avec une forte concentration de DCP et une température élevée, les essais E4 et E6, réalisés à une température plus modeste avec une concentration en TBEC plus faible, favorisent fortement la croissance des chaînes de PMMA.

### 2.1.3. Influence de la nature de l'amorceur.

L'essai E5 a été réalisé de manière similaire à l'essai E6, mais avec le DCP afin de comparer l'influence de la nature de l'amorceur sur l'efficacité de greffage (cf. *Tableau 23*). Les valeurs de GE sembleraient confirmer la plus grande aptitude à l'abstraction d'atome d'hydrogène du TBEC. Néanmoins, les 15°C d'écart sur la valeur de la température  $T_{vis}$  souligne que le profil thermique est loin d'être équivalent entre ces deux essais. Or, une température plus élevée favoriserait la formation d'homopolymère, donc la diminution du GE de l'essai E5. De plus, la forte proportion en monomère défavorisant le greffage, ne permet pas une différenciation sans ambiguïté du rôle de la nature de l'amorceur en milieu fondu.

L'étude des bouts de chaînes des homopolymères des essais E2, E4, E5 et E6 par spectroscopie MALDI-TOF (*Annexe C4*) révèle deux grands cas de figure. Les spectres des essais E2 et E5, réalisés avec le DCP confirment un amorçage quasi exclusif de l'homopolymère par les radicaux méthyles. La *Figure 50* illustre le spectre MALDI-TOF de l'homopolymère de l'essai E5 et le *Tableau 24* donne l'attribution des différents symboles utilisés.

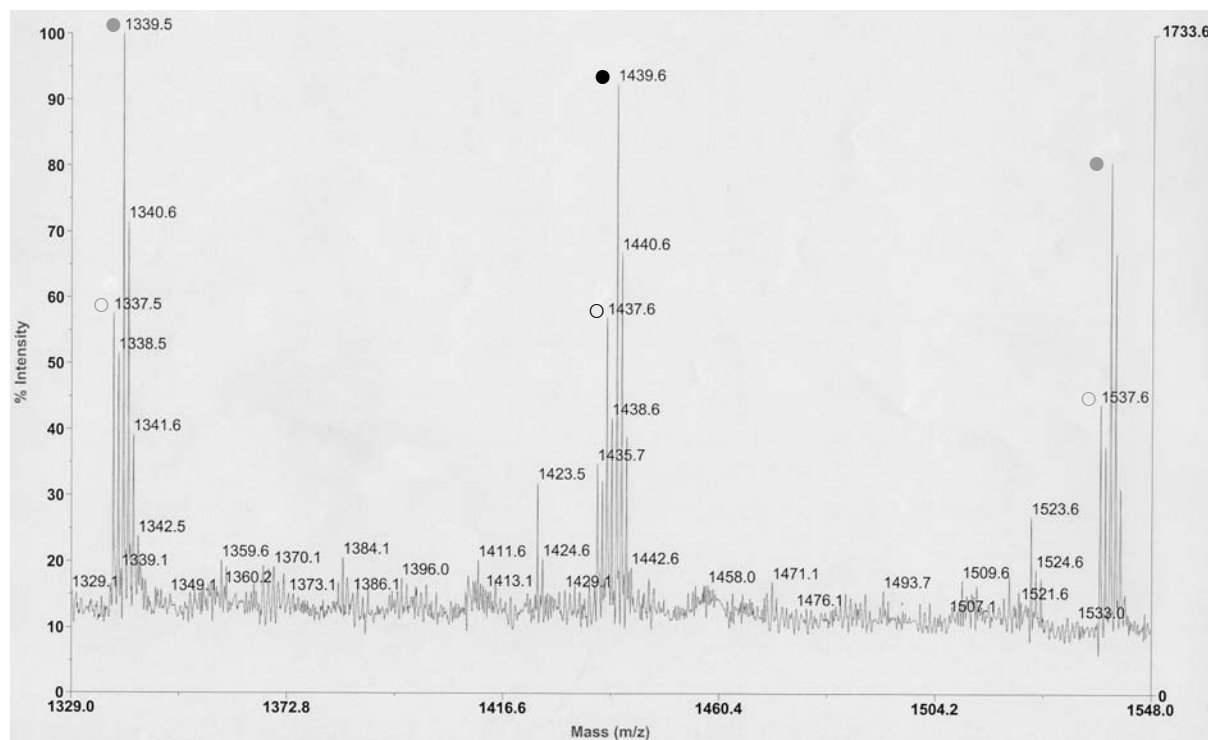
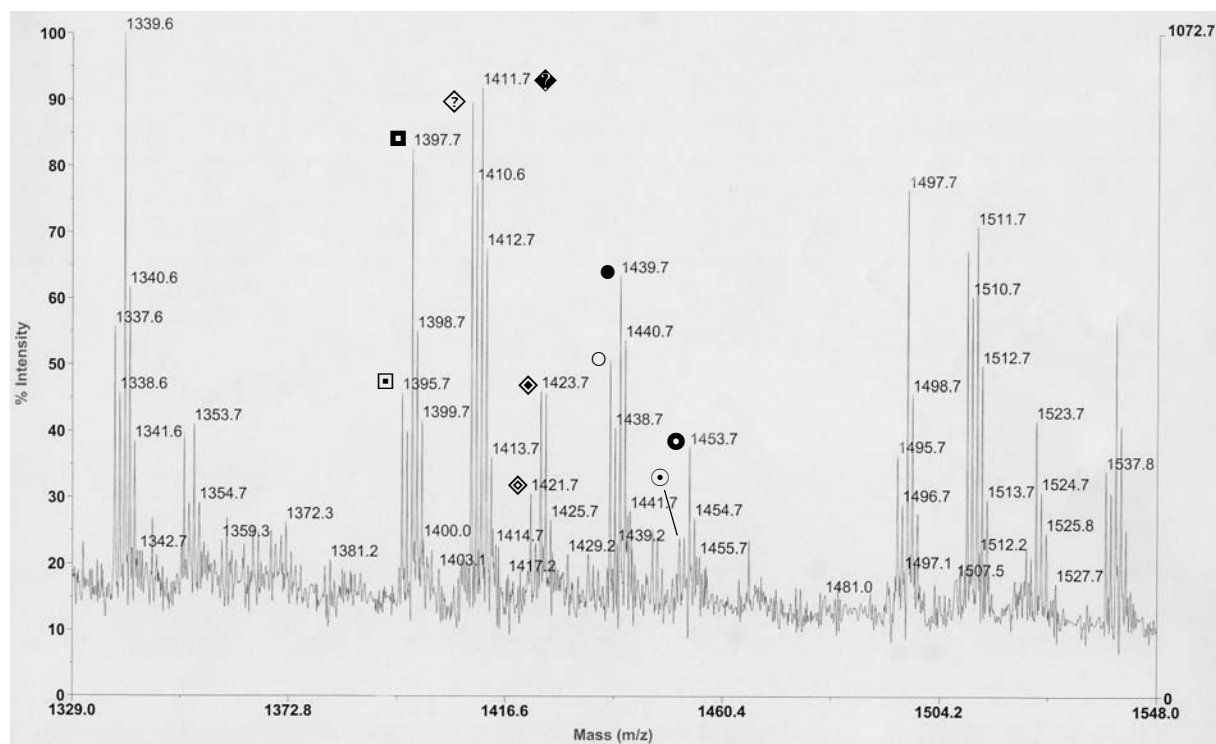


Figure 50 : Spectre MALDI-TOF de l'homopolymère de l'essai E5.

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale	Masse isotopique théorique
○	$\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	13	1437,6	1437,7
●	$\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	13	1439,6	1439,7

**Tableau 24** : Identification des principales masses isotopiques de l'homopolymère de l'essai E5.

Au contraire, les spectres des essais E4 et E6, réalisés avec le TBEC, montrent des signaux supplémentaires. La **Figure 51** est une partie du spectre MALDI-TOF de l'homopolymère de l'extrusion E6.



**Figure 51** : Spectre MALDI-TOF de l'homopolymère de l'essai E6.

Bien que le spectre de la **Figure 51** mette en évidence l'amorçage de l'homopolymère par les radicaux méthyles (○ et ●), il semblerait qu'avec le TBEC, l'origine de l'homopolymérisation soit nettement plus diversifiée. Le **Tableau 25** précise l'attribution des différents massifs isotopiques de la **Figure 51**.

Formules	n	Masse isotopique expérimentale	Masse isotopique théorique
Chaînes amorcées par $\mathcal{A}$ , $\mathcal{B}$ ou $\mathcal{F}$ et terminées par une insaturation $\square$ ou non $\blacksquare$ .	-	1395,7	1395,7
	-	1397,7	1397,7
Chaînes non identifiées, probablement terminées par dismutation ( $\diamond$ et $\blacklozenge$ ).	-	1409,7	-
	-	1411,7	-
$\diamond$ $\text{C}_7\text{H}_{15}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	12	1421,7	1421,8
$\blacklozenge$ $\text{C}_7\text{H}_{15}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	12	1423,7	1423,8
$\circ$ $\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	13	1437,7	1437,7
$\bullet$ $\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	13	1439,7	1439,7
Chaînes amorcées par $\mathcal{D}$ ou $\mathcal{G}$ et terminées par une insaturation $\odot$ ou non $\bullet$ .	12	1451,7	1451,8
	12	1453,7	1453,8

**Tableau 25** : Identification des principales masses isotopiques de l'homopolymère de l'essai E6.

Les molécules  $\mathcal{A}$ ,  $\mathcal{B}$ ,  $\mathcal{D}$ ,  $\mathcal{F}$  et  $\mathcal{G}$  dont il est question dans le **Tableau 25** réfèrent au mode de décomposition du TBEC (*Chap. II 2.3.3., Figure 32*). Ainsi, les chaînes  $\square$ ,  $\blacksquare$ ,  $\odot$  et  $\bullet$  proviennent probablement de la décomposition du TBEC. De même, les chaînes  $\diamond$  et  $\blacklozenge$  pourraient provenir de la  $\beta$ -scission de la molécule  $\mathcal{D}$ . Quant à l'origine des chaînes du massif  $\diamond$  et  $\blacklozenge$ , elle demeure pour le moment inexpliquée. Il semblerait que ce massif corresponde à une terminaison par dismutation, dont la masse de l'espèce amorçante ne différerait que de 14 unités par rapport aux massifs  $\square$  et  $\blacksquare$ , c'est à dire d'un groupe méthylène. Ce signal est observé dans toutes les expériences contenant du TBEC. Il est donc probable qu'un mode particulier de décomposition n'ait pas été envisagé.

Le TBEC, s'il permet effectivement d'éviter la formation d'une partie des radicaux méthyle par rapport au DCP, reste malgré tout susceptible d'amorcer l'homopolymérisation par de nombreuses autres espèces. Dans le milieu fondu, cette tendance à l'homopolymérisation est naturellement favorisée si l'amorceur se décompose dans des domaines plus concentrés en monomère qu'en chaîne hydrocarbonée de la polyoléfine.

#### 2.1.4. Influence du temps de séjour.

Afin d'étudier l'influence du temps de séjour, trois extrusions supplémentaires ont été réalisées : E7, E8 et E9 (*Tableau 26*). Dans un premier temps, l'augmentation de la vitesse de rotation des vis (N) est relevée à 200 tr/min, c'est l'essai E8. Dans un deuxième temps, ce sont les différents débits d'alimentation qui sont augmentés. Cet essai E9 répond également à la volonté de réaliser l'extrusion réactive en situation pilote.

	Q <sub>total</sub>	N	τ	T <sub>vis</sub>	X <sub>MMA</sub>	GE	$\overline{DP}_n$	$\overline{DP}_w$
E7	3 kg/h	120 tr/min	3 min	140°C	53%	70%	360	720
E8	3 kg/h	200 tr/min	2 min	145°C	40%	44%	360	1350
E9	10 kg/h	200 tr/min	1 min	155°C	37%	58%	260	500

*Tableau 26 : Quelques données des extrusions E7 à E9.*

La diminution du taux de conversion en monomère – de l'essai E7 à E9 - avec le temps de séjour moyen est une tendance attendue. Elle n'est cependant pas significative entre les essais E8 et E9, au regard de l'incertitude absolue de 3% sur la valeur de X<sub>MMA</sub>. Ensuite, l'efficacité de greffage des essais E7 et E9 est relativement élevée par rapport aux autres essais. (Les fortes incertitudes sur le GE ne permettent pas de distinguer significativement ces deux essais). Néanmoins, et comme c'est le cas de manière générale dans l'étude en milieu fondu, l'évolution du profil de température avec de nombreux paramètres, ne permet pas de conclure sans ambiguïté. Car même si les valeurs de température T<sub>vis</sub> étaient proches, l'absence de connaissance du profil global de la température en fonction du temps complique les interprétations.

Ces derniers essais mettent en évidence que l'extrusion réactive permet de réaliser le greffage de PMMA de masses molaires supérieures à la masse molaire critique (M<sub>c</sub> ~15000 g/mol<sup>[134]</sup>) avec une efficacité, qui à défaut d'être totale, est tout de même élevée (jusqu'à GE = 70%). Néanmoins, il apparaît que le contrôle de la température durant toute la zone réactive est une condition essentielle à l'optimisation du greffage.

## 2.2. Etude des réactions de couplage.

L'étude bibliographique réalisée dans le *Chapitre I* souligne la possibilité de réactions secondaires de couplage ou de coupures de chaînes sur la polyoléfine. En accord avec l'étude des sites de greffage sur molécules modèles du *Chapitre II*, l'étude bibliographique précise que la réaction secondaire la plus à craindre de la part de l'ENGAGE, est celle de couplage. Afin de préciser l'occurrence des réactions de couplage, deux approches sont réalisées : l'étude rhéologique de l'ENGAGE et de l'essai E2, et l'étude du taux d'insoluble des différents essais.

### 2.2.1. Etude rhéologique comparative de l'ENGAGE et de l'essai E2.

La caractérisation rhéologique de l'ENGAGE est réalisée par un rhéomètre en configuration plan – plan (*Annexe C4*). La détermination du module de perte ( $G''$ ) et du module de conservation ( $G'$ ), sur une gamme de fréquence de  $10^{-2}$  à  $10^2$  Hz, est répétée de  $70^\circ\text{C}$  à  $190^\circ\text{C}$ . L'équivalence temps-température permet ensuite d'établir les courbes maîtresses de l'ENGAGE à  $150^\circ\text{C}$  (*Figure 52*).

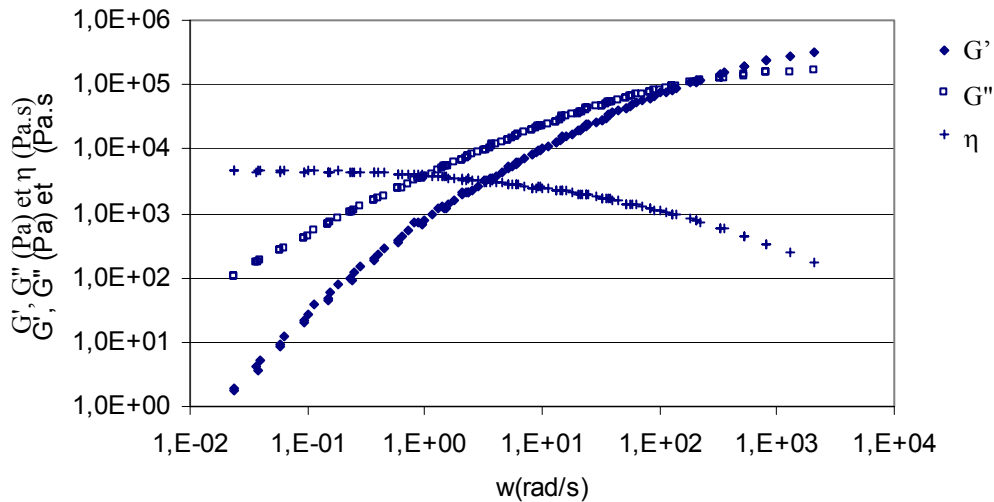


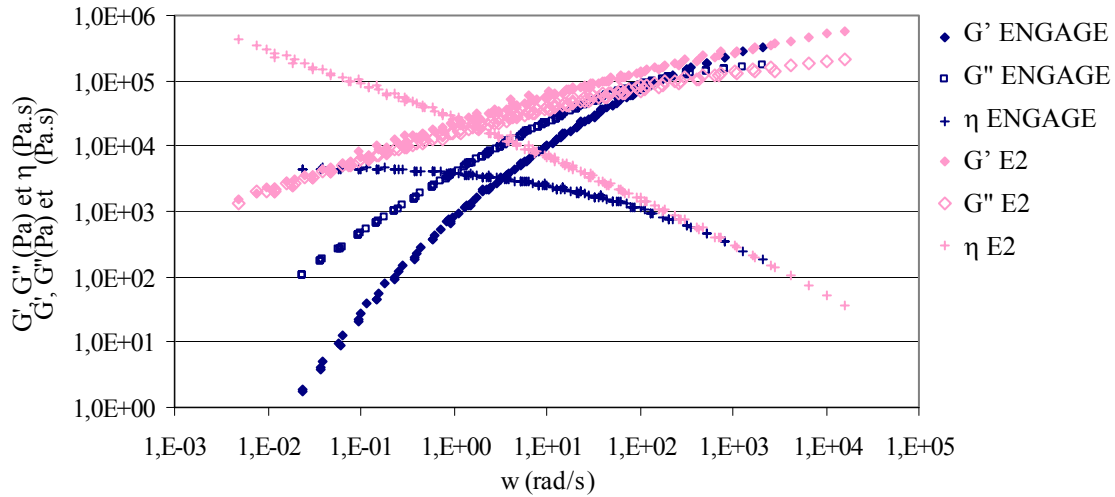
Figure 52 : Courbes maîtresses de l'ENGAGE, à  $150^\circ\text{C}$ .

L'évolution de  $G'$  vers les hautes fréquences laisse supposer un plateau caoutchoutique ( $G_N^0$ ) vers  $10^6$  Pa. La viscosité présente un plateau Newtonien vers les basses fréquences avec une viscosité limite à fréquence nulle ( $\eta_0$ ) proche de  $4 \cdot 10^3$  Pa.s. De plus, les



modules  $G'$  et  $G''$  présentent, aux basses fréquences, les pentes caractéristiques des polymères linéaires (respectivement en  $\omega^2$  et en  $\omega$ ).

Le jonc de l'extrusion réactive E2 subit le même protocole analytique que précédemment. La *Figure 53* illustre alors la superposition des courbes maîtresses de l'ENGAGE et du jonc de l'essai E2.



*Figure 53* : Courbes maîtresses de l'ENGAGE et de l'essai E2, à 150°C.

Le domaine des hautes fréquences ( $> 100$  rad/s) paraît semblable à celui de l'ENGAGE. Par contre, le domaine des basses fréquences subit d'importantes modifications avec le greffage. En effet, dans l'échantillon E2, la viscosité ne présente plus de plateau Newtonien dans le domaine de fréquence étudié. Ceci traduit une perte de mobilité des grandes chaînes de polymère. De plus, les modules de conservation et de perte sont, aux basses fréquences, sensiblement plus élevés que ceux de l'ENGAGE. Ils ne présentent plus les pentes caractéristiques des polymères linéaires. Aux basses fréquences, la composante élastique reste dominante : le système a perdu en mobilité.

La perte de mobilité peut être attribuée en partie à la présence des greffons, qui perturbent la faculté d'écoulement du polymère. Néanmoins, dans le cas présent, il semble plus probable d'attribuer cette perte de mobilité à la présence de couplages entre les chaînes, lesquels ralentissent fortement le processus de relaxation. Toutefois, l'absence de plateau aux basses fréquences (pour  $G'$  et  $G''$ ) indique qu'il n'y a pas eu suffisamment de couplage pour entraîner la réticulation du matériau.

2.2.2. Etude du taux d'insoluble.

L'étude du taux d'insoluble complète l'étude rhéologique précédente, car elle a pu être menée sur l'ensemble des essais d'extrusion. Lorsque les chaînes d'ENGAGE présentent suffisamment de couplage, elles sont susceptibles d'entraîner l'apparition d'insolubles. Le point de gel déterminant la formation des premiers insolubles peut être défini par la relation de Flory<sup>[135]</sup> selon l'*Equation 25*.

$$p_{gel} = \frac{1}{r_w} \quad \text{Avec } p_{gel} \text{ l'avancement au point de gel et } r_w \text{ le nombre moyen en poids de sites réactifs par chaîne.} \quad \text{Equation 25}$$

Le produit de l'avancement au point de gel par le nombre moyen de sites réactifs par chaîne ( $r_n$ ), définit le nombre de couplage par chaîne nécessaire pour former les premiers insolubles ( $N_{c\_gel}$ ). Dans le cas de l'ENGAGE, dont la distribution de masses molaires a été déterminée par GPC à 145°C dans le trichlorobenzène ( $M_n = 33000$  g/mol et  $M_w = 70000$  g/mol en équivalent polyéthylène), les sites réactifs correspondent en fait à l'ensemble des atomes de carbones de la chaîne. C'est à dire que dans ce cas particulier,  $N_{c\_gel}$  vaut le rapport des masses molaires moyennes en nombre et en poids, selon l'*Equation 26*.

$$N_{c\_gel} = p_{gel} \cdot r_n = \frac{r_n}{r_w} = \frac{M_n}{M_w} = 0,47 \quad \text{Equation 26}$$

Ceci signifie que les premiers insolubles apparaissent, à partir du moment où le nombre moyen de couplage par chaîne d'ENGAGE dépasse la valeur critique  $N_{c\_gel} = 0,47$ . La détermination du taux d'insoluble des extrusions E1 à E9 permet donc de déterminer s'il y a eu suffisamment de réactions de couplage pour entraîner la formation d'insolubles.

En faisant l'hypothèse que dans chaque essai d'extrusion réactive, la totalité de l'amorceur se soit décomposée et qu'elle ait entraînée exclusivement des réactions de couplage entre les chaînes d'ENGAGE, il est possible de déterminer, en théorie, le nombre de couplage maximum par chaîne. De l'essai E2 à E9, cette valeur est toujours supérieure à la valeur critique  $N_{c\_gel} = 0,47$ . C'est à dire qu'en théorie, les systèmes réactifs E2 à E9 peuvent générer des insolubles.

La détermination du taux d'insoluble d'un granulé d'ENGAGE et du jonc issu de l'extrusion non réactive E1 de l'ENGAGE, met en évidence que la polyoléfine contient initialement une légère part d'insoluble. En soustrayant cette part d'insoluble inhérente à la polyoléfine, il apparaît que les échantillons E2 à E9 ne présentent aucun insoluble supplémentaire. Ainsi, par son aptitude à s'ajouter sur le macro-radical généré sur la chaîne d'ENGAGE, le monomère a donc efficacement minimisé les réactions secondaires de couplage. De même, en évitant la formation de radicaux sur la polyoléfine, l'amorçage de l'homopolymère concurrence naturellement ces réactions secondaires.

### **2.3. Etude comparative avec l'étude sur molécules modèles.**

L'étude sur molécules modèles (*Chap. II*) a été réalisée afin d'effectuer les réactions de greffage en conditions semblables à celles rencontrées en extrusion réactive, à une exception près : la polyoléfine a été simulée par un alcane modèle. Si l'étude sur molécules modèles a effectivement permis de comprendre le mécanisme des réactions de greffage et d'en préciser les constantes cinétiques, il n'en demeure pas moins que la substitution de la polyoléfine par un alcane modèle modifie sensiblement le milieu réactionnel. En effet, comme cela a été détaillé dans le *Chap. III 1.*, la polyoléfine introduit des contraintes miscibilité, de viscosité et de diffusion. Ainsi, l'étude comparative de l'extrusion réactive avec l'étude sur molécules modèles permettrait de préciser l'influence de ces contraintes.

Cependant, la différence entre les temps de réaction moyen (entre l'étude en milieu modèle et en milieu fondu) ne permet pas de comparer les taux de conversion en monomère, dont la dépendance au temps de séjour moyen a été mise en évidence (*Chap. III 2.1.4.*). De même, les efficacités de greffage (GE) n'ont pu être déterminées dans le cadre des expériences sur molécules modèles. Enfin, le manque de connaissance du profil de température pendant l'extrusion implique une certaine prudence quant à la comparaison des masses molaires générées en milieu modèle et en milieu fondu.

2.3.1. Etude des masses molaires générées.

Le **Tableau 27** regroupe les degrés de polymérisation moyens en nombre ( $\overline{DP}_n$ ) des expériences M1 à M11 de l'étude sur molécules modèles et des essais E2 à E9 de l'étude en milieu fondu. Les essais d'extrusions réactives ont été placés en regard des expériences modèles auxquelles ils peuvent être comparés.

Milieu modèle			Milieu fondu		
	T <sub>consigne</sub>	$\overline{DP}_n$		[T <sub>vis</sub> -T <sub>filière</sub> ]	$\overline{DP}_n$
M1	150°C	37	E2	[165-170°C]	18
M2	170°C	29			
M3	150°C	82			
M4	170°C	44			
M6, M7, M8	170°C	49, 50, 56			
M5	170°C	71	E5*	[155-170°C]	390
M9	170°C	41			
M10	150°C	57	E4	[140-170°C]	500
M11	150°C	75			
			E6	[140-170°C]	650
			E7	[140-170°C]	360
			E8	[145-170°C]	360
			E9	[155-170°C]	260

\* L'essai E5 a été réalisé avec 50%w de MMA, alors que l'expérience M5 n'en contenait que 40%w.

**Tableau 27** : Comparaison des  $\overline{DP}_n$  entre l'étude en milieu modèle et en milieu fondu.

La masse molaire de l'homopolymère généré lors de l'essai d'extrusion E2 est donc comparable aux masses molaires obtenues dans les expériences M1 et M2. Mais ce résultat est le seul accord entre l'étude en milieu modèle et en milieu fondu. En effet, de manière générale, les masses molaires des homopolymères générés en extrusion réactive sont de cinq à dix fois plus élevées que les masses molaires observées en milieu modèle.

Considérant le mécanisme de la polymérisation, étudié dans le *Chap. II*, plusieurs suppositions peuvent être émises pour expliquer les masses molaires plus élevées, obtenues par extrusion réactive : soit l'équilibre de dépropagation est déplacé vers la réaction de propagation, soit les réactions d'arrêt (transfert et terminaison) sont défavorisées.

Dans la première supposition, le déplacement de l'équilibre de dépropagation vers la réaction de propagation peut être lié à une diminution de la température ou à une

augmentation de la concentration en monomère. En effet, comme cela a été détaillé dans le *Chap. II*, en défavorisant la réaction de dépropagation, la diminution de la température favorise la croissance des chaînes. Or, l'injection du monomère dans l'extrudeuse abaisse localement la température du milieu réactionnel. Dans les expériences sur molécules modèles, l'injection du monomère dans le réacteur autoclave produit aussi le même effet. Or, d'après la simulation numérique (*Chap. II 3.*), c'est précisément dans les premières minutes que la conversion en monomère est la plus rapide. Il se pourrait donc que l'extrusion réactive bénéficie d'un temps de réaction court et d'une diminution de la température à l'injection du monomère, pour augmenter la masse molaire moyenne des chaînes générées.

De même, l'augmentation locale de la concentration en monomère favorise la réaction de propagation. Ceci suppose alors que le mélange du milieu réactionnel n'est pas homogène. Des domaines riches en MMA favoriseraient ainsi la synthèse de PMMA de plus grandes masses molaires et aussi la formation de l'homopolymère. Dans ces conditions, l'hypothèse de l'égalité des masses molaires des chaînes greffées et de l'homopolymère ne semble plus tenir. Or, les masses molaires déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans les essais d'extrusion sont justement celles des homopolymères (*Annexe C4*). Cette probable inhomogénéité de la répartition du MMA a en particulier été évoquée dans la partie concernant la caractérisation du mélange (*Chap. III 1.*).

Dans la seconde supposition, les réactions d'arrêt (transfert et terminaison) sont défavorisées. Il est possible, en particulier, que les réactions de transfert à l'ENGAGE soient moins importantes que celles au pentadécane ou au squalane, plus mobiles. Cependant, dans le cadre de la simulation numérique des expériences réalisées en milieu modèle (*Chap. II 3.3.*), l'absence de réactions de transfert ne permet pas d'élever suffisamment les masses molaires simulées. Ainsi, la diminution des réactions de transfert en extrusion peut contribuer à l'augmentation des masses molaires, mais ce n'est pas le seul effet.

L'ENGAGE apporte également des contraintes de diffusion, par rapport aux molécules modèles (pentadécane ou squalane). La perte de mobilité des grandes chaînes de polymère peut alors diminuer la probabilité de rencontre des chaînes en croissance, donc les réactions de terminaison. Par contre, la forte mobilité du monomère ne perturbe probablement pas la réaction de propagation. Ainsi, les contraintes de diffusion pourraient contribuer à l'augmentation des masses molaires générées en milieu fondu.

### 2.3.2. Etude comparative avec une simulation théorique.

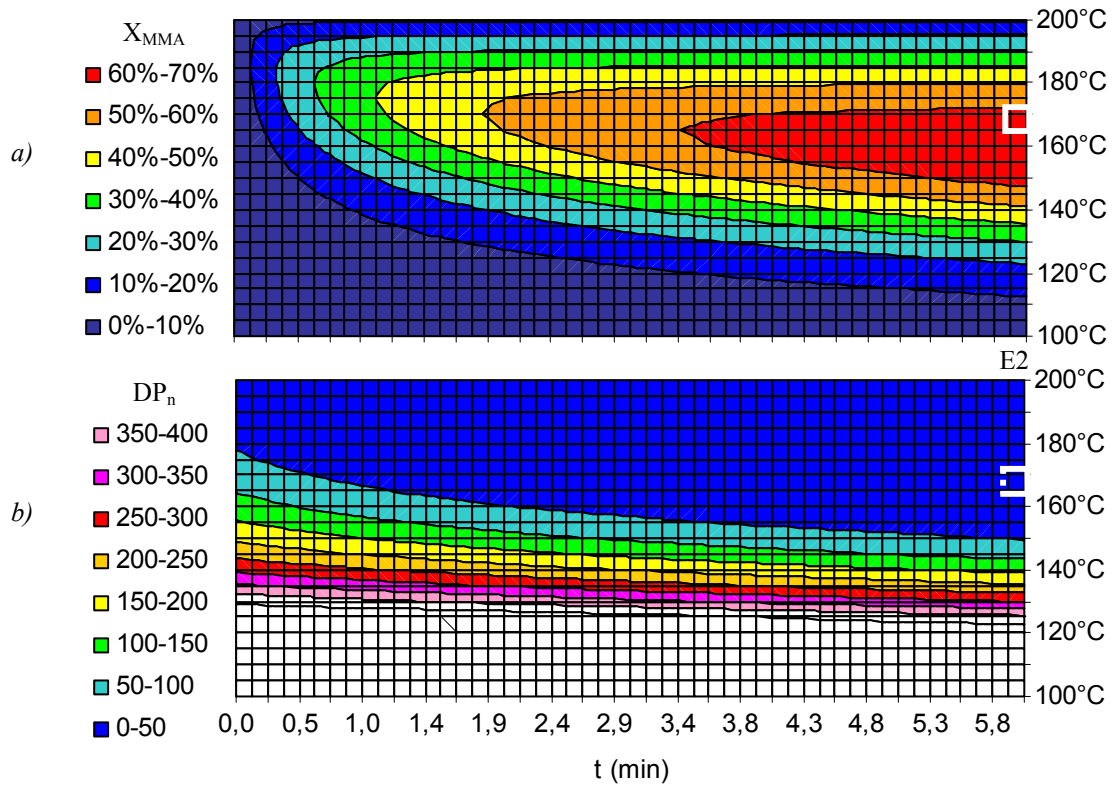
La simulation numérique mise au point dans la partie 3. du *Chapitre II*, permet entre autre l'estimation prédictive de la conversion en monomère ( $X_{\text{MMA}}$ ) et du degré de polymérisation instantané en nombre ( $DP_n$ ), en fonction du temps de réaction et de la température. Cette estimation, très restrictive du point de vue des hypothèses, suppose en particulier que le profil de température est isotherme, que le milieu est monophasique et que l'ENGAGE se comporte comme le pentadécane (mais avec la densité de l'ENGAGE).

Ainsi, il est possible, à partir des conditions d'alimentation en polyoléfine, en monomère et en amorceur, d'établir la surface de réponse au temps et à la température de réaction, de la conversion en monomère et du degré de polymérisation instantané en nombre.

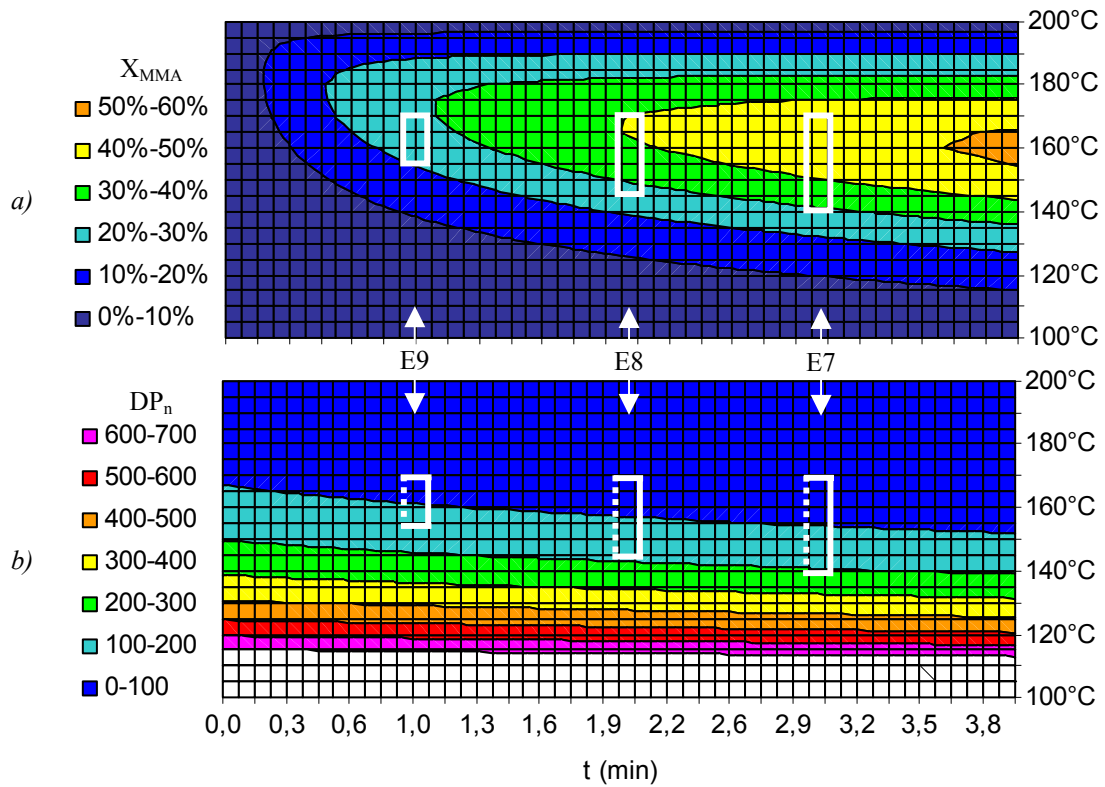
Pour illustrer ce propos, la *Figure 54* donne l'estimation de la conversion en monomère et du degré de polymérisation instantané en nombre de l'essai E2. Les conditions d'alimentation des extrusions E7, E8 et E9 étant identiques, la *Figure 55* résume, quant à elle, ces estimations de  $X_{\text{MMA}}$  et de  $DP_n$  pour ces trois essais.

Le temps de réaction estimé est pris égal au temps de séjour observé pour les différentes extrusions. Le temps de réaction moyen réel est inférieur à cette valeur, car le trajet de la trémie jusqu'au point d'injection est non réactif. Par contre, avec l'évent clos, la zone réactive se prolonge effectivement jusqu'en sortie de filière. Au regard des incertitudes sur les mesures, les temps de séjour sont malgré tout considérés comme temps de réaction.

Les rectangles blancs des *Figures 54* et *55* représentent le domaine de température envisagé pour chaque essai, à partir des valeurs de températures  $T_{\text{vis}}$  et  $T_{\text{filière}}$  correspondantes. Ainsi, dans l'essai E2, la conversion en monomère calculée au bout de six minutes de réaction à 165-170°C est de l'ordre de  $X_{\text{MMA}} = 60\%$  ( surestimant la conversion expérimentale égale à 46%). Néanmoins, la *Figure 54a* souligne la forte sensibilité à la température de la conversion en monomère. Il suffirait en effet, que le profil de température passe localement au dessus de 170°C pour fortement diminuer la conversion en monomère. Or, les deux pas inverses du profil de vis  $\mathcal{LH}$  sont susceptibles d'élever localement la température.



**Figure 54 :** Simulation de l'essai E2.  
a) conversion en monomère et b) degré de polymérisation instantané en nombre.



**Figure 55 :** Simulations des essais E7, E8 et E9.  
a) conversion en monomère et b) degré de polymérisation instantané en nombre.

Hormis la première minute de réaction, la **Figure 54b** met en évidence que le  $DP_n$  des chaînes formées à chaque instant est inférieur à 50. Dans l'essai E2, le profil de température semble tout particulièrement défavorable à la formation de grandes masses molaires, en accord avec le résultat expérimental du degré de polymérisation moyen en nombre,  $\overline{DP}_n = 18$ . Le degré de polymérisation moyen en nombre est en fait l'intégration des degrés de polymérisation instantanés sur tout le domaine de temps réactif.

La **Figure 55a** permet de déterminer un ordre de grandeur des valeurs de  $X_{MMA}$  pour les essais E7, E8 et E9. Dans le **Tableau 28**, ces dernières sont comparées aux résultats expérimentaux. Bien que légèrement inférieures, les conversions simulées possèdent un ordre de grandeur proche de l'expérience.

	E7	E8	E9
$X_{MMA}$ simulé	30-45%	30-40%	20-30%
$X_{MMA}$ expérimental	53%	40%	37%

**Tableau 28** : Comparaison des conversions en monomère simulées et expérimentales des essais E7 à E9.

La **Figure 55b** semble indiquer que les  $DP_n$  des essais E7 à E9 seraient inférieurs à 250, voire 150 pour l'essai E9. Au regard des degrés de polymérisation moyens en nombre des essais E7 ( $\overline{DP}_n = 360$ ), E8 ( $\overline{DP}_n = 360$ ) et E9 ( $\overline{DP}_n = 260$ ), la simulation semble donc sous-estimer les masses molaires formées. Cette constatation corrobore l'étude comparative des masses molaires générées en milieu modèle et en milieu fondu (*Chap. III 2.3.1.*).

En définitive, il apparaît clairement que la principale difficulté de la simulation est la connaissance d'un profil thermique expérimental. En effet, la température intervient directement vis à vis de la conversion en monomère et des masses molaires générées. Elle est également particulièrement déterminante vis à vis de l'efficacité du greffage, comme la partie 2. l'a confirmé. En définitive, et en dépit des nombreuses approximations et incertitudes, il semblerait que le mécanisme chimique envisagé à partir de l'étude sur molécules modèles, soit relativement concordant avec les expériences réalisées par extrusion réactive. Les copolymères greffés et les homopolymères, ainsi synthétisés en milieu fondu, participent alors à l'élaboration d'une morphologie.



### 3. Etude des morphologies obtenues.

La morphologie d'un mélange de deux polymères non miscibles et d'un copolymère adéquat, dépend des conditions de mélange et de la nature des différents composants, comme cela a été mis en évidence dans la partie 1. du *Chapitre I*. Lorsque le mélange en question est issu d'un milieu réactionnel, l'étude de la morphologie n'en est que plus complexe. Aussi, dans un premier temps, il est utile de préciser la structure des copolymères générés.

#### 3.1. L'architecture des copolymères greffés.

Grâce à l'étude détaillée des joncs issus des extrusions E2 à E9, la proportion de PMMA greffé, ainsi que son degré de polymérisation moyen en nombre ( $\overline{DP}_{n_{PMMA}}$ ) est connu (si on fait l'hypothèse que la masse molaire du greffon est égale à celle de l'homopolymère). L'*Equation 27* permet alors de déterminer le nombre moyen de greffons par chaîne d'ENGAGE, noté  $N_g$ .

$$N_g = \frac{n_{PMMA\_greffé}}{n_{ENGAGE}} = \frac{m_{PMMA\_greffé}}{m_{ENGAGE}} \cdot \frac{M_{n\_ENGAGE}}{M_{n\_PMMA}} = \frac{P_1 \cdot GE}{1 - P_1} \cdot \frac{M_{n\_ENGAGE}}{100 \cdot \overline{DP}_{n_{PMMA}}} \quad \text{Equation 27}$$

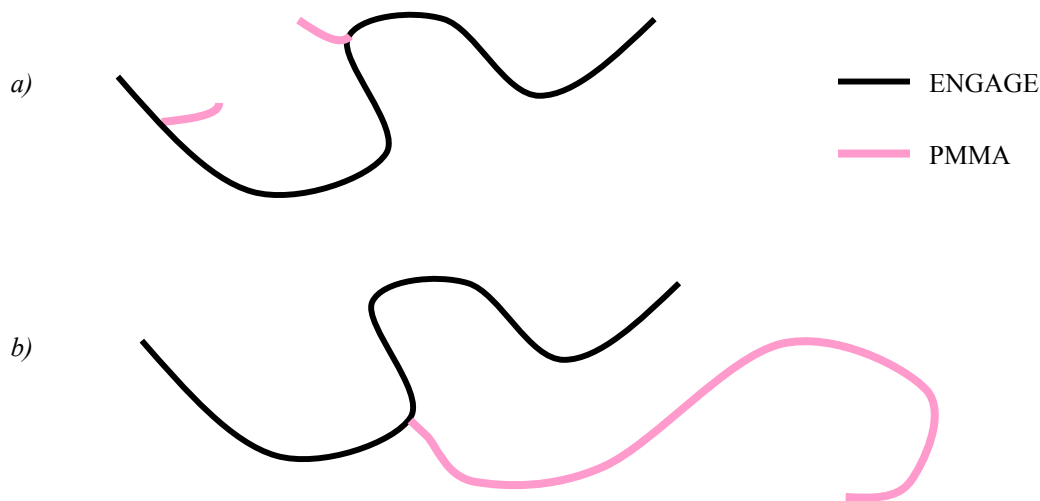
Cette relation s'appuie sur l'efficacité de greffage (GE) et sur la proportion en PMMA dans le jonc étuvé ( $P_1$ ) déterminées en *Annexe C4*. Le *Tableau 29* rassemble les valeurs de  $P_1$ , GE,  $\overline{DP}_{n_{PMMA}}$  et  $N_g$  des essais E2 à E9.

	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
$P_1$	16%	15%	22%	39%	44%	18%	15%	14%
GE	30%	-	42%	22%	33%	70%	44%	58%
$\overline{DP}_{n_{PMMA}}$	18	18	500	390	650	360	360	260
$N_g$	1,07	-	0,08	0,12	0,13	0,14	0,07	0,12

*Tableau 29 : Détermination du nombre moyen de greffon par chaîne d'ENGAGE®8200.*

Ainsi, le copolymère greffé de l'essai E2 contient, en moyenne par chaîne d'ENGAGE, un greffon de 1800 g/mol. Dans ces conditions, il est fort probable que les

copolymères greffés de l'essai E2 puissent être multi-greffés (*Figure 56a*). L'essai E3, non réactif, ne contient naturellement pas de copolymère greffé. Dans tous les autres essais, au mieux une chaîne d'ENGAGE sur sept possède un greffon. C'est à dire que les copolymères greffés des essais E4 à E9 sont typiquement des copolymères ne possédant qu'un seul greffon d'une masse molaire moyenne variant de 25000 à 65000 g/mol selon les essais. Les copolymères présentent alors probablement une structure en forme de « Y », avec deux branches de polyoléfine et une branche de PMMA (*Figure 56b*).

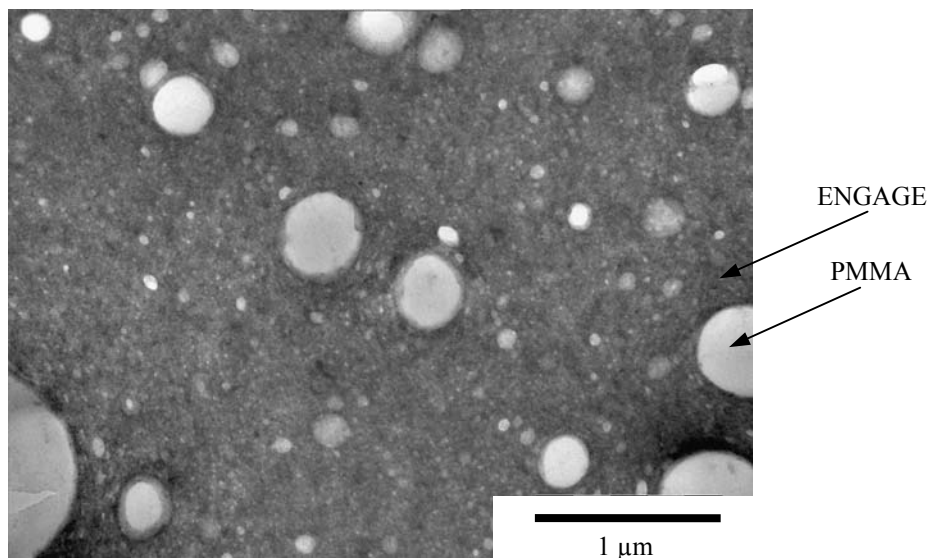


*Figure 56* : Illustration schématique de la structure hypothétique des copolymères greffés a) de l'essai E2 et b) des essais E4 à E9.

Lorsque le copolymère greffé présente des séquences non miscibles de masses molaires suffisamment élevées, chaque séquence est susceptible d'exprimer la transition vitreuse du polymère correspondant, de la même manière que les homopolymères de PMMA et que les chaînes libres d'ENGAGE. Les analyses de DSC (*Annexe C4*) confirment en effet la présence de la température de transition vitreuse de l'ENGAGE à  $-56^{\circ}\text{C}$  et celle du PMMA à environ  $120^{\circ}\text{C}$ . Cette double transition vitreuse réaffirme la non miscibilité du mélange. Un mélange miscible aurait en effet conduit à une température de transition vitreuse intermédiaire. Le cas de l'échantillon E2 est particulier dans le sens où la transition vitreuse du PMMA n'est pas détectée. Après extraction de l'homopolymère, il s'avère que la masse molaire du PMMA est inférieure à la masse molaire critique d'enchevêtrement ( $M_c \sim 15000$  g/mol<sup>[134]</sup>). La température de transition vitreuse de l'homopolymère est alors de l'ordre de  $60^{\circ}\text{C}$ , justement dans le large endotherme de fusion des parties cristallines de l'ENGAGE<sup>[136]</sup>.

### 3.2. Comparaison morphologique d'un mélange réactif et non réactif.

Le jonc étuvé de l'essai E2 contient 16%w de PMMA de 1800 g/mol, dont 30% est greffé sur la polyoléfine. Après le protocole de marquage au tétraoxyde de ruthénium et de coupe, détaillé en *Annexe C4*, les coupes ultra-fines sont observées au microscope électronique à transmission (MET). La *Figure 57* met en évidence la morphologie nodulaire de l'échantillon E2.

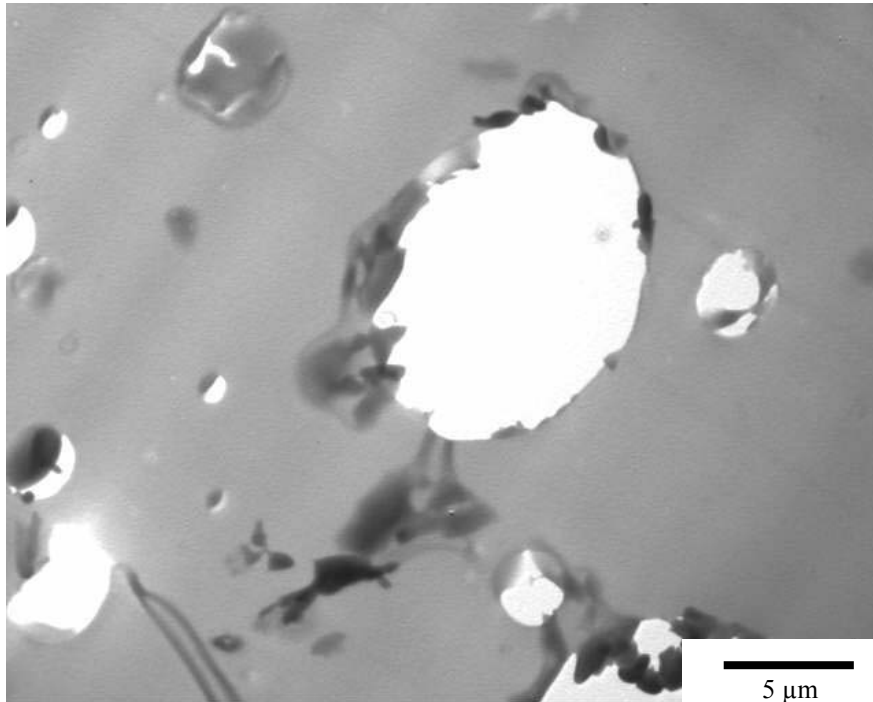


*Figure 57* : Cliché MET de l'échantillon E2, après marquage au  $RuO_4$ .

Le tétraoxyde de ruthénium ( $RuO_4$ ) densifie sélectivement la polyoléfine<sup>[137,138]</sup>. Les nodules de PMMA apparaissent alors en blanc sur le cliché. Le PMMA semble être majoritairement présent au sein de nodules d'un diamètre moyen d'environ 500 nm. Le cliché MET souligne également la présence de quelques nodules plus petits, de l'ordre de 100 nm.

Afin d'étudier l'influence des copolymères greffés, un PMMA de masse molaire équivalente à celle de l'homopolymère de l'échantillon E2 a été synthétisé. L'*Annexe C6* relate le détail de la synthèse de ce PMMA, dont les caractéristiques de distribution de masses molaires sont  $M_n = 1800$  g/mol et  $M_w = 2900$  g/mol. L'extrusion E3 a ensuite été réalisée avec les mêmes conditions procédés que l'essai E2, à la différence que la proportion de MMA qui avait réagi lors de l'extrusion réactive E2, a été ajoutée sous forme de PMMA en trémie avec l'ENGAGE. La proportion de MMA qui n'avait pas réagi lors de l'essai E2, a quant à elle été injectée, sans amorceur, dans le polymère fondu de l'extrusion non réactive E3.

Les analyses élémentaires du jonc étuvé E3 ont confirmé que 15%w de l'échantillon était du PMMA, ce qui est tout à fait comparable à la proportion massique en PMMA de l'échantillon E2. Le marquage au RuO<sub>4</sub> n'a pas été nécessaire sur cet échantillon E3, comme en témoigne le cliché de la **Figure 58**, observé à une échelle plus large que précédemment.



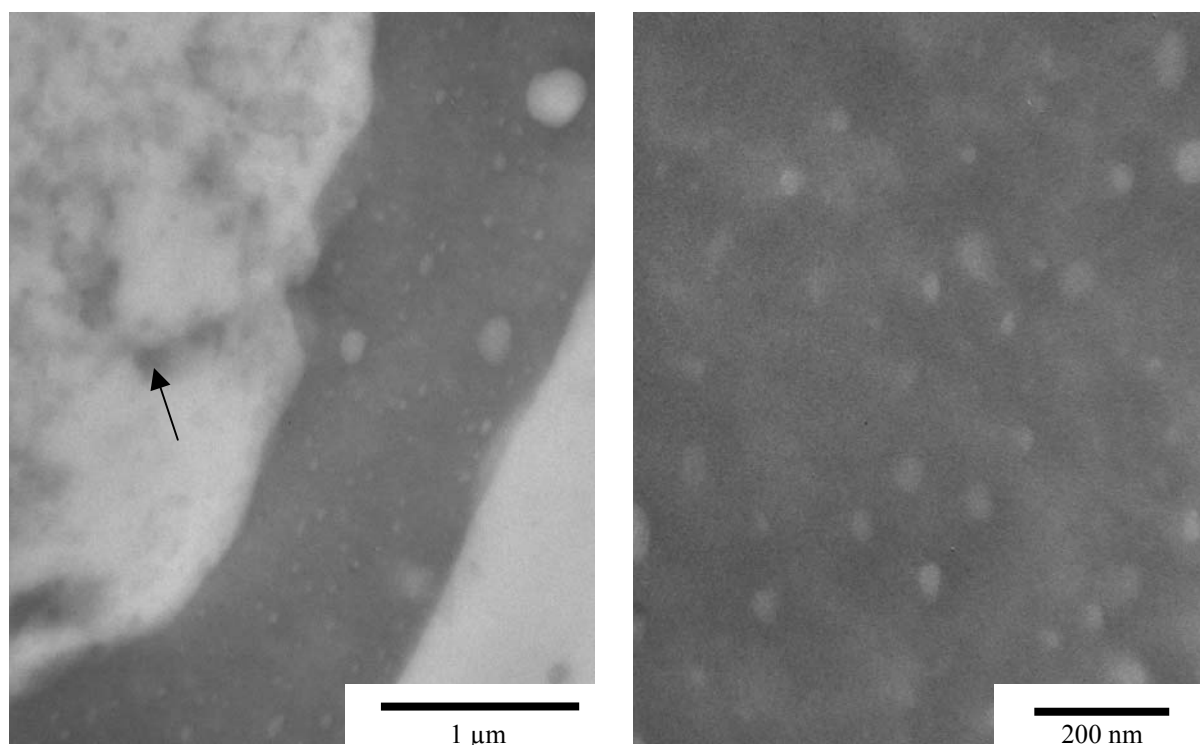
**Figure 58** : Cliché MET de l'échantillon E3, sans marquage au RuO<sub>4</sub>.

La coupe a arraché les nodules de PMMA de la matrice d'ENGAGE. Ceci met en évidence la très faible adhésion aux interfaces entre le PMMA et la polyoléfine. De plus, la taille des cavités du cliché indique que les nodules de PMMA sont de l'ordre de 2 – 10  $\mu\text{m}$ . C'est à dire qu'en l'absence de copolymère greffé, les nodules sont près de vingt fois plus grands. Ainsi, ces derniers jouent clairement le rôle de compatibilisant, en se plaçant aux interfaces des nodules où ils renforcent l'adhésion avec la matrice.

En effet, Sarraf<sup>[139]</sup>, Utracki<sup>[4]</sup> et Macosko<sup>[2,140]</sup> ont étudiés l'action compatibilisante des copolymères à blocs ou greffés sur les mélanges de polymères non miscibles. Ils constatent qu'il suffit de 1% de copolymère pour entraîner significativement la diminution de la taille de la phase dispersée. En effet, en se plaçant aux interfaces, le copolymère empêche le phénomène de coalescence et renforce l'adhésion à l'interphase<sup>[2,4,141-143]</sup> (donc les propriétés mécaniques).

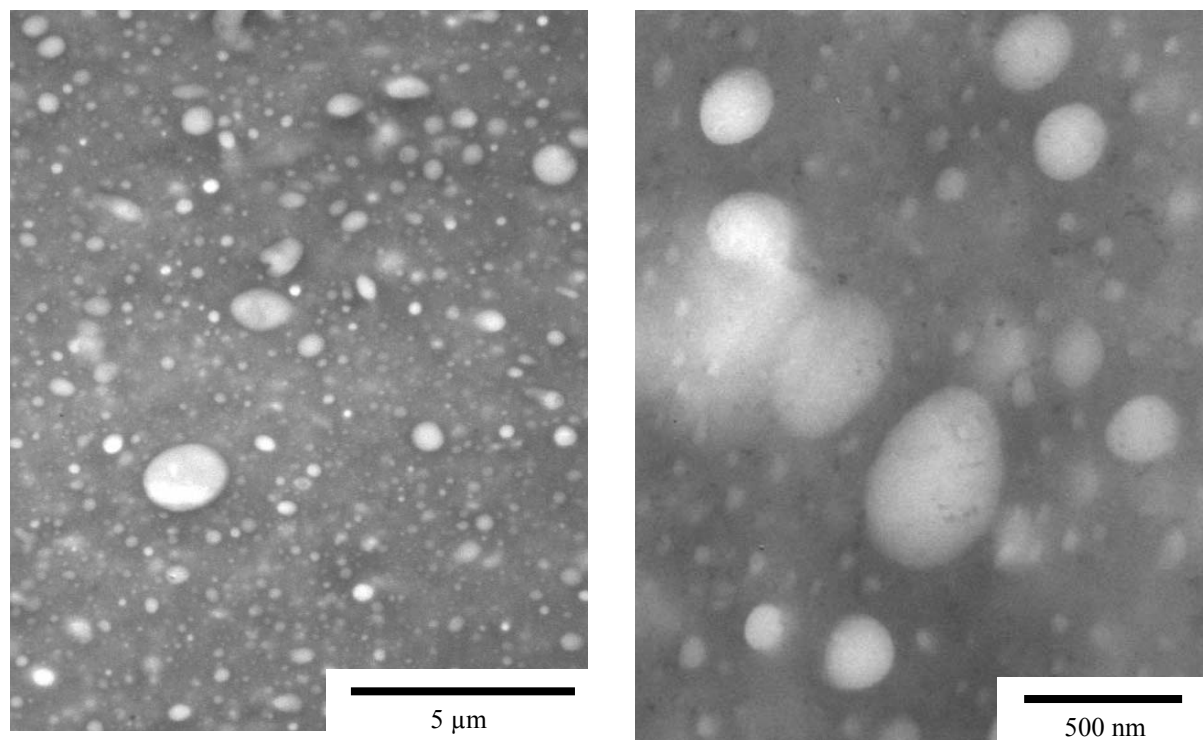
### 3.3. Etude des morphologies des systèmes réactifs.

La morphologie nodulaire observée sur l'échantillon E2 se retrouve de manière générale dans les autres échantillons. La morphologie de l'échantillon E4, illustrée dans la *Figure 59*, est particulièrement hétérogène. Quelques rares gros nodules de 1 à 4  $\mu\text{m}$  semblent représenter la majeure partie du PMMA au sein d'une matrice d'ENGAGE peuplée de très nombreux petits nodules de PMMA de l'ordre de 50nm. Les gros nodules mettent également en évidence la présence d'inclusions (flèche).

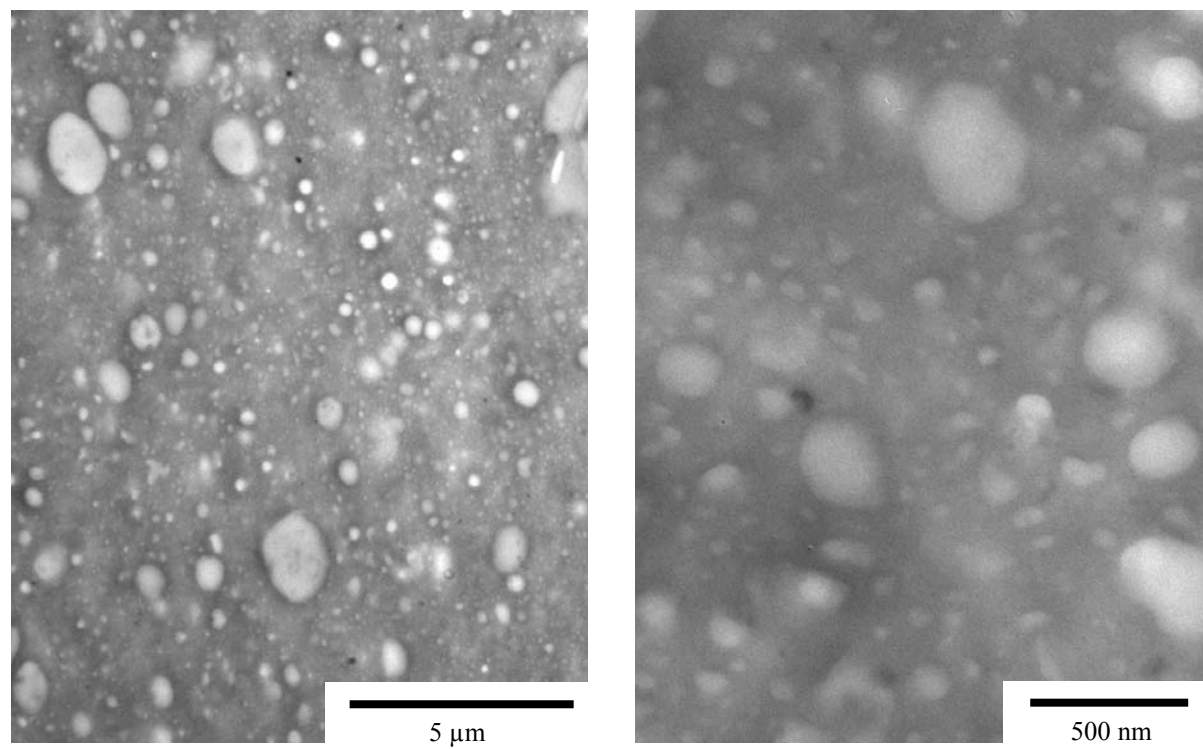


**Figure 59** : Clichés MET de l'échantillon E4 (TBEC, MMA : 30%), après marquage au  $\text{RuO}_4$ .

Les échantillons E5 (*Figure 60*) et E6 (*Figure 61*) sont ceux dont la proportion en PMMA est la plus importante, respectivement 39% et 44%. L'augmentation de la proportion en PMMA ne change pas fondamentalement la morphologie, qui est alors plus proche de celle de l'échantillon E2. Par contre, le nombre de nodules est sensiblement plus élevé et le diamètre moyen des nodules évolue de 1  $\mu\text{m}$  à environ 50 nm. Malgré la différence d'efficacité de greffage entre les essais E5 (GE = 22%) et E6 (GE = 33%), d'un point de vue morphologique, les échantillons semblent analogues.

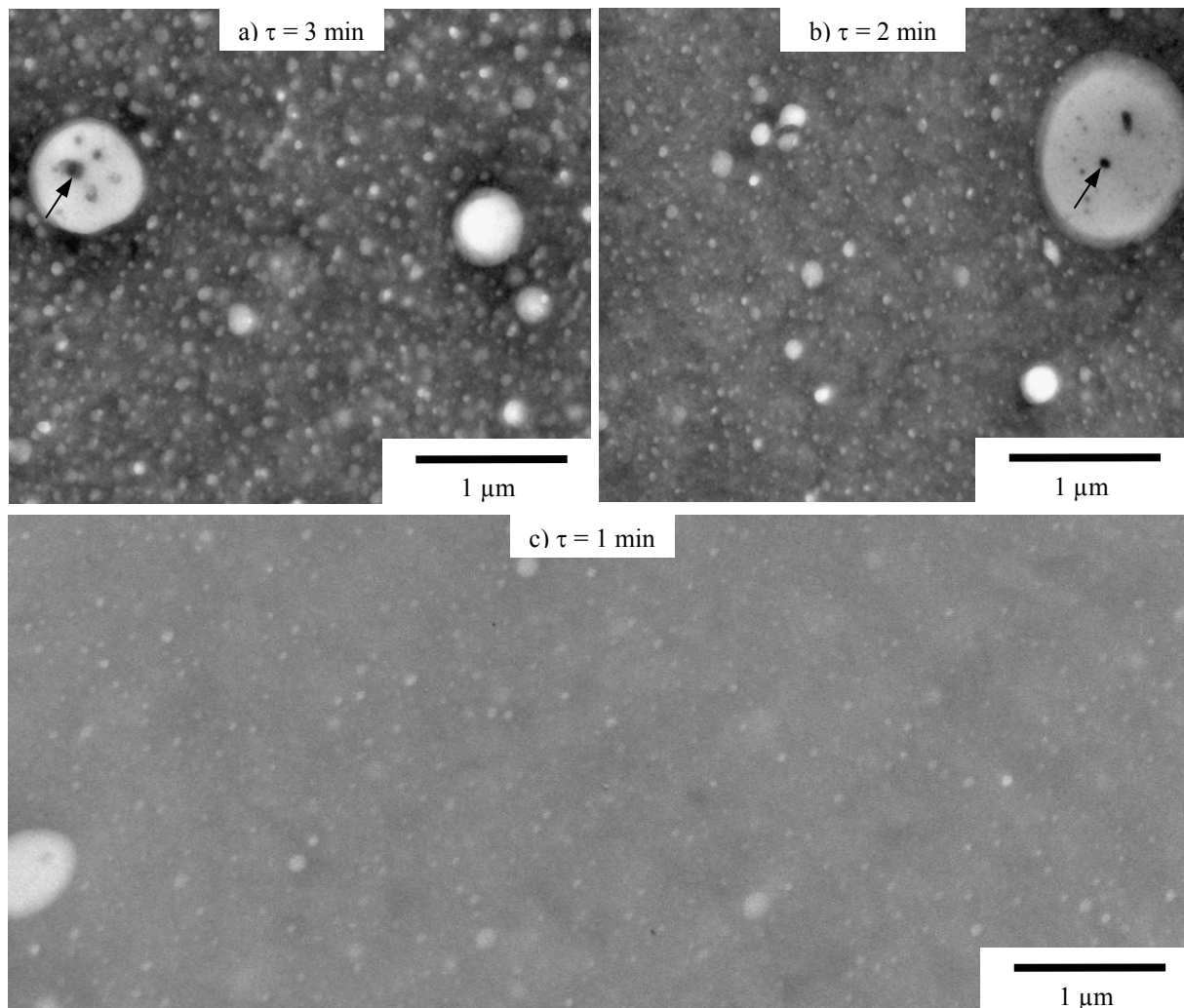


**Figure 60** : Clichés MET de l'échantillon E5(DCP, MMA<sub>i</sub> : 50%), après marquage au RuO<sub>4</sub>.



**Figure 61** : Clichés MET de l'échantillon E6 (TBEC, MMA<sub>i</sub> : 50%), après marquage au RuO<sub>4</sub>.

Les échantillons E7, E8 et E9 contiennent une proportion décroissante en PMMA (respectivement 18%, 15% et 14%), qu'il est difficile d'appréhender à l'observation des coupes, en partie à cause de la présence occasionnelle de nodules de tailles micrométriques. Contrairement aux échantillons E2 à E6, la taille des nodules ne semble pas balayer une large gamme de dimensions. En effet, les trois échantillons de la **Figure 62** présentent quelques larges nodules de tailles quasi-micrométriques, puis une multitude de nodules beaucoup plus petits et relativement homogènes en taille. De plus, il semble que de l'échantillon E7 à E9, la dimension caractéristique de ces nodules aille en décroissant, d'environ 100 nm dans l'échantillon E7, à environ 50 nm dans l'échantillon E9. On retrouve enfin, quelques inclusions d'ENGAGE dans les larges nodules de PMMA (flèches). Ce phénomène peut être expliqué par la saturation des interfaces PMMA/ENGAGE en copolymère, entraînant la formation de micelles ou d'inclusions<sup>[3,140,143]</sup>.

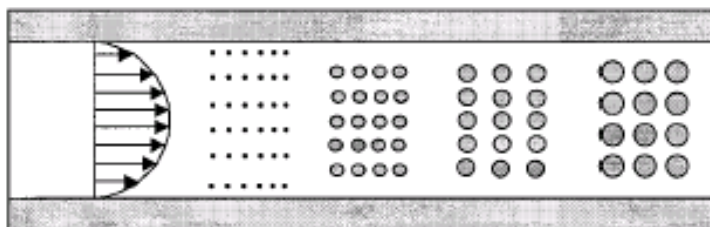


**Figure 62** : Clichés MET des échantillons a) E7, b) E8 et c) E9, avec marquage au RuO<sub>4</sub>.

Les structures des copolymères greffés de ces trois essais sont probablement équivalentes, car les masses molaires des homopolymères correspondants sont assez proches (environ 30000 g/mol). Or, l'échantillon E7 qui possède la meilleure efficacité de greffage, est celui qui possède les nodules les moins petits. Ainsi, les différents essais d'extrusion réactive ne semble pas mettre en évidence de relation entre l'efficacité de greffage et la taille de ces petits nodules.

Contrairement aux essais E5 et E6 qui possèdent des nodules dont le diamètre évolue du micromètre jusqu'à quelques dizaines de nanomètres, les essais E4 et E7 à E9 ont en commun le fait de présenter une discontinuité dans la distribution de diamètres des nodules.

Si on considère que le milieu est homogène initialement (*Chap. III 1.*), comme la polymérisation a lieu in situ, la séparation de phase s'opère probablement de manière très locale en de multiples points du milieu réactionnel, tout au long de l'extrusion (*Figure 63*). Ensuite, ces petits domaines coalescent jusqu'à atteindre une taille régi par l'équilibre coalescence / rupture, décrit par Utracki et al.<sup>[144]</sup>. En empêchant le phénomène de coalescence<sup>[4,140]</sup>, le copolymère greffé permet probablement de maintenir l'équilibre vers des tailles plus petites.



**Figure 63** : Développement schématique de la morphologie par polymérisation in situ [56].

Hu et al.<sup>[56]</sup> qui définissent ce processus par « compatibilisation et polymérisation in situ », ont ainsi réalisé, en extrusion, la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame dans le polypropylène. Une partie de ce dernier étant porteur de fonctions isocyanates capables d'amorcer la polymérisation de l' $\epsilon$ -caprolactame, la formation de l'homopolymère et du copolymère greffé ont été simultanées. La taille de la phase dispersée (polyamide 6 = polycaprolactame) obtenue est entre 10 et 100 nm de diamètre.



Cependant, dans notre étude, un tel cas de figure conduirait à une distribution de diamètres de nodules continue (comme dans les essais E5 et E6), ou une distribution relativement monodisperse (comme dans l'essai E2). Comment alors expliquer la formation de ces nodules de tailles micrométriques. Dans les premiers instants de la réaction, juste après l'injection du monomère, le mélange n'est pas instantanément homogène à l'échelle moléculaire. Les domaines riches en MMA pourraient alors favoriser la formation d'homopolymère à l'origine des nodules de taille micrométrique.

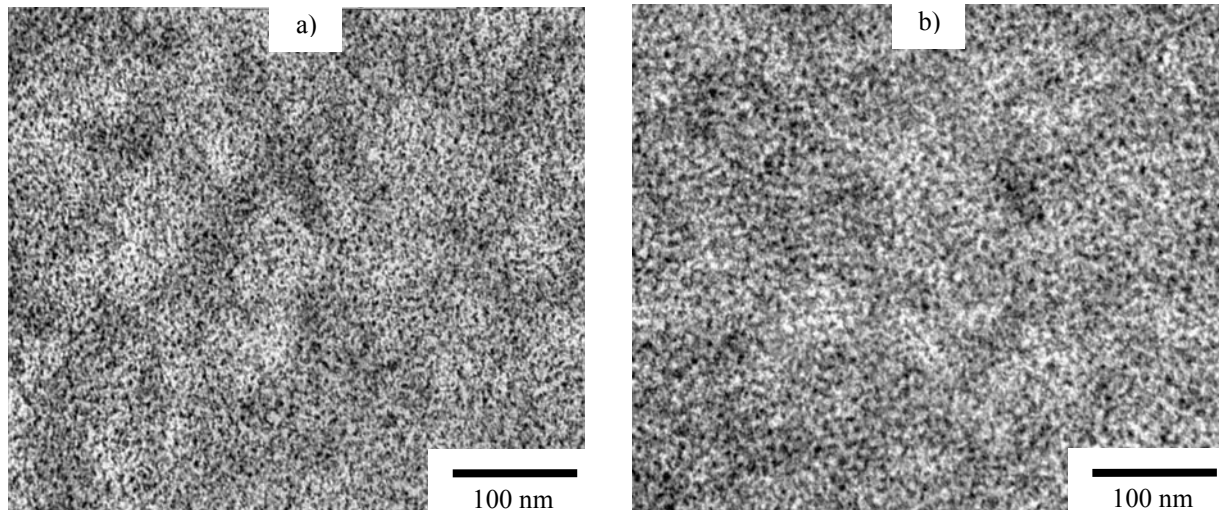
Il reste néanmoins à expliquer la répartition inhomogène du MMA dans le milieu réactionnel, soulevée par l'étude comparative des masses molaires générées en milieu modèle et en milieu fondu (*Chap. III 2.3.1.*). L'hypothèse avancée s'appuie sur les conclusions de la caractérisation du mélange réactionnel (*Chap. III 1.*): initialement le mélange est probablement homogène à l'échelle moléculaire, en un temps court par rapport au temps de séjour. En accord avec les paramètres d'interaction des composants du mélange réactif, il se pourrait ensuite que le MMA ait tendance à diffuser vers les nodules de PMMA. En générant ainsi des domaines riches en monomère dans des domaines de PMMA, la formation d'homopolymère de masse molaire plus élevée est favorisée. Ce mécanisme aurait donc tendance à favoriser la formation d'homopolymère de masses molaires plus élevées directement au sein des domaines de PMMA, diminuant ainsi l'efficacité de greffage et défavorisant l'effet compatibilisant in situ des copolymères greffés.

Ces deux phénomènes conduiraient alors à une dispersion de quelques nodules micrométriques dans une multitude de nodules plus petits, comme observé dans les essais E4 et E7 à E9.

### **3.4. La morphologie après extraction de l'homopolymère.**

Afin de confirmer l'hypothèse selon laquelle l'homopolymère se placerait préférentiellement dans les larges nodules, l'homopolymère des échantillons E2 et E9 est extrait selon le protocole détaillé en *Annexe C2*, puis les échantillons (notés E2' et E9') sont à nouveau mis sous presse et observés au MET, après marquage au RuO<sub>4</sub>.

L'observation de l'échantillon E2' (*Figure 64a*) ne met en évidence aucune morphologie particulière. D'un point de vue morphologique, l'échantillon semble analogue à l'ENGAGE, dont le cliché MET correspond à la *Figure 64b*. L'effet tacheté observé sur les clichés pourrait provenir de la densification préférentielle par le RuO<sub>4</sub> des domaines amorphes de la polyoléfine, par rapport aux domaines cristallins. La morphologie cristalline de l'échantillon E2' serait alors légèrement plus fine que celle de l'ENGAGE.



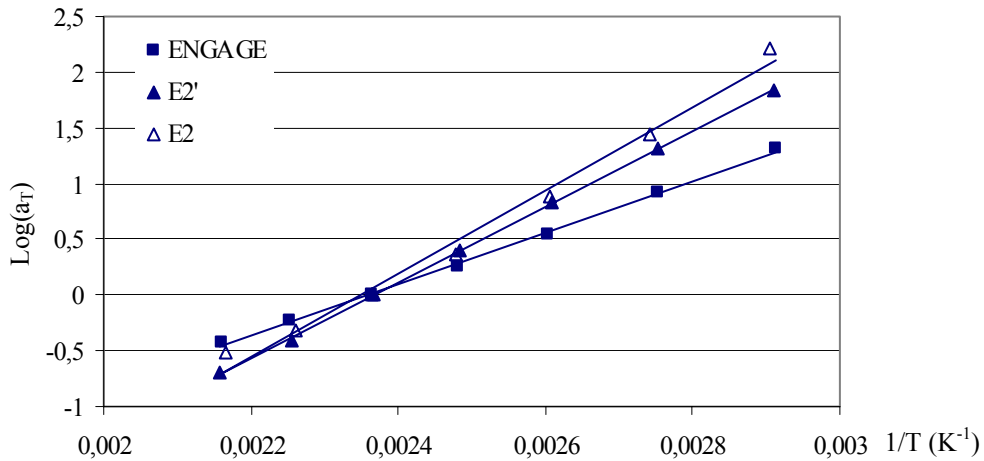
*Figure 64* : Clichés MET a) de l'échantillon E2' et b) de l'ENGAGE, après marquage au RuO<sub>4</sub>.

Bien que contenant 5%w de PMMA, l'échantillon E2' ne présente aucune séparation de phases. Afin de comprendre l'origine de cette absence de séparation de phases, l'étude rhéologique effectuée sur l'ENGAGE et sur l'échantillon E2 (*Chap. III 2.2.1.*), a également été réalisée sur l'échantillon E2' (*Annexe C4*). L'équivalence temps-température, permettant le tracé des courbes maîtresses (des échantillons E2, E2' et d'ENGAGE), repose sur des coefficients de translation notés  $a_T$ , propres à chaque échantillon. Le *Tableau 30* rassemble les coefficients  $a_T$  des courbes maîtresses à 150°C des trois échantillons.

Température	70°C	90°C	110°C	130°C	150°C	170°C	190°C
$a_{T \text{ ENGAGE}}$	20,6	8,2	3,5	1,8	1,0	0,6	0,4
$a_{T \text{ E2'}}$	67,3	20,9	6,9	2,5	1,0	0,4	0,2
$a_{T \text{ E2}}$	164,1	27,8	7,5	2,3	1,0	0,5	0,3

*Tableau 30* : Coefficients de translation  $a_T$  de l'ENGAGE et des échantillons E2' et E2.

Pour chaque échantillon, la variation des coefficients  $a_T$  avec la température suit relativement bien une loi d'Arrhenius, illustrée sur la **Figure 65** et caractérisée par une énergie d'activation (notée  $E_{aT}$ ).



**Figure 65** : Evolution Arrhenienne des coefficients  $a_T$  en fonction de la température.

La comparaison des énergies d'activation correspondant à chaque échantillon traduit une évolution progressive, qui semble liée à la proportion en PMMA (**Tableau 31**).

	ENGAGE	E2'	E2
$E_{aT}$ (kJ/mol)	44	65	71
PMMA	0%	6%	16%

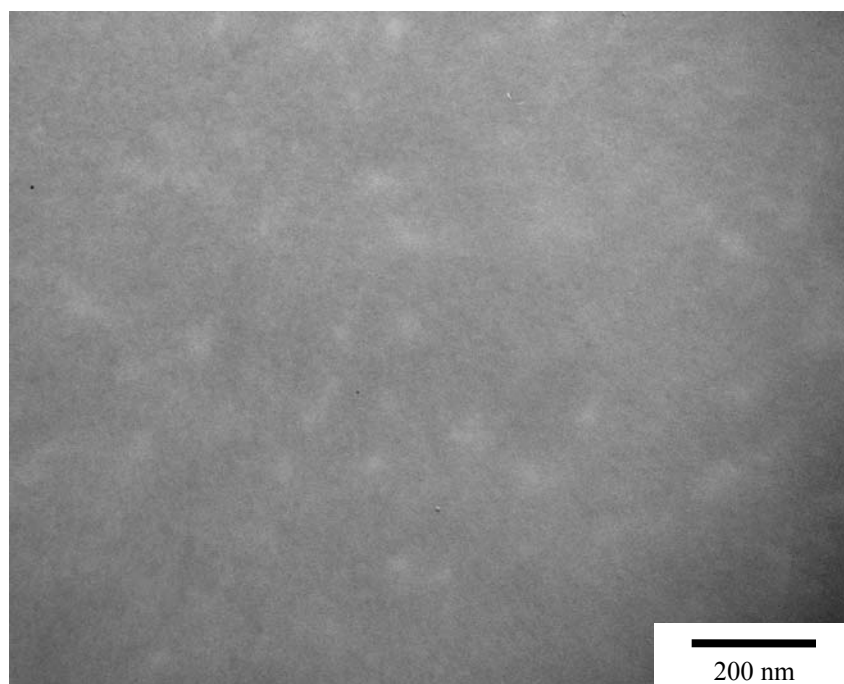
**Tableau 31** : Energies d'activation des coefficients  $a_T$  de l'ENGAGE et des échantillons E2' et E2.

L'augmentation de  $E_{aT}$  révèle une variation du volume libre des matériaux. Un mélange non miscible d'ENGAGE et d'un PMMA commercial (phase dispersée), ne présente pas de variation de volume libre, ce qui se traduit par une énergie d'activation identique à la matrice, c'est à dire 44 kJ/mol. Il semblerait donc que l'échantillon E2' ne présente pas d'immiscibilité, en tout cas, du point de vue du volume libre. Le copolymère greffé de l'échantillon E2' paraît donc, tout au moins partiellement, miscible avec l'ENGAGE.

La présence supplémentaire de 10% d'homopolymère dans l'échantillon E2, ralentirait par contre fortement l'évolution de  $E_{aT}$ . En accord avec les observations MET de l'échantillon E2 (*Chap. III 3.2., Figure 57*), il semble donc que le copolymère greffé synthétisé dans l'extrusion réactive E2 ne parvienne pas à solubiliser l'homopolymère dans la matrice

d'ENGAGE, entraînant une très faible variation du volume libre. Ainsi, l'échantillon E2 présente une séparation de phases, alors qu'en absence d'homopolymère, le copolymère greffé de l'échantillon E2' serait miscible avec l'ENGAGE. En tout état de cause, ces observations confirment que l'homopolymère est à l'origine des larges nodules de PMMA.

Contrairement à l'échantillon E2', le cliché MET de l'échantillon E9', illustré en *Figure 66*, met en évidence une morphologie particulière.



*Figure 66* : Cliché MET de l'échantillon E9', après marquage au  $RuO_4$ .

En effet, l'échantillon E9' ne présente plus aucun nodule de taille micrométrique. La multitude de petits nodules, visibles sur la *Figure 62c* de l'échantillon E9, paraissent toujours présents mais dans des dimensions légèrement inférieures, de l'ordre de 50 nm. C'est à dire que contrairement au copolymère de l'essai E2, le copolymère de l'essai E9 n'est pas miscible dans l'ENGAGE. La masse molaire élevée du greffon du copolymère de l'essai E9 ( $M_n = 26000$  g/mol), ne semble pas permettre la miscibilité avec la matrice d'ENGAGE, observée avec le copolymère de l'essai E2 ( $M_n$  greffon = 1800 g/mol). Enfin, il semblerait donc que les petits nodules inférieurs à environ 100nm, observables dans la plupart des échantillons, soient composés majoritairement de copolymères greffés, plus ou moins gonflés par l'homopolymère.

Ce type de répartition du copolymère greffé a déjà pu être observé auparavant, par exemple dans le cas de polypropylène-g-polystyrène<sup>[145,146]</sup>. L'homopolymère de polystyrène formait également de large nodules, de l'ordre de 500 nm de diamètre, dans une matrice de polypropylène. De multiples petits nodules de 50 nm de diamètre étaient alors majoritairement composés de copolymères greffés. En évitant au possible la formation de l'homopolymère, il serait ainsi envisageable de parvenir à générer des morphologies ne comportant que des nodules de moins de 100 nm de diamètre.

En définitive, et comme cela a été évoqué dans l'étude bibliographique du *Chapitre I*, la présence de nanostructures ne présage pas de la nature nanostructurée du matériau. En effet, pour répondre à ce critère les nanostructures qui le composent doivent nécessairement interagir pour engendrer une organisation du matériau à plus grande échelle. Aucun de nos échantillons n'est donc nanostructuré. En vue de telles interactions, il semble nécessaire d'augmenter la fraction massique en PMMA. Or, dans notre approche réactive, l'augmentation de la proportion en monomère conduit à la diminution de l'efficacité du greffage et corollairement à la coalescence des nodules. A moins de parvenir à mettre au point un amorceur qui réaliserait sélectivement l'abstraction d'atome d'hydrogène de la polyoléfine, une autre approche par extrusions réactives successives serait envisageable. Cette dernière pourrait permettre d'augmenter par étape la proportion de PMMA greffé. De même, le remplacement du MMA, par un monomère dont la température plafond est élevée, permettrait de repousser les limitations dues à la réaction de dépropagation et d'augmenter ainsi la conversion en monomère.

## **Conclusion**

Les limitations chimiques mises en évidence dans l'étude sur molécules modèles s'ajoutent à celles du milieu fondu rencontrées en extrusion réactive. Le procédé impose en effet un ensemble de contraintes telles qu'un temps de réaction court, ou des auto-échauffements par dissipation visqueuse. Le milieu fondu impose quant à lui des contraintes de mélange par sa viscosité, mais aussi probablement des contraintes de diffusion. Néanmoins, il semblerait que la combinaison d'une diffusion rapide du MMA dans l'ENGAGE, d'une miscibilité plutôt favorable et d'une zone de mélange intense juste en aval de l'injection du monomère, permette d'obtenir rapidement le mélange à l'échelle moléculaire du milieu réactionnel initial. De plus, la température du milieu réactionnel (150-170°C) est supérieure de plus de 200°C à la température de transition vitreuse de l'ENGAGE ( $T_g = -56^\circ\text{C}$ ). Aussi, les contraintes diffusives dues à l'ENGAGE (par rapport aux molécules modèles), sont probablement limitées.

La synthèse de copolymères greffés par extrusion réactive se heurte principalement à la formation d'homopolymère. L'amorçage de ce dernier est d'autant plus favorisé que la fraction en monomère ou la température sont élevées. De plus, la température intervient directement vis à vis de la conversion en monomère et des masses molaires générées. En définitive, il semblerait que le mécanisme chimique envisagé à partir de l'étude sur molécules modèles, soit relativement concordant avec les expériences réalisées par extrusion réactive. Bien que diversifiant l'origine de l'homopolymérisation, le TBEC présente une meilleure aptitude à l'abstraction d'atome d'hydrogène que le DCP.

Avec de tels amorceurs l'optimisation du greffage semble cependant passer nécessairement par un contrôle du profil de la température, en évitant tout autoéchauffement. Ces fortes variations de températures dues aux autoéchauffements, soulèvent également le problème de l'état stationnaire (AEQS). En effet, la sortie du régime stationnaire est source de réactions secondaires et de perte de contrôle de la réaction de polymérisation. Or, dans ces domaines de températures élevées, peu de générateurs de radicaux sont capables d'assurer de tels régimes stationnaires.

Les matériaux ainsi élaborés par polymérisation et compatibilisation in situ, ont généré des morphologies de types nodulaires. Généralement, des nodules de tailles micrométriques côtoient une multitude de petits nodules de l'ordre de 100 nm de diamètre. Légèrement gonflés par l'homopolymère, ces petits nodules semblent principalement composés par le copolymère greffé. Afin d'expliquer les différences constatées avec l'étude sur molécules modèles et l'origine des nodules de tailles micrométriques, une hypothèse de processus de développement morphologique est émise. La diffusion rapide du MMA dans le milieu fondu, ainsi que des interactions plus favorables avec le PMMA qu'avec la matrice d'ENGAGE, peuvent être à l'origine de la formation d'un gradient de concentration en monomère. La phase dispersée de PMMA s'enrichissant en MMA, favorise alors la formation d'homopolymères de masses molaires plus grandes. Les nodules de taille micrométrique pourraient provenir, quant à eux, de l'homopolymère formé dans les premiers instants de la réaction, avant que le monomère soit réparti de manière homogène dans le milieu réactionnel. La taille de ces derniers reste néanmoins limité par l'équilibre coalescence / rupture, conditionné par la proportion de copolymères greffés.

En dépit de l'obtention de structurations à l'échelle nanométrique, aucun des matériaux élaborés pendant cette thèse n'est à proprement dit nanostructuré. En effet, le manque d'interactions entre ces nanostructures ne permet pas d'engendrer une organisation à grande échelle du matériau. Inopportunistement, l'augmentation de la fraction en monomère dans notre système réactif, en vue de telles interactions, conduit à la diminution de l'efficacité du greffage et corollairement à la perte des structures nanométriques. Ainsi, à moins de parvenir à mettre au point un amorceur qui réaliserait sélectivement les réactions de greffage, d'autres approches doivent être envisagées. L'extrusion par passages successifs pourrait être une voie permettant l'accès à des proportions en PMMA élevées, tout en assurant une efficacité de greffage optimale. Une autre approche consisterait à piéger sélectivement les radicaux à l'origine de l'homopolymérisation. Le *Chapitre IV* s'attache précisément à démontrer l'utilisation potentielle de telles espèces, pièges à radicaux.

*CHAPITRE IV :*  
*UTILISATION DE PIÈGES À RADICAUX*

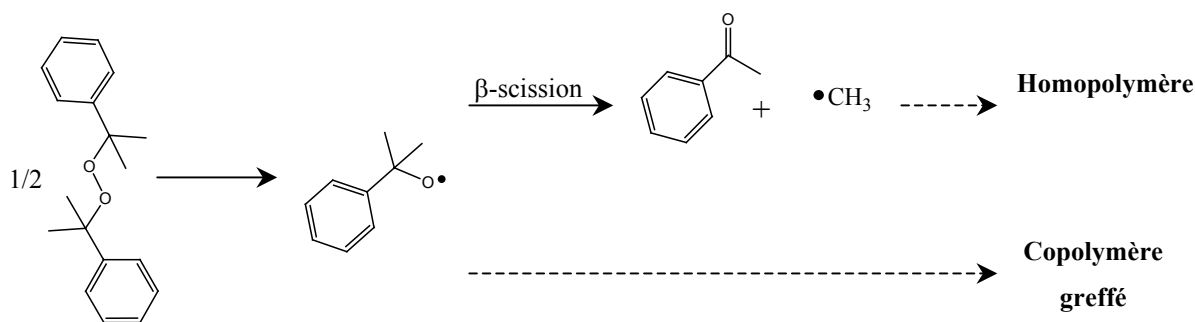
<b>Introduction .....</b>	<b>153</b>
<b>1. Le potentiel des pièges à radicaux. ....</b>	<b>154</b>
<b>2. Etude sur molécules modèles.....</b>	<b>159</b>
2.1. Le procédé simultané. ....	159
2.1.1. Utilisation du TEMPO. ....	159
2.1.2. Utilisation du DEPN en combinaison avec le DCP. ....	161
2.1.3. Utilisation du DEPN en combinaison avec le TBEC. ....	165
2.2. Le procédé séquentiel.....	169
<b>3. Etude en extrusion réactive. ....</b>	<b>171</b>
3.1. Influence du système DEPN / TBEC. ....	172
3.2. Etude de la morphologie des matériaux .....	173
<b>Conclusion.....</b>	<b>176</b>





## Introduction

Il ressort des études réalisées dans les chapitres précédents, que le greffage du MMA s'accompagne de la formation d'homopolymère. De plus, on peut penser qu'une proportion élevée en homopolymère n'est pas favorable à l'obtention d'un matériau nanostructuré. Il semble donc nécessaire de parvenir à contrôler la proportion de copolymère par rapport à celle d'homopolymère. Il faut maîtriser le chemin réactionnel amenant à l'amorçage de l'homopolymère. Les études des *Chapitre II* et *III* semblent s'accorder sur le fait que le radical méthyle est probablement majoritairement à l'origine de la formation de l'homopolymère (*Figure 67*).



**Figure 67** : Schéma réactionnel simplifié à l'origine de l'homopolymère et du copolymère greffé, dans le cas du peroxyde de dicumyle.

Notamment, on peut penser, dans le cadre de notre étude, qu'il serait bénéfique d'utiliser des pièges à radicaux afin de bloquer ces radicaux méthyles. Il ne s'agit pas ici de se placer dans les conditions de la polymérisation radicalaire contrôlée (NMP). L'objectif de ce chapitre est de répondre à la question suivante : est il possible de favoriser la réaction de greffage vis à vis de celle d'homopolymérisation, par l'utilisation de radicaux nitroxyles.

Ainsi, ce chapitre exploratoire développe le potentiel des pièges à radicaux dans la première partie. L'étude sur molécules modèles mise au point dans le *Chapitre II* est ensuite mise à profit pour évaluer l'efficacité des pièges à radicaux pour contrôler la formation de l'homopolymère. Enfin, la troisième partie rapporte l'extrusion réactive des systèmes sélectionnés.

## 1. Le potentiel des pièges à radicaux.

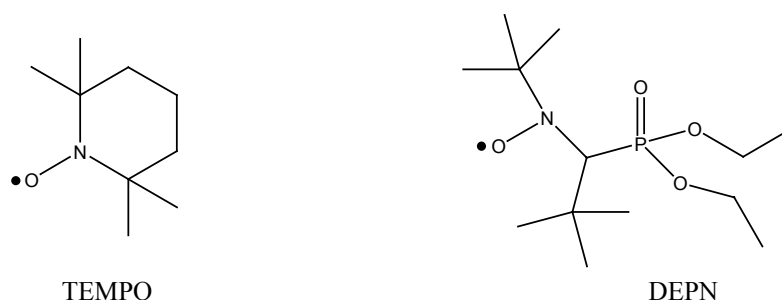
Il ressort tant de l'étude bibliographique du *Chapitre I*, que de l'étude sur molécules modèles du *Chapitre II* ou de l'étude en extrusion réactive du *Chapitre III*, que l'origine principale de la formation de l'homopolymère est l'amorçage par les radicaux méthyles. Cette constatation s'applique tout particulièrement au cas du DCP, qui par réaction de  $\beta$ -scission des radicaux primaires, génère quasi exclusivement des méthyles. Le mode de décomposition complexe du TBEC génère également des radicaux méthyles, mais aussi d'autres espèces radicalaires probablement à l'origine de l'homopolymérisation. Afin d'éviter l'amorçage de l'homopolymérisation par ces radicaux méthyles, l'utilisation de pièges à radicaux est susceptible de présenter un intérêt.

Lorsqu'il est question de terminaison réversible d'espèces radicalaires, la littérature fait immédiatement référence à la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). Ce procédé de polymérisation repose essentiellement sur un équilibre entre des espèces dormantes et des espèces dissociées actives, autorisant la polymérisation progressive et simultanée de l'ensemble des chaînes en croissance. Une des techniques de contrôle de la polymérisation radicalaire est fondée sur l'utilisation de radicaux stables, de types nitroxyles, capables de former en présence de radicaux carbonés des alcoxyamines possédant une liaison C-ON thermo-réversible. De nombreux auteurs<sup>[147-152]</sup> ont mis en évidence l'aptitude de ces radicaux stables à piéger de façon réversible différentes espèces radicalaires, selon l'équilibre de la *Figure 68*. Le radical nitroxyyle stable n'amorce pas la réaction de polymérisation.



*Figure 68* : Equilibre thermo-réversible des alcoxyamines.

Les deux principaux contre-radicaux utilisés dans la littérature sont le 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridin-1-oxyle (TEMPO) et le N-tert-butyl-1-diéthyl phosphono-2,2-diméthyl propyl nitroxyde (DEPN), représentés sur la *Figure 69*.



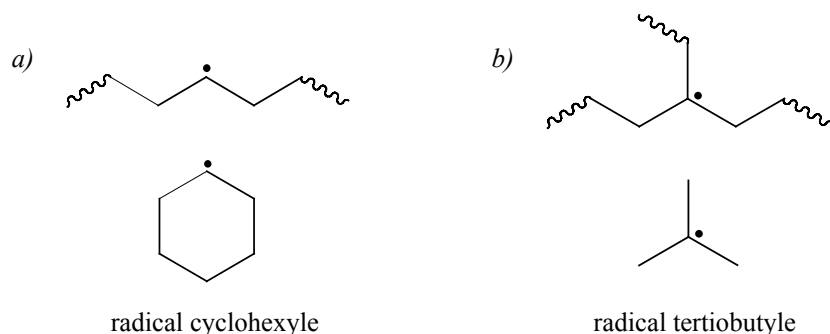
**Figure 69 :** Structures chimiques du TEMPO et du DEPN.

Afin d'utiliser ces deux contre-radicaux nitroxyles, il est nécessaire de maîtriser les équilibres thermiques de dissociation entre les espèces actives et les espèces dormantes, selon la nature du radical impliqué. En effet, chaque équilibre peut être caractérisé approximativement par une température à laquelle les techniques d'analyse des concentrations en radicaux de type résonance paramagnétique électronique (RPE), détectent le déplacement de l'équilibre vers l'état dissocié. Ainsi, en accord avec la littérature<sup>[153-157]</sup>, le **Tableau 32** résume ces valeurs de températures seuils pour certaines espèces alcoxyamines (F. Chauvin, Arkema, KOP).

Alkyle	TEMPO	DEPN
n-Hexyle	190°C	160°C
Cyclohexyle	170°C	140°C
Tert-Butyle	110°C	95°C

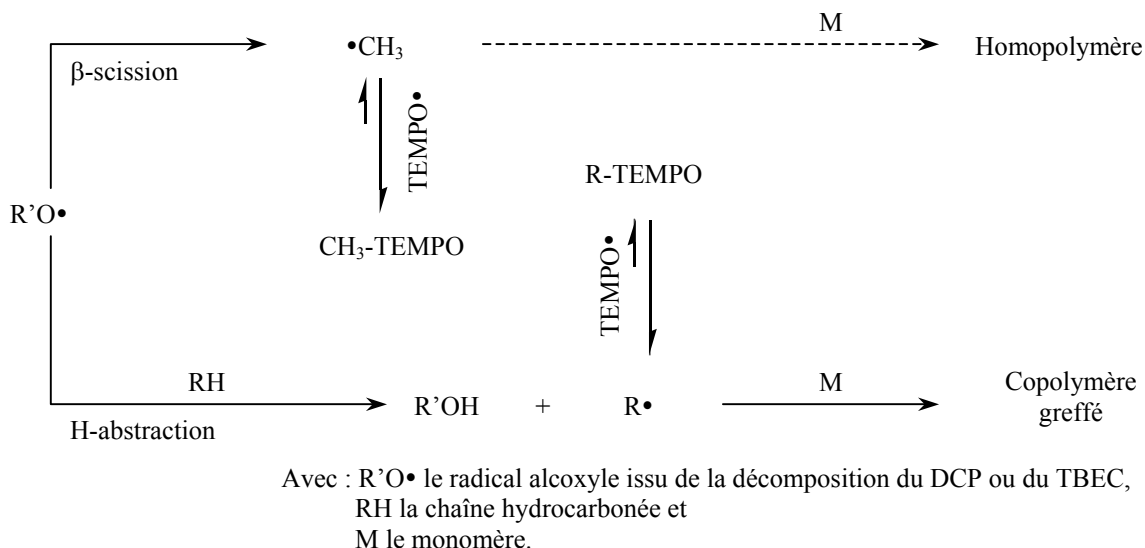
**Tableau 32 :** Seuils de détection de radicaux par RPE, de certaines alcoxyamines selon la nature du groupe alkyle.

Au regard de ces valeurs, on peut admettre que les alcoxyamines de type méthyl-TEMPO ou méthyl-DEPN sont plus stables que leurs homologues de type n-hexyle. Elles nécessitent donc des températures relativement élevées pour se dissocier quantitativement. Dans le cadre de notre étude, les autres radicaux susceptibles de former des alcoxyamines en présence de contre-radicaux nitroxyles, peuvent être associés au radicaux cyclohexyles ou tert-butyles du **Tableau 32**. En effet, l'abstraction d'un atome d'hydrogène d'un groupe méthylène (du pentadécane, du squalane ou de l'ENGAGE), conduit en première approximation à un radical dont le proche environnement chimique est semblable à celui du radical cyclohexyle (**Figure 70a**). De même, l'abstraction d'un atome d'hydrogène d'un groupe CH (du squalane ou de l'ENGAGE), conduit à un radical assimilable au radical tert-butyle (**Figure 70b**).



**Figure 70** : Structures chimiques des radicaux assimilés a) au radical cyclohexyle et b) au radical tertibutyle.

Ainsi, selon la nature du contre-radical (TEMPO ou DEPN), les alcoxyamines dont la dissociation génère un radical assimilable au radical cyclohexyle, sont dans un état plutôt dissocié au dessus de 170°C avec le TEMPO et au dessus de 140°C avec le DEPN. C'est à dire qu'en réalisant le greffage radicalaire à 170°C avec le TEMPO (ou à 150°C avec le DEPN), il serait possible de bloquer les radicaux méthyles sous la forme d'alcoxyamines méthyl-TEMPO (ou méthyl-DEPN), sans perturber les réactions de greffage impliquant les radicaux de types cyclohexyles ou tertibutyles. La **Figure 71** illustre le mécanisme chimique, dans le cas du TEMPO, de ce procédé qualifié de simultané.

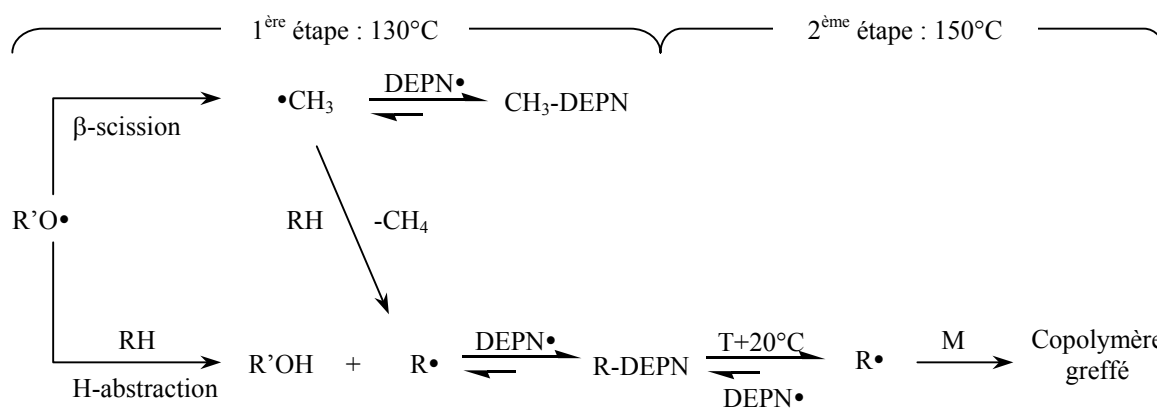


**Figure 71** : Mécanisme chimique du procédé simultané à 170°C avec le TEMPO.

La formation d'alcoxyamines méthyl-TEMPO (ou méthyl-DEPN) stables dans les conditions de synthèse, permettrait ainsi de concurrencer la formation de l'homopolymère.

La thermo-réversibilité de la liaison C-ON des alcoxyamines donne également la possibilité de réaliser la synthèse en deux étapes, à deux températures différentes. Dans une première étape, en l'absence de monomère et en se plaçant à une température plus basse (130°C par exemple avec le DEPN), il est possible d'éviter la réaction d'homopolymérisation, tout en assurant la formation d'alcoxyamines liées aux chaînes hydrocarbonées, ainsi que des alcoxyamines méthyl-DEPN. S'ils ne sont pas bloqués par le contre-radical DEPN, les radicaux méthyles n'ont d'autres possibilités, en l'absence de monomère, que de réaliser l'abstraction d'atomes d'hydrogène des chaînes hydrocarbonées (ou d'intervenir dans des réactions de couplage). Néanmoins, à cette température, les alcoxyamines de types tertibutyl-DEPN sont probablement dissociées.

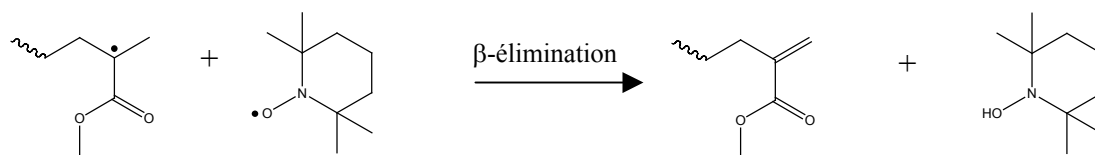
Dans une deuxième étape, le monomère est ajouté, puis la température est élevée à 150°C. A cette température, les alcoxyamines liées aux chaînes hydrocarbonées sont alors probablement dissociées et les radicaux alkyles correspondants peuvent additionner le monomère pour former des copolymères greffés. La *Figure 72* illustre le mécanisme chimique, dans le cas du DEPN, de ce procédé qualifié de séquentiel.



Avec : R'O• le radical alcoxyyle issu de la décomposition du DCP ou du TBEC,  
RH la chaîne hydrocarbonée et  
M le monomère.

*Figure 72* : Mécanisme chimique du procédé séquentiel, avec le DEPN.

Que le procédé soit simultané ou séquentiel, la présence de contre-radicaux est susceptible d'engendrer des réactions secondaires. En particulier, la littérature concernant la polymérisation radicalaire contrôlée du MMA avec le contre-radical TEMPO<sup>[158-161]</sup>, fait état d'une réaction de β-élimination entre le contre-radical et la chaîne de PMMA en croissance, selon la réaction de la *Figure 73*.



**Figure 73** : Réaction de  $\beta$ -élimination entre le radical acryloyle de la chaîne en croissance et le contre-radical TEMPO.

Malgré cette réaction de  $\beta$ -élimination, il nous paraît utile de tester le contre-radical TEMPO dans les conditions particulières de notre étude. Bien que dans des proportions moindres, ces réactions de  $\beta$ -élimination ont également été constatées avec le DEPN, dans le cadre de la polymérisation du styrène<sup>[162]</sup> ou du méthacrylate de méthyle<sup>[163]</sup>.

Enfin, le contre-radical peut également entraîner des réactions de décomposition induite de l'amorceur radicalaire. Ceci est généralement observé avec le peroxyde de benzoyle et le TEMPO<sup>[163-165]</sup>, mais n'est pas constaté avec le DCP et le TEMPO<sup>[164-168]</sup>.

En dépit de ces restrictions, l'utilisation des radicaux nitroxyles TEMPO et DEPN est susceptible de diminuer la réaction d'homopolymérisation. Afin de déterminer la potentialité des procédés simultané et séquentiel, une étude est réalisée avec le système modèle du *Chapitre II*.

## 2. Etude sur molécules modèles.

L'étude sur molécules modèles mise au point dans le *Chapitre II* est mise à profit pour étudier les deux approches envisagées avec les radicaux nitroxyles, selon les conditions de température détaillées précédemment. Dans un premier temps, le procédé simultané permet de déterminer les limitations inhérentes à l'utilisation de radicaux nitroxyles. Enfin, dans un second temps, le procédé séquentiel est testé en milieu modèle. En tout état de cause, l'alcane modèle utilisé lors de ces essais est le pentadécane, à hauteur de 70%w. Le MMA complète naturellement les 30%w restant. Les proportions d'amorceur et de radicaux nitroxyles sont déterminées en sus.

### 2.1. Le procédé simultané.

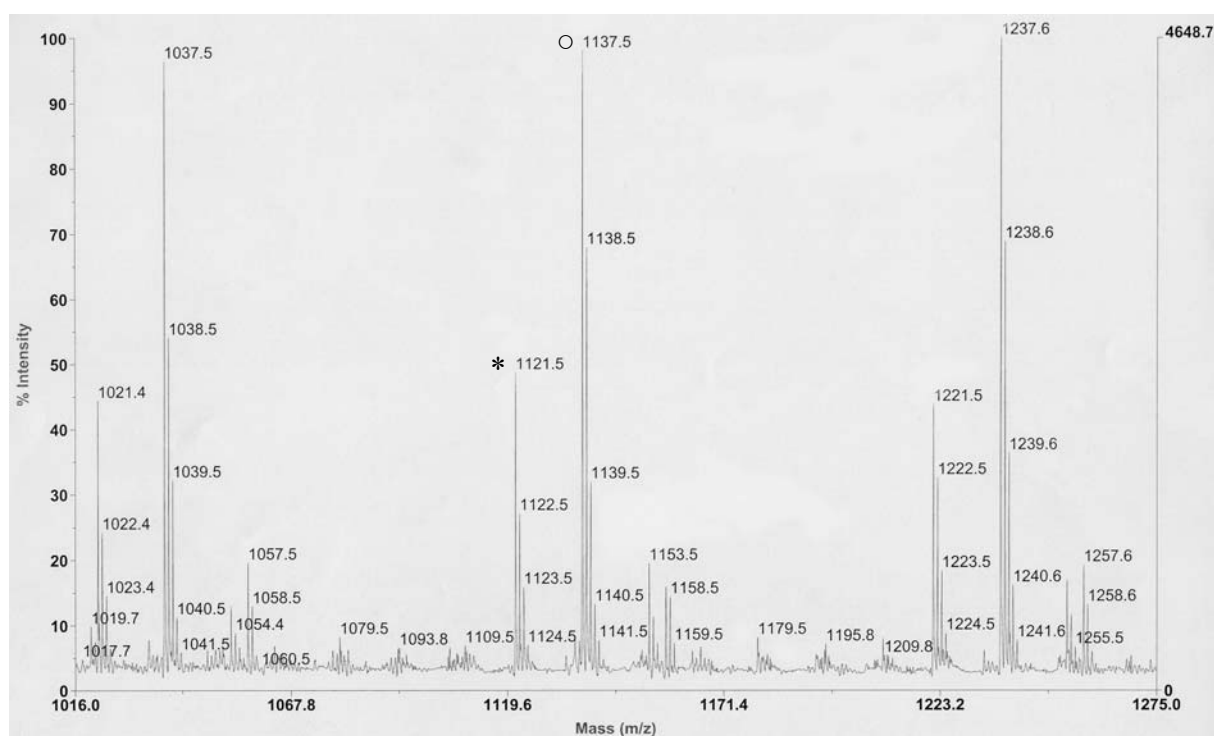
Le mode opératoire de cette approche diffère très peu de celui des expériences modèles du *Chapitre II*. En effet, l'élément nouveau se limite à la présence du contre-radical. Que ce soit le TEMPO ou le DEPN, le contre-radical est systématiquement solubilisé dans le MMA. L'éventuelle réaction de décomposition induite des peroxydes avec les radicaux nitroxyles, est évitée au possible, en réalisant auparavant la solubilisation de l'amorceur dans le MMA. L'injection du monomère, de l'amorceur et du contre-radical est ensuite réalisée selon le mode opératoire détaillé en *Annexe B2*. De même, le traitement du milieu réactionnel suit le protocole donné en *Annexe B3*.

#### 2.1.1. Utilisation du TEMPO.

L'expérience M12 est réalisée avec 1,5%w de DCP et 1,4%w de TEMPO, avec une température de consigne de 170°C. Le rapport molaire TEMPO / DCP est ainsi arbitrairement fixé à 1,6. La très faible conversion en monomère ( $X_{\text{MMA}} < 1\%$ ) de l'expérience M12 confirme l'inadéquation du contre-radical TEMPO avec la polymérisation du MMA. La réaction de  $\beta$ -élimination évoquée dans la littérature concernant la polymérisation radicalaire contrôlée utilisant le contre-radical TEMPO<sup>[158-161]</sup>, est probablement à l'origine de la



terminaison des chaînes en croissance. L'analyse MALDI-TOF des traces de PMMA de l'essai M12, illustrée en *Figure 74*, semble confirmer cette hypothèse.



*Figure 74* : Spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M12.

En effet, le *Tableau 33* résumant l'attribution des différents massifs isotopiques du spectre MALDI-TOF met en évidence que les chaînes semblent majoritairement terminées par une insaturation.

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale	Masse isotopique théorique
*	$C_5H_7O_2-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-C(CH_2)-COOCH_3, Na^+$	9	1121,5	1121,6
○	$CH_3-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-C(CH_2)-COOCH_3, Na^+$	10	1137,5	1137,6

*Tableau 33* : Identification des principales masses isotopiques du PMMA de la réaction M12.

Le massif noté \* correspond probablement à des chaînes amorcées par une réaction de transfert au monomère, laquelle est favorisée à faible conversion en monomère. Le massif noté ○ correspond aux chaînes amorcées par le radical méthyle. Quel que soit le mode d'amorçage, les chaînes semblent majoritairement terminées par une insaturation. L'hypothèse d'une réaction de  $\beta$ -élimination entre le contre-radical TEMPO et la chaîne en

croissance est ici confirmée. Ainsi, le contre-radical TEMPO ne permet pas la polymérisation du MMA dans nos conditions expérimentales.

### 2.1.2. Utilisation du DEPN en combinaison avec le DCP.

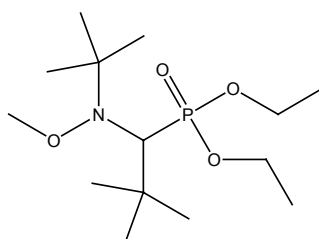
Les expériences M13 et M14 sont analogues en terme de température et de concentration en amorceur, respectivement aux expériences M1 et M3 (*Tableau 34*). Le rapport molaire DEPN / DCP est arbitrairement fixé à 1,6.

Expériences	M1	M3	M13	M14
T consigne	150°C	150°C	150°C	150°C
DCP	1,5 %w	0,5 %w	1,5 %w	0,5 %w
DEPN	-	-	2,7%w	0,9%w
$X_{MMA}$	71%	73%	70%	70%
$\overline{DP}_n$	37	82	34	65
$\overline{DP}_w$	96	159	60	125

**Tableau 34** : Principales conditions expérimentales et résultats des essais M1, M2, M13 et M14.

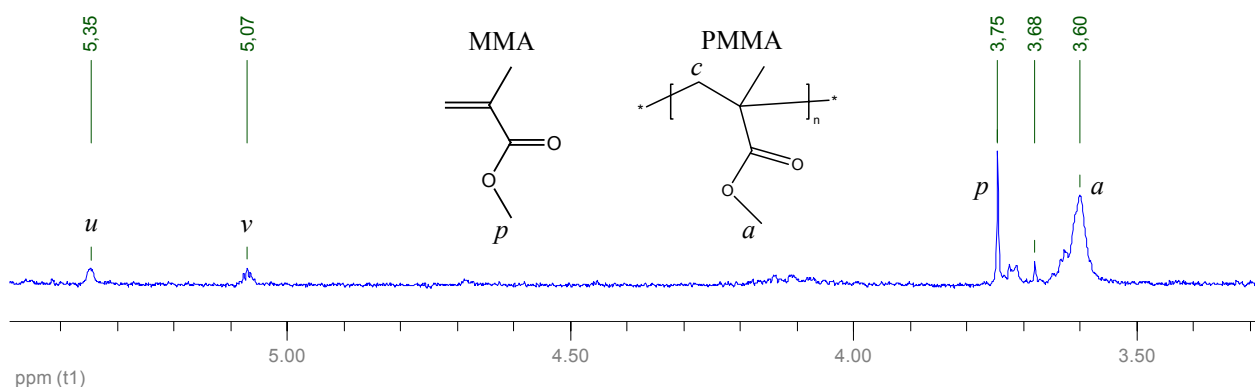
Au regard des valeurs de conversion en monomère et des degrés de polymérisation, les essais M13 et M14 sont relativement comparables aux expériences respectives M1 et M3. Au premier abord, l'ajout de DEPN ne modifierait donc pas significativement la vitesse de consommation du monomère et la croissance des chaînes.

Afin de valider l'hypothèse de blocage des radicaux méthyles par le contre-radical DEPN, l'espèce méthyl-DEPN résultant du couplage a été préparée et identifiée par RMN<sup>1</sup>H. L'*Annexe D1* rapporte le détail de la synthèse, de la purification et de l'identification du méthyl-DEPN, dont la structure chimique est illustrée sur la *Figure 75*. Le groupe méthyle couplé au DEPN présente en RMN<sup>1</sup>H un déplacement chimique caractéristique à  $\delta = 3,68$  ppm (singulet).



**Figure 75** : Structure chimique du méthyl-DEPN.

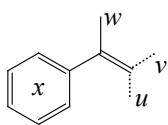
Lors du traitement du milieu réactionnel M13, la première étape de filtration détaillée en *Annexe B3* conduit à une phase liquide  $\phi_L$ , susceptible de contenir l'espèce méthyl-DEPN. Le spectre RMN<sup>1</sup>H de cette phase liquide présente les signaux habituels détaillés dans l'*Annexe B5*, et dont une partie du spectre est illustrée dans la **Figure 76**.



**Figure 76** : Partie du spectre RMN<sup>1</sup>H de la phase liquide  $\phi_L$  de l'essai M13.

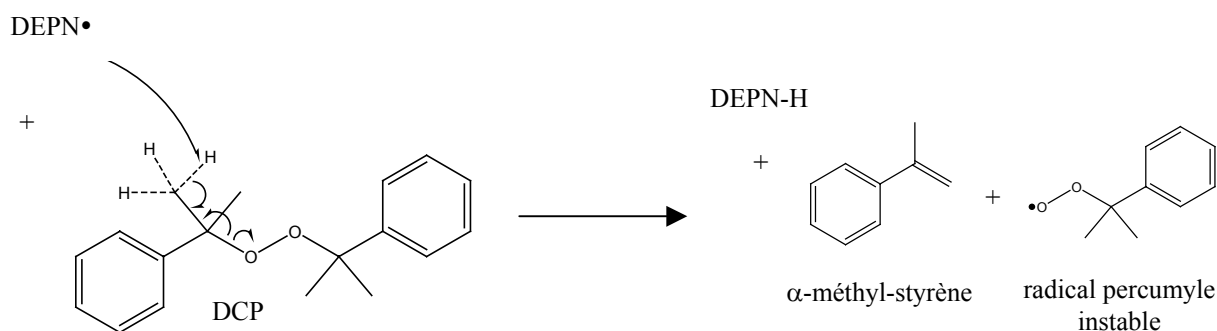
Le spectre RMN<sup>1</sup>H met donc en évidence un signal à 3,68 ppm qui pourrait correspondre au déplacement chimique caractéristique du méthyl-DEPN. Cependant, ce signal peu intense est relativement proche des groupements méthoxy (*p*) et (*a*) respectivement du MMA et du PMMA. Il est donc délicat de conclure quant à la présence de méthyl-DEPN. De plus, la quantité de radicaux méthyles générés peut être estimée à partir de la quantité d'acétophénone formée (*Annexe B5*), confirmant que le blocage des radicaux méthyles par le contre-radical DEPN n'est pas quantitatif.

Le spectre de la **Figure 76** montre également la présence de deux nouveaux signaux, notés (*u*) et (*v*), à respectivement 5,35 et 5,07 ppm. Ces deux signaux proviennent probablement de l' $\alpha$ -méthyl-styrène, qui a déjà été identifié dans la littérature<sup>[117]</sup> lors de la décomposition du DCP. Le **Tableau 35** en donne les déplacements chimiques correspondants.

Structure chimique	Assignment	$\delta$ (ppm)
	<i>u</i>	5,35
	<i>v</i>	5,06
	<i>w</i>	2,13
	<i>x</i>	7,17-7,55

**Tableau 35** : Déplacements chimiques et structure chimique de l' $\alpha$ -méthyl-styrène.

Les signaux (w) et (x) de l' $\alpha$ -méthyl-styrène sont masqués respectivement par les signaux (c) du PMMA et par les signaux des atomes d'hydrogène aromatique du DCP et de ses produits de décomposition (*Annexe B5*). La présence de cette molécule semble mettre en évidence un nouveau mode de décomposition du DCP à 150°C, non observé en l'absence de DEPN. Bien que non constaté avec le contre-radical TEMPO<sup>[166-168]</sup>, il semblerait que le contre-radical DEPN engendre la décomposition induite du DCP, selon le mécanisme hypothétique proposé dans la *Figure 77*.



*Figure 77* : Mécanisme hypothétique de décomposition induite du DCP par le DEPN.

Afin de défavoriser cette réaction de décomposition induite, l'expérience M14 a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles de l'expérience M13, mais avec une concentration en DCP trois fois plus faible. Par contre, le rapport DEPN / DCP est conservé identique (cf. *Tableau 34*). Ainsi, dans l'essai M14 la réaction de décomposition induite est défavorisée par un facteur  $3^2 = 9$ . Malgré cela, l'analyse RMN<sup>1</sup>H de la phase liquide de l'essai M14 confirme la présence d' $\alpha$ -méthyl-styrène, par les déplacements chimiques à 5,35 et 5,06 ppm. La combinaison du DCP et du DEPN ne semble donc pas idéale.

De plus, l'analyse MALDI-TOF des PMMA des essais M13 (*Figure 78*) et M14 (*Figure 79*) semble confirmer qu'aucune amélioration significative du greffage ne résulte de l'ajout de DEPN. En effet, les deux spectres MALDI-TOF sont relativement similaires à ceux des essais M1 et M3 (*Chap. II 2.2.1.*), réalisés sans DEPN (*Tableau 36*).

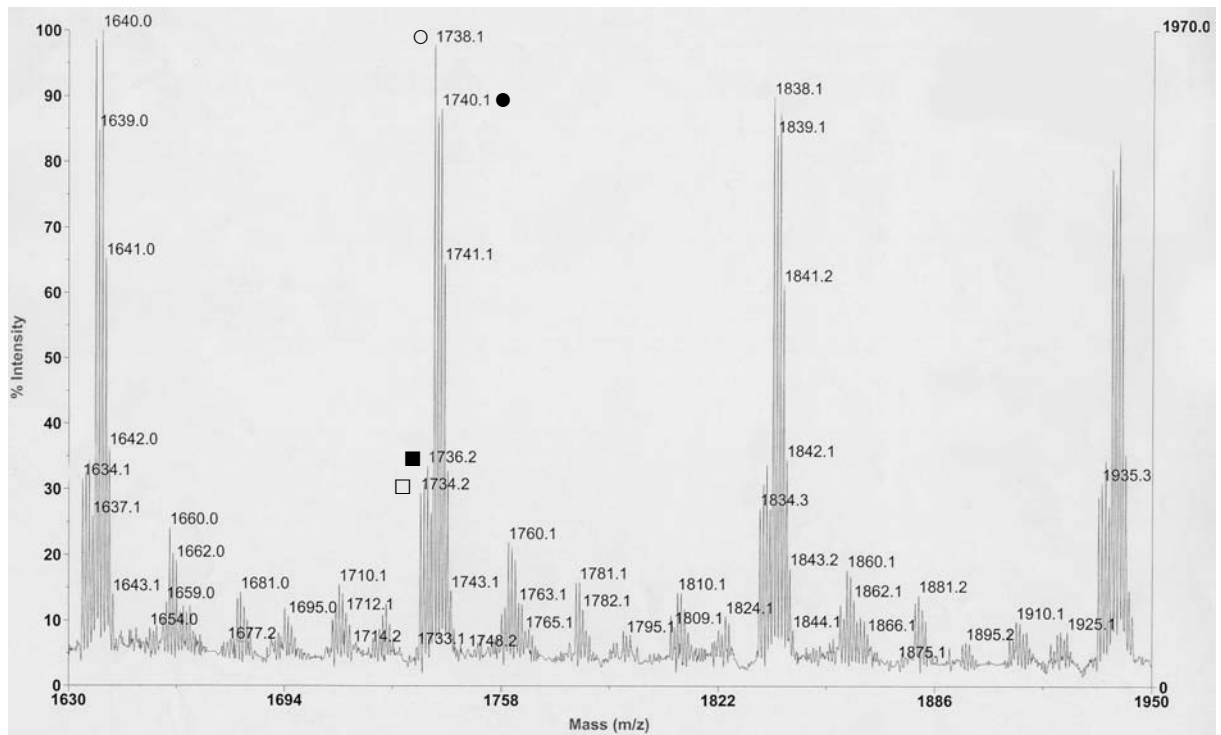


Figure 78 : Spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M13.

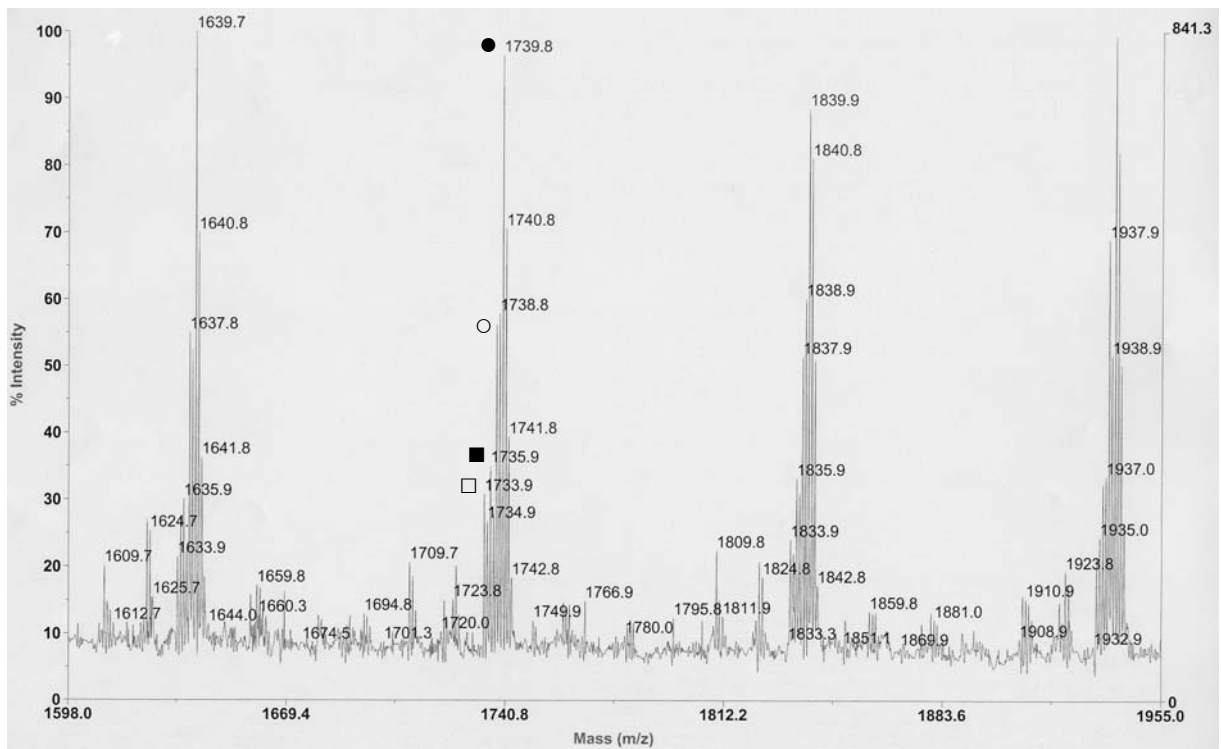


Figure 79 : Spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M14.

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale M13 / M14	Masse isotopique théorique
□	$C_{15}H_{31}-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-C(CH_2)-COOCH_3, Na^+$	14	1734,2 / 1733,9	1734,0
■	$C_{15}H_{31}-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3, Na^+$	14	1736,2 / 1735,9	1736,0
○	$CH_3-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-C(CH_2)-COOCH_3, Na^+$	16	1738,1 / 1737,8	1737,9
●	$CH_3-(C_5H_8O_2)_n-CH_2-CH(CH_3)-COOCH_3, Na^+$	16	1740,1 / 1739,8	1739,9

**Tableau 36** : Identification des principales masses isotopique des PMMA des essais M13 et M14.

Néanmoins, le spectre de l'essai M13, illustré dans la **Figure 77**, présente une différence par rapport aux spectres des essais M14, M1 et M3. En effet, l'essai M13, réalisé avec une forte concentration de DEPN, présente un spectre MALDI-TOF singulier. Contrairement aux spectres des autres essais, les intensités des signaux des massifs majoritaires ○ et ●, sont relativement voisines. Ceci traduit une plus grande tendance à générer des chaînes terminées par une insaturation, dans l'essai M13 que dans les autres essais. Il semble donc que de manière analogue à la réaction de la **Figure 72** avec le TEMPO, le contre-radical DEPN soit capable de réaliser une réaction de β-élimination avec la chaîne en croissance, augmentant ainsi la proportion de chaînes terminées par une insaturation.

### 2.1.3. Utilisation du DEPN en combinaison avec le TBEC.

Afin de remédier à la décomposition induite du DCP par le DEPN, cet amorceur est remplacé par le TBEC. Comme cela a été évoqué dans les *Chapitres II* et *III*, l'utilisation du TBEC diversifie l'origine de l'amorçage de l'homopolymère. Le **Tableau 37** rassemble les principales conditions expérimentales et résultats des expériences M15 et M16. Il rappelle également les conditions expérimentales de l'essai M10, réalisé sans contre-radical.

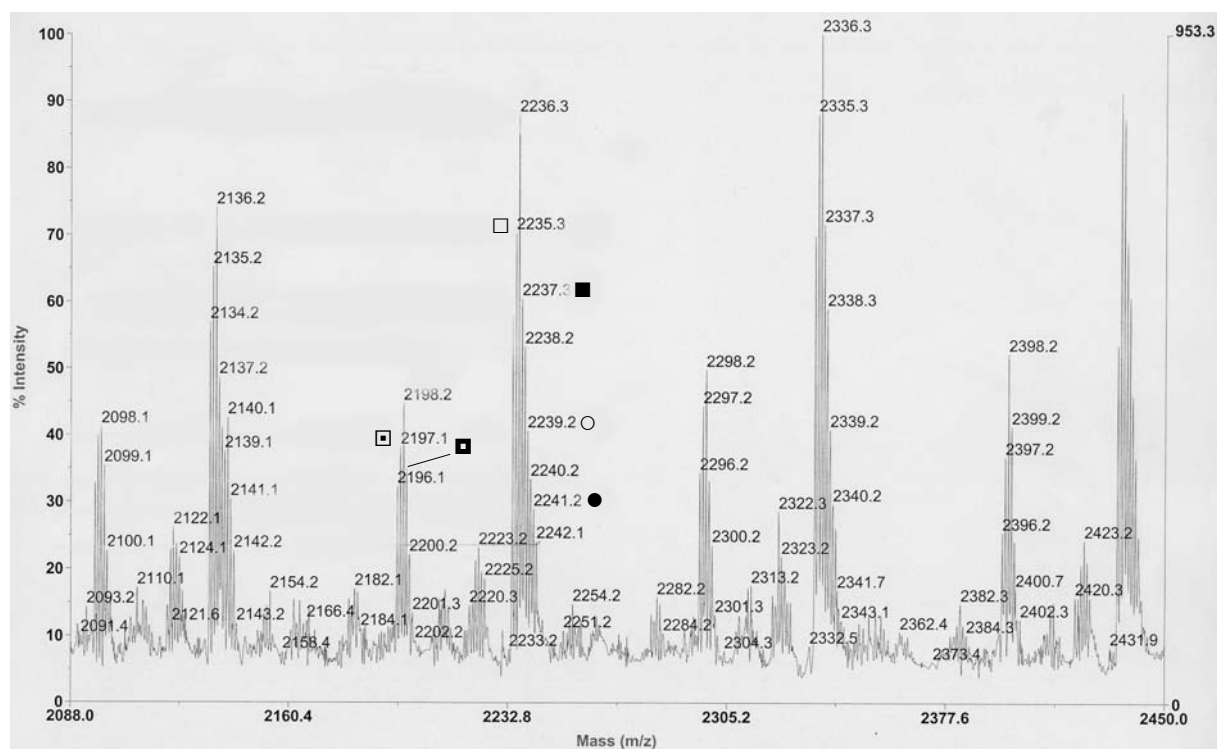
Expériences	M10	M15	M16
T consigne	150°C	150°C	150°C
TBEC	0,5 %w	0,5 %w	0,5 %w
DEPN	-	1,0%w	0,3%w
$X_{MMA}$	62 %	47%	52%
$\overline{DP}_n$	57	47	50
$\overline{DP}_w$	113	83	95

**Tableau 37** : Principales conditions expérimentales et résultats des essais M10, M15 et M16.

L'expérience M15 a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales que celles de l'essai M14, mais avec le TBEC pour amorceur. Le rapport molaire DEPN / TBEC y est fixé à 1,6. Dans l'essai M16, la proportion en contre-radical DEPN est abaissée jusqu'à un rapport molaire DEPN / TBEC = 0,6.

L'analyse MALDI-TOF des PMMA issus des essais M15 et M16 ne permet pas de conclure sans ambiguïté sur l'efficacité du blocage des radicaux méthyles. En effet, comme cela a déjà été évoqué dans le cas des essais avec le TBEC (M9 et M10), la forte aptitude à l'abstraction d'atome d'hydrogène par le TBEC (comparativement au DCP) amplifie l'intensité des massifs isotopiques liés aux chaînes amorcées par un radical pentadécyle. Ces massifs intenses perturbent alors la lecture des signaux voisins liés à l'amorçage par les radicaux méthyles. Dans la mesure où le contre-radical DEPN bloque une faible partie des radicaux méthyles, il contribue à la diminution de l'intensité de ces signaux. Ainsi, dans le cas présent, l'analyse MALDI-TOF n'est pas la méthode adéquate.

A titre d'exemple, le spectre MALDI-TOF du PMMA de l'essai M15 est illustré dans la *Figure 80* et le *Tableau 38* regroupe l'attribution des différents symboles utilisés.

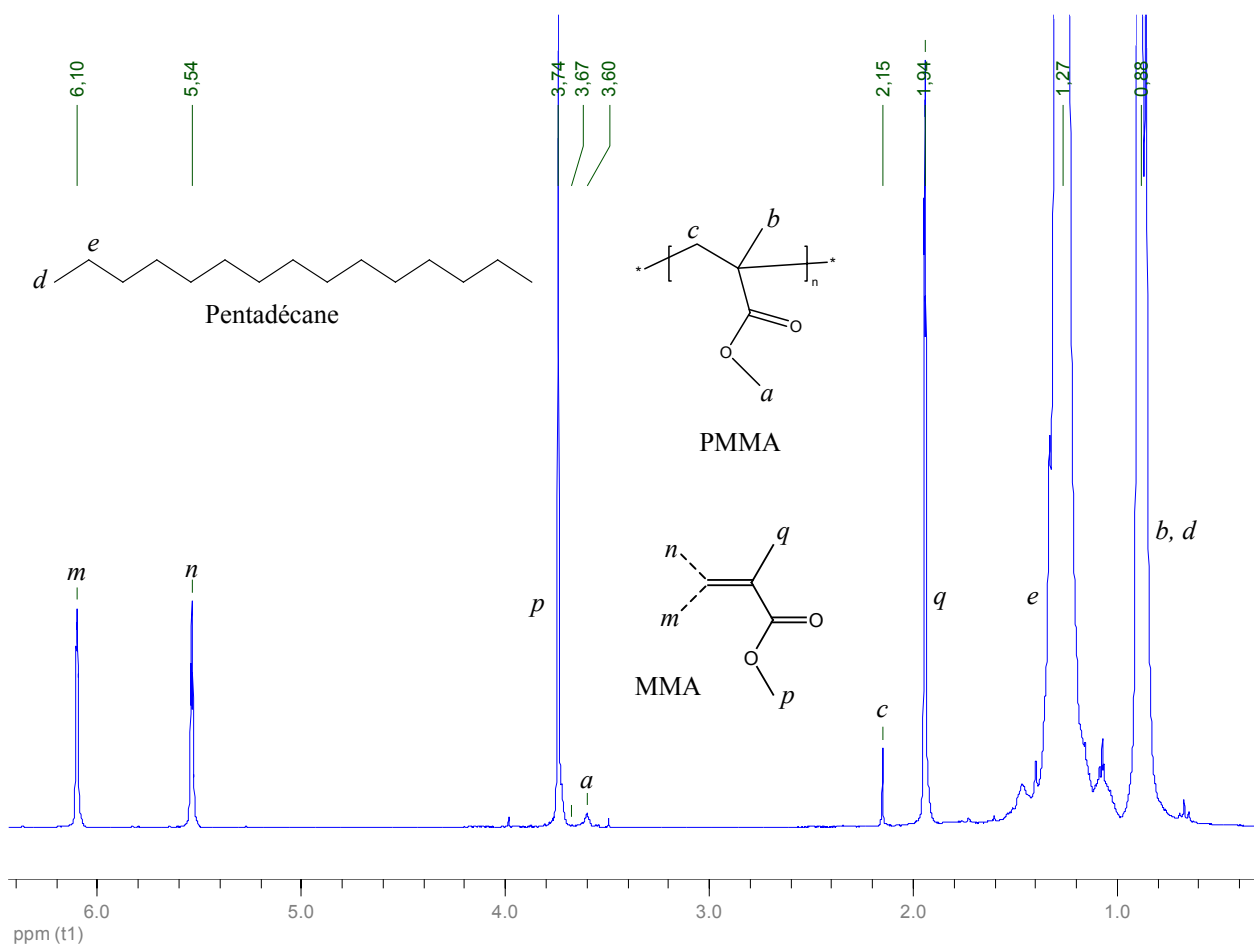


*Figure 80* : Spectre MALDI-TOF du PMMA de l'essai M15.

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale	Masse isotopique théorique
	Chaînes amorcées par $\mathcal{A}$ , $\mathcal{B}$ ou $\mathcal{F}$ et terminées par une insaturation $\square$ ou non $\blacksquare$ . (cf. <i>Chapitre II</i> )		2197,1	2197,2
			2199,2	2199,2
$\square$	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	19	2235,3	2235,3
$\blacksquare$	$\text{C}_{15}\text{H}_{31}-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	19	2237,3	2237,3
$\circ$	$\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	21	2239,2	2239,2
$\bullet$	$\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	21	2241,2	2241,2

**Tableau 38** : Identification des principales masses isotopiques du PMMA de l'essai M15.

L'étude par RMN<sup>1</sup>H de la phase liquide des essais M15 et M16 ne permet pas d'identifier précisément la présence de l'espèce méthyl-DEPN. Par exemple, la **Figure 81** donne le spectre RMN<sup>1</sup>H de la phase liquide de l'essai M15, ainsi que l'attribution des différents signaux.



**Figure 81** : Spectre RMN<sup>1</sup>H de la phase liquide  $\phi_L$  de l'essai M15.



Les raisons avancées précédemment (partie 2.1.2. ) sont ici encore plus contraignantes. En effet, comme la teneur en amorceur est trois fois plus faible et que sa propension à former des radicaux méthyles est sensiblement plus faible (comparativement au DCP), la concentration en radicaux méthyles est significativement réduite. De plus, la présence des groupements méthoxy (*p*) du MMA et (*c*) du PMMA, ne permettent pas l'identification précise du signal du groupe méthyle du méthyl-DEPN à  $\delta = 3,68$  ppm.

Toutefois, l'analyse RMN<sup>1</sup>H ne met pas en évidence de signaux non attribués qui pourraient suggérer un mécanisme de décomposition induite du TBEC. Il semblerait donc que la réaction de décomposition induite constatée entre le DCP et le DEPN, ne soit pas observée dans le cas du TBEC.

Les études précédentes confirment donc que le contre-radical DEPN joue un double rôle. Il est susceptible de bloquer une faible partie des radicaux méthyle, mais il est aussi capable d'entraîner la terminaison des chaînes en croissance par réaction de  $\beta$ -élimination. L'évolution des valeurs de taux de conversion en monomère et de degré de polymérisation des PMMA synthétisés, traduirait alors l'équilibre entre ces deux réactions. En effet, il semblerait que la conversion en monomère diminue avec l'augmentation de la proportion en DEPN, ce qui serait en accord avec davantage de réactions de terminaison par  $\beta$ -élimination. L'influence du contre-radical DEPN sur les masses molaires des PMMA générés est difficile à prévoir, car les effets du DEPN sont contradictoires. En effet, la réaction de  $\beta$ -élimination diminue probablement les masses molaires, alors que le blocage des radicaux méthyles augmente sans doute la longueur de la chaîne cinétique.

En définitive, l'approche par blocage des radicaux méthyle par l'utilisation d'un contre-radical nitroxyle ne semble envisageable qu'avec l'emploi du DEPN en combinaison avec le TBEC. En effet, le contre-radical TEMPO n'est pas compatible avec la polymérisation du MMA. Quant au DCP, le DEPN entraîne sa décomposition induite. L'approche par un procédé séquentiel n'est donc envisagée que dans le cadre de l'utilisation du DEPN en combinaison avec le TBEC.

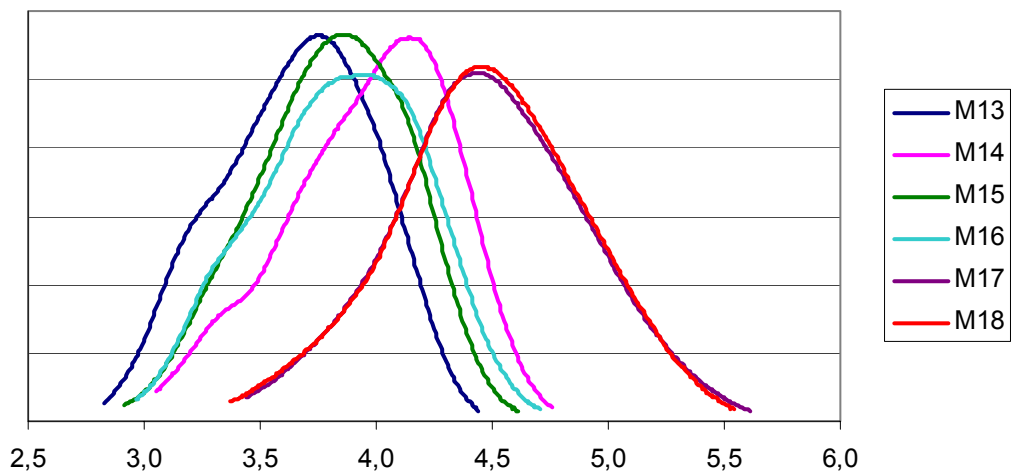
## 2.2. Le procédé séquentiel.

Dans cette approche, le pentadécane, le TBEC et le DEPN sont laissés à réagir à 135°C pendant 1h30, soit un peu plus de 6 temps de demi-vie de l'amorceur ( $t_{1/2} \sim 15$  min à 135°C pour le TBEC). C'est à dire qu'en théorie, il reste de l'ordre de 1% de l'amorceur à la fin de cette étape. Ensuite, le monomère est injecté dans le milieu réactionnel dont la température de consigne est simultanément relevée à 150°C. Arbitrairement, au bout d'une vingtaine de minutes, le milieu réactionnel est refroidi et traité selon les *Annexes B3* et *B5*. Le **Tableau 39** résume les conditions expérimentales et les résultats des essais M17 et M18.

Expériences	M17	M18
TBEC	0,5 %w	0,5 %w
DEPN	0,3%w	1,0%w
$X_{MMA}$	60%	41%
$\overline{DP}_n$	200	190
$\overline{DP}_w$	490	470

**Tableau 39** : Principales conditions expérimentales et résultats des essais M17 et M18.

Comme évoqué précédemment (*Chap. IV 2.1.*), le contre-radical DEPN semble diminuer le taux de conversion en monomère. Cependant, contrairement à la partie concernant le procédé simultané, l'effet est ici significatif. De plus, les masses molaires obtenues dans les essais M17 et M18 sont significativement plus élevées que celles générées dans les autres essais (**Figure 82**).



**Figure 82** : Chromatogrammes des PMMA des essais M13 à M18.

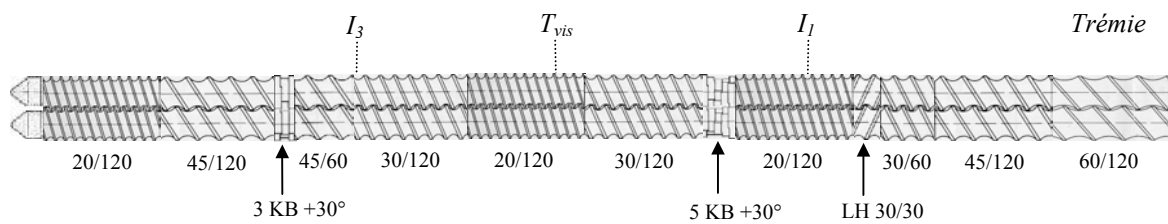
Il est possible que les alcoxyamines produites lors de la première étape, se dissocient progressivement pendant l'augmentation de la température de 135°C à 150°C (à l'exception des espèces méthyl-DEPN stables). En tout état de cause, le profil de dissociation de ces alcoxyamines est probablement différent de celui du TBEC. Ces dernières sont de plus nécessairement en concentrations plus faibles que celle de l'amorceur en début de réaction. En effet, tous les radicaux primaires issus de la décomposition de l'amorceur ne conduisent pas à la formation d'alcoxyamines. Ceci pourrait être à l'origine d'une longueur de chaîne cinétique plus grande, favorisant alors des masses molaires plus grandes. Enfin, entre les essais M17 et M18, la masse molaire semble indépendante de la proportion en DEPN.

L'analyse MALDI-TOF des PMMA issus des expériences M17 et M18 ne donne pas de résultats exploitables. En effet, les masses molaires élevées et la polymolécularité importante des PMMA synthétisés ne permettent plus d'obtenir un spectrogramme MALDI-TOF clair. Il n'est dès lors plus possible de s'assurer de la nature des espèces radicalaires amorçant la polymérisation.

En conclusion, l'étude sur molécules modèles des deux procédés reposant sur l'utilisation de radicaux nitroxyles, a permis de sélectionner un amorceur (le TBEC) et un contre-radical (le DEPN) susceptibles de pouvoir satisfaire l'approche par le procédé simultané. En effet, le contre-radical TEMPO empêche la polymérisation du MMA, à cause d'une réaction de  $\beta$ -élimination entre le contre-radical TEMPO et les chaînes en croissance. Quant au DCP, l'étude sur molécules modèles a mis en évidence qu'il subissait probablement une réaction de décomposition induite en présence du contre-radical DEPN. Ce phénomène de décomposition induite n'est, à priori, pas observé avec le TBEC. Ensuite, cette étude a confirmé le double rôle que pouvait jouer le contre-radical DEPN. Capable de bloquer une faible partie des radicaux méthyles, le DEPN est potentiellement impliqué dans la terminaison des chaînes en croissance par réaction de  $\beta$ -élimination. Enfin, l'approche par le procédé séquentiel a pu être testée, mais demeure peu exploitable. C'est fort de ces informations, que l'étude en extrusion réactive n'est envisagée que sur la base de la combinaison TBEC et DEPN.

### 3. Etude en extrusion réactive.

L'utilisation des radicaux nitroxyles dans le système modèle a permis de sélectionner la combinaison de l'amorceur TBEC et du contre-radical DEPN, afin d'expérimenter les procédés simultané et séquentiel. Les extrusions réactives sont réalisées sur l'extrudeuse instrumentée, détaillée en *Annexe B1*. Le profil de la vis utilisée dans ce *Chapitre IV* est très proche du profil de vis  $\mathcal{KB}$  du *Chapitre III*. La *Figure 83* illustre ce profil, ainsi que les différents points d'injection utilisés.



$T_{vis}$  est le point de mesure de la température matière.  
 $I_1$  et  $I_3$  sont les points d'injection.  
 Les éléments malaxeurs sont notés KB : « kneading block ».  
 Le pas inverse est noté LH : « left hand ».

*Figure 83* : Schéma du profil de vis utilisé dans le Chapitre IV.

Les *Tableaux 40* et *41* regroupent respectivement les paramètres et les conditions d'alimentation des extrusions réalisées.

Essai	$\tau$ (min)	N (tr/min)	$Q_{total}$ (kg/h)	Trémie	$I_1$	$I_3$	$T_{consigne}$
E10	3	100	3	ENGAGE	MMA+TBEC	-	140°C
E11	3	100	3	ENGAGE	MMA+TBEC+DEPN	-	140°C
E12	3	100	3	ENGAGE	MMA+TBEC+DEPN	-	140°C
E13	3	100	3	ENGAGE	TBEC+DEPN	MMA	140°C

*Tableau 40* : Principaux paramètres des extrusions E10 à E13.

Essai	ENGAGE	MMA	TBEC	DEPN	$T_{vis}$	$T_{filière}$
E10	70%	30%	0,5%	-	150°C	170°C
E11	70%	30%	0,5%	0,3%	150°C	170°C
E12	70%	30%	0,5%	0,8%	150°C	170°C
E13	78%	22%	0,4%	0,6%	150°C	170°C

*Tableau 41* : Conditions expérimentales des essais E10 à E13.

Les essais E11 et E12 permettent de tester le procédé simultané, en prenant pour référence l'essai E10. Quant à l'essai E13, il réalise un essai exploratoire du procédé séquentiel. Dans ce dernier essai, l'amorceur TBEC et le contre-radical DEPN sont solubilisés à 10%w dans le toluène puis injectés en  $I_1$ . Le monomère est ensuite injecté en  $I_3$ . Ainsi, les deux étapes du procédé séquentiel ont été réalisées au cours de la même extrusion. La première étape s'étend du point d'injection  $I_1$  au point d'injection  $I_3$  : l'amorceur, le contre-radical et la polyoléfine fondue sont alors en présence. La deuxième étape ne dispose que du temps de séjour entre le point d'injection du monomère en  $I_3$  jusqu'à la filière. Au regard de l'étude sur molécules modèles, les temps de réaction sont donc particulièrement courts.

### 3.1. Influence du système DEPN / TBEC.

Les joncs d'extrusion subissent le même protocole de traitement et d'analyse que les essais du *Chapitre III (Annexes C2 et C4)*, pour permettre de déterminer la conversion en monomère ( $X_{\text{MMA}}$ ), l'efficacité de greffage (GE), le taux de greffage (DG) et le degré de polymérisation en nombre de l'homopolymère, noté  $\overline{DP}_n$  (*Tableau 42*).

	DEPN	$X_{\text{MMA}}$	GE	DG	$\overline{DP}_n$
E10	-	$53 \pm 3\%$	$59 \pm 9\%$	$11 \pm 1\%$	215
E11	0,3%w	$46 \pm 3\%$	$72 \pm 11\%$	$12 \pm 1\%$	65
E12	0,8%w	$26 \pm 3\%$	$64 \pm 16\%$	$6 \pm 1\%$	40
E13	0,6%w	$17 \pm 4\%$	$50 \pm 30\%$	$2 \pm 1\%$	40

*Tableau 42 : Principaux résultats des essais E10 à E13.*

Bien que les valeurs de température  $T_{\text{vis}}$  soient identiques lors des essais d'extrusion E10 à E13, les profils de température conditionnant la polymérisation, ne sont pas nécessairement équivalents entre les essais. Néanmoins, les essais E10 à E12 mettent en évidence que la conversion en monomère décroît d'autant plus que la proportion en DEPN est élevée. De même, si on étudie l'évolution du degré de polymérisation moyen en nombre ( $\overline{DP}_n$ ) des essais E10 à E12, ce dernier décroît d'autant plus que la concentration en DEPN est élevée. D'après l'étude sur molécules modèles, ces effets sont attribués à la réaction de terminaison par  $\beta$ -élimination du DEPN avec les chaînes en croissance.

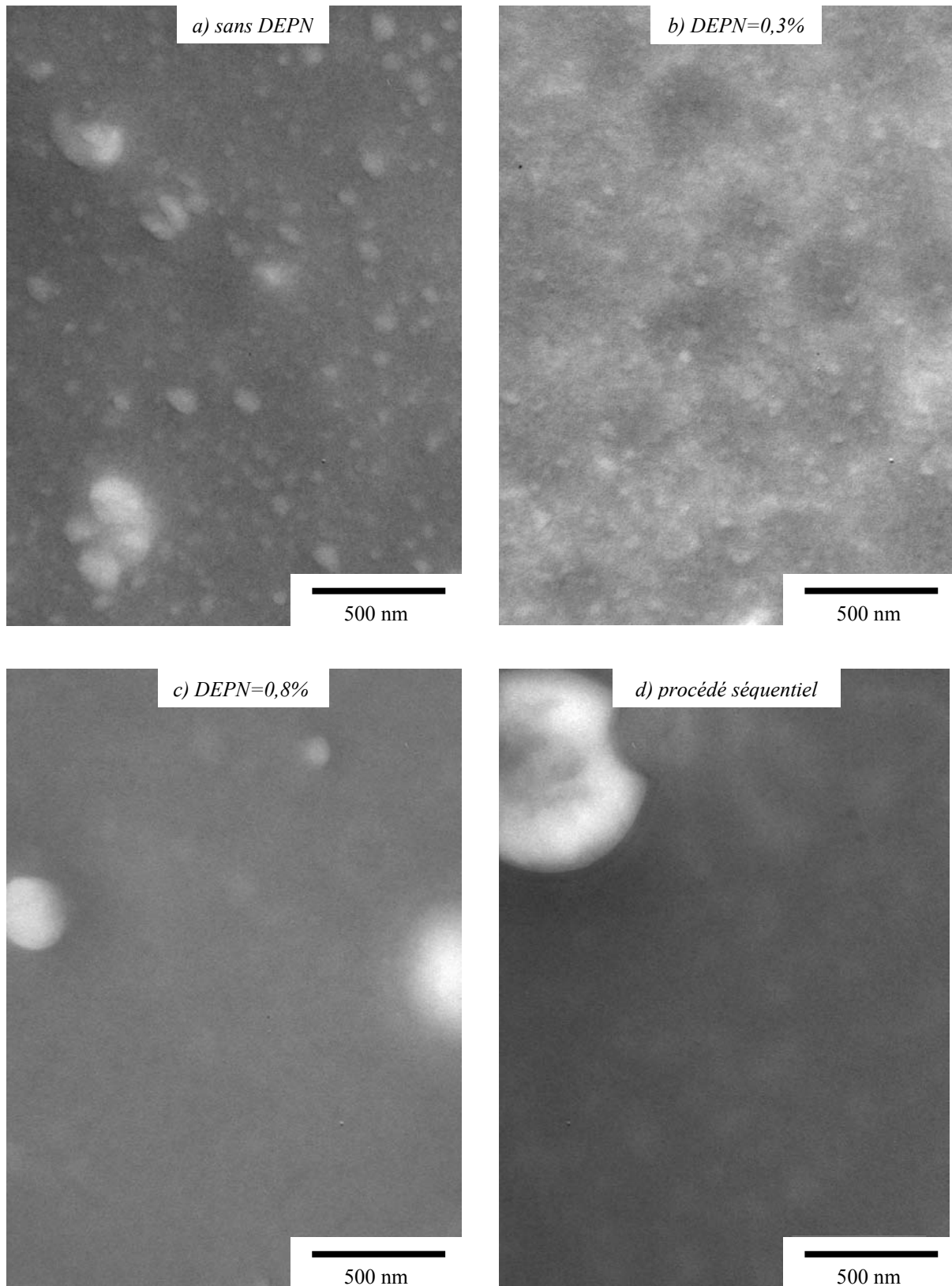
Par contre, les fortes incertitudes sur la détermination de l'efficacité du greffage ne permettent pas de distinguer significativement les essais. Ce résultat semble indiquer que le DEPN n'améliore pas significativement l'efficacité du greffage, ce qui confirme l'idée selon laquelle le blocage des radicaux méthyles n'est pas quantitatif. En définitive, la forte diminution des masses molaires générées, suite à l'utilisation du contre-radical DEPN, n'est pas compensée par l'amélioration non significative de l'efficacité du greffage.

Concernant le procédé séquentiel, l'essai E13 conduit à une faible conversion en monomère, principalement due à un temps de réaction court durant la deuxième étape (entre  $I_3$  et la filière). La faible proportion de PMMA conduit alors à de fortes incertitudes sur la détermination des différents indicateurs. De plus, considérant le temps de séjour global de trois minutes, l'amorceur n'est pas nécessairement totalement décomposé avant l'injection du monomère en  $I_3$ . Ainsi, les 17% de PMMA formés proviennent soit des espèces alcoxyamines générées, soit des résidus d'amorceur. Malgré une incertitude élevée, le GE de cet essai confirme la présence d'homopolymère. Il est donc fort probable qu'une partie du TBEC se soit décomposé après l'injection du monomère. Le procédé séquentiel gagnerait à être réalisé par passages successifs dans l'extrudeuse. Un premier passage permettrait de réaliser les espèces alcoxyamines et de s'assurer de la décomposition totale de l'amorceur. L'injection du monomère dans un second passage permettrait ensuite de valider l'approche.

### 3.2. Etude de la morphologie des matériaux

Après la réalisation des coupes par ultracriomicrotomie et le marquage au tétra-oxyde de ruthénium, détaillé en *Annexe C4*, les échantillons E10 à E13 sont observés au microscope électronique à transmission (MET). La *Figure 84* montre différents clichés caractéristiques de ces échantillons.

La *Figure 84a* illustre le cliché MET de l'essai E10, réalisé sans contre-radical. La morphologie observée est tout à fait comparable avec celle constatée dans le *Chapitre III*. Quelques larges nodules de PMMA, parfois jusqu'à 500 nm de diamètre sont dispersés dans une multitude de nodules plus petits entre 50 et 100 nm de diamètre.



**Figure 84** : Clichés MET des échantillons a) E10, b) E11, c) E12 et d) E13.

Dans l'essai E11 (*Figure 84b*) réalisé avec 0,3% de DEPN, le cliché MET présente une multitude de petits nodules de l'ordre de 50 nm de diamètre. Les nodules de près de 500 nm de diamètre, visibles dans l'essai E10, semblent totalement absents de cet échantillon.

Au contraire, l'essai E12 réalisé avec 0,8% de DEPN, présente principalement des nodules entre 200 et 500 nm de diamètre (*Figure 84c*). Bien que l'efficacité de greffage soit comparable à l'essai E10, dans ce système, la formation des petits nodules semblent défavorisée. De plus, la faible conversion en monomère conduit à une faible proportion en PMMA dans l'échantillon.

Enfin, la *Figure 84d* correspond à l'essai E13 réalisé selon le procédé séquentiel. Le peu de monomère converti dans cet essai semble se rassembler exclusivement dans des nodules de l'ordre de 500 nm de diamètre.

Une faible proportion en DEPN (0,3%w) conduit à des greffons dont les masses molaires sont significativement plus petites que celles obtenues dans l'essai témoin E10. Une proportion en DEPN plus importante (0,8%w) conduit dans l'essai E12 à des copolymères dont les greffons possèdent des masses molaires encore plus petites ( $M_n = 4000$  g/mol) et dont le pouvoir compatibilisant est peut être insuffisant pour prévenir la coalescence des petits nodules. En effet, la littérature<sup>[140,143]</sup> souligne en particulier la nécessité d'une masse molaire suffisamment élevée pour empêcher le phénomène de coalescence. En outre, elle rapporte qu'en général, plus le copolymère est asymétrique, moins il est efficace<sup>[4]</sup>. En définitive, l'effet observé sur la morphologie des essais E10 à E12 semble probablement davantage lié à la microstructure des copolymères, qu'à l'influence du DEPN.

En ce qui concerne le procédé séquentiel, l'essai E13 gagnerait à être optimisé. Dans l'idéal, le profil de température de la première étape devrait être diminué afin de stabiliser les alcoxyamines formées. De plus, dans la mesure où l'amorceur devrait être totalement décomposé avant l'injection du monomère, il paraît nécessaire d'utiliser un autre amorceur, adapté au temps de séjour dans l'extrudeuse à cette température.



## **Conclusion**

Dans le but d'améliorer l'efficacité de greffage, l'utilisation de radicaux nitroxyles a été envisagée. Le potentiel de telles espèces est expérimenté selon deux procédés : simultané et séquentiel. Le procédé simultané repose sur le blocage des radicaux méthyles majoritairement à l'origine de l'homopolymère. Quant au procédé séquentiel, il consiste à réaliser dans une première étape (en l'absence du monomère), des alcoxyamines sur la chaîne hydrocarbonée. Ces dernières sont ensuite thermo-activées dans une deuxième étape en présence du monomère pour former des greffons.

Afin de valider ces approches, l'étude sur alcanes modèles développée dans le *Chapitre II*, a autorisé l'étude de deux radicaux nitroxyles : le TEMPO et le DEPN. Le contre-radical TEMPO s'avère inadéquat pour la polymérisation du MMA, car il conduit à une réaction connue de  $\beta$ -élimination avec les radicaux méthacryloyles des chaînes en croissance, même dans nos conditions expérimentales. L'étude sur alcane modèle a également mis en évidence la décomposition induite du DCP par le contre-radical DEPN, à 150°C. Bien que capable de bloquer une faible partie des radicaux méthyles, le DEPN semble principalement impliqué dans la terminaison des chaînes en croissance par réaction de  $\beta$ -élimination. Le remplacement du MMA par un monomère limitant les réactions de  $\beta$ -élimination, autoriserait par ailleurs l'utilisation du TEMPO. Enfin, le procédé séquentiel a pu être testé, mais demeure peu exploitable. En définitive, l'étude sur molécules modèles des procédés simultané et séquentiel a permis de sélectionner le système TBEC / DEPN.

L'extrusion réactive confirme alors l'influence de la proportion en DEPN sur la conversion en monomère et sur les masses molaires formées. Ce dernier semble davantage intervenir au niveau de la réaction de  $\beta$ -élimination qu'au niveau du blocage des radicaux méthyles, car l'amélioration de l'efficacité du greffage n'est pas significative. En définitive, l'utilisation des radicaux nitroxyles ne semble pouvoir s'envisager que dans l'hypothèse d'un monomère défavorisant la réaction de  $\beta$ -élimination. Enfin, le procédé séquentiel gagnerait à être réalisé par passages successifs dans l'extrudeuse, avec une température diminuée lors de la première étape. De même un autre amorceur, adapté au temps de séjour dans l'extrudeuse à cette température, devra être étudié pour envisager une application en extrusion.





## ***CONCLUSION GÉNÉRALE***

Ce mémoire traite de la synthèse de copolymères par greffage de méthacrylate de méthyle sur une polyoléfine (ENGAGE), par extrusion réactive. Afin d'appréhender la complexité du mécanisme de greffage, un système modèle est défini. Dans ce système, la polyoléfine est simulée par des molécules modèles, à hauts points d'ébullition et de faibles viscosités, autorisant ainsi la mise au point et le suivi des réactions en réacteur autoclave instrumenté. De compositions chimiques proches de celle de l'ENGAGE, ces alcanes modèles (pentadécane, tétraméthylpentadécane et squalane) permettent d'effectuer les réactions dans des conditions de températures et de concentrations semblables à celles rencontrées pendant l'extrusion réactive de la polyoléfine.

L'étude sur molécules modèles s'est révélée être un outil essentiel à la compréhension des facteurs qui régissent le mécanisme de greffage. Tout d'abord, la détermination de la réactivité des sites de greffage que sont les groupements CH et les groupes méthylènes, laisse supposer par extrapolation, que dans le cas de l'ENGAGE, les groupes méthylènes seraient majoritairement à l'origine des greffons. Ensuite, le radical méthyle, provenant de la réaction de  $\beta$ -scission du radical alcoxyle issu de la décomposition de l'amorceur, est majoritairement à l'origine de la formation de l'homopolymère. De plus, la diminution de la température, ainsi que le remplacement de l'amorceur DCP par le TBEC, améliorent significativement l'efficacité du greffage en milieu modèle. Enfin, le système modèle a souligné l'influence de la réaction de dépropagation qui limite notablement la masse molaire des chaînes de PMMA et la conversion en monomère.

## *Conclusion Générale*

Le système modèle a également fait l'objet d'une simulation numérique. Fondée sur les principales réactions gouvernant la polymérisation en milieu modèle, elle a permis l'ajustement systématique des paramètres cinétiques inconnus. Elle confirme ainsi la forte influence de la réaction de dépropagation, et ce d'autant plus que la température est élevée et que la concentration en monomère est faible. En outre, elle souligne l'importance de la réaction de transfert aux chaînes hydrocarbonées, abaissant la masse molaire des chaînes générées. Enfin, la simulation numérique a pu être utilisée de manière prédictive, donnant ainsi l'évolution de la conversion en monomère et de la masse molaire en fonction de la température et du temps de réaction.

Les limitations chimiques mises en évidence dans l'étude sur molécules modèles s'ajoutent à celles du milieu fondu rencontrées en extrusion réactive. Le milieu fondu impose des temps de réaction de l'ordre de la minute, des contraintes de miscibilité, de diffusion et de mélange, mais aussi des contraintes d'auto-échauffement par dissipation visqueuse. Dans ces conditions, la synthèse de copolymères greffés par extrusion réactive est principalement concurrencée par la formation de l'homopolymère. L'amorçage de ce dernier est d'autant plus favorisé que la fraction en monomère est importante ou que la température est élevée. De plus, la température intervient directement vis à vis de la conversion en monomère et des masses molaires générées. En définitive, il semble que le mécanisme chimique envisagé à partir de l'étude sur molécules modèles, soit relativement concordant avec les expériences réalisées par extrusion réactive.

Dans ces conditions, l'optimisation de la synthèse de copolymères greffés repose sur deux axes : le contrôle du profil de la température matière en évitant tout auto-échauffement, et l'utilisation d'un amorceur principalement abstracteur d'atome d'hydrogène. Le premier axe est lié à la réactivité des radicaux alcoxyles (une augmentation de la température favorise la réaction de  $\beta$ -scission à l'origine de l'homopolymérisation), mais aussi à la nature du monomère. En effet, le remplacement du MMA par un monomère dont la température plafond est plus élevée (les acrylates par exemple), limiterait l'influence de la réaction de dépropagation. Le deuxième axe soulève quant à lui le problème de l'état stationnaire, nécessaire au contrôle de la polymérisation. En effet, dans ces domaines de températures élevées, peu de générateurs de radicaux sont capables d'assurer de tels régimes stationnaires, tout en favorisant l'abstraction d'atome d'hydrogène. Un effort de recherche reste à mener dans cette direction.

La polymérisation in situ et la compatibilisation in situ, réalisées par extrusion réactive, ont permis de générer des matériaux dont la morphologie est de type nodulaire. En général, des nodules de tailles micrométriques côtoient une multitude de petits nodules de l'ordre de 100 nm de diamètre. Ces derniers semblent principalement associés à la présence de copolymère greffé. Une hypothèse de développement morphologique est proposée pour expliquer l'origine des masses molaires élevées obtenues en extrusion réactive, par rapport à l'étude sur molécules modèles : *en milieu fondu, la phase dispersée de PMMA est susceptible de concentrer localement le monomère, relevant ainsi localement la valeur de la température plafond et favorisant alors la formation d'homopolymère de plus grande masse molaire.*

Néanmoins, en dépit de l'obtention de structurations de l'ordre de 100 nm de diamètre, aucun des matériaux élaboré pendant cette thèse n'est à proprement dit nanostructuré. Le manque d'interactions entre ces structures ne permet pas d'engendrer une organisation à grande échelle du matériau. L'augmentation de la fraction massique en monomère dans notre système réactif conduit à la diminution de l'efficacité de greffage, et corollairement à la perte des structures nanométriques. Ainsi, en vue de telles interactions et à défaut de disposer d'un amorceur exclusivement abstracteur d'atome d'hydrogène, différentes approches peuvent être envisagées, comme par exemple l'utilisation de pièges à radicaux pour empêcher la formation de l'homopolymère.

A titre exploratoire, cette approche a été approfondie dans le dernier chapitre de ce mémoire, selon deux procédés : simultané et séquentiel. Le procédé simultané repose sur le blocage des radicaux méthyles par des radicaux nitroxyles (TEMPO ou DEPN). Quant au procédé séquentiel, il consiste à réaliser dans une première étape (en l'absence du monomère), des alcoxyamines sur la chaîne hydrocarbonée. Ces dernières sont ensuite thermo-activées dans une deuxième étape en présence du monomère pour former des greffons. L'étude de ces deux procédés, grâce au système modèle, a permis de sélectionner la combinaison TBEC / DEPN. Les essais d'extrusion réactive qui ont été menés mettent alors en évidence le fait que l'utilisation de DEPN semble abaisser la conversion en monomère et diminuer les masses molaires générées par réaction de  $\beta$ -élimination, sans toutefois améliorer significativement l'efficacité du greffage. Le remplacement du MMA par un monomère défavorisant la réaction de  $\beta$ -élimination avec le radical nitroxyle serait à même de contribuer sensiblement à l'amélioration de cette approche.

## *Conclusion Générale*

En définitive, la préparation de matériau nanostructuré par greffage radicalaire de MMA sur polyoléfine semble dépendre, dans un premier temps, de la mise au point d'un amorceur essentiellement abstracteur d'atome d'hydrogène. Néanmoins, la présence d'homopolymère n'est pas nécessairement préjudiciable à la nanostructuration du matériau. Seule la maîtrise de l'architecture des copolymères et de la proportion copolymère / homopolymère semble être à même de permettre l'obtention de matériaux nanostructurés. De plus, le remplacement du MMA par un monomère dont la température plafond est plus élevée, permettrait d'augmenter la conversion en monomère et la masse molaire des chaînes générées. Dans ces conditions, il pourrait également être envisageable d'augmenter la température du milieu réactionnel pour favoriser les réactions de transfert à la polyoléfine. En effet, si la réaction de transfert diminue les masses molaires des chaînes générées, elle favorise également le greffage. Dans l'idéal, un système où les masses molaires sont principalement gouvernées par la réaction de transfert à la polyoléfine, pourrait permettre d'atteindre des efficacités de greffage élevées, indépendamment du mode d'amorçage initial des chaînes.

Néanmoins, à l'issue de ce travail de thèse, il apparaît que la modification chimique de la polyoléfine in situ est particulièrement complexe et qu'elle ne permet pas à ce jour de contrôler l'architecture des copolymères greffés.

*ANNEXE A :*  
*ETUDE DE L'ENGAGE®8200*

<b>1. Etude de l'ENGAGE® 8200 par RMN 400MHz.....</b>	<b>185</b>
<b>2. Notice commerciale de l'ENGAGE®8200 .....</b>	<b>189</b>

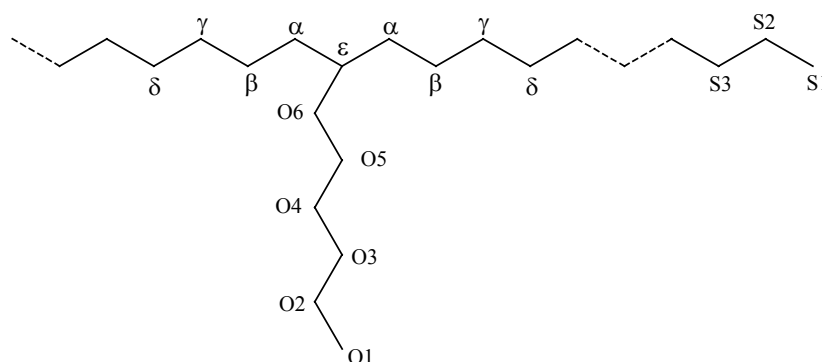




## 1. Etude de l'ENGAGE® 8200 par RMN 400MHz

L'analyse de l'ENGAGE par RMN a été réalisée sur un spectromètre Brüker DRX400 à 400MHz. Le polymère a été solubilisé dans un mélange de tétrachloroéthylène et de benzène deutéré ( TCE/C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> respectivement 2/1 en volume), puis analysé à 363K.

L'attribution des signaux en RMN utilise la désignation des atomes d'hydrogène et des atomes de carbones de la *Figure An-1* pour un octène isolé dans une chaîne polyéthylène (noté séquence EOE).



*Figure An-1* : Désignation des protons et des carbones dans une séquence EOE.

En RMN, l'influence des autres atomes de carbones ou atomes d'hydrogène sur le déplacement chimique est limité à une distance de trois atomes de carbones. Ce qui en d'autres termes signifie que deux branchements (hexyle dans notre cas) sont considérés comme isolés dès l'instant qu'ils sont séparés de six atomes de carbone.

De même un branchement est considéré comme long dès l'instant qu'il se compose de plus de six atomes de carbone. Nos branchements hexyles sont donc des branchements longs et ne se différencient pas des bouts de chaînes. Les positions O1, O2 et O3 correspondent aux positions de bout de chaîne S1, S2 et S3. De la même façon, O6, O5 et O4 correspondent respectivement aux positions adjacentes aux branchements α, β et γ.

La *Figure An-2* donne le spectre RMN<sup>1</sup>H de l'ENGAGE, ainsi que l'attribution des différents signaux.

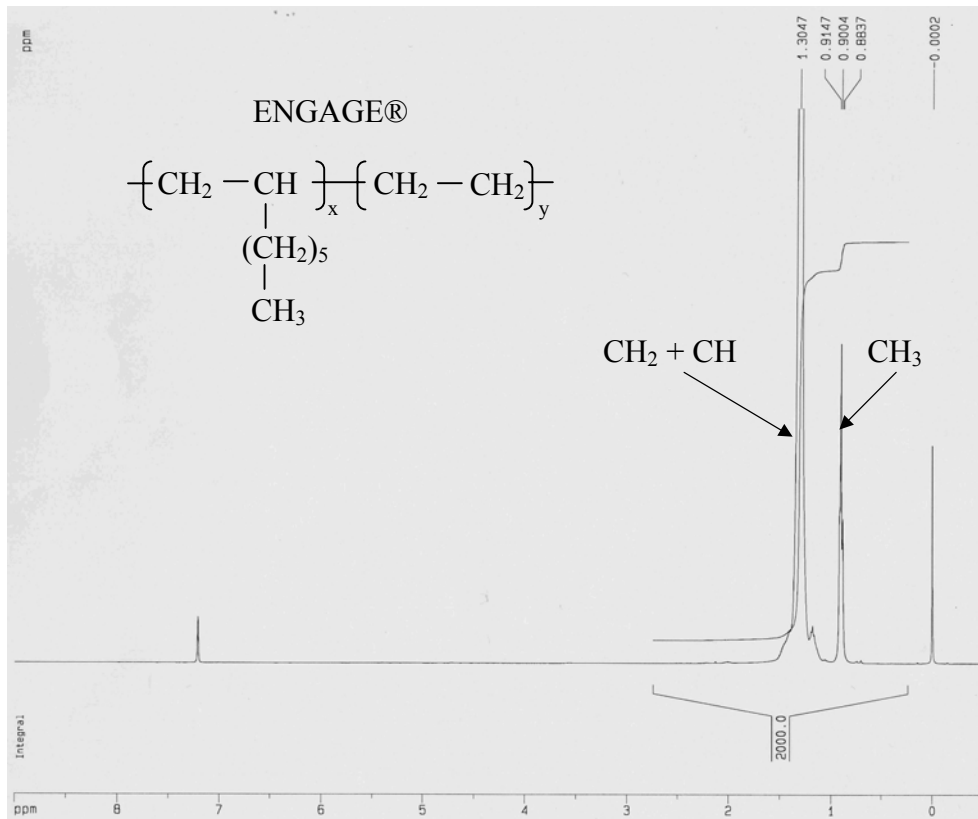


Figure An-2 : Spectre RMN<sup>1</sup>H de l'ENGAGE.

En RMN<sup>1</sup>H, il est possible de calculer les pourcentages relatifs des unités éthylène et octène. En effet l'intégration des atomes d'hydrogène des méthyles (CH<sub>3</sub>) fournit le nombre d'unités octène tandis que l'intégration des méthylènes (CH<sub>2</sub>) et des groupes CH englobe tous les atomes d'hydrogène de l'hexyle autre que O1 et de la chaîne principale (si on considère que les chaînes sont suffisamment longues pour que l'on puisse négliger la contribution des bouts de chaîne S1). Le taux d'octène est alors estimé à 12.3% molaire, par l'Equation An-1.

$$\left. \begin{array}{l} I_{CH_3} = 3 * O \\ I_{CH_2+CH} = 4 * E + 13 * O \end{array} \right\} \%octène = \frac{4}{3 \frac{I_{CH_2+CH}}{I_{CH_3}} - 9} \quad \text{Equation An-1}$$

Avec  $I_{CH_2+CH}$  et  $I_{CH_3}$  l'intégrale des atomes d'hydrogène respectivement des groupes CH<sub>2</sub> et CH, puis des groupes méthyles. O et E désignent respectivement le nombre d'unités octène et éthylène.

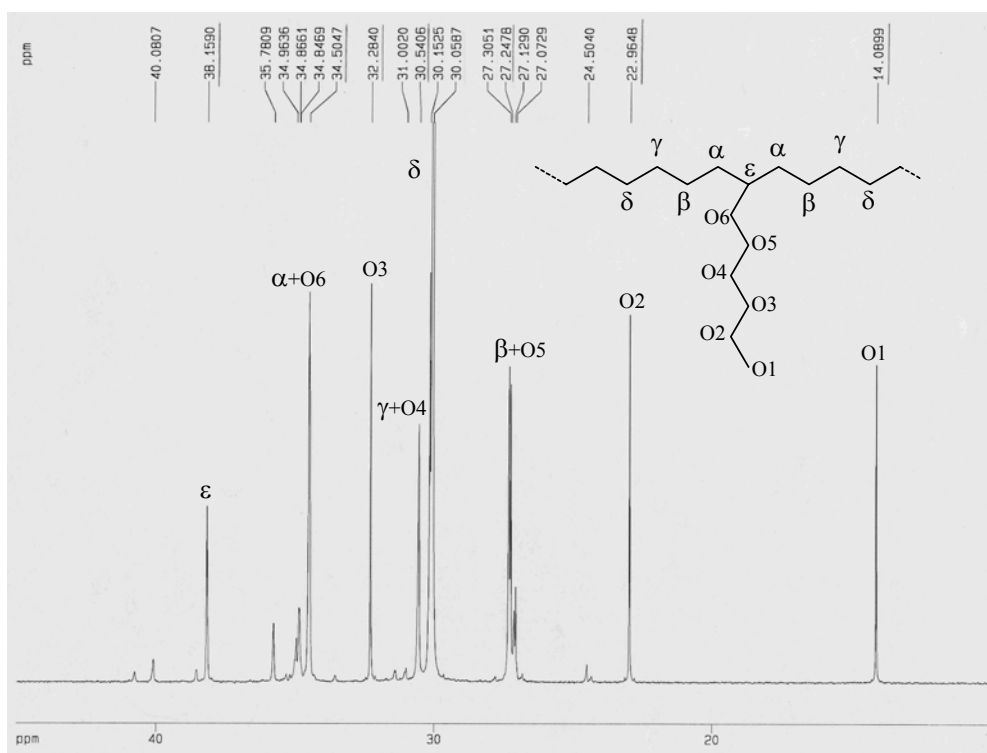
En RMN<sup>13</sup>C, l'attribution des signaux a été réalisée à partir des attributions disponibles dans l'article de Rinaldi et al.<sup>[169]</sup>. Bien que réalisée dans un mélange de trichlorobenzène deutéré et de benzène deutéré (TCB, D<sub>3</sub> / C<sub>6</sub>D<sub>6</sub> à 3/2 en volume), les

déplacements chimiques observés par Rinaldi s'accordent bien avec nos valeurs. Le *Tableau An-1* rapporte les différents déplacements chimiques.

Carbone	$\delta$ observés (ppm)	$\delta$ de Rinaldi et al. [91] (ppm)
O1 (S1)	14,09	14,02
O2 (S2)	22,96	22,88
O3 (S3)	32,28	32,21
O4 ( $\gamma$ )	30,54	30,50
O5 ( $\beta$ )	27,28	27,34
O6 ( $\alpha$ )	34,50	34,64
$\delta$	30,06	30,00
$\epsilon$	38,16	38,28

*Tableau An-1 : Attribution des déplacements chimiques en RMN<sup>13</sup>C.*

Cependant, le spectre RMN<sup>13</sup>C présente des signaux de plus faibles intensités laissant supposer la présence (minoritaire) d'autres séquences que les séquences EOE d'unités octène isolées dans des enchaînements polyéthylène (*Figure An-3*).



*Figure An-3 : Spectre RMN<sup>13</sup>C de l'ENGAGE.*

Le spectre carbone a été réalisé dans des conditions semi-quantitatives en gardant l'effet NOE dû au découplage proton. Il est alors possible, dans le cas des polymères dont les carbones ont des temps de relaxation plus rapides que ceux des molécules organiques, de comparer les intégrales des carbones de même nature et relaxant de manière équivalente. Le

signal O3 caractéristique des unités octène relaxe, à priori, de manière équivalente aux atomes de carbones des séquences éthylène. La somme des intégrales de tous les autres signaux est alors représentative de la totalité des atomes de carbones de la chaîne. Le taux d'octène est alors estimé à 11.9% molaire par l'*Equation An-2*.

$$\begin{array}{l}
 I_{O_3} = O \\
 I_{total} = 2 * E + 8 * O
 \end{array}
 \left. \vphantom{\begin{array}{l} I_{O_3} = O \\ I_{total} = 2 * E + 8 * O \end{array}} \right\}
 \quad \%octène = \frac{2}{\frac{I_{total}}{I_{O_3}} - 6}
 \quad \text{Equation An-2}$$

Avec  $I_{O_3}$  et  $I_{total}$  l'intégrale des atomes de carbone respectivement du signal O3 et de l'ensemble du spectre. O et E désignent respectivement le nombre d'unités octène et éthylène.

Les déterminations faites en proton et en carbone sont en bon accord et correspondent à un pourcentage massique d'environ 36% d'octène. Dupont Dow Elastomers annonce pour l'ENGAGE<sup>®</sup> 8200 un taux d'octène de 38% en masse (*Annexe A2*).

## 2. Notice commerciale de l'ENGAGE® 8200



## Product Information

Rev. 3, August 2002

## Engage® 8200

## Product Description

Engage® 8200 polyolefin elastomer is an ethylene-octene copolymer that has excellent flow characteristics and performs well in a wide range of general purpose thermoplastic elastomer applications. It provides superb impact properties in blends with polypropylene (PP) and polyethylene (PE), especially in applications requiring slightly higher melt flow. Engage® 8200 also provides high filler loading capability. It has excellent electrical properties, and when cross-linked gives exceptional heat aging, compression set, and weather resistance properties.

The product form is free-flowing pellets. For product handling information, consult the material safety data sheet (MSDS) for this product.

Engage® has a halogen-free chemical structure. Products made with Engage® can bear this recycling material code.



The typical properties below are presented as representative of this product based on typical manufacturing experience. These data are provided for information only and are not certified by DuPont Dow Elastomers as a sales specification or product release criteria.

This product is packaged in 20 kg (44.1 lb) bags or 454 kg (1,000 lb) cartons (US material) or in 500 kg (1,102 lb) cartons (European material).

Typical Physical Properties		Test Methods
Comonomer Content, wt%	38	Dow Method (°C NMR/FTIR)
Melt Index, 190°C/2.16 kg, dg/min	5.0	ASTM D-1238
Density, g/cm <sup>3</sup>	0.870	ASTM D-792
Mooney Viscosity, ML 1 + 4 at 121°C	8	ASTM D-1646
Typical Molded Properties <sup>1</sup>		
Ultimate Tensile Strength, MPa	6.9	ASTM D-638, 508 mm/min
Tensile Yield, MPa	2.1	ASTM D-638, 508 mm/min
Ultimate Tensile Elongation, %	1,030	ASTM D-638, 508 mm/min
Hardness, Shore A/D	75/21	ASTM D-2240
Flexural Modulus, 2% Secant, MPa	12.1	ASTM D-790
Brittleness Temperature, °C	< -76	ASTM D-746
Typical Thermal Properties		
DSC Melting Point, 10°C/min rate, °C	60	DuPont Dow Method

<sup>1</sup>Compression molded



*ANNEXE B :*  
*ETUDE EN REACTEUR AUTOCLAVE*

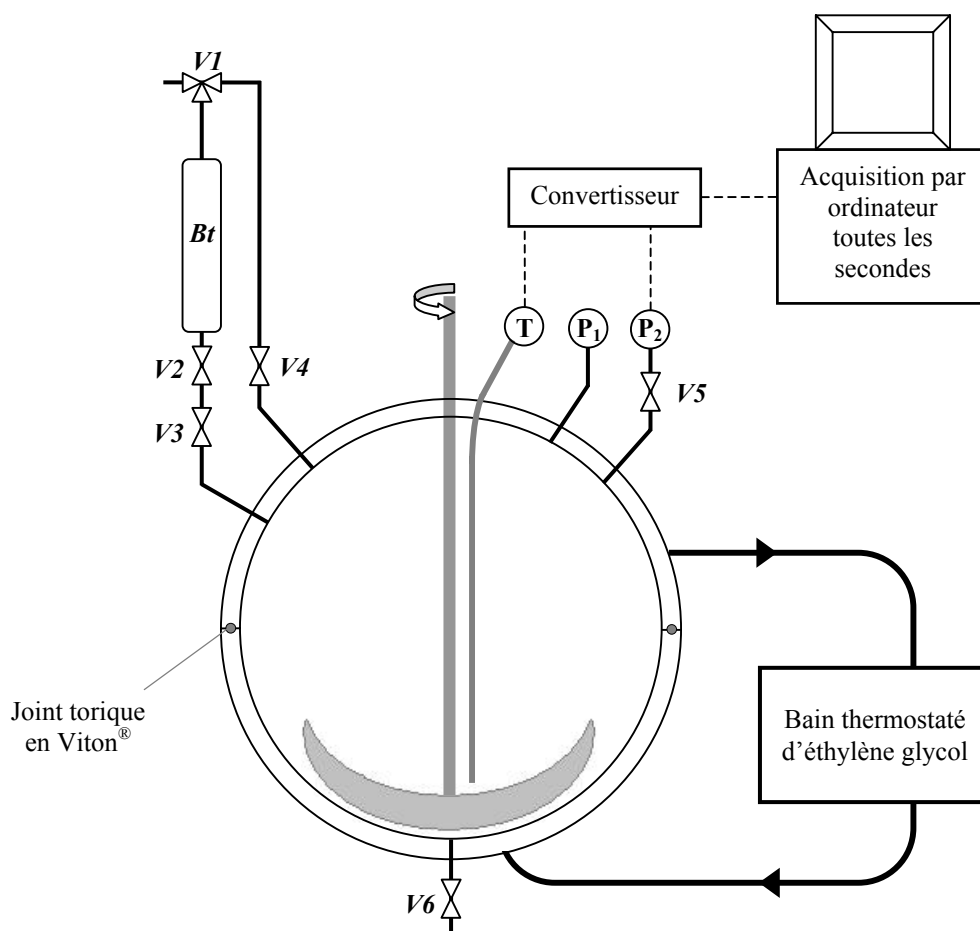
<b>1. Appareillage.....</b>	<b>193</b>
<b>2. Mode opératoire des réactions .....</b>	<b>196</b>
<b>3. Traitements du milieu réactionnel.....</b>	<b>198</b>
<b>4. Schéma synoptique du traitement du milieu réactionnel .....</b>	<b>199</b>
<b>5. Techniques de caractérisation.....</b>	<b>200</b>
5.1. RMN <sup>1</sup> H.....	200
5.2. SEC.....	205
5.3. MALDI-TOF .....	206
5.4. GC .....	209
<b>7. Spectres MALDI-TOF des expériences M3, M4, M6 et M7.....</b>	<b>210</b>
<b>8. Résolution du schéma cinétique de la simulation : détails mathématiques. ....</b>	<b>212</b>





## 1. Appareillage

Le réacteur autoclave détaillé dans la *Figure An-4*, est une cuve sphérique de 2,5L en inox équipée d'une double enveloppe. Un vérin pneumatique déplace verticalement la demi-sphère inférieure de la cuve pour les opérations d'ouverture et de fermeture du réacteur. Lorsque la cuve est fermée, six vis pourvoient à l'écrasement du joint torique central en Viton<sup>®</sup>, garantissant ainsi l'étanchéité de l'enceinte.



- Bt** : Bouteille d'échantillonnage de 150mL.
- P<sub>1</sub>** : Capteur de pression analogique 0-15 bars.
- P<sub>2</sub>** : Capteur de pression numérique 0-10 bars. Précision = 0,05 bar.
- T** : Capteur numérique de température. Précision = 1°C.
- V1** : Vanne trois voies reliant la bouteille d'échantillonnage soit au circuit d'injection, soit au système de ventilation du réacteur autoclave.
- V2, V3 et V4** : Vannes contrôlant le raccordement du circuit d'injection à l'enceinte du réacteur.
- V5** : Vanne permettant d'isoler le capteur de pression P<sub>2</sub>.
- V6** : Vanne de prélèvement d'échantillon de liquide peu visqueux.

*Figure An-4* : Schéma du réacteur autoclave.

La circulation d'éthylène glycol, assurée par un bain thermostaté, permet de réguler la température de la double enveloppe jusqu'à 180°C. Le système de régulation est dit externe. C'est à dire que le bain thermostaté se régule en fonction de la température du bain d'éthylène glycol, et non de celle du milieu réactionnel du réacteur autoclave. Ce mode de régulation a pour but d'assurer une température de la double enveloppe relativement constante, indépendamment de la température interne du réacteur, ce qui peut permettre de visualiser thermiquement les dépassements de température occasionnés par les réactions exothermiques par exemple. Ce mode de régulation permet également de se rapprocher des conditions de l'extrusion, en simulant le fonctionnement des éléments du fourreau.

La mesure de la température du milieu réactionnel, assurée par une sonde plongeante, ainsi que le capteur de pression numérique, autorisent l'acquisition respective de la température et de la pression toutes les secondes. Ceci permet de connaître précisément le profil de la température et de la pression au sein du réacteur.

Le système de vannes (*VI à V4, Figure An-4*) permet de réaliser l'injection d'un liquide - en l'occurrence le méthacrylate de méthyle et l'amorceur solubilisé – directement dans la cuve du réacteur mis en température, sans perte de pression. L'intérêt d'un tel système d'injection est de simuler l'injection du monomère et de l'amorceur en extrusion réactive, dans le polymère fondu.

L'agitation du milieu réactionnel est réalisée par une ancre ajustée au plus près au profil de la cuve. La rotation de l'axe est entraînée par un moteur via un système magnétique, ce qui permet de garantir l'étanchéité de la cuve. Le rôle de l'agitation est d'assurer un simple brassage du milieu réactionnel et sa vitesse de rotation est fixée à environ 50 tours/min.

D'un point de vue de la sécurité, le réacteur est une enceinte fermée, sous pression, à haute température et contenant une quantité non négligeable d'un milieu réactionnel réactif et inflammable dont l'énergie potentielle est relativement élevée. Des mesures de sécurité s'imposent donc. Le réacteur est placé dans une enceinte en « plexiglas » dont le rôle est d'éviter toute projection de matière. Le renouvellement d'air dans l'enceinte est assuré par une ventilation puissante. Des drains électrostatiques sont reliés à la cuve en inox afin d'éviter toute décharge électrostatique qui pourrait amorcer la combustion de vapeurs inflammables. Le réacteur est une turbosphère dont les spécifications techniques assurent une résistance à

une pression de 150 bars et le joint torique central en Viton joue le rôle de soupape de sécurité. Ces mesures de sécurité s'ajoutent naturellement à des précautions de manipulation par des calculs d'énergie potentielle libérée et des essais préliminaires. Ainsi, une fois le montage réalisé, des essais de tenue en pression sont réalisés sous air, puis en température en présence d'eau.

D'un point de vue plus technique, la demi-sphère supérieure en inox est percée de sept puits, dont le filetage NPT conique permet d'assurer l'étanchéité au serrage. Le manomètre analogique  $P_1$  (*Figure An-4*) est fixé directement sur l'un des puits, tous les autres reçoivent un adaptateur tube 1/4". L'ensemble du montage est réalisé en tube inox 1/4", qui permet la circulation des gaz et des liquides peu visqueux. L'étanchéité du circuit est assurée par le sertissage des différents éléments.

## **2. Mode opératoire des réactions**

Sauf exception, toutes les expériences sur molécules modèles ont subi le même mode opératoire, détaillé ci après.

- Dans un premier temps, environ 180 g de l'alcane modèle (ou le mélange) sont versés dans la cuve du réacteur. Le vérin permet ensuite de relever la demie sphère inférieure, et le serrage des six vis complète la fermeture de la cuve. Cette quantité de molécules modèles est proche de la valeur minimum nécessaire pour immerger le bout de la sonde de température. Un balayage d'azote est alors réalisé par l'introduction d'un tube dans la vanne *V4* jusqu'au fond de la cuve. La vanne *V3* est également ouverte pour permettre la circulation de l'azote. Ce balayage d'azote sommaire n'a pas pour but d'éliminer toute trace d'oxygène de l'enceinte du réacteur, car le procédé d'extrusion n'est pas non plus sous atmosphère inerte. Le tube est ensuite retiré et toutes les vannes sont fermées. L'agitation est mise en route et la température de consigne (150 ou 170°C) est atteinte grâce au bain thermostaté, en 40 min environ. En parallèle, le mélange d'injection est préparé. Selon les conditions de la réaction, environ 2g d'amorceur est rapidement solubilisé dans 80g de méthacrylate de méthyle. Le MMA n'est pas distillé afin de simuler les conditions expérimentales de l'extrusion. Puis l'ensemble est placé dans la bouteille d'échantillonnage, qui a été désolidarisée du réacteur autoclave pour éviter qu'elle ne s'échauffe. La bouteille d'échantillonnage est alors pesée.
- Lorsque la température du milieu réactionnel se stabilise à la valeur de consigne, la bouteille d'échantillonnage est fixée au circuit d'injection (toutes vannes closes). L'acquisition des données de température et de pression est lancée par l'ordinateur. Le circuit d'injection est en fait une ampoule de coulée isobare. La vanne *V1* relie la bouteille d'échantillonnage au circuit d'injection, puis *V4* est ouverte, enfin *V2* et *V3* sont ouvertes, reliant totalement le circuit d'injection à l'enceinte du réacteur. Le mélange d'injection s'écoule alors par gravité en 5 s environ. Au bout d'une quinzaine de secondes *V3* et *V4* sont closes et *V1* permet de purger la surpression du circuit d'injection vers le système de ventilation. La bouteille d'échantillonnage est alors retirée et pesée à nouveau pour déterminer la quantité précise du mélange qui a été injecté.

La température du milieu réactionnel chute d'une vingtaine de degrés suite à l'injection du mélange froid, puis la double enveloppe et l'exothermie de la réaction aidant, la température retourne à la valeur de consigne et la dépasse parfois. De même, la pression dans l'enceinte augmente rapidement jusqu'à 2-3 bars relatifs, puis décroît lentement.

- Au bout d'une vingtaine de minutes, la consigne de température du bain thermostaté est abaissée à 30°C. Le refroidissement du bain est assuré par un compresseur, mais ne permet pas un refroidissement rapide. Il faut en général de quinze à vingt minutes pour atteindre 125°C dans le milieu réactionnel. A cette température, l'agitation est arrêtée et la cuve est dépressurisée par l'ouverture de *V4* en direction du système de ventilation. Puis, le réacteur est ouvert pour accélérer le refroidissement et éviter que l'ancre de l'agitateur ne se bloque.

Le milieu réactionnel final est un liquide opaque, blanc, un peu visqueux avec un dépôt blanc solide sur les parois immergées de la cuve et sur les pales de l'agitateur. En refroidissant, le milieu réactionnel se décante en une phase solide blanche au fond et une phase liquide limpide et transparente. La vanne de fond *V6* n'est d'aucune utilité pour ces réactions car elle se colmate instantanément.

### 3. Traitements du milieu réactionnel

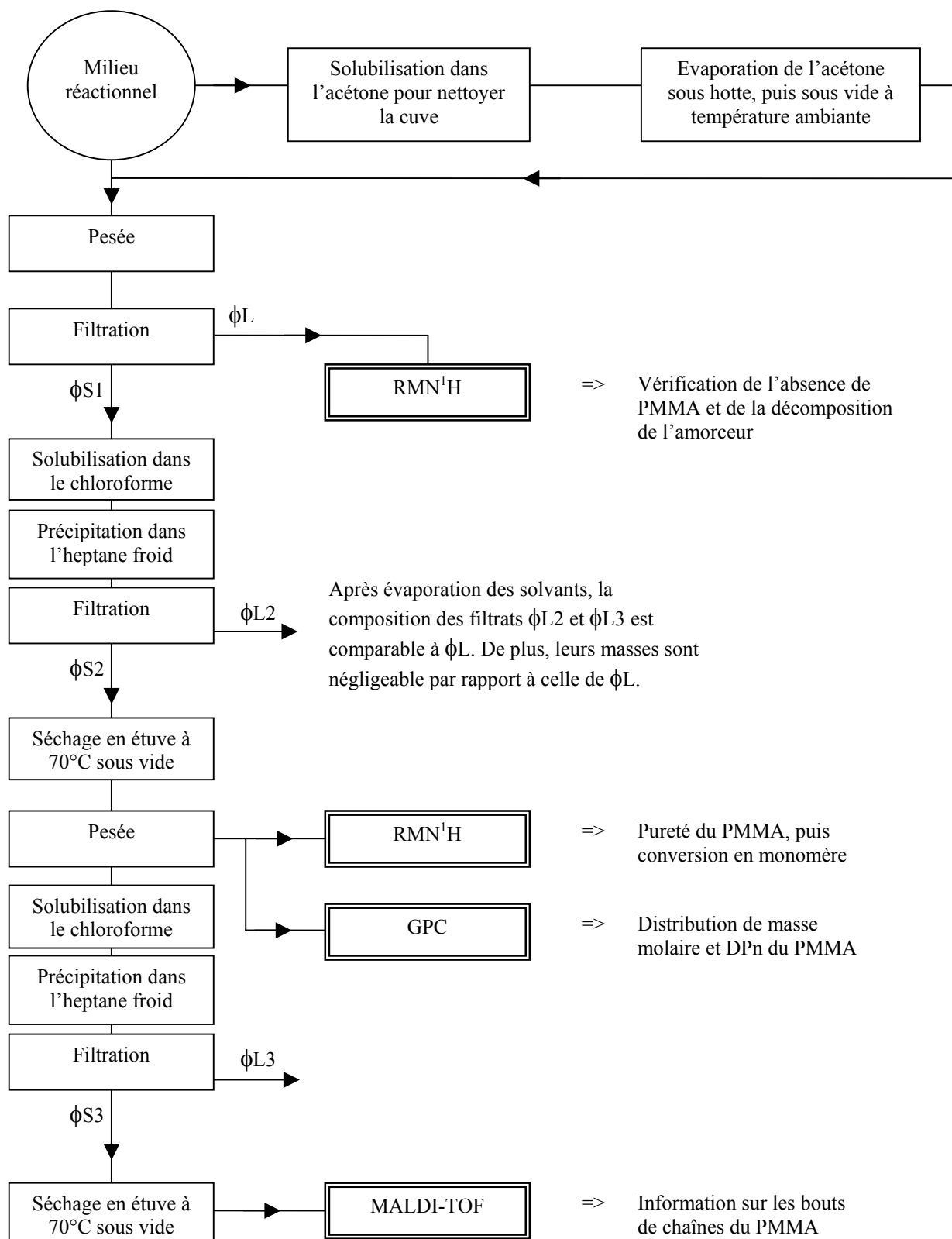
Le milieu réactionnel subit différents traitements, dont le schéma général fait l'objet de l'*Annexe B4*, en vue de différentes analyses, détaillées en *Annexe B5*. Dans un premier temps, le milieu réactionnel de la cuve est récupéré. Puis environ 250mL d'acétone est ajouté dans la cuve, qui est refermée et mise sous agitation, pour nettoyer les parois et les pales de l'agitateur. La vanne de fond *V6* permet alors de vidanger le réacteur dans un récipient. Ce dernier est placé sous une hotte pour évaporer l'acétone, puis un séjour sous vide en étuve à la température ambiante permet de garantir l'évaporation de l'acétone. Le contenu du récipient est alors ajouté au milieu réactionnel récupéré initialement, pesé, puis filtré sur fritté. La phase liquide (notée  $\Phi_L$  dans l'*Annexe B4*) est analysée par RMN<sup>1</sup>H pour vérifier l'absence de PMMA et pour vérifier la décomposition de l'amorceur.

La phase solide (notée  $\Phi_{S1}$  dans l'*Annexe B4*) subit alors une étape de purification par reprecipitation. Ainsi,  $\Phi_{S1}$  est solubilisé dans le minimum de chloroforme puis précipité, goutte à goutte dans de l'heptane froid, en appliquant le principe de 10 volumes de non solvant pour un volume de solvant. Après filtration sur fritté, la phase solide (notée  $\Phi_{S2}$  dans l'*Annexe B4*) est mise en étuve à 70°C sous vide pour séchage. Cette étape de purification permet d'éliminer la majorité de l'alcane modèle, qui reste soluble dans l'heptane.

Après séchage,  $\Phi_{S2}$  est une poudre blanche dont la pesée permet d'établir le bilan massique. Cependant, pour déterminer la conversion en monomère, il est nécessaire de connaître la masse de monomère qui a polymérisé. Or,  $\Phi_{S2}$  est du PMMA qui contient encore de l'alcane modèle, soit libre, soit parce qu'il est greffé. C'est l'analyse RMN<sup>1</sup>H qui permet de déterminer la pureté de  $\Phi_{S2}$  en PMMA. Par combinaison du bilan massique et de la pureté, la conversion en monomère (notée  $X_{MMA}$ ) peut alors être calculée. De plus,  $\Phi_{S2}$  est analysé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) afin de déterminer la distribution des masses molaires du PMMA qui le compose.

Une partie de  $\Phi_{S2}$  subit une nouvelle étape de purification pour conduire au solide  $\Phi_{S3}$  qui après séchage sera analysé en spectroscopie MALDI-TOF, afin d'acquérir des informations concernant les bouts des chaînes du PMMA synthétisé.

#### 4. Schéma synoptique du traitement du milieu réactionnel



Avec  $\phi_S$  et  $\phi_L$  respectivement les fractions solides et liquides issues de la filtration.

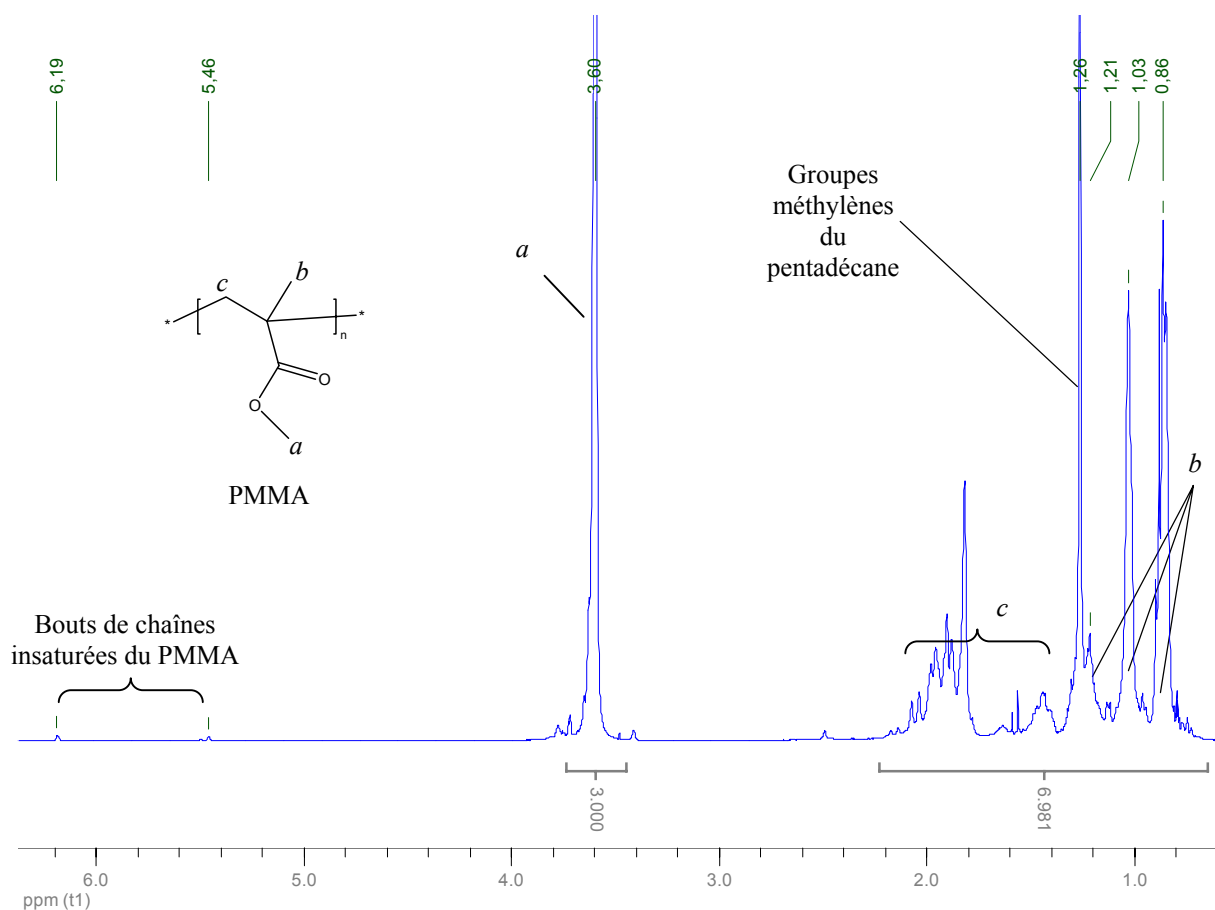


## 5. Techniques de caractérisation

Lors de l'étude sur molécules modèles quatre types d'analyse sont réalisées : RMN<sup>1</sup>H, SEC, MALDI-TOF et GC.

### 5.1. RMN<sup>1</sup>H

L'analyse par RMN<sup>1</sup>H est effectuée sur un spectromètre Bruker AC 250 MHz.  $\Phi$ S2 est solubilisé dans du chloroforme deutéré, et l'acquisition est réalisée de manière standard à 313K. Le spectre RMN<sup>1</sup>H de la *Figure An-5* est typique des échantillons  $\Phi$ S2 et illustre l'attribution des différents signaux.



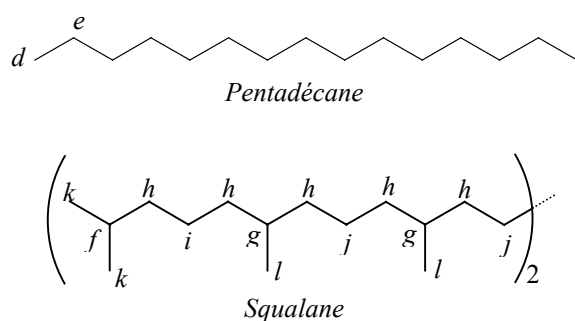
*Figure An-5* : Spectre RMN<sup>1</sup>H caractéristique des échantillons  $\Phi$ S2.

Ce spectre RMN<sup>1</sup>H présente les caractéristiques d'un PMMA (*Tableau An-2*), ce qui a été confirmé par l'analyse d'un PMMA commercial et par les tables de déplacements chimiques<sup>[170]</sup>.

$\delta$ (ppm)	Assignment	Tacticité
3,60	-OCH <sub>3</sub> (a)	
(2,4 – 1,4)	-CH <sub>2</sub> - (c)	
1,21		Isotactique (mm)
1,03	-CH <sub>3</sub> (b)	Hétérotactique (mr)
0,85		Syndiotactique (rr)

**Tableau An-2** : Déplacements chimiques caractéristiques des échantillons  $\phi S$ , RMN<sup>1</sup>H.

Le spectre présente également un signal à  $\delta = 1,26$  ppm, caractéristique des groupes méthylènes (*e*) du pentadécane et qui se superpose en partie sur le signal à  $\delta = 1,21$  ppm des groupes méthyles (*b*) du PMMA. De même, les groupes méthyles (*d*) du pentadécane ainsi que les signaux du squalane se superposent au spectre du PMMA dans le domaine 1,6-0,8 ppm . Le *Tableau An-3* rassemble les déplacements chimiques des molécules modèles représentées sur la *Figure An-6*.



$\delta$ (ppm)	Assignment
0,88	<i>d</i>
1,26	<i>e</i>
1,52	<i>f</i>
1,37	<i>g</i>
1,26	<i>h</i>
1,15	<i>i</i>
1,08	<i>j</i>
0,87	<i>k</i>
0,85	<i>l</i>

**Figure An-6** : Assignment des molécules modèles.

**Tableau An-3** : Déplacements chimiques caractéristiques des molécules modèles.

Les déplacements chimiques des atomes d'hydrogène à proximité des sites de greffage des molécules modèles greffées au PMMA, sont susceptibles de varier, mais l'influence d'un groupe chimique sur le déplacement chimique ne porte pas à plus de trois atomes de carbone. Le domaine 2,4-0,8 ppm est donc supposé représenter l'ensemble des protons (*b*) et (*c*) du PMMA ainsi que ceux des molécules modèles greffées ou non. Si l'intégrale de référence est fixée à 3H pour les atomes d'hydrogène *a* des groupes méthoxy du PMMA, alors dans le cas d'un PMMA pur, l'intégrale du domaine 2,4-0,8 ppm vaut la somme des atomes d'hydrogène (*b*) et (*c*), c'est à dire 5H. Tout l'excès d'atomes d'hydrogène intégré dans le domaine 2,4-0,8

ppm est donc attribué aux protons des molécules modèles greffées ou non. Il est ainsi possible de déterminer la pureté du PMMA synthétisé.

La détermination de la pureté est réalisée en faisant une légère approximation. D'un point de vue massique, tous les atomes d'hydrogène en excès dans le domaine 2,4-0,8 ppm, sont supposés être liés à un atome de carbone secondaire ( $\text{CH}_2 = 14 \text{ g/mol}$ ). Ce mode de calcul introduit une erreur de deux atomes d'hydrogène par molécule, soit moins de 1% au maximum. Ainsi, indépendamment des molécules modèles utilisées pour la réaction, le calcul de la pureté est donné par l'*Equation An-3*.

$$\text{pureté} = \frac{M_{\text{unité\_PMMA}}}{M_{\text{unité\_PMMA}} + (I_{2,4-0,8\text{ppm}} - 5) * 14 / 2} \quad \text{Equation An-3}$$

Avec  $M_{\text{unité\_PMMA}}$  la masse molaire d'une unité de répétition du PMMA, soit 100 g/mol.  
Avec  $I_{2,4-0,8\text{ppm}}$  l'intégrale du domaine 2,4-0,8 ppm (référence 3H pour les protons a).

Pour chaque réaction en milieu modèle, la combinaison de la pureté du PMMA reprecipité  $\phi\text{S2}$  avec le bilan massique en monomère permet de calculer la conversion en monomère (notée  $X_{\text{MMA}}$ ), selon l'*Equation An-4*.

$$X_{\text{MMA}} = \frac{m_{\phi\text{S2}} * \text{pureté}}{m_{\text{MMA\_initiale}}} \quad \text{Equation An-4}$$

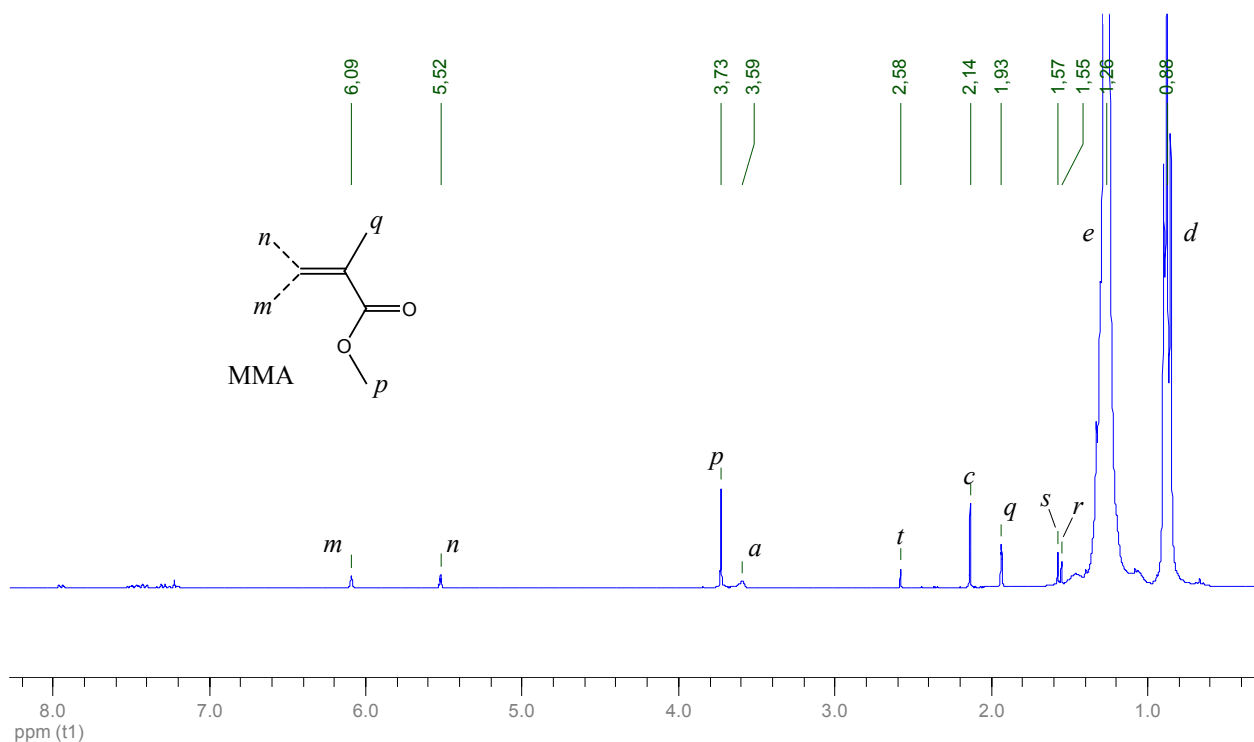
L'incertitude relative sur la valeur de la conversion en monomère vaut la somme des incertitudes relatives dues à la manipulation expérimentale (récupération du produit et pesées) et celle due à la détermination de la pureté par RMN<sup>1</sup>H. Ces deux incertitudes sont estimées à 5%, ce qui conduit à une incertitude relative sur la conversion en monomère de 10%. Le *Tableau An-4* rassemble les résultats des calculs de pureté et de conversion en monomère pour les réactions réalisées en milieu modèle. Dans le cas des réactions M2 à M4, le bilan massique et le calcul de pureté a été réalisé à partir de l'échantillon  $\phi\text{S3}$ , ce qui explique les plus hauts degrés de pureté.

Réaction	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11
Pureté	88%	98%	95%	96%	80%	90%	88%	82%	88%	73%	75%
$X_{\text{MMA}}$	71%	42%	73%	43%	59%	46%	43%	49%	46%	62%	66%

Les conditions opératoires des expériences M1 à M11 sont définies dans le Chapitre II.

*Tableau An-4* : Puretés de  $\phi\text{S2}$  et conversions en monomère obtenues lors des expériences sur molécules modèles.

• La technique de RMN<sup>1</sup>H est également mise à profit pour l'analyse de l'échantillon  $\phi$ L, issu de la première filtration du milieu réactionnel (*Annexe B4*). L'approche est ici uniquement qualitative. Il s'agit de s'assurer de l'absence de PMMA dans la phase liquide. Le mode opératoire de l'analyse RMN<sup>1</sup>H est similaire à celui des échantillons  $\phi$ S2. Un spectre RMN<sup>1</sup>H caractéristique des échantillons  $\phi$ L est représenté dans la *Figure An-7*.

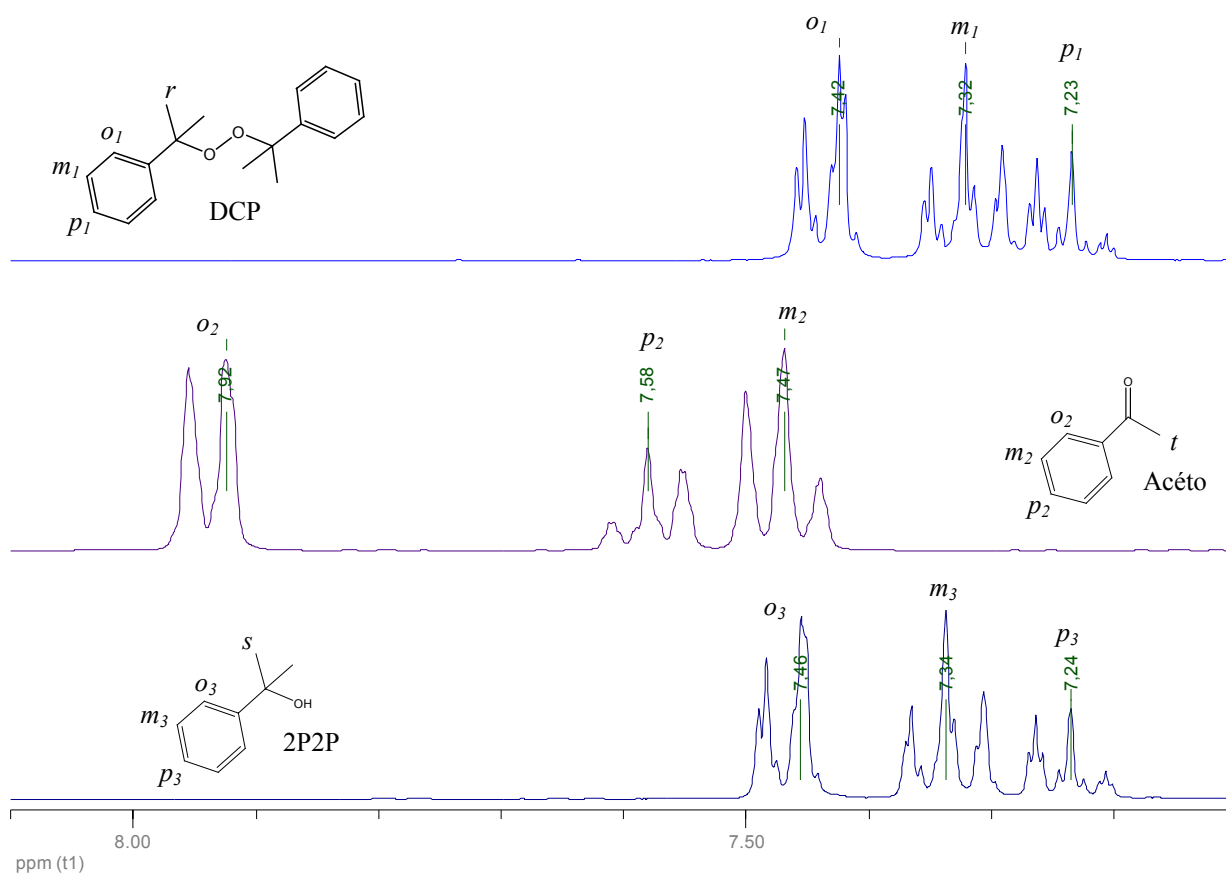


*Figure An-7* : Spectre RMN<sup>1</sup>H caractéristique des échantillons  $\phi$ L.

La phase liquide  $\phi$ L est composée principalement de la molécule modèle utilisée (le pentadécane dans la *Figure An-7*). En effet, l'intégrale des signaux (*e*) et (*d*) est très largement majoritaire. Cependant, la phase liquide contient également d'autres espèces, comme le MMA (signaux *m*, *n*, *p* et *q*). Seule une partie du monomère se retrouve dans la phase liquide, car lors de la dépressurisation et de l'ouverture du réacteur ce dernier s'évapore. De plus, il est généralement possible de détecter quelques signaux faibles du PMMA (*a* et *c*), qui est probablement présent à l'état d'oligomère.

Les signaux (*r*), (*s*) et (*t*) appartiennent respectivement aux groupes méthyles du DCP et de ses produits de décomposition (le 2P2P et l'Acéto). L'analyse RMN<sup>1</sup>H pourrait donc permettre de s'assurer de la décomposition du DCP et de quantifier les produits de décomposition. Cependant, les signaux (*s*) et (*r*) se superposent aux signaux de l'alcane modèle. De plus, le spectre de la *Figure An-7* provient d'une expérience où la concentration en

amorceur était parmi les plus élevées. Le DCP, le 2P2P et l'Acéto sont des molécules qui possèdent au moins un cycle aromatique. Les atomes d'hydrogène liés à un cycle aromatique présentent des déplacements chimiques entre 7 et 8 ppm, selon leurs environnements chimiques. L'étude du domaine 7-8 ppm renseigne donc sur ces trois espèces, qui sont a priori les seules à posséder un cycle aromatique. Le chloroforme deutéré utilisé de manière standard dans les analyses RMN<sup>1</sup>H doit alors être remplacé, car il présente un signal à 7,23 ppm, qui perturbe l'étude du domaine 7-8 ppm. Le tétrachloroéthane deutéré (TCE, D<sub>2</sub>) qui possède un unique déplacement chimique à 5,96 ppm est de plus un bon solvant de notre échantillon. La **Figure An-8** représente les spectres RMN<sup>1</sup>H des trois espèces commerciales.



**Figure An-8** : Domaine 7-8 ppm des spectres RMN<sup>1</sup>H du DCP, Acéto et 2P2P.

Ainsi, les similitudes de l'environnement chimique des atomes d'hydrogène liés au cycle aromatique du DCP et du 2P2P ne permettent pas de les distinguer par RMN<sup>1</sup>H. En effet, les deux triplets des positions en méta et para ( $m_1$ ,  $m_3$  et  $p_1$ ,  $p_3$ ) se superposent. De même, les doublets de la position en ortho ( $o_1$  et  $o_3$ ) se chevauchent. Seule une analyse en RMN<sup>1</sup>H 400MHz permet de les distinguer. Cependant, le triplet  $m_2$  de l'acéto à 7,47 ppm altère les signaux des atomes d'hydrogène en position ortho du DCP et du 2P2P. En définitive, seul le doublet ( $o_2$ ) de l'Acéto à 7,92 ppm est aisément identifiable.

La RMN<sup>13</sup>C peut permettre d'identifier et quantifier sélectivement ces trois espèces. Cependant, elle n'est pas suffisamment sensible pour détecter des quantités si faibles de composés. En effet, l'amorceur est présent en général à hauteur de 0,5 %w dans le milieu réactionnel initial, et la somme de ses résidus susceptibles de se retrouver dans  $\phi$ L est largement insuffisante pour la RMN<sup>13</sup>C.

Enfin, l'Acéto et le 2P2P, malgré un point d'ébullition élevé (respectivement de 202°C et 220°C/760mmHg) sont éventuellement évaporés en partie lors de la dépressurisation et de l'ouverture de la cuve. Ainsi, l'analyse par RMN<sup>1</sup>H de  $\phi$ L apporte uniquement des informations qualitatives.

## 5.2. SEC

Le PMMA synthétisé  $\phi$ S2 est également analysé par chromatographie d'exclusion stérique (SEC). Après solubilisation dans du THF, à hauteur d'environ 5 mg/mL, la solution est passée au travers d'un micro-filtre en PVDF de 0,2  $\mu$ m, puis la boucle d'échantillonnage de 20  $\mu$ L du chromatographe est remplie. L'appareil de chromatographie est un Waters équipé de deux colonnes Styragel (HR1-HR4) et d'un détecteur réfractométrique Waters R410. Le THF est utilisé comme éluant avec un débit de 1 mL/min. L'étalonnage est systématiquement réalisé par les mêmes étalons linéaires de PMMA dont la masse au pic évolue de 3500 à 131000 g/mol.

Dans le cas du PMMA, la détermination du degré de polymérisation moyen correspondant est aisé, car la masse molaire de l'unité de répétition vaut 100 g/mol. Le **Tableau An-5** rassemble les degrés de polymérisation moyen en nombre ( $\overline{DP}_n$ ) et en poids ( $\overline{DP}_w$ ) des PMMA obtenus lors de l'étude sur molécules modèles. L'incertitude sur la valeur du degré de polymérisation moyen est estimée à 10%.

Réaction	M1	M2	M3	M4	M5	M6	M7	M8	M9	M10	M11
$\overline{DP}_n$	37	29	82	44	71	49	50	56	41	57	75
$\overline{DP}_w$	96	71	159	98	137	99	99	121	84	113	185

*Les conditions opératoires des expériences M1 à M11 sont définies dans le Chapitre II.*

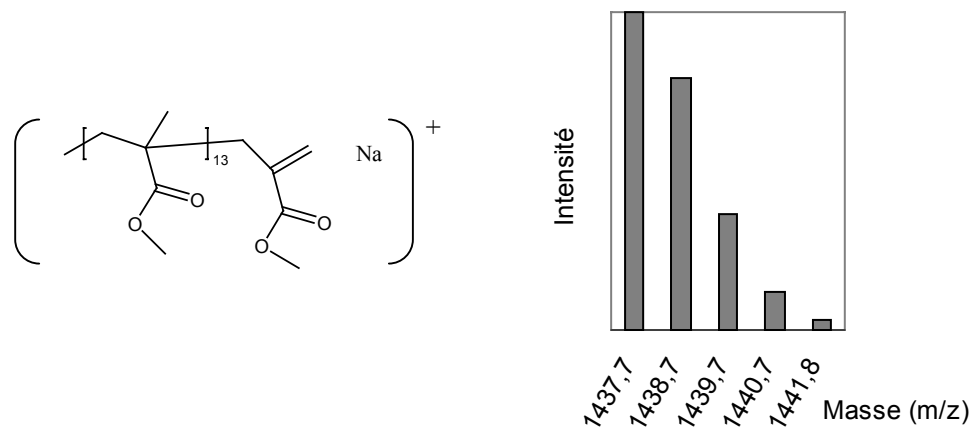
**Tableau An-5 :**  $\overline{DP}_n$  et  $\overline{DP}_w$  des PMMA obtenus lors des expériences sur molécules modèles.

### 5.3. MALDI-TOF

Le traitement des milieux réactionnels des expériences sur molécules modèles ne permet pas de séparer le PMMA greffé de l'homopolymère, car l'influence de la molécule modèle greffée sur la chaîne de PMMA resterait faible. En effet, dans le domaine des masses molaires générées, la part en poids de la molécule modèle est de l'ordre de 5%. Or, la distinction entre les chaînes greffées et celles non greffées est essentielle pour estimer l'efficacité du greffage. La spectroscopie MALDI-TOF (Matrix Assisted Laser Desorption Ionization - Time Of Flight) est une technique qui permet de séparer les chaînes de PMMA par la masse molaire de l'ion moléculaire. C'est à dire qu'à un degré de polymérisation équivalent, les chaînes de PMMA sont distinguées en fonction de leurs bouts de chaînes. L'ionisation indirecte des chaînes par le laser est propre à chaque macromolécule, et dépend de la nature du polymère, de son degré de polymérisation, mais aussi des bouts de chaîne. C'est pour toutes ces raisons que l'analyse MALDI-TOF n'est pas quantitative. Les chaînes de faibles masses molaires sont en effet plus facilement ionisées, et il est recommandé de ne pas dépasser des masses molaires de 10 000 g/mol, qui sont de moins en moins ionisées. Les masses molaires des expériences sur molécules modèles sont donc gardées en deçà de cette masse molaire analytique critique.

Les analyses de spectroscopie MALDI-TOF sont réalisées sur un spectromètre Voyager DE-STR. L'analyseur couplé à la source MALDI est un analyseur à temps de vol (« Time Of Flight ») utilisé en mode réflectron. En mode réflectron, les mesures de masses molaires sont effectuées à haute résolution et permettent la détermination de la masse molaire exacte des composés analysés. Le PMMA de la fraction solide  $\phi S3$  (Annexe B4) est solubilisé dans le chloroforme à 10g/L, puis mélangé à 1/1 en volume avec une solution de la matrice (dithranol à 0,2 M dans le chloroforme). 1  $\mu$ L de cette solution est déposé sur la cible, puis 1  $\mu$ L d'une solution de iodure de sodium (à 1 g/L dans l'acétone) est ajoutée comme agent de cationisation (pour la formation des ions moléculaires  $MNa^+$ ). Ce dépôt est bombardé par un faisceau laser à azote ( $\lambda = 337$  nm) qui est absorbé par la matrice. Cette dernière facilite alors l'ionisation et la désorption des chaînes tout en minimisant leur fragmentation par absorption de l'énergie du faisceau laser. Les ions moléculaires  $MNa^+$  ainsi générés sont envoyés vers l'analyseur à temps de vol. Les ions moléculaires y sont séparés en fonction de leur rapport m/z pour conduire au spectre.

La haute résolution du mode réflectron permet d'observer les différentes masses isotopiques d'une chaîne donnée, en fonction de l'abondance relative des isotopes de chaque atome de la chaîne. Ainsi chaque chaîne, à un degré de polymérisation donné, présente un massif isotopique de pic. Par exemple, la **Figure An-9** représente le massif isotopique théorique d'une chaîne de DP = 14, amorcée par un radical méthyle et terminée par une insaturation.



**Figure An-9** : Exemple de structure chimique et du massif isotopique théorique correspondant.

L'ensemble des spectres réalisés dans l'étude sur molécules modèles confirme le mode de terminaison préférentiel des chaînes par dismutation. Le massif isotopique dû à la terminaison par recombinaison est très rarement détecté. La terminaison par dismutation génère une chaîne saturée et une chaîne insaturée. C'est à dire qu'avec un tel mode de terminaison, tous les massifs isotopiques sont doublés, avec un écart de masse de deux unités (dû aux deux atomes d'hydrogène d'écart entre deux chaînes identiques terminées par dismutation, mais présentant une insaturation ou non). Ajouté à cela, la possibilité que deux chaînes amorcées différemment puissent avoir des masses molaires proches, la lecture d'un spectre MALDI-TOF n'est pas toujours aisée.

A titre d'exemple, la **Figure An-10** représente le spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M2. L'identification des principaux massifs isotopiques ainsi que l'attribution des différents symboles utilisés, sont rassemblées dans la **Tableau An-6**.



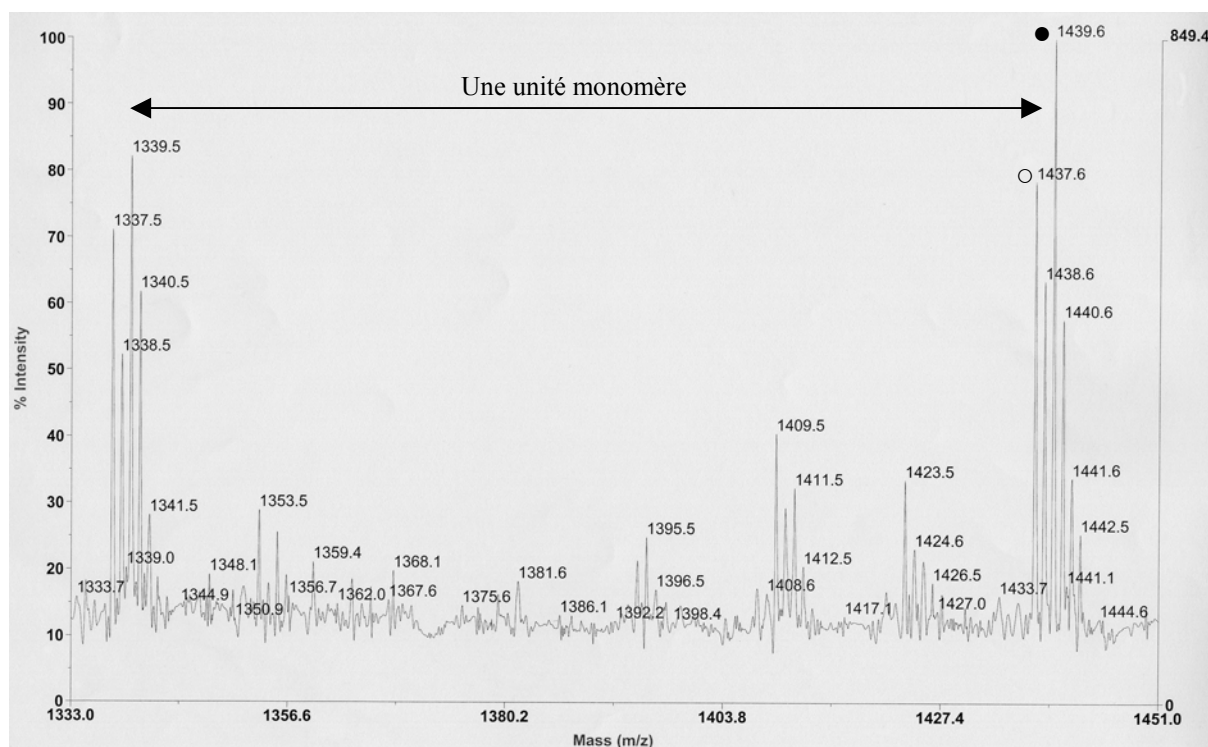


Figure An-10 : Partie du spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M2.

	Formules	n	Masse isotopique expérimentale	Masse isotopique théorique
○	$\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_2)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	13	1437,6	1437,7
●	$\text{CH}_3-(\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2)_n-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{COOCH}_3, \text{Na}^+$	13	1439,6	1439,7

Tableau An-6 : Identification des principales masses isotopiques du PMMA de la réaction M2.

Les masses isotopiques notées ○ et ● correspondent à des PMMA amorcés par un radical méthyle et terminées par dismutation, en présentant respectivement une insaturation et une saturation. Ce sont là les preuves que l'homopolymère proviendrait très majoritairement du radical méthyle. A chaque degré de polymérisation, les massifs isotopiques se répètent.

Bien que non quantitatif, l'intensité du signal d'un pic est proportionnel à la quantité d'espèces détectées en fonction d'un coefficient propre à chaque espèce. Ainsi, de manière générale, lorsque des massifs sont majoritaires, ils représentent probablement les espèces majoritaires du mélange. De plus, à un degré de polymérisation donné, l'intensité relative des massifs est comparable entre différents spectres. Enfin, l'hypothèse est faite que les modes d'amorçage et de terminaison sont les mêmes quelque soit la masse molaire de la chaîne, car la comparaison des spectres n'est réalisée que sur un domaine de masses molaires données,

quelque soit la distribution de masses molaires de l'échantillon de PMMA. Même si ces informations restent approximatives, elles n'en demeurent pas moins essentielles à l'estimation de l'efficacité du greffage entre les différentes expériences.

#### **5.4. GC**

La chromatographie en phase gazeuse (GC) est utilisée pour le dosage des produits de décomposition du DCP, lors de l'étude de la réactivité des atomes d'hydrogène des molécules modèles (*Chap. II 2.1.2.*). La colonne de la GC est classée par Agilent sous la dénomination HP-FFAP PEG TPA. C'est une colonne capillaire (25m x 200 $\mu$ m x 0,3 $\mu$ m) dont la phase stationnaire polaire est en polyéthylène glycol.

Pour la solution de la réaction n°1, le four a subi un programme de température de : 140°C pendant 5,5 min, puis une rampe à 80°C/min jusqu'à 180°C et enfin un palier à 180°C de 10 min. Le gaz vecteur est de l'hydrogène qui circule à 1ml/min. Les solutions diluées dans du cyclohexane sont injectées dans la chambre d'injection portée à 240°C, puis séparées sur la colonne et enfin détectées par un détecteur à ionisation de flamme (FID). La solution de la réaction n°2 a subi un programme de température légèrement différent afin de séparer les différentes espèces du mélange : 125°C pendant 6 min, puis une rampe à 80°C/min jusqu'à 160°C avec un palier de 3 min et enfin une rampe à 40°C/min jusqu'à 180°C avec un palier de 15 min.

## 7. Spectres MALDI-TOF des expériences M3, M4, M6 et M7.

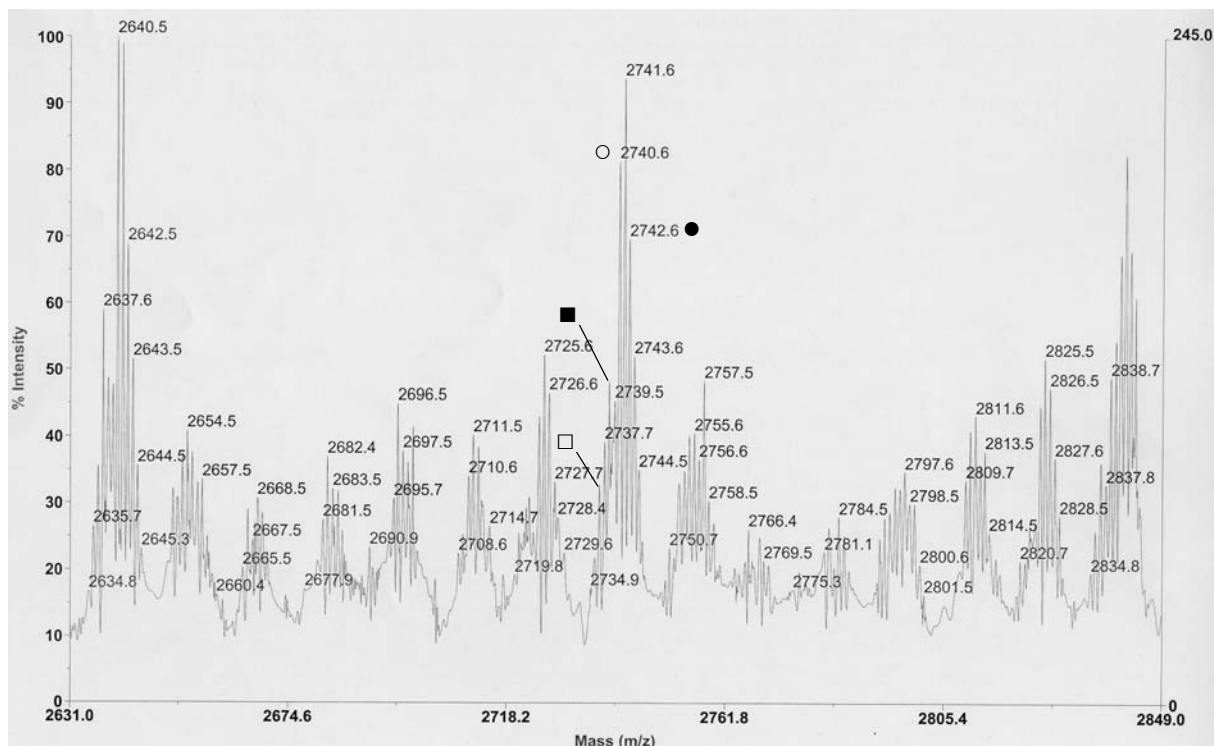


Figure An-11 : Spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M3.

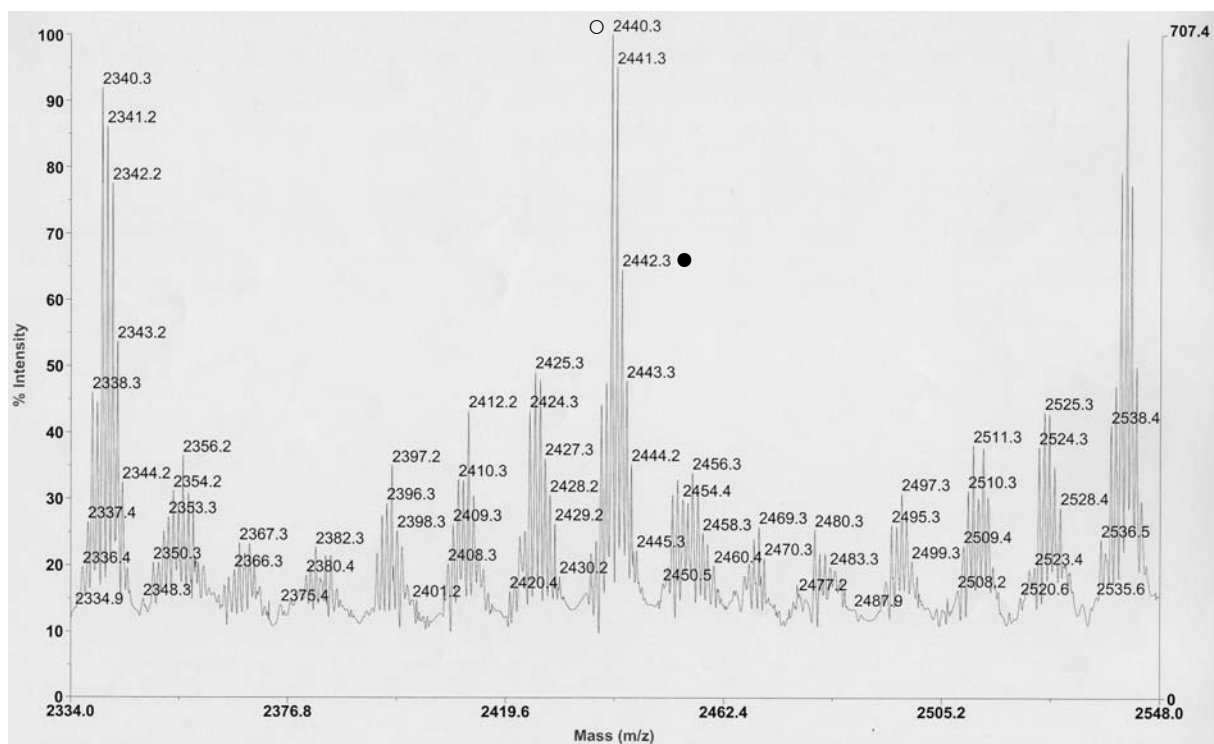


Figure An-12 : Spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M4.

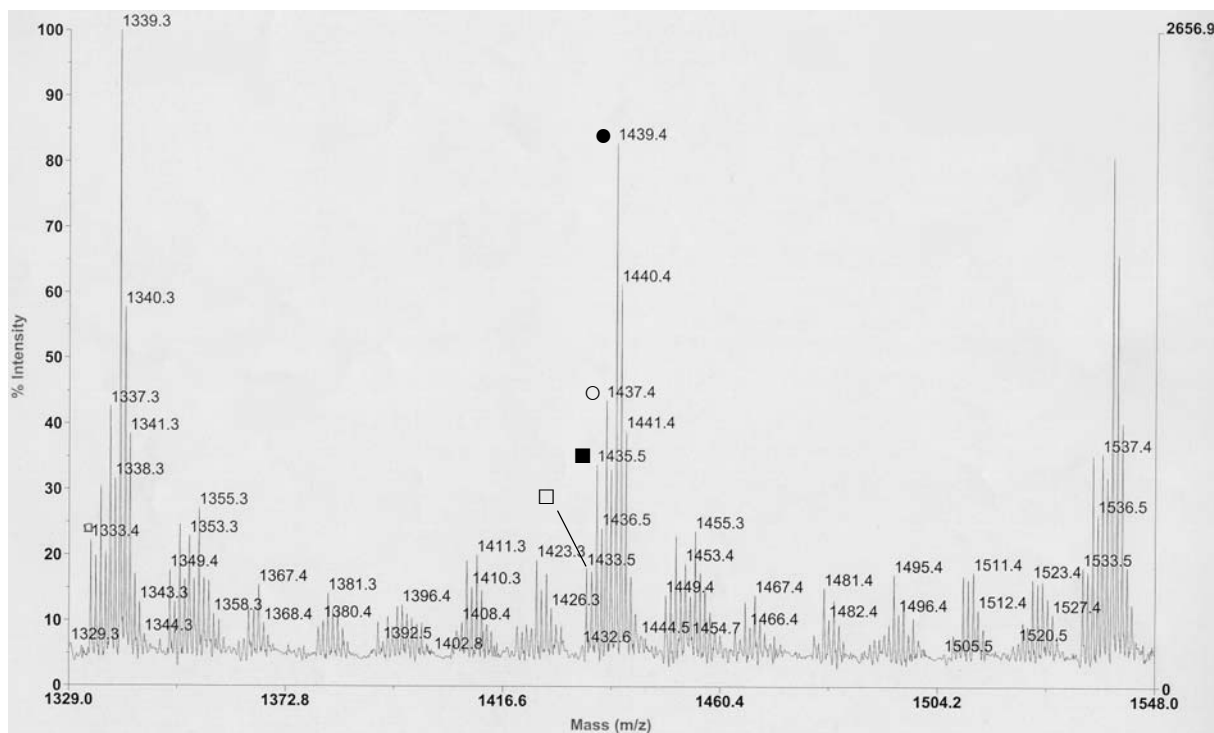


Figure An-13 : Spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M6.

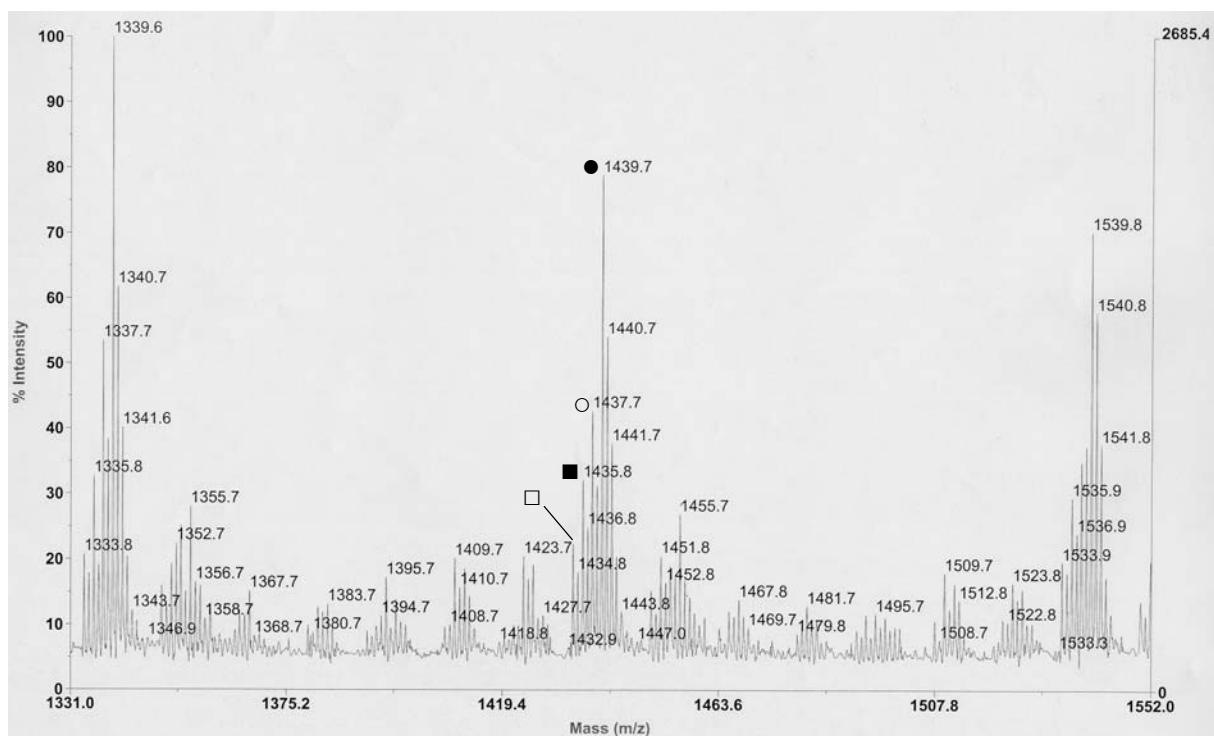


Figure An-14 : Spectre MALDI-TOF du PMMA de la réaction M7.

## 8. Résolution du schéma cinétique de la simulation : détails mathématiques.

$$\text{Bilan sur le monomère : } \frac{d[M]}{dt} = -k_p [M][R\bullet] + k_{-p} [R\bullet] \quad (1)$$

$$\text{Bilan sur les radicaux : } \frac{d[R\bullet]}{dt} = 2f.k_d [I] - k_t [R\bullet]^2 \quad (2)$$

$$\text{Bilan sur l'amorceur : } \frac{d[I]}{dt} = -k_d [I] \Rightarrow [I] = [I]_0 e^{-k_d.t} \quad (3)$$

$$\text{En supposant l'AEQS, on a } \frac{d[R\bullet]}{dt} = 0 \text{ et de (2) : } [R\bullet] = \sqrt{\frac{2f.k_d [I]}{k_t}} \quad (4)$$

$$\text{Puis, de (1) et (4) : } -\frac{d[M]}{dt} = (k_p [M] - k_{-p}) \left( \frac{2f.k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad \text{Equation 8}$$

Avec le taux de conversion en monomère  $X = 1 - \frac{[M]}{[M]_0}$ , l'Equation 8 devient :

$$[M]_0 \frac{d(1-X)}{dt} = (k_{-p} - k_p [M]_0 (1-X)) \left( \frac{2f.k_d [I]}{k_t} \right)^{1/2} \quad (5)$$

$$\text{De (3), (5) devient : } \frac{d(1-X)}{1 - \frac{k_p}{k_{-p}} [M]_0 (1-X)} = \frac{k_{-p}}{[M]_0} \left( \frac{2f.k_d [I]_0}{k_t} \right)^{1/2} e^{-\frac{k_d.t}{2}} .dt \quad (6)$$

$$\text{Par intégration (6) devient : } \frac{\ln \left( \frac{k_p}{k_{-p}} [M]_0 (1-X) - 1 \right)}{\frac{k_p}{k_{-p}} [M]_0} = \frac{-2k_{-p}}{[M]_0} \left( \frac{2f [I]_0}{k_t k_d} \right)^{1/2} e^{-\frac{k_d.t}{2}} + Cte \quad (7)$$

Enfin, avec  $X = 0$  à  $t = 0$ , (7) devient :

$$X = 1 - \left( \frac{k_{-p}}{k_p [M]_0} + \left( 1 - \frac{k_{-p}}{k_p [M]_0} \right) e^{\left[ -2k_{-p} \left( \frac{2f [I]_0}{k_t k_d} \right)^{1/2} \left( 1 - e^{-\frac{k_d.t}{2}} \right) \right]} \right) \quad \text{Equation 9}$$

Le degré de polymérisation moyen en nombre est relié à longueur de la chaîne cinétique ( $\lambda$ ) :

$$\lambda = \frac{V_{propagation\_apparente}}{V_{terminaison}} = \frac{V_{propagation} - V_{dépropagation}}{V_{amorçage}} = \frac{k_p [M] - k_{-p}}{2(f \cdot k_t \cdot k_d [I])^{1/2}} \quad (8)$$

Dans les conditions de l'AEQS :  $V_{terminaison} = V_{amorçage}$

La longueur de la chaîne matérielle en l'absence de transfert ( $DP_{n0}$ ) dépend du mode de terminaison :  $DP_{n0} = \lambda$  par dismutation et  $DP_{n0} = 2\lambda$  par recombinaison.

En introduisant  $\delta = \frac{k_{dismutation}}{k_{recombinaison}}$ , l'expression généralisée de  $DP_{n0}$  devient :

$$DP_{n0} = 2\lambda \cdot \frac{\delta}{1+\delta} + \lambda \cdot \frac{1}{1+\delta} = \lambda \cdot \frac{1+2\delta}{1+\delta} \quad (9)$$

Puis, de (8) et (9) :

$$DP_{n0} = \frac{k_p [M] - k_{-p}}{\frac{1+2\delta}{2(1+\delta)} (2 \cdot f \cdot k_t \cdot k_d [I])^{1/2}} \quad \text{Equation 10}$$

En considérant les réactions de transfert, la vitesse d'arrêt des chaînes en croissance vaut :

$$V_{arret} = V_{terminaison} + \sum V_{transfert} \quad (10)$$

De (10), la longueur de la chaîne matérielle ( $DP_n$ ) est telle que :

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_{n0}} + \frac{\sum V_{transfert}}{V_{propagation\_apparente}} = \frac{1}{DP_{n0}} + \frac{\sum k_T [T] \cdot [R\bullet]}{k_p [M] \cdot [R\bullet] - k_{-p} [R\bullet]} \quad (11)$$

Avec  $T$  l'espèce chimique objet du transfert

Dans l'hypothèse de réactions de transfert au pentadécane ( $P$ ) et au squalane ( $S$ ), on pose :

$$C_{TP} = \frac{k_{TP}}{k_p} \quad \text{et} \quad C_{TS} = \frac{k_{TS}}{k_p} \quad \text{Avec } k_{TP} \text{ et } k_{TS} \text{ respectivement les constantes de transfert au pentadécane et au squalane.} \quad (12)$$

Enfin, de (11) et (12), la longueur de la chaîne matérielle ( $DP_n$ ) est telle que :

$$\frac{1}{DP_n} = \frac{1}{DP_{n0}} + C_{TP} \cdot \frac{[P]}{[M] - \frac{k_{-p}}{k_p}} + C_{TS} \cdot \frac{[S]}{[M] - \frac{k_{-p}}{k_p}} \quad \text{Equation 10}$$



*ANNEXE C :*  
*ETUDE EN EXTRUSION REACTIVE*

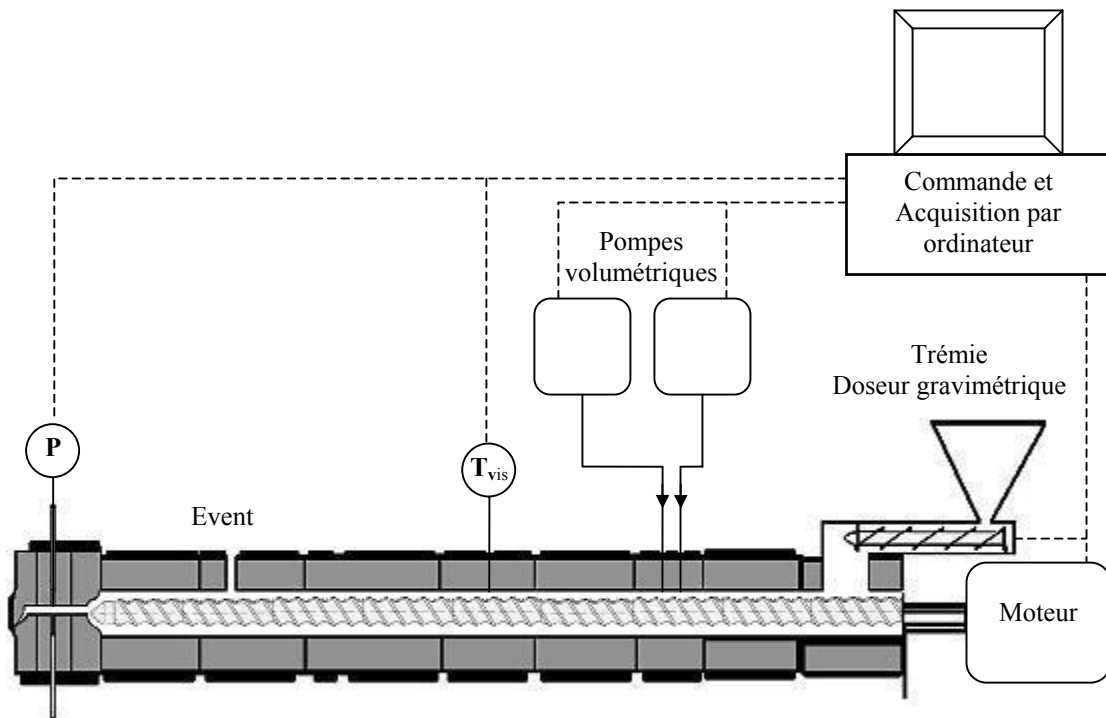
<b>1. Appareillage et Mode opératoire.</b> .....	<b>217</b>
<b>2. Traitement des joncs d'extrusion</b> .....	<b>220</b>
<b>3. Schéma synoptique du traitement des joncs d'extrusion.</b> .....	<b>222</b>
<b>4. Techniques de caractérisations</b> .....	<b>223</b>
4.1. MET .....	223
4.2. Analyse élémentaire. ....	224
4.3 RMN <sup>1</sup> H.....	226
4.4. SEC.....	227
4.5. DSC.....	228
4.6. MALDI-TOF.....	229
4.7. Autres méthodes pour la détermination de GE et DG.....	229
4.8. Etude rhéologique des échantillons E2, E2' et de l'ENGAGE.....	231
<b>5. Mode de calcul des paramètres de solubilités</b> .....	<b>232</b>
<b>6. Synthèse du PMMA de l'essai E3.</b> .....	<b>234</b>





## 1. Appareillage et Mode opératoire.

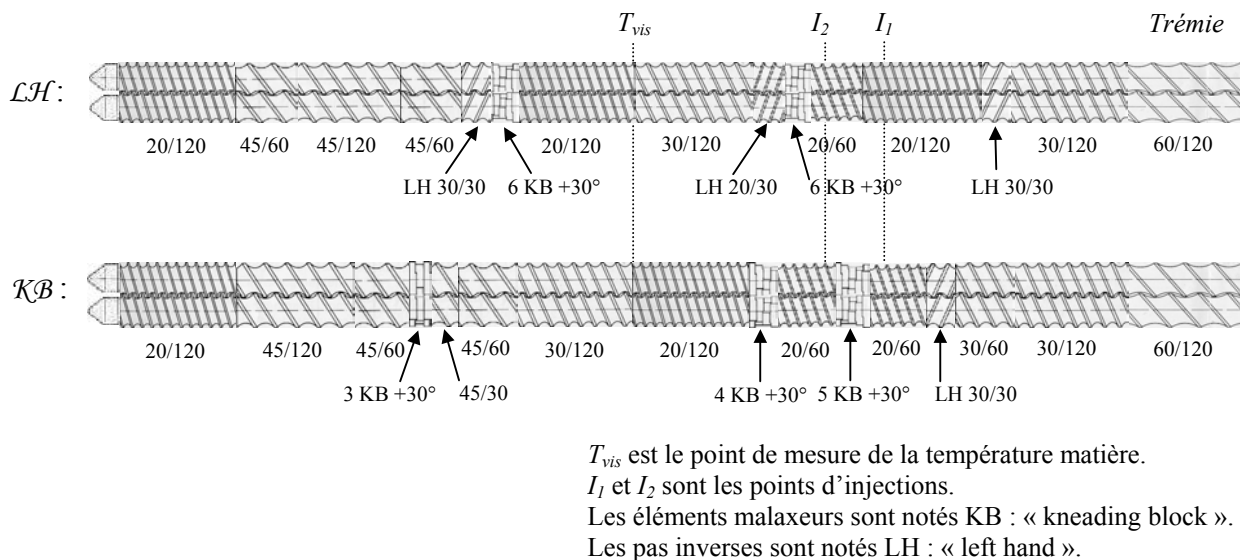
L'extrudeuse employée est un modèle LEISTRITZ LSM 30-34 bi-vis, utilisée en mode co-rotatif avec un système de vis interpénétrées à profil conjuguée. La *Figure An-15* en donne le schéma général. Elle est instrumentée d'un doseur gravimétrique pour granulés et de deux pompes volumétriques pour liquides, autorisant l'introduction des différents réactifs. Le fourreau est composé de dix éléments chauffants indépendants, assistés d'une régulation à eau. La vitesse de rotation des vis et le débit du doseur sont commandés par ordinateur. Ce dernier réalise, en outre, l'acquisition de la température matière en un point du fourreau par mesure infra-rouge et l'acquisition de la mesure de pression en filière.



*Figure An-15* : Schéma synoptique de l'extrudeuse.

L'extrudeuse bi-vis peut fonctionner en n'étant que partiellement remplie. En effet, la rotation des deux vis interpénétrées constitue une pompe volumétrique qui pousse le polymère vers l'aval. Ainsi, le débit massique (noté  $Q$ ) et la rotation des vis (noté  $N$ ) peuvent être ajustés indépendamment. A profils de vis et de filière équivalents, le rapport  $Q / N$  caractérise le taux de remplissage de l'extrudeuse.

D'un diamètre  $D = 34$  mm, les vis conduisent à une longueur utile de  $L / D = 35,5$ . Deux types de profils de vis ont été employés pour réaliser les mises en œuvre par extrusion. La **Figure An-16** donne le détail des éléments de vis de chacun des profils.



**Figure An-16** : Schéma des deux profils de vis utilisés : LH et KB.

L'ENGAGE se présente sous la forme de granulés dont le débit est assuré par le doseur gravimétrique. La fusion de la polyoléfine se fait très rapidement dans la première zone à pas inverse, qui assure également la formation d'un bouchon de matière, évitant le retour du monomère. L'amorceur est systématiquement solubilisé dans le monomère puis l'ensemble est injecté dans le polymère fondu par une pompe volumétrique, en aval du premier pas inverse et en amont d'une zone de mélange intense. Ce mode d'injection simultané du monomère et de l'amorceur semble être le plus favorable pour des réactions de greffage<sup>[95,109]</sup>. En effet, l'injection préalable de l'amorceur conduit généralement à des réactions secondaires de couplage ou de coupure de chaîne.

L'ensemble des éléments de fourreau est pourvu de quatre points d'injection de liquide, dont deux sont utilisés (notés  $I_1$  et  $I_2$  sur la **Figure An-15**) et d'une zone d'évent systématiquement condamnée afin d'allonger le temps de séjour réactif. L'évaporation du monomère résiduel se fait donc au niveau de la filière de type « trois joncs » qui équipe l'extrudeuse. Un bac à circulation d'eau assure le refroidissement rapide des joncs, qui sont ensuite séchés à l'air.

Certains essais ont été réalisés avec le profil  $\mathcal{KB}$  en découplant l'injection du monomère. Dans un premier temps la moitié du monomère est injectée en  $I_1$ , puis l'autre moitié avec l'amorceur est injectée en  $I_2$ . Par le pré-mélange d'une partie du monomère et de la polyoléfine fondue grâce aux éléments malaxeurs, ce mode d'injection devrait permettre de favoriser le mélange du monomère contenant l'amorceur injecté en  $I_2$ .

Le temps de séjour (noté  $\tau$ ) des différents essais a été estimé à partir de noir de carbone déposé en trémie. Le *Tableau An-7* rassemble les différents modes d'injections ainsi que les principaux paramètres des extrusions réalisées.

Essai	Profil de vis	$\tau$ (min)	N (tr/min)	$Q_{\text{total}}$ (kg/h)	Trémie	$I_1$	$I_2$	$T_{\text{consigne}}$
E1	$\mathcal{EH}$	6	100	0,7	ENGAGE	-	-	150°C
E2	$\mathcal{LH}$	6	100	1	ENGAGE	DCP + MMA	-	150°C
E3	$\mathcal{LH}$	6	100	1	ENGAGE + PMMA*	MMA	-	150°C
E4	$\mathcal{KB}$	3	80	3	ENGAGE	-	TBEC + MMA	135°C
E5	$\mathcal{KB}$	3	100	3	ENGAGE	-	DCP + MMA	150°C
E6	$\mathcal{KB}$	3	100	3	ENGAGE	-	TBEC + MMA	135°C
E7	$\mathcal{KB}$	3	120	3	ENGAGE	MMA	TBEC + MMA	135°C
E8	$\mathcal{KB}$	2	200	3	ENGAGE	MMA	TBEC + MMA	135°C
E9	$\mathcal{KB}$	1	200	10	ENGAGE	-	TBEC + MMA	135°C

\* PMMA préformé ajouté à l'état de poudre.

*Tableau An-7 : Principaux paramètres des extrusions E1 à E9.*

Bien que l'ensemble des éléments du fourreau soit réglé à la même valeur de consigne de température, le profil de température dans l'extrudeuse est loin d'être isotherme. En effet, l'injection du monomère à la température ambiante abaisse la température dans la zone d'injection. Au contraire, les zones de mélange intense génèrent un fort cisaillement qui élève la température par dissipation visqueuse. Généralement la température matière est supérieure à la celle du fourreau.

## **2. Traitement des joncs d'extrusion.**

Le jonc d'extrusion subit différents traitements en parallèles, dont le schéma général fait l'objet de l'*Annexe C3*, en vue de différentes analyses, détaillées en *Annexe C4*.

L'aspect des joncs n'est pas régulier. Certains présentent des inclusions de gaz probablement causées par l'évaporation du MMA. Aussi, une partie du jonc est mise sous presse à 140°C pendant trois minutes, pour former une plaque de 1 mm d'épaisseur. La faible proportion d'amorceur résiduel, ainsi que la température modérée permet de supposer qu'aucune évolution chimique n'a lieu pendant le temps de presse. Cette dernière est alors analysée par microscopie électronique à balayage (MET), pour en déterminer la morphologie.

Une seconde partie du jonc est placée en soxhlet, sous reflux de chloroforme pendant cinq jours, afin d'extraire toutes les parties solubles de l'extrudât. Ensuite, le séchage du tube en cellulose permet de déterminer le taux d'insoluble du jonc. L'incertitude expérimentale absolue est de l'ordre de 0,5%w.

Une autre partie du jonc est utilisée pour déterminer les transitions vitreuses par analyse thermique (DSC).

Une quatrième partie du jonc est pesée rapidement après extrusion, puis placée en étuve à 70°C sous vide, afin d'évaporer le monomère résiduel. Après stabilisation, la contre-pesée permet de déterminer le taux de monomère résiduel dans le jonc en sortie de filière. Pour tous les essais, cette valeur demeure relativement faible, de l'ordre de 3%w. Malgré la condamnation de l'évent de l'extrudeuse, l'évaporation en filière reste donc efficace. L'analyse élémentaire de cet échantillon permet de déterminer le taux de PMMA (noté  $P_I$ ), puis la conversion en monomère de l'extrusion.

La dernière partie du jonc subit une étape de purification par réprécipitation. Le jonc est solubilisé dans le minimum de chloroforme puis précipité au goutte à goutte dans de l'acétone froid, en appliquant le principe de 10 volumes de non solvant pour un volume de solvant. Cependant, la forte viscosité de l'ENGAGE dans le chloroforme ne permet pas de travailler convenablement à plus de 5%w d'ENGAGE. Ce dernier précipite dans l'acétone

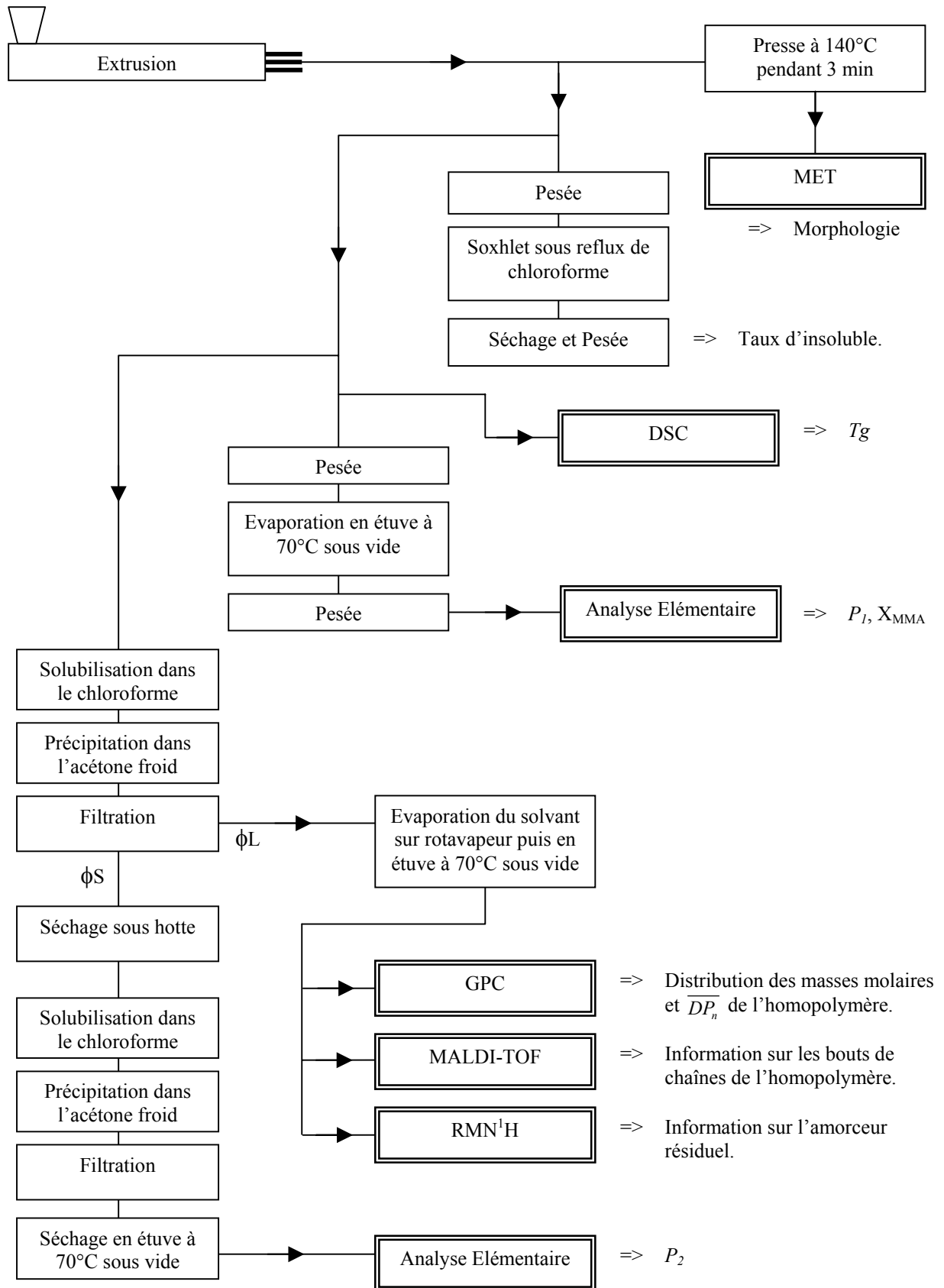
sous forme de particules spongieuses d'environ 2 mm de diamètre. La réprécipitation ne semble donc pas idéale. Néanmoins, sur différents mélanges d'ENGAGE et de PMMA commercial, ce mode de réprécipitation permet d'extraire au moins 90% du PMMA, qui reste soluble dans l'acétone.

Après filtration sur fritté, la fraction solide (notée  $\phi_S$ ) est laissée sécher sous hotte. La fraction liquide (notée  $\phi_L$ ) est évaporée sur rotavapeur puis placée en étuve à 70°C sous vide. Le solide blanc récupéré subit alors différentes analyses. L'analyse par RMN<sup>1</sup>H permet tout d'abord de confirmer qu'il s'agit bien de l'homopolymère de PMMA. Elle permet également de s'assurer de la décomposition de l'amorceur. La spectroscopie MALDI-TOF permet quant à elle d'obtenir des informations concernant la nature des bouts de chaînes de l'homopolymère. Enfin, la chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permet de déterminer la distribution des masses molaires de l'homopolymère, ainsi que le degré de polymérisation moyen en nombre. Les masses molaires déterminées expérimentalement sont donc celles de l'homopolymère et pas celles des greffons. Cependant, hormis lors des toutes premières étapes d'addition du monomère, la croissance et la terminaison des chaînes de PMMA se fait probablement indépendamment de la nature greffé ou non de la chaîne<sup>[171]</sup>. Ainsi, pour des chaînes de degrés de polymérisation suffisamment élevés, il est probable que les masses molaires de l'homopolymère et de la chaîne greffée soit équivalentes. Arguant de conditions de polymérisation identiques, cette hypothèse est généralement posée<sup>[39]</sup>.

Après séchage, la phase solide  $\phi_S$  subit un nouveau cycle de purification, afin d'extraire l'homopolymère restant. Grâce à ces deux étapes de purification par réprécipitation, au moins 99% de l'homopolymère est extrait. Après filtration et séchage en étuve à 70°C sous vide, le solide final subit une analyse élémentaire. Cette dernière permet de déterminer le taux de PMMA supposé greffé dans l'échantillon final (noté  $P_2$ ). Occasionnellement, un cycle de purification supplémentaire a été réalisé, sans entraîner de variation dans les résultats d'analyse.

La combinaison de  $P_1$  et  $P_2$  permet enfin d'accéder à l'efficacité de greffage (GE) et au taux de greffage (DG). Il est rappelé que  $GE = \frac{m_{M\_greffé}}{m_{M\_consommé}}$  et que  $DG = \frac{m_{M\_greffé}}{m_{matériau}}$

### 3. Schéma synoptique du traitement des joncs d'extrusion.



## 4. Techniques de caractérisations

Lors de l'étude en extrusion réactive, six types d'analyses sont réalisés (MET, Analyse élémentaire, RMN<sup>1</sup>H, SEC, DSC et MALDI-TOF), complétées par l'étude rhéologique.

### 4.1. MET

La morphologie des échantillons a été caractérisée par microscopie électronique à transmission (MET). L'appareil est un Philips CM120 fonctionnant avec une tension d'accélération de 80 Kv. Le protocole majoritairement employé consiste à réaliser des coupes ultrafines (~80nm) des échantillons par ultra-cryo-microtomie à -100°C. Ces dernières subissent alors une étape de marquage par exposition aux vapeurs de tétra-oxyde de ruthénium, pendant 15 min. Le marquage permet de densifier sélectivement la polyoléfine. Contrairement au tétra-oxyde d'osmium couramment utilisé, le tétra-oxyde de ruthénium densifie également les polyoléfines saturées<sup>[137]</sup>. Par contre le tétra-oxyde de ruthénium ne densifie pas le PMMA<sup>[138]</sup>.

Certains échantillons ont été analysés au CERDATO (Arkéma) selon une procédure de marquage différente (E1, E2, E7 et E8 du *Tableau An-7*). Les échantillons ont été immergés dans une solution fraîchement préparée de tétra-oxyde de ruthénium pendant environ trois heures, puis les coupes ultrafines ont été réalisées. Cette procédure de marquage densifie un peu plus la phase polyoléfine, qui apparaît légèrement plus sombre à l'observation au microscope électronique.

Malgré ces différents protocoles analytiques, dans nos échantillons, la phase PMMA apparaît donc blanche, alors que la polyoléfine est teintée par densification. Le contraste électronique entre le PMMA et la polyoléfine permet également l'observation des échantillons sans marquage. Cependant, un meilleur contraste est obtenu par marquage, en particulier pour les nodules de faibles dimensions.



#### 4.2. Analyse élémentaire.

L'analyse élémentaire des atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène des échantillons a été réalisée par des analyseurs élémentaires C, H, N, O et S à détecteur coulométrique, catharométrique et cellule infra-rouge permettent de déterminer la teneur en chacun des éléments, avec une incertitude absolue de 0,3% sur les teneur en C, H et O. L'analyse des éléments C et H a été systématiquement doublée.

Les échantillons soumis à l'analyse élémentaire, sont composés exclusivement de C, H et O. Aussi, à partir de la composition théorique en ces trois élément de l'ENGAGE et du PMMA (*Tableau An-8*), il est possible de déterminer la proportion massique en PMMA de l'échantillon selon deux approches. La première repose sur la teneur en C, la seconde sur la teneur en O. La proportion massique en PMMA des échantillons est systématiquement calculé à partir de la teneur en O, car cette approche introduit moins d'incertitude. L'approche par la teneur en C sert de vérification. La proportion massique en PMMA ( $P_i$ ) des échantillons est donc déterminé par l'*Equation An-5*. L'incertitude absolue sur la proportion massique en PMMA vaut alors invariablement :  $0,3 / 0,32 = 1\%$ . Ainsi plus la proportion massique en PMMA est élevée, meilleure est la précision sur les valeurs de  $P_i$ .

	C	H	O	Total
ENGAGE	85,7%	14,3%	-	100,0%
PMMA	60,0%	8,0%	32,0%	100,0%

*Tableau An-8 : Compositions élémentaires théoriques de l'ENGAGE et du PMMA.*

$$P_i = \frac{t_o}{0,32} \quad \text{Avec } t_o \text{ la teneur en oxygène.} \quad \text{Equation An-5}$$

Deux types d'échantillons sont envoyés en analyse élémentaire : ceux dont on a évaporé le monomère résiduel, et ceux issus des étapes de purification permettant l'extraction de l'homopolymère. Ainsi, la proportion massique en PMMA (noté  $P_i$ ) des premiers échantillons renseigne sur la proportion massique en PMMA du jonc étuvé, indépendamment de la nature greffé ou non des chaînes de PMMA. A partir du débit d'alimentation de l'extrudeuse en ENGAGE et du débit total, la composition initiale en polyoléfine ( $P_{ENGAGE}$ ) est connue et permet d'accéder à la conversion en monomère de l'extrusion (*Equation An-6*).

$$X_{MMA} = \frac{m_{MMA\_converti}}{m_{MMA\_initial}} = \frac{P_1 / (1 - P_1)}{(1 - P_{ENGAGE}) / P_{ENGAGE}} = \frac{P_1 \cdot P_{ENGAGE}}{(1 - P_1) \cdot (1 - P_{ENGAGE})} \quad \text{Equation An-6}$$

Dans le calcul des *Equations An-6* et *An-7*, la proportion d'ENGAGE est prise pour référence pour effectuer les rapports : c'est à dire  $P_{ENGAGE}$  à l'alimentation,  $(1 - P_1)$  en filière après évaporation du monomère résiduel et  $(1 - P_2)$  après extraction de l'homopolymère.

Le pourcentage, noté  $P_2$ , des échantillons purifiés donne quant à lui la proportion massique de PMMA greffé dans l'échantillon analysé. Ainsi, par une simple relation de proportionnalité, la combinaison de  $P_1$  et  $P_2$  donne accès à l'efficacité du greffage (GE) et au taux de greffage (DG), selon les *Equations An-7*.

$$GE = \frac{m_{MMA\_greffé}}{m_{MMA\_converti}} = \frac{P_2 / (1 - P_2)}{P_1 / (1 - P_1)} = \frac{P_2 \cdot (1 - P_1)}{P_1 \cdot (1 - P_2)} \quad ; \quad DG = P_1 \cdot GE = \frac{P_2 \cdot (1 - P_1)}{(1 - P_2)} \quad \text{Equations An-7}$$

Le *Tableau An-9* rassemble les résultats des extrusions E1 à E9, déterminés selon les *Equations An-6*, *An-7* et *An-8*. Les incertitudes proviennent uniquement de la mesure des teneurs en oxygène ( $t_{O1}$  pour  $P_1$  et  $t_{O2}$  pour  $P_2$ ). L'incertitude sur la composition initiale en polyoléfine  $P_{ENGAGE}$  est négligée au regard de celle portant sur les mesures d'analyse élémentaire.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
$P_{ENGAGE}$	100%	70%	70%	70%	50%	50%	70%	70%	70%
$t_{O1}$	-	5,1%	4,8%	6,9%	12,5%	14,0%	5,9%	4,7%	4,4%
$P_1$	-	16%	15%	22%	39%	44%	18%	15%	14%
$t_{O2}$	-	1,8%	< 0,3%	3,3%	3,9%	6,5%	4,4%	2,1%	2,7%
$P_2$	-	6%	0%	10%	12%	20%	14%	7%	8%
$X_{MMA}$	-	46 ± 3%	-	66 ± 4%	64 ± 3%	78 ± 3%	53 ± 3%	40 ± 3%	37 ± 3%
GE	-	30 ± 7%	-	42 ± 6%	22 ± 3%	33 ± 3%	70 ± 10%	44 ± 10%	58 ± 12%
DG	-	5 ± 1%	-	9 ± 1%	8 ± 1%	14 ± 1%	13 ± 1%	6 ± 1%	8 ± 1%

*Tableau An-9* : Conversion en monomère, efficacité et taux de greffage des essais E1 à E9.

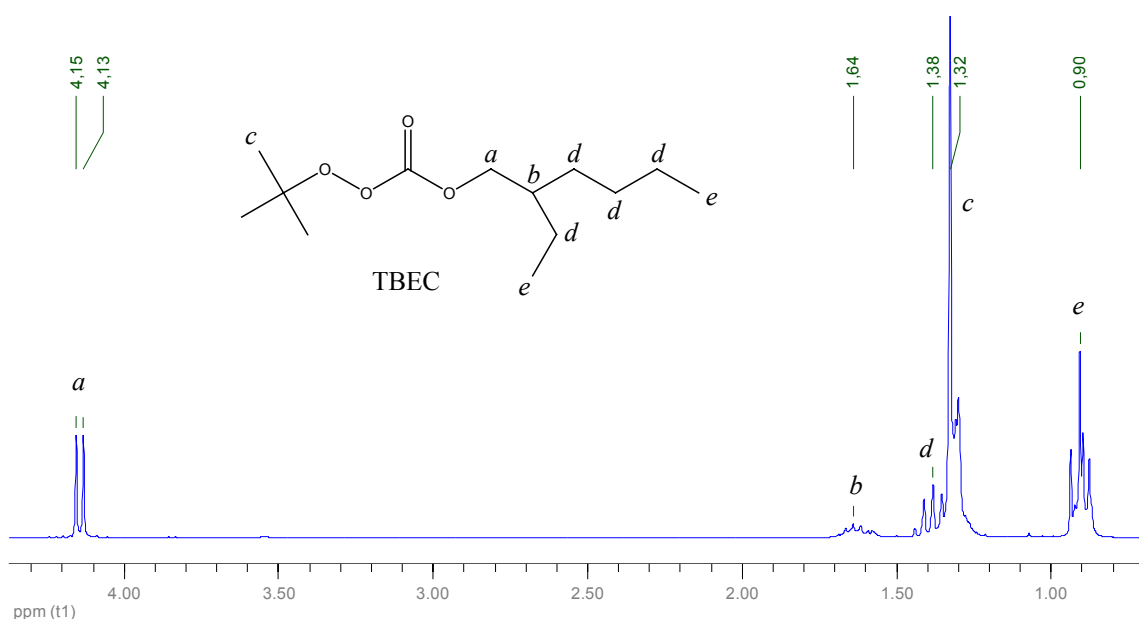
L'analyse élémentaire permet donc d'accéder à la conversion en monomère, à l'efficacité de greffage et au taux de greffage. D'autres méthodes d'analyse peuvent prétendre de même. La partie 4.7. de cette *Annexe C* les détaille brièvement et explicite le choix de l'analyse élémentaire.

### 4.3 RMN<sup>1</sup>H.

L'analyse RMN<sup>1</sup>H réalisée sur l'homopolymère resté soluble dans l'acétone lors de la première reprécipitation, suit le exactement le même protocole que lors de l'étude sur molécules modèles (*Annexe B5*).

L'utilisation de la RMN est ici principalement qualitatif. Il s'agit dans un premier temps de s'assurer de la nature du solide resté soluble dans l'acétone. Les homopolymères de PMMA ne sont en général pas très purs. Il semblerait, en effet, qu'une faible partie des chaînes d'ENGAGE, probablement fortement greffées, parvienne à rester soluble dans l'acétone. Malgré tout, ces échantillons sont majoritairement composés d'homopolymères.

Dans un deuxième temps, la RMN<sup>1</sup>H permet de s'assurer de la décomposition des amorceurs. La faible proportion de ces derniers ne permet cependant pas de réaliser une approche quantitative. L'étude du DCP et de ses produits de décomposition est détaillée en *Annexe B5*. Quant au TBEC, son mode de décomposition complexe ne permet pas de suivre aisément ses produits de décomposition. C'est donc la trace des signaux caractéristiques de l'amorceur qui est recherchée. La *Figure An-17* donne le spectre du TBEC ainsi que l'attribution des signaux.



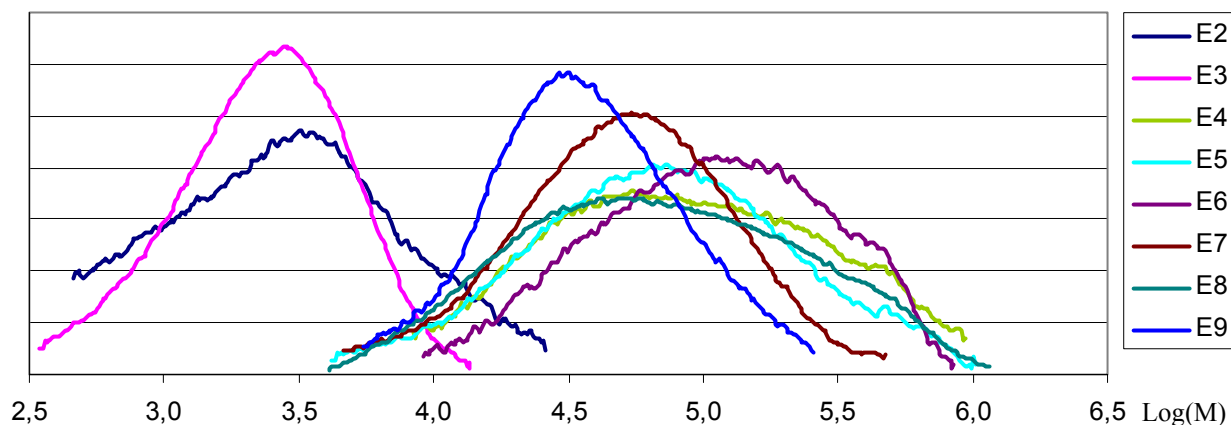
*Figure An-17* : Spectre RMN<sup>1</sup>H du TBEC.

Les atomes d'hydrogène (*b*) à (*e*) du TBEC présentent des signaux dont les déplacements chimiques se retrouvent dans le domaine de ceux du PMMA. Ils ne permettent donc pas le suivi de la décomposition du TBEC. Seuls le doublet à  $\delta = 4,13$  ppm du groupe méthylène (*a*) est distinguables de l'homopolymère. Il présente de plus l'avantage d'être caractéristique du TBEC. La décomposition de ce dernier modifie l'environnement chimique des atomes d'hydrogènes (*a*), qui possèdent alors un déplacement chimique différent. Ainsi la trace du doublet (*a*), à la limite de la détection de la RMN<sup>1</sup>H confirme la relative décomposition du TBEC.

#### 4.4. SEC.

La chromatographie d'exclusion stérique (SEC) permet de déterminer la distribution des masses molaires des homopolymères générés pendant l'extrusion réactive. Le protocole analytique est similaire à celui de l'étude sur molécules modèles, détaillé en *Annexe B5*.

La difficulté des ces analyses réside dans le fait que l'homopolymère extrait contient probablement une faible proportion de chaînes d'ENGAGE, probablement suffisamment greffées pour rester solubles dans l'acétone lors de la précipitation. Ces dernières ne sont pas suffisamment solubles dans le THF pour être analysées par SEC. En effet, l'ENGAGE est analysé par SEC dans le trichlorobenzène à 145°C. Ce manque de solubilité se traduit par une résistance lors de la filtration sur micro-filtre précédant l'injection dans le chromatographe. Malgré tout, les chromatogrammes présentent une ligne de base correcte et des distributions de masses molaires sans épaulements notables ni doubles distributions (*Figure An-18*).



*Figure An-17* : Distributions des masses molaires des homopolymères des essais E2 à E9.

Le **Tableau An-10** rassemble les degrés de polymérisation moyen en nombre et en poids des homopolymères générés lors des extrusion E2 à E9. La valeur des  $\overline{DP}_n$  et  $\overline{DP}_w$  dépend des bornes d'intégrations choisies.

	E2	E3*	E4	E5	E6	E7	E8	E9
$\overline{DP}_n$	18	18	500	390	650	360	360	260
$\overline{DP}_w$	43	29	1500	1300	1600	720	1350	500

\* L'homopolymère de l'essai E3 a été synthétisé préalablement à l'extrusion.

**Tableau An-10** : Degrés de polymérisations moyens en nombre et en poids des essais E2 à E9.

#### 4.5. DSC.

L'analyse thermique par DSC (Differential Scanning Calorimeter) est réalisée sur une DSC 2920 de TA Instrument. Sous balayage d'hélium, le protocole expérimental est composé de trois passages. Le premier passage commence par une stabilisation à  $-120^\circ\text{C}$ , puis une rampe à  $10^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $160^\circ\text{C}$  et enfin une rampe à  $-10^\circ\text{C}/\text{min}$  jusqu'à  $-120^\circ\text{C}$ . Le second passage est équivalent au premier. Le dernier passage est réalisé à  $20^\circ\text{C}/\text{min}$  afin d'amplifier les sauts de transitions vitreuses, pour confirmer la détection des transitions vitreuses.

Ainsi, l'analyse par DSC permet de mettre en évidence l'endotherme de fusion de l'ENGAGE, ainsi que les transitions vitreuses éventuelles. Cet endotherme traduit la nature semi-cristalline de l'ENGAGE. Une estimation du taux de cristallinité (noté  $X_C$ ) est possible à partir de la densité de la polyoléfine ( $\rho_{\text{ENGAGE}} = 0,870$ ), donnée par Dupont Dow Elastomers (*Annexe A2*). Si on fait l'hypothèse que la densité de la phase amorphe ( $\rho_a$ ) et cristalline ( $\rho_c$ ) correspondent à celle du polyéthylène, alors l'*Equation An-8* permet d'estimer le taux de cristallinité de l'ENGAGE à  $X_C \sim 12\%$ .

$$X_C = \frac{1/\rho_{\text{ENGAGE}} - 1/\rho_a}{1/\rho_c - 1/\rho_a} \quad \text{Avec } \rho_a = 0,855 \text{ et } \rho_c = 1,000 \quad \text{Equation An-8}$$

Le large endotherme de fusion de l'ENGAGE est tout a fait caractéristique des copolymères d'éthylène et d' $\alpha$ -oléfine<sup>[136,172]</sup>, ce qui peut poser un problème quant à la détection de la transition vitreuse du PMMA. Cette dernière doit en effet être

significativement supérieure au pic de fusion de la polyoléfine ( $T_f = 60^\circ\text{C}$ ), pour être décelable et mesurable par DSC. Par contre, la transition vitreuse de l'ENGAGE est systématiquement mesurable à environ  $-57^\circ\text{C}$ . Le *Tableau An-11* rassemble les différentes valeurs de transition vitreuse ( $T_g$ ) observées au deuxième passage des joncs E1 à E9.

	E1	E2	E3	E4	E5	E6	E7	E8	E9
$T_{g1}$	$-57^\circ\text{C}$	$-56^\circ\text{C}$	$-57^\circ\text{C}$	$-57^\circ\text{C}$	$-58^\circ\text{C}$	$-58^\circ\text{C}$	$-56^\circ\text{C}$	$-57^\circ\text{C}$	$-56^\circ\text{C}$
$T_{g2}$	-	-	-	$120^\circ\text{C}$	$118^\circ\text{C}$	$117^\circ\text{C}$	$117^\circ\text{C}$	$119^\circ\text{C}$	$117^\circ\text{C}$

*Tableau An-11 : Valeurs des transitions vitreuses observées pour les essais E1 à E9.*

#### 4.6. MALDI-TOF.

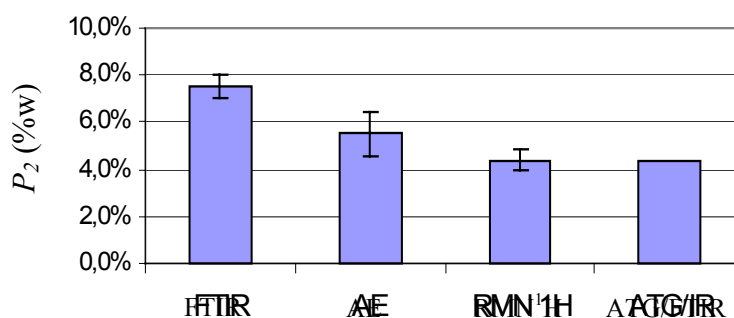
Le protocole expérimental de l'analyse MALDI-TOF est identique à celui de l'étude sur molécules modèles, détaillé dans l'Annexe B5. La principale différence avec l'étude sur molécules modèles vient du fait que seul l'homopolymère est analysé. Cette analyse permet donc d'identifier les modes d'amorçage de l'homopolymère, mais ne précise naturellement pas l'efficacité du greffage. Enfin, la limite d'ionisation des chaînes de PMMA évoquée dans l'Annexe B5 restreint l'analyse à des chaînes de masses molaires peu élevées. C'est à dire, que par rapport aux distributions de masses molaires élevées rencontrées dans l'étude en extrusion réactive, seules les chaînes de faibles masses molaires sont analysées. Pour généraliser les résultats observés, il est nécessaire de faire l'hypothèse que quelles que soient leurs masses molaires, les chaînes de PMMA possèdent la même répartition de probabilité d'amorçage par les différentes espèces radicalaires.

#### 4.7. Autres méthodes pour la détermination de GE et DG.

Le calcul de l'efficacité de greffage (GE) et du taux de greffage (DG) repose sur la détermination des proportions en PMMA  $P_1$  et  $P_2$ , respectivement de l'échantillon étuvé et purifié. L'approche expérimentale retenue pour la thèse est donc l'analyse élémentaire (AE). Cependant, d'autres techniques expérimentales permettent le dosage de la proportion en PMMA d'un échantillon. La proportion massique en PMMA  $P_2$  de l'extrusion E2 a également été déterminé par RMN<sup>1</sup>H, FTIR et ATG/FTIR.

L'analyse par RMN<sup>1</sup>H permet en effet de réaliser sélectivement l'intégration des signaux des groupements méthoxy du PMMA, puis de remonter à la proportion massique en PMMA dans l'échantillon. De même, par analyse FTIR, le rapport des intégrales des bandes d'absorbances  $\delta_{C=O}$  du PMMA à 1730 cm<sup>-1</sup> et  $\delta_{C-H}$  de la polyoléfine à 1460 cm<sup>-1</sup>, permet de remonter après étalonnage à la proportion en PMMA de l'échantillon. Enfin, la dernière approche testée est un couplage thermogravimétrique et infrarouge. L'ATG/FTIR permet en effet d'analyser par infrarouge les gaz issus de la dégradation progressive de l'échantillon. Or la dégradation du PMMA procède quasi exclusivement par coupure homolytique puis dépolymérisation, libérant ainsi du MMA. Le dosage du MMA permet alors de remonter à la proportion massique en PMMA de l'échantillon. Cependant, au dessus de 330°C environ, le MMA libéré se dégrade en partie pour former du CO<sub>2</sub>, de la vapeur d'eau et du CO. Cette fraction de MMA n'est donc pas dosée par le couplage infrarouge. Ainsi, la proportion massique en PMMA déterminé par ATG/FTIR est une valeur par défaut.

La **Figure An-18** représente les résultats obtenus pour la détermination de la proportion massique en PMMA  $P_2$  de l'extrusion E2, selon les différentes techniques expérimentales.

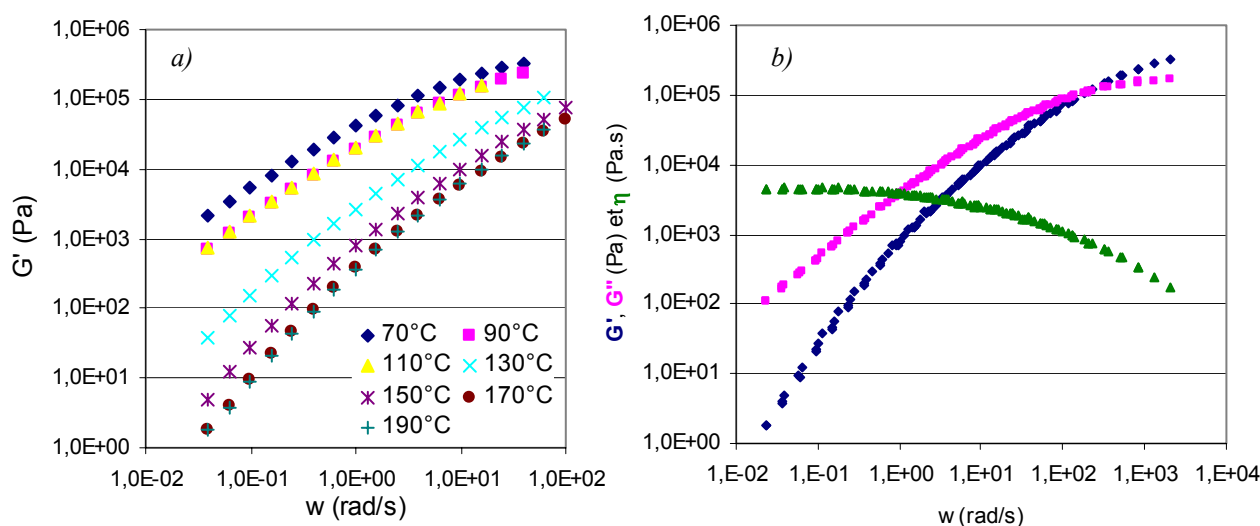


**Figure An-18** : Détermination de  $P_2$  par différentes techniques expérimentales, pour l'essai E2.

L'ensemble des résultats reste relativement cohérent. Néanmoins, le dosage par FTIR semble légèrement excessif par rapport aux autres techniques. Considérant la nature par défaut du dosage par ATG/FTIR, la RMN<sup>1</sup>H donnant le même résultat est écartée. En définitive, l'analyse élémentaire (AE) donne un résultat en absolu relativement plausible. En dépit d'une incertitude assez élevée, c'est la technique qui a été retenue pour la détermination des proportions massiques en PMMA des échantillons.

#### 4.8. Etude rhéologique des échantillons E2, E2' et de l'ENGAGE.

Des disques de 25 mm de diamètres sont découpés à l'emporte pièce dans les plaques de 1 mm d'épaisseur réalisées selon le protocole détaillé en *Annexe C2*. Chaque disque échantillon est ensuite placé entre les plateaux d'un rhéomètre de type RMS 800, fonctionnant sous flux d'azote afin d'éviter l'oxydation thermique des échantillons. Le rhéomètre réalise la mesure du couple en fonction de la déformation, qu'il traduit selon les caractéristiques des plateaux du rhéomètre en module de perte et en module de conservation, sur une gamme de fréquence de  $10^{-2}$  à  $10^2$  Hz. Cette mesure, répétée de  $70^{\circ}\text{C}$  à  $190^{\circ}\text{C}$  par pas de  $20^{\circ}\text{C}$ , conduit aux courbes de la *Figure An-19a*, dans le cas du module de conservation ( $G'$ ) de l'ENGAGE.



**Figure An-19** : a) Module de conservation  $G'$  de l'ENGAGE et b) Courbes maîtresses de l'ENGAGE.

L'équivalence temps-température permet de réaliser la superposition des courbes de la *Figure An-19a*, en effectuant une translation des courbes à chaque température, selon des coefficients de translation notés  $a_T$ . La courbe obtenue est dite maîtresse. La *Figure An-19b* illustre alors les courbes maîtresses ( $G'$ ,  $G''$  et  $\eta$ ) de l'ENGAGE à  $150^{\circ}\text{C}$ .



## 5. Mode de calcul des paramètres de solubilités.

La détermination du paramètre de solubilité d'une molécule, ou d'une unité monomère, nécessite la connaissance du volume molaire et des contributions à l'énergie cohésive de chaque atome ou groupe d'atomes de cette molécule. Les tables des contributions des groupes sont différentes pour les solvants et pour les polymères et sont regroupées dans le « Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters »<sup>[173]</sup>.

Le volume molaire des solvants et des polymères est calculé de la même manière, bien que les tables de contributions de groupe soient différentes. Ainsi le volume molaire est la somme des contributions  ${}^zV$  données dans les tables. Dans le cas des polymères on distingue la contribution à l'état vitreux  ${}^zV_{gl}$  de la contribution à l'état caoutchoutique  ${}^zV_{ru}$ .

Dans le cas des solvants, le paramètre de solubilité peut être calculé par les tables de Small et Hoy, mais en présence de liaisons hydrogènes ou de groupements polaires les résultats ne sont pas toujours satisfaisants. On recourt alors à l'approche tridimensionnelle d'Hansen pour calculer les contributions dispersives  $\delta_d$ , polaire  $\delta_p$  et de liaison hydrogène  $\delta_h$  (*Equations An-9*).

$$\delta_d = \left( \sum_z {}^zF_d \right) / V \quad ; \quad \delta_p = \left( \sum_z {}^zF_p^2 \right)^{1/2} / V \quad ; \quad \delta_h = \left( \left[ -\sum_z {}^zU_h \right] / V \right)^{1/2} \quad \text{Equations An-9}$$

Avec  $\delta$  en  $J^{1/2}cm^{-3/2}$ ,  ${}^zF_d$  en  $J^{1/2}.cm^{-3/2}.mol^{-1}$ ,  ${}^zF_p$  en  $J^{1/2}cm^2.mol^{-1}$  et  ${}^zU_h$  en  $J.mol^{-1}$

Dans le cas des polymères, le paramètre de solubilité global peut être calculé à partir des énergies de cohésions de Van Krevelen et Hoftyzer (*Equation An-10*), ou à partir des constantes d'attractions molaire des tables de Van Krevelen, Hoy ou Small (*Equation An-11*).

$$\delta = \left( \left[ -\sum_z {}^zU \right] / V \right)^{1/2} \quad \text{Avec } {}^zU_h \text{ en } J.mol^{-1} \quad \text{Equation An-10}$$

$$\delta = \left( \sum_z {}^zF \right) / V \quad \text{Avec } {}^zF_d \text{ en } J^{1/2}.cm^{-3/2}.mol^{-1} \quad \text{Equation An-11}$$

Dans le cas des polymères, l'approche tridimensionnelle d'Hansen permet également d'accéder aux différentes composantes du paramètre de solubilité, selon les mêmes formules que pour les solvants (*Equations An-9*), mais à partir de tables de contributions de groupes propres aux polymères. Le paramètre de solubilité global peut être alors calculé à partir des paramètres tridimensionnels d'Hansen selon l'*Equation An-12*.

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad \text{Equation An-12}$$

Les valeurs obtenues dépendent des tables de contributions utilisées. Il est donc préférable d'utiliser toujours la même table lorsque l'on souhaite effectuer des comparaisons entre composés.

Le *Tableau An-12* rassemble les valeurs des paramètres de solubilités déterminés pour les molécules du système réactionnel, selon les différentes approches calculatoires. Le *Tableau An-13* fait de même pour les polymères.

	Small $\delta$	Hoy $\delta$	Hansen $\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
MMA	17.9	18.4	18.3	15.7	4.5	8.1
DCP	19.0	10.7	19.5	18.7	2.4	4.9
TBEC	17,1	17,8	17,8	16,0	3,0	7,2

*Tableau An-12 : Paramètres de solubilités des solvants.  $\delta$  en  $J^{1/2}cm^{-3/2}$*

	Van Krevelen et Hoftyzer $\delta$	Van Krevelen $\delta$	Hoy $\delta$	Small $\delta$	Hansen $\delta$	$\delta_d$	$\delta_p$	$\delta_h$
PMMA	18.5	17.9	17.6	17.4	18.2	15.6	7.5	5.4
ENGAGE	16.1	17.0	16.2	16.4	17.1	17.1	0.0	0.0

*Tableau An-13 : Paramètres de solubilités des polymères.  $\delta$  en  $J^{1/2}cm^{-3/2}$*

Les paramètres de solubilités déterminés selon les différentes approches sont donc concordants, à l'exception de la méthode de Hoy pour le DCP. Par son approche tridimensionnelle, la méthode d'Hansen est particulièrement intéressante et est à la base des résultats de la partie 1.1. du *Chapitre III*.

## 6. Synthèse du PMMA de l'essai E3.

La synthèse du PMMA de l'essai E3 est réalisée par voie radicalaire en présence d'un agent de transfert : le 1-dodécanthiol (ou n-dodécane mercaptan : nDDM). L'amorceur radicalaire est l'Azobis 2,2' Isobutyronitrile (AIBN). L'ensemble des réactifs est dilué dans un solvant inerte (toluène) afin de présenter un taux de solide maximum de l'ordre de 30%, évitant ainsi tout problème lié à la viscosité. Le *Tableau An-14* rassemble les quantités des réactifs utilisés.

	MMA	AIBN	nDDM	Toluène
Masse (g)	132,00	4,01	14,26	300,00
Concentration (mol/L)	2,619	0,048	0,140	

*Tableau An-14* : Conditions expérimentales de la synthèse du PMMA de l'essai E3.

Le MMA, le nDDM et le toluène sont placés à température ambiante dans un ballon en verre équipé d'un réfrigérant, puis sous bullage d'argon sous agitation. L'AIBN est ensuite ajouté et après solubilisation, le ballon est immergé dans un bain d'huile à 80°C pour 3 h. Le dégagement exothermique est surtout critique pendant la première heure où 85% de conversion est attendue.

Après refroidissement, le milieu réactionnel est placé en rotavapeur afin d'évaporer une partie du toluène, jusqu'à obtenir une huile légèrement visqueuse. Cette dernière est alors versée goutte à goutte dans dix fois son volume d'heptane froid, afin de faire précipiter le PMMA. La poudre de PMMA est filtrée sur fritté puis placée en étuve sous vide pour être séchée. L'analyse par SEC précise alors la masse molaire moyenne en nombre et en poids du PMMA synthétisé :  $M_n = 1800$  g/mol et  $M_w = 2900$  g/mol.

*ANNEXE D :*  
*UTILISATION DE PIÈGES À RADICAUX*

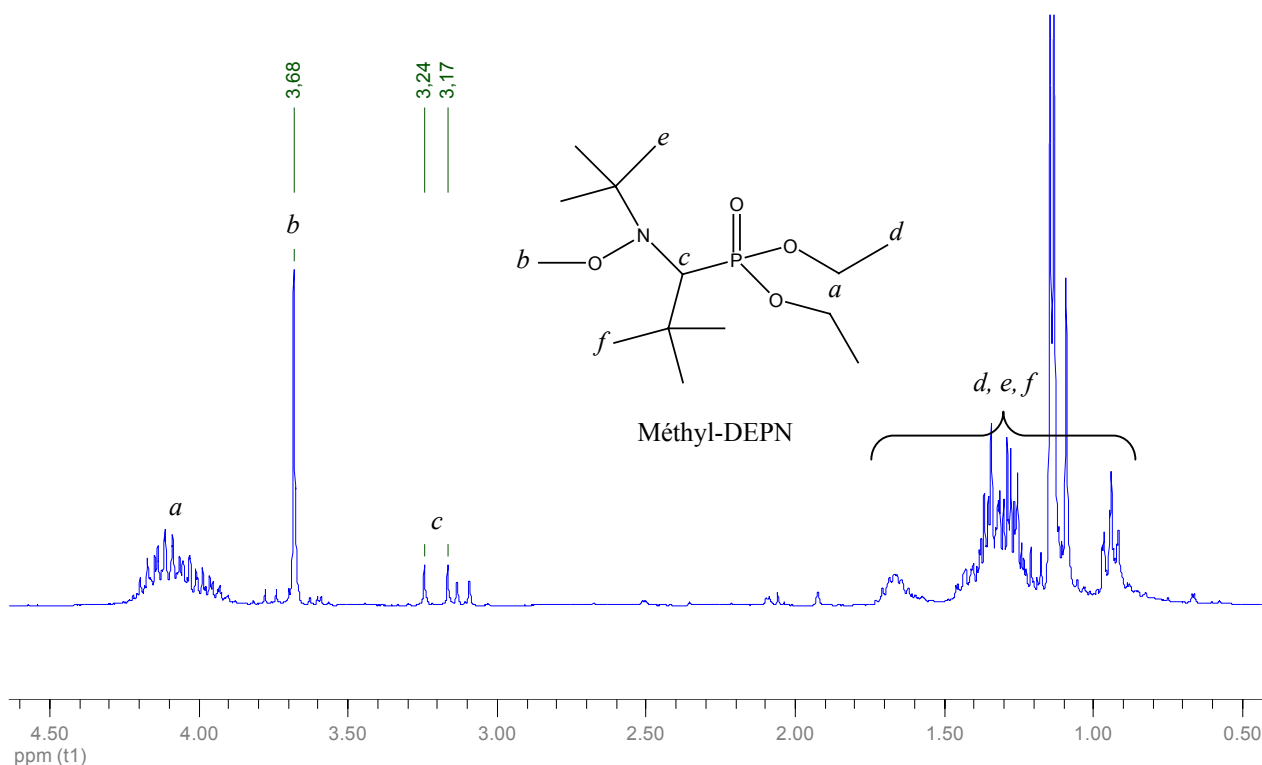
1. Synthèse et purification du Méthyl-DEPN..... 237



## 1. Synthèse et purification du Méthyl-DEPN.

Afin de réaliser la synthèse de l'espèce méthyl-DEPN, un mélange équimolaire de DCP et de DEPN a été réalisé en solution dans un solvant inerte : le benzène. Considérant les propriétés cancerogène du benzène, la réaction a été réalisée dans un flacon fermé, sur la base de 2g de DEPN, à 5%w dans le benzène. Le flacon en verre est immergé dans un bain d'huile à 145°C pendant 5h, assurant la décomposition totale de l'amorceur. La décomposition du DCP dans un solvant inerte est susceptible de générer majoritairement des radicaux méthyles, lesquels sont supposés être irréversiblement bloqués par le contre-radical DEPN.

En fin de réaction, le benzène du milieu réactionnel est évaporé au rotavapeur pour conduire à une huile jaune. Cette dernière est alors purifiée par séparation sur une colonne de silice (200 $\mu$ m). Le passage d'éluant de plus en plus polaire (de l'heptane à l'acétate d'éthyle) permet d'isoler différentes fractions, dont l'une correspondrait majoritairement à l'espèce méthyl-DEPN. La **Figure An-20** en donne le spectre RMN<sup>1</sup>H réalisé dans le chloroforme sur l'appareil détaillé en *Annexe B6*. Le déplacement chimique du groupe méthyle *b* est alors  $\delta = 3,68$  ppm.



**Figure An-20** : Spectre RMN<sup>1</sup>H de la fraction attribuée à l'espèce méthyl-DEPN.



*REFERENCES*

*BIBLIOGRAPHIQUES*





1. C.Koulic, Z.Yin, C.Pagnoulle, and R.Jérôme. "Vesicular Nanostructures Prepared by Reactive Melt Blending", *Angew.Chem.Int.Ed.*, **2002**, 41 (12), 2154-2155.
2. C.W.Macosko, P.Guégan, A.K.Khandpur, A.Nakayama, P.Marechal, and T.Inoue. "Compatibilizers for melt blending: Premade block copolymers", *Macromolecules*, **1996**, 29, 5590-5598.
3. Y.Kobori, R.Yasumitsu, S.Akiyama, I.Akiba, and H.Sano. "Orientation of crystalline lamellae in the vicinity of interface of immiscible polyethylene/poly(methyl methacrylate) blends containing polyethylene-block-poly(methyl methacrylate)", *Polymer*, **2002**, 43, 6065-6067.
4. A.Ajji and A.Utracki. "Interphase and compatibilization of polymer blends", *Polym.Eng.Sci.*, **1996**, 36 (12), 1574-1585.
5. C.Y.Yang, F.Hide, A.J.Heeger, and Y.Cao. "Nanostructured polymer blends : novel materials with enhanced optical and electronic properties.", *Synthetic Metals*, **1997**, 84, 895-896.
6. Y.Lin, A.Böcker, J.He, K.Still, H.Xiang, C.Abetz, X.Li, J.Wang, T.Emrick, S.Long, Q.Wang, A.Balazs, and T.P.Russell. "Self-directed self-assembly of nanoparticle/copolymer mixtures", *Nature*, **2005**, 434, 55-59.
7. H.Mao and M.A.Hillmyer. "Nanoporous polystyrene by chemical etching of poly(ethylene oxide) from ordered block copolymers", *Macromolecules*, **2005**, 38, 4038-4039.
8. Z.Lu, G.Liu, and S.Duncan. "Polysulfone-graft-poly(tert-butyl acrylate) : synthesis, nanophase separation, poly(tert-butyl acrylate) hydrolysis, and pH-dependent", *Macromolecules*, **2004**, 37, 174-180.
9. H.Peng, D.Chen, and M.Jiang. "A one-pot approach to the preparation of organic core-shell nanoobjects with different morphologies", *Macromolecules*, **2005**, 38, 3550-3553.
10. C.X.Cheng, Y.Huang, R.P.Tang, E.Chen, and F.Xi. "Molecular architecture effect on self-assembled nanostructures of a linear-dendritic rod triblock copolymer in solution", *Macromolecules*, **2005**, 38, 3044-3047.
11. K.Ishizu and T.Hosokawa. "Architecture of nanostructured polymers by segregated domain crosslinking of block-graft copolymer micelles", *Polym.Int.*, **2001**, 50, 1186-1192.
12. Y.Ji, W.Li, J.Ma, and B.Liang. "A novel approach to the preparation of nanoblends of poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide)/polyamide 6", *Macromol.Rapid Commun.*, **2005**, 26, 116-120.
13. A.V.Ruzette and L.Leibler. "Block copolymers in tomorrow's plastics.", *Nature Materials*, **2005**, 4, 19-31.

14. D.J.Kinning, K.Winey, and E.L.Thomas. "Structural transitions from spherical to nonspherical micelles in blends of poly(styrene-butadiene) diblock copolymer and polystyrene homopolymers", *Macromolecules*, **1988**, 21, 3502-3506.
15. J.Peng, X.Gao, Y.Weil, H.Wang, B.Li, and Y.Han. "Controlling the size of nanostructures in thin film via blending of block copolymers and homopolymers", *J.Chem.Phys.*, **2005**, 122, 114706.
16. D.J.Pochan, S.P.Gido, S.Pispas, J.W.Mays, A.J.Ryan, J.P.A.Fairclough, I.W.Hamley, and N.J.Terrill. "Morphologies of Microphase-Separated A2B Simple Graft Copolymers", *Macromolecules*, **1996**, 29, 5091-5098.
17. K.Fukukawa, L.Zhu, P.Gopalan, M.Ueda, and S.Yang. "Synthesis and characterization of silicon-containing block copolymers from nitroxide-mediated living free radical polymerization", *Macromolecules*, **2005**, 38, 263-270.
18. S.Koizumi, H.Hasegawa, and T.Hashimoto. "Ordered structures of block copolymer/homopolymer mixtures. 5. Interplay of macro- and microphase separation", *Macromolecules*, **1994**, 27, 6532-6540.
19. F.S.Bates, W.W.Maurer, P.M.Lipic, M.A.Hillmyer, K.Almdal, K.Mortensen, G.H.Fredrickson, and T.P.Lodge. "Polymeric Bicontinuous Microemulsions", *Phys.Rev.Lett.*, **1997**, 79 (5), 849-852.
20. M.A.Hillmyer, W.W.Maurer, T.P.Lodge, F.S.Bates, and K.Almdal. "Model Bicontinuous Microemulsions in Ternary Homopolymer/Block Copolymer Blends", *J.Phys.Chem.Part B*, **1999**, 103, 4814-4824.
21. F.L.Beyer, S.P.Gido, C.Büschl, H.Iatrou, D.Uhrig, J.W.Mays, M.Y.Chang, B.A.Garetz, N.P.Balsara, N.B.Tan, and N.Hadjichristidis. "Graft Copolymers with regularly spaced, tetrafunctional branch points : morphology and grain structure", *Macromolecules*, **2000**, 33, 2039-2048.
22. J.J.Flat, M.Baumert, L.Leibler, and H.Pernot, "Development of new nano-structured co-continuous polymer blends. A morphology / performances approach." at MODEST 3, Lyon, **2004**.
23. H.Pernot, M.Baumert, F.Court, and L.Leibler. "Design and Properties of co-continuous nanostructured polymers by reactive blending", *Nature Materials*, **2002**, 1, 54-58.
24. R.B.Thompson and M.W.Matsen. "Improving Polymeric Microemulsions with Block Copolymer Polydispersity", *Phys.Rev.Lett.*, **2000**, 85 (3), 670-673.
25. S.Ludwigs, A.Böcker, A.Voronov, N.Rehse, R.Magerle, and G.Krausch. "Self-assembly of functional nanostructures from ABC triblock copolymers", *Nature Materials*, **2003**, 2, 744-747.
26. S.Kadota, K.Aoki, S.Nagano, and T.Seki. "Photocontrolled microphase separation of block copolymers in two dimensions", *J.Am.Chem.Soc.*, **2005**, 127, 8266-8267.

27. A.C.Gottfried and M.Brookhart. "Living polymerization of ethylene using Pd(II) alpha-diimine catalysts.", *Macromolecules*, **2001**, 34, 1140-1142.
28. H.Shinoda and K.Matyjaszewski. "Structural control of poly(methyl methacrylate)-g-poly(lactic acid) graft copolymers by atom transfer radical polymerization (ATRP).", *Macromolecules*, **2001**, 34, 6243-6248.
29. C.Boyer, G.Boutevin, J.J.Robin, and B.Boutevin. "Study of the telomerization of dimethylaminoethyl methacrylate (DMAEMA) with mercaptoethanol. Application to the synthesis of a new macromonomer", *Polymer*, **2004**, 45, 7863-7876.
30. S.C.Hong, S.Jia, M.Teodorescu, T.Kowalewski, K.Matyjaszewski, A.C.Gottfried, and M.Brookhart. "Polyolefin graft copolymers via living polymerization techniques : Preparation of poly(n-butyl acrylate)-graft-polyethylene through the combination of Pd-mediated living olefin polymerization and atom transfer radical polymerization", *J.Polym.Sci.Part A*, **2002**, 40, 2736-2749.
31. H.Shinoda, P.J.Miller, and K.Matyjaszewski. "Improving the structural control of graft copolymers by combining ATRP with the macromonomer method.", *Macromolecules*, **2001**, 34, 3186-3194.
32. K.Ishizu, K.Tsubaki, A.Mori, and S.Uchida. "Architecture of nanostructured polymers", *Prog.Polym.Sci.*, **2003**, 28, 27-54.
33. T.C.Chung. "Synthesis of functional polyolefin copolymers with graft and block structures.", *Prog.Polym.Sci.*, **2002**, 27, 39-85.
34. P.Preishuber-Pflugl, R.Podolan, and F.Stelzer. "Surface modification of propene-co-1,7-octadiene copolymer by metathesis reactions", *J.Molecular Catalysis A : Chemical*, **2000**, 160, 53-61.
35. G.Moad. "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion", *Prog.Polym.Sci.*, **1999**, 24, 81-142.
36. C.Pagnouille, Z.Yin, C.Koulic, C.Pagnouille, and R.Jérôme. "Reactive Blending of Functional PS and PMMA: Interfacial Behavior of in situ Formed Graft Copolymers", *Macromolecules*, **2001**, 34, 5132-5139.
37. C.Boyer, B.Boutevin, and J.J.Robin. "Study of the synthesis of graft copolymers by reactive process. Influence of the copolymer structure on the adhesion of polypropylene onto poly(vinylidene fluoride)", *Polymer Degradation and Stability*, **2005**, 90, 326-339.
38. M.Freluche, I.Iliopoulos, J.J.Flat, A.V.Ruzette, and L.Leibler. "Self-organized materials and graft copolymers of polymethylmethacrylate and polyamide-6 obtained by reactive blending", *Polymer*, **2005**, 46, 6554-6562.
39. T.C.Chung, D.Rhubright, and G.J.Jiang. "Synthesis of Polypropylene-graft-poly(methyl methacrylate) Copolymers by the Borane Approach", *Macromolecules*, **1993**, 26 (14), 3467-3471.

40. T.C.Chung. "Recent Developments in the functionalization of polyolefins utilizing borane-containing copolymers", *Trends in Polymer Science*, **1995**, 3 (6), 191-198.
41. S.Liu and A.Sen. "Synthesis of novel linear polyethylene-based graft copolymers by atom transfer radical polymerization", *Macromolecules*, **2001**, 34, 1529-1532.
42. M.Tomoaki. "Branched olefin copolymer, process for producing the same and thereof", EP : 1 408 058 A1. **2004**.
43. H.G.Börner, D.Duran, K.Matyjaszewski, M.da Silva, and S.S.Sheiko. "Synthesis of Molecular Brushes with Gradient in Grafting Density by Atom Transfer Polymerization", *Macromolecules*, **2002**, 35, 3387-3394.
44. K.L.Beers, S.G.Gaynor, and K.Matyjaszewski. "The Synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization", *Macromolecules*, **1998**, 31, 9413-9415.
45. Y.Inoue, T.Matsugi, N.Kashiwa, and K.Matyjaszewski. "Graft copolymers from linear polyethylene via atom transfer radical polymerization", *Macromolecules*, **2004**, 37, 3651-3658.
46. M.Baumert, J.Heinemann, R.Thomann, and R.Mülhaupt. "Highly branched polyethylene graft copolymers prepared by means of migratory insertion polymerization combined with TEMPO-mediated controlled radical polymerization.", *Macromol.Rapid.Commun.*, **2000**, 21, 271-276.
47. H.Huang and N.C.Liu. "Nondegradative melt functionalization of polypropylene with glycidyl methacrylate", *J.Appli.Polym.Sci.*, **1998**, 67, 1957-1963.
48. P.Dokolas, G.G.Qiao, and D.H.Solomon. "Graft copolymerization studies. III. Methyl methacrylate onto polypropylene and polyethylene terephthalate", *J.Appli.Polym.Sci.*, **2002**, 83, 898-915.
49. K.Yamamoto, H.Tanaka, M.Sakaguchi, and S.Shimada. "Well-defined poly(methyl methacrylate) grafted to polyethylene with reverse atom transfer radical polymerization initiated by peroxides", *Polymer*, **2003**, 44, 7661-7669.
50. F.W.Fabris, F.C.Stedile, R.S.Mauler, and S.M.B.Nachtigall. "Free radical modification of LDPE with vinyltriethoxysilane.", *Europ.Polym.J.*, **2004**, 40, 1119-1126.
51. Y.Mia, H.Nagaikea, S.Tabusea, Y.Yoshidab, and S.Tagawab. "Radiation grafting of styrene onto polyethylene", *Radi.Phys.Chem.*, **2001**, 62, 83-88.
52. J.L.White and A.Sasaki. "Free radical graft polymerization.", *Polym.Plast.Technol.Eng.*, **2003**, 42 (5), 711-735.
53. T.A.Giroux and C.Q.Song. "Morphology development during graft copolymerization on porous polypropylene spheres", *Polym.Prep.(Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.)*, **1999**, 40 (2), 130-131.

54. M.M.Hughes, M.K.Laughner, R.H.McGirk, W.C.Schickram, and R.G.Miller. "Substantially linear ethylene/alpha-olefin polymers as viscosity index improvers or gelling agents", WO : 9732946. **1997**.
55. H.K.Kotlar, G.H.Hu, Y.J.Sun, and M.Lambla. "Free radical grafting of ethylenically unsaturated epoxide monomers onto polypropene resins", WO : 9606872. **1996**.
56. G.H.Hu and H.Cartier. "Reactive extrusion : toward nanoblends", *Macromolecules*, **1999**, 32, 4713-4718.
57. K.E.Russell. "Free radical graft polymerization and copolymerization at higher temperatures", *Prog.Polym.Sci.*, **2002**, 27, 1007-1038.
58. P.Dokolas, M.G.Looney, S.Musgrave, S.Poon, and D.H.Solomon. "Graft copolymerization studies. Part 1. Models related to polyolefins", *Polymer*, **2000**, 41, 3137-3145.
59. P.Dokolas, S.M.Loffler, and D.H.Solomon. "Reaction of Acyclic hydrocarbons towards t-butoxy radicals. A study of hydrogen atom abstraction by using the radical trapping technique", *Austr.J.Chem.*, **1998**, 51, 1113-1120.
60. J.R.Lindsay Smith, E.Nagatomi, A.Stead, D.J.Waddington, and S.D.Bévière. "The autoxidation of aliphatic esters. Part 1. the reactions of tert-butoxyl and cumyloxyl radicals with neopentyl esters", *J.Chem.Soc., Perkin Trans.2*, **2000**, 1193-1198.
61. J.E.Bennett, B.C.Gilbert, S.Lawrence, A.C.Whitwood, and A.J.Holmes. "Application of EPR spectroscopy to the determination of the rates of reaction and selectivity of attack of the tert-butoxyl radical on esters : the interplay of electronic, polar, steric and stereoelectronic factors", *J.Chem.Soc., Perkin Trans.2*, **1996**, 1789-1795.
62. E.Niki, N.Ohto, T.Kanauchi, and Y.Kamiya. "Hydrogen Atom abstraction from polypropylene and polystyrene by tert-butoxy radical. Site of radical attack studied by spin trapping.", *Europ.Polym.J.*, **1980**, 16, 559-563.
63. J.B.Wong Shing, W.E.Baker, K.E.Russell, and R.A.Whitney. "Effect of reaction conditions on the grafting of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate onto hydrocarbon substrates", *J.Polym.Sci.Part A*, **1994**, 32, 1691-1702.
64. M.van Duin, S.Camara, B.C.Gilbert, R.J.Meier, M.Van, and A.C.Whitwood. "EPR and modelling studies of hydrogen-abstraction reactions relevant to polyolefin cross-linking and grafting chemistry", *Org.Biomol.Chem.*, **2003**, 1, 1181-1190.
65. G.Moad. "Corrigendum to "The synthesis of polyolefin graft copolymers by reactive extrusion" [Progress in Polymer Science 1999;24;81-142]", *Prog.Polym.Sci.*, **1999**, 24, 1527-1528.
66. W.Heinen, C.H.Rosenmöller, C.B.Wenzel, H.J.M.de Groot, J.Lugtenburg, and M.van Duin. "<sup>13</sup>C NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethylene, polypropylene and ethene-propene copolymers", *Macromolecules*, **1996**, 29, 1151-1157.

67. D.C.Clark, E.Baker, K.E.Russell, and R.A.Whitney. "Dual Monomer grafting of styrene and maleic anhydride onto model hydrocarbon substrates", *J.Polym.Sci.Part A*, **2000**, 38, 2456-2468.
68. J.B.Wong Shing, W.E.Baker, and K.E.Russell. "Kinetic and Mechanism of the grafting of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate onto hydrocarbon substrate", *J.Polym.Sci.Part A*, **1995**, 33, 633-642.
69. K.E.Russell. "Grating of Maleic anhydride to n-eicosane", *J.Polym.Sci.Part A*, **1988**, 26, 2273-2280.
70. E.Passaglia, P.Siciliano, F.Court, and G.Maschio. "Kinetics of the free radical grafting of diethyl maleate onto linear polyethylene", *Polym.Inter.*, **2000**, 49, 949-952.
71. K.E.Oliphant, K.E.Russell, and W.E.Baker. "Melt grafting of a basic monomer onto polyethylene in a twin-screw extruder : reaction kinetics", *Polymer*, **1995**, 36 (8), 1597-1603.
72. K.E.Russell. "Grafting of maleic anhydride to hydrocarbons below the ceiling temperature", *J.Polym.Sci.Part A*, **1995**, 33, 555-561.
73. A.V.Machado, J.A.Covas, and M.van Duin. "Effect of polyolefin structure on maleic anhydride grafting.", *Polymer*, **2000**, 42, 3649-3655.
74. J.R.Lindsay Smith, E.Nagatomi, A.Stead, and D.J.Waddington. "The autoxidation of aliphatic esters. Part 3.The reactions of alkoxy and methyl radicals, from the thermolysis and photolysis of peroxides, with neopentyl esters", *J.Chem.Soc., Perkin Trans.2*, **2001**, 1527-1533.
75. W.K.Busfield, I.D.Jenkins, and M.J.Monteiro. "Initiation mechanism in copolymerization : Reaction of t-butoxy radicals with co-monomers ethyl vinyl ether and methyl methacrylate", *J.Polym.Sci.Part A*, **1997**, 35, 263-270.
76. P.C.Wong, D.Griller, and J.C.Scaiano. "A Kinetic study of the reactions of tert-butoxy with alkenes : Hydrogene abstraction vs. Addition", *J.Am.Chem.Soc.*, **1981**, 104, 5106-5108.
77. A.V.Machado, J.A.Covas, and M.van Duin. "A study of grafting reactions during processing of polyolefins", *Adv.Polym.Tech.*, **2004**, 23 (3), 196-210.
78. R.P.Lagendijk, A.H.Hogt, A.Buijtenhuijs, and A.D.Gotsis. "Peroxydicarbonate modification of polypropylene and extensional flow properties.", *Polymer*, **2001**, 42, 10035-10043.
79. R.Hettema, J.Van Tol, and L.P.B.M.Janssen. "In-situ reactive blending of polyethylene and polypropylene in co-rotating and counter-rotating extruders", *Polym.Eng.Sci.*, **1999**, 39 (9), 1628-1641.
80. I.Pesneau, M.F.Champagne, and M.A.Huneault. "Glycidyl methacrylate grafted linear low density polyethylene fabrication and application for polyester/polyethylene bonding.", *J Appl Polym Sci*, **2003**, 91, 3180-3191.

81. R.T.Johnston. "Monte Carlo simulation of the peroxide curing of ethylene elastomers", *Rubber Chem.Tech.*, **2003**, 76 (1), 174-200.
82. R.Johnston. "Modelling peroxide crosslinking in polyolefins", *Sealing Technology*, **2003**, 2003 (2), 6-9.
83. Q.Yu and S.Zhu. "Peroxide crosslinking of isotactic and syndiotactic polypropylene", *Polymer*, **1999**, 40, 2961-2968.
84. S.Ranganathan, W.E.Baker, K.E.Russell, and R.A.Whitney. "Peroxide-Initiated grafting of maleic anhydride onto linear and branched hydrocarbons", *J.Polym.Sci.Part A*, **1999**, 37, 3817-3825.
85. A.Sipos, J.McCarthy, and K.E.Russell. "Kinetic studies of grafting of maleic anhydride to hydrocarbon substrates", *J.Polym.Sci.Part A*, **1989**, 27, 3353-3362.
86. J.B.Wong Shing, W.E.Baker, and K.E.Russell. "The effect of reaction conditions on the grafting of 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate onto squalane.", *Polym.Prep.*, **1993**, 34 (2), 364-365.
87. K.J.Ganzeveld and L.P.B.M.Janssen. "The grafting of maleic anhydride on high density polyethylene in an extruder", *Polym.Eng.Sci.*, **1992**, 32 (7), 467-474.
88. H.A.Jongbloed, J.A.Kiewiet, J.H.Van Dijk, and L.P.B.M.Janssen. "The self-wiping co-rotating twin-screw extruder as a polymerization reactor for methacrylates", *Polym.Eng.Sci.*, **1995**, 35 (19), 1569-1579.
89. L.P.B.M.Janssen. "On the stability of reactive extrusion", *Polym.Eng.Sci.*, **1998**, 38 (12), 2010-2019.
90. P.Cassagnau, T.Nietsch, M.bert, and A.Michel. "Reactive blending by in situ polymerization of the dispersed phase", *Polymer*, **1998**, 40, 131-138.
91. A.DeLoor, P.Cassagnau, A.Michel, and B.Vergnes. "Mechanical properties of a polymer blend obtained through in situ crosslinking of the dispersed phase", *J.Appli.Polym.Sci.*, **1997**, 63 (1385), 1390.
92. S.B.Brown. "Reactive Extrusion : Monomers and polymers" in Xanthos, *Reactive extrusion*. Munich, Vienna, New York : *Hanser*, **1992**, pp 113.
93. R.A.de Graaf, M.Rohde, and L.P.B.M.Janssen. "A novel model predicting the residence-time distribution during reactive extrusion", *Chem.Eng.Sci.*, **1997**, 52 (23), 4345-4356.
94. D.B.Todd. "Features of extruders reactors" in Xanthos, *Reactive extrusion*. Munich, Vienna, New York : *Hanser*, **1992**, pp 204.
95. T.Bray, S.Damiris, A.Grace, G.Moad, M.O'Shea, E.Rizzardo, and G.Van Diepen. "Developments in the synthesis of maleated polyolefins by reactive extrusion", *Macromol.Symp.*, **1998**, 129, 109-118.



96. M.van Duin, A.V.Machado, and J.Covas. "A look inside the extruder : evolution of chemistry, morphology and rheology along the extruder axis during reactive processing and blending", *Macromol.Symp.*, **2001**, 170, 29-39.
97. Z.Song and W.E.Baker. "Melt grafting of t-butylaminoethyl methacrylate onto polyethylene", *Polymer*, **1992**, 33, 3266-3273.
98. J.Cha and J.L.White. "Methyl methacrylate modification of polyolefin in a batch mixer and a twin screw extruder experiment and kinetic model.", *Polym.Eng.Sci.*, **2003**, 43 (12), 1830-1840.
99. G.H.Hu, Y.J.Sun, and M.Lambla. "Effects of processing parameters on the in situ compatibilization of polypropylene and poly(butylene terephthalate) blends by one-step reactive extrusion", *J.Appl.Polym.Sci.*, **1996**, 61, 1039-1047.
100. J.Konar, A.K.Sen, and A.K.Bhowmick. "Characterization of grafted polyethylene by contact-angle hysteresis and ESCA studies", *J.Appl.Polym.Sci.*, **1993**, 48 (9), 1579-1585.
101. P.Cassagnau and F.Fenouillot. "Rheological study of mixing in molten polymers : 1-mixing of low viscous additives", *Polymer*, **2004**, 45, 8019-8030.
102. P.Cassagnau and F.Fenouillot. "Rheological study of mixing in molten polymers : 2-mixing of reactive systems", *Polymer*, **2004**, 45, 8031-8040.
103. H.E.Burch and C.E.Scott. "Effect of viscosity ratio on structure evolution in miscible polymer blends", *Polymer*, **2001**, 42, 7313-7325.
104. Z.Tadmor and C.G.Gogos. "Principles of polymer processing" New York : *John Wiley & Sons*, **1979**.
105. T.N.Zwietering. "The degree of mixing in continuous flow systems", *Chem.Eng.Sci.*, **1959**, 11 (1), 15.
106. P.V.Danckwerts. "The effect of incomplete mixing on homogeneous reactions", *Chem.Eng.Sci.*, **1958**, 8, 93-102.
107. L.P.B.M.Janssen and K.J.Ganzeveld. "Twin screw extruders as polymerization reactors for a free-radical homopolymerization.", *Plast.Eng.*, **1996**, 31, 619-641.
108. K.J.Ganzeveld and L.P.B.M.Janssen. "Role of mixing and rheology in reactive extrusion", *Ind.Eng.Chem.Res.*, **1994**, 33 (10), 2398-2403.
109. Z.Song and W.E.Baker. "Basic functionalization of molten linear low-density polyethylene with 2-(dimethylamino)ethyl methacrylate in an intermeshing corotating twin-screw extruder", *J.Appl.Polym.Sci.*, **1990**, 41, 1299-1313.
110. N.C.Liu, W.E.Baker, and K.E.Russell. "Functionalization of polyethylenes and their use in reactive blending", *J.Appl.Polym.Sci.*, **1990**, 41, 2285-2300.
111. G.H.Hu and I.Kadri. "On-line measurement of the residence time distribution in screw extruders", *Polym.Eng.Sci.*, **1999**, 39 (5), 930-939.

112. K.Matsuyama, T.Sugiura, and Y.Minoshima. "Substituent Effects of Alkyl Groups on the Decomposition of tert-Alkyl Peroxides", *J.Org.Chem.*, **1995**, 60, 5520-5525.
113. R.E.Drumright, P.E.Kastl, and D.B.Priddy. "Cycloalkane Perketal Initiators for Styrene Polymerization. 1. Decomposition Chemistry of 1,1-Bis(tert-butylperoxy)cyclohexane", *Macromolecules*, **1993**, 26, 2246-2252.
114. Y.Sugihara, Y.Watanabe, H.Kumura, T.Nakamura, S.Suyama, and Y.Sawaki. "Radical intermediates in the thermal decomposition of 1,1-bis(t-butylidioxy)cyclohexane", *Bull.Chem.Soc.Jap.*, **1992**, 65 (3), 664-667.
115. A.Baignée, J.A.Howard, J.C.Scaiano, and L.C.Stewart. "Absolute Rate Constants for Reactions of Cumyloxy in Solution", *J.Am.Chem.Soc.*, **1983**, 105 (19), 6120-6123.
116. D.W.Brazier and N.V.Schwartz. "The Cure of Elastomers by dicumyl peroxide as observed in differential scanning calorimetry", *Thermochimica Acta*, **1980**, 39, 7-20.
117. G.E.Hulse, R.J.Kersting, and D.R.Warfel. "Chemistry of dicumyl peroxide - induced crosslinking of linear polyethylene", *J.Polym.Sci.Part A*, **1981**, 19, 655-667.
118. T.Yamazaki and T.Seguchi. "Electron spin resonance study on chemical crosslinking reaction mechanism of polyethylene using a chemical agent. V. Comparison with polypropylene and ethylene-propylene copolymer", *J.Polym.Sci.Part A*, **2000**, 38, 3383-3389.
119. D.V.Avilla, C.E.Brown, K.U.Ingold, and J.Luszytk. "Solvent effects on the competitive beta-scission and hydrogen atom abstraction reactions of the cumyloxy radical. Resolution of a long-standing problem", *J.Am.Chem.Soc.*, **1993**, 115, 466-470.
120. C.Walling and B.B.Jacknow. "Positive halogen compounds. I. The radical chain halogenation of hydrocarbons by t-butyl hypochlorite.", *J.Am.Chem.Soc.*, **1960**, 82, 6108-6112.
121. I.A.Opeida, A.F.Dmitruk, and O.M.Zarechnaya. "The Reactivity of tert-butoxyl radicals in reactions of hydrogen abstraction and beta-elimination", *Russ.Chem.Bull., International Edition*, **2001**, 50 (2), 241-244.
122. R.Anbarasan, O.Babot, and B.Maillard. "Crosslinking of High-density polyethylene in the presence of organic peroxides.", *J.Appli.Polym.Sci.*, **2004**, 93, 75-81.
123. J.Chateauneuf, J.Luszytk, B.Maillard, and K.U.Ingold. "First spectroscopic and absolute kinetic studies on (alkoxycarbonyl)oxyl radicals and an unsuccessful attempt to observe carbamoyloxyl radicals.", *J.Am.Chem.Soc.*, **1988**, 110, 6727-6731.
124. D.J.Edge and J.K.Kochi. "Electron spin resonance studies of carboxy radicals. Adduct to alkenes.", *J.Am.Chem.Soc.*, **1973**, 95 (8), 2635-2643.
125. R.C.Weast. "Handbook of Chemistry and Physics, 67th Edition" Boca Raton, Florida : **1987**.

126. B.Turcsanyi. "Initiators Used in Reactive Extrusion: Novel Parameters for Thermal Decomposition Process", *J.Appli.Polym.Sci.*, **2000**, 76, 1977-1979.
127. S.Beuermann, M.Buback, T.P.Davis, R.G.Gilbert, R.A.Hutchinson, O.F.Olaj, G.T.Russell, J.Schweer, and A.M.van Herk. "Critically evaluated rate coefficients for free-radical polymerization. Propagation rate coefficients for methyl methacrylate", *Macromol.Chem.Phys.*, **1997**, 198, 1545-1560.
128. J.Bandrup and E.H.Immergut. "Polymer Handbook". 3rd Edition : New York, Chichester, Brisbane, Toronto, Singapore, **1989**.
129. S.Krause. "Polymer blends". New York : *Academic press*, **1978**.
130. S.Despond, E.Espuche, and A.Domard. "Water sorption and permeation in chitosan films : relation between gas permeability and relative humidity", *J.Polym.Sci.Part B*, **2001**, 39, 3114-3127.
131. C.Joubert, P.Cassagnau, L.Choplin, and A.Michel. "Diffusion of plasticizer in elastomer probed by rheological analysis.", *J.Rheol.*, **2002**, 46 (3), 629-650.
132. C.Joubert. Thèse : "Elaboration d'un matériau thermoplastique elastomère vulcanisé dynamiquement (TPV) - étude des aspects de formulation et de mélange et des propriétés mécaniques résultantes", Institut National Polytechnique de Lorraine, **2001**.
133. C.A.Orr, J.J.Cemohous, P.Guegan, A.Hirao, H.K.Jeon, and C.W.Macosko. "Homogeneous reactive coupling of terminally functional polymers", *Polymer*, **2001**, 42, 8171-8178.
134. S.Wu and R.Beckerbauer. "Effect of tacticity on chain entanglement in poly(methyl methacrylate).", *Polym.J.*, **1992**, 24 (12), 1437-1442.
135. P.J.Flory. "Gels and gelling process", *Faraday Discussions of the Chemical Society*, **1974**, 57, 7-18.
136. S.D.Clas, D.C.McFaddin, K.E.Russell, and M.V.Scammell-Bullock. "Melting Points of homogeneous random copolymers of ethylene and 1-alkenes", *J.Polym.Sci.Part A*, **1987**, 25, 3105-3115.
137. D.Montezinos, B.G.Wells, and J.L.Burns. "The use of ruthenium in hypochlorite as a stain for polymeric materials", *J.Polym.Sci.Polym.Lett.Ed.*, **1985**, 23, 421-425.
138. J.S.Trent, J.I.Scheinbeim, and P.R.Couchman. "Ruthenium tetroxide staining of polymers for electron microscopy", *Macromolecules*, **1983**, 16, 589-598.
139. T.Sarraf, B.Boutevin, and Y. Piétrasanta. "Synthèse de copolymères greffés poly(éthylène-g-méthacrylate de méthyle) et leur influence sur les propriétés mécaniques des alliages de polyéthylène avec le polychlorure de vinyle", *Angewandte Makromolekulare Chemie*, **1988**, 162, 175-191.
140. S.P.Lyu, T.D.Jones, F.S.Bates, and C.W.Macosko. "Role of block copolymers on suppression of droplet coalescence", *Macromolecules*, **2002**, 35, 7845-7855.

141. A.Legros, P.J.Carreau, and B.D.Favis. "Reactive compatibilization of polyester/vinyl acetate copolymer blends : rheological, morphological and mechanical properties", *Polymer*, **1994**, 35 (4), 758-764.
142. C.W.Macosko, H.K.Jeon, and T.R.Hoye. "Reaction at polymer-polymer interfaces for blend compatibilization", *Prog.Polym.Sci.*, **2005**, 30, 939-947.
143. C.Koning, M.van Duin, C.Pagnouille, and R.Jérôme. "Strategies for compatibilization of polymer blends", *Prog.Polym.Sci.*, **1998**, 23, 707-757.
144. L.A.Utracki and Z.H.Shi. "Development of polymer blend morphology during compounding in a twin-screw extruder. Part I : droplet dispersion and coalescence - a review", *Polym.Eng.Sci.*, **1992**, 32 (24), 1824-1833.
145. F.Picchioni, J.G.P.Goossens, and M.van Duin. "Solid state modification of isotactic polypropylene (iPP) via grafting of styrene. II. Morphology and melt processing", *J.Appl.Polym.Sci.*, **2005**, 97, 575-583.
146. A.J.DeNicola and R.A.Fava. "Producing a stable alloy of polypropylene with an immiscible polymer using in reactor technology", *Polym.Mater.Sci.Eng.*, **1997**, 76, 162-163.
147. D.H.Solomon, E.Rizzardo, and P.Cacioli. US : 4 581 429. **1986**.
148. M.K.Georges, R.P.N.Veregin, P.M.Kazmaier, and G.K.Hamer. "Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process", *Macromolecules*, **1993**, 26, 2987-2988.
149. T.Fukuda, A.Goto, and K.Ohno. "Mechanisms and kinetics of living radical polymerizations", *Macromol.Rapid Commun.*, **2000**, 21, 151-165.
150. A.Goto and T.Fukuda. "Kinetics of living radical polymerization", *Prog.Polym.Sci.*, **2004**, 29, 329-385.
151. P.Lacroix Desmazes, J.F.Lutz, and B.Boutevin. "N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide as counter radical in the controlled free radical polymerization of styrene : kinetic aspects", *Macromol.Chem.Phys.*, **1999**, 201, 662-669.
152. J.F.Lutz, P.Lacroix Desmazes, and B.Boutevin. "The persistent radical effect in nitroxide mediated polymerization : Experimental validity", *Macromol.Rapid Commun.*, **2001**, 22, 189-193.
153. J.Sobek, R.Martschke, and H.Fischer. "Entropy control of the cross-reaction between carbon-centered and nitroxide radicals.", *J.Am.Chem.Soc.*, **2001**, 123 (12), 2849-2857.
154. P.Marsal, M.Roche, P.Tordo, and P.de Sainte Claire. "Thermal stability of O-H and O-alkyl bonds in N-alkoxyamines. A density functional theory approach", *J.Phys.Chem.A*, **1999**, 103, 2899-2905.

155. A.Goto, Y.Kwak, C.Yoshikawa, Y.Tsujii, Y.Sugiura, and T.Fukuda. "Comparative study on decomposition rate constants for some alkoxyamines", *Macromolecules*, **2002**, 35, 3520-3535.
156. D.Benoit, S.Grimaldi, S.Robin, J.P.Finet, P.Tordo, and Y.Gnanou. "Kinetics and mechanism of controlled free radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate in the presence of an acyclic beta-phosphonylated nitroxide", *J.Am.Chem.Soc.*, **2000**, 122, 5929-5939.
157. G.Moad and E.Rizzardo. "Alkoxyamine-initiated living radical polymerization : factors affecting alkoxyamine homolysis rates", *Macromolecules*, **1995**, 28, 8722-8728.
158. G.Moad, F.Ercole, J.Krstina, C.L.Moad, E.Rizzardo, and S.H.Thang. "Controlled growth free radical polymerization of methacrylate esters-reversible chain transfer vs. reversible termination", *Polym.Prep.(Am.Chem.Soc., Div.Polym.Chem.)*, **1997**, 38 (1), 744-745.
159. C.J.Hawker, E.Elce, J.Dao, W.Volksen, T.P.Russell, and G.C.Barclay. "Well-defined random copolymers by a "living" free-radical polymerization process", *Macromolecules*, **1996**, 29, 2686-2688.
160. T.Fukuda, T.Terauchi, A.Goto, Y.Tsujii, and T.Miyamoto. "Well-defined block copolymers comprising styrene-acrylonitrile random copolymer sequences synthesized by "living" radical polymerization", *Macromolecules*, **1996**, 29, 3050-3052.
161. D.Bednarek, G.Moad, E.Rizzardo, and D.H.Solomon. "End groups of poly(methyl methacrylate-co-styrene) prepared with tert-butoxy, methyl and/or phenyl radical initiation : Effects of solvent, monomer composition, and conversion", *Macromolecules*, **1988**, 21, 1522-1528.
162. P.Lacroix Desmazes, J.F.Lutz, and B.Boutevin. "N-tert-butyl-1-diethylphosphono-2,2-dimethylpropyl nitroxide as counter radical in the controlled free radical polymerization of styrene : kinetic aspects", *Macromol.Chem.Phys.*, **2000**, 201, 662-669.
163. D.Benoit. Thèse : "Polymérisation radicalaire contrôlée en présence de radicaux nitroxyde", Université Bordeaux I, **1997**.
164. B.Boutevin, Y.Hervaud, A.Boulahna, and M.El Asri. "Free radical polymerization of dimethyl vinylbenzylphosphonate controlled by TEMPO", *Macromolecules*, **2002**, 35, 6511-6516.
165. D.Bertin, B.Boutevin, and P.Nicol. "Polymerization in the presence of stable free radical and of a free radical initiator", US : 6346589 B1. **2002**.
166. K.Ohno, Y.T, T.Miyamoto, and T.Fukuda. "Synthesis of a well-defined glycopolymer by nitroxide-controlled free radical polymerization", *Macromolecules*, **1998**, 31, 1064-1069.

167. P.Lacroix Desmazes, T.Delair, C.Pichot, and B.Boutevin. "Synthesis of poly(chloromethylstyrene-*b*-styrene) block copolymer by controlled free-radical polymerization", *J.Polym.Sci.Part A*, **2000**, 38, 3845-3854.
168. D.Greszta and K.Matyjaszewski. "TEMPO-mediated polymerization of styrene : rate enhancement with dicumyl peroxide", *J.Polym.Sci.Part A*, **1997**, 35, 1857-1861.
169. W.Liu, D.G.Ray, and P.L.Rinaldi. "Resolution of signals from long-chain branching in polyethylene by <sup>13</sup>C NMR at 188.6MHz", *Macromolecules*, **1999**, 32, 3817-3819.
170. Q.T.Pham, R.Pétiaud, H.Waton, and M.F.Llauro-Darricades. "Proton and carbon NMR spectra of polymers" London : *Penton press*, **1991**.
171. G.Moad, E.Rizzardo, D.H.Solomon, and A.L.J.Beckwith. "Absolute Rate constants for radical-monomer reactions", *Polym.Bull.*, **1992**, 29, 647-652.
172. K.E.Russell, D.C.McFaddin, B.K.Hunter, and R.D.Heyding. "Crystallization of side chains in copolymers of ethylene and 1-alkenes", *J.Polym.Sci.Part B*, **1996**, 34, 2447-2458.
173. A.F.M.Barton. "Handbook of solubility parameters and other cohesion parameters" *CRC Press LLC*, **1991**.

