



**HAL**  
open science

# Polymérisation par voie RAFT en dispersion organique : synthèse de copolymères à blocs et autoassemblage simultanés

Lisa Houillot

## ► To cite this version:

Lisa Houillot. Polymérisation par voie RAFT en dispersion organique : synthèse de copolymères à blocs et autoassemblage simultanés. Chimie inorganique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : 2008PA066604 . tel-00812126

**HAL Id: tel-00812126**

**<https://theses.hal.science/tel-00812126v1>**

Submitted on 11 Apr 2013

**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.

## **Thèse de Doctorat de l'Université Paris VI**

Pierre et Marie Curie

Ecole Doctorale de Physique et Chimie des Matériaux

Spécialité Chimie des polymères

Présentée par : **Lisa Houillot**

*Ingénieur IST-Polytech'Paris-UPMC*

Pour obtenir le grade de Docteur de L'Université Paris VI

# **POLYMERISATION PAR VOIE RAFT EN DISPERSION ORGANIQUE.**

**SYNTHESE DE COPOLYMERES A BLOCS ET AUTOASSEMBLAGE SIMULTANES.**

Soutenue le **24 Octobre 2008** devant le jury composé de :

Pr. B. Charleux	Université Paris VI	(Directrice de thèse)
Pr. H. Cramail	Université Bordeaux 1	(Rapporteur)
Dr. F. D'Agosto	Université Claude Bernard, Lyon 1	(Examineur)
Pr. M. Destarac	Université Paul Sabatier, Toulouse	(Rapporteur)
Dr. C. Farcet	L'Oréal Recherche	(co-encadrante)
Pr. P. Perrin	Université Paris VI	(Président)
Dr. M. Save	Université de Pau	(co-encadrante)



*« L'avenir est un lieu commode pour y mettre des songes. »*

Anatole France

Extrait de : *« Les Opinions de M. Jérôme Coignard »*



à mes parents

à mes sœurs Lucie et Karla

à Guillaume



## REMERCIEMENTS

Ces travaux de thèse ont été réalisés au Laboratoire de Chimie des Polymères de l'Université Pierre et Marie Curie dirigé par le professeur Patrick Hemery, en collaboration avec L'Oréal.

Je tiens tout d'abord à remercier le professeur Patrick Hemery de m'avoir accueillie au sein de son Laboratoire.

Je remercie L'Oréal pour le financement de ces travaux, ainsi que Ivan Rodriguez qui m'a accueillie dans son équipe de recherche chez L'Oréal.

Je remercie chaleureusement le professeur Bernadette Charleux pour l'encadrement de cette thèse : merci Bernadette d'avoir tout d'abord engagé beaucoup d'énergie pour mettre en place cette collaboration, puis pour l'avoir soutenue quand elle devenait incertaine, et enfin pour l'avoir continuellement enrichie de tes idées toujours si pertinentes (que tu les trouves au labo ou qu'elles t'apparaissent « spontanément dans les télésièges » ;-)). Merci de m'avoir montré ce qu'est la persévérance, l'investissement dans son travail et la conscience professionnelle. C'était très appréciable de suivre ton enthousiasme et ton dynamisme. C'est l'impression qui se dégageait de toi lorsque je suivais tes cours en 2<sup>ème</sup> année d'IST, et c'est cette énergie qui m'avait donné envie de venir faire un stage dans ton équipe.

Un merci particulier à Maud Save pour avoir co-encadré cette thèse de près. Maud, merci pour ton investissement dans ce travail, pour les questions soulevées, pour t'être creusé la tête plus d'une fois, et enfin pour tes propositions. Mais aussi, je veux te remercier pour tout ce que j'ai appris à tes côtés, du point de vue théorie, pratique, organisationnel... L'honnêteté scientifique, la rigueur, la conscience professionnelle font partie des qualités que j'admire chez toi. Merci aussi pour ton soutien, tu sais trouver les mots. Et enfin merci pour les fous rires tétanisés en haut du mur d'escalade!

Je remercie également tout particulièrement Céline Farcet qui a co-encadré cette thèse au sein du département de chimie du Maquillage de la recherche L'Oréal. Céline, tu n'as pas « seulement » co-encadré cette thèse, tu l'as aussi initiée en y investissant toute ton énergie. Je te remercie de m'avoir fait confiance et de m'avoir poussée pour cette thèse. Merci pour le suivi de près, pour les idées que tu as apportées, merci pour ton enthousiasme toujours exprimé et pour tes encouragements bienfaiteurs ! Enfin, je te remercie d'avoir proposé et facilité les interactions avec le service d'analyses de Claudine



Moire chez L'Oréal, et Jacques-Antoine Raust au DKI de Darmstadt; la thèse a énormément gagné grâce à ces analyses.

Je remercie le professeur Mathias Destarac d'avoir accepté de juger ce travail, et d'avoir apporté ses commentaires pertinents au manuscrit. Merci également pour les questions intéressantes soulevées le jour de la soutenance.

Merci également au professeur Henri Cramail pour l'intérêt qu'il a porté à la lecture du manuscrit, pour les suggestions, ainsi que pour les questions soulevées. Merci également pour les corrections.

Merci à Franck D'Agosto d'avoir lu avec autant d'attention ce manuscrit ; merci pour les commentaires et corrections ; j'admire ton travail et je continuerai à le suivre même si je ne suis plus dans cette thématique. Et enfin, une information importante : j'ai vérifié, mon clavier fait effectivement les accents circonflexes ;-).

Merci à Patrick Perrin d'avoir lu mon manuscrit et d'avoir posé ces questions au cœur du « problème ». L'intérêt porté au manuscrit (lecture de nuit !) m'a fait plaisir.

Boubouille, je te remercie de m'avoir aidée pour la synthèse des agents RAFT lorsque je suis arrivée au labo. Tu étais toujours prêt à expliquer et à aider, et en plus de manière très sympathique !

Je tiens à remercier chaleureusement l'équipe d'Analyses des Polymères de L'Oréal à savoir Claudine Moire, Françoise Riou et Corine Assor, pour la caractérisation des polymères par chromatographie 2D : ces journées passées avec vous ont été non seulement enrichissantes, mais aussi très agréables. Merci pour l'énergie investie dans ces analyses, pour votre curiosité quant aux produits, ainsi que pour votre bonne humeur! Claudine, un grand merci également pour avoir rendu possible cette interaction avec Jacques-Antoine à Darmstadt. Toujours pour les analyses par chromatographie 2D, merci donc au professeur Pasch et à Jacques-Antoine Raust du DKI de Darmstadt pour leur participation active dans ces caractérisations. Merci pour vos idées et vos propositions. Jacques, merci pour tes questions et tes explications, j'ai beaucoup apprécié cette collaboration !

Merci au service de microscopie électronique de L'Oréal pour les analyses de cryoMEB : Philippe (Hallegot) et Marcelle (Huart), merci pour vos idées et votre investissement. La semaine passée en votre compagnie fut très agréable.

Merci également à Marco Vicic ainsi qu'à Josselin Vazquez et Jérôme Bonnard pour les analyses DMA/DMTA chez L'Oréal.

Je remercie Christian Fretigny du Laboratoire PPMD de l'ESPCI pour les clichés AFM, ainsi que pour les explications.

Merci aux différentes personnes du LCP qui ont contribué à ce travail : Odile Sépulchre pour la GPC ; merci pour vos conseils avisés. Ludovic Dubreucq et Joël Belleney pour une partie des spectres RMN. France Costa-Torro pour la DSC, toujours avec le sourire. Merci à Antoine Jeannin dont j'ai encadré le stage IST de 2<sup>ème</sup> année. Antoine merci pour tes manip. Je te souhaite bon courage pour la suite.

Un grand merci au LCP de manière générale, à toutes les personnes qui rendent ce Labo sympathique : permanents, thésards, post-docs, ou stagiaires! Je garde de très bons souvenirs au labo, et aussi en dehors (« chez René »;-)). En particulier, Benjamin, merci pour tes blagues et pour nos « petites pauses » ;- ) grâce à toi, j'ai eu ma dose de rire quotidienne, mais j'ai aussi trouvé un ami sur qui compter. Merci à Jutti, c'est si simple de bien s'entendre avec toi, surtout quand on a une passion commune pour les crêpes ! J'espère qu'on continuera à se voir, quelque part entre la France et l'Allemagne, ou le contraire ;- ) Charlotte, comme tu me l'as écrit sur la carte, j'espère aussi sincèrement qu'on restera en contact ; merci pour les petites pauses photos-voyages-qui-font-rêver sur la fin de la thèse ;- ) Je te souhaite beaucoup de réussite dans ton travail ! Je remercie aussi Stéphanie, Emmanuelle, François, Alexandre, Fabien, Mathilde, Marion, David (Bléger), Hélène, Ségolène, Sandrine, David (Kreher), Fabrice, Esteban&Julien;-), Julien (Nicolas), Cathy, Sébastien...

Je tiens également à remercier toutes les personnes que j'ai côtoyées lors de mes passages chez L'Oréal : Bertrand, Jérôme, Karine, Timo, Aude, Laurent, Abel, Valérie, Sandrine, Pascal, Nicole, Caroline, Sophie. Merci pour votre accueil toujours chaleureux !

Je remercie bien sûr mes amis qui m'ont soutenue depuis un certain temps déjà dans les études puis durant cette thèse : merci à Sabrina et Mélanie qui n'ont jamais compris mon penchant pour les polymères plutôt que pour les métaux ;- ) Christophe et Nicolas, merci pour votre soutien depuis 1999 déjà, et aussi pour tous les bons moments passés ensemble! Merci au groupe des « amis du ski »: Eddie, Viêt, Johanna, Pascal, Hélène, Céline, Olivier, David, Laurent. Votre soutien et vos encouragements comptent beaucoup pour moi : MERCI ! Merci aussi à ma petite Floflo ;-), ma confidente-marrante !

Enfin, je remercie ma famille. Papa et Maman, merci d'avoir toujours pris le temps, d'avoir été à l'écoute, très présents tous les deux et compréhensifs en toutes circonstances (humeur, comment dire ...«inégal» avant les examens ;-)); merci pour votre confiance depuis très longtemps et pour vos conseils en lesquels j'ai moi-même entière confiance. Et enfin, un énorme merci pour votre soutien (et ce depuis mon premier jour d'école primaire, où je vous ai demandé jusqu'à quel âge je serai obligée d'aller à l'école;-)).

Merci à mes sœurs Lucie et Karla. Vous savez chacune à votre manière m'encourager et ça marche ! Karla, merci pour tes « coaching » et pour tout le reste (goûters psychologiques, mise en conditions en regardant « Friends », ou discussions un peu plus sérieuses, avec des conseils toujours justes, amenés avec gentillesse). Lucie, tu m'as dit récemment « je sais que tu peux y arriver ! », saches que de manière générale, tes encouragements me touchent beaucoup ; je veux que tu sois fière de moi. Antonio, un p'ti clin d'œil et un grand merci : tu sais être à l'écoute et prendre le temps ; merci pour tes conseils.

Enfin, merci à mon Guillaume qui m'a énormément aidée les derniers mois. Tu sais déjà que ton soutien a été primordial pour moi. En fait je ne sais pas quoi écrire là, alors disons que ce n'est pas grave si je n'écris pas tout ce pour quoi je veux te remercier, tu sais à quelle point je te suis reconnaissante, et je continuerai à te le dire encore pour un petit moment ;-)

# Tables des Matières

<b>ABBREVIATIONS.....</b>	<b>1</b>
<b>INTRODUCTION GENERALE .....</b>	<b>5</b>
<b>1 ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.....</b>	<b>7</b>
1.1 POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE PAR RAFT .....	7
1.1.1 GENERALITES .....	8
1.1.2 LES AGENTS RAFT .....	11
1.1.3 ASPECTS CINETIQUES.....	15
1.1.4 POLYMERISATION RAFT EN MILIEU HETEROGENE.....	20
1.2 POLYMERISATION RADICALEE EN DISPERSION ORGANIQUE .....	20
1.2.1 GENERALITES .....	21
1.2.2 POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE EN DISPERSION .....	26
1.2.3 UTILISATION DE MACROREACTIFS COMME STABILISANT .....	35
<b>2 HOMOPOLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE DE L'AZEH PAR RAFT : SYNTHESE DE MACRO(AGENTS RAFT) .....</b>	<b>45</b>
2.1 UTILISATION DU DITHIOBENZOATE DE <i>TERTIO</i> -BUTYLE .....	45
2.1.1 SYNTHESE DU DITHIOBENZOATE DE <i>TERTIO</i> -BUTYLE.....	45
2.1.2 POLYMERISATION DE L'ACRYLATE DE 2-ETHYLHEXYLE EN MASSE EN PRESENCE DU DITHIOBENZOATE DE <i>TERTIO</i> - BUTYLE	46
2.1.3 DIFFERENTS MACRO(AGENT RAFT) SYNTHETISES .....	51
2.1.4 CARACTERE VIVANT DES CHAINES .....	52
2.1.5 ELIMINATION DES EXTREMITES DITHIOBENZOATE .....	57
2.2 UTILISATION DU TRITHIOCARBONATE DE <i>S,S'</i> -BIS[1-(2-ETHYLHEXYLOXYCARBONYL)ETHYLE].....	60
2.2.1 SYNTHESE ET CARACTERISATIONS DU TRITHIOCARBONATE DE <i>S,S'</i> -BIS[1-(2-ETHYLHEXYLOXYCARBONYL)ETHYLE] .	61
2.2.2 POLYMERISATION CONTROLEE DE L'ACRYLATE DE 2-ETHYLHEXYLE .....	62
2.2.3 DIFFERENTS MACRO(AGENT RAFT) SYNTHETISES .....	65

2.2.4	CARACTERE VIVANT DES CHAINES .....	66
2.2.5	ELIMINATION DES FONCTIONS TTC .....	67
2.2.6	PROBLEMES DE REPRODUCTIBILITE .....	69

### **3 UTILISATION DE MACRO(AGENTS RAFT) COMME AGENTS DE CONTROLE ET PRECURSEURS DE STABILISANT POUR LA POLYMERISATION EN DISPERSION DE L'ACRYLATE DE METHYLE ..... 77**

<b>3.1</b>	<b>UTILISATION DU POLY(ACRYLATE DE 2-ETHYLHEXYLE) FONCTIONNALISE DITHIOBENZOATE .....</b>	<b>78</b>
3.1.1	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN PA2EH <sub>114</sub> -DTB .....	78
3.1.2	ROLE DE L'ETAT DISPERSE DU SYSTEME .....	86
3.1.3	INFLUENCE DU DEGRE DE POLYMERISATION MOYEN EN NOMBRE DU PA2EH-DTB .....	88
3.1.4	INFLUENCE DE LA NATURE DU MONOMERE DE COEUR : UTILISATION DE L'ACRYLATE DE TERTIO-BUTYLE .....	90
3.1.5	ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE 2D.....	96
<b>3.2</b>	<b>UTILISATION D'UN POLY(ACRYLATE DE 2-ETHYLHEXYLE) FONCTIONNALISE TTC EN SON MILIEU .....</b>	<b>119</b>
3.2.1	INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN MACRO(AGENT RAFT).....	119
3.2.2	INFLUENCE DU DEGRE DE POLYMERISATION MOYEN EN NOMBRE DU BLOC DE PA2EH .....	133
3.2.3	INFLUENCE DE LA NATURE DU MONOMERE DE CŒUR .....	137
3.2.4	CARACTERISATION PAR AFM DES FILMS ISSUS DES DISPERSIONS .....	142
<b>3.3</b>	<b>COMPARAISON DES DEUX SYSTEMES : PROPOSITION D'UN MECANISME .....</b>	<b>146</b>
3.3.1	INTRODUCTION .....	146
3.3.2	RAPPEL DES FAITS MARQUANTS OBSERVES POUR LE SYSTEME UTILISANT LE PA2EH-DTB.....	147
3.3.3	PROPOSITION D'UN MECANISME .....	150
3.3.4	CONCLUSION .....	153

### **4 UTILISATION D'UN MACRO(AGENT RAFT) COMME PRECURSEUR DE STABILISANT EN POLYMERISATION EN DISPERSION ..... 155**

<b>4.1</b>	<b>DISPERSIONS A CŒUR POLY(ACRYLATE DE METHYLE).....</b>	<b>156</b>
4.1.1	ROLE MAJEUR DE LA FONCTION RAFT .....	156
4.1.2	INFLUENCE DU TAUX DE MACRO(AGENT RAFT) .....	158
4.1.3	RETICULATION .....	167
4.1.4	CARACTERISATIONS MECANIQUES DES FILMS ISSUS DES DISPERSIONS.....	172

<b>4.2</b>	<b>DISPERSIONS A CŒUR POLY(METHACRYLATE DE METHYLE)</b> .....	<b>174</b>
4.2.1	PROBLEMATIQUE DE PROCÉDE LIEE AU METHACRYLATE DE METHYLE .....	174
4.2.2	PROCÉDE RETENU .....	176
4.2.3	SYNTHÈSE DES COPOLYMERES STABILISANTS .....	176
4.2.4	EXPERIENCE DE REFERENCE : 3WT% DE PA2EH-TTC PAR RAPPORT AU MMA ; $DP_N^{PA2EH} = 2 \times 51$ .....	178
4.2.5	AUGMENTATION DE LA CONCENTRATION EN STABILISANT .....	180
4.2.6	INFLUENCE DE LA TAILLE DU BLOC PA2EH .....	181
4.2.7	VERS UN SYSTEME OPTIMAL .....	183
<b>4.3</b>	<b>CONCLUSIONS</b> .....	<b>186</b>
<b>5</b>	<b><u>MATERIEL ET METHODES</u></b> .....	<b>189</b>
<b>5.1</b>	<b>MODES OPERATOIRES</b> .....	<b>189</b>
5.1.1	SYNTHÈSE DES AGENTS RAFT .....	189
5.1.2	POLYMERISATIONS .....	192
<b>5.2</b>	<b>CARACTERISATION DES POLYMERES</b> .....	<b>193</b>
5.2.1	GRAVIMETRIE .....	193
5.2.2	RESONANCE MAGNETIQUE NUCLEAIRE (RMN) .....	194
5.2.3	SPECTROSCOPIE UV-VISIBLE .....	195
5.2.4	ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE D'EXCLUSION STERIQUE -SEC- .....	196
5.2.5	ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION LIQUIDE -LAC- .....	197
5.2.6	ANALYSES PAR CHROMATOGRAPHIE 2D .....	199
<b>5.3</b>	<b>CARACTERISATION DES DISPERSIONS ET DES FILMS</b> .....	<b>202</b>
5.3.1	DIFFUSION DE LA LUMIERE .....	202
5.3.2	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A TRANSMISSION -MET- .....	205
5.3.3	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE -MEB- .....	206
5.3.4	CRYOMICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE -CRYOMEB- .....	206
5.3.5	MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE -AFM- .....	206
5.3.6	ANALYSES THERMOMECAIQUES DYNAMIQUES -DMA ET DMTA- .....	207
<b>6</b>	<b><u>CONCLUSION GENERALE</u></b> .....	<b>209</b>

<b>7</b>	<b><u>REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES .....</u></b>	<b><u>211</u></b>
<b>8</b>	<b><u>ANNEXES.....</u></b>	<b><u>217</u></b>
	<b><u>TABLEAU 56 □SYNTHESE DES MACRO(AGENTS RAFT).....</u></b>	<b><u>218</u></b>
	<b><u>TABLEAU 57 □ELIMINATION DES FONCTIONS THIOCARBONYLTHIO.....</u></b>	<b><u>219</u></b>
	<b><u>TABLEAU 58 □EXTENSIONS DE CHAINE. ....</u></b>	<b><u>219</u></b>

## ABBREVIATIONS

$\epsilon$	coefficient d'extinction molaire d'une molécule
$\sigma$	indice de polydispersité d'une distribution de tailles de particules
$\tau$	taux de solide d'une dispersion
4-VP	4-vinylpyridine
A2EH	acrylate de 2-éthylhexyle
AIBN	2,2'-azobis(isobutyronitrile)
AMe	acrylate de méthyle
<i>n</i> -Abu	acrylate de <i>n</i> -butyle
AtBu	acrylate de <i>tertio</i> -butyle
ATRP	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome
DDL	diffusion dynamique de la lumière
DEDL	détecteur évaporatif à diffusion de lumière
dn/dc	incrément d'indice de réfraction
DP <sub>n</sub>	degré de polymérisation moyen en nombre
DSL	diffusion statique de la lumière
DTB	dithiobenzoate
DTB-tBu	dithiobenzoate de <i>tertio</i> -butyle
D <sub>z</sub>	diamètre moyen en intensité des particules
CSA	acide camphore sulfonique
C <sub>tr1</sub>	constante de transfert lors du pré-équilibre d'une Polymérisation RAFT
C <sub>tr2</sub>	constante de transfert lors de l'équilibre principal d'une Polymérisation RAFT
EGDMA	diméthacrylate d'éthylène glycol
<i>f</i>	efficacité d'un agent RAFT



F	taux de fonctionnalité d'un polymère en groupement thiocarbonylthio
HPC	hydroxypropyl cellulose
I <sub>p</sub>	indice de polymolécularité d'une distribution de masses molaires
LAC	chromatographie d'adsorption liquide
MEB	microscopie électronique à balayage
MET	microscopie électronique à transmission
MMA	méthacrylate de méthyle
M <sub>n</sub>	masse molaire moyenne en nombre
M <sub>w</sub>	masse molaire moyenne en masse
NiPAAm	N-isopropylacrylamide
NMP	polymérisation contrôlée par les nitroxydes
PAA	poly(acide acrylique)
PA2EH	poly(acrylate de 2-éthylhexyle)
PAMe	poly(acrylate de methyl)
P( <i>n</i> -ABu)	poly(acrylate de <i>n</i> -butyle)
PDMS	poly(diméthylsiloxane)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
POE	poly(oxyde d'éthylène)
PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
PS	polystyrène
PVP	poly( <i>N</i> -vinylpyrrolidone)
RAFT	transfert réversible par addition fragmentation
RMN	résonance magnétique nucléaire
RPE	résonance paramagnétique électronique
scCO <sub>2</sub>	dioxyde de carbone supercritique
SEC	chromatographie d'exclusion stérique
SG1	<i>N</i> - <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)] nitroxyde

T	température
T21S	peroxy-2-éthylhexanoate de tertio-butyle (Trigonox 21)
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy
TTC	trithiocarbonate de S,S'-bis[1-(2-éthylhexyloxy-carbonyl)éthyle]



## Introduction générale

L'apparition de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) il y a une vingtaine d'années a ouvert de nouvelles perspectives en termes d'ingénierie macromoléculaire. Elle permet d'accéder à des polymères de structure, de composition chimique ou encore d'architecture bien définies, tout en restant une méthode relativement « simple » en termes de procédé comparée aux polymérisations ioniques vivantes, plus contraignantes. La PRC est donc depuis près de vingt ans un thème de recherche majeur aussi bien dans le milieu académique qu'industriel. Les possibilités et les limites relatives à chacune des trois grandes méthodes qui ont ainsi émergé (ATRP, NMP et RAFT) sont maintenant mieux connues. Le choix de l'une ou l'autre des méthodes dépendra du système de polymérisation.

Toutefois, malgré ce potentiel intéressant, on compte aujourd'hui très peu de matériaux issus d'une production industrielle mettant en œuvre la PRC. L'un des défis à surmonter dans cette optique est notamment de pouvoir réaliser une PRC en milieu hétérogène (émulsion, dispersion), procédé largement utilisé dans l'industrie. En effet, il présente de nombreux avantages face au procédé en solution : dissipation de la chaleur de réaction dans la phase continue, viscosité plus faible, vitesse de polymérisation plus élevée. L'application de la PRC en milieu hétérogène ne se révèle cependant pas triviale, comme le montrent les nombreuses études consacrées à ce thème au cours des dernières années. Au début de ce travail de thèse, les travaux récents de Gilbert (polymérisation RAFT en émulsion, 2002) d'une part, ainsi que ceux de notre équipe (NMP en émulsion sans tensio-actif, 2005) d'autre part venaient de parvenir à des systèmes efficaces : les deux équipes ont montré qu'il était possible de contrôler une polymérisation en émulsion en utilisant un agent de contrôle sous forme macromoléculaire, soluble dans la phase continue. Le stabilisant est alors formé *in situ* et le système procède par auto-assemblage.

Pour certaines applications particulières, L'Oréal utilise des dispersions de poly(acrylate de méthyle) dans l'isododécane, une huile volatile. Ces dispersions étaient jusqu'alors obtenues par polymérisation radicalaire conventionnelle en dispersion (l'acrylate de méthyle est soluble dans l'isododécane, le poly(acrylate de méthyle) ne l'est pas). Aux vues des résultats obtenus par Gilbert en 2002 et par notre équipe en 2005 pour le procédé de polymérisation en émulsion, L'Oréal s'est intéressé à l'application de cette stratégie à leur procédé en dispersion dans l'isododécane. L'idée est donc d'utiliser un macroagent de contrôle soluble dans l'isododécane : c'est le poly(acrylate de 2-éthylhexyle) qui a été choisi. Pour ce

qui est de la technique de contrôle, l'ATRP a été écartée car elle implique l'utilisation de cuivre, ce qui n'est pas souhaitable au sein de produits destinés à la cosmétique. Les températures importantes nécessaires pour la NMP n'étant pas idéales, notre choix s'est orienté vers la technique de polymérisation par RAFT. Celle-ci implique des températures « classiques » de polymérisation (60 à 90°C), et est relativement facile à mettre en œuvre. Ainsi, la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé thiocarbonylthio doit mener à la formation de copolymères à blocs. L'isododécane étant un solvant sélectif du bloc de poly(acrylate de 2-éthylhexyle), ces copolymères doivent s'auto-assembler au cours de la polymérisation, dès lors que le bloc insoluble (poly(acrylate de méthyle)) est suffisamment grand. Finalement, les particules obtenues à la fin doivent être formées de copolymères à blocs bien définis en termes de masse molaire et de composition chimique.

Afin de bien définir les enjeux de ce travail de thèse, une partie bibliographique (**Chapitre 1**) fait ressortir les difficultés de l'application de la PRC en dispersion au travers d'une étude présentant la technique de polymérisation RAFT puis le procédé de polymérisation en dispersion. Le **Chapitre 2** présente les travaux liés à la préparation de deux macro(agents RAFT) différents : un polyacrylate de 2-éthylhexyle fonctionnalisé dithiobenzoate, et un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) porteur d'un groupement trithiocarbonate. Les aspects cinétiques de l'homopolymérisation et le taux de fonctionnalisation ont en particulier été étudiés. Ces deux macro(agents RAFT) ont ensuite été utilisés pour la polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane. La partie décrivant ces travaux (**Chapitre 3**) présente notamment les aspects cinétiques ainsi que la nature des espèces obtenues pour les deux systèmes, puis les compare pour tenter d'élucider les mécanismes mis en jeu. Puis, suite à cette étude plutôt fondamentale, nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'un des deux macro(agents RAFT) pour des applications bien définies existant chez L'Oréal (**Chapitre 4**). Enfin les méthodes et techniques de caractérisation (**Chapitre 5**) employées lors de nos travaux sont présentées.

# 1 Etude bibliographique

Le sujet abordé par ces travaux de recherche se positionne à la croisée de deux thématiques, à savoir la polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT d'une part, et la polymérisation en dispersion d'autre part. L'étude bibliographique qui suit situe le contexte des travaux entrepris en présentant ces deux thèmes de manière détaillée. Concernant la technique de polymérisation par RAFT (transfert réversible de chaîne par addition-fragmentation), la description des systèmes, les agents utilisés, les aspects cinétiques et enfin les enjeux de son application en milieu non homogène sont abordés. Pour ce qui est de la polymérisation en dispersion, les aspects généraux de ce procédé, les études existant à ce jour sur la Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC) en dispersion et enfin, l'utilisation de stabilisants réactifs sont présentés.

## 1.1 Polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT

Depuis une vingtaine d'années, la polymérisation radicalaire contrôlée a connu un véritable essor grâce à l'émergence de 3 principales techniques de contrôle. Le principe commun à celles-ci est la limitation (en termes de proportions de chaînes concernées) des réactions de terminaison et de transfert irréversibles inhérentes à toute polymérisation radicalaire conventionnelle, combinée à un amorçage simultané ou du moins quasi-simultané de toutes les chaînes. La NMP<sup>1,2</sup> (polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes) repose sur l'utilisation de radicaux nitroxydes stables permettant de terminer de manière réversible les macroradicaux en croissance. Cette technique est beaucoup utilisée pour la préparation de copolymères à blocs de nature styrène-acrylates. S'il est aujourd'hui également possible de contrôler certains méthacrylates, la technique reste à améliorer pour pouvoir être employées avec une gamme plus large de monomères. L'ATRP<sup>3,4</sup> (polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome) s'applique à davantage de systèmes. Cette technique procède également par terminaison réversible, et met en jeu une réaction redox entre un complexe de métal de transition (le plus souvent le cuivre) et un halogénure d'alkyle. La principale difficulté rencontrée pour ce type de système est liée à la solubilisation du métal employé, le plus souvent le cuivre, dans le milieu

## Polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT

de polymérisation. La polymérisation RAFT<sup>5-8</sup> (polymérisation par transfert réversible par addition-fragmentation) peut s'appliquer à une large gamme de monomères et de milieux. Le mécanisme mis en jeu diffère de l'ATRP et de la NMP : il fait intervenir des réactions de transfert réversible entre une entité thiocarbonylthio et un macroradical en croissance. Les systèmes de polymérisation RAFT sont simples : il s'agit d'un système de polymérisation radicalaire conventionnelle auquel on ajoute un agent thiocarbonylthio. Les inconvénients généralement rencontrés sont la couleur marquée des polymères obtenus, ainsi qu'une odeur parfois rémanente ; il est possible de remédier à cela en éliminant les groupements thiocarbonylthio du produit final. Quoiqu'il en soit, chacune des techniques présente ses avantages et ses inconvénients ; le choix de l'une ou l'autre dépendra des impératifs liés au système de polymérisation (monomère, milieu, température...) et aux produits finaux souhaités. Pour nos systèmes, l'ATRP a été écarté puisque la présence de cuivre au sein du produit final n'est pas souhaitable (applications cosmétiques). La NMP impliquant des températures de polymérisations relativement élevées, c'est la technique de polymérisation par RAFT qui a été sélectionnée. Ce paragraphe présente les principales caractéristiques de cette technique et les agents couramment utilisés. Il décrit ensuite les aspects cinétiques de la polymérisation RAFT des acrylates, puis brièvement les enjeux et difficultés de son application aux milieux hétérogènes.

### 1.1.1 Généralités

#### **Mécanisme.**

Comme cela vient d'être mentionné, la polymérisation RAFT met en jeu un système de polymérisation radicalaire classique, auquel un agent de transfert est ajouté. Celui-ci donne lieu durant la polymérisation à des réactions de transfert réversible par addition-fragmentation ; de manière très générale, le mécanisme est décrit comme suit : dans un premier temps une espèce radicalaire s'additionne sur l'agent pour former un radical intermédiaire, qui se fragmente dans un deuxième temps. Ce sont ces réactions de transfert réversible qui permettent de réduire l'impact des réactions de terminaison et de transfert irréversibles (en termes de proportion de chaînes concernées), et donc de mener au contrôle de la polymérisation. Les agents de transfert mis en jeu sont des espèces soufrées (présentées dans le paragraphe 1.1.2). De manière générale, ils possèdent un groupement dit activateur (communément noté Z), qui agit principalement sur l'étape d'addition, ainsi qu'un

groupement dit partant (communément noté R), agissant principalement sur l'étape de fragmentation puis de réamorçage.

Durant la polymérisation, on distingue deux étapes dans le mécanisme d'addition-fragmentation : 1- les réactions de transfert mettant en jeu l'agent sous forme moléculaire dans un premier temps, 2- puis, une fois l'agent moléculaire consommé, les réactions impliquant la fonction soufrée portée par une espèce macromoléculaire.

La Figure 1 représente la première étape. En début de polymérisation, l'amorçage donne lieu à un radical primaire qui va croître pour former un oligoradical. Celui-ci peut alors, selon la concentration et la constante de transfert de l'agent ( $C_{tr}$ ) s'ajouter sur la liaison C=S. Le radical intermédiaire formé peut alors redonner l'oligoradical, ou bien subir une  $\beta$ -scission, pour former un oligomère fonctionnalisé thiocarbonylthio ainsi qu'un nouveau radical  $R^\bullet$ , apte à réamorcer.

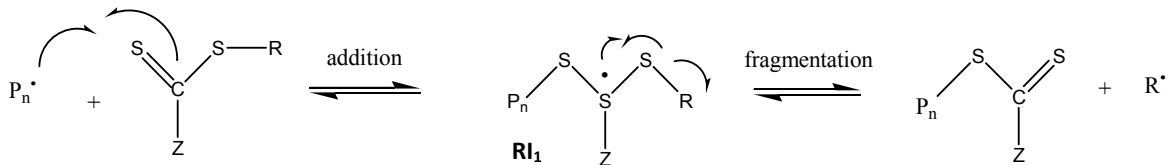


Figure 1 – mécanisme d'addition-fragmentation d'un oligoradical,  $P_n^\bullet$ , en croissance sur un agent RAFT moléculaire.

Une fois l'agent de transfert moléculaire consommé, les réactions d'addition-fragmentation mettent en jeu un agent macromoléculaire, à savoir un oligomère fonctionnalisé thiocarbonylthio. Le groupe partant devient alors lui-même une espèce macromoléculaire. Le mécanisme peut ainsi être représenté comme suit (Figure 2):

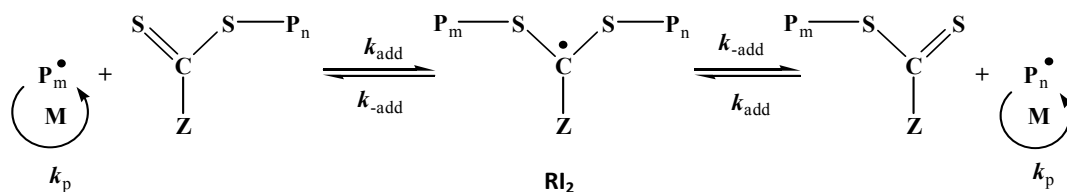


Figure 2 - mécanisme d'addition-fragmentation d'un oligoradical en croissance sur un agent RAFT macromoléculaire.

Finalement cette technique procède en « distribuant » le radical de chaîne en chaîne au cours de la polymérisation, et en protégeant les chaînes ayant « légué » leur radical, sous une forme dormante. La concentration en radicaux propageants dans le milieu réactionnel n'est donc, théoriquement pas



## Polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT

modifiée par rapport à une polymérisation radicalaire conventionnelle. Trois conséquences importantes découlent de ce fait :

- 1- La cinétique de polymérisation ne doit, a priori, pas être modifiée par rapport à une polymérisation radicalaire conventionnelle
- 2- Il existe dans le milieu une certaine fraction de chaînes terminées de manière irréversible
- 3- Un apport continu en amorceur est nécessaire tout au long de la polymérisation

La qualité du contrôle dépend de l'ajustement de différents paramètres.

La constante de transfert de l'agent RAFT choisi détermine en partie la fréquence des transferts. Sa valeur dépend du couple agent RAFT/monomère. On distingue deux constantes de transfert :  $C_{tr1}$  relative au couple **agent RAFT moléculaire**/monomère et  $C_{tr2}$  relative au couple **agent RAFT macromoléculaire**/monomère.  $C_{tr1}$  joue sur le degré de polymérisation moyen en nombre et sur son évolution avec la conversion (linéarité).  $C_{tr2}$  influence la distribution des masses molaires moyennes.

Le rapport des concentrations initiales  $[monomère]_0/[agent\ RAFT]_0$  détermine le nombre moyen d'unités monomères polymérisées par chaîne à conversion totale.

Le rapport des concentrations initiales  $[amorceur]_0/[agent\ RAFT]_0$  détermine la proportion de chaînes qui seront amorcées par l'amorceur plutôt que par le groupement R issu de l'agent RAFT. Il s'agit de minimiser ce rapport, afin de réduire le plus possible le nombre de radicaux en croissance par rapport au nombre de chaînes dormantes durant la polymérisation. Ce rapport doit cependant être suffisamment élevé pour permettre une cinétique de polymérisation convenable.

Lorsqu'une polymérisation RAFT se déroule comme il se doit, la masse molaire moyenne en nombre croît alors linéairement avec la conversion, la distribution des masses molaires se révèle étroite, et le polymère obtenu est porteur d'une fonction thiocarbonylthio rendant possible une réactivation pour une polymérisation ultérieure. De plus, la masse molaire moyenne en nombre doit correspondre à la valeur théorique qui dépend du rapport des concentrations initiales  $[monomère]_0/[agent\ RAFT]_0$  (le nombre de chaînes créées par l'amorceur est négligé devant le nombre de chaînes issues du groupe partant  $R^\bullet$  de l'agent RAFT). Le calcul de cette masse molaire théorique est donné par l'Équation 1.

$$M_n^{th} = M^{agent\ RAFT} + \frac{[monomère]_0}{[agent\ RAFT]_0} \times x \times M^{monomère}$$

où	$M_n^{th}$	masse molaire moyenne en nombre théorique / g.mol <sup>-1</sup>
	$M_{agent\ RAFT}$	masse molaire de l'agent RAFT / g.mol <sup>-1</sup>
	$[monomère]_0$	concentration initiale en monomère / mol.L <sup>-1</sup>
	$[agent\ RAFT]_0$	concentration initiale en agent RAFT / mol.L <sup>-1</sup>
	$X$	conversion / %
	$M^{monomère}$	masse molaire du monomère / g.mol <sup>-1</sup>

Équation 1 - Calcul de la masse molaire moyenne en nombre théorique pour une polymérisation RAFT ; calcul négligeant le nombre de chaînes issues de l'amorceur devant le nombre de chaînes issues du groupe partant R' de l'agent RAFT.

### Types de monomères dont la polymérisation est contrôlée.

La première publication<sup>6,9</sup> en 1998 décrivant la RAFT comme technique de contrôle de la polymérisation radicalaire traite de l'utilisation des dithiobenzoates. Cette étude a montré qu'il était possible de contrôler les monomères suivants : acétate de vinyle, acide acrylique, styrène, méthacrylate de méthyle, styrène sulfonate, méthacrylate de diéthylaminoéthyle et acrylate de butyle. Parallèlement à cela, l'équipe de Charlot chez Rhodia a montré qu'il était possible de contrôler la polymérisation de l'acétate de vinyle en utilisant des xanthates (=dithiocarbonates)<sup>10</sup>; la méthode utilisant ces espèces en particulier prend le nom de MADIX (MAcromolecular Design via Interchange of Xanthates). Aujourd'hui, une grande variété d'agent RAFT ou MADIX a été développée, et il apparaît que moyennant un bon choix de l'agent RAFT, la technique permet de contrôler les esters vinyliques, les acrylates et acrylamides, les styréniques, et enfin les méthacrylates et les méthacrylamides<sup>5,11</sup>.

Le paragraphe suivant, reprend plus en détail les caractéristiques de cette technique, et notamment la nature chimique des différents agents RAFT, ainsi que les aspects cinétiques liés à cette polymérisation.

#### 1.1.2 Les agents RAFT

Le choix de l'agent RAFT en fonction des conditions de synthèse et notamment en fonction du monomère se révèle crucial dans la qualité du contrôle de la polymérisation. Les agents RAFT sont des composés thiocarbonylthio porteurs de deux groupements distincts communément nommés R, groupement partant, et Z, groupement activateur. Selon la nature de R et de Z, il existe une grande variété d'agents RAFT. En fonction du groupe Z ils sont classés en quatre familles principales : les

## Polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT

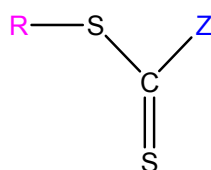
dithioesters, les dithiocarbonates (ou encore xanthates), les dithiocarbamates, et enfin les trithiocarbonates. Le Tableau 1 rassemble les groupements R et Z des agents RAFT courants.

**Tableau 1 – Différentes structures d'agents RAFT existants, classés selon la nature de leur groupe partant R et de leur groupe activateur Z.**

**R : groupe partant ; amorceur**

**Z : groupe activateur**

CH<sub>2</sub>-Ph  
CH(CH<sub>3</sub>)-Ph  
C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-Ph  
C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CN  
C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-COOEt  
C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>



Dithioesters : Ph, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>-Ph

Dithiocarbonates (=Xanthates) : O-Ph, O-Et

Dithiocarbamates : NEt<sub>2</sub>, pyrrole, pyrrolidone

Trithiocarbonates : S-R

Comme cela vient d'être mentionné, la nature des groupements R et Z joue un rôle très important lors de la polymérisation. Pour un bon contrôle de la polymérisation, il faut :

- Que la liaison C=S soit réactive vis-à-vis de l'attaque radicalaire, c'est-à-dire que la constante de vitesse d'addition du radical en croissance sur C=S soit élevée
- Que la fragmentation des radicaux intermédiaires soit « rapide »
- Que la fragmentation soit favorisée du côté du groupe partant et non de la chaîne qui vient de s'ajouter
- Que le radical R<sup>•</sup> « réamorce » de manière efficace la polymérisation

Plusieurs études<sup>12-14</sup> se sont intéressées aux influences respectives des groupes R et Z sur les polymérisations radicalaires contrôlées par RAFT.

Il en ressort que le **groupement Z**<sup>14</sup> agit sur l'étape d'addition d'un radical sur la liaison C=S. La plupart des radicaux attaquant la liaison étant nucléophiles, l'addition est d'autant plus favorable que la liaison est « pauvre » en électrons. Lorsque Z permet la délocalisation des électrons π de la liaison C=S, l'addition est favorisée ; c'est typiquement le cas d'un substituant phényle. Lorsque Z comporte un atome à paire d'électrons non appariés, l'addition est au contraire moins favorable. Les groupements Z tels que les halogènes, ou les groupements de types -OR, -NR<sub>2</sub>, ou encore -SR en sont un exemple. Il est à noter cependant que si l'atome en question est impliqué dans un cycle aromatique par exemple, sa paire d'électron est alors moins disponible pour la délocalisation sur la liaison C=S, et l'addition du radical nucléophile sur celle-ci est alors moins défavorable. Outre ces effets de résonance, des effets

polaires interviennent également dans le processus. De la même manière, les groupements électro-attracteurs favorisent l'addition, alors que les groupements électro-donneurs la défavorisent<sup>14-17</sup>. Finalement, de manière générale, l'efficacité des groupements Z pour l'activation de la liaison C=S dans l'étape d'addition décroît dans l'ordre suivant : dithiobenzoate > trithiocarbonates > dithiocarbonates > dithiocarbamates. Il est cependant à noter que ce classement ne fait que décrire une tendance générale, et les considérations exposées précédemment (effets de résonance, polaires) permettent de nuancer cette tendance au cas par cas. Par ailleurs, le groupement Z joue également un rôle dans la stabilisation du radical intermédiaire (RI) formé suite à l'addition du radical propageant sur la liaison C=S. Cette stabilisation doit être minimisée afin de permettre la fragmentation ultérieure du radical intermédiaire. Ceci implique que les meilleurs groupements Z du point de vue de l'activation de liaison C=S pour l'addition, seront les moins bons du point de vue de la fragmentation du radical intermédiaire.

En pratique, il s'avère que jusqu'alors ce sont les dithiobenzoates qui ont été les plus utilisés, du fait de leur « forte » activation. Ils sont notamment utilisés dans les systèmes mettant en jeu les espèces radicalaires les moins actives, comme par exemple les méthacrylates<sup>11</sup>. Cependant, les cinétiques de polymérisations menées en présence de dithiobenzoates se révèlent fortement ralenties<sup>18</sup>, pour des raisons qui font encore l'objet de débats aujourd'hui (cf 1.1.3, p. 15). Les trithiocarbonates, non sujets à ces problèmes cinétiques, constituent aujourd'hui une alternative intéressante.

Le **groupement R**<sup>13</sup> quant à lui agit sur l'étape de fragmentation d'une part et sur l'étape de « réamorçage » d'autre part. Pour ce qui est de l'étape de fragmentation, R doit être un bon groupe partant par rapport à l'oligoradical propageant qui s'est additionné sur la liaison C=S. Dans ce contexte, il apparaît une fois encore que le choix du groupement R de l'agent RAFT dépend du monomère utilisé : les groupements R donnant lieu à des radicaux secondaires sont de bons groupes partants lorsque le monomère mis en jeu est un acrylate. En revanche, ils sont de mauvais groupes partants lorsque c'est un méthacrylate qui est en jeu. Il est à noter que cet aspect se révèle important lors de la synthèse de copolymères à blocs de type acrylate-méthacrylate. L'ordre de synthèse des blocs n'est, dans ce cas, pas trivial : le bloc de nature méthacrylique doit être synthétisé en premier, sans quoi il ne sera pas possible d'obtenir des copolymères à blocs ; en effet l'addition d'un oligoradical poly(méthacrylate) en croissance sur la liaison C=S d'un poly(acrylate) fonctionnalisé thiocarbonylthio préalablement synthétisé sera toujours suivie d'une fragmentation côté poly(méthacrylate). Enfin, des groupements R encombrés et porteurs de groupements électro-attracteurs favorisent la fragmentation.

## Polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT

Pour que le réamorçage soit efficace, le groupement R ne doit pas être trop stabilisé : ainsi, les effets de stabilisation du groupement R évoqués ci-dessus pour une fragmentation rapide, vont à l'encontre d'un réamorçage rapide. Encore une fois, il s'agira de trouver la structure optimale pour obtenir une fragmentation et un réamorçage rapides.

Enfin, concernant l'effet retard déjà mentionné, il apparaît que le groupe R n'a que peu d'influence sur ce phénomène, même si certains d'entre eux permettent d'atténuer cet effet.

Finalement, le choix de l'agent RAFT est étroitement lié au monomère impliqué. Comme il a été mentionné, des effets antagonistes pour le groupe Z comme pour le groupe R sur les différentes étapes d'un mécanisme RAFT font qu'il faudra toujours trouver le compromis adapté à chaque système. Cependant, comme l'illustre la Figure 3, la variété des agents RAFT réalisables est relativement large et permet donc l'utilisation de la méthode pour un nombre relativement important de systèmes.

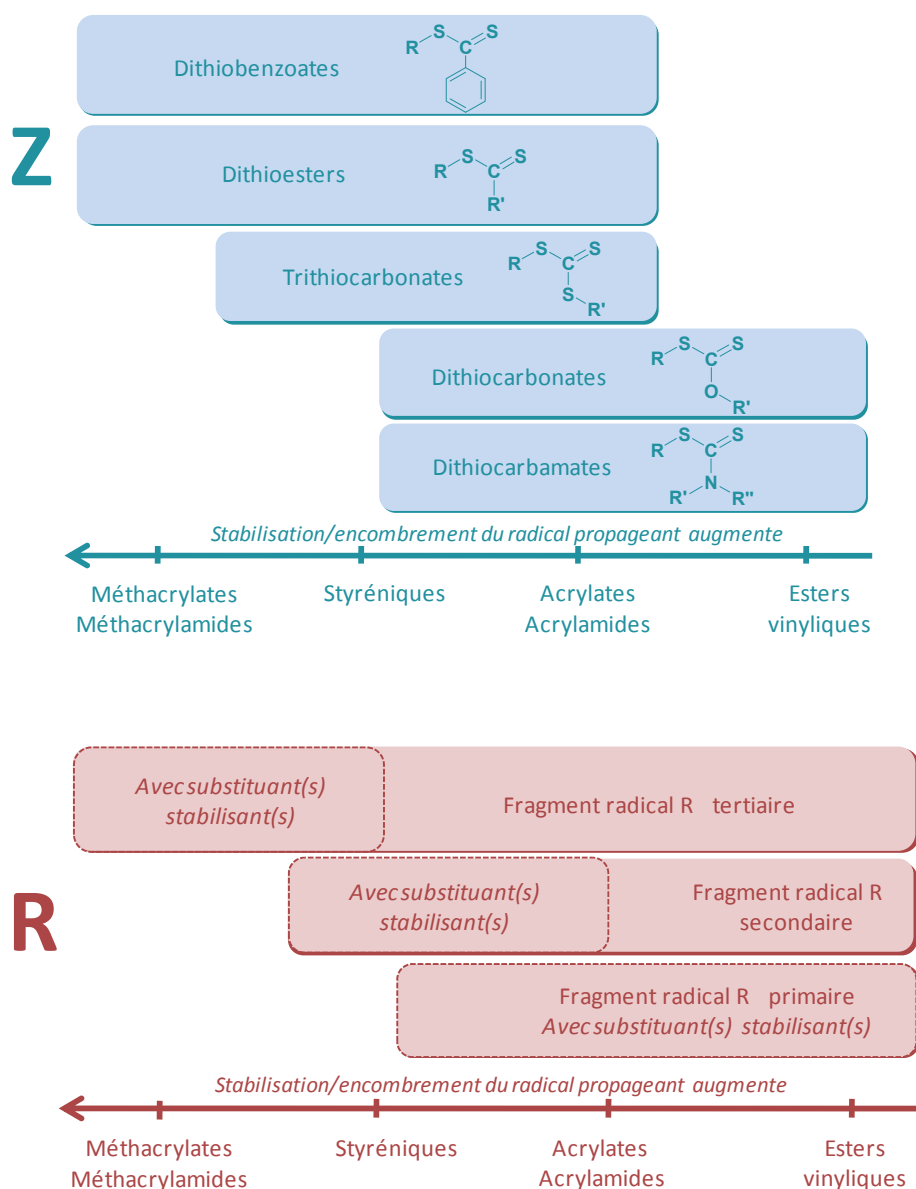


Figure 3 – schéma faisant apparaître les types d'agents RAFT adaptés aux grandes familles de monomères<sup>5,11</sup>.

### 1.1.3 Aspects cinétiques

Si l'on considère le schéma proposé en 1998 par l'équipe du CSIRO (Figure 1 et Figure 2) pour décrire le mécanisme impliqué lors des polymérisations RAFT<sup>19</sup>, il apparaît que la concentration en espèces radicalaires propageantes reste inchangée par rapport à une polymérisation radicalaire conventionnelle. Une polymérisation RAFT devrait donc a priori observer la même cinétique qu'une polymérisation conventionnelle. Or, de nombreuses études ont fait apparaître l'existence, dans

## Polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT

certaines conditions, d'un retard et/ou d'une inhibition lors des polymérisations réalisées en présence d'agents RAFT<sup>18</sup>. Ces effets cinétiques concernent différents types d'agents RAFT<sup>7</sup>, parmi lesquels figurent les trithiocarbonates, les dithioesters aliphatiques ou encore les dithiobenzoates. Cependant, ces effets se révèlent particulièrement marqués dans le cas des dithiobenzoates. Ceux-ci ont été largement employés, puisqu'ils se révèlent par ailleurs très efficaces pour le contrôle de la polymérisation des acrylates, méthacrylates, styréniques ou acrylamides<sup>20</sup>. Les données expérimentales concernant les dithiobenzoates sont donc aujourd'hui les plus nombreuses comparées à celles disponibles pour d'autres natures d'agents RAFT. La discussion qui suit s'appuie sur ces études, et se rapporte donc souvent aux dithiobenzoates ; cependant, comme le soulignent Barner-Kowollik *et al.*<sup>18</sup>, les mécanismes qui engendrent ces « perturbations cinétiques » pour les dithiobenzoates interviennent certainement également avec d'autres agents RAFT, mais dans une moindre mesure.

De manière générale, deux effets distincts sont observés :

- Une période d'inhibition, dont la durée croît avec la concentration initiale en agent RAFT, les autres paramètres restant constants.
- Un ralentissement de la cinétique de polymérisation, d'autant plus marqué que la concentration initiale en agent RAFT est importante.

Pour ce qui est de la **période d'inhibition**, il a été observé que lorsque la polymérisation RAFT est réalisée en présence d'un agent sous forme macromoléculaire (et non moléculaire), aucune inhibition n'est observée<sup>18</sup>. Ceci suggère que cette inhibition est liée à la consommation de l'agent moléculaire, et donc au pré-équilibre défini dans le schéma proposé par le CSIRO. Des analyses par RMN réalisées *in situ*, pour les polymérisations du styrène<sup>21</sup> et de l'acrylate de méthyle<sup>22</sup> viennent appuyer cette observation. Il a été conclu que l'étape limitante est alors le réamorçage par le radical R<sup>\*</sup>.

Pour ce qui est de l'**effet retard**, la question du mécanisme impliqué reste ouverte, malgré un nombre important d'investigations à ce sujet. Deux principales hypothèses ont émergé de ces études : certains attribuent l'effet retard à la fragmentation lente des radicaux intermédiaires RI<sub>1</sub> (Figure 1). D'autres équipes, expliquent le ralentissement de la polymérisation par des réactions de terminaison irréversibles impliquant les radicaux intermédiaires RI<sub>2</sub> (Figure 2) (entre eux, ou bien avec des chaînes propageantes). Ainsi, ces deux théories sont appuyées par des modèles qui permettent tous deux de décrire de manière satisfaisante les aspects généraux de la polymérisation RAFT. Seule la quantification de chacune des espèces radicalaires et des hypothétiques produits issus des réactions secondaires diffère d'un modèle à l'autre. L'idée d'un modèle hybride tenant compte de la fragmentation lente des radicaux intermédiaires et de la terminaison de ces espèces a récemment été envisagée. Nous nous proposons de

rassembler les éléments actuellement disponibles pour chacun de ces modèles (et donc également valides pour le modèle hybride).

**Le modèle de « terminaison irréversible »** est appuyé par différents arguments. Plusieurs équipes ont ainsi tenté de mettre en évidence les produits issus de ces réactions de terminaison. Ceux-ci prennent la forme d'étoiles à trois branches si la terminaison implique un radical intermédiaire et une chaîne propageante ; si la terminaison met en jeu deux radicaux intermédiaires, le produit résultant prend alors la forme d'une étoile à 4 branches. En 2006, ces produits particuliers n'avaient pas pu être identifiés dans des systèmes de polymérisation réels ; les espèces avaient uniquement pu être mises en évidence dans des systèmes modèles tendant à favoriser leur apparition (absence de monomère). En 2007, D'Agosto *et al.*<sup>23</sup> se sont intéressés à la polymérisation de l'acryloylmorpholine en présence de trois dithiobenzoates différents, dont l'un a pour groupe partant un motif morpholine. Leurs analyses par Maldi-tof révèlent pour la première fois la présence de radicaux intermédiaires terminés par un oligomère court (donc de type étoile à 3 branches) ; ces travaux soulèvent par ailleurs la question de l'accessibilité du site radicalaire de l'espèce intermédiaire, et de ses conséquences sur l'effet retard. Parallèlement à ces travaux, Klumpermann et Geleen<sup>24</sup> ont étudié la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle à 70°C en présence d'un dithiobenzoate dont les groupes R et Z absorbent la lumière UV, chacun à une longueur d'onde distincte (470 nm et 305 nm). Des analyses par chromatographie d'exclusion stérique avec une détection UV aux deux longueurs d'ondes appropriées font apparaître pour les masses molaires les plus élevées, ainsi que pour les masses molaires les plus faibles, un rapport [groupe R]/[groupe Z] supérieur à 1 ; cette observation est aussi bien compatible avec la présence de radicaux intermédiaires terminés (Figure 4 -a et -b), qu'avec la présence de chaînes « normales » terminées (Figure 4 -c) ; ainsi, après fractionnement, les espèces correspondantes sont analysées par MALDI-TOF-MS ; une fois encore, des espèces à 3 branches sont identifiées. Des espèces à 4 branches sont également mises en évidence.



## Polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT

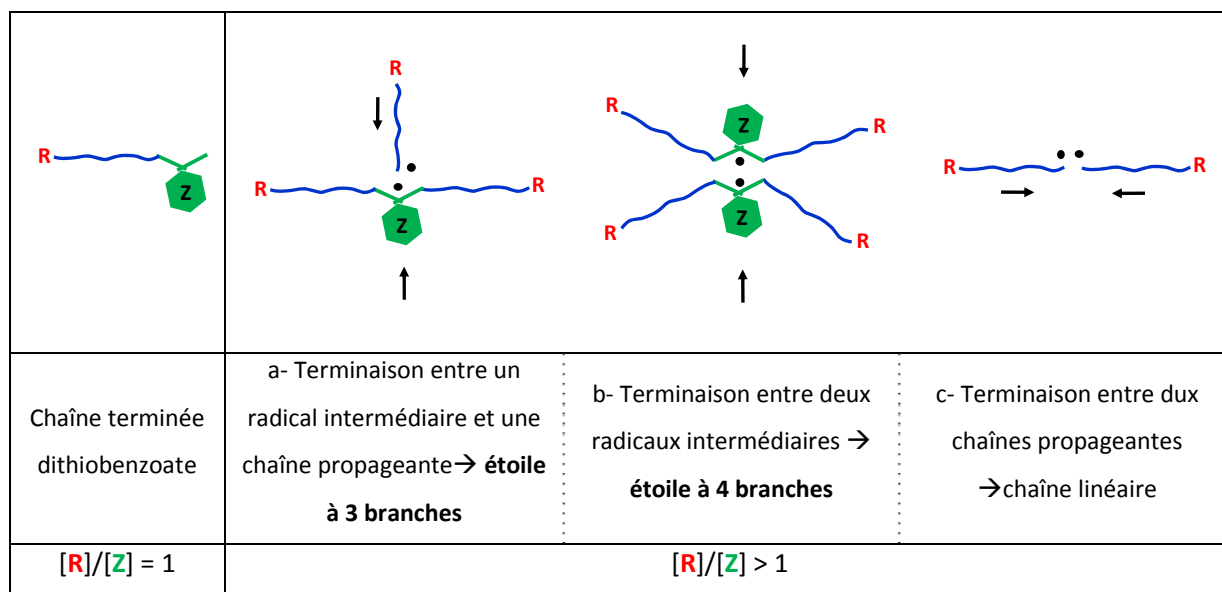


Figure 4 – possibilités de terminaison pouvant expliquer un rapport [groupe R]/[groupe Z] supérieur à 1 pour une certaine population de chaînes, dans le système décrit par Klumpermann et Geleen<sup>24</sup> : polymérisation de l'acrylate de n-butyle en présence d'un dithiobenzoate dont le groupement R absorbe en UV à  $\lambda = 470$  nm et le groupement Z à  $\lambda = 305$  nm.

D'autres équipes ont utilisé des analyses par RMN <sup>13</sup>C, et ont également mis en évidence la présence de traces d'étoiles à 3 et 4 branches pour des systèmes de polymérisations particuliers (concentrations importantes en agent RAFT et amorceur)<sup>25</sup>. De plus, des analyses par résonance paramagnétique électronique<sup>26-31</sup> (RPE) ont permis de quantifier la concentration en radicaux intermédiaires dans le système. Les proportions ainsi déterminées se révèlent compatibles avec les concentrations en radicaux attendues, selon le modèle de terminaison irréversible. Enfin, il est à noter que Vana et Buback<sup>32,33</sup> ont proposé en 2006 un schéma « complété » pour décrire le mécanisme RAFT en présence de dithiobenzoates : leur schéma repose sur le fait que pour un radical intermédiaire, les réactions de terminaison du radical intermédiaire peuvent intervenir sur les carbones situés en ortho et en para du cycle aromatique, en raison de la délocalisation du radical sur celui-ci. Selon eux, les étoiles à 3 ou 4 branches issues des réactions de terminaison irréversibles impliquant les radicaux intermédiaires subissent à leur tour une réaction secondaire. Les étoiles disparaîtraient alors pour donner lieu à des espèces linéaires. Ceci expliquerait donc les difficultés rencontrées dans la mise en évidence des étoiles à 3 ou 4 branches. Il est à noter que Moad et Rizzardo restent sceptiques quant à cette explication, soulignant qu'elle ne s'applique qu'aux dithiobenzoates<sup>7</sup>, et ne rend donc pas compte de l'effet retard observé dans le cas des dithioesters aliphatiques ou des trithiocarbonates. Cependant, le schéma de Vana et Buback ne tend-il pas à expliquer la difficulté de mise en évidence des étoiles à 3 ou 4 branches

plutôt que l'effet retard en tant que tel? Dans ce contexte, ne serait-il pas intéressant de tenter de mettre en évidence des espèces à 3 ou 4 branches pour des systèmes RAFT utilisant des agents autres que les dithiobenzoates ?

Selon **le modèle de « fragmentation lente »**, en début de polymérisation des oligoradicaux d'additionnent sur l'agent RAFT pour donner le radical intermédiaire. La constante de fragmentation étant faible, les radicaux intermédiaires s'accumulent dans le milieu avant de commencer à se fragmenter. En d'autres termes, l'équilibre met un certain temps à s'établir du fait de la faible constante de fragmentation. Ce schéma est compatible avec les calculs d'orbitales moléculaires de Coote<sup>34,35</sup> qui prévoient une faible constante de fragmentation. Ceci est cohérent avec l'état non stationnaire observé durant le pré-équilibre ainsi que dans les premiers temps de la polymérisation. Par ailleurs, les difficultés rencontrées dans la mise en évidence d'étoiles à 3 ou 4 branches pour appuyer le modèle de terminaison réversible sont également un argument en faveur du modèle de fragmentation lente. Cependant, les calculs effectués dans le cadre de ce modèle prévoient une concentration non négligeable en radicaux intermédiaires. Des analyses par RPE<sup>26-31</sup> ont été entreprises pour tenter de le démontrer ; cependant, les concentrations déterminées (faibles), sont loin d'être cohérentes avec la théorie. Par ailleurs, l'état quasi-stationnaire observé pendant l'équilibre principal<sup>28</sup> met également en doute le modèle.

Pour conclure, ces nombreuses investigations mettent en évidence la complexité du mécanisme mis en jeu lors des polymérisations RAFT menées en présence de dithiobenzoates. S'il existe également quelques études traitant de l'effet retard en présence d'autres types d'agents RAFT, celles-ci restent minoritaires face à celles impliquant les dithiobenzoates. Cependant, comme le soulignent Barner-Kowollik *et al.*<sup>18</sup>, les phénomènes à l'origine de l'effet retard observé lors des polymérisations réalisées en présence de dithiobenzoates interviennent certainement également en présence d'agent RAFT de nature différente, dans une moindre mesure. C'est ce en quoi les recherches focalisées sur les dithiobenzoates revêtent une importance particulière. L'élucidation de ces mécanismes doit permettre de mieux maîtriser les systèmes RAFT pour exploiter leur potentiel en termes d'ingénierie macromoléculaire.

### 1.1.4 Polymérisation RAFT en milieu hétérogène

Depuis quelques années, différentes équipes de recherche se sont intéressées à l'application de la PRC aux procédés hétérogènes très utilisés dans l'industrie. Les différents travaux publiés à ce jour ont montré que ceci n'est pas trivial, quelle que soit la technique de contrôle employée. L'application de la RAFT en dispersion est traitée dans la suite de ce chapitre bibliographique (cf. § 1.2.2, p. 26). Il apparaît que la présence de l'agent RAFT dans le milieu initial perturbe l'étape de nucléation<sup>36</sup>. Les dispersions obtenues perdent alors leur caractère monodisperse ou se révèlent instables. Différentes stratégies ont été récemment mises au point et permettent de contrôler par RAFT une polymérisation en dispersion (cf. § 1.2.2, p. 26). Pour ce qui est de la RAFT en milieu aqueux dispersé, une revue récente traite de ce sujet<sup>37</sup>. Elle rappelle que les principales difficultés rencontrées lors des polymérisations RAFT en émulsion sont dues à la présence d'agent de transfert dans les gouttelettes, menant en fin de polymérisation à une consommation incomplète du monomère, et à l'élargissement de la distribution des masses molaires. Gilbert<sup>38,39</sup> a contourné ce problème en utilisant un agent RAFT au caractère amphiphile et en approvisionnant le milieu en monomère pour être continuellement à la limite de solubilité de celui-ci dans l'eau, de manière à éviter la formation des gouttelettes. Ce système s'est révélé fructueux, mais illustre bien le fait qu'une polymérisation RAFT en milieu dispersé n'est pas triviale.

## 1.2 Polymérisation radicalaire en dispersion organique

De manière générale, les polymérisations en milieu hétérogène sont très utilisées aussi bien dans l'industrie que dans le domaine académique. Ce type de polymérisation présente en effet certains avantages par rapport aux polymérisations en milieu homogène : elles permettent notamment d'obtenir des polymères de masses molaires élevées, de réaliser la synthèse dans un milieu respectant l'environnement (eau, hydrocarbures inertes, CO<sub>2</sub> supercritique), de limiter les exothermes de réaction grâce à la phase continue ou encore d'obtenir des particules de morphologies variées et de tailles variées (typiquement de ≈50 nm à ≈100 μm). La polymérisation en dispersion est l'une de ces techniques ; elle se caractérise par un milieu initial homogène (contrairement à la polymérisation en

émulsion par exemple). Dans la grande majorité des cas, elle met en œuvre un processus radicalaire, pour mener, au cours de la polymérisation, à un milieu hétérogène : le polymère final se présente alors sous forme de particules dispersées, dont le diamètre est typiquement compris entre 200 nm et 20 µm. De plus, lorsque les conditions sont judicieusement choisies, les particules obtenues sont isodisperses. Ce procédé en dispersion est apparu dans les années 1960, dans un laboratoire industriel, pour des applications spécifiques (domaine des peintures), mais c'est à partir des années 1980 qu'il a été davantage développé et depuis son champ d'applications s'est considérablement élargi (particules isodisperses en taille utilisées pour le calibrage d'appareils, le remplissage de colonnes chromatographiques, à de fins biomédicales...)<sup>40</sup>. Ainsi, parmi les derniers développements, on peut citer les tout premiers exemples (ou premières tentatives) de polymérisation radicalaire contrôlée en dispersion, aspect qui nous intéresse particulièrement dans le contexte de cette thèse. Par ailleurs, depuis un certain temps déjà, l'utilisation de macroréactifs comme précurseurs de stabilisants pour la polymérisation en dispersion fait l'objet de nombreuses études, le but étant notamment l'optimisation de la stabilisation des dispersions ; ce point s'inscrit également dans le cadre de notre étude. Ainsi, la revue bibliographique qui suit présente dans un premier temps les caractéristiques générales de la polymérisation radicalaire en dispersion, qui sont aujourd'hui bien décrites dans la littérature<sup>40,41</sup>. Le thème de la PRC en dispersion, moins courant quant à lui, sera ensuite abordé. Nous nous intéresserons enfin à l'utilisation de macroréactifs comme précurseurs de stabilisants.

### 1.2.1 Généralités

#### ▪ Principe de la polymérisation radicalaire en dispersion - mécanisme

Le procédé de polymérisation en dispersion<sup>40</sup> (avec la polymérisation par précipitation) se singularise des autres procédés de polymérisation en milieu hétérogène par un milieu réactionnel initial homogène.

Ce milieu initial est constitué de 4 composants :

- Le monomère
- L'amorceur radicalaire
- Le stabilisant stérique (homopolymère, copolymère à blocs ou copolymère greffé)

## Polymérisation radicalaire en dispersion organique

- Le solvant (du milieu initial, qui devient non solvant du polymère lorsque ce dernier apparaît)

Ces 4 composants sont parfaitement miscibles. En revanche, lorsque la polymérisation commence, des oligoradicaux se forment, et deviennent, à partir d'une certaine longueur (longueur critique) insolubles dans la phase continue. Ils forment alors des *nuclei* qui vont ensuite donner lieu à des particules stabilisées stériquement par le stabilisant : c'est la nucléation. Il s'agit d'une étape clé de la réaction puisqu'elle fixe le nombre de particules du système final (dans le cas idéal ou les phénomènes de nucléation secondaire et/ou de coalescence des particules n'interviennent pas) ; cette étape complexe se révèle sensible à différents paramètres parmi lesquels le stabilisant joue un rôle important (nature, structure, concentration...). L'existence des deux phases entraîne alors un partage de certaines des espèces initiales (monomère et amorceur), et ce dans des proportions propres à chaque système et chaque espèce, puisque dépendant des affinités chimiques. La polymérisation se poursuit donc a priori dans les deux phases. Lorsque les oligoradicaux polymérisés dans la phase continue atteignent le degré de polymérisation critique, ils diffusent alors vers les particules. Le polymère final se présente sous la forme de particules dont le diamètre est compris entre 200 nm et 20  $\mu\text{m}$ .

### ▪ Historique

**Origines.** Historiquement, le procédé de polymérisation en dispersion a été développé dans les années 1960 par Osmond *et al.*<sup>42</sup> de la société ICI comme « alternative organique » à la polymérisation en émulsion pour la synthèse de leurs polymères destinés aux formules de peintures. Il s'agissait en effet de remplacer la phase aqueuse mal adaptée aux applications en question par un solvant organique mieux adapté aux contraintes. Les premiers systèmes concernaient des monomères acryliques et vinyliques, dans des milieux hydrocarbonés. Par la suite ce procédé a été utilisé pour nombre d'autres applications. Une synthèse des premières études et premiers développements de la technique est présentée dans un ouvrage de Barrett datant de 1975<sup>43</sup>.

**Réorientation vers les solvants polaires.** Le concept a par la suite été étendu aux milieux polaires<sup>44,45</sup> du fait de l'apparition de nouvelles contraintes environnementales (limitation des composés organiques volatils - ou COV-). Ainsi depuis les années 1980, un grand nombre d'études s'est intéressé aux

polymérisations en milieu alcool/eau. Les systèmes alors étudiés concernent principalement les monomères styrène et méthacrylate de méthyle (MMA), et les stabilisants stériques de type poly(*N*-vinylpyrrolidone) (PVP)<sup>46</sup> ou hydroxypropylcellulose (HPC)<sup>47</sup>. Les études ainsi menées ont permis de mieux connaître les mécanismes mis en jeu, et l'influence des différents paramètres de synthèse sur la cinétique ainsi que sur les caractéristiques finales de la dispersion, telles que la taille des particules, leur distribution ou les masses molaires. Parmi les paramètres en question, on trouve la concentration en amorceur, en monomère, en stabilisant, la nature du stabilisant, la nature de la phase continue. Un modèle de prédiction des tailles de particules a pu être développé par Paine en 1990<sup>48</sup>.

**Etudes récentes.** Plus récemment, d'autres aspects ont été explorés, comme la répartition des espèces entre la phase continue et les particules<sup>49</sup>, l'arrangement et la conformation du stabilisant (copolymère à blocs) à la surface des particules<sup>50</sup>, la fonctionnalisation de surface des particules, ou encore les premières tentatives de polymérisation radicalaire contrôlée en dispersion<sup>36,51-53</sup>.

Finalement, ce sont ces évolutions qui font que le procédé de polymérisation en dispersion se révèle aujourd'hui une méthode robuste pour la préparation de colloïdes monodisperses en milieu organique. Cette méthode présente par ailleurs l'avantage de produire une gamme de taille de particules (100 nm – 15 µm) particulièrement attractive pour certaines applications et difficilement accessible par des procédés plus courants tel que la polymérisation en émulsion.

Il est à noter que le nombre d'études consacrées à des systèmes de polymérisation en dispersion aqueuse est relativement faible.

### ▪ Types de stabilisants stériques

Deux catégories de stabilisants stériques sont couramment utilisées en polymérisation en dispersion, à savoir les copolymères greffés et les copolymères à blocs. Dans ces deux cas, le polymère doit comporter une séquence soluble dans la phase continue, responsable de la stabilisation stérique, et une séquence à affinité prononcée pour la particule, qui assure l'ancrage du stabilisant à la particule. C'est pour ces raisons d'affinité chimique que le stabilisant approprié est choisi en fonction de chaque système. Par ailleurs, si ces stabilisants peuvent être synthétisés préalablement à leur utilisation en dispersion, il est également possible de les former *in situ*, ce qui représente un avantage non négligeable.

#### **Copolymères greffés.**

- Un nombre important de travaux rapporte l'utilisation d'un homopolymère soluble sujet aux réactions de transfert comme stabilisant, ou plutôt comme précurseur de stabilisant. Durant la polymérisation en

## Polymérisation radicalaire en dispersion organique

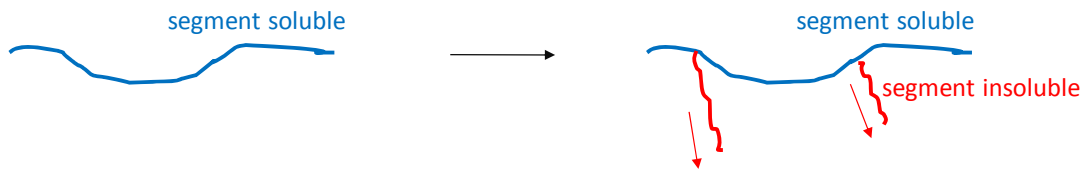
dispersion, des réactions de transfert à ce précurseur interviennent donnant lieu à des greffons de nature insoluble dans la phase continue. Le stabilisant est donc formé *in situ* en tirant avantageusement profit des réactions de transfert inhérentes aux polymérisations radicalaires. La PVP ou l'HPC ont ainsi beaucoup été utilisées pour les dispersions en milieu polaire. Ce type de stabilisant présente cependant l'inconvénient de devoir être introduit en quantités relativement importantes (5 à 30% en poids par rapport au monomère<sup>40</sup>), puisque seule une faible fraction du polymère introduit participe effectivement à la stabilisation<sup>40</sup>; ceci s'explique aisément par la relativement faible proportion de chaînes de stabilisant (ou précurseur) subissant une réaction de transfert. Par ailleurs, le transfert intervenant au hasard, la structure du stabilisant se révèle difficilement contrôlable.

- Une autre méthode permet de former des copolymères greffés *in situ* : il s'agit d'utiliser un copolymère statistique soluble incorporant des unités réactives (fonctions polymérisables)<sup>54</sup>. Dans ce cas, une plus grande proportion du précurseur est impliquée dans la stabilisation, cependant la structure reste difficilement contrôlable (elle dépend de l'incorporation des unités réactives dans le précurseur). Par ailleurs, cette méthode implique une étape de fonctionnalisation du précurseur avant l'utilisation en dispersion. Cette méthode n'est cependant pas très courante.

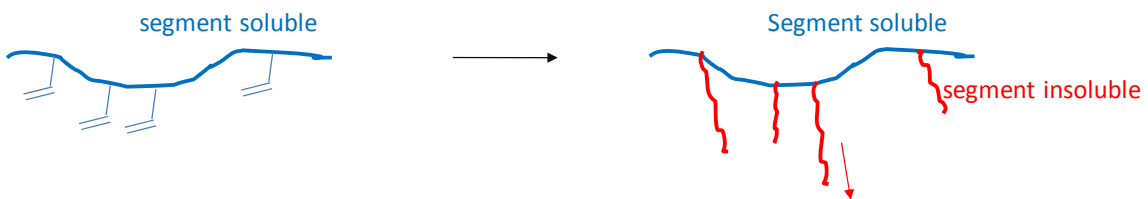
- Enfin, une dernière méthode couramment utilisée consiste à copolymériser un macromonomère soluble avec le monomère de la dispersion<sup>55-64</sup>. Le stabilisant est encore une fois formé *in situ* et prend alors la forme d'un copolymère greffé au squelette insoluble et aux greffons solubles (Figure 5). Cette méthode permet la fonctionnalisation des particules en surface par le macromonomère. L'utilisation de tels macromonomères est traitée plus en détails dans la suite de ce chapitre bibliographique (paragraphe « II-3. Utilisation de macroréactifs comme précurseurs de stabilisants »).

La Figure 5 ci-dessous rassemble ces différents types de copolymères greffés.

- Homopolymère soluble : greffage par réactions de transfert



- Copolymère réactif : greffage par réactivité avec les fonctions introduites



- Macromonomère soluble : greffage par copolymérisation

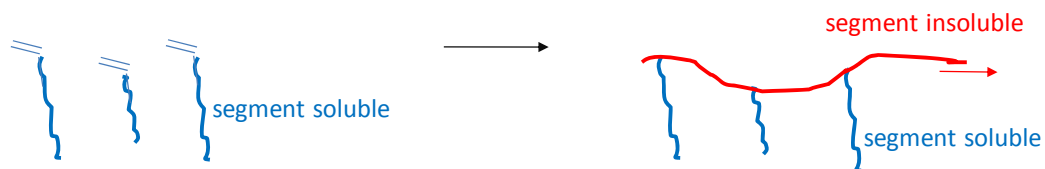


Figure 5 - différents types de copolymères greffés utilisés comme stabilisant en dispersion.

### **Copolymères à blocs.**

Les copolymères à blocs peuvent être préformés pour ensuite être utilisés comme stabilisants de la dispersion, ou bien être formés *in situ*, au cours de la polymérisation en dispersion.

- Copolymères à blocs préformés.

Un certain nombre de travaux ont montré que les copolymères à blocs sont des stabilisants efficaces pour différents types de polymérisations en dispersion. Des systèmes stables, monodisperses et avec des tailles de particules variables sont ainsi accessibles. Certaines équipes se sont intéressées à l'effet du rapport de longueur de blocs (bloc stabilisant/bloc d'ancrage) sur la taille des particules. Ces études nécessitent de disposer de copolymères bien définis. Pour ce faire, les copolymères peuvent être synthétisés par voie anionique, comme pour les polystyrène-*b*-poly(diméthyle siloxanes) -*PS-b-PDMS*- utilisés par Dawkins *et al.*<sup>65</sup> pour des dispersions de poly(méthacrylate de méthyle) dans des milieux de type alcanes, ou encore les polystyrène-*b*-poly(oxyde d'éthylène) -*PS-b-POE*- pour des dispersions de polystyrène dans le méthanol. Armes *et al.*<sup>66</sup> ont quant à eux obtenu des copolymères poly(méthacrylate de diéthylaminoéthyle)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) -*PDEAEMA-b-PMMA*- par



## Polymérisation radicalaire en dispersion organique

polymérisation par transfert de groupe. Enfin, la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) permet également d'obtenir de tels copolymères de manière relativement aisée<sup>67</sup>.

Pour être efficaces, ces stabilisants doivent être introduits dans des proportions relativement importantes, et par ailleurs, ils présentent l'inconvénient de nécessiter une étape de préformation.

- Formés *in situ* :

La formation de copolymères à blocs *in situ* est également possible. Il s'agit alors d'utiliser des macroamorceurs ou macroagents de transfert. Plusieurs équipes se sont intéressées à cette stratégie<sup>68-73</sup> et ont montré que celle-ci permet d'améliorer l'efficacité de stabilisation par rapport aux systèmes impliquant des homopolymères (PVP ou HPC). Les résultats de ces travaux sont synthétisés et discutés davantage dans la suite de ce chapitre bibliographique (§1.2.3 p. 35). Mais de manière générale, on retiendra que ces espèces ne sont pas forcément impliquées quantitativement dans la stabilisation des particules : dans le cas des macroamorceurs, par exemple, la décomposition lente ou partielle des groupements amorceurs limite l'efficacité du précurseur de stabilisant. Depuis peu, certaines équipes se sont tournées vers l'utilisation de macroagents de contrôle. Ceux-ci permettent de contourner les problèmes rencontrés avec les macroamorceurs ou macroagent de transfert « classiques ». Ce sujet est également traité dans la suite de ce chapitre (§1.2.3, P. 35). Les travaux rapportés montrent que cette dernière stratégie est celle qui montre la plus grande efficacité des espèces pour la stabilisation des dispersions<sup>74-79</sup>.

### 1.2.2 Polymérisation radicalaire contrôlée en dispersion

S'il existe quelques exemples de polymérisation anionique vivante<sup>80</sup> ou par transfert de groupe<sup>81</sup> en dispersion, les travaux ayant mené à bien une polymérisation radicalaire contrôlée en dispersion sont relativement peu nombreux, ou du moins l'étaient il y a trois ans lorsque ce travail de thèse a débuté. Les quelques équipes s'étant penchées sur le sujet rencontraient en majorité le même problème : réussir à contrôler la polymérisation tout en conservant le caractère monodisperse des particules, un des avantages du procédé en dispersion. Aujourd'hui, ce problème et ses causes diverses (selon le

procédé de contrôle) ont pu être contournés, du moins en partie. La littérature rapporte ainsi plusieurs systèmes efficaces tant sur le plan du contrôle macromoléculaire que sur les caractéristiques colloïdales. Il s'agit aujourd'hui d'un sujet faisant l'objet d'un nombre croissant de publications.<sup>36,51,52,74,82-98</sup>

### ▪ **Problèmes rencontrés lors des premières tentatives.**

Les premiers systèmes de PRC en dispersion étudiés concernent aussi bien la NMP, que la polymérisation RAFT ou encore l'ATRP. Si pour chacune des trois techniques un certain nombre de problèmes sont apparus, c'est pour la NMP que la tâche s'annonçait la plus compliquée. Ces difficultés, qui ont été surmontées par la suite, sont synthétisées et expliquées dans ce paragraphe afin d'en extraire les clés et pièges à éviter pour mener à bien une PRC en dispersion.

#### **-NMP.**

Pour ce qui est de la NMP, les premiers travaux, décrivent globalement des caractéristiques communes : il est possible de contrôler la polymérisation, avec des indices de polymolécularité faibles ou du moins plus faibles qu'en polymérisation radicalaire conventionnelle et une croissance linéaire des masses molaires avec la conversion. En revanche, le choix du solvant peut se révéler problématique, celui-ci devant être suffisamment mauvais pour le polymère formé, ce qui n'est pas évident aux températures de polymérisations mises en jeu en NMP. Par ailleurs, pour différentes raisons, de nombreux problèmes apparaissent quant à la stabilisation des particules, à leur morphologie (particules parfois non sphériques) et à leur caractère monodisperse. Enfin, les cinétiques se révèlent particulièrement lentes. Il est à noter que tous ces systèmes concernent la polymérisation du styrène, ce qui facilite donc les comparaisons. Les milieux dans lesquels sont conduites les réactions sont divers : huiles, alcools, glycols ou encore le dioxyde de carbone supercritique (scCO<sub>2</sub>).

- *choix du solvant* : Dans le système décrit par Mülhaupt *et al.*<sup>51</sup> (en l'occurrence la toute première étude de PRC en dispersion) la polymérisation est réalisée dans le décane. Les dispersions obtenues sont troubles indiquant la présence de particules. Ces dernières se révèlent très polydisperses. L'équipe de S. Armes<sup>52</sup> apporte un complément à cette première étude, en signalant un caractère insoluble insuffisamment marqué des chaînes de PS dans les huiles de type octane, nonane ou dodécane. Dans ces conditions, la polymérisation se déroule en solution plutôt qu'en dispersion en début de polymérisation et ce jusqu'à une conversion en monomère non négligeable. Il ne s'agit donc plus d'une dispersion « vraie ». Mülhaupt *et al.*<sup>51</sup> reconnaissent d'ailleurs que le caractère polydisperse de leur suspension finale est probablement dû à l'apparition de nouvelles particules dans la phase continue lors

## Polymérisation radicalaire en dispersion organique

du refroidissement du système, en raison de la précipitation de chaînes de PS, alors que ces mêmes chaînes sont solubles à la température de réaction. Les huiles n'étant pas appropriées pour une dispersion à température élevée, Armes a étudié les systèmes alcooliques. Il a ainsi montré que les alcools constituent eux aussi de trop «bons solvants» pour le PS, mais qu'un mélange éthylène glycol/eau semble adapté. Malgré le caractère insoluble du monomère styrène à température ambiante dans ce mélange, la température de réaction élevée permet sa solubilisation, et donc le déroulement d'une polymérisation en dispersion « vraie ». Le choix du solvant pour une polymérisation en dispersion contrôlée par les nitroxydes n'est donc pas trivial, compte tenu des températures de réaction élevées imposées par un système nitroxyde. Globalement, les solvants appropriés sont les glycols ou encore le  $\text{scCO}_2$  qui se révèle attractif d'un point de vue environnemental notamment.

- *Polydispersité des particules et morphologies non sphériques.* Le problème le plus récurrent dans les différents travaux entrepris concerne le caractère polydisperse de la suspension finale, même si les causes identifiées ou pressenties ne sont pas toujours les mêmes. Le système de Mülhaupt *et al.*<sup>51</sup> dans le décane mène, comme il a été mentionné précédemment, à une dispersions de particules très polydisperses. Les tailles varient entre 50 nm et 10 $\mu\text{m}$ . La raison avancée par les auteurs est la température de réaction élevée imposée par le système NMP : à 110°C, une partie des chaînes de PS sont solubles dans la phase continue, alors qu'elles ne le sont pas à température ambiante. Ainsi, le refroidissement de la suspension en fin de réaction entraîne l'apparition de nouvelles particules. Ce phénomène intervient d'ailleurs très probablement dans les autres systèmes rencontrés dans la littérature<sup>36,52,86-88</sup>, comme le soulignent certains des auteurs<sup>52,86</sup>. Une autre raison avancée par Choe<sup>36</sup> dans le cas de son système est la durée prolongée de l'étape de nucléation. Choe a étudié l'influence des solvants de type glycol dans la polymérisation en dispersion du styrène en présence de TEMPO. En faisant varier l'affinité du solvant pour le monomère et donc le polymère, il a été montré que les particules sont d'autant plus monodisperses que le solvant est mauvais, donc que la nucléation est rapide. Malheureusement, dans ce système, cette variation de l'affinité du solvant joue l'effet inverse sur l'efficacité du contrôle macromoléculaire. Par ailleurs, il est à noter que cet aspect d'affinité de solvant est lié au problème de température déjà évoqué : une température élevée favorise en effet la solubilité des espèces macromoléculaires en croissance dans la phase continue. Enfin, au-delà du problème de polydispersité des particules, Okubo *et al.*<sup>86</sup> ont également rencontré un problème quant à la morphologie de leurs particules : celles-ci se révèlent non sphériques, et montrent des signes d'agrégation. Leur étude concerne la polymérisation du styrène en dispersion dans le  $\text{CO}_2$  supercritique

en présence du nitroxyde SG1, en utilisant un précurseur de stabilisant particulier : il s'agit d'un PDMS capable d'amorcer la polymérisation en plusieurs endroits de son squelette grâce à 8 fonctions azo réparties sur la chaîne. Du fait de sa structure, ce précurseur donne majoritairement lieu à un stabilisant de la forme SG1-PS-*b*-PDMS-*b*-PS-SG1. C'est le bloc central, à affinité marquée pour le scCO<sub>2</sub>, et donc situé à la surface des particules, qui assure la stabilisation. Les extrémités PS sont quant à elles ancrées dans la particule. Selon les auteurs, cet arrangement particulier en boucle de la partie stabilisante n'est pas optimal pour une bonne stabilisation des particules (réduction de l'épaisseur de la couche par rapport au bloc étendu). Ce problème reste néanmoins très spécifique à ce système. Une seconde explication à cette morphologie des particules est donnée : à haute température, les particules de PS sont gonflées de CO<sub>2</sub>. L'extraction du CO<sub>2</sub> à l'issue de la réaction, lors de la récupération du polymère, peut affecter la morphologie. Il s'agit donc là d'un problème plus général, commun aux polymérisations conduites dans le scCO<sub>2</sub>.

Finalement, de manière plus globale, on retiendra que pour obtenir une dispersion monodisperse en mettant en œuvre la NMP, la difficulté principale est de réussir une nucléation rapide et d'éviter une nucléation secondaire, malgré la température élevée de réaction.

- *Indices de polymolécularité plus élevés qu'en bulk*. Il apparaît également au travers des différentes études que s'il est possible d'atteindre des indices de polymolécularité inférieurs à ceux d'une polymérisation radicalaire conventionnelle, ces premiers restent tout de même supérieurs à ceux d'une PRC en milieu homogène<sup>51,86-88</sup>. Plusieurs explications sont avancées à ce phénomène.

Tout d'abord, pour tous les systèmes présentés, les cinétiques de polymérisation en dispersion en présence de nitroxydes se révèlent particulièrement lentes. La durée prolongée de la polymérisation favorise les réactions de terminaison ou de transfert irréversibles, ce qui affecte l'indice de polymolécularité<sup>51</sup>.

Par ailleurs, le partage des espèces entre les phases ségréguée et continue est également en cause : 1) Il existe ainsi une différence de concentration en radicaux nitroxydes entre les deux phases. La polymérisation n'ayant pas lieu exclusivement dans la phase ségréguée, cette différence de concentration donne lieu à des équilibres d'activation-désactivation différents, et donc à des degrés de contrôle différents<sup>51</sup> 2) La localisation du monomère dans les particules, par rapport à une polymérisation en solution, est plus propice au phénomène d'autoamorçage thermique<sup>87</sup>, ce qui entraîne la création de nouvelles chaînes en cours de réaction, et dégrade donc l'homogénéité de la distribution. Mais le phénomène qui semble jouer un rôle majeur dans la création de nouvelles chaînes en cours de polymérisation est d'après Okubo *et al.*<sup>87,88</sup> le transfert au monomère.

## Polymérisation radicalaire en dispersion organique

Finalement, les indices de polymolécularité plus élevés en dispersion qu'en masse ou en solution sont les indicateurs de phénomènes indésirables intervenant dans la réaction. Cependant, leur importance demeure relativement limitée puisque les  $I_p$  restent dans la plupart des cas acceptables, avec des valeurs largement inférieures ( $<2$ ) aux valeurs couramment obtenues pour les polymérisations radicalaires conventionnelles en dispersion (4-5).

### **-ATRP.**

Les premiers travaux relatifs à l'ATRP en dispersion ont été réalisés en milieu  $scCO_2$ <sup>82,99</sup>. Ils concernent la polymérisation du MMA, mais mettent en jeu deux stratégies différentes ; il s'agit soit d'un système d'ATRP avec un copolymère à blocs en tant que stabilisant de la dispersion<sup>99</sup>, soit d'un système plus original mettant en œuvre un précurseur de stabilisant capable d'amorcer la polymérisation de par sa fonction Br en extrémité de chaîne<sup>82</sup>. Les résultats témoignent d'un relativement bon contrôle de la polymérisation. En revanche, dans les deux cas, ce sont des problèmes liés aux caractéristiques colloïdales de la dispersion qui limitent le système (instabilité, particules non sphériques ou encore caractère polydisperse). De la même manière, Pan et son équipe ont mis en évidence la nature contrôlée de la polymérisation en dispersion de la 4VP dans un mélange éthanol/eau en présence d'un PEG fonctionnalisé Br en son extrémité et d'un système de contrôle classique d'ATRP (métal et ligand)<sup>95</sup>. Le but premier de ces travaux étant la réticulation des particules au cours de l'auto-assemblage, les données concernant les tailles de particules et leur distribution ne concernent que le système réticulé. Il apparaît cependant que la distribution des tailles d'objets n'est pas vraiment monodisperse. Il apparaît donc encore une fois difficile d'allier contrôle de la polymérisation et caractère monodisperse de la dispersion. C'est l'une des difficultés également rencontrée dans le système NMP.

### **-RAFT.**

L'utilisation de la technique RAFT en dispersion n'a fait l'objet que d'une étude exploratoire avant qu'un système efficace ne soit mis au point. C'est l'équipe de Choe<sup>36</sup> en Corée qui s'est en premier penchée sur le sujet, en étudiant la polymérisation en dispersion du styrène dans l'éthanol avec pour stabilisant la PVP et en utilisant un agent RAFT photo-amorceur. Si certaines des explications des auteurs restent approximatives ou peu convaincantes, leurs résultats montrent comme pour les systèmes NMP, deux problèmes majeurs qui limitent le système : les particules sont polydisperses, et les indices de polymolécularité se révèlent plus élevés que pour un système homogène (solution ou masse). Pour ce

qui est des tailles de particules, la distribution est d'autant plus large que la concentration en agent RAFT est élevée. Cet effet s'accompagne d'une augmentation du diamètre moyen des particules. L'agent RAFT contrôlant le nombre de chaînes tout comme l'amorceur en polymérisation radicalaire classique, la tendance observée suit la tendance générale décrite lorsque la concentration en amorceur augmente dans un système de polymérisation en dispersion conventionnelle. Les indices de polymolécularité élevés sont quant à eux attribués à une dégradation de la PVP sous l'effet de l'irradiation UV<sup>100</sup>. Si ces problèmes restent spécifiques au système étudié, force est de constater qu'il est difficile d'obtenir une dispersion de particules monodisperse. Les résultats présentés par Howdle<sup>94</sup> et son équipe concernent la polymérisation du MMA en dispersion dans le scCO<sub>2</sub> en présence d'un agent RAFT. Les auteurs montrent qu'il est possible de contrôler la polymérisation dans ces conditions. Cependant il apparaît que les particules ne sont pas monodisperses.

Au travers de ces premiers systèmes mis en place pour tenter d'appliquer la PRC au procédé de polymérisation en dispersion, il apparaît qu'il est possible de contrôler la polymérisation. En revanche, l'obtention de particules stables, sphériques et surtout monodisperses se révèle loin d'être triviale. Des explications diverses sont mises en avant, mais se révèlent finalement spécifiques à chaque système. Or, un aspect mentionné par certains auteurs peut s'appliquer à priori dans tous ces cas, aussi variés soient-ils : la sensibilité de l'étape de nucléation à sa durée dans le temps. C'est cette étape qui régit le nombre de particules du système final, ainsi que la distribution des diamètres; si l'on considère l'enchaînement des événements qui la constitue, on conçoit aisément que le contrôle même de la croissance des chaînes en PRC bouleverse totalement l'enchaînement en question par rapport à une polymérisation radicalaire conventionnelle. Cet aspect pris en considération, il semble alors intéressant de se pencher en premier lieu sur ce problème, pour tenter d'atteindre des caractéristiques colloïdales satisfaisantes. C'est ce qu'on fait plusieurs équipes en proposant des systèmes qui jouent, directement ou indirectement, sur l'étape de nucléation. Il existe ainsi aujourd'hui plusieurs exemples de PRC en dispersion « efficaces ».

- **Stratégies fructueuses.**

Suite aux premiers travaux entrepris, plusieurs systèmes efficaces tant du point de vue contrôle macromoléculaire que des caractéristiques colloïdales ont émergé. Bien que différentes, les stratégies

## Polymérisation radicalaire en dispersion organique

employées permettent de contourner les problèmes liés à la nucléation évoqués précédemment. L'une de ces stratégies consiste à accélérer la polymérisation pour réduire la durée de nucléation. L'autre met en jeu un stabilisant réactif (fonctionnalisé agent de contrôle) pour former des copolymères à blocs *in situ* qui s'auto-assemblent. Enfin la dernière consiste à n'injecter l'agent de contrôle dans le milieu de polymérisation qu'une fois la nucléation terminée. Ces stratégies sont employées pour les différentes techniques de contrôle.

### ***-accélération de la réaction.***

**NMP.** Il est connu que pour obtenir une dispersion de particules isodisperses en taille, il est souhaitable que l'étape de nucléation soit rapide dans le temps<sup>101,102</sup>. Or, dans le cas des PRC qui procèdent par terminaison réversible, la cinétique de polymérisation est sensiblement ralentie par rapport à une polymérisation radicalaire conventionnelle, du fait de la diminution de concentration en centres actifs propageants. Ce ralentissement est d'autant plus marqué en NMP, car en début de réaction, les radicaux nitroxydes s'accumulent de manière importante dans le milieu suite à l'établissement de l'effet radical persistant. L'excès de nitroxydes déplace alors fortement l'équilibre d'activation/désactivation vers les espèces dormantes, et la polymérisation s'en trouve d'autant plus ralentie. Un tel effet cinétique sur le procédé de polymérisation en dispersion perturbe donc la nucléation et mène à des particules non monodisperses. Il a cependant été montré pour une polymérisation en milieu homogène utilisant le TEMPO, qu'il est possible de contrebalancer ce ralentissement par un ajout d'acide fort dans le milieu<sup>103-106</sup>. L'acide réagit avec les radicaux TEMPO en excès et contribue à réduire leur concentration, ce qui permet une accélération de la réaction. Dans ce contexte, Choe et son équipe ont utilisé l'acide camphorsulfonique<sup>85</sup> lors de la polymérisation du styrène en dispersion dans le tripropylène glycol. Ce système se révèle efficace puisqu'il mène à une dispersion de particules isométriques, tout en n'affectant que de manière limitée le caractère contrôlé de la polymérisation. Cette méthode est cependant spécifique aux systèmes NMP.

### ***-Utilisation d'un agent de contrôle macromoléculaire.***

Une toute autre méthode consiste à utiliser des macroréactifs qui interviennent dans le contrôle de la polymérisation. Ces polymères sont choisis pour être solubles dans la phase continue. Ils comportent une fonctionnalité spécifique, qui permet d'amorcer la polymérisation ou bien de la contrôler, voire même dans certains cas d'assurer ces deux rôles. Ainsi, les chaînes additionnent durant le cours de la polymérisation en dispersion de nouvelles unités monomères entraînant la formation d'un bloc de

nature insoluble vis-à-vis de la phase continue. Lorsque le bloc insoluble atteint une certaine longueur critique, les copolymères à blocs s'auto-assemblent pour donner lieu à des micelles puis des particules. Finalement, ce macroréactif impliqué dans le contrôle de la polymérisation joue également le rôle de stabilisant de la dispersion finale. Le premier exemple fructueux d'un tel système met en œuvre une polymérisation RAFT. Cette stratégie a ainsi été utilisée par Zheng *et al.*<sup>74</sup> Ceux-ci l'ont mise en œuvre dans le but d'obtenir des micelles de poly-4-vinylpyridine réticulées lors de la synthèse, et non dans le but de contrôler la polymérisation : ils ont ainsi copolymérisé la 4-vinylpyridine et le divinylbenzène en dispersion dans le cyclohexane, en utilisant un polystyrène fonctionnalisé dithiobenzoate en tant que précurseur de stabilisant. Ces résultats concernant le système réticulé montrent que les objets obtenus ont un diamètre inférieur à 50 nm et sont monodisperses en taille. Malheureusement, la réticulation de leur système ne permet pas d'apprécier la qualité du contrôle de la polymérisation. Cependant, une expérience préliminaire réalisée sans DVB permet de retracer l'évolution des masses molaires moyennes expérimentales en fonction de la conversion. Il apparaît alors que l'évolution est linéaire.

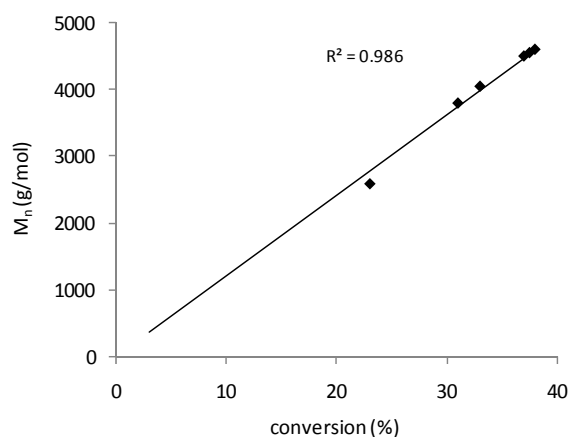


Figure 6 – Evolution des masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) pour le système décrit par Zheng : polymérisation de la 4-vinylpyridine en dispersion dans le cyclohexane en présence d'un polystyrène fonctionnalisé dithiobenzoate à une de ses extrémités<sup>74</sup>.

Delaittre *et al.* se sont intéressés à la NMP du *N,N*-diéthylacrylamide en dispersion dans l'eau<sup>91</sup> (monomère hydrosoluble, polymère hydrophobe à  $T > 32^\circ\text{C}$ ), en présence d'un homopolymère PAA (soluble dans l'eau sous sa forme basique) fonctionnalisé SG1 en son extrémité. Il s'agit donc d'une macroalcoxyamine. Des résultats en cours de publication montrent un caractère contrôlé de la polymérisation, et une distribution étroite des tailles de particules.



## Polymérisation radicalaire en dispersion organique

En résumé, la technique utilisant un agent de transfert sous forme macromoléculaire permet de contrôler la polymérisation, tout en conservant le caractère stable et monodisperse de la dispersion. Il est à noter que cette technique ne permet pas d'atteindre des diamètres de particules supérieurs à 200 nm (la concentration en agent de contrôle doit être relativement importante pour une bonne qualité du contrôle de la polymérisation. De ce fait, la concentration en précurseur de stabilisant est également relativement importante et mène à des diamètres de particules relativement faibles).

### ***-Addition retardée de l'agent de contrôle.***

Une troisième méthode permet de contourner les problèmes liés à la nucléation lors d'une polymérisation radicalaire contrôlée en dispersion. C'est Winnik et son équipe qui ont en premier proposé de retarder l'addition de l'agent de contrôle, une fois la nucléation terminée<sup>84,89</sup>. Ils ont ainsi contrôlé la polymérisation du styrène en dispersion dans l'éthanol en présence du dithiobenzoate de 1-cyano-méthylpropyle en tant qu'agent RAFT<sup>89</sup>. L'agent RAFT est additionné au-delà de quinze minutes de polymérisation, temps au bout duquel la nucléation est terminée<sup>107</sup>. Par la suite, d'autres équipes ont repris cette technique de « post-addition ». Choe et al.<sup>93</sup> ont ainsi contrôlé la polymérisation du styrène en dispersion dans l'éthanol en additionnant l'agent RAFT, le dithiobenzoate de *tertio*-butyle ; les dispersions obtenues sont stables et monodisperses, avec des diamètres de particules de l'ordre du micron. Matyjaszewski<sup>92</sup> a également utilisé cette technique lors de l'ATRP du styrène en dispersion dans l'éthanol. Il montre qu'en retardant l'injection du  $\text{CuBr}_2$  et du ligand, une dispersion de particules stable et monodisperse est obtenue, avec des tailles de particules de l'ordre du micron, et un caractère contrôlé de la polymérisation.

La revue des différentes tentatives d'application de la PRC au procédé en dispersion a fait apparaître un nombre important de problèmes empêchant d'atteindre cet objectif. Si beaucoup de ces problèmes se sont révélés spécifiques au système employé, il a tout de même été possible d'identifier quelques aspects communs dans les résultats obtenus. Ainsi, il apparaît clairement qu'il est relativement « aisé » de contrôler la polymérisation, mais aux dépens du caractère monodisperse de la dispersion. Le cours des événements lors d'une PRC (en termes de croissance de chaîne) étant fondamentalement différent

de celui d'une PR conventionnelle, on conçoit que l'étape de nucléation puisse être bouleversée. Pour contourner les problèmes rencontrés, trois stratégies ont été présentées. L'une d'entre elles (accélération de la réaction) est spécifique aux systèmes NMP. Pour ce qui est des deux autres, elles semblent tout aussi efficaces l'une que l'autre, et applicables en NMP, ATRP et RAFT. Celle faisant intervenir un macro(agent de contrôle) en tant que précurseur de stabilisant et agent de contrôle mène généralement à des tailles de particules inférieures à 100 nm. L'autre technique consiste à injecter l'agent de contrôle une fois l'étape de nucléation terminée. Cette technique peut permettre d'atteindre des tailles de particules supérieures à 100 nm. Finalement, le choix de l'une ou l'autre des méthodes dépendra principalement du produit final visé.

### 1.2.3 Utilisation de macroréactifs comme stabilisant

Le rôle du stabilisant utilisé pour les polymérisations en dispersion est de contrôler les caractéristiques colloïdales du système final obtenu. La stabilité de la dispersion, la taille des particules et leur distribution dépendent notamment de sa nature et de sa concentration. Si les homopolymères de types poly(*N*-vinylpyrrolidone) -PVP- ou hydroxypropyle cellulose -HPC- ont été et sont encore largement utilisés, de nouveaux types de stabilisants sont aujourd'hui étudiés : des stabilisants réactifs. Il s'agit en fait d'améliorer « l'efficacité » des stabilisants employés : l'utilisation d'homopolymères tels que la PVP ou l'HPC repose sur la mise à profit des réactions de transfert au polymère qui interviennent dans toute polymérisation radicalaire. De cette manière, des copolymères greffés se forment durant la réaction et permettent un bon ancrage du copolymère formé à la particule. Cependant, ces réactions n'interviennent qu'à hauteur de 5 à 10%, sur la totalité de la polymérisation, impliquant la nécessité d'introduire une quantité non négligeable d'homopolymère dans le milieu réactionnel. L'utilisation de précurseurs de stabilisants porteurs de fonctions réactives doit permettre d'impliquer quantitativement ces espèces lors de la polymérisation en dispersion, et donc de réduire la quantité de stabilisant dans le milieu. Différents types de précurseurs de stabilisants réactifs ont dans ce but été employés : des macroamorceurs, macromonomères, macroagents de transfert et enfin plus récemment des macroagents de contrôle.

## Polymérisation radicalaire en dispersion organique

**Macromonomères** – L'utilisation d'un macromonomère en tant que précurseur de stabilisant lors d'une polymérisation en dispersion mène à la formation d'un copolymère greffé (Figure 7). Le squelette insoluble assure l'ancrage du copolymère à la particule, alors que les greffons solubles assurent la stabilisation stérique des particules.

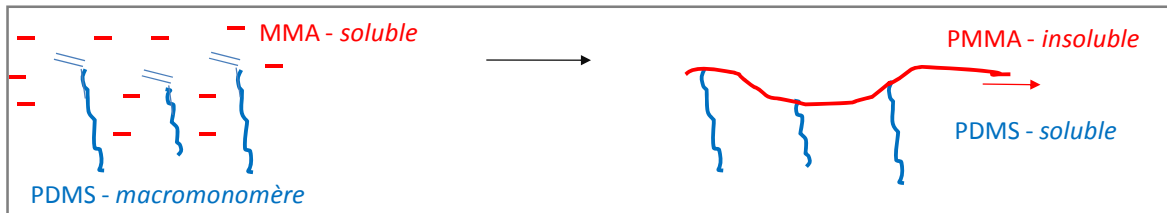


Figure 7 – exemple de formation d'un copolymère greffé à partir d'un macromonomère.

C'est Pelton et son équipe qui, en 1990, décrivent la première utilisation d'un macromonomère lors d'une polymérisation en dispersion. Le système décrit la polymérisation du MMA dans l'hexane, en présence de chaînes de PDMS porteuses d'une fonction vinylique<sup>55,56</sup>. Par la suite, cette technique a été employée dans différents systèmes, impliquant principalement les milieux alcooliques<sup>57-62</sup>, et le scCO<sub>2</sub><sup>108-112</sup>, et de manière plus marginale les huiles hydrocarbonées<sup>63,64</sup>. Ces différentes études montrent qu'en général, la substitution d'un homopolymère non réactif par un macromonomère lors d'une polymérisation en dispersion mène à une stabilisation plus efficace de la dispersion. Ceci permet donc de réduire la quantité de stabilisant, ou plutôt de précurseur de stabilisant initialement introduit. Cependant, la synthèse de ces macromonomères se révèle souvent compliquée et n'offre pas une grande variété de composés. Par ailleurs, les rapports de réactivités entre le macromonomère et le monomère jouent un rôle important dans le processus d'ancrage du monomère au polymère constitutif des particules. Des espèces très riches en macromonomère peuvent par exemple être formées en début de polymérisation, et rendre l'incorporation de ces espèces dans la particule difficile.

**Macroamorceurs** – L'utilisation d'un macroamorceur en tant que précurseur de stabilisant lors d'une polymérisation en dispersion mène à la formation de copolymères à blocs, comme l'illustre l'exemple de la Figure 8. Le précurseur de stabilisant forme au sein du copolymère final un (ou des) bloc(s) de nature soluble assurant la stabilisation des particules, alors que le (ou les) bloc(s) nouvellement formé(s), de nature insoluble, assure(nt) l'ancrage du copolymère à la particule.

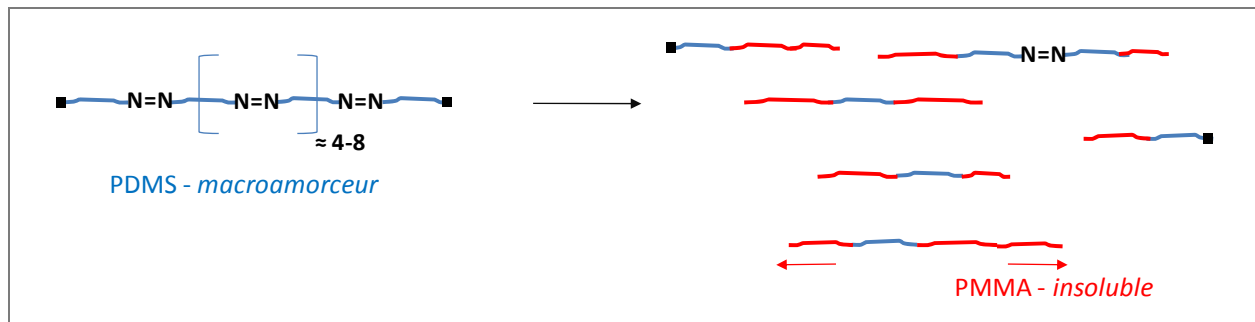


Figure 8 - formation de copolymères à blocs à partir d'un macroamorceur.

Trois systèmes utilisant des macroamorceurs lors d'une polymérisation en dispersion sont décrits dans la littérature. Capek<sup>68</sup> s'est intéressé en 1995 à un poly(oxyde d'éthylène), POE, porteur de fonctions azo (macroamorceur), mais comportant également un groupement polymérisable (macromonomère). Il a utilisé ce « macroinimer » pour les polymérisations du styrène et du MMA en dispersion dans un mélange éthanol/eau. L'étude concerne davantage la cinétique que les caractéristiques colloïdales de la dispersion.

Feijen<sup>69,70</sup> s'est de son côté intéressé à un système redox mettant en jeu les couples POE-OH/ Ce<sup>IV</sup> et HO-POE-OH/Ce<sup>IV</sup>. La polymérisation du NIPAM dans l'eau à 50°C en présence de ces deux types de macroamorceurs a été étudiée. Les systèmes ne peuvent cependant pas être qualifiés d'efficaces, puisque seulement 10% des macromorceurs sont impliqués dans la polymérisation et mènent à la formation de copolymères à blocs stabilisants.

Enfin, Okubo<sup>71</sup> présente l'utilisation d'un macro-amorceur de nature PDMS, porteur au sein de son squelette de groupements azo, lors de la polymérisation en dispersion du MMA dans le scCO<sub>2</sub>. La dispersion finale se révèle stable, avec des diamètres de particules de l'ordre de 200 nm. Cependant, ce système n'est pas optimal : les auteurs ont pu montrer que seulement 30% des groupements azo sont décomposés. Les « cheveux » PDMS stabilisant les particules sont alors encore porteurs de groupements clivables. Ceci cause des problèmes de stabilité de la dispersion lors d'une exposition à la chaleur, comme l'ont montré les auteurs, mais la stabilité de la dispersion à long terme est très certainement également affectée. Enfin, il est à noter que le stabilisant est introduit dans ce système à hauteur de 50 wt% par rapport au MMA.

Finalement, ces trois systèmes mettant en jeu des macromorceurs montrent que les problèmes liés à l'efficacité d'amorçage limitent les performances de ce type de précurseur de stabilisant. Par ailleurs, il

## Polymérisation radicalaire en dispersion organique

est à noter que, comme pour les macromonomères, la synthèse des macroamorceurs, n'est pas triviale, et la variété des composés accessibles n'est pas large.

**Macroagents de transfert** – Les macroagents de transfert donnent lieu à des copolymères à blocs.

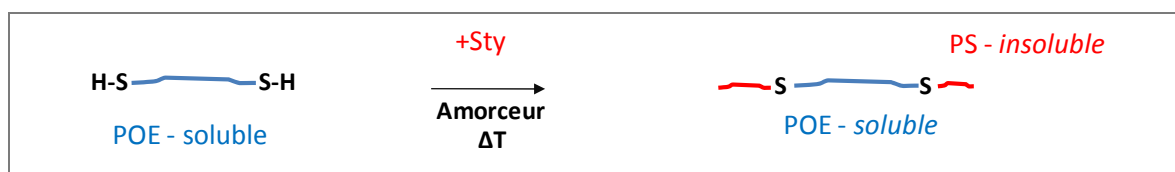


Figure 9 – Formation de copolymères à blocs à partir d'un macroagent de transfert.

Bourgeat-Lami et Guyot<sup>72</sup> ont utilisé un POE-SH lors de la polymérisation du styrène en dispersion dans l'éthanol. Ils ont obtenu des dispersions de particules isométriques, avec des diamètres de particules compris entre 200 et 2000 nm selon la quantité de POE-SH introduit. Leur étude montre cependant que seulement 15% du macroagent de transfert joue un rôle dans la stabilisation des particules. Selon les auteurs, ce faible taux d'incorporation des POE à la surface des particules peut être dû à une fréquence élevée des réactions de transfert dès le début de la réaction. Dans ce contexte, le bloc PS formé sur le POE initial est alors trop court pour engendrer un caractère « amphiphile » suffisant et permettre l'ancrage des copolymères aux particules.

Okubo et son équipe<sup>73</sup> ont utilisé un PDMS fonctionnalisé mercaptopropyl en extrémités de chaîne, en tant que précurseur de stabilisant lors de la polymérisation en dispersion du MMA dans le scCO<sub>2</sub>. Ils ont ainsi pu obtenir des dispersions de particules sphériques. Ce système est avantageux dans le sens où le précurseur de stabilisant (PDMS-(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>-SH) est commercial. Cependant, l'étude montre que seulement 20% du précurseur est impliqué dans la stabilisation des particules.

Pour conclure, les macroagents de transfert peuvent également être utilisés en tant que précurseurs de stabilisant lors de polymérisations en dispersion. Par rapport aux macroamorceurs, ils présentent l'avantage de réagir quantitativement dès le début de la réaction pour former les copolymères à blocs. Cependant, il apparaît que si la fréquence des transferts est trop importante, le nombre d'unités monomères additionnées peut se révéler trop faible pour donner une espèce au caractère « amphiphile » suffisamment marqué, et donc pour assurer un bon ancrage des copolymères à la particule.

**Macroagents de contrôle** – Les macroagents de contrôle donnent lieu des copolymères à blocs. Depuis l'émergence des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée au cours des 20 dernières années, certaines équipes se sont intéressées à l'utilisation d'agents de contrôle sous forme macromoléculaire lors de polymérisations en dispersion.

Certains des systèmes visent à contrôler la polymérisation ; dans ce cas, les taux de précurseur de stabilisant sont relativement élevés par rapports aux systèmes mettant en jeu des macroamorceurs, macromonomères (§1.2.2, p. 26). Ces systèmes sont ici a nouveau brièvement mentionnés, avec pour but de faire ressortir la capacité des macroagents de contrôle à être impliqués quantitativement ou non dans la stabilisation de la dispersion finale. Pour d'autres systèmes, il peut également être astucieux de simplement mettre à profit la réactivité et le caractère vivant de ces macroagents de contrôle, pour optimiser l'efficacité de stabilisation des dispersions.

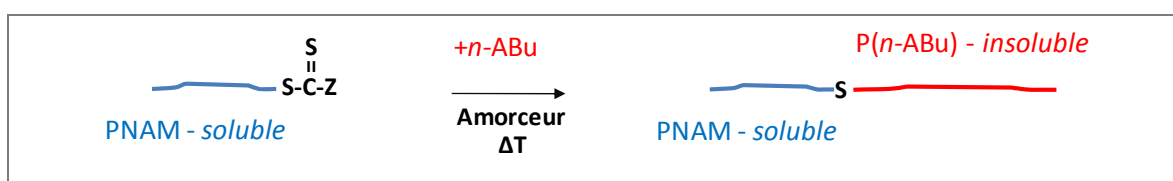


Figure 10 – Formation de copolymères à blocs à partir d'un macroagent RAFT : système rapporté par D'Agosto, mettant en jeu un Poly(*n*-Acryloylmorpholine) fonctionnalisé dithiobenzoate pour la polymérisation de l'acrylate de *n*-Butyle dans un mélange eau/éthanol.

C'est Okubo et son équipe qui ont les premiers, à partir de 2004, utilisé des macroagents de contrôle lors d'une polymérisation en dispersion. Leurs premiers travaux dans ce sens décrivent la polymérisation du MMA dans le  $scCO_2$  en présence d'un macroamorceur d'ATRP de la forme PDMS-Br<sup>75</sup>. Par la suite, la même équipe a utilisé une macroalcoxyamines de nature PDMS pour la polymérisation du styrène encore une fois dans le  $scCO_2$ <sup>76,77</sup>. Ces trois études s'intéressent davantage au caractère contrôlé de la polymérisation qu'aux caractéristiques colloïdales de la dispersion finale; mais le caractère contrôlé des polymérisations présentées, montre que les macroréactifs sont quantitativement consommés.

Notre équipe s'est intéressée à la copolymérisation du *N,N*-diéthylacrylamide (DEAAm) et du *N,N'*-méthylènebisacrylamide en dispersion dans l'eau, en présence d'un poly(acide acrylique)-SG1<sup>78</sup>. La méthode permet d'obtenir une dispersion de particules stables et monodisperses. Il apparaît que la macroalcoxyamine participe efficacement à la stabilisation de la dispersion.

Pan<sup>74</sup> et son équipe ont utilisé un polystyrène fonctionnalisé dithiobenzoate en son extrémité (*PS-DTB*) pour copolymériser la 4-vinylpyridine et le divinylbenzène en dispersion dans le cyclohexane. Les objets

## Polymérisation radicalaire en dispersion organique

formés ont des diamètres inférieurs à 50 nm, et le système souffre d'un effet retard marqué. Mais encore une fois, ce système montre que le PS-DTB est quantitativement impliqué dans la polymérisation en dispersion.

Enfin, D'Agosto *et al.*<sup>79</sup> décrivent l'utilisation d'un poly(n-acryloylmorpholine) (PNAM) fonctionnalisé dithiobenzoate lors de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en dispersion dans un mélange eau/éthanol. Si encore une fois la polymérisation est marquée par un effet retard, on retiendra que cette méthode permet d'obtenir des dispersions stables et monodisperses, avec des diamètres de particules compris entre 100 et 300 nm. Cependant, dans ce système, il apparaît que seulement 55% du macroagent RAFT initialement introduit est finalement ancré à la surface des particules. La raison de cette efficacité partielle n'est pas mise en évidence. Mais quoiqu'il en soit, cette valeur de 55% se révèle largement supérieure à celle observée pour les macroagents de transfert « classiques ». Pour rappel, Bourgeat-Lami et Guyot<sup>72</sup> avaient montré que seulement 15% d'un poly(oxyde d'éthylène) fonctionnalisé SH (*POE-SH*) sont impliqués dans la stabilisation d'une dispersion de polystyrène dans l'éthanol.

Enfin, de manière générale, il est à noter que la synthèse de tels précurseurs se révèle relativement simple par rapport à une synthèse de macromonomère ou de macroamorceur classique, et est adaptable à une variété de monomères relativement grande.

Les quelques exemples rencontrés dans la littérature montrent ainsi que les macroréactifs utilisés en tant que précurseurs de stabilisant lors d'une polymérisation en dispersion se révèlent plus efficaces que les homopolymères classiquement employés. Les travaux relatifs aux macromonomères, macroamorceurs radicalaires classiques, macro agents de transfert « classiques » et enfin macroagents de contrôle rapportés dans ce paragraphe, font ressortir les avantages que présentent les macroagents de contrôle par rapport aux autres macroréactifs. La limite que présentent les systèmes utilisant des macromonomères est liée aux rapports de réactivités. L'incorporation du macromonomère dans les chaînes nouvellement formées est souvent incomplète et peut rendre difficile l'ancrage de ces espèces aux particules. Pour ce qui est des macroamorceurs, la décomposition lente et partielle des groupements amorceurs peut se révéler problématique. Ceci limite l'implication des chaînes dès le début de la réaction. Pour remédier à ce problème, il est possible d'employer plutôt des macroagents de transfert « classiques » (ex : *POE-SH*), dont la grande réactivité permet une réaction rapide des espèces dès le début de la polymérisation. Cependant, cette réactivité importante est également responsable du caractère « amphiphile » insuffisamment marqué des copolymères formés. Ceci nuit à

l'ancrage de ces espèces aux particules. Les macroagents de contrôle (RAFT, ATRP ou NMP) permettent de contourner ce problème tout en étant également réactifs dès les premiers temps de la polymérisation (à quelques exceptions près) : la réversibilité des réactions qu'ils mettent en jeu (terminaison -NMP et ATRP- ou transfert -RAFT-) confère un caractère vivant aux précurseurs de stabilisant. Les copolymères formés peuvent ainsi croître pendant la durée de la polymérisation, et leur caractère insoluble global se renforce. L'ancrage des copolymères aux particules est donc particulièrement efficace.

Outre les aspects généraux des polymérisations RAFT d'une part et des polymérisations en dispersion d'autre part, nous nous sommes intéressés à quelques points particuliers, importants dans le contexte de ce travail de thèse. Ainsi, la question de l'effet retard rencontré lors de polymérisations RAFT en présence de certains agents de transfert a été abordée. La littérature traite principalement des systèmes utilisant les dithiobenzoates. Certains résultats expérimentaux laissent penser que l'effet retard est dû à la fragmentation lente des radicaux intermédiaires, et d'autres travaux vont plutôt dans le sens de l'existence de réactions de terminaisons irréversibles impliquant les radicaux intermédiaires. Cette question est aujourd'hui encore ouverte, et un certain nombre d'équipes tente d'élucider les mécanismes impliqués dans cet effet. Il a par ailleurs été montré que la littérature concernant la polymérisation radicalaire contrôlée en dispersion est relativement peu abondante. Les systèmes efficaces le sont encore moins. Les travaux existants décrivent globalement le même problème : il est difficile d'obtenir une bonne qualité de contrôle tout en conservant le caractère monodisperse de la dispersion. L'étape de nucléation se révèle perturbée par un mécanisme de polymérisation contrôlé. Certaines stratégies sont récemment apparues et permettent de contourner ces problèmes. Parmi elles, l'utilisation d'un macro(agent de contrôle) mène à des systèmes fructueux. Au début de ce travail de thèse, on ne comptait pas de système de PRC en dispersion fructueux. Enfin, il a été montré que l'utilisation de macroréactifs en tant que précurseur de stabilisant permet une implication plus importante de ces chaînes dans la stabilisation des particules, par rapport aux homopolymères



## Polymérisation radicalaire en dispersion organique

classiquement utilisés (PVP ou HPC). En particulier, il est possible de tirer profit de la réactivité importante des macro(agent de contrôle) pour les utiliser en tant que précurseur de stabilisant sans pour autant viser le contrôle de la polymérisation. Cette stratégie peut permettre de réduire la quantité de stabilisant dans la dispersion finale.

Les travaux présentés s'inscrivent dans ce contexte ; ils décrivent l'utilisation de poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisés thiocarbonylthio lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane.





## 2 Homopolymérisation radicalaire contrôlée de l'A2EH par RAFT : synthèse de macro(agent RAFT)

L'objectif de ce travail de thèse étant la polymérisation d'acrylates en milieu huileux dispersé, en utilisant un agent RAFT macromoléculaire en tant que précurseur de stabilisant (en visant ou ne visant pas le contrôle de la polymérisation), il s'agit dans un premier temps de synthétiser cet agent RAFT macromoléculaire. Celui-ci doit être soluble dans le milieu huileux mis en jeu, à savoir l'isododécane. C'est le poly(acrylate de 2-éthylhexyle), dont les chaînes alkyles latérales favorisent justement une bonne solubilité, qui est choisi. Le contrôle de la polymérisation des acrylates par la technique RAFT est aujourd'hui relativement bien traité dans la littérature<sup>5,7,11</sup>. Il apparaît que plusieurs types d'agents RAFT sont appropriés. Parmi eux, deux agents RAFT ont été sélectionnés dans le cadre de notre étude, un dithiobenzoate d'une part et un trithiocarbonate symétrique d'autre part. Ce chapitre présente dans un premier temps les caractéristiques de l'homopolymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en présence du dithiobenzoate. Il traite ensuite de cette même polymérisation, mais en utilisant l'agent trithiocarbonate.

### 2.1 Utilisation du dithiobenzoate de *tertio*-butyle

Il est rapporté dans la littérature, que le dithiobenzoate de *tertio*-butyle s'est révélé efficace en tant qu'agent de contrôle pour la polymérisation RAFT de l'acrylate de *n*-butyle en masse<sup>29</sup>. Il a donc été choisi pour polymériser l'acrylate de 2-éthylhexyle en vue d'obtenir un macro(agent RAFT) poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate à son extrémité.

#### 2.1.1 Synthèse du dithiobenzoate de *tertio*-butyle

La synthèse de cet agent de transfert repose sur une réaction de transestérification entre l'acide S-(Thiobenzoyl)thioglycolique et le *tertio*-butylmercaptan (Figure 11) en milieu basique. Les conditions de synthèse et de purification ont été décrites dans la partie expérimentale. Une caractérisation par RMN a été effectuée à l'issue de la synthèse. Les spectres ne montrent pas d'impureté. Le

## Utilisation du dithiobenzoate de tertio-butyle

dithiobenzoate de *tertio*-butyle est également soumis à des analyses par spectrométrie de masse. Le spectre obtenu révèle également un produit pur.

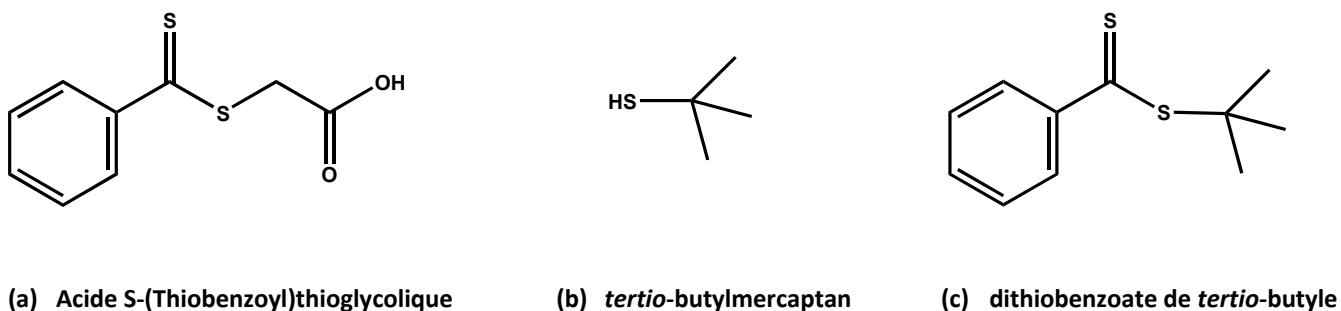


Figure 11 – Structures des réactifs (a et b) mis en jeu pour la synthèse du dithiobenzoate de *tertio*-butyle (c).

### 2.1.2 Polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse en présence du dithiobenzoate de *tertio*-butyle

Pour un bon contrôle de la polymérisation par la technique de RAFT, le rapport des concentrations initiales  $[\text{monomère}]_0/[\text{agent RAFT}]_0$  ne doit pas être trop élevé. Chernikova et al.<sup>29</sup> ont obtenu un bon contrôle de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en masse pour des concentrations en dithiobenzoate de *tertio*-butyle de l'ordre de  $10^{-2}$  mol/L, soit un rapport  $[\text{monomère}]_0/[\text{agent RAFT}]_0 = 700$ . C'est ce rapport qui détermine le degré de polymérisation moyen en nombre théorique du polymère à conversion totale ( $DP_n^{\text{th}}$ ). Compte tenu de la concentration en acrylate de 2-éthylhexyle pour réaliser la réaction en masse ( $4,78 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et dans le but d'atteindre un degré de polymérisation moyen en nombre de l'ordre de 100, la concentration initiale en agent RAFT est fixée à  $4,5 \times 10^{-2}$  mol/L. L'amorceur utilisé est le peroxy-2-éthylhexanoate de *tertio*-butyle aussi appelé Trigonox 21S® (T21S). S'il apparaît dans la littérature que de tels peroxyesters sont sujets à différentes réactions secondaires indésirables<sup>113</sup>, c'est avant tout pour des raisons d'innocuité (applications cosmétiques) que cet amorceur a été choisi. Le rapport des concentrations initiales  $[\text{agent RAFT}]_0/[\text{T21S}]_0$  détermine la proportion relative de chaînes amorcées par l'amorceur et par le radical  $R^\bullet$  issu de l'agent RAFT ; la proportion de chaînes amorcées par l'amorceur doit être négligeable devant celles issues de  $R^\bullet$ . La concentration en amorceur doit cependant être suffisamment importante pour une cinétique de polymérisation acceptable ; c'est un rapport  $[\text{agent RAFT}]_0/[\text{T21S}]_0$  de 3 qui est choisi. La réaction est réalisée à  $80^\circ\text{C}$ , avec un courant d'azote en continu

au-dessus du milieu réactionnel. Les conditions de cette polymérisation (LH225) sont rassemblées dans le Tableau 2.

**Tableau 2 - Conditions expérimentales pour LH225, polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C en présence du dithiobenzoate de tertio-butyle (DTB-tBu) et amorcée par le T21S.**

exp	[A2EH] <sub>0</sub> (mol/L)	[DTB-tBu] <sub>0</sub> <sup>a</sup> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)	[DTB-tBu] <sub>0</sub> /[Amorceur] <sub>0</sub>	DP <sub>n</sub> <sup>th</sup>
LH225	4,78 <sup>b</sup>	4,6 x 10 <sup>-2</sup>	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	3	104

a : concentration initiale en dithiobenzoate de *tertio*-butyle.

b : d<sup>A2EH</sup> = 0,88 ; M<sup>A2EH</sup> = 184,27 g/mol

La Figure 12 présente l'évolution de la conversion et de la conversion logarithmique en fonction du temps pour cette expérience. Il est à noter qu'aucune inhibition n'est observée dans le cas présent, contrairement au cas de la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle menée en présence de la même gamme de concentration en dithiobenzoate de *tertio*-butyle<sup>29</sup>. L'évolution de la conversion logarithmique est linéaire avec le temps jusqu'à 7h de réaction, indiquant une concentration constante en radicaux propageants durant cet intervalle. Le dernier point de la courbe correspondante, à 22h de réaction, marque cependant un écart par rapport à la droite, signe d'une diminution de la concentration en radicaux propageants ; la disparition des radicaux par les réactions de terminaison irréversibles n'est alors plus compensée par l'apparition de nouveaux radicaux issus de la réaction d'amorçage, probablement en raison de la consommation quasi-complète de l'amorceur après 22h de réaction (Figure 13).

## Utilisation du dithiobenzoate de tertio-butyle

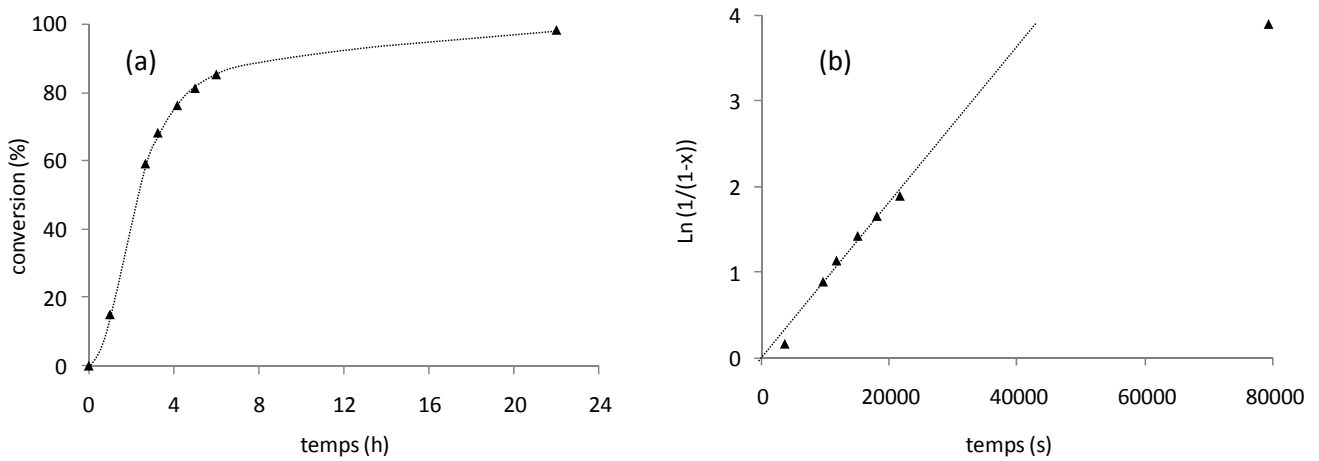


Figure 12 - Evolution de la conversion (a) et de la conversion logarithmique (b) en monomère en fonction du temps pour l'expérience LH225, polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C, en présence du dithiobenzoate de tertio-butyle et amorcée par le T21S.

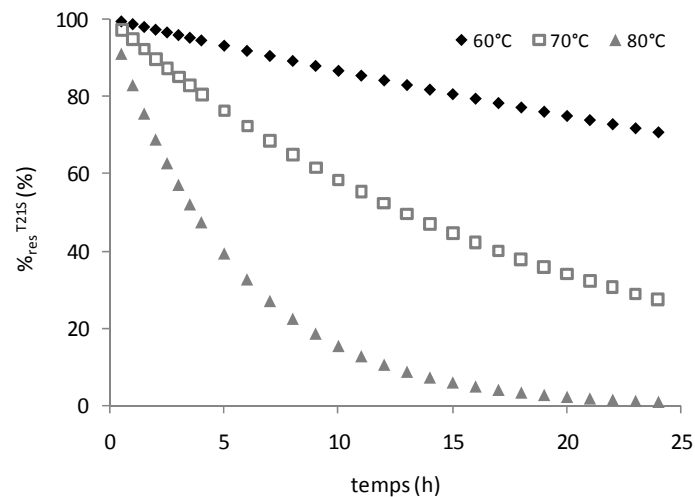


Figure 13 – Pourcentage de T21S résiduel, %resT21S, en fonction du temps, à 60, 70 et 80°C\*.

\* Le pourcentage de T21S résiduel est calculé comme suit :

$$\%_{res} T21S = (1 - e^{-k_d \times t}) \times 100 \quad \text{où} \quad \begin{cases} k_d & \text{Constante de vitesse de décomposition du T21S (calcul ci-dessous) / s}^{-1} \\ t & \text{Temps / s} \end{cases}$$

$$k_d = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{où} \quad \begin{cases} A & \text{Facteur de fréquence d'Arrhenius (1,54 x 10}^{-14} \text{ s}^{-1})^{114} \\ E_a & \text{Energie d'activation pour la décomposition de l'amorceur (1,25 x 10}^5 \text{ kJ.mol}^{-1})^{114} \\ R & \text{Constante des gaz parfaits (8,3142 J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}) \\ T & \text{Température / K} \end{cases}$$

La polymérisation semble s'effectuer sous un relativement bon contrôle : les masses molaires moyennes en nombre expérimentales,  $M_n^{PS}$ , varient linéairement avec la conversion et l'indice de polymolécularité ( $I_p$ ) final est inférieur à 1,2 (Figure 14). Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre expérimentales ( $M_n^{PS}$ ) montrent une bonne adéquation avec les valeurs théoriques ( $M_n^{th}$ ). L'efficacité  $f$  de l'agent RAFT, définie par le rapport  $M_n^{th} / M_n^{PS}$ , est proche de 100% (Tableau 3). Cependant, il est à noter que les valeurs des masses molaires moyennes expérimentales sont issues d'une analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) avec calibration réalisée à partir de standards de polystyrène, et ne reflètent donc pas nécessairement la réalité.

Il est possible de s'affranchir de la calibration en équivalents polystyrène de deux manières : 1- utiliser une détection par diffusion de la lumière pour l'analyse par SEC, 2- utiliser les coefficients de Mark-Houwink du polystyrène ( $K_{PS}$  et  $a_{PS}$ ) et du PA2EH ( $K_{PA2EH}$  et  $a_{PA2EH}$ ) pour recalculer à partir de la masse molaire moyenne en nombre en équivalents PS, une masse molaire plus proche de la réalité\*. L'expérience LH225 n'a pas été analysée par SEC munie d'une détection par diffusion de lumière ; cependant, d'autres homopolymères poly(acrylate de 2-éthylhexyle), dans la même gamme de masses molaires ont été analysés de cette manière (§ 2.2.3, p. 65) ; ces analyses révèlent dans tous les cas un écart relativement faible par rapport aux valeurs issues de l'analyse par SEC avec détection par réfractométrie différentielle (et donc calibration polystyrène). De manière générale, un coefficient empirique de 1,1 à 1,2 permet de retrouver la masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC<sup>diffusion de lumière</sup> à partir de la masse molaire moyenne en nombre déterminée par SEC<sup>réfractomètre différentiel</sup>. La seconde méthode qui consiste à utiliser les coefficients de Mark-Houwink à 25°C dans le THF pour le polystyrène et le poly(acrylate de 2-éthylhexyle)<sup>115</sup> donne les valeurs suivantes :  $M_n^{SEC\ calibration\ PS} = 19\ 635\ g/mol$  et  $M_n^{recalculée\ Mark-Houwink} = 31\ 770\ g/mol$ . L'écart est dans ce cas non négligeable. On peut alors s'interroger quant à la validité des coefficients de Mark-Houwink. Toujours concernant la qualité du contrôle, on observe bien le déplacement du pic avec la conversion sur les chromatogrammes d'exclusion stérique (Figure 15). Cependant, un épaulement aux fortes masses apparaît sur les chromatogrammes à partir de 75% de conversion et ce phénomène est d'autant plus marqué que la conversion augmente. Cette observation est cohérente avec les résultats issus de la littérature concernant la polymérisation des acrylates en présence de

---


$$* M_{PA2EH} = \left( \frac{K_{PS} \times M_{PS}^{a_{PS}+1}}{K_{PA2EH}} \right)^{\frac{1}{a_{PA2EH}+1}} \quad \text{où} \quad \begin{cases} K_{PS} = 16.10^{-5}, \text{ à } 35^\circ C \text{ dans le THF}^{115} \\ a_{PS} = 0,703, \text{ à } 35^\circ C \text{ dans le THF}^{115} \\ K_{PA2EH} = 2,5.10^{-5}, \text{ à } 25^\circ C \text{ dans le THF}^{115} \\ a_{PA2EH} = 0,803, \text{ à } 25^\circ C \text{ dans le THF}^{115} \end{cases}$$



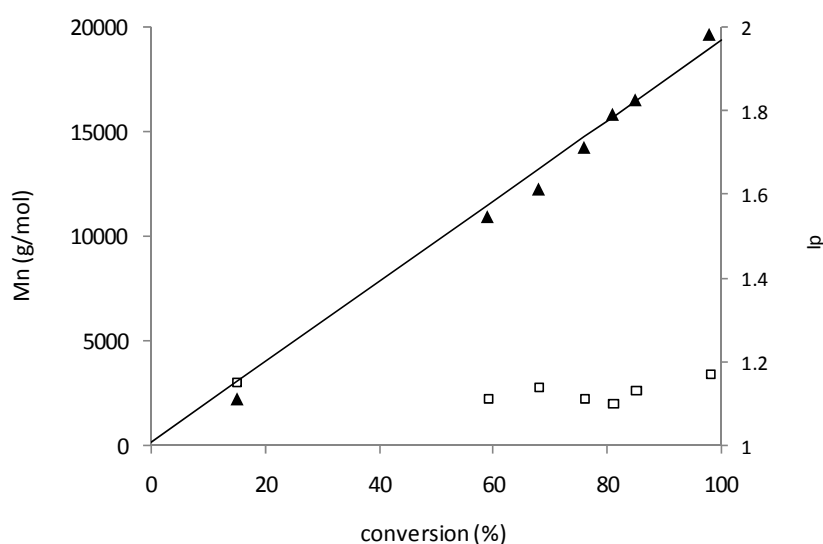
## Utilisation du dithiobenzoate de tertio-butyle

dithiobenzoates<sup>29</sup>; en effet ces équipes ont également détecté cet épaulement aux fortes masses molaires sur les chromatogrammes, pour des conversions élevées, dès lors que les pics sont suffisamment fins. Cet épaulement pourrait être le résultat de réactions de terminaison irréversible entre deux espèces propageantes, entre une espèce propageante et un radical intermédiaire ou encore entre deux radicaux intermédiaires. Il n'est cependant pas aisé de répondre à cette question, comme le montrent les différents résultats publiés dans la littérature<sup>18</sup>. Quoiqu'il en soit, si ces chaînes sont bien mortes, elles nuiront à l'utilisation du polymère en tant que macro(agent RAFT) pour la polymérisation ultérieure d'un second monomère. Ainsi, pour la synthèse des différents macro(agents RAFT), il s'agira de stopper la réaction avant que l'épaulement ne soit trop marqué, afin de limiter la proportion de chaînes mortes dans le produit final.

**Tableau 3 – Résultats de l'expérience LH225, polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C en présence du dithiobenzoate de tertio-butyle, amorcée par le T21S.**

exp	Temps (h)	Conversion (%)	$M_n^{th}$ (g/mol)	$M_n^{PS}$ (g/mol) <sup>a</sup>	$I_p$	$DP_n$	$f^b$
LH225	22	98	19 000	19 635	1,17	105	0,96

<sup>a</sup> : Masse molaire moyenne en nombre issue de l'analyse par SEC munie d'une calibration PS ; <sup>b</sup> : efficacité de l'agent RAFT définie par le rapport  $M_n^{th} / M_n^{PS}$ .



**Figure 14 – Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques et expérimentales ainsi que de l'indice de polymolécularité ( $I_p$ ) avec la conversion pour LH225, polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C en présence du dithiobenzoate de tertio-butyle amorcée par le T21S.**

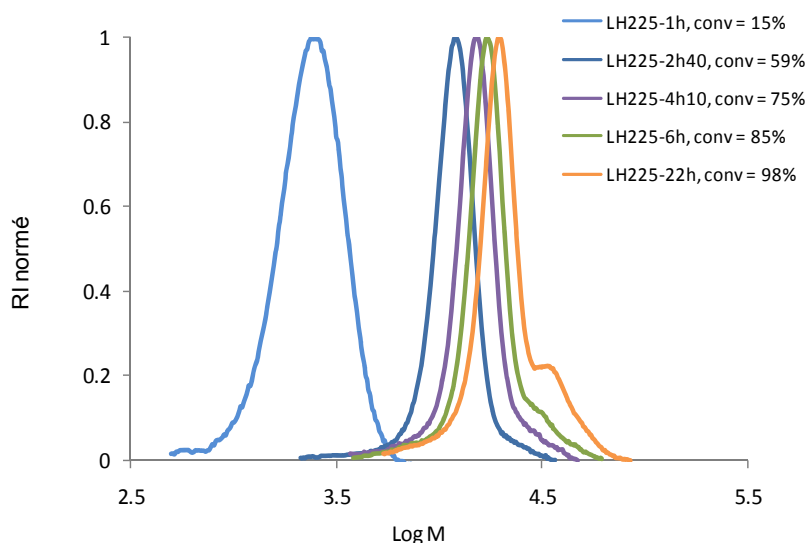


Figure 15 – Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion pour LH225, polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C en présence du dithiobenzoate de *tertio*-butyle amorcée par le T21S.

La cinétique de cette polymérisation étant connue, plusieurs poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s fonctionnalisés dithiobenzoate ont été synthétisés dans les mêmes conditions.

### 2.1.3 Différents macro(agent RAFT) synthétisés

La nature contrôlée de la polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle par le dithiobenzoate de *tertio*-butyle permet d'ajuster le degré de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , du polymère, soit en ajustant le rapport des concentrations initiales  $[monomère]_0/[agent\ RAFT]_0$ , soit en stoppant la réaction à une conversion intermédiaire. Trois macro(agent RAFT) de poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisés dithiobenzoate de  $DP_n$  variables ont ainsi été obtenus. Les caractéristiques des polymérisations sont rassemblées dans le Tableau 4. Pour les trois macro(agent RAFT), l'indice de polymolécularité est inférieur à 1,2 et les masses molaires moyennes expérimentales déterminées par chromatographie d'exclusion stérique à l'aide d'une calibration polystyrène ( $M_n^{PS}$ ) sont proches des valeurs théoriques ( $M_n^{th}$ ). Le polymère issu de LH26 a également été analysé par chromatographie d'exclusion stérique munie d'une détection par diffusion de la lumière. La masse molaire moyenne en nombre ainsi déterminée ( $M_n^{LS}$ ) se révèle alors sensiblement supérieure à la valeur théorique ( $M_n^{th}$ ), indiquant une efficacité ( $f$ ) partielle du dithiobenzoate de *tertio*-butyle. Il est à noter que la précision de  $M_n^{LS}$  est limitée par la connaissance du  $dn/dc$  du poly(acrylate de 2-éthylhexyle). En vue de leur utilisation ultérieure en tant que macro(agent RAFT), ces homopolymères

## Utilisation du dithiobenzoate de tertio-butyle

sont précipités et séchés à l'issue de la synthèse (description dans le chapitre 5 -*matériel et méthodes*-).

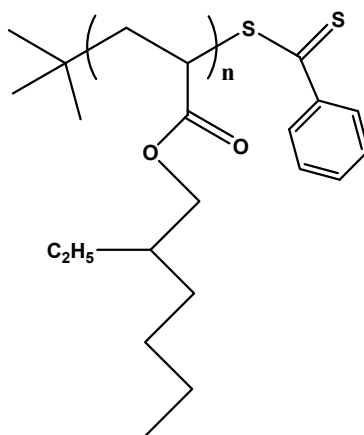
**Tableau 4 – Conditions expérimentales et résultats pour la synthèse des poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s fonctionnalisés dithiobenzoate LH237, LH07 et LH26, de DP<sub>n</sub> respectifs 49, 65 et 98, par polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C en présence du dithiobenzoate de *tertio*-butyle (DTB-tBu) et amorcée par le T21S. [A2EH]<sub>0</sub> = 4,78 mol/L ; [T21S]<sub>0</sub> = 1,5 x 10<sup>-2</sup> mol/L.**

<i>exp</i>	[DTB-tBu] <sub>0</sub> (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	M <sub>n</sub> <sup>th</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> <sup>PS*</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> <sup>LS**</sup> (g/mol)	<i>f</i>	DP <sub>n</sub>	Ip
LH237	4,5 x 10 <sup>-2</sup>	1,8	53	10 690	9 180	-	-	55	1,10
LH07	4,5 x 10 <sup>-2</sup>	2,0	58	11 490	12 250	-	-	72	1,14
LH26	4,4 x 10 <sup>-2</sup>	4,0	83	16 420	18 230	21 160	0,78	114	1,14

\* : valeur issues de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique avec calibration polystyrène. \*\* : valeurs issues de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique munie d'une détection par diffusion de la lumière ; dn/dc PA2EH = 0,072 mg/L.<sup>115</sup>

### 2.1.4 Caractère vivant des chaînes

Le polymère obtenu doit à terme servir de macro(agent RAFT) pour la polymérisation d'un second monomère. Le taux de fonctionnalité terminale en extrémités RAFT doit donc être le plus élevé possible. En vue de quantifier cette fonctionnalité, le poly(acrylate de 2-éthylhexyle) a été caractérisé par spectroscopie UV-Visible et par RMN <sup>1</sup>H. Par ailleurs, afin de mettre en évidence le caractère réactivable des extrémités de chaîne, une extension des chaînes du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) (Figure 16) par l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse a été réalisée.



**Figure 16 – Structure du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) contrôlé par le dithiobenzoate de *tertio*-butyle.**

▪ *Caractérisation UV-visible.*

De par la présence d'un cycle aromatique conjugué à la liaison C=S dans la molécule, le dithiobenzoate de *tertio*-butyle présente une bande d'absorption dans le visible avec son maximum à la longueur d'onde de 522 nm, et  $\varepsilon = 115 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ \*. Il est donc possible de doser par spectrométrie UV-visible la concentration de groupements dithiobenzoate dans une solution (toluène) du polymère précipité<sup>†</sup> (Équation 2). En comparant le résultat obtenu à la « concentration » en chaînes déterminée à partir de la masse molaire moyenne en nombre issue de l'analyse chromatographique du polymère, on trouve la proportion de chaînes fonctionnalisées (Équation 3).

Équation 2

$$A = \varepsilon \times l \times [\text{extrémités DTB}]$$

où	$A$	Absorbance à $\lambda^{500nm}$
	$\varepsilon$	coefficient d'extinction molaire / $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
	$l$	longueur de cuve / cm
	$[\text{extrémités DTB}]$	concentration en extrémités dithiobenzoate / $\text{mol.L}^{-1}$

Équation 3

$$F^{UV} = \frac{[\text{extrémités DTB}]^{UV}}{[\text{chaînes}]^{SEC}} \times 100$$

où	$F^{UV}$	pourcentage de fonctionnalisation déterminé par UV / %
	$[\text{extrémités DTB}]^{UV}$	
	$[\text{chaînes}]^{SEC}$	concentration en chaînes déterminée par chromatographie d'exclusion stérique / $\text{mol.L}^{-1}$

Équation 4

$$[\text{chaînes}]^{SEC} = \frac{m^{PA2EH}}{M_n^{PA2EH} \times V} \times 100$$

où	$[\text{chaînes}]^{SEC}$	concentration en chaînes calculée à partir de la masse de polymère pesée pour l'analyse UV-visible ( $m^{PA2EH}$ ) et de sa masse molaire moyenne en nombre / $\text{mol.L}^{-1}$
----	--------------------------	---

\* Le coefficient d'extinction molaire a été déterminé en analysant par spectrométrie UV-Visible des solutions de dithiobenzoate de *tertio*-butyle dans le toluène, à différentes concentrations. Les données sont rassemblées dans le chapitre 5 -*matériel et méthodes*-.

<sup>†</sup> À l'issue de la synthèse le polymère est reprécipité à froid dans le méthanol puis séché sous vide (Chapitre 5 -*matériel et méthodes*-)

## Utilisation du dithiobenzoate de tertio-butyle

Des échantillons de PA2EH, synthétisés en présence du dithiobenzoate de *tertio*-butyle comme décrit précédemment, puis précipités, sont ainsi analysés dans le toluène par spectrométrie UV-Visible. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 5.

**Tableau 5 – Résultats des analyses par spectrométrie UV-Visible des poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisés dithiobenzoate LH237, LH07 et LH26, de degrés de polymérisation moyens en nombre, DP<sub>n</sub>, respectifs 49, 65 et 98.**

exp	M <sub>n</sub> <sup>r*</sup> (g/mol)	DP <sub>n</sub>	A à λ <sup>500 nm**</sup>	[extrémités DTB] <sup>UV</sup> (mol/L)	[chaînes] <sup>SEC</sup> (mol/L)	F <sup>UV*****</sup> (%)
LH237	10 280	55	0,0809 <sup>***</sup>	7,0 x 10 <sup>-3</sup>	6,8 x 10 <sup>-3</sup>	103
LH07	13 720	73	0,9627 <sup>****</sup>	8,4 x 10 <sup>-3</sup>	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	91
LH26	21 160	114	0,8058 <sup>****</sup>	7,0 x 10 <sup>-3</sup>	1,0 x 10 <sup>-2</sup>	81

\* : M<sub>n</sub><sup>r</sup> est la masse molaire moyenne en nombre « recalculée » à partir de la M<sub>n</sub><sup>PS</sup> affectée du coefficient empirique déterminé suite à une série d'analyses par SEC munie d'une détection par diffusion de lumière ; Ceci est décrit dans le chapitre 5 .\*\* : l'absorbance maximale pour les polymères se situe autour de 500nm ; c'est donc la valeur d'absorbance à 500 nm qui est utilisée pour les calculs, en utilisant le ε du DTB moléculaire ; \*\* : l = 0,1 cm ; \*\*\* : l = 1 cm.\*\*\*\* : taux de fonctionnalité en groupement thiocarbonylthio déterminé par UV.

Les pourcentages de fonctionnalisation terminale semblent varier avec le degré de polymérisation moyen en nombre, DP<sub>n</sub>. Il est à noter que les polymères LH237 et LH07, de DP<sub>n</sub> respectifs 55 et 73 ont été réalisés dans des conditions identiques à LH26 (DP<sub>n</sub> = 114), mais en stoppant la réaction à une conversion intermédiaire. Il apparaît donc que le taux de fonctionnalité est d'autant moins bon que la conversion est élevée. Par ailleurs, concernant les valeurs absolues obtenues par cette méthode d'analyse, il est à noter qu'il existe une certaine imprécision. En effet, outre l'incertitude liée à la masse molaire moyenne en nombre, intervient l'erreur portant sur le coefficient d'extinction molaire, ε. La valeur ε = 115 mol<sup>-1</sup>.cm<sup>-1</sup> est déterminée par un étalonnage réalisé pour le dithiobenzoate de *tertio*-butyle. Or l'environnement de la fonction thiocarbonylthio dans la molécule est différent de l'environnement de la fonction thiocarbonylthio dosée qui est elle située en extrémité de chaîne du poly(acrylate de 2-éthylhexyle). C'est la raison pour laquelle la longueur d'onde de l'absorbance maximale diffère, faussant ainsi la mesure. Afin d'apprécier la fiabilité de cette méthode de dosage par UV-visible, la fonctionnalité des polymères en dithiobenzoate a également été quantifiée par RMN <sup>1</sup>H. Par ailleurs, une extension de chaîne des polymères par de l'acrylate de 2-éthylhexyle doit permettre de déterminer si tout le macro(agent RAFT) est réactivable ou non.

■ Caractérisation par RMN  $^1\text{H}$ .

Il est possible de quantifier la fonctionnalité du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) précipité en extrémités dithiobenzoate par RMN  $^1\text{H}$  (Équation 5) grâce au signal du cycle aromatique facilement distinguable des signaux du polymère sur le spectre (Figure 17).

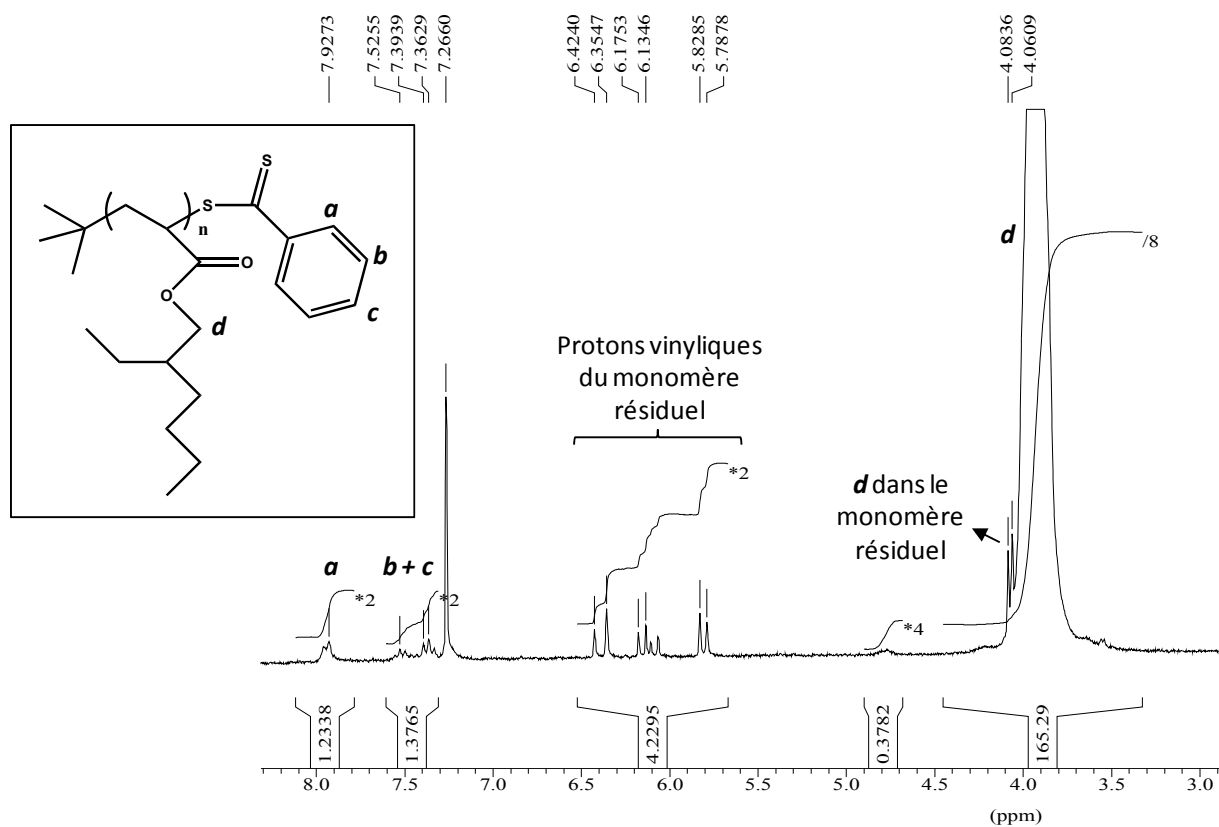


Figure 17 – Spectre de RMN  $^1\text{H}$  dans le chloroforme deutéré du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate LH26 précipité et séché\*.

Équation 5

$$F^{RMN} = \frac{I_{pic\ d}}{I_{pic\ a}} \times DP_n^{PA2EH} \times 100$$

où	$F^{RMN}$	Taux de fonctionnalité déterminé par RMN $^1\text{H}$
	$I_{pic\ d}$	Intégrale $^1\text{H}$ du motif acrylate de 2-éthylhexyle
	$I_{pic\ a}$	Intégrale $^1\text{H}$ du motif dithiobenzoate
	$DP_n^{PA2EH}$	Degré de polymérisation moyen en nombre du PA2EH

\* La qualité de la précipitation peut être remise en doute à la vue du spectre faisant apparaître du monomère résiduel.

## Utilisation du dithiobenzoate de tertio-butyle

**Tableau 6 – Taux de fonctionnalité terminale en dithiobenzoate du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) LH26.**

exp	$DP_n^{SEC}$	$F^{RMN^{**}}$ (%)
LH26	114 <sup>LS*</sup>	86

\* : valeur issue de l'analyse par SEC détection par diffusion de lumière.

\*\* : taux de fonctionnalité en groupement thiocarboxylthio déterminé par RMN

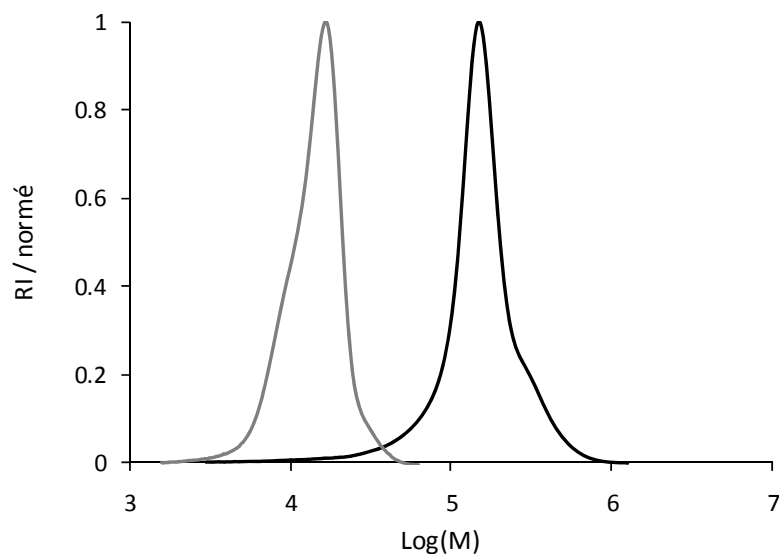
La fonctionnalité déterminée par RMN des polymères en dithiobenzoate se révèle plus élevée que celle déterminée par le dosage par spectrométrie UV-Visible. Compte-tenu de l'erreur mentionnée au sujet du dosage par UV qui repose sur le coefficient d'extinction molaire, l'analyse par RMN <sup>1</sup>H semble plus fiable pour déterminer les taux de fonctionnalisation.

- *Extension de chaînes.*

Si les chaînes de poly(acrylate de 2-éthylhexyle) -PA2EH- synthétisées en présence du dithiobenzoate de tertio-butyle sont fonctionnalisées à une extrémité par le dithiobenzoate, elles doivent pouvoir être réactivées, et donc croître à nouveau en présence de monomère et d'amorceur. Ainsi, un PA2EH (LH177,  $M_n^{PS} = 12\,040$  g/mol,  $lp = 1,21$ , conv. = 63%) synthétisé sous contrôle du dithiobenzoate de tertio-butyle dans les conditions déjà décrites, puis précipité et séché, est mis en présence d'acrylate de 2-éthylhexyle et de T21S, et chauffé à 80°C. Les résultats correspondants sont présentés dans le Tableau 7.

**Tableau 7 – Conditions expérimentales et résultats pour l'expérience LH179, extension de chaîne d'un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate par l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse, à 80°C, avec l'amorceur T21S.**

exp	$[A2EH]_0$ (mol/L)	$[PA2EH-DTB]_0$ (mol/L)	$[T21S]_0$ (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	$M_n^{PS}$ (g/mol)	$lp$
LH179	4,78	$3,6 \times 10^{-3}$	$1,56 \times 10^{-3}$	2	54	113 300	1,38



**Figure 18** - Profils de SEC du PA2EH<sub>64</sub>-DTB LH177 (---) et de son extension de chaîne par l'A2EH réalisée en masse LH179 (—) à 80°C.

*Remarque : Le PA2EH<sub>64</sub>-DTB de départ est un mélange de quatre PA2EH préparés à partir du même milieu réactionnel initial, et dans les mêmes conditions, mais dans quatre tubes différents ; ceci peut expliquer la forme quelque peu irrégulière du pic de départ.*

L'extension de chaîne est concluante : le chromatogramme d'exclusion stérique montre le déplacement complet du pic correspondant au macro(agent RAFT) poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate vers les masses molaires élevées. La totalité du polymère de départ semble donc consommée. On peut donc conclure que les chaînes sont effectivement fonctionnalisées dithiobenzoate et donc bien vivantes dans leur majorité.

### 2.1.5 Élimination des extrémités dithiobenzoate

La présence des fonctions thiocarbonylthio en extrémité de chaîne a donc été mise en évidence. Si celles-ci assurent la réactivation des chaînes pour une étape de polymérisation ultérieure, leur présence au sein du produit final n'est pas idéale en termes d'applications. Il semble donc intéressant d'évaluer la possibilité d'éliminer ces fonctions du polymère. L'expérience a été menée sur un poly(acrylate de 2-éthylhexyle), mais peut tout autant s'appliquer à un copolymère issu d'une seconde étape de polymérisation. Perrier *et al.*<sup>116</sup> ont montré qu'il est possible d'éliminer l'extrémité dithiobenzoate d'un poly(méthacrylate de méthyle) en faisant réagir ce dernier avec un excès d'amorceur 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) -AIBN-, dans le toluène, pendant 2h30 à 80°C. Les radicaux cyanoisopropyle s'additionnent sur la liaison C=S, puis la fragmentation du radical intermédiaire est favorisée du côté de la chaîne macromoléculaire compte-tenu du large excès



## Utilisation du dithiobenzoate de tertio-butyle

d'AIBN initialement introduit ; celui-ci entraîne également la recombinaison massive entre les radicaux P<sup>•</sup> et R<sup>•</sup> issu de la fragmentation de l'AIBN. Cette méthode a donc été mise en œuvre, pour le polymère LH26 précipité et séché, dont les caractéristiques sont rappelées dans le Tableau 8. Il est à noter que l'AIBN a été remplacé par le T21S dans notre cas. Le polymère précipité et séché est mis en présence d'un excès d'amorceur (peroxy-2-éthylhexanoate de *tertio*-butyle ou encore T21S ;  $n^{T21S}/n^{PA2EH-DTB} = 20/1$ ) à 30% en masse dans le toluène. Une fois le mélange homogénéisé et après 30 minutes de bullage d'azote, il est chauffé à 80°C sous agitation pendant 5h. Le mélange initial est rose, couleur caractéristique de la fonction dithiobenzoate ; après 5h de réaction le mélange est devenu incolore, témoignant d'une dégradation des fonctions en question. Le polymère est récupéré par précipitation dans le méthanol puis séché. Ce polymère modifié issu de LH26 est à présent LH246.

**Tableau 8 – Caractéristiques d'un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate avant (LH26) et après (LH246) traitement de défonctionnalisation.**

<i>exp</i>	$M_n^{PS}$ (g/mol)	<i>l</i> <sub>p</sub>	$F^{RMN}$ (%)	Couleur du polymère
LH26	18 230	1,14	86	rose
LH246	17 470	1,16	Signal non détecté	translucide

Après précipitations et séchage, le polymère est analysé par RMN <sup>1</sup>H (Figure 19). Le spectre correspondant ne montre aucun signal autour de 8 ppm, déplacement chimique caractéristique des protons situés en position ortho du cycle aromatique de la fonction dithiobenzoate. Ce signal était présent sur le spectre du polymère de départ (LH26, spectre Figure 17, p. 55) et son intégration était cohérente avec les résultats de mesure de la masse molaire moyenne en nombre issus de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique avec une détection par diffusion de la lumière. Les chaînes sont donc majoritairement défonctionnalisées. Enfin, l'analyse par SEC montre que les chromatogrammes avant et après défonctionnalisation sont superposables (Figure 20).

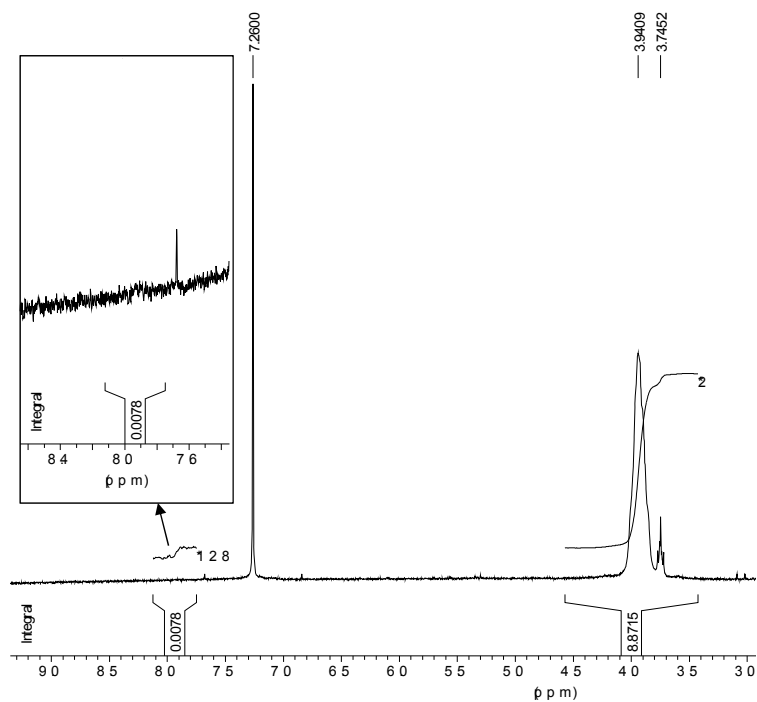


Figure 19 - Spectre de RMN  $^1\text{H}$  dans le chloroforme deutéré du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) LH246 précipité et séché, issu de LH26 après traitement de « défonctionnalisation » par le T21S à 80°C.

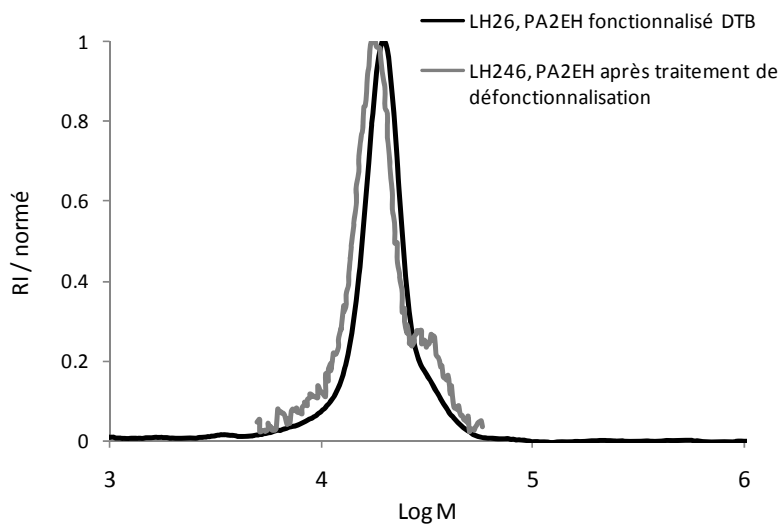


Figure 20 - Chromatogrammes d'exclusion stérique du polymère LH26 avant (LH26) et après (LH246) « défonctionnalisation » par le T21S à 80°C.

En conclusion, la polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en présence de dithiobenzoate de *tertio*-butyle mène à un polymère présentant une distribution étroite des masses molaires. Celles-ci se révèlent en grande partie fonctionnalisées par un groupe dithiobenzoate en leur extrémité ce qui leur confère un caractère vivant (agent RAFT macromoléculaire). Par ailleurs la polymérisation présente une cinétique étonnamment rapide par rapport aux exemples de polymérisations d'acrylates contrôlées par des dithioesters. Les masses molaires moyennes en nombre expérimentales,  $M_n^{PS}$ , sont relativement proches des valeurs théoriques ; il est cependant à noter que ces  $M_n^{PS}$  issues d'une analyse par chromatographie d'exclusion stérique avec étalonnage par des échantillons standards polystyrène (PS), sont quelque peu sous-estimées.

Finalement, la capacité d'ajustement des longueurs de chaînes, l'homogénéité de ces longueurs ainsi que la fonctionnalisation DTB majoritaire des chaînes sont les éléments qui permettent l'utilisation du PA2EH-DTB en tant que macro(agent RAFT) pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane.

## 2.2 Utilisation du trithiocarbonate de S,S'-bis[1-(2-éthylhexyloxy-carbonyl)éthyle]

L'utilisation d'agents RAFT de type trithiocarbonate (TTC) pour le contrôle de la polymérisation des acrylates est également décrite à plusieurs reprises dans la littérature<sup>117-121</sup>. Leur constante de transfert est a priori inférieure à celle des dithiobenzoates<sup>14</sup>, mais demeure tout à fait acceptable pour un bon contrôle de la polymérisation. Le trithiocarbonate sélectionné est le trithiocarbonate de S,S'-bis[1-(2-éthylhexyloxy-carbonyl)éthyle] (Figure 21), que l'on nommera TTC, dont les groupes partants R sont identiques au monomère acrylate de 2-éthylhexyle. La symétrie de ce trithiocarbonate implique que le polymère final sera porteur de la fonction trithiocarbonate en milieu de chaîne et non pas en son extrémité, la polymérisation procédant en effet par croissance de deux « bras » indépendants de part et d'autre de la fonction trithiocarbonate.

Comme pour l'étude relative au dithiobenzoate, les conditions expérimentales permettant d'obtenir un bon contrôle de la polymérisation et ce de manière reproductible ont pu être déterminées. Cependant, l'étude qui a mené à ce résultat s'est révélée particulièrement fastidieuse et ardue en raison de la grande sensibilité de cette polymérisation vis-à-vis de différents paramètres parmi

lesquels figurent la température ou bien l'oxygène. Ainsi, le paragraphe suivant décrit-il la méthode de synthèse du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC, dont la reproductibilité a pu être éprouvée. Les différents macro(agents RAFT) de degré de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , ainsi synthétisés sont également présentés. Les difficultés connues que peuvent potentiellement engendrer les espèces impliquées dans cette polymérisation sont ensuite exposées. Et enfin, une synthèse rassemble les différents problèmes rencontrés au cours de l'étude visant à contrôler la polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle par le TTC. Celle-ci a pour but de faire apparaître des tendances dans les résultats obtenus, sans parvenir à dégager d'explication précise.

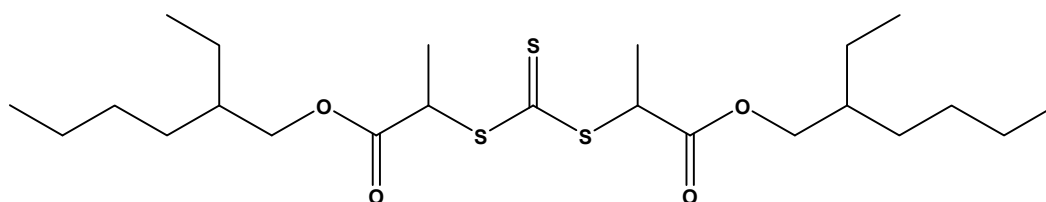
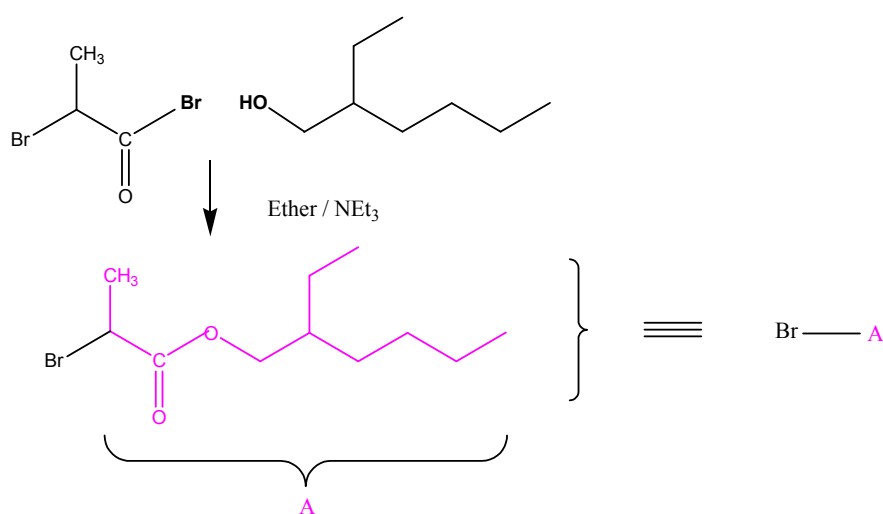


Figure 21– Structure du trithiocarbonate de *S,S'*-bis[1-(2-éthylhexyloxy-carbonyl)éthyle], agent RAFT choisi pour le contrôle de la polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle. Ce trithiocarbonate sera nommé TTC par la suite.

### 2.2.1 Synthèse et caractérisations du trithiocarbonate de *S,S'*-bis[1-(2-éthylhexyloxy-carbonyl)éthyle]

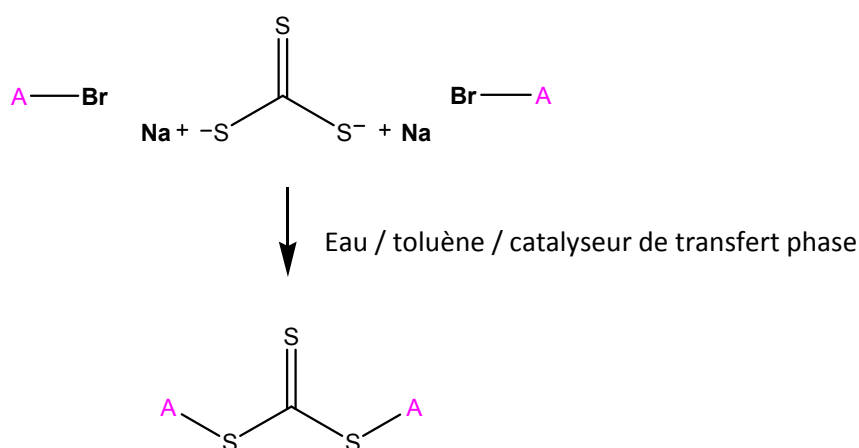
La synthèse de cet agent RAFT se décompose en 2 étapes : (1) l'estérification d'un bromure d'acyle par l'alcool de 2-éthylhexyle (2) la substitution nucléophile du trithiocarbonate sur le produit obtenu.

- 1<sup>ère</sup> étape :



## Utilisation du trithiocarbonate de S,S'-bis[1-(2-éthylhexyloxy-carbonyl)éthyle]

- 2<sup>ème</sup> étape :



Les détails de la synthèse de l'agent RAFT sont décrits dans le chapitre 5 (*matériel et méthodes*). Le produit a été caractérisé par RMN, SEC (séparant les faibles masses molaires), et spectrométrie de masse. La RMN à l'issue de la synthèse permet d'évaluer la pureté du produit à 96%.

### 2.2.2 Polymérisation contrôlée de l'acrylate de 2-éthylhexyle

Comme dans le cas des polymérisations réalisées en présence du dithiobenzoate de *tertio*-butyle, les conditions de polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle permettant d'obtenir un bon contrôle et ce de manière reproductible ont pu être déterminées. Pour l'expérience de référence LH186 les rapports des concentrations initiales  $[\text{monomère}]_0/[\text{agent RAFT}]_0$  et  $[\text{agent RAFT}]_0/[\text{T21S}]_0$  prennent les valeurs respectives de 109 et 11. L'expérience est réalisée en masse à 80°C, avec un bullage d'azote préalable, et un courant continu d'azote au-dessus du milieu réactionnel durant l'intégralité de la réaction. Les conditions de cette expérience sont rassemblées dans le Tableau 9.

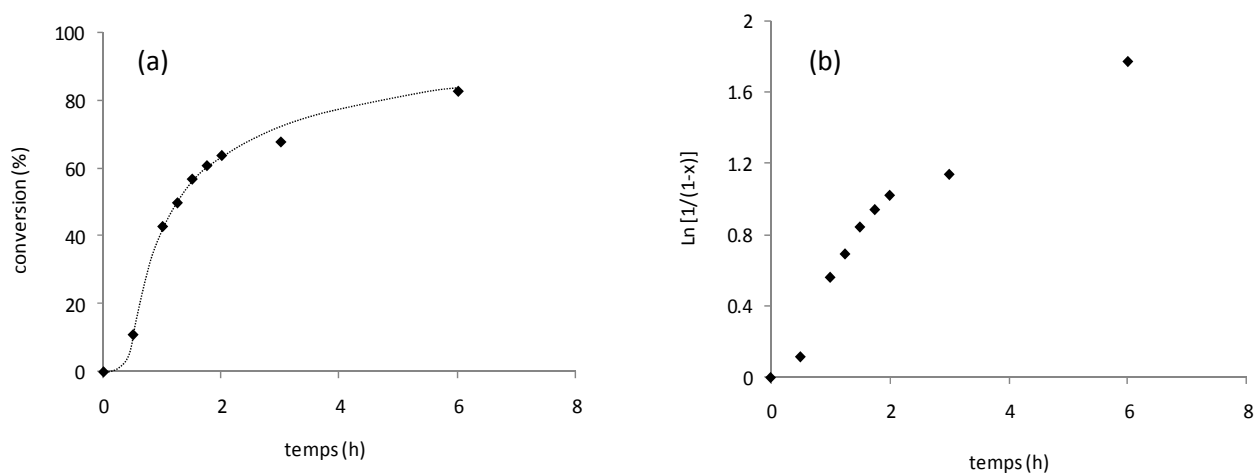
**Tableau 9 - Conditions de synthèse pour LH186, polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C amorcée par le T21S, avec  $[\text{agent RAFT}]_0/[\text{amorceur}]_0 = 11$ .**

exp	$[\text{A2EH}]_0$ (mol/L)	$[\text{TTC}]_0$ (mol/L)	$[\text{T21S}]_0$ (mol/L)	$[\text{TTC}]_0/[\text{T21S}]_0$	$\text{DP}_n^{\text{PA2EH th*}}$	T (°C)
LH186	4,78	$4,4 \times 10^{-2}$	$4,0 \times 10^{-3}$	11	109	80

\*:  $\text{DP}_n^{\text{th}}$  à 100% de conversion.

La Figure 22 présente l'évolution de la conversion et de la conversion logarithmique en fonction du temps pour cette expérience. L'évolution de la conversion logarithmique est quasi linéaire avec le

temps jusqu'à 2h de réaction (conversion = 64%), indiquant une concentration constante en radicaux propageants durant cet intervalle. Au-delà de 2h de réaction, la courbe correspondante marque un écart par rapport à la droite, signe d'une diminution du nombre de radicaux propageants.



**Figure 22 – Evolution de la conversion (a) et de la conversion logarithmique (b) en monomère en fonction du temps pour l'expérience LH186, polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C, en présence du TTC et amorcée par le T21S.**

La polymérisation semble s'effectuer sous un relativement bon contrôle (Figure 23): les masses molaires moyennes en nombre expérimentales,  $M_n$ , varient linéairement avec la conversion tandis que l'indice de polymolécularité ( $I_p$ ) diminue pour atteindre une valeur finale de 1,1. Les valeurs de masses molaires moyennes en nombre sont sensiblement inférieures aux valeurs théoriques ( $M_n^{th}$ ); cependant, il a été observé dans le cas des poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s fonctionnalisés DTB que les valeurs de masses molaires moyennes en nombres issues d'une calibration polystyrène sont quelque peu sous-estimées; des analyses par chromatographie d'exclusion stérique munie d'une détection par diffusion de la lumière réalisées sur des poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s similaires à LH186 ont été réalisées dans la suite de notre étude; elles confirment cette sous-estimation et mettent en évidence une bonne adéquation des masses molaires moyennes expérimentales avec les valeurs théoriques pour ces synthèses. Ces polymères et leur analyse associée sont présentés dans le Tableau 11, p. 65. Par ailleurs, le chromatogramme d'exclusion stérique de l'expérience LH186 (Figure 24) met en évidence le déplacement du pic du polymère avec la conversion en monomère, autre signe du caractère contrôlé de la polymérisation. Contrairement à ce qui a été observé précédemment pour les polymérisations réalisées en présence du dithiobenzoate de *tertio*-butyle, aucun épaulement n'est détecté sur les chromatogrammes des échantillons aux conversions supérieures à 75%.

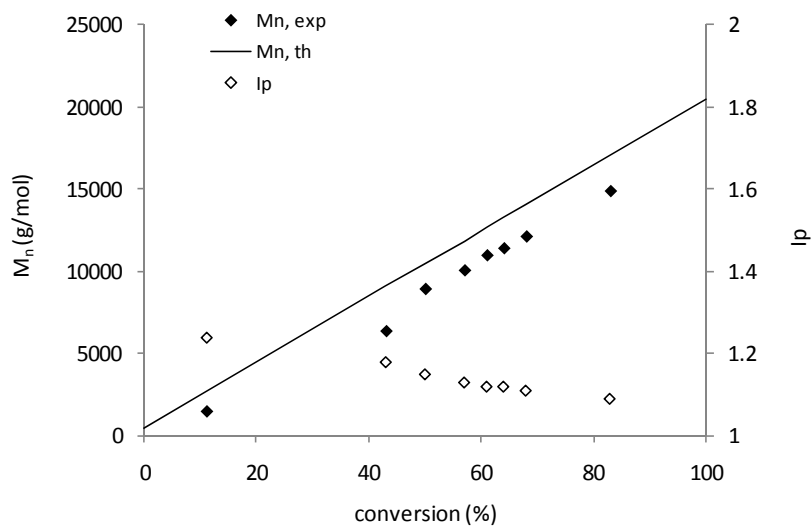


Figure 23 - Evolution des masses molaires moyennes théoriques et expérimentales (SEC, calibration PS) ainsi que des indices de polymolécularité  $-I_p-$  avec la conversion en monomère pour LH186, polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C, amorcée par le T21S et en présence du TTC.

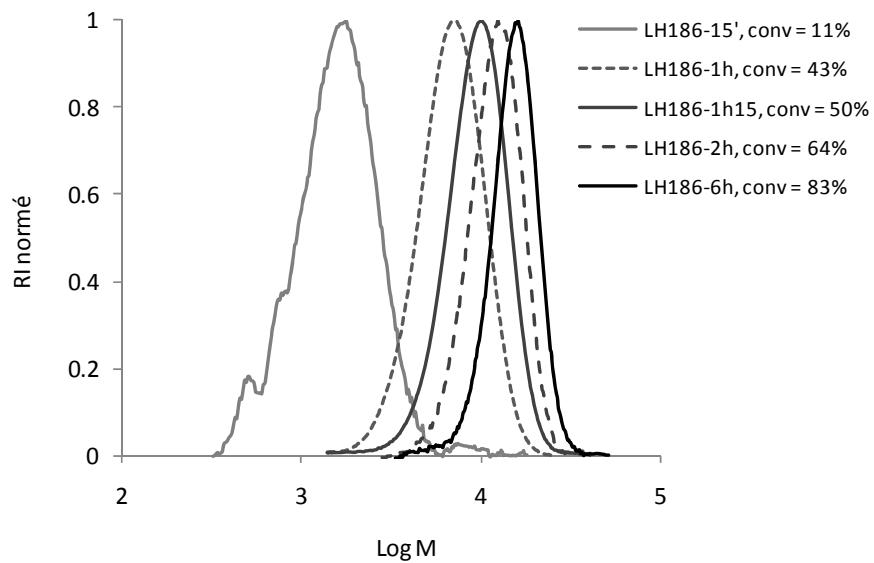


Figure 24 - Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (SEC, calibration PS) avec la conversion pour LH186, polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C, amorcée par le T21S et en présence du TTC.

**Tableau 10 - Résultats pour l'expérience LH186, polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C amorcée par le T21S en présence du TTC, avec  $[\text{agent RAFT}]_0/[\text{T21S}]_0 = 11$ .**

exp	Temps (h)	Conversion (%)	$M_n^{\text{th}}$ (g/mol)	$M_n^{\text{PS}}$ (g/mol)	$I_p$	$DP_n$
LH186	6	83	17 090	14 910	1,09	78

La cinétique de cette polymérisation étant connue, nous nous sommes intéressés à la synthèse de poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s fonctionnalisés trithiocarbonates, avec des degrés de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , différents.

### 2.2.3 Différents macro(agent RAFT) synthétisés

La nature contrôlée de la polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle par le TTC permet d'ajuster le degré de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , du polymère, soit en ajustant le rapport des concentrations initiales  $[\text{monomère}]_0/[\text{agent RAFT}]_0$ , soit en stoppant la réaction à une conversion intermédiaire. Quatre macro(agent RAFT) poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisés TTC de  $DP_n$  variables ont ainsi été obtenus. Les caractéristiques des polymérisations sont rassemblées dans le Tableau 11.

Pour les 4 macro(agent RAFT), l'indice de polymolécularité est inférieur à 1,2 et les masses molaires moyennes expérimentales déterminées par chromatographie d'exclusion stérique munie d'une détection par diffusion de lumière ( $M_n^{\text{LS}}$ ) sont proches des valeurs théoriques.

**Tableau 11 – Conditions expérimentales et résultats pour la synthèse des poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s fonctionnalisés trithiocarbonate LH189, LH188, LH131 et LH222, de  $DP_n$  respectifs 42, 72, 102 et 310, par polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C en présence du TTC et amorcée par le T21S.  $[\text{A2EH}]_0 = 4,78 \text{ mol/L}$ .**

exp	$[\text{TTC}]_0$ (mol/L)	$[\text{T21S}]_0$ (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	$M_n^{\text{th}}$ (g/mol)	$M_n^{\text{PS}^*}$ (g/mol)	$M_n^{\text{LS}^{**}}$ (g/mol)	$DP_n^{\text{PA2EH LS}^{**}}$	$I_p$
LH189	$4,4 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-3}$	0,7	43	8 800	7 660	8 340	42	1,17
LH188	$4,5 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-3}$	1,2	67	13 560	12 250	13 650	72	1,12
LH131	$4,4 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-3}$	5,0	89	18 300	16 400	19 200	102	1,08
LH222	$1,5 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-3}$	22,8	95	55 720	44 750	57 500	310	1,10

\* : valeur issues de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique avec calibration polystyrène.

\*\* : valeurs issues de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique munie d'une détection par diffusion de lumière.



## 2.2.4 Caractère vivant des chaînes

Les polymères obtenus doivent à terme servir de macro(agents RAFT) pour la polymérisation d'un second monomère. La fonctionnalité des chaînes en groupements trithiocarbonate doit donc être la plus élevée possible. En vue de quantifier cette fonctionnalité, les poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s ont été caractérisés par spectrométrie UV-Visible.

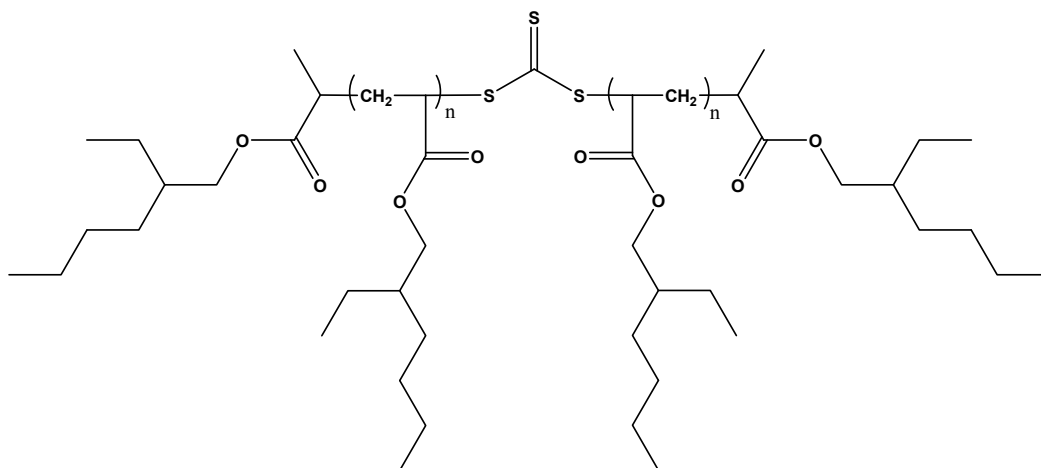


Figure 25 – Structure du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC.

De par la présence de la fonction trithiocarbonate dans la molécule, le TTC présente une bande d'absorption dans le visible avec un maximum à la longueur d'onde de 433 nm, et  $\epsilon = 39 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ \*. Il est à noter que dans le cas des poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s fonctionnalisés trithiocarbonate, l'environnement proche de la fonction thiocarbonylthio dans le polymère est le même que celui de la molécule qui a servi d'étalon, à savoir le trithiocarbonate de S,S'-bis[1-(2-éthylhexyloxy-carbonyl)éthyle]. La valeur de  $\epsilon$  de l'espèce moléculaire TTC doit donc être très proche de celle du polymère fonctionnalisé. Il est donc possible de doser par spectrométrie UV-visible la concentration de groupements TTC dans le polymère précipité. Équation 2. En comparant le résultat obtenu à la « concentration » en chaînes déterminée à partir de la masse molaire moyenne en nombre issue de l'analyse chromatographique du polymère (détection par diffusion de lumière), on trouve la proportion de chaînes fonctionnalisées.

\* Le coefficient d'extinction molaire a été déterminé en analysant par spectrométrie UV-Visible des solutions de TTC dans le toluène, à différentes concentrations. Les données sont rassemblées dans le chapitre 5, *matériel et méthodes*.

Des échantillons de poly(acrylate de 2-éthylhexyle), synthétisés en présence du TTC comme décrit précédemment, puis précipités, sont ainsi analysés dans le toluène par spectrométrie UV-Visible. Les résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 12.

**Tableau 12– Résultats des analyses par spectrométrie UV-Visible des poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s fonctionnalisés TTC LH189, LH188, LH131 et LH222, de degré de polymérisation moyen en nombre, DP<sub>n</sub>, respectifs 42, 72, 102 et 310.**

exp	M <sub>n</sub> <sup>LS</sup> (g/mol)	DP <sub>n</sub>	A à $\lambda^{max} = 433\text{nm}$	[fonctions TTC] <sup>UV a</sup> (mol/L)	[chaînes] <sup>SEC b</sup> (mol/L)	F <sup>UV</sup> (%)
LH189	8 340	42	0,0720*	1,86 x 10 <sup>-2</sup>	1,94 x 10 <sup>-2</sup>	96
LH188	13 650	72	0,0680*	1,76 x 10 <sup>-2</sup>	1,95 x 10 <sup>-2</sup>	90
LH131	19 200	102	0,0645**	1,70 x 10 <sup>-2</sup>	2,3 x 10 <sup>-2</sup>	73
LH222	57 500	310	0,0577*	1,49 x 10 <sup>-2</sup>	1,69 x 10 <sup>-2</sup>	88

\* : l = 0,1 cm ; \*\* : l = 1 cm.

<sup>a</sup> : concentration en fonctions trithiocarbonate du polymère en solution dans le toluène, déterminée par spectrométrie UV-visible avec  $\epsilon = 39 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$  ; <sup>b</sup> : concentration en chaînes déterminée par chromatographie d'exclusion stérique.

Les pourcentages de fonctionnalisation se révèlent relativement élevés excepté pour le polymère LH131. Son taux de fonctionnalité n'atteint que 73%. Pourtant, lors de l'utilisation ultérieure de celui-ci en tant qu'agent RAFT macromoléculaire pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane (chapitre 3), les chromatogrammes d'exclusion stérique et d'adsorption liquide montrent qu'il est totalement consommé.

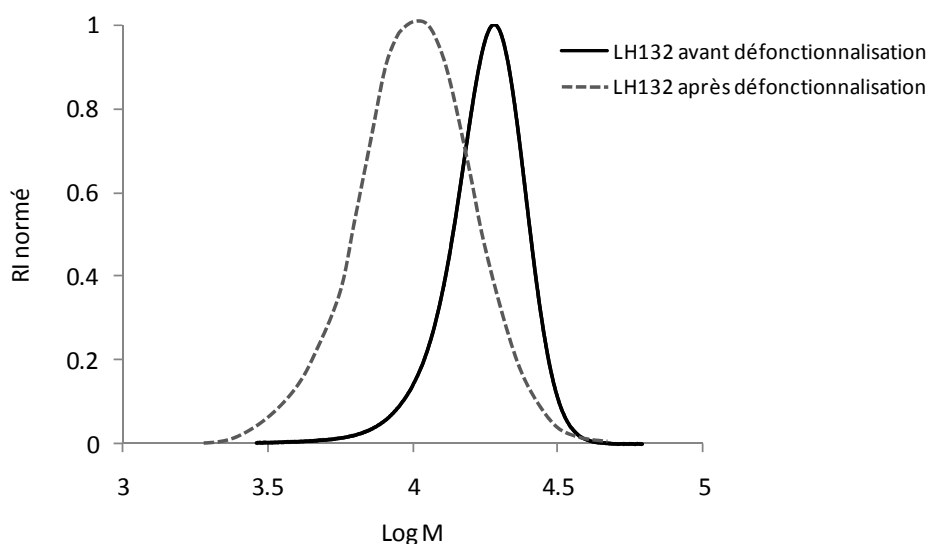
## 2.2.5 Élimination des fonctions TTC

Les chaînes sont donc fonctionnalisées trithiocarbonate, du moins en grande partie. Comme cela a été mentionné dans l'introduction de ce paragraphe, compte-tenu de la symétrie du trithiocarbonate employé (TTC) les fonctions thiocarbonylthio doivent se situer en milieu de chaîne. Si tel est le cas, une élimination des fonctions trithiocarbonate selon la méthode utilisée précédemment dans le cas du dithiobenzoate et initialement décrite par Perrier *et al.*<sup>116</sup> doit mener à une coupure des chaînes et donc à des masses molaires moyennes en nombre réduites de moitié. C'est le polymère LH132 dont les caractéristiques sont présentées dans le Tableau 13 qui fait l'objet de cette expérience.

**Tableau 13 – Caractéristiques du polymère LH132, issu de la polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C en présence du TTC et amorcée par le T21S.  $[A2EH]_0 = 4,78 \text{ mol/L}$  ;  $[TTC]_0 = 4,4 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$  ;  $[T21S]_0 = 4,8 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ .**

<i>exp</i>	Temps (h)	Conversion (%)	$M_n^{\text{th}}$ (g/mol)	$M_n$ (g/mol)	$M_n^{\text{LS}}$ (g/mol)	$DP_n^{\text{PA2EH LS}}$	$lp$	$F^{\text{UV}}$ (%)
LH132	5	89	18 120	17 690	18 590	98	1,08	79

Le polymère (précipité et séché à l'issue de sa synthèse) est mis en présence d'un excès d'amorceur (T21S ;  $n^{\text{T21S}}/n^{\text{LH132}} = 20/1$ ) à 30% en masse dans le toluène. Une fois le mélange homogénéisé et après 30 minutes de bullage d'azote, il est chauffé à 80°C sous agitation pendant 5h. Les fragments radicalaires d'amorceur doivent s'additionner sur les liaisons C=S de la fonction thiocarbonylthio ; la fragmentation du côté des bras poly(acrylates) est ensuite favorisée du fait du large excès en amorceur. Le mélange initial est jaune, couleur caractéristique de la fonction trithiocarbonate ; après 1h30 de réaction, le mélange est devenu incolore, témoignant d'une dégradation des fonctions en question. Après 5h de réaction, le polymère est récupéré par précipitation dans le méthanol puis séché. Il est ensuite analysé par chromatographie d'exclusion stérique. La Figure 26 présente les chromatogrammes d'exclusion stérique du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) avant et après traitement. Le Tableau 14 donne les caractéristiques des deux polymères.


**Figure 26 – Chromatogrammes d'exclusion stérique du polymère LH132 avant et après défonctionnalisation.**

**Tableau 14 – masses molaires moyennes en nombre et indices de polymolécularité du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) LH132 avant et après l'étape de défonctionnalisation décrite ci-dessus.**

<i>exp</i>	$M_n^{PS}$ (g/mol)	$I_p$
LH132 <i>avant</i> défonctionnalisation	17 690	1,08
LH132 <i>après</i> défonctionnalisation	8 630	1,24

La Figure 26 met en évidence un déplacement du pic correspondant au poly(acrylate de 2-éthylhexyle) vers les faibles masses molaires. La masse molaire moyenne en nombre du polymère après traitement prend la valeur de 8 630 g/mol, contre 17 690 g/mol avant traitement. Par ailleurs, le pic du polymère après traitement se révèle plus large que le pic de polymère initial : l'indice de polymolécularité,  $I_p$ , passe de 1,08 à 1,24. Ceci reflète sans doute un caractère quelque peu polydispersé des « bras » PA2EH (qu'un effet statistique permet d'atténuer lorsque ceux-ci sont combinés par deux dans une même chaîne).

## 2.2.6 Problèmes de reproductibilité

La méthode présentée pour synthétiser des poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s contrôlés et fonctionnalisés TTC se révèle donc reproductible dans les conditions exposées. Néanmoins, l'étude qui a permis d'aboutir à cette méthode efficace a mis en évidence de très nombreux problèmes concernant précisément la reproductibilité de ce type de synthèse. Avant d'exposer les principales difficultés survenues, nous nous intéressons aux réactions secondaires ou effets indésirables qui pourraient intervenir au cours de la réaction en question.

*Difficultés connues liées aux espèces en présence.*

- Acrylate de 2-éthylhexyle

Les acrylates sont connus pour être sujets aux réactions de transfert durant leur polymérisation radicalaire, aussi bien conventionnelle<sup>122,123</sup> que contrôlée<sup>124</sup>. Elles donnent lieu à un radical situé sur le squelette de la chaîne, par arrachement d'un hydrogène sur des carbones tertiaires porteurs de groupements esters. La chaîne peut alors subir une  $\beta$ -scission pour mener à une chaîne à extrémité insaturée et un radical macromoléculaire secondaire. Mais elle peut également propager à partir de ce radical tertiaire donnant lieu à une branche sur la chaîne initiale. La nature du transfert (inter- ou

## Utilisation du trithiocarbonate de S,S'-bis[1-(2-éthylhexyloxycarbonyl)éthyle]

intramoléculaire) détermine la longueur des branchements. Lorsque c'est le transfert intermoléculaire qui intervient, les branchements sont longs et entraînent une contraction des chaînes réduisant leur volume hydrodynamique; les masses molaires déterminées par chromatographie d'exclusion stérique sont alors sous-estimées. L'acrylate de 2-éthylhexyle présente la particularité par rapport aux autres acrylates couramment étudiés et utilisés de comporter également un carbone tertiaire au niveau de son groupement alkyle latéral, autre site potentiel d'arrachement d'hydrogène. Lovell *et al.*<sup>125</sup> ont étudié les réactions de transfert au polymère lors de la polymérisation radicalaire conventionnelle des acrylates de *n*-butyle et de 2-éthylhexyle dans le cyclohexane à 70°C. Ils ont montré que, dans des conditions identiques de polymérisation, l'acrylate de 2-éthylhexyle (A2EH) est davantage sujet aux réactions de transfert que l'acrylate de *n*-butyle (*n*-Abu). Cependant, il apparaît que le transfert intervient majoritairement sur le squelette. Selon Lovell, cette tendance dans la susceptibilité au transfert entre les deux poly(acrylates) pourrait provenir d'une plus grande accessibilité du squelette PA2EH par rapport au squelette P(*n*-Abu), la densité respective de ces polymères étant de 0,90 et 1,07.

Il est par ailleurs également rapporté dans la littérature, que de manière générale, le phénomène de transfert au polymère entraînerait une apparition précoce de l'effet Norish-Trommsdorf<sup>113</sup>. Celui-ci intervient généralement en fin de polymérisation et est marqué par l'accélération de la réaction du fait de l'augmentation de la viscosité du milieu : la vitesse de terminaison est en effet alors affectée par un milieu visqueux, alors que la vitesse de propagation l'est beaucoup moins. Cet effet est d'autant plus marqué dès lors que l'on procède en masse ou en solution concentrée. Quoiqu'il en soit, cette accélération peut être accompagnée d'une libération d'énergie conduisant à une nouvelle accélération si la dissipation de chaleur est médiocre.

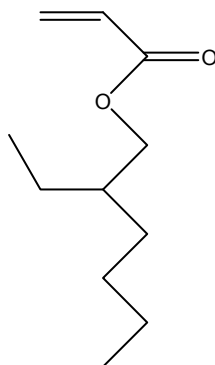


Figure 27 – Structure de l'acrylate de 2-éthylhexyle.

- peroxy-2-éthylhexanoate de tertio-butyle (T21S)

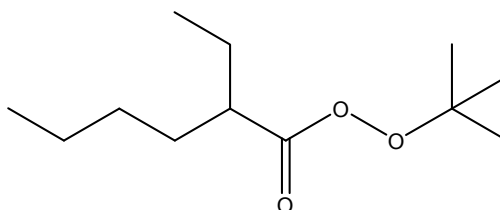


Figure 28 – Structure du peroxy-2-éthylhexanoate de tertio-butyle (T21S), amorceur utilisés pour les polymérisations de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C en présence du TTC.

Les peroxyesters, de structure générale  $R'-COO-O-R$ , donnent lieu par décomposition thermique à différents types d'espèces selon la nature de  $R'$  et  $R$ . La Figure 29 rassemble les différents produits issus de la décomposition du peroxy-2-éthylhexanoate de tertio-butyle (T21S). La décomposition du T21S, dérivé d'un acide secondaire, intervient par rupture concertée de deux liaisons pour donner lieu un radical alkyle secondaire (1), un radical *tertio*-butoxy (2) et une molécule de  $CO_2$ <sup>113</sup>. Si les deux radicaux formés sont a priori aptes à amorcer la polymérisation, ils sont également susceptibles de subir des réactions secondaires. L'effet cage favorise ainsi la réaction d'abstraction d'hydrogène entre les deux espèces pour mener à une oléfine (3) et au *tertio*-butanol (4), affectant alors l'efficacité de l'amorceur. Par ailleurs, de manière générale, le radical *tertio*-butoxy (2) donne également lieu au *tertio*-butanol (5) par abstraction d'un hydrogène plus ou moins labile de toute espèce présente dans le milieu réactionnel. L'acrylate de 2-éthylhexyle, dont la concentration est importante dans le milieu de polymérisation, est justement sensible à l'arrachement d'hydrogènes au niveau des carbones tertiaires de son squelette ; le radical alors engendré est apte à réamorcer. Enfin, outre ces réactions d'abstraction d'hydrogène, le radical *tertio*-butoxy (2) peut encore subir une  $\beta$ -scission pour donner de l'acétone (6) et un radical méthyle (7). Ce dernier est un bon amorceur de polymérisation, en particulier vis-à-vis des acrylates.

Finalement ce radical *tertio*-butoxy a quatre devenir possibles, dont trois mènent à un amorçage de la polymérisation et un mène à une espèce inactive. La proportion relative de chacun des ces phénomènes est néanmoins difficile à déterminer, puisqu'étroitement liée au monomère et aux conditions réactionnelles. On retiendra que dans le cas de la polymérisation de l'éthylène à pression élevée, le T21S présente une efficacité évaluée à 60%<sup>126</sup>; cette efficacité partielle est majoritairement attribuée à l'abstraction d'hydrogène dans la cage ; ce phénomène intervient donc dans ce cas dans des proportions loin d'être négligeables.

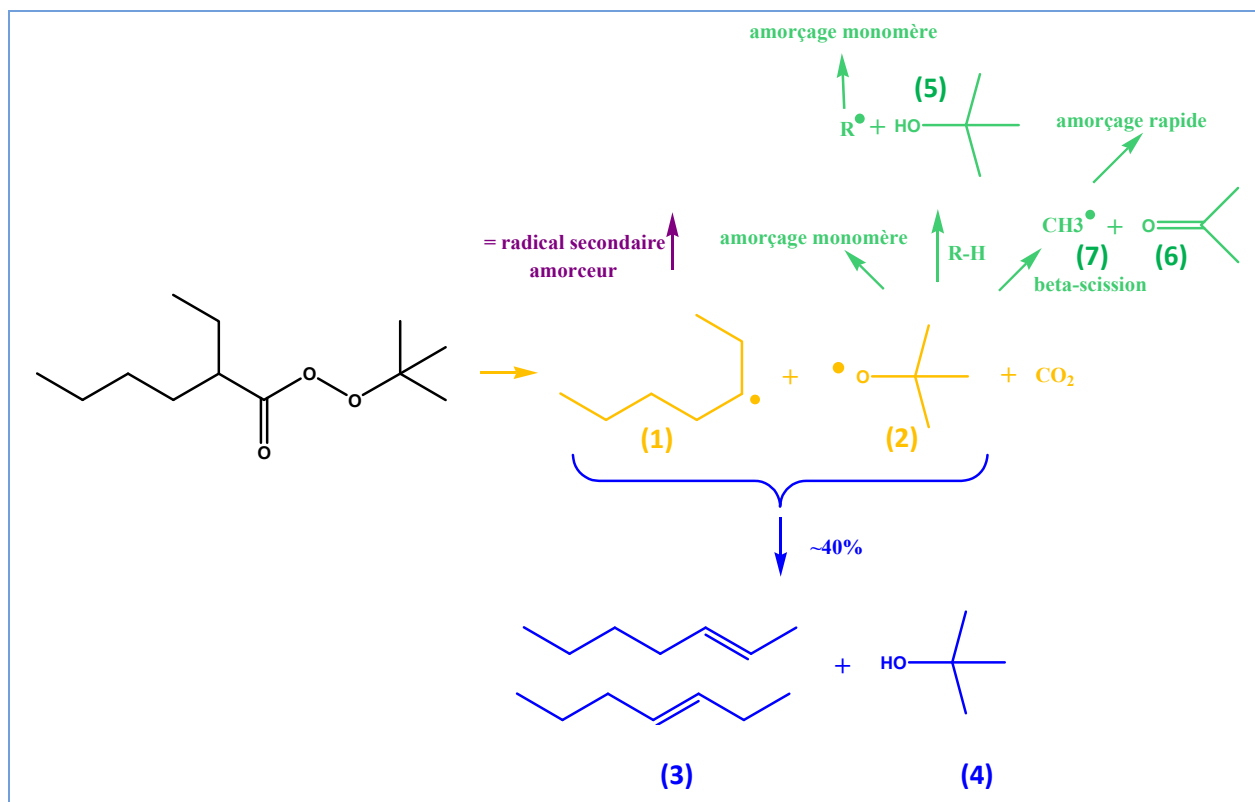


Figure 29 – Récapitulatif des différentes espèces pouvant être formées à l'issue de la décomposition du peroxy-2-éthylhexanoate de *tert*-butyle (T21S).

Il apparaît donc que le monomère et l'amorceur en présence dans le milieu de polymérisation sont effectivement susceptibles d'interagir au cours de réactions secondaires en marge de la polymérisation. On retiendra que l'amorceur donne lieu à un radical *tert*-butoxy avide d'hydrogènes. Ceux-ci peuvent « facilement » être arrachés sur le squelette poly(acrylate de 2-éthylhexyle) pouvant ensuite donner lieu à des branchements. Par ailleurs, des réactions de transfert au polymère peuvent mener à une apparition précoce de l'effet Norrish-Trommsdorf pouvant être accompagné d'une libération d'énergie. Par ailleurs, le TTC est également susceptible de subir des réactions menant à sa dégradation, mais nous n'avons pas d'idée précise qui pourrait être mise en relation avec les phénomènes observés lors de nos travaux, et exposés ci-dessous.

*Problèmes de non reproductibilité rencontrés.*

L'étude ayant mené au contrôle de la polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle par le TTC a mis en évidence des problèmes concernant la reproductibilité. En effet, l'une des premières expériences réalisée dans des conditions très proches de celles mises au point dans le cas du dithiobenzoate avait mené à un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé trithiocarbonate bien contrôlé. Toutefois cette expérience n'a pas pu être répétée dans des conditions strictement identiques. De plus, au cours de la démarche, les polymérisations ont révélé des problèmes d'ordre apparemment très différents sans que cela puisse être expliqué. Les paramètres de synthèse ont ainsi été étudiés un à un. Le paragraphe qui suit donne une vue générale des problèmes rencontrés, et présente quelques uns des résultats obtenus lors de la variation de certains paramètres.

- Première expérience fructueuse.

L'une des toutes premières expériences (LH04<sup>\*</sup>) a mené au contrôle de la polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle par le TTC en masse à 80°C, amorcée par le T21S, avec un rapport des concentrations initiales  $[T21S]_0/[agent\ RAFT]_0$  de 1/10. La masse molaire moyenne expérimentale est proche de la valeur théorique de 20 000 g/mol. L'indice de polymolécularité est inférieur à 1,2.

- Température.

Toute une série d'expériences (réalisées en masse) faisant suite à cette première polymérisation fructueuse a fait apparaître un certain nombre de problèmes.

- **Cinétique** - Dans les mêmes conditions, la cinétique de polymérisation se révèle à chaque fois très rapide ; les conversions atteignent 90% en moins de 15 minutes.
- **Indices de polymolécularité** - Les indices de polymolécularité sont alors compris entre 1,4 et 1,6.
- **Masses molaires moyennes** - Pour ce qui est des masses molaires moyennes, deux tendances inexplicables sont observées : avec un premier lot de TTC, les masses molaires moyennes en nombre restent proches de 20 000 g/mol, avec une augmentation de celles-ci à 40 000 g/mol lorsque le rapport  $[amorceur]_0/[agent\ RAFT]_0$  passe de 1/10 à 1/20. La substitution du T21S par le 2,2'-azobis(2-méthylpropionitrile) -AIBN- ne change rien à ces résultats. Avec un second lot de TTC, les masses molaires moyennes ne dépassent alors plus 10 000 g/mol à conversion totale. La substitution du TTC par un trithiocarbonate de nature différente ou encore l'utilisation de l'AIBN

---

\* Cf. en Annexe, les tableaux rassemblant respectivement les conditions et résultats de toutes les polymérisations décrites dans le manuscrit.



## Utilisation du trithiocarbonate de S,S'-bis[1-(2-éthylhexyloxy-carbonyl)éthyle]

contre le T21S, ne changent encore une fois en rien ce résultat. Il est à noter que les spectres RMN  $^1\text{H}$  des deux lots de TTC sont identiques.

En revanche, la diminution de la température de 80°C à 60°C permet à nouveau le contrôle de la polymérisation. Ainsi, un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC, de masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 19\,200\text{ g/mol}$  avec un indice de polymolécularité  $I_p$  de 1,08 est obtenu en 5h de réaction (89% de conversion) : LH131.

Ces résultats, dont il est difficile d'extraire une tendance sont probablement l'expression de différentes réactions secondaires qui se cumulent. Nous avons mentionné précédemment que les réactions de transfert au polymère peuvent être responsables d'une diminution de la masse molaire moyenne apparente, dans el cas de branchements longs. Des analyses par RMN  $^{13}\text{C}$  ont été réalisées sur un des polymères de  $M_n = 10\,000\text{ g/mol}$  ( $I_p = 1,4$ ) et sur le polymère de  $M_n = 20\,000\text{ g/mol}$  ( $I_p = 1,1$ ) afin d'évaluer si le premier comporte un nombre important de branchements par rapport au second. Ces analyses montrent que les PA2EH $_{10000}$  et PA2EH $_{20000}$  ont des taux de branchement respectifs de 3,6% et 1,1%\*. Ces branchements ne semblent pas pouvoir être à l'origine d'une telle différence dans les masses molaires moyennes. Les recherches pour tenter d'expliquer ces observations n'ont pas été poussées davantage.

Si cette polymérisation LH131 est dans un premier temps reproduite (LH132), elle pose à nouveau rapidement de nouveaux problèmes.

- Oxygène

En reprenant l'expérience dans les mêmes conditions, la polymérisation ne démarre plus, ou du moins pas en 6h de réaction, et ce sans changement de lot des réactifs. Il s'avère finalement que celle-ci observe une très longue période d'inhibition, puisqu'après 22h dans les conditions de réaction, la synthèse mène à un polymère de masse molaire moyenne en nombre de l'ordre de 20 000 g/mol et d'indice de polymolécularité de 1,09. Un courant d'azote en balayage continu au-dessus du mélange réactionnel durant le cours de la polymérisation, permet de s'affranchir de cette période d'inhibition et d'obtenir enfin une méthode robuste et reproductible.

---

\* Calculs présentés dans le chapitre 5.

Pour résumer, les problèmes de reproductibilité rencontrés traduisent une grande sensibilité du système au moindre changement dans les conditions expérimentales, et certainement en particulier à l'oxygène. Il a malgré tout été possible de déterminer les conditions expérimentales permettant de contrôler la polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse par le TTC. Dans ces conditions, différents macroagents RAFT de degré de polymérisation moyen en nombre  $DP_n$  ont été obtenus. Ceux-ci présentent un taux de fonctionnalisation en groupement trithiocarbonate élevé et un indice de polymolécularité inférieur à 1,2. Ces macro(agents RAFT) vont donc pouvoir être utilisés pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane soit en tant qu'agent de contrôle macromoléculaire (chapitre 3), soit, plus simplement, en tant que précurseur de stabilisant (chapitre 4).



### **3 Utilisation de macro(agents RAFT) comme agents de contrôle et précurseurs de stabilisant pour la polymérisation en dispersion de l'acrylate de méthyle**

Comme il a été mentionné dans la partie bibliographique, l'utilisation des techniques de contrôle de polymérisation radicalaire lors du procédé de polymérisation en dispersion n'est pas triviale. En effet, l'étape de nucléation se révèle perturbée par la chronologie des événements lorsque la polymérisation se déroule de manière contrôlée (croissance « simultanée » des chaînes). Ainsi, il est difficile de conserver le caractère monodisperse de la dispersion finale.<sup>36,84,89,93,94,100</sup> Parmi les différentes stratégies envisageables pour contourner ce problème, l'utilisation d'un macro(agent de contrôle) soluble dans la phase continue permet de rassembler en un seul et même composant l'agent de contrôle et le précurseur de stabilisant<sup>74</sup>. Dans ces conditions, le système procède par croissance d'un bloc insoluble vis-à-vis de la phase continue, à partir du macro(agent de contrôle), puis par auto-assemblage des copolymères à blocs ainsi formés. Les particules finalement obtenues sont de types cœur-écorce, l'écorce étant constituée du bloc soluble qui assure la stabilité de la dispersion.

Au début de ce travail de thèse, cette stratégie visant à utiliser un agent de contrôle sous forme macromoléculaire n'avait été employée avec succès que pour deux systèmes de polymérisation en milieu dispersé; l'un utilisait une macroalcoxyamine<sup>127,128</sup> et l'autre un macro(agent RAFT)<sup>38,129</sup>, mais dans les deux cas pour une polymérisation en émulsion aqueuse. Nous nous sommes inspirés de ces travaux afin d'appliquer cette démarche à notre système de dispersion en phase huileuse. Plus précisément, nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'un homopolymère poly(acrylate de 2-éthylhexyle) (PA2EH) porteur d'une fonction thiocarbonylthio en tant que précurseur de stabilisant pour la polymérisation en dispersion de l'acrylate de méthyle (AMe) dans l'isododécane.

Le chapitre 2 a montré qu'il est possible de synthétiser de manière contrôlée des poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s par polymérisation RAFT, avec des degrés de polymérisation moyen en nombre variables. Deux types de macro(agents RAFT) ont ainsi été obtenus : un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate en extrémité de chaîne et un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé trithiocarbonate en son milieu. Les taux de fonctionnalisation en groupements thiocarbonylthio se révèlent élevés dans les deux cas. Ces deux types de PA2EH fonctionnalisés ont donc été indépendamment utilisés lors de la polymérisation de l'acrylate de

méthyle en dispersion dans l'isododécane. Les travaux menés pour chacun des systèmes sont présentés dans ce chapitre. Ces deux systèmes sont par la suite comparés et une discussion concernant les mécanismes mis en jeu est présentée.

### 3.1 Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

Les dithiobenzoates (DTB) sont connus pour leur efficacité en tant qu'agents RAFT pour la polymérisation radicalaire contrôlée des acrylates<sup>11,130,131</sup>. Dans le chapitre 2, il a été montré qu'il est possible de synthétiser un macro(agent RAFT) poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate à l'une de ses extrémités (PA2EH-DTB) bien défini en termes de masse molaire et de fonctionnalité terminale. La nature contrôlée de la polymérisation permet précisément d'obtenir ce macro(agent RAFT) à un degré de polymérisation moyen en nombre ( $DP_n$ ) choisi, en ajustant le rapport des concentrations initiales en monomère et agent RAFT. Il s'agit à présent d'évaluer la capacité de tels PA2EH-DTB à contrôler la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane. Pour ce faire, plusieurs concentrations en macro(agent RAFT) ont été employées. L'influence du degré de polymérisation moyen en nombre du PA2EH,  $DP_n^{PA2EH}$ , a également été évaluée.

#### 3.1.1 Influence de la concentration en PA2EH<sub>114</sub>-DTB

Dans le chapitre 2, un PA2EH-DTB (LH26) de masse molaire moyenne en nombre ( $M_n^{LS}$ ) 21 160 g/mol ( $DP_n = 114$ ) a été obtenu, avec un indice de polymolécularité ( $I_p$ ) de 1,14 et une fonctionnalité terminale de 86%. Pour utiliser ce PA2EH<sub>114</sub>-DTB en tant qu'agent de contrôle macromoléculaire pour la polymérisation radicalaire contrôlée en dispersion de l'acrylate de méthyle, le premier paramètre à ajuster est la concentration en macro(agent RAFT), ou du moins le rapport de concentrations initiales  $[AMe]_0/[PA2EH-DTB]_0/[Amorceur]_0$ . Le rapport  $[AMe]_0/[PA2EH-DTB]_0$  détermine le  $DP_n$  théorique du bloc poly(acrylate de méthyle). Un rapport trop élevé implique une quantité insuffisante de macro(agent RAFT) pour un bon contrôle. Le rapport  $[Amorceur]_0/[PA2EH-DTB]_0$  doit être suffisamment faible pour limiter la proportion de chaînes qui seront créées par l'amorceur tout au long de la polymérisation. Pour mémoire, un rapport

$[Amorceur]_0/[PA2EH-DTB]_0 = 1/3$  pour l'homopolymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse en présence du dithiobenzoate de *tertio*-butyle dans le chapitre 2 s'est révélé correct. Compte tenu de ces données, trois dispersions ont été réalisées, LH29, LH30 et LH31, avec des concentrations respectives en PA2EH<sub>114</sub>-DTB de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L et  $7,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L. La concentration en acrylate de méthyle est fixée à 2,0 mol/L, et celle en amorceur à  $1,6 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Le taux de solide théorique à conversion complète ( $\tau_{sol}^{th}$ ) varie entre 25 et 41%, en fonction de la concentration en macro(agent RAFT). La température est de 80°C. L'amorceur est le T21S. Ces conditions sont rassemblées dans le Tableau 15.

**Tableau 15 - Conditions expérimentales pour LH29, LH30 et LH31, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane, à 80°C, avec des concentrations variables en PA2EH<sub>114</sub>-DTB (LH26).**

exp	$[PA2EH_{114}-DTB]_0$ (mol/L)	$[T21S]_0$ (mol/L)	$[AMe]_0$ (mol/L)	$\tau_{sol}^{th*}$ (wt.%)	$DP_n^{PAMe th**}$
LH29	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	2,0	25	1540
LH30	$3,9 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	2,0	32	520
LH31	$7,9 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	2,0	41	250

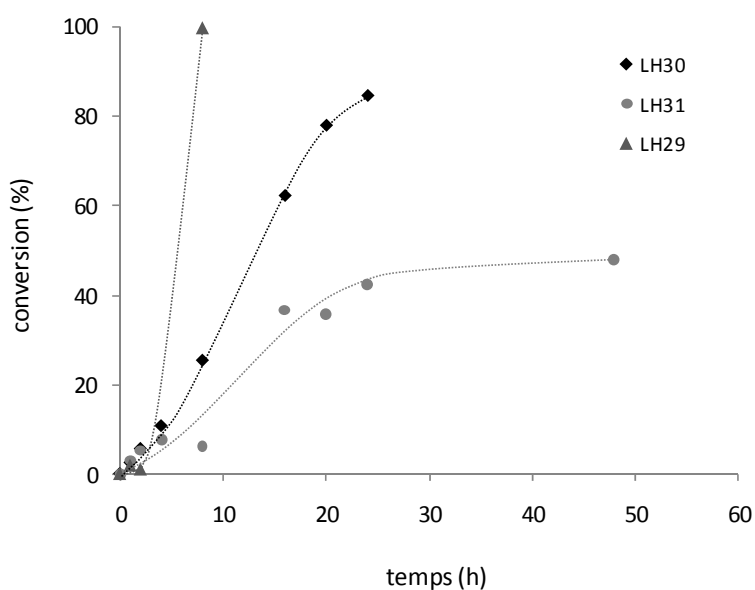
\* : taux de solide théorique à 100% de conversion. \*\* : degré de polymérisation moyen en nombre théorique du bloc poly(acrylate de méthyle)

*Observations générales.* Les réactions sont arrêtées à 48h. Les dispersions finales obtenues présentent un aspect trouble plus ou moins marqué et conservent leur couleur rose, caractéristique de la fonction dithiobenzoate.

*Cinétique de polymérisation et contrôle des masses molaires.* Il apparaît sur les courbes de conversion en fonction du temps (Figure 30) un effet retard d'autant plus marqué que la concentration en macro(agent RAFT) est importante. L'effet retard est une caractéristique des polymérisations RAFT menées en présence de dithiobenzoates<sup>18,29</sup>. Comme mentionné dans la partie bibliographique, les causes de ce retard sont aujourd'hui encore discutées ; les deux principales théories impliquent les radicaux intermédiaires mis en jeu dans le processus RAFT. Certaines équipes attribuent préférentiellement le retard à un problème de fragmentation lente des radicaux intermédiaires. D'autres y voient le signe de réactions de terminaison irréversibles entre les radicaux propageants et les radicaux intermédiaires ou encore entre radicaux intermédiaires eux-mêmes. La partie bibliographique fait le point sur les données actuelles de la

littérature à ce sujet. Mais de manière plus spécifique, il est à noter que ce retard est particulièrement marqué pour notre système. D'autres équipes se sont intéressées à l'utilisation de macro(agent RAFT) fonctionnalisés dithiobenzoate en milieu hétérogène aqueux<sup>132</sup> ou alcoolique<sup>79</sup> et ont également constaté un retard plus marqué qu'en milieu homogène. Pan *et al.*<sup>74</sup> ont étudié la polymérisation de la 4-vinylpyridine (4VP) dans le cyclohexane en présence d'un polystyrène fonctionnalisé dithiobenzoate. Leur étude montre clairement qu'à partir du moment où le système se ségrège, la cinétique de polymérisation est fortement ralentie. Une question apparaît alors : les phénomènes à l'origine de ce retard seraient-ils exacerbés par l'état dispersé du milieu ? Ce point sera développé davantage dans le paragraphe 3.3, p.146, de ce chapitre.

Enfin, toujours concernant les cinétiques, il est à noter que le plafonnement des conversions à des valeurs inférieures à 100%, observé pour la concentration la plus importante est dû à l'épuisement en amorceur après un temps de réaction trop long.



**Figure 30 - Evolution des conversions en monomère en fonction du temps pour LH29, LH30 et LH31, polymérisations de l'AMe en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence de concentrations variables en PA2EH<sub>114</sub>-DTB : [PA2EH<sub>114</sub>-DTB]<sub>0</sub> = 1,3.10<sup>-3</sup> mol/L pour LH29 ; [PA2EH<sub>114</sub>-DTB]<sub>0</sub> = 3,9.10<sup>-3</sup> mol/L pour LH30; [PA2EH<sub>114</sub>-DTB]<sub>0</sub> = 7,9.10<sup>-3</sup> mol/L pour LH31.**

Concernant le contrôle de la croissance des chaînes, les profils de chromatographie d'exclusion stérique -SEC-(Figure 31) mettent en évidence plusieurs faits marquants : une consommation incomplète du macro(agent RAFT), des distributions larges des masses molaires, et un effet de la concentration en macro(agent RAFT) sur la largeur de la distribution (une diminution de la concentration entraîne un élargissement de la distribution).

**Tableau 16 - Résultats pour LH29, LH30 et LH31, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane, à 80°C, avec des concentrations variables en PA2EH<sub>114</sub>-DTB (LH26).**

Exp	[PA2EH <sub>114</sub> -DTB] <sub>0</sub> (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	M <sub>n</sub> <sup>PS</sup> (g/mol)	Ip
LH29	1,3 x 10 <sup>-3</sup>	8	100	56 060	18
LH30	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	24	85	46 440	6,1
LH31	7,9 x 10 <sup>-3</sup>	48	48	28 940	1,8

Par ailleurs, des analyses par chromatographie d'adsorption liquide -LAC- (Figure 32, Figure 33 et Figure 34) ont également été réalisées, afin de séparer les chaînes en fonction de leur composition chimique et non de leur masse molaire. L'ordre d'élution des produits est fonction de leur polarité. La chromatographie étant réalisée sur phase inverse (apolaire) les composés les plus polaires sont élués en premier. L'homopolymère de polyacrylate de méthyle (PAMe) est ainsi élué en premier ( $V_e = 1\text{mL}$ ), du fait de son caractère polaire. L'homopolymère de poly(acrylate de 2-éthylhexyle) (PA2EH), beaucoup moins polaire, est élué à 12,25 mL. Les chaînes de copolymères PA2EH-co-PAMe doivent donc apparaître entre ces deux volumes de référence, et le volume d'élution dépend des proportions relatives en acrylate de 2-éthylhexyle et acrylate de méthyle. Cette technique est présentée en détails dans le chapitre 5 -*matériel et méthodes*-. Les analyses réalisées sur les trois dispersions confirment la consommation incomplète du macro(agent RAFT), et révèlent une distribution large des compositions chimiques. Par ailleurs, la formation d'homopolymère de polyacrylate de méthyle est mise en évidence pour les trois expériences. Plus la concentration en macro(agent RAFT) est faible, plus le polyacrylate de méthyle apparaît tôt dans le cours de la réaction.

Les analyses SEC et LAC montrent donc que la réaction n'est pas contrôlée : les chaînes sont hétérogènes en masse molaire et en composition chimique. L'apparition de poly(acrylate de méthyle) avec la conversion est également liée à ce caractère non contrôlé. La consommation incomplète du macro(agent RAFT) est surprenante et à ce stade des analyses reste non expliquée. Enfin, il est important de noter que malgré le caractère non contrôlé, le macro(agent RAFT) intervient tout de même dans la réaction, puisqu'un effet retard est observé d'une part, et que les distributions des masses molaires et des compositions chimiques se resserrent lorsque la concentration en macro(agent RAFT) augmente d'autre part. D'Agosto *et al.*<sup>79</sup> qui ont étudié la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle en dispersion dans un mélange alcool/eau en présence d'un macro(agent RAFT) DTB constatent eux-aussi pour leur système une consommation partielle du macro(agent RAFT) (55%), et un effet retard très marqué. Dans le cas de la polymérisation de la



## Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

4VP dans le cyclohexane en présence d'un polystyrène-DTB, le macro(agent RAFT) est totalement consommé et l'apparition du ralentissement cinétique est clairement corrélée avec la micellisation<sup>74</sup>.

Polymérisation RAFT en dispersion de l'acrylate de méthyle

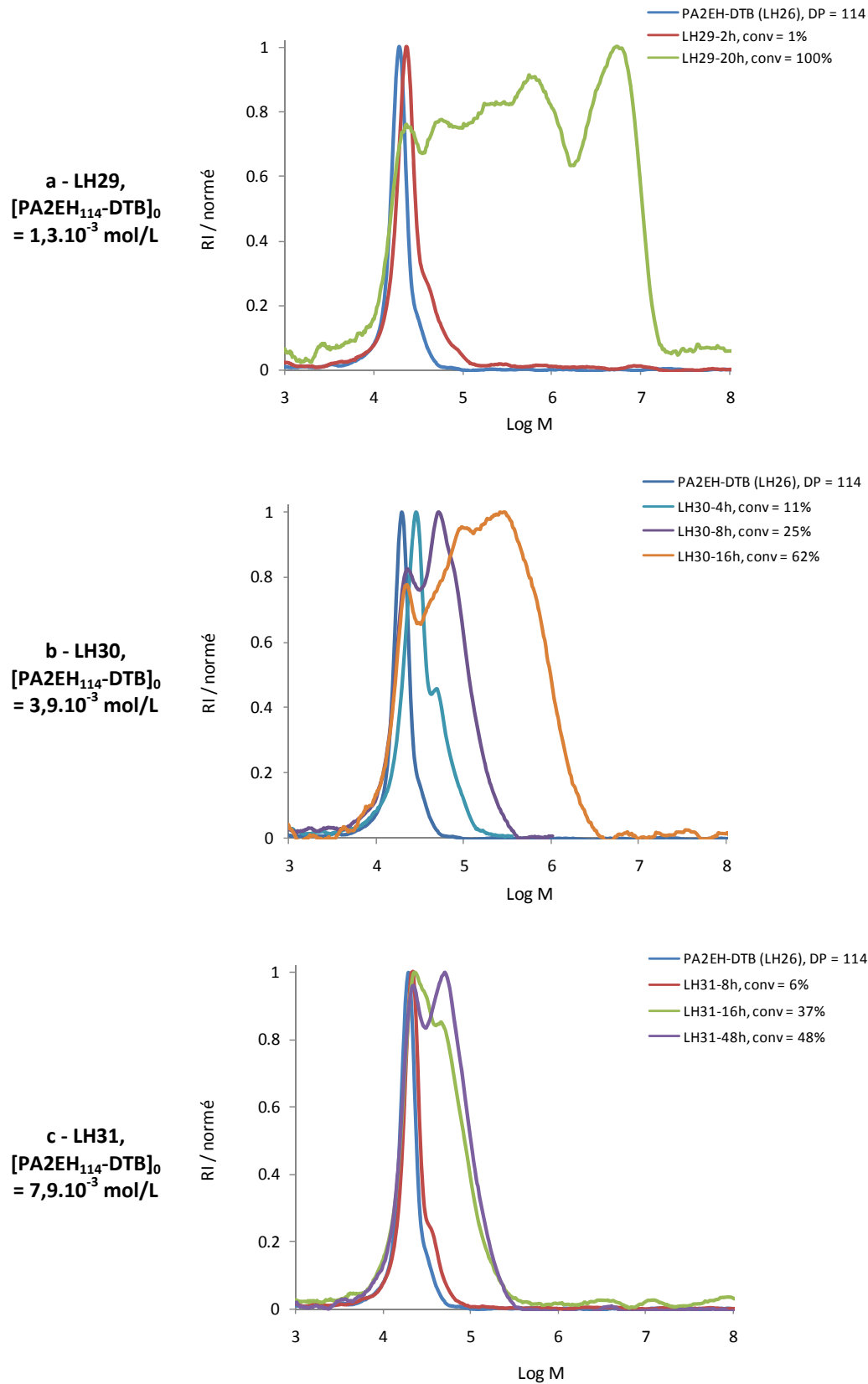


Figure 31 - Evolution des profils de SEC en fonction de la conversion en monomère pour LH29 (a), LH30 (b) et LH31 (c), polymérisations de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence de concentrations variables en PA2EH<sub>114</sub>-DTB.

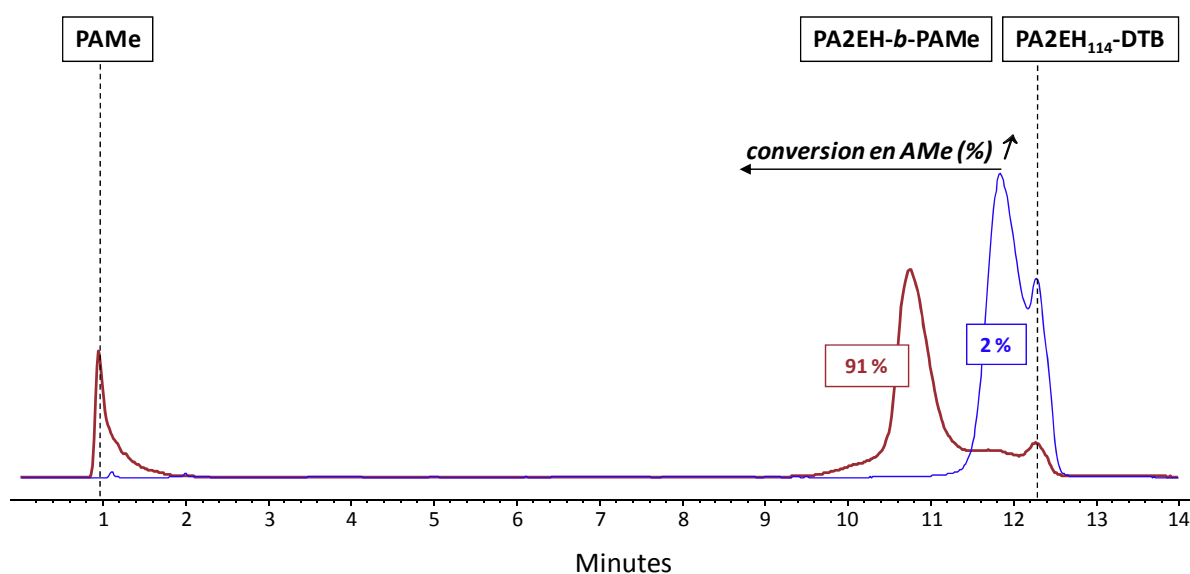


Figure 32 - Evolution des profils de LAC en fonction de la conversion en monomère pour LH29, polymérisation de l'AMe en dispersion dans l'isododécane à 80°C avec  $[PA2EH_{114-DTB}]_0 = 1,3 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Conditions de LAC : Gradient linéaire en 10 min de 0 à 100 % de THF dans l'ACN, débit 1 mL/min. Colonne PLRP-S (150 x 4,6 mm I.D. 5 $\mu$ m). Détection ELSD.

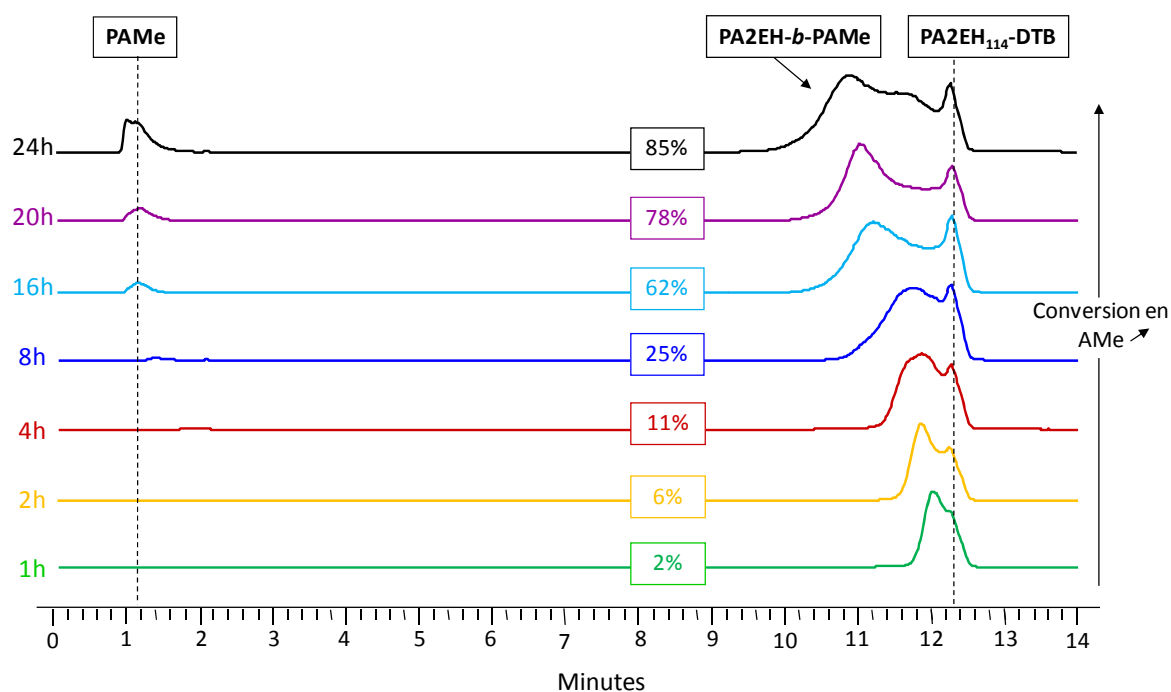


Figure 33 - Evolution des profils de LAC en fonction de la conversion en monomère pour LH30, polymérisation de l'AMe en dispersion dans l'isododécane à 80°C avec  $[PA2EH_{114-DTB}]_0 = 3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Conditions de LAC : Gradient linéaire en 10 min de 0 à 100 % de THF dans l'ACN, débit 1 mL/min. Colonne PLRP-S (150 x 4,6 mm I.D. 5 $\mu$ m). Détection DEDL.

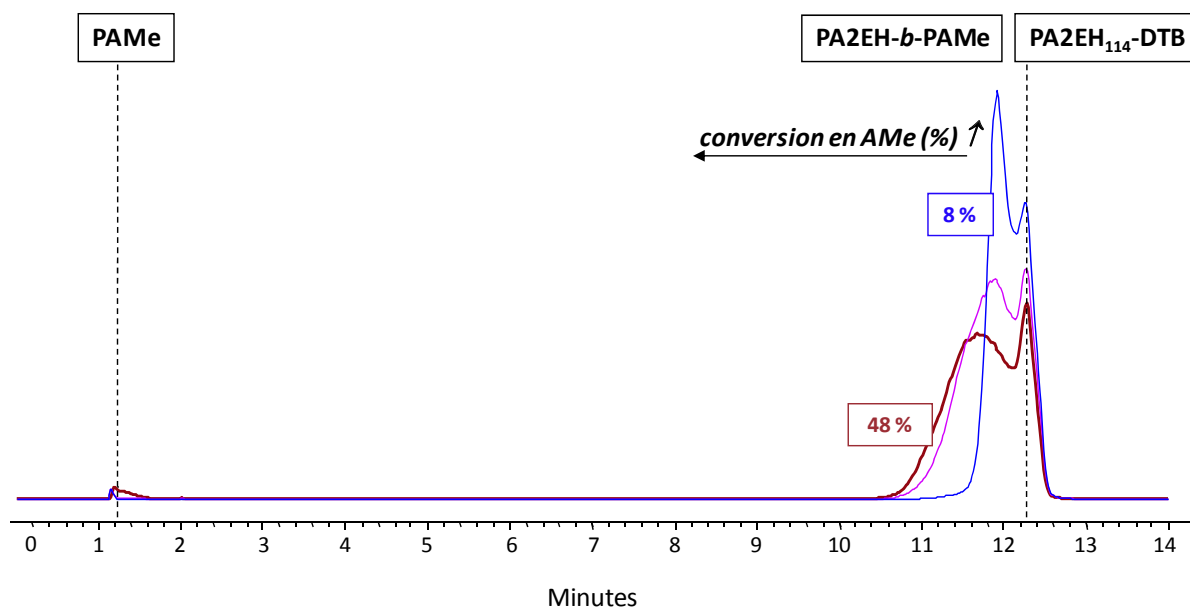


Figure 34 - Evolution des profils de LAC en fonction de la conversion en monomère pour LH31, polymérisation de l'AMe en dispersion dans l'isododécane à 80°C avec  $[PA2EH_{114}\text{-DTB}]_0 = 7,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Conditions de LAC : Gradient linéaire en 10 min de 0 à 100 % de THF dans l'ACN, débit 1 mL/min. Colonne PLRP-S (150 x 4,6 mm I.D. 5 $\mu$ m). Détection ELSD.

*Caractéristiques colloïdales.* Les caractéristiques colloïdales des dispersions obtenues sont présentées dans le Tableau 17. Il apparaît que le diamètre des particules ( $D_z$ ) est d'autant plus élevé que la concentration en macro(agent RAFT) est faible. Par ailleurs, dans le cas des deux concentrations les plus élevées, il existe une seconde population de particules à environ 230 nm, détectée par la courbe de distribution en intensité. Toutefois, elle n'apparaît pas sur la courbe de distribution en nombre. Cette population semble donc minoritaire.

Tableau 17 - Caractéristiques colloïdales des dispersions obtenues à l'issue de LH29, LH30 et LH31, polymérisations de l'AMe en dispersion dans l'isododécane, à 80°C en présence de concentrations variables en PA2EH<sub>114</sub>-DTB.

exp	$[PA2EH\text{-DTB}]_0$ (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	$D_z$ (nm)	$\sigma^a$	Distribution Nombre / Intensité
LH29	$1,3 \times 10^{-3}$	8	100	93	0,09	Monodisperse / Monodisperse
LH30	$3,9 \times 10^{-3}$	24	85	51	0,22	Monodisperse / Bipopulée
LH31	$7,9 \times 10^{-3}$	48	48	39	0,18	Monodisperse / Bipopulée

<sup>a</sup> : polydispersité de la dispersion.

## Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

Enfin, les mesures réalisées sur les prélèvements intermédiaires montrent que les particules apparaissent très tôt au cours de la réaction ; typiquement, pour l'expérience LH30, à 3% de conversion, des particules sont déjà détectées.

Ces premiers résultats concernant l'utilisation d'un PA2EH<sub>114</sub>-DTB en tant qu'agent de contrôle en milieu huileux dispersé viennent confirmer les observations de certaines équipes sur les macro(agent RAFT)s fonctionnalisés dithiobenzoate utilisés en milieu aqueux ou alcoolique dispersé : observation d'un effet retard particulièrement marqué, consommation incomplète du macro(agent RAFT) fonctionnalisé DTB et polymérisation non contrôlée. Nous pouvons alors nous interroger quant à la nature vivante du PA2EH-DTB d'une part, et quant à l'implication de l'état dispersé du système d'autre part.

### 3.1.2 Rôle de l'état dispersé du système

Afin d'éliminer l'hypothèse d'un PA2EH-DTB partiellement non réactif, et de mettre clairement en évidence l'implication de l'état dispersé du système dans les phénomènes observés (non contrôle et consommation incomplète du PA2EH-DTB), deux extensions de chaîne par de l'acrylate de 2-éthylhexyle ont été réalisées à partir d'un PA2EH<sub>64</sub>-DTB<sup>\*</sup>, l'une en masse (LH179) et l'autre en solution dans l'isododécane (LH183). Les conditions de concentration sont similaires à celles utilisées en dispersion. Les conditions et résultats sont rassemblés dans le Tableau 18.

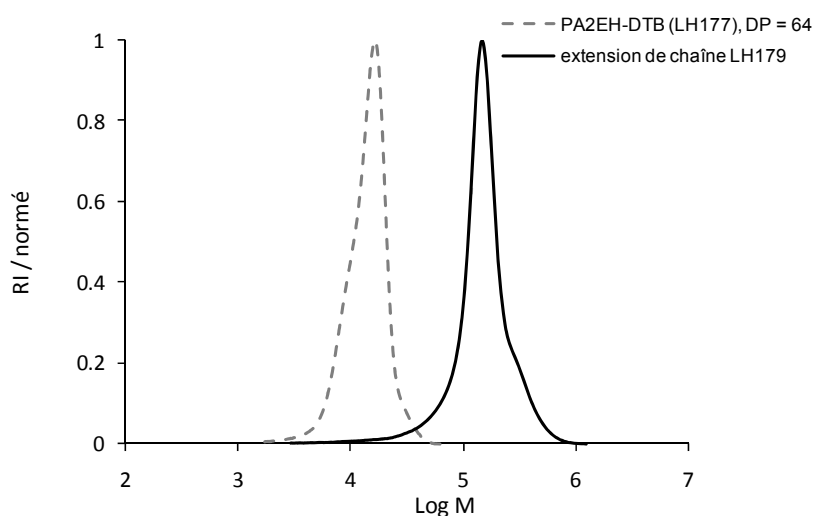
<sup>\*</sup> Ce polymère a été synthétisé en masse ( $[A2EH]_0 = 4,78 \text{ mol.L}^{-1}$ ), avec le T21S pour amorceur. Les conditions de polymérisation et caractéristiques finales de ce PA2EH-DTB sont rassemblées dans le tableau suivant :

Exp	[DTB] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	M <sub>n</sub> <sup>PS</sup> (g/mol)	I <sub>p</sub>
LH177	$4,4 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-2}$	2,25	63	12 040	1,21

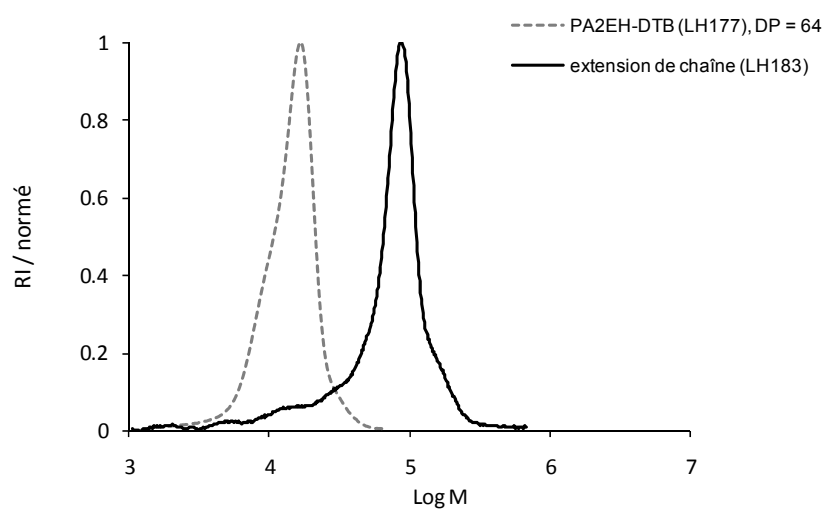
Ce polymère est utilisé pour des extensions de chaînes en masse et dans l'isododécane après précipitation et séchage selon la méthode déjà présentée et décrite dans le chapitre 2 -*matériel et méthodes*-.

**Tableau 18 - Conditions de synthèse et résultats pour LH179 et LH183, extensions de chaîne du PA2EH<sub>64</sub>-DTB par de l'A2EH, à 80°C, en masse (LH179) ou en solution dans l'isododécane (LH183).**

exp	solvant	[PA2EH <sub>64</sub> -DTB] <sub>0</sub> (mol/L)	[A2EH] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	M <sub>n</sub> <sup>PS</sup> (g/mol)	Ip
LH179	-	4,8	3,6.10 <sup>-3</sup>	1,6.10 <sup>-3</sup>	2	54	113 300	1,38
LH183	isododécane	2,1	3,8.10 <sup>-3</sup>	1,8.10 <sup>-3</sup>	2	28	58 820	1,44



**Figure 35 – Profils de SEC du PA2EH<sub>64</sub>-DTB (LH177) et de son extension de chaîne par l'A2EH réalisée en masse LH179 à 80°C.**



**Figure 36 – Profils de SEC du PA2EH<sub>64</sub>-DTB (LH177) et de son extension de chaîne par l'A2EH réalisée dans l'isododécane LH183 à 80°C.**

## Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

*Remarque : Le PA2EH<sub>64</sub>-DTB de départ est un mélange de quatre PA2EH préparés à partir du même milieu réactionnel initial, et dans les mêmes conditions, mais dans quatre tubes différents ; ceci explique la forme quelque peu irrégulière du pic de départ.*

Le chromatogramme d'exclusion stérique du polymère obtenu par extension de chaîne en masse montre un déplacement total du pic. Le pic reste fin et l'indice de polymolécularité final est de 1,38. En masse, l'extrémité DTB du macro(agent RAFT) se révèle donc efficace pour le contrôle de la polymérisation. Pour ce qui est de l'extension de chaîne réalisée dans l'isododécane, le pic se déplace quasiment intégralement vers les fortes masses molaires. L'attention se porte cependant sur la trainée observée aux faibles masses molaires, indiquant qu'une faible proportion du macro(agent RAFT) pourrait ne pas être consommée à ce stade de la réaction. Il est difficile de savoir si cette trainée est significative : est-elle liée aux mêmes phénomènes que ceux apparaissant en dispersion, ou tout simplement due à la faible conversion et amenée à disparaître pour des conversions plus élevées ? Quoiqu'il en soit, cette trainée est minime face au pic de macro(agent RAFT) résiduel observé lorsque la polymérisation est réalisée en dispersion (LH30 par exemple). Les phénomènes observés lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane semblent donc liés à l'état dispersé du système.

La ségrégation semble donc interférer avec le mécanisme de transfert au groupe dithiobenzoate. Dans notre système qui procède par auto-assemblage de copolymères à blocs, l'apparition de la phase dispersée est étroitement liée à la longueur des blocs. Dans ce contexte, il peut être intéressant d'évaluer si un changement de degré de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , du macro(agent RAFT) d'une part et un changement de la nature du monomère de cœur d'autre part ont un effet sur le caractère contrôlé ou non contrôlé de la polymérisation.

### 3.1.3 Influence du degré de polymérisation moyen en nombre du PA2EH-DTB

Un second PA2EH-DTB (LH07) a été synthétisé, en réduisant le degré de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , de 114 à 72. Pour un  $DP_n^{\text{PA2EH}}$  plus faible, le  $DP_n^{\text{PAMe}}$  critique au-delà duquel les copolymères s'auto-assemblent devrait a priori diminuer. Ainsi, à concentration en macro(agent RAFT) fixée, la ségrégation devrait intervenir pour des conversions plus faibles en acrylate de méthyle. Cette nouvelle dispersion est réalisée avec une concentration de  $4,0 \times 10^{-3}$  mol/L en PA2EH<sub>72</sub>-DTB ; elle peut ainsi être comparée à l'expérience LH30 présentée dans le paragraphe précédent.

Tableau 19 - Conditions expérimentales pour LH30 et LH45, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence d'un PA2EH-DTB de DP<sub>n</sub> variable.

exp	DP <sub>n</sub> <sup>PA2EH</sup>	[PA2EH-DTB] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)	[AMe] <sub>0</sub> (mol/L)	τ <sub>sol</sub> <sup>th*</sup> (wt.%)	DP <sub>n</sub> <sup>PAMe th</sup>
LH30	114	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	2,0	32	520
LH45	72	4,0 x 10 <sup>-3</sup>	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	2,0	29	503

\*: taux de solide théorique à 100% de conversion.

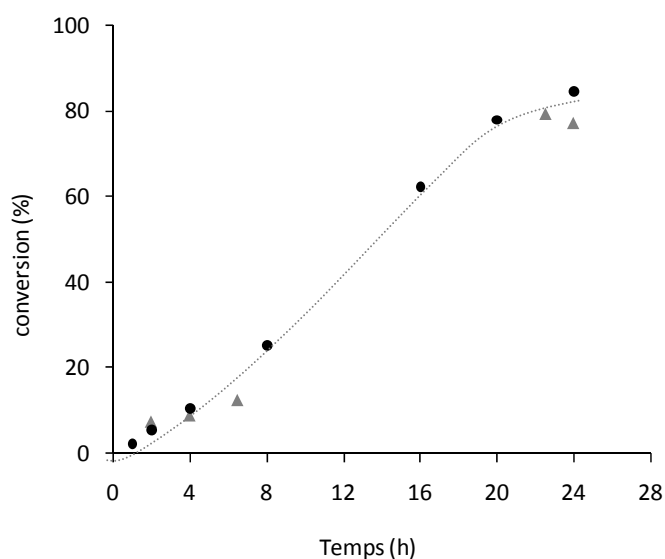


Figure 37 - Evolution des conversions en monomère en fonction du temps pour LH30 et LH45, polymérisations de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence d'un PA2EH-DTB de DP<sub>n</sub> 114 (LH30) et de DP<sub>n</sub> 72 (LH45).

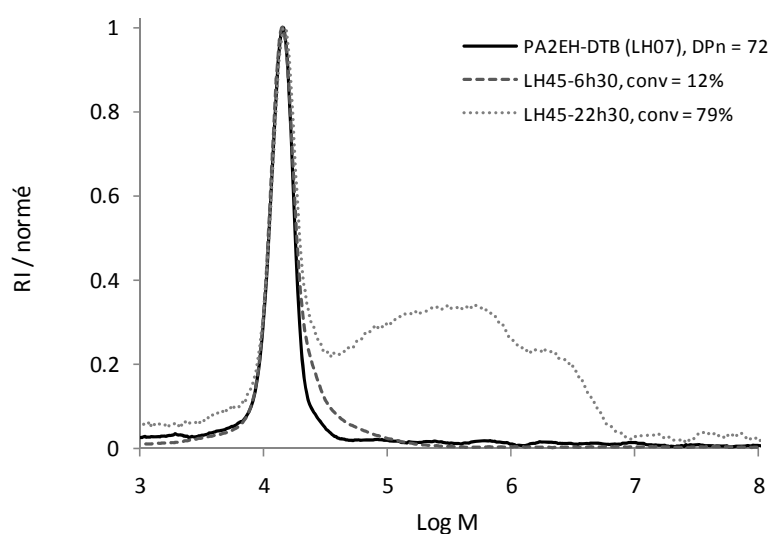


Figure 38 - Evolution des profils de SEC en fonction de la conversion en monomère pour LH45, polymérisation de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence d'un PA2EH<sub>72</sub>-DTB.



*Cinétique et contrôle des masses molaires.* Les cinétiques de polymérisation sont identiques, que le  $DP_n$  du macro(agent RAFT) soit de 114 ou de 72 (Figure 37). Les profils SEC pour la polymérisation impliquant le PA2EH<sub>72</sub>-DTB (Figure 38) témoignent encore une fois d'une absence de contrôle des masses molaires, et d'une consommation incomplète du macro(agent RAFT). La proportion de macro(agent RAFT) résiduelle apparaît d'ailleurs plus importante avec le PA2EH<sub>72</sub>-DTB qu'avec le PA2EH<sub>114</sub>-DTB. Cet aspect peut être considéré comme significatif, dans la mesure où une ségrégation a priori plus précoce en termes de conversion intervient dans le cas du PA2EH<sub>72</sub>-DTB par rapport au PA2EH<sub>114</sub>-DTB. Ceci laisse donc fortement supposer que la consommation du macro(agent RAFT) pourrait être limitée par la ségrégation.

*Caractéristiques colloïdales.* Le diamètre moyen en intensité des particules de la dispersion finale augmente lorsque le  $DP_n^{PA2EH}$  diminue. Par ailleurs, il a été montré pour la polymérisation en dispersion réalisée en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB, que des micelles sont détectées dès 3% de conversion. Pour la polymérisation impliquant le PA2EH<sub>72</sub>-DTB, des micelles sont également détectées dès 7% de conversion, sur l'échantillon de plus faible conversion disponible. Ne disposant pas d'échantillon à conversion inférieure ou égale à 3%, il n'est pas possible de tirer de conclusions quant au caractère plus ou moins précoce de la nucléation pour l'un ou l'autre des systèmes.

**Tableau 20 - Caractéristiques colloïdales des dispersions obtenues à l'issue de LH30 et LH45, polymérisations de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S, en présence d'un PA2EH<sub>x</sub>-DTB selon la valeur de x.**

exp	$DP_n^{PA2EH-DTB}$	Temps (h)	Conversion (%)	$D_z$ (nm)	$\sigma^a$	Distribution Nombre / Intensité
LH30	114	24	85	51	0,22	Monomodal / Bipopulée
LH45	72	24	77	79	0,11	Monomodal / Bipopulée

<sup>a</sup> : polydispersité de la dispersion

### 3.1.4 Influence de la nature du monomère de coeur : utilisation de l'acrylate de tertio-butyle

La polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle en dispersion dans l'isododécane en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB a été réalisée afin d'évaluer l'influence de la nature du monomère de coeur sur le contrôle de la polymérisation et sur les caractéristiques colloïdales de la dispersion. Du fait de sa chaîne alkyle plus riche en carbones, le poly(acrylate de *tertio*-butyle) est moins insoluble dans

l'isododécane que ne l'est le poly(acrylate de méthyle). Lors de la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle, la ségrégation du système doit donc a priori intervenir pour des conversions en monomères plus importantes que lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle. Cette nouvelle polymérisation en dispersion est réalisée avec une concentration de  $3,9 \times 10^{-3}$  mol/L en PA2EH<sub>114</sub>-DTB ; elle peut ainsi être comparée à l'expérience de référence LH30 impliquant l'acrylate de méthyle. Les conditions expérimentales pour ces deux polymérisations sont rassemblées dans le Tableau 21.

**Tableau 21 - Conditions expérimentales pour LH30 et LH266, polymérisations respectives de l'acrylate de méthyle (AMe) et de l'acrylate de *tertio*-butyle (AtBu), en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence d'un PA2EH<sub>114</sub>-DTB, amorcées par le T21S.**

exp	Nature de l'acrylate	[PA2EH <sub>114</sub> -DTB] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)	[monomère] <sub>0</sub> (mol/L)	$\tau_{sol}^{th*}$ (wt.%)	DP <sub>n</sub> <sup>th bloc de cœur</sup>
LH30	AMe	$3,9 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	2,0	32	520
LH266	AtBu	$3,9 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	2,0	42	514

\*: taux de solide théorique à 100% de conversion.

#### *Cinétique et contrôle des masses molaires.*

L'évolution des conversions en monomère en fonction du temps présentée dans la Figure 39-a montre que la cinétique de polymérisation en dispersion dans l'isododécane est plus rapide avec l'acrylate de *tertio*-butyle qu'avec l'acrylate de méthyle. En effet, dans le premier cas, des conversions supérieures à 80% sont atteintes en 6h, alors que dans le second cas, il faut attendre plus de 20h pour obtenir de telles conversions. Il apparaît par ailleurs, que l'évolution de la conversion logarithmique en fonction du temps (Figure 39-b) pour la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle est quasi-linéaire, indiquant une concentration constante en radicaux propageants.

La Figure 40 présente l'évolution des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion pour la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle LH266 ; deux pics apparaissent sur ces chromatogrammes : l'un n'évoluant pas avec la conversion et dont la masse correspond à celle du macro(agent RAFT) et l'autre se déplaçant vers les fortes masses avec la conversion. Il s'agit donc d'un mélange de PA2EH-DTB et de copolymères diblocs de type PA2EH-*b*-PA*t*Bu-DTB. Pour ce qui est du macro(agent RAFT), si celui-ci n'est encore une fois que partiellement consommé, sa fraction résiduelle se révèle en revanche moins importante que dans le cas de la polymérisation de l'acrylate de méthyle. Pour ce qui est des chaînes de copolymère, il est à noter que jusqu'à une conversion de 47%, le pic de copolymère reste relativement fin. Au-delà de cette conversion, le pic de copolymère s'élargit : les chaînes continuent visiblement en partie à croître, alors qu'un épaulement aux faibles

## Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

masses molaires apparaît et n'évolue pas entre 74% et 90% de conversion, laissant penser que les chaînes en question sont mortes. Le pic correspondant au copolymère reste, malgré cet élargissement final, globalement plus étroit que le pic de copolymère PA2EH-*b*-PAMe-DTB lorsque la polymérisation met en jeu l'acrylate de méthyle. L'indice de polymolécularité du polymère à 90% de conversion en acrylate de *tertio*-butyle est de 2,5, contre 6,0 dans le cas de la polymérisation de l'acrylate de méthyle, confirmant cette tendance.

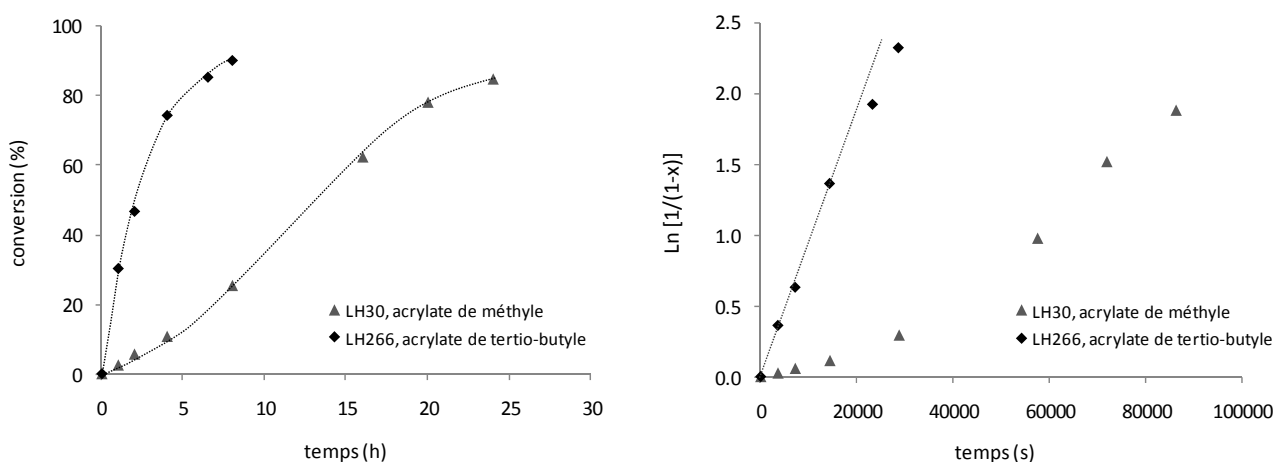


Figure 39 – évolution de la conversion (a) et de la conversion logarithmique (b) en fonction du temps pour LH30 et LH266, polymérisations respectives de l'acrylate de méthyle et de l'acrylate de *tertio*-butyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S et en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB.

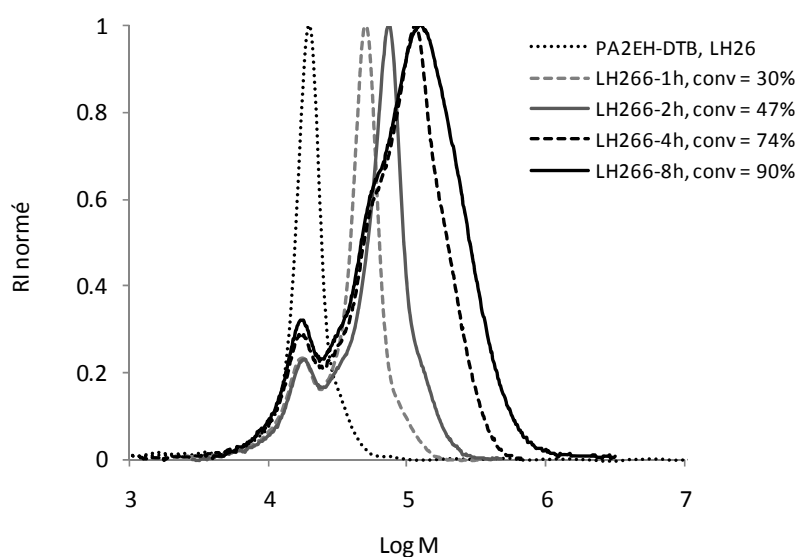


Figure 40 - Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion pour LH266, polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcée par le T21S et en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB.

L'évolution des masses molaires moyennes en nombre avec la conversion est quasi-linéaire dans le cas de l'acrylate de *tertio*-butyle. Les masses molaires théoriques peuvent être calculées de deux manières différentes en intégrant ou non au calcul le nombre de chaînes issues de l'amorceur radicalaire classique. Contrairement à L'

Équation 6, l'Équation 7 tient compte cette population de chaînes. C'est surtout aux conversions supérieures à 70% qu'une différence nette apparaît, comme le montre le décrochement sur la courbe en pointillés de la Figure 41.

$$M_n^{th} = M_n^{PA2EH-TTC} + \frac{[AMe]_0}{[PA2EH-TTC]_0} \times x \times M^{AMe}$$

où	$M_n^{th}$	masse molaire moyenne en nombre théorique / g.mol <sup>-1</sup>
	$M_n^{PA2EH-TTC}$	masse molaire moyenne en nombre expérimentale du macro(agent RAFT) fonctionnalisé TTC / g.mol <sup>-1</sup>
	$[AMe]_0$	concentration initiale en acrylate de méthyle / mol.L <sup>-1</sup>
	$[PA2EH-TTC]_0$	concentration initiale en macro(agent RAFT) fonctionnalisé TTC / mol.L <sup>-1</sup>
	$x$	conversion à t / %
	$M^{AMe}$	masse molaire de l'acrylate de méthyle (86 g.mol <sup>-1</sup> )

Équation 6- Calcul de la masse molaire moyenne en nombre théorique pour les polymérisations RAFT utilisant un PA2EH porteur d'un groupement thiocarbonylthio, négligeant la quantité de chaînes créées par l'amorceur devant la quantité de chaînes créées par le groupe partant de l'agent RAFT.

$$M_n^{th} = M_n^{PA2EH-TTC} + \frac{[AMe]_0}{[PA2EH-TTC]_0 + [Amorceur]_0 \times f \times (1 + \delta) \times (1 - e^{-k_d t})} \times x \times M^{AMe}$$

où	$M_n^{th}$	masse molaire moyenne en nombre théorique / g.mol <sup>-1</sup>
	$M_n^{PA2EH-TTC}$	masse molaire moyenne en nombre expérimentale du macro(agent RAFT) fonctionnalisé TTC / g.mol <sup>-1</sup>
	$[AMe]_0$	concentration initiale en acrylate de méthyle / mol.L <sup>-1</sup>
	$[PA2EH-TTC]_0$	concentration initiale en macro(agent RAFT) fonctionnalisé TTC / mol.L <sup>-1</sup>
	$[Amorceur]_0$	concentration initiale en amorceur / mol.L <sup>-1</sup>
	$f \times (1+\delta)$	= 1,2 (f = 0,8 et δ = 0,5)* ; facteur rendant compte de l'efficacité de l'amorceur (f) et du mécanisme de terminaison (1+δ) ;
	$k_d$	constante de vitesse de décomposition de l'amorceur ; (à 80°C $k_d = 5,16 \times 10^{-5} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) <sup>114</sup>
	$x$	conversion à t / %
	$t$	temps (s)
	$M^{AMe}$	masse molaire de l'acrylate de méthyle (86 g.mol <sup>-1</sup> )

Équation 7 - Calcul de la masse molaire moyenne en nombre théorique pour les polymérisations RAFT utilisant un PA2EH porteur d'un groupement thiocarbonylthio, prenant en compte les chaînes créées par l'amorceur et par le groupe partant de l'agent RAFT.

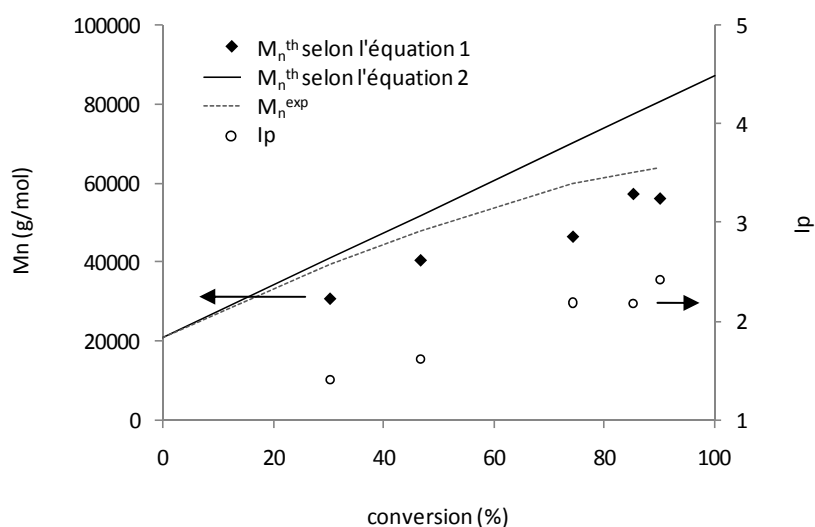


Figure 41 – Evolution des masses molaires moyennes théoriques et expérimentales ainsi que des  $I_p$  avec la conversion en monomère pour LH266, polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcée par le T21S et en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB.

\* (1+δ) rend compte de la proportion relative de dismutation par rapport à la recombinaison; on prend δ = 0,5 en considérant que les deux mécanismes de terminaison interviennent. La valeur de f est généralement comprise entre 0,6 et 1<sup>133</sup>. La valeur 0,6 s'applique généralement pour les polymérisations en masse lorsque l'effet cage est marqué. Dans le cas présent, on est en milieu isododécane, on prend f=0,8.

*Caractéristiques colloïdales.*

Les échantillons de la dispersion de copolymères à base d'acrylate de *tertio*-butyle ont été analysés par diffusion dynamique de la lumière à différentes conversions. Les analyses montrent que la dispersion finale est stable et ne présente qu'une seule population de particules. Le diamètre final est de 66 nm pour une polydispersité de 0,08. Les particules sont détectées dès 30% de conversion. Ne disposant pas de prélèvement à une conversion inférieure, il n'est pas possible d'après les résultats ici présentés de déterminer si les particules apparaissent aussi précocément dans le cours de cette réaction impliquant l'acrylate de *tertio*-butyle que dans le cas de l'acrylate de méthyle. (Pour rappel, dans le cas de l'acrylate de méthyle, dès 3% de conversion, des particules sont détectées indiquant une nucléation très précoce). Cependant, des résultats présentés dans le paragraphe suivant (cf. §3.2.3, p. 141 Influence de la nature du monomère de cœur) apportent cette réponse et montrent que, par rapport à la polymérisation de l'acrylate de méthyle, la nucléation est largement retardée lors de la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle.

**Tableau 22 - Résultats pour les expériences LH30 et LH266, polymérisations respectives de l'acrylate de méthyle (AMe) et de l'acrylate de *tertio*-butyle (AtBu) en dispersion dans l'isododécane, à 80°C, en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB.**

exp	monomère	Temps (h)	Conversion (%)	M <sub>n</sub> <sup>PS</sup> (g/mol)	Ip	D <sub>z</sub> (nm)	σ <sup>a</sup>
LH30	AMe	24	85	46 440	6,1	51	0,22
LH266	AtBu	8	90	56 230	2,4	66	0,08

<sup>a</sup> : polydispersité de la dispersion.

Finalement, la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle en dispersion dans l'isododécane en présence du PA2EH-DTB montre un caractère mieux contrôlé que la même polymérisation mettant en jeu l'acrylate de méthyle. Le macro(agent RAFT) est davantage consommé et le copolymère dibloc formé se révèle moins hétérogène du point de vue des masses molaires. Concernant la nucléation, il n'a pas été possible de déterminer ici à quelle conversion celle-ci débute dans le cas de l'acrylate de *tertio*-butyle. Toutefois, la comparaison du nombre de carbones présents sur les chaînes alkyle de chacun des monomères, permet de prévoir que la nucléation doit être plus précoce dans le cas de l'acrylate de méthyle ; ceci sera confirmé dans le paragraphe suivant (cf. §3.2.3, p. 141 Influence de la nature du monomère de cœur). Ces résultats obtenus avec le PA2EH-DTB semblent donc indiquer qu'il existe une corrélation entre la nature du contrôle et une

## Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

apparition plus ou moins précoce des particules au cours de la réaction : une nucléation tardive va de paire avec un meilleur contrôle de la polymérisation.

Pour conclure concernant les premiers résultats des polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH fonctionnalisé DTB, les différentes expériences réalisées mettent en évidence un caractère clairement non contrôlé : les pics de copolymère sont larges et le macro(agent RAFT) n'est consommé qu'en partie. Par ailleurs, un effet retard notable apparaît sur les cinétiques de polymérisation, effet d'autant plus marqué que la concentration en macro(agent RAFT) est augmentée.

Le dithiobenzoate sous forme moléculaire utilisé en masse pour l'homopolymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle (chapitre 2) se révèle pourtant efficace. De la même manière, l'utilisation du macro(agent RAFT) de nature dithiobenzoate se révèle efficace lors des extensions de chaînes par l'acrylate de 2-éthylhexyle en milieu homogène. Par ailleurs, une diminution du degré de polymérisation moyen en nombre du PA2EH-DTB de 114 à 72 n'améliore en rien la qualité du contrôle en milieu dispersé, mais l'altère au contraire davantage. Enfin, il a été montré que l'utilisation d'un monomère dont le polymère présente une affinité plus marquée que le poly(acrylate de méthyle) vis-à-vis de l'isododécane permet d'améliorer notablement la qualité du contrôle, qui demeure néanmoins imparfait.

Au regard de ces différents éléments, une question apparaît alors : en quoi l'association d'une extrémité de nature dithiobenzoate et d'un système dispersé peut-elle être responsable des phénomènes observés ? De nouvelles analyses, plus approfondies que les précédentes, ont été réalisées pour tenter de répondre à cette question. Les analyses se concentrent sur l'expérience LH30, polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane réalisée en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB à  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L (conditions de l'expérience Tableau 16, p. 81).

### 3.1.5 Analyses par chromatographie 2D

L'analyse par chromatographie 2D consiste en la séparation des chaînes en fractions de même composition chimique par la technique d'adsorption liquide. Ces fractions sont ensuite à nouveau séparées par la technique de chromatographie d'exclusion stérique. Ces deux séparations successives permettent finalement de cartographier le polymère en fonction des compositions

chimiques et des masses molaires moyennes. Le principe et les détails de la technique sont décrits dans le chapitre 5 *-matériel et méthodes-*. Ces analyses ont été entreprises pour la dispersion de type LH30\*, réalisée en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB à  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L. La chromatographie 2D doit en effet nous permettre de caractériser précisément les différentes populations de chaînes qui ont déjà été mises en évidence par les analyses de SEC et LAC pour cette dispersion (Figure 31 p. 83, Figure 33 p. 84). Ces nouvelles analyses concernent les échantillons à faible conversion ; ce sont eux, en effet, qui révèlent les premiers signes d'un écart au contrôle (LH30-4h : élargissement du pic de copolymère en LAC et présence de macro(agent RAFT) résiduel) et qui, parallèlement, coïncident avec la nucléation. Il est à noter que le détecteur utilisé pour la première dimension (LAC) de ces analyses en chromatographie 2D est un détecteur évaporatif à diffusion de lumière (DEDL). Il ne permet pas une quantification exacte des proportions des différentes espèces. Davantage de détails concernant ce type de détection figurent dans le chapitre 5 *-matériel et méthodes-*.

- Rappel des résultats de SEC et LAC

Dans un premier temps, les profils chromatographiques de SEC et de LAC pour la cinétique LH239 (=LH30) sont repris (Figure 42) et détaillés ci-après.

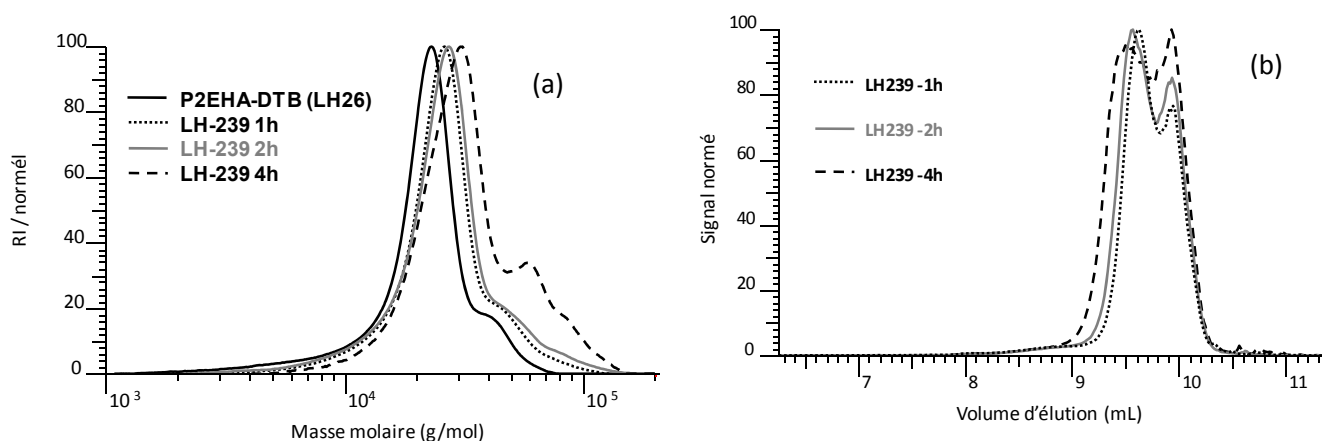


Figure 42 – Profils de SEC (a) et de LAC (b) des échantillons LH239-1h (conv = 3%), -2h (conv = 6%) et -4h (conv = 9%), issus de la polymérisation de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB à  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L. SEC dans le THF ; conditions d'élué pour la LAC : Gradient linéaire en 10 min 0 à 70 % de THF dans le MeOH, débit 1 mL/min. Colonne PLRP-S (150 x 4,6 mm I.D. 5µm). Détection DEDL.

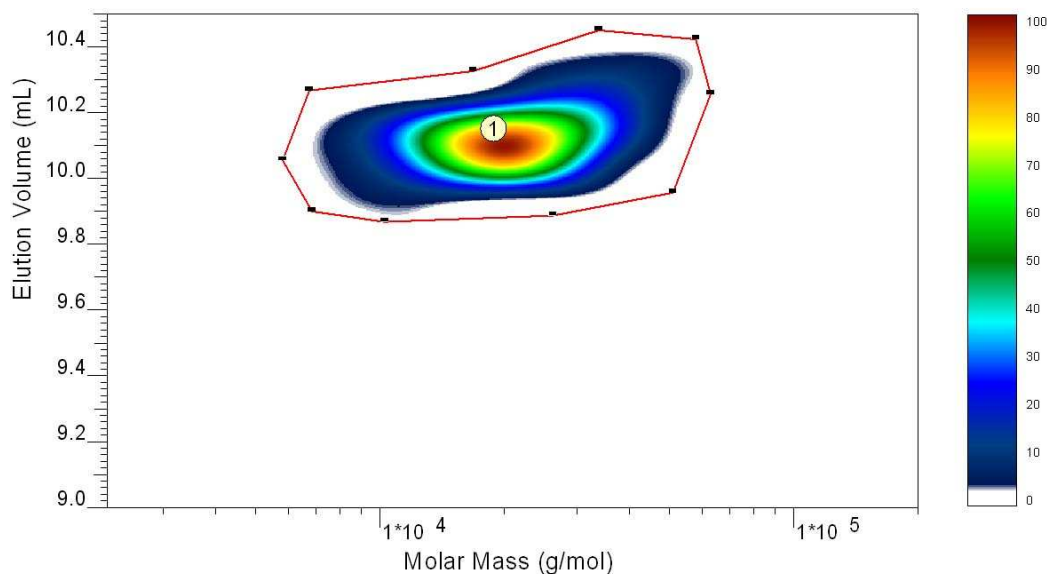
\* Cette polymérisation est réalisée à nouveau afin de disposer d'échantillons intermédiaires suffisamment conséquents pour les nouvelles analyses : il s'agit de l'expérience **LH239**, dont toutes les caractéristiques (colloïdales, cinétiques et de contrôle) sont exactement semblables à celles de LH30. Les conditions expérimentales et résultats de cette polymérisation sont rassemblés en annexe, dans le tableau récapitulatif des polymérisations présentées dans le manuscrit.



Les trois chromatogrammes d'exclusion stérique correspondant aux échantillons à 1h, 2h et 4h de réaction (respectivement 3, 6 et 9% de conversion) observent la même forme : il existe un pic principal et un épaulement vers les masses molaires élevées. Il apparaît que le pic principal se déplace vers les masses molaires élevées à mesure que la conversion en acrylate de méthyle augmente. La forme légèrement « inclinée » du pic principal de l'échantillon LH239-4h laisse supposer la présence de macro(agent RAFT) résiduel. L'épaulement aux fortes masses molaires quant à lui est également visible sur le chromatogramme du macro(agent RAFT), comme cela a déjà été mentionné dans le chapitre 2. Il avait été souligné que cet épaulement, dont la masse molaire au pic correspond au double de celle du pic principal, peut être attribué à des chaînes mortes issues de la terminaison entre deux chaînes, intervenant pour des conversions relativement élevées lors de l'homopolymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle. Cet épaulement est donc déjà présent avant que la polymérisation qui nous intéresse ici ne débute. Cependant, la trace correspondant à l'échantillon LH239-4h montre que cet épaulement initialement présent s'élargit au cours de la polymérisation de l'acrylate de méthyle qui nous intéresse ici. Concernant l'analyse par LAC, l'échantillon LH239-4h montre les signes d'un écart au contrôle, de par la forme du pic de copolymère élué à 9,4 mL (élargissement). Pour ce même échantillon, il apparaît que le macro(agent RAFT) ( $V_e = 10$  mL) est encore loin d'être totalement consommé.

- Nouveaux résultats : chromatographie 2D

Les analyses par chromatographie 2D ont été entreprises pour affiner ces premiers résultats. Le chromatogramme 2D du PA2EH-DTB LH26, le macro(agent RAFT) utilisé toujours pour cette même polymérisation en dispersion LH239, est présenté sur la Figure 43. Sa distribution en termes de composition chimique est étroite, conformément aux attentes pour un homopolymère. Concernant la séparation par SEC, un écart apparaît aux masses molaires élevées. Celui-ci correspond à l'épaulement déjà observé sur le chromatogramme d'exclusion stérique (Figure 42-a). Cette trainée correspond donc selon toute vraisemblance aux chaînes terminées lors de l'homopolymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle.



**Figure 43 - Chromatogramme 2D pour le macro(agent RAFT) PA2EH-DTB LH26, issu de la polymérisation de l'A2EH en masse à 80°C, en présence du dithiobenzoate de *tertio*-butyle.**  
**1<sup>ère</sup>D: Gradient linéaire en 200 min 0 à 70 % de THF dans le MeOH sur PLRP-S: (150 x 4,6 mm I.D. 5μ), 0.05 mL/min ;**  
**2<sup>ème</sup>D: SEC dans le THF sur PL Rapide M (150 x 7.5 mm I.D.) 1.5 mL/min, calibration PS,**  
**Détection DEDL, calibration PMMA.**

Les Figure 44, Figure 45 et Figure 46 présentent les analyses des échantillons LH239-1h, 2h et 4h (3%, 6% et 9% de conversion). Le Tableau 23 rassemble les masses molaires moyennes issues de l'intégration des différents pics identifiés sur chacun des chromatogrammes 2D.

**Pics 1 et 2.** Il apparaît sur les 3 chromatogrammes 2D, deux pics majoritaires (pic 1 et 2). Compte-tenu de son volume d'élution et de sa masse molaire moyenne, le pic 1 correspond au macro(agent RAFT) résiduel. Le pic 2 est élué plus tôt que le pic 1, il correspond donc à des chaînes globalement plus polaires que des homopolymères PA2EH ; Le pic 2 correspond donc à des copolymères de type PA2EH-*b*-PAMe. Ceci est confirmé par la tendance observée au niveau des masses molaires : en effet, la masse molaire moyenne associée au pic 2 est supérieure à celle associée au pic 1. De plus, ce pic 2 se déplace entre 2h et 4h vers les masses molaires croissantes et les volumes d'élution inférieurs, indiquant un caractère vivant des chaînes concernées.

Cependant, deux autres pics sont mis en évidence, et sont surtout visibles sur l'échantillon LH239-4h à 9% de conversion (Figure 46, pics 3 et 4).

**Pic 3.** Le pic 3 coïncide avec la traînée déjà identifiée lors de l'analyse par chromatographie 2D du macro(agent RAFT) PA2EH ; ce même pic apparaît également sur les analyses des échantillons à 1h et 2h de réaction, sous forme de traînée. Son volume d'élution en LAC et sa masse molaire moyenne ne semblent pas évoluer. Il semble donc bien s'agir de chaînes de PA2EH mortes, formées lors de l'homopolymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle. Il est à noter que si le volume d'élution

de ce pic en LAC est légèrement supérieur à celui du macro(agent RAFT), ceci est un effet de masse molaire : les espèces terminées de masse molaire double entraînent une adsorption plus marquée sur la phase stationnaire et donc une élution légèrement retardée. L'utilisation d'un détecteur UV à la longueur d'onde de 300 nm n'a révélé aucun signal pour ces espèces. Toutefois, il est à noter que la proportion de celles-ci par rapport à la totalité de l'échantillon injectée est faible; il est donc possible que ces espèces comportent effectivement des groupements dithiobenzoate ou dithioacétale sans que ceux-ci ne soient détectés.

**Pic 4.** Le pic 4 quant à lui se révèle plus difficile à interpréter. Celui-ci apparaît sur les chromatogrammes des échantillons à 1h et 2h sous forme de trainée issue du pic 2, et déplacée vers les masses molaires plus élevées et vers des volumes d'élution supérieurs en LAC (indiquant une polarité moins importante que les espèces du pic 2). Si l'augmentation de la masse molaire moyenne par rapport au pic 2 était due à la seule addition d'unités acrylate de méthyle, la polarité des espèces 4 devrait être plus importante (= volumes d'élutions inférieurs) (Figure 47-a). Or, le volume d'élution suggère ici des espèces moins riches en acrylate de méthyle que les espèces du pic 2 (Figure 47-b). Il faut alors envisager une autre interprétation pour ce pic 4 : une augmentation de masse molaire moyenne peut également provenir de réactions de terminaisons. Le volume d'élution observé pour ce pic 4 peut alors s'expliquer : si la terminaison implique une espèce radicalaire issue du pic 2 (copolymère PA2EH-*b*-PAMe-DTB) et un homopolymère PA2EH alors le volume d'élution augmente par rapport au pic 2. Par ailleurs, un effet de masse molaire sur la rétention en LAC est également envisageable (comme dans le cas du pic 3) ; ainsi la terminaison de deux espèces issues du pic 2 pourrait également expliquer la présence du pic 4. Si l'on considère par ailleurs les valeurs de masse molaire moyenne (Tableau 23), la valeur associée au pic 4 peut effectivement correspondre à l'une ou l'autre de ces deux hypothèses, moyennant l'imprécision de la mesure.

## Polymérisation RAFT en dispersion de l'acrylate de méthyle

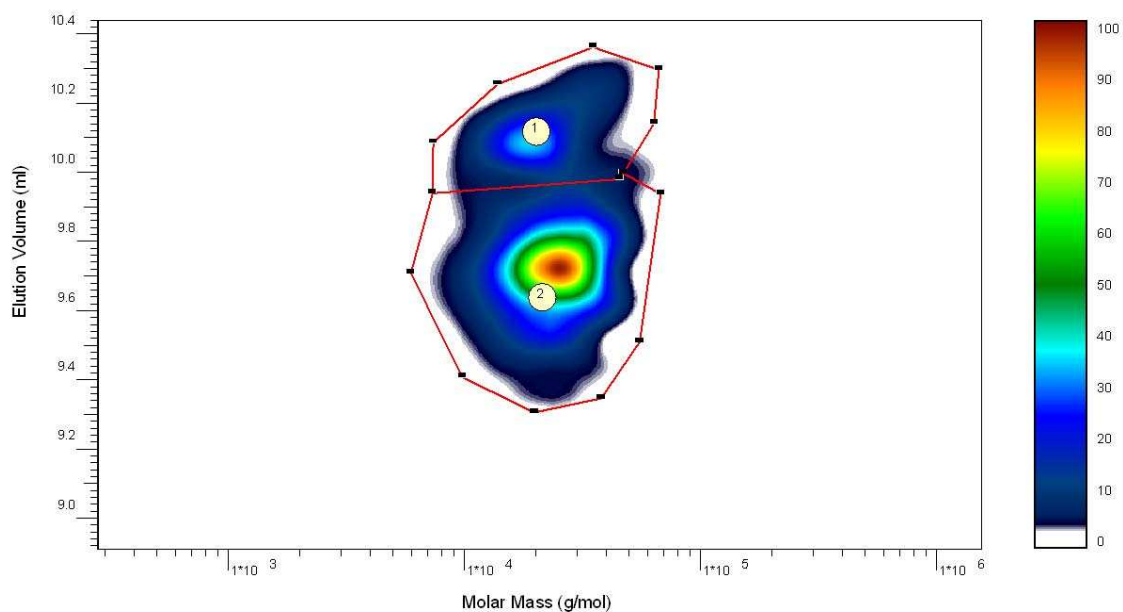


Figure 44 - Chromatogramme 2D pour LH239-1h (conv = 3%) issu de la polymérisation de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence du PA2EH114-DTB à  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

1<sup>ère</sup>D: Gradient linéaire en 200 min 0 à 70 % de THF dans le MeOH sur PLRP-S: (150 x 4,6 mm I.D. 5 $\mu$ ), 0.05 mL/min ;  
2<sup>ème</sup>D: SEC dans le THF sur PL Rapide M (150 x 7.5 mm I.D.) 1.5 mL/min, calibration PS,  
Détection DEDL

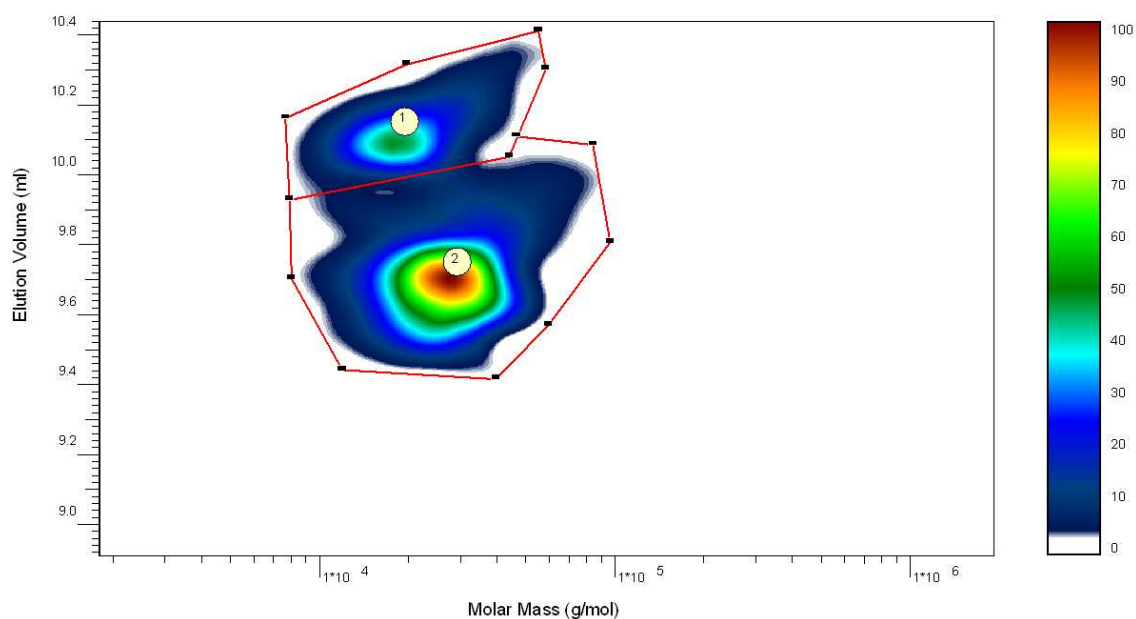


Figure 45 - Chromatogramme 2D pour LH239-2h (conv = 6%) issu de la polymérisation de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB à  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

1<sup>ère</sup>D: Gradient linéaire en 200 min 0 à 70 % de THF dans le MeOH sur PLRP-S: (150 x 4,6 mm I.D. 5 $\mu$ ), 0.05 mL/min ;  
2<sup>ème</sup>D : SEC dans le THF sur PL Rapide M (150 x 7.5 mm I.D.) 1.5 mL/min, calibration PS,  
Détection DEDL

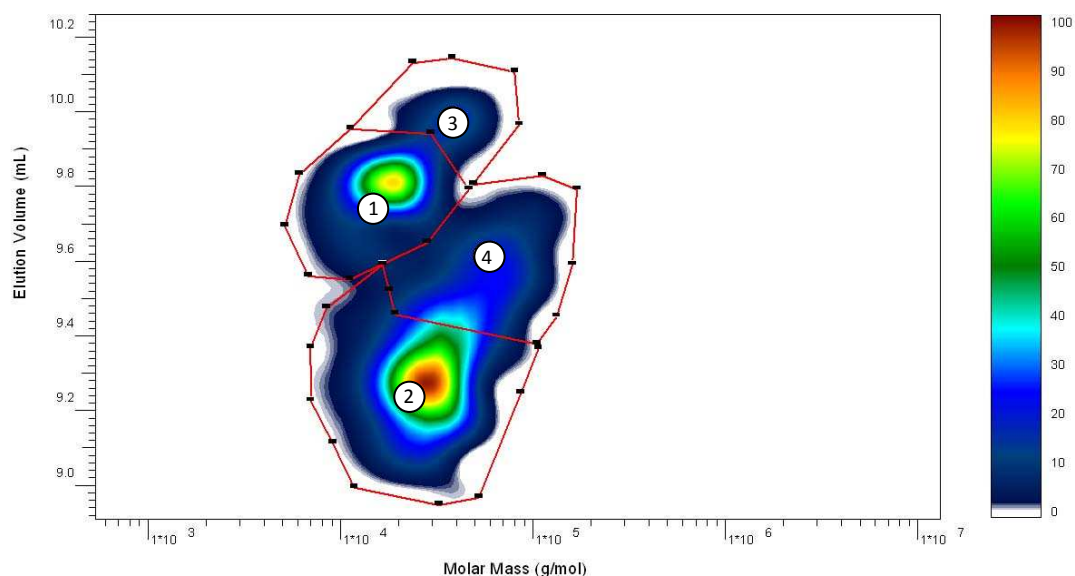


Figure 46 - Chromatogramme 2D pour LH239-4h (conv = 9%) issu de la polymérisation de l'AMe en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB à  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L.  
 1<sup>ère</sup>D : Gradient linéaire en 200 min 0 à 70 % de THF dans le MeOH sur PLRP-S: (150 x 4,6 mm I.D. 5 $\mu$ ), 0.05 mL/min ;  
 2<sup>ème</sup>D : SEC dans le THF sur PL Rapide M (150 x 7.5 mm I.D.) 1.5 mL/min, calibration PS,  
 Détection DEDL

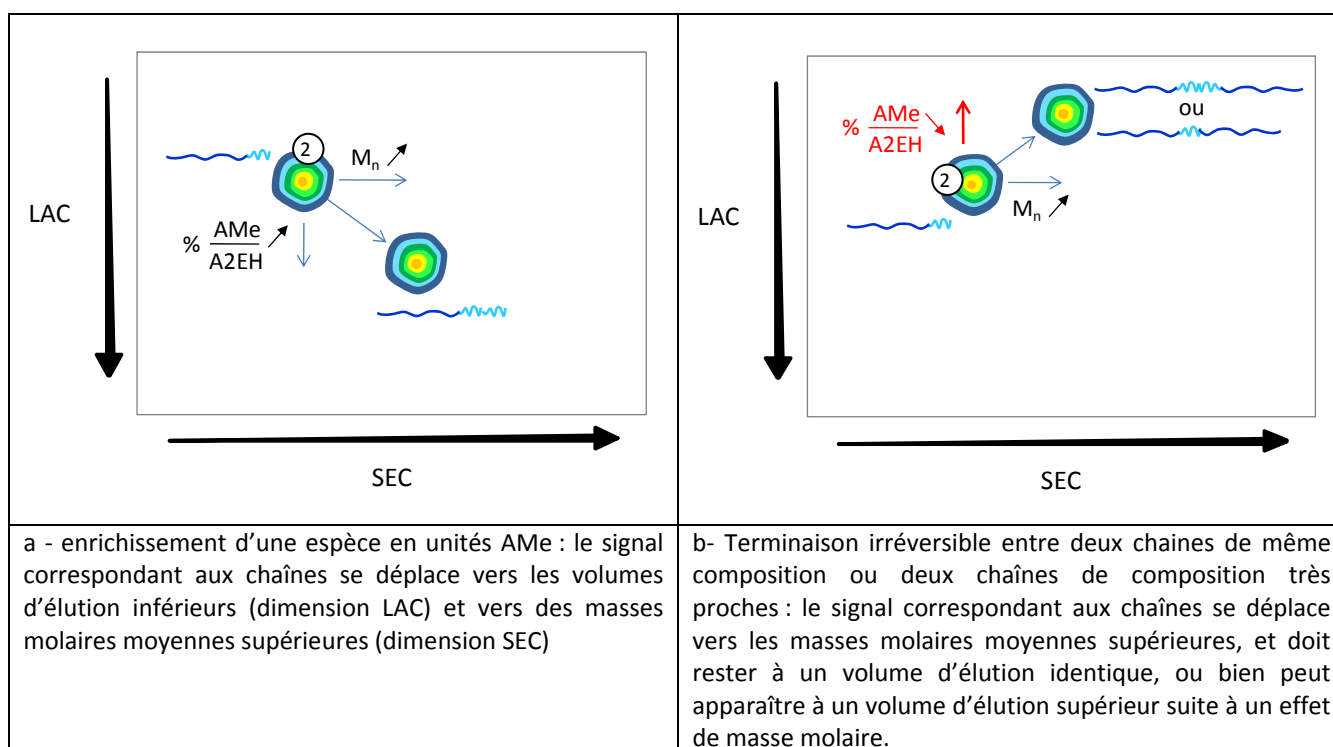


Figure 47 - Représentation schématique des chromatogrammes 2D attendus dans deux cas distincts : a - enrichissement d'un PA2EH-b-PAMe (pic 2) en unités AMe ; b - Terminaison irréversible de deux radicaux PA2EH-b-PAMe (pic 2) ou d'un radical PA2EH-b-PAMe (pic 2) avec un radical PA2EH.

**Tableau 23 - Résultats de l'intégration des pics identifiés sur les chromatogramme 2D des échantillons LH239-1h, -2h, et -4h issus de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence du PA2EH<sub>14</sub>-DTB à 3,9.10<sup>-3</sup> mol/L. Calibration PMMA.**

échantillon	Conversion (%)	pic	M <sub>n</sub> <sup>PMMA</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	I <sub>p</sub>
PA2EH-DTB LH26	-	1	19 500	23 000	1,18
LH239-1h	3	1	20 500	24 000	1,17
		2	23 000	27 000	1,17
LH239-2h	6	1	19 500	23 000	1,18
		2	26 500	31 000	1,17
LH239-4h	9	1	17 000	19 500	1,15
		2	28 000	32 500	1,16
		3	40 000	42 500	1,06
		4	64 500	72 500	1,12

**2D LC-SEC x LC-CC.** Pour pouvoir quantifier la proportion relative des espèces en présence, de nouvelles analyses ont été entreprises\*. Dans un premier temps, il est nécessaire de mieux séparer les différentes espèces les unes des autres. Une analyse chromatographique 2D est entreprise avec en première dimension une séparation SEC (comme précédemment) et en deuxième dimension une séparation aux conditions critiques pour le bloc PA2EH ; cette analyse sera abrégée « 2D LC-SEC x LC-CC ». Cette méthode et ses avantages sont décrits en détails dans le chapitre 5 -*matériel et méthodes*-. De manière générale, on retiendra que la chromatographie liquide en conditions critiques pour le bloc PA2EH permet de rendre ce bloc « invisible » pour le système chromatographique. Tous les homopolymères PA2EH sont élués au même volume, quelle que soit leur longueur. De plus, la phase mobile a été choisie de sorte qu'elle soit un bon solvant pour le PAMe. Dans ces conditions le PAMe est élué en mode d'exclusion. Finalement, les copolymères à blocs seront séparés en fonction de la longueur des blocs PAMe. En d'autres termes, cette séparation correspond à une sorte d'analyse SEC des blocs PAMe uniquement. Les chromatogrammes 2D des échantillons LH239-2h et -4h pour cette nouvelle analyse sont présentés dans la Figure 48.

\* Il est à noter qu'une calibration du détecteur DEDL pour nos systèmes mettant en jeu des copolymères à blocs dont la composition chimique évolue est trop compliquée à mettre en place.

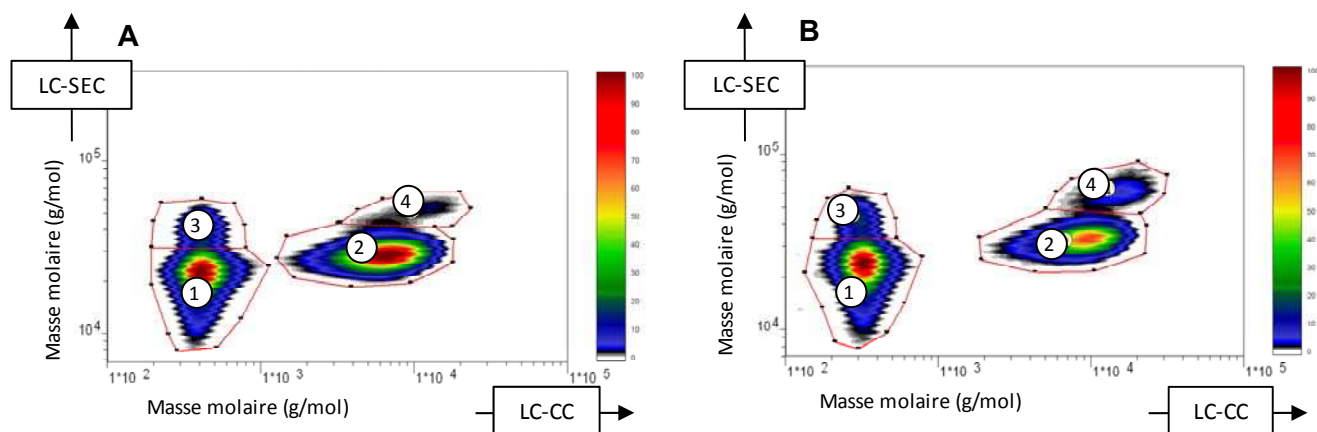


Figure 48 – Chromatogramme 2D-LC pour (A) LH-239 2h (conv = 6%) et (B) LH-239 4h (conv = 9%) issus de la polymérisation de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence du PA2EH114-DTB à  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L. 1èreD : SEC dans le THF à 0.04 mL/min sur colonnes PSS SDV  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  Å. 2èmeD : LC-CC en conditions isocratiques ACN:THF 46:54 % v/v , 1.0 mL/min sur deux colonnes PLRP-S. Calibration: PMMA, Détection: DEDL

Les pics apparaissent en effet mieux séparés grâce à cette méthode. Les résultats de l'intégration de chacun d'eux sont rassemblés dans le Tableau 24.

Tableau 24 – Résultats de l'intégration des pics identifiés\* sur les chromatogrammes 2D LC-SEC x LC-CC des échantillons LH239-2h et -4h issus de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB à  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

échantillon	pic	Volume relatif des pics (%)	Comparaison de proportions entre
			espèces de même composition chimique
LH239-2h	1	41	pic 1 / (pic 1 + pic 3) = 12%
	2	51	pic 2 / (pic 2 + pic 4) = 4%
	3	6	
	4	2	
LH239-4h	1	50	pic 1 / (pic 1 + pic 3) = 12%
	2	38	pic 2 / (pic 2 + pic 4) = 12%
	3	7	
	4	5	

Comme cela a déjà été mentionné à plusieurs reprises, le détecteur DEDL utilisé pour ces analyses est sensible non seulement à la concentration des espèces, mais aussi au volume d'élution ainsi qu'à la composition chimique des espèces qu'il détecte. Dans le cas présent, les volumes de pics

\* les volumes de pics n'étant pas dans l'absolu proportionnels à la quantité de matière, ils ne peuvent être comparés que pour des espèces chimiquement identiques, à savoir pic 1 avec pic 3 et pic 2 avec pic 4.

n'étant pas dans l'absolu proportionnels à la quantité de matière, ils ne peuvent être comparés que pour des espèces chimiquement identiques, à savoir pic 1 avec pic 3 et pic 2 avec pic 4. Ainsi, il apparaît pour les deux échantillons LH239-2h et -4h, que le PA2EH terminé (pic 3) représente 12% du PA2EH résiduel total. Pour ce qui est du pic 4, sa proportion par rapport au totale de copolymère (pic 2 + pic 4) augmente entre 2h et 4h de réaction, passant de 4% à 12%.

**LC-CC-calibration du DEDL.** Parallèlement à ces analyses 2D LC-SEC x LC-CC, une analyse chromatographique sur une seule dimension (LC-CC) a également été réalisée, après calibration du détecteur DEDL par un homopolymère de PA2EH injecté en différentes quantités\*. Il est ainsi possible de déterminer pour chacun de nos 3 échantillons (LH239-1h, -2h et -4h) la proportion massique de PA2EH résiduel par rapport à la masse d'échantillon injectée. Des analyses par RMN <sup>1</sup>H des 3 échantillons permettent par ailleurs de déterminer la proportion molaire (puis massique) de motifs A2EH dans chaque échantillon. Ces différents résultats permettent finalement de remonter à la proportion massique de PA2EH résiduel par rapport au PA2EH initialement introduit. Les résultats de ces analyses et calculs sont rassemblés dans le Tableau 25.

**Tableau 25 – Résultats des quantifications issues des analyses LC-SEC x LC-CC\* d'une part et RMN <sup>1</sup>H d'autre part.**

échantillon	%age (mol-%) <sup>a</sup> d'unité A2EH dans l'échantillon <i>RMN <sup>1</sup>H</i>	%age (wt-%) <sup>b</sup> d'unité A2EH dans l'échantillon	%age (wt-%) <sup>b</sup> de macro(agent RAFT) dans l'échantillon <i>LC-CC</i>	%age (wt-%) <sup>b</sup> de macro(agent RAFT) n'ayant pas réagi par rapport au macro(agent RAFT) initialement introduit
LH239-1h	82,5	90,9	38,4	42,2
LH239-2h	79,0	88,6	35,9	40,5
LH239-4h	70,5	83,2	34,7	41,7

<sup>a</sup> : pourcentage molaire ; <sup>b</sup> : pourcentage massique

Conformément à ce que l'on pouvait attendre, le pourcentage de PA2EH résiduel par rapport au total d'échantillon diminue lorsque la conversion en acrylate de méthyle augmente (LH239-1h : 38,4% ; LH239-4h : 34,7%). En revanche, il apparaît clairement que la proportion de PA2EH résiduel par rapport au PA2EH initialement introduit dans le mélange réactionnel demeure constante au cours de la réaction (en moyenne 41,5%). Ainsi, seulement 59 % des chaînes PA2EH-DTB introduites participent à la polymérisation de l'acrylate de méthyle. Une déduction importante de ce résultat est que ce nombre semble figé dès 1h de réaction (3% de conversion) ; en d'autres termes, il

\* correspondance entre masse injectée et réponse du détecteur.



## Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

semble que les PA2EH-DTB non consommés avant 3% de conversion ne le seront plus dans la suite de la réaction.

Enfin, en combinant les résultats issus de ces deux dernières analyses (« 2D LC-SEC x LC-CC » et « LC-CC-calibration du DEDL »), il est possible d'accéder aux valeurs rassemblées dans le Tableau 26. Ces calculs confirment que la proportion de copolymères terminés lors de la polymérisation en dispersion augmente avec la conversion. Par ailleurs, si l'on s'intéresse aux valeurs absolues, les copolymères terminés représentent près de 8% en masse de l'échantillon analysé à 4h de réaction (6% de conversion). Cette valeur n'est pas négligeable, d'autant plus que la conversion en monomère est encore faible, en d'autres termes, on peut s'attendre à voir continuer d'augmenter cette proportion.

**Tableau 26 – Proportions massiques des deux types de chaînes mortes par rapport au total d'échantillon, pour LH239-2h et LH239-4h.**

échantillon	%age macroRAFT mort au départ / échantillon	%age de copolymères terminés / échantillon
LH239-2h	4,5	2,5
LH239-4h	4,2	7,8

Ces différentes analyses en chromatographie 2D ont permis de mettre en évidence 4 types de chaînes présentes dans le milieu, au moment où la réaction montre les premiers signes d'un écart au contrôle, et ou parallèlement, le système a commencé à se ségréger. Parmi ces 4 espèces, 3 sont identifiées :

Le macro(agent RAFT) résiduel, le copolymère PA2EH-*b*-PAMe-DTB vivant, les homopolymères PA2EH terminés formés lors de l'homopolymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle. Quant à la dernière espèce, il s'agit des chaînes mortes qui se forment durant la polymérisation en dispersion qui nous intéresse ici. Ces chaînes sont porteuses d'unités acrylate de méthyle, et leur masse molaire moyenne en nombre correspond environ au double de la masse molaire moyenne en nombre des chaînes vivantes de copolymère PA2EH-*b*-PAMe-DTB\*.

\* Il est à noter que le masse molaire moyenne en nombre d'une espèce PA2EH-DTB, ne diffère pas grandement de celle d'une espèce PA2EH-*b*-PAMe-DTB à ce stade de la réaction (conversions en AMe inférieures à 10%). De ce fait, on rappelle que ce « doublement » des masses molaires moyennes en nombre peut aussi bien correspondre à la terminaison de deux espèces radicalaires de nature PA2EH-*b*-PAMe, ou bien d'une espèce radicalaire de nature PA2EH-*b*-PAMe avec un PA2EH radicalaire.

Nous nous proposons d'envisager les différentes structures de chaîne pouvant correspondre au pic 4.

Les réactions de terminaison donnant lieu à des chaînes mortes peuvent intervenir entre les différentes espèces radicalaires présentes dans le milieu réactionnel. Ces espèces se divisent en deux catégories : d'une part les radicaux « simples », à savoir les radicaux propageants et le radical issu de l'amorceur, et d'autre part les radicaux intermédiaires porteurs de fonctions dithioacétale. Trois hypothèses sont alors envisageables quant au mécanisme de formation des chaînes mortes (Figure 49) : 1- elles résultent de réactions de terminaisons entre radicaux « simples »; ceci implique que les chaînes mortes ne portent alors plus de fonction DTB. 2- Les chaînes mortes sont formées par terminaison entre radicaux intermédiaires ; 3- elles sont issues d'une terminaison entre un radical intermédiaire et un radical « simple ». Si le mécanisme suit l'une des deux hypothèses 2 ou 3, les chaînes terminées doivent alors être porteuse de fonctions dithioacétale.

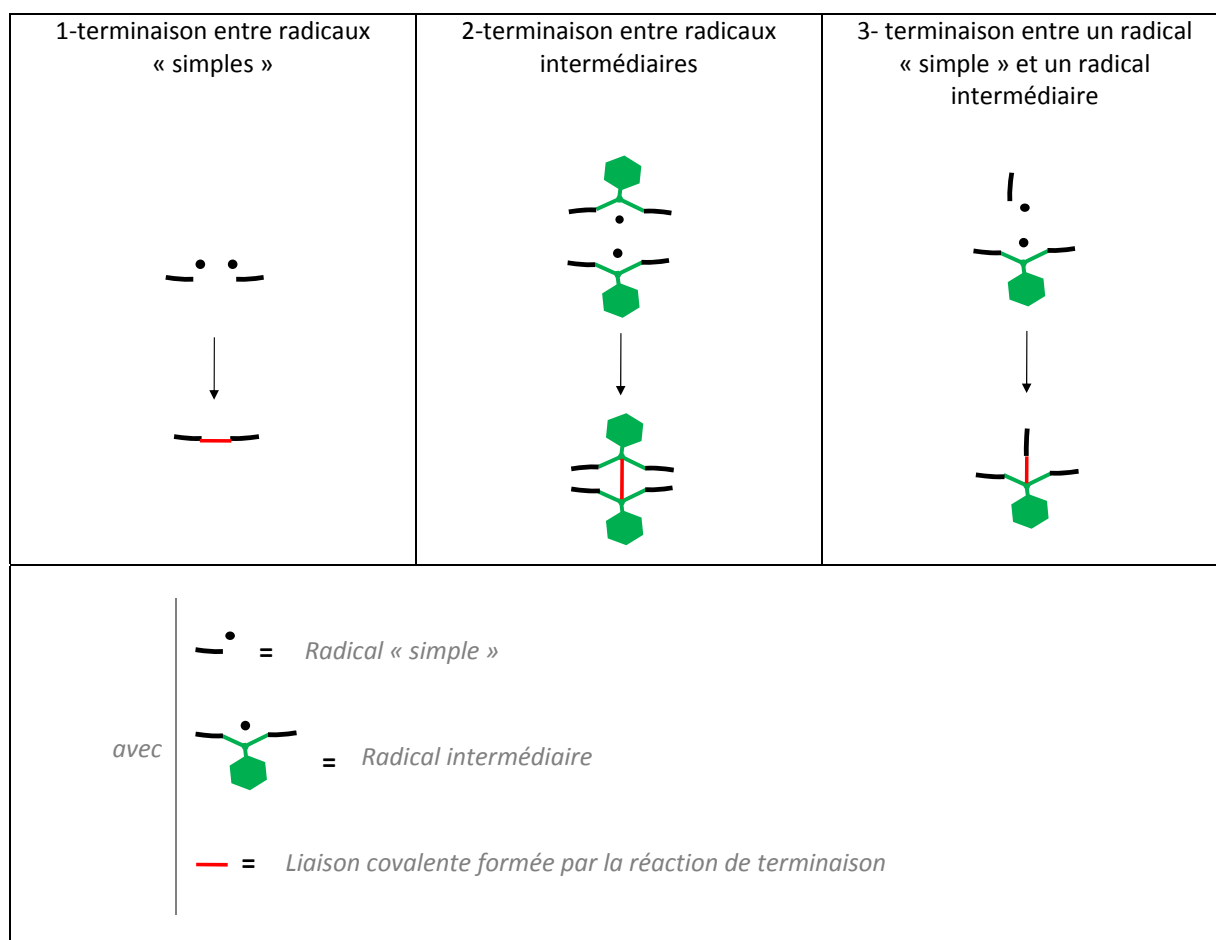
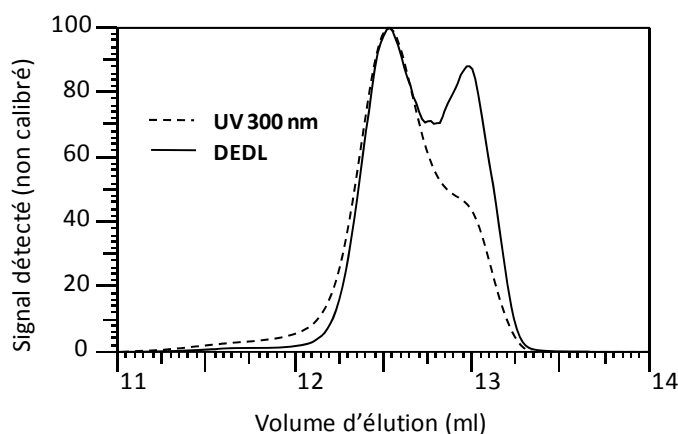


Figure 49 – Différents scénarios pour la formation de chaînes mortes dans les systèmes de polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH-DTB.

## Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

Afin de tenter d'élucider cette question, l'échantillon LH239-2h (6% de conversion) a été analysé à nouveau par LAC, en utilisant un détecteur UV à la longueur d'onde  $\lambda = 300$  nm (à la place du détecteur DEDL) pour repérer les éventuels cycles aromatiques. En effet, si la terminaison implique un radical intermédiaire, la chaîne morte résultante doit apparaître en UV grâce à sa fonction dithioacétale. La Figure 50 présente la superposition des profils de chromatographie d'adsorption liquide suivant le mode de détection (DEDL et UV) pour cet échantillon.



**Figure 50 - Superposition des profils de LAC de l'échantillon LH-239 2h avec détection UV-300nm et DEDL. Conditions de LAC : Gradient ACN-THF à paliers (décrit avec précisions dans le chapitre 5), débit 1 mL/min. Deux colonnes PLRP-S (150 x 4,6 mm I.D. 5 $\mu$ m).**

Les profils de chromatographie d'adsorption liquide avec détection par DEDL et par UV ne se superposent pas. Cependant, il est difficile de tirer des conclusions de cette analyse, car de nombreux paramètres interviennent dans les réponses détectées en UV (coefficient d'extinction molaire d'un groupe dithioacétale ou dithiobenzoate à 300 nm, signal proportionnel à un nombre de mole) et en DEDL (signal proportionnel à la masse d'échantillon détecté, mais aussi dépendant de la composition chimique du copolymère ainsi que du mélange d'éluant). De plus, l'analyse par LAC ne permet pas de différencier réellement les espèces majoritaires (pics 1 et 2 en LC-2D) des espèces mortes (pics 3 et 4 en LC-2D). Une analyse par chromatographie 2D avec détection UV a donc été entreprise. Cependant, les espèces mortes n'ont pas pu être détectées. Deux hypothèses peuvent expliquer ces résultats :

- Les chaînes en question ne portent effectivement pas de fonctions qui absorbent en UV à 300 nm.
- La concentration de ces espèces est trop faible pour permettre de les détecter.

Les analyses avec détection UV n'ont pour le moment donc pas permis d'aboutir à une conclusion quand à la présence ou l'absence de groupement dithioacétal sur les chaînes terminées correspondant au pic 4.

Suite à ces différentes caractérisations, nous nous proposons de présenter les différentes structures de chaînes possibles pouvant correspondre au pic 4 identifié sur les chromatogrammes 2D. Deux hypothèses majeures sont envisagées : 1-Les chaînes mortes sont issues de la terminaison entre deux chaînes propageantes, 2-ou bien elles sont issues de la terminaison d'un radical intermédiaires avec soit un autre radical intermédiaires, soit une chaîne propageante.

1- La première hypothèse donnerait l'espèce suivante :

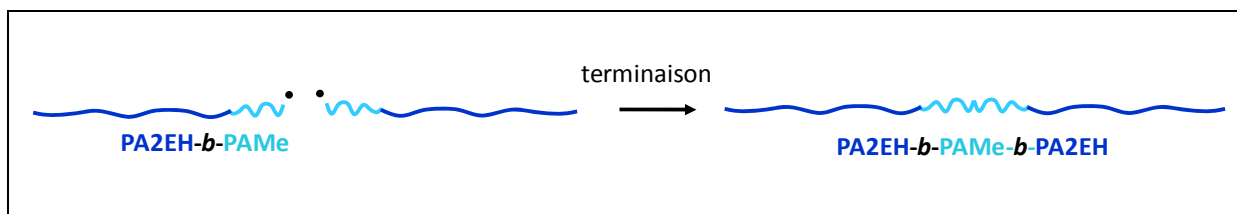


Figure 51 – Réaction de terminaison entre deux chaînes propageantes, pouvant expliquer l'existence du pic 4 sur les chromatogrammes 2D présentés précédemment.

2- La seconde hypothèse, plus compliquée est développée ci-après :

En considérant les différentes espèces radicalaires -Figure 52- et les différents macro(agent RAFT) - Figure 53- présents dans des proportions variables dans le milieu réactionnel, il est possible de lister les différents radicaux intermédiaires potentiels -Figure 54-. Par suite, la combinaison des différentes espèces radicalaires présentes dans le milieu fait apparaître les différentes espèces terminées potentiellement présentes dans le milieu.

- *Espèces radicalaires* : La Figure 52 rassemble les différentes espèces radicalaires en présence dans le milieu, certaines étant moins probables que d'autres.

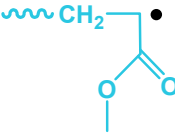

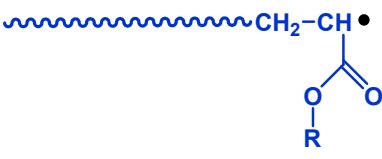

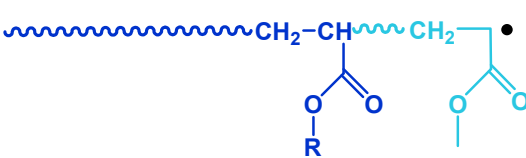

Nom de l'espèce et sigle associé pour la suite	Nature de l'espèce	Représentation utilisée pour la suite
Fragment amorceur = <b>a</b>	$A^\bullet$	$A^\bullet$
Oligoradical poly(acrylate de méthyle) = <b>b</b>		
Poly(acrylate de 2-éthylhexyle) radicalaire = <b>c</b>		
Poly(acrylate de 2-éthylhexyle)-b-poly(acrylate de méthyle) radicalaire = <b>d</b>		

Figure 52 – Récapitulatif des différentes espèces radicalaires présentes dans le milieu réactionnel pour les polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH<sub>114</sub>-DTB.

Il est à noter que les radicaux « mid-chain » issus des réactions de transfert au polymère peuvent également jouer un rôle dans nos systèmes. Cependant, si leur contributions aux phénomènes observés était notable, on devrait alors observer ces phénomènes également pour les systèmes mettant en jeu le PA2EH-TTC, qui sont présentés dans la suite du manuscrit (§3.2, p. 120) ; or ce n'est pas le cas. C'est pourquoi, ces radicaux « mid-chain » ne sont ici pas pris en considération.

- *Macro(agent RAFT)* : de la même manière, il est possible de lister les différents macro(agent RAFT) potentiellement présents dans le milieu, toujours en sachant que certains sont moins probables que d'autres. La Figure 53 rassemble ces espèces.


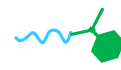



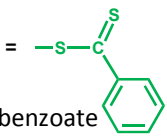

Nom de l'espèce et sigle associé pour la suite	Représentation utilisée pour la suite	
Fragment amorceur = <b>A</b>		
Poly(acrylate de méthyle) fonctionnalisé DTB = <b>B</b>		
Poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé DTB = <b>C</b>		
Poly(acrylate de 2-éthylhexyle)-b-poly(acrylate de méthyle) fonctionnalisé DTB = <b>D</b>		
 dithiobenzoate	<b>A</b> =  = acrylate de méthyle	 = acrylate de 2-éthylhexyle

Figure 53 – Récapitulatif des différents macro(agent RAFT) potentiellement présents dans le milieu réactionnel des polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un P2EH-DTB.

▪ *Radicaux intermédiaires* : la combinaison des espèces radicalaires listées (Figure 52) avec les macro(agent RAFT) listés (Figure 53) donne 16 possibilités de radicaux intermédiaires envisageables, qui se réduisent à 10 (Xx) compte tenu des « couples » équivalents (Xx) :

<b>Aa</b>	<b>Ba</b>	<b>Ca</b>	<b>Da</b>
Ab	<b>Bb</b>	<b>Cb</b>	<b>Db</b>
Ac	Bc	<b>Cc</b>	<b>Dc</b>
Ad	Bd	Cd	<b>Dd</b>

## Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

L'addition directe d'un radical primaire sur la fonction dithiobenzoate est possible mais très peu probable. En négligeant donc les espèces mettant en jeu un radical amorceur (**Aa**, **Ba**, **Ca** et **Da**), il reste alors 6 radicaux intermédiaires possibles :

<b>Aa</b>	<b>Ba</b>	<b>Ca</b>	<b>Da</b>
Ab	<b>Bb</b>	<b>Cb</b>	<b>Db</b>
Ac	Bc	<b>Cc</b>	<b>Dc</b>
Ad	Bd	Cd	<b>Dd</b>

Ces radicaux sont représentés dans la figure suivante (Figure 54) :

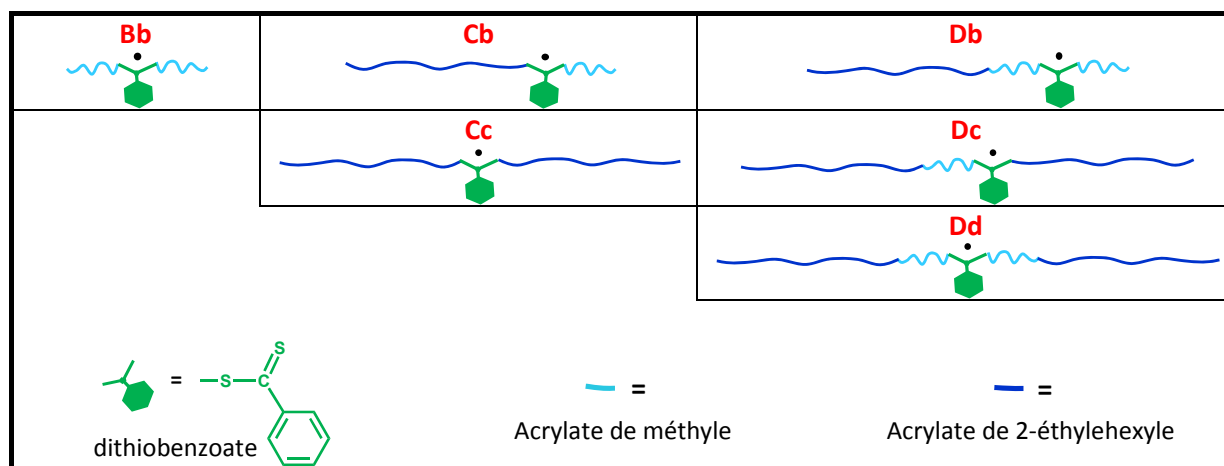


Figure 54 – Récapitulatif des six radicaux intermédiaires potentiellement présents dans le milieu réactionnel pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH-DTB ; les chaînes impliquant un radical amorceur ne sont pas prises en compte.

- *Espèces terminées* – Les espèces terminées impliquant des radicaux intermédiaires peuvent être issues de la réaction entre un radical intermédiaire et un radical propageant, mais aussi de la réaction entre deux radicaux intermédiaires.

- *RADICAL INTERMEDIAIRE + RADICAL PROPAGEANT*. Si l'on considère une réaction de terminaison entre un radical intermédiaire et un radical propageant, les six radicaux intermédiaires (Figure 54) listés précédemment combinés aux trois types de radicaux propageants (Figure 52) présents dans le milieu, peuvent alors mener à dix-huit types de chaînes mortes possibles, avec des probabilités plus ou moins importantes selon l'espèce. Ces dix-huit types de chaînes sont rassemblés dans la Figure 55.

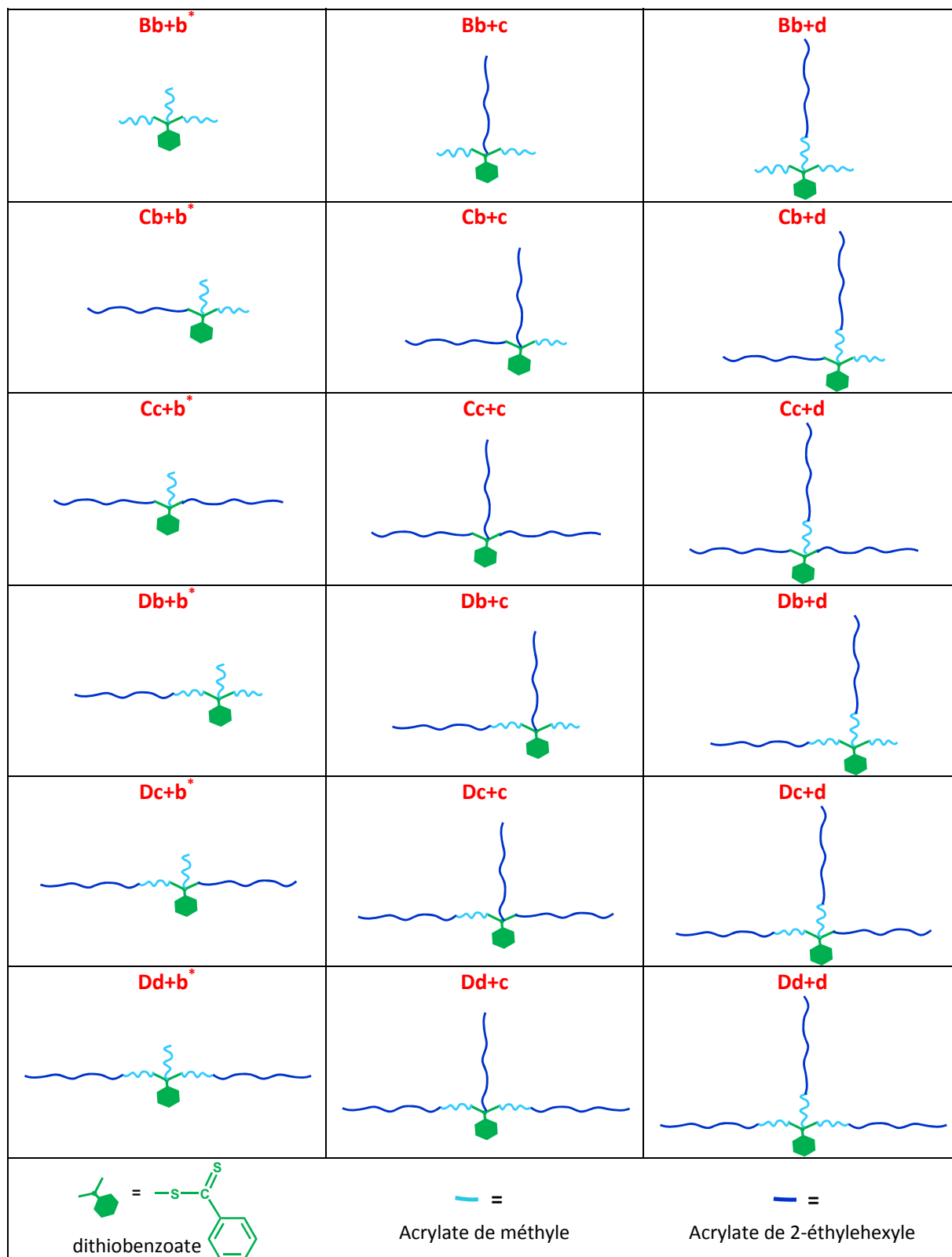


Figure 55 – Récapitulatif des structures de chaînes mortes potentiellement présentes dans le milieu réactionnel pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH-DTB ; les chaînes impliquant un radical amorceur ne sont pas prises en compte.

\* Il est à noter que pour ces espèces, l'oligoradical PAMe\* qui vient terminer le radical intermédiaire peut aussi être un radical primaire issu de l'amorceur.



## Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

Ces 18 possibilités peuvent être réduites à 7 en tenant compte des résultats de masses molaires moyennes déterminées lors de l'analyse par chromatographie 2D. Ceux-ci ont en effet montré que le pic 4 correspond à une masse molaire environ double par rapport à celle du pic 2, *ie* le copolymère dibloc PA2EH-*b*-PAMe-DTB.

Ainsi, pour le pic 4, considérant la terminaison entre un radical propageant et un radical intermédiaire, restent donc sept espèces : **Cb+c, Cb+d, Cc+b, Db+c, Db+d, Dc+b, Dd+b**. (Figure 56)

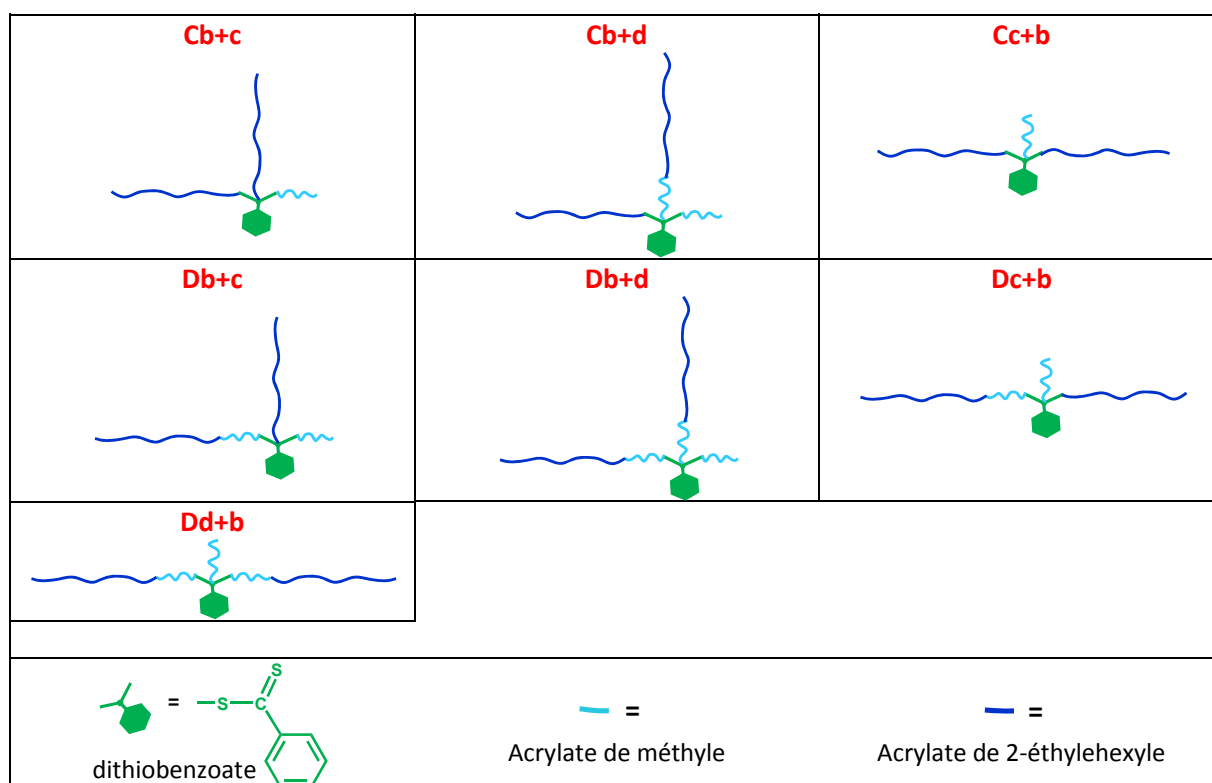


Figure 56 – Récapitulatif des structures de chaînes mortes potentiellement formées par terminaison entre un radical intermédiaire et un radical propageant lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH-DTB, et pouvant correspondre en termes de masse molaire moyenne au pic 4 observé sur les chromatogrammes 2D.

- *RADICAL INTERMEDIAIRE + RADICAL INTERMEDIAIRE*. Si l'on considère une réaction de terminaison entre deux radicaux intermédiaires, trente-six différents types de chaînes mortes peuvent être formés (non représentés). Encore une fois, les résultats de l'intégration des pics des chromatogrammes 2D permettent de réduire ce nombre à six : **Cb+ Cb, Cb+ Db, Db+ Db, Cc+Bb, Dc+Bb et Dd+Bb**. (Figure 57)

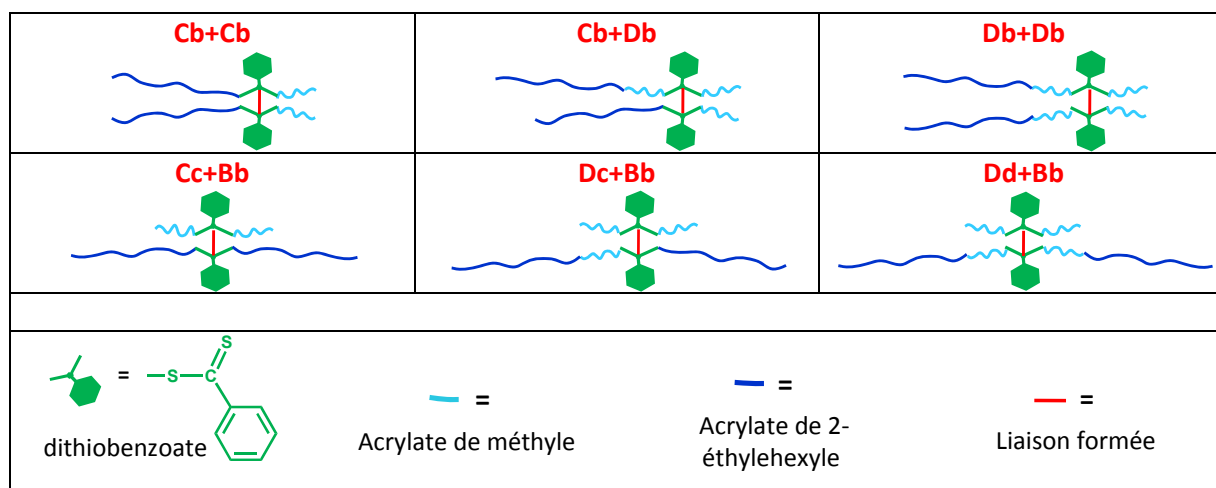


Figure 57 - Récapitulatif des structures de chaînes mortes potentiellement formées par terminaison entre deux radicaux intermédiaires lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH-DTB, et pouvant correspondre en termes de masses molaire moyenne au pic 3 observé sur les chromatogrammes 2D.

Ces 7+6 (Figure 56 + Figure 57) espèces possibles pour le pic 4 peuvent encore être réduites en tenant compte de leur probabilité d'existence à ce moment de la réaction. En effet, à 4h de réaction, la conversion est encore faible (9%). Certaines des 7+6 espèces listées impliquent une succession de réactions, rendant leur probabilité d'existence inférieure à celles d'espèces résultant d'un nombre limité de réactions. A titre d'exemple, si l'on considère l'espèce Dd+b (Figure 56), sa formation résulte de l'enchaînement des évènements suivants :

- 1 - addition d'un radical primaire ou d'un oligoradical PAMe sur un PA2EH-DTB. Fragmentation du côté PA2EH.
- 2 - addition d'unités AMe sur le macroradical PA2EH libéré.
- 3 - addition de ce PA2EH-*b*-PAMe radicalaire sur une fonction DTB (probablement portée par un PA2EH). Fragmentation du côté PA2EH.
- 4 - addition d'un PA2EH-*b*-PAMe radicalaire (supposant les mêmes étapes préliminaires 1 et 2) sur le PA2EH-*b*-PAMe-DTB formé lors de l'étape 3.
- 5 - avant que ce radical intermédiaire ne se fragmente, terminaison de celui-ci avec un oligoradical PAMe.

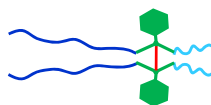


Au contraire, l'espèce Cb+Cb (Figure 57) suppose un nombre d'étapes plus limité :

- 1- Addition d'un oligoradical PAMe sur un PA2EH-DTB, pour donner un radical intermédiaire

## Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

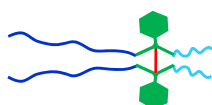
- 2- Avant la fragmentation, rencontre entre deux radicaux intermédiaires de cette forme et terminaison.



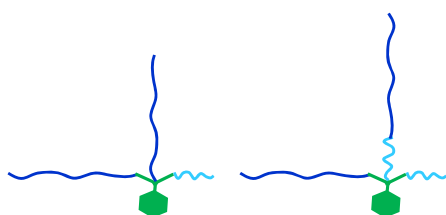
L'étape de propagation est rapide ( $k_p \approx 32000 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ); l'addition sur une liaison C=S l'est également ( $k_{ad} = 8 \times 10^6 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ , déterminée pour le styrène)<sup>134,135</sup>. Reste alors l'étape de fragmentation, dont la vitesse fait justement l'objet de débats dans la littérature. Sachant que les deux autres étapes impliquées sont rapides, on suppose la fragmentation comme étant l'étape lente. Ainsi, les espèces impliquant plusieurs étapes de fragmentation ne sont pas retenues. Leur présence dans le milieu n'est pas pour autant exclue, mais elles ne sont certainement pas les plus probables.

Enfin les espèces considérées comme les plus probables sont les quatre suivantes :

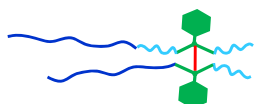
- Cb+Cb : 0 fragmentation puis terminaison entre 2 radicaux intermédiaires



- Cb+c (gauche) et Cb+d (droite): 1 fragmentation puis terminaison entre un radical intermédiaire et un radical propageant



- Cb+Db : 1 fragmentation, terminaison radical intermédiaire-radical intermédiaire.



Chacune des ces 4 espèces est donc susceptible d'expliquer la présence du pic 4.

Pour conclure sur ces analyses, la chromatographie 2D a donc permis de mettre en évidence la présence d'espèces variées au sein du polymère formé aux faibles conversions lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane. Trois des quatre espèces ont pu être identifiées : le macro(agent RAFT) résiduel, les chaînes terminées de PA2EH issues de l'homopolymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle et enfin des chaînes PA2EH-*b*-PAMe-DTB vivantes. La quatrième espèce n'est pas clairement identifiée, mais 4 structures de chaînes possibles ont été proposées, mettant en jeu des réactions de terminaison impliquant au moins un radical intermédiaire.

En conclusion sur ce paragraphe, les résultats présentés ont montré que l'utilisation d'un PA2EH-DTB pour le contrôle de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane ne s'est pas révélée fructueuse dans les conditions expérimentées. Il est certes possible d'obtenir des dispersions stables, mais les espèces identifiées dans le milieu se révèlent hétérogènes en termes de longueur et de composition chimique. Si parmi ces espèces, des chaînes PA2EH-*b*-PAMe-DTB vivantes ont été mises en évidence, il apparaît que le macro(agent RAFT) n'est que partiellement consommé et que des chaînes mortes se forment dans le milieu. Pourtant, malgré cette absence de contrôle et la consommation partielle du PA2EH-DTB, ce dernier semble jouer un rôle puisque qu'un effet retard est observé sur les cinétiques, et que les indices de polymolécularité,  $I_p$ , des chaînes se réduisent avec des concentrations croissantes en macro(agent RAFT). Parallèlement à ces observations liées au caractère non contrôlé de la polymérisation, certains éléments ont permis d'établir que l'état dispersé du système interfère dans le processus RAFT impliquant le DTB. Ainsi, il a été montré que le PA2EH-DTB est quantitativement consommé lors d'une extension de chaîne en milieu homogène dans l'isododécane. De plus, il apparaît que plus la nucléation intervient tôt au cours de la réaction, plus les problèmes rencontrés sont exacerbés, et inversement (variation du  $DP_n^{PA2EH}$  ou encore substitution de l'acrylate de méthyle par l'acrylate de *tertio*-butyle). Ces résultats nous amènent donc à poser les questions suivantes :

**a-** Pourquoi la fonction dithiobenzoate possédant une constante de transfert relativement élevée<sup>14</sup> se révèle dans notre cas si peu efficace ?

**b-** En quoi le caractère non contrôlé de la dispersion peut-il être lié à l'état dispersé du système ?

**c-** S'agit-il d'un problème spécifique aux espèces dithiobenzoate, ou intervient-il avec d'autres espèces RAFT ?

Afin de mieux cerner le problème d'une part, et pour tenter d'atteindre notre objectif initial de contrôle de la polymérisation en dispersion d'autre part, nous nous sommes intéressés à

## Utilisation du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate

l'utilisation d'un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé trithiocarbonate en son milieu (PA2EH-TTC) en remplacement du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé dithiobenzoate à l'une de ses extrémités (PA2H-DTB).

### 3.2 Utilisation d'un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC en son milieu

L'utilisation d'agents RAFT de type trithiocarbonate (TTC) pour le contrôle de la polymérisation des acrylates est décrite à plusieurs reprises dans la littérature.<sup>117-121</sup> Leur constante de transfert est a priori inférieure à celle des DTB<sup>14</sup>, mais demeure tout à fait acceptable pour un bon contrôle (constantes  $>10$ )<sup>14</sup>. Les résultats présentés dans le chapitre 2 le confirment ; il a en effet été possible de préparer plusieurs poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s fonctionnalisés TTC en leur milieu -PA2EH-TTC-, avec des indices de polymolécularité ( $I_p$ ) faibles et des masses molaires moyennes en nombre ajustables grâce au rapport des concentrations initiales  $[\text{monomère}]_0/[\text{RAFT}]_0$ . La fonctionnalité de ces espèces en groupement TTC est a priori supérieure à 70%. Il s'agit à présent d'évaluer la capacité de ce type de PA2EH-TTC à contrôler la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane. Les influences de la concentration en macro(agent RAFT), de son degré de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , ainsi que de la nature du monomère ont été étudiées.

#### 3.2.1 Influence de la concentration en macro(agent RAFT)

Dans le chapitre 2, un PA2EH-TTC (LH131) de masse molaire moyenne en nombre  $M_n = 19\,200$  g/mol ( $DP_n = 102$ ) a été obtenu, avec un indice de polymolécularité,  $I_p$ , de 1,06 et une fonctionnalité en groupe trithiocarbonate évaluée à 72%. Afin de pouvoir comparer les systèmes utilisant le PA2EH<sub>102</sub>-TTC avec ceux utilisant les PA2EH<sub>114</sub>-DTB, trois dispersions sont réalisées, LH153, LH152 et LH154, avec des concentrations respectives en PA2EH<sub>102</sub>-TTC de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L,  $7,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L (concentrations identiques aux polymérisations LH29, LH30 et LH31 mettant en jeu le PA2EH<sub>114</sub>-DTB). Le Tableau 27 rassemble les conditions expérimentales pour ces trois polymérisations.

**Tableau 27 - Conditions expérimentales pour LH153, LH152 et LH154, polymérisations de l'acrylate de méthyle (AMe) en dispersion dans l'isododécane à 80°C, avec des concentrations variables en PA2EH<sub>102</sub>-TTC. Les taux de solide,  $\tau_{sol}$ , varient de 25 à 46%.**

exp	[PA2EH <sub>102</sub> -TTC] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)	[AMe] <sub>0</sub> (mol/L)	$\tau_{sol}$ (wt.%)	DP <sub>n</sub> <sup>th</sup>
LH153	$1,3 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	2,0	25	1550
LH152	$3,9 \times 10^{-3}$	$1,7 \times 10^{-3}$	2,0	31	520
LH154	$7,7 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	2,1	46	270

*Observations générales.* Les réactions sont arrêtées entre 2h et 4h. Les dispersions finales obtenues sont translucides ou très légèrement troubles, et conservent leur couleur jaune, caractéristique de la fonction trithiocarbonate.

*Cinétique et contrôle des masses molaires.*

La Figure 58 présente l'évolution de la conversion et de la conversion logarithmique en fonction du temps pour ces expériences. Les trois cinétiques de polymérisations apparaissent identiques. Aucune inhibition n'est observée, et les polymérisations se révèlent relativement rapides : des conversions proches de 100% sont atteintes en 4h. Pour LH153 et LH152, les deux polymérisations réalisées avec les concentrations les plus faibles en macro(agent RAFT), l'évolution de la conversion logarithmique avec le temps est linéaire jusqu'à une 1h (environ 70% de conversion), indiquant une concentration constante en radicaux propageants durant cet intervalle. Au-delà de 1h pour LH153 (concentration la plus faible en macro(agent RAFT)) et 1h30 pour LH152 (concentration intermédiaire en macro(agent RAFT)), les points de la courbe correspondante dévient de la droite, signe d'une diminution du nombre de radicaux propageants par réaction de terminaison irréversible. En revanche, pour LH154 (concentration la plus élevée en macro(agent RAFT)), la conversion logarithmique évolue linéairement avec le temps durant toute la polymérisation.

## Polymérisation RAFT en dispersion de l'acrylate de méthyle

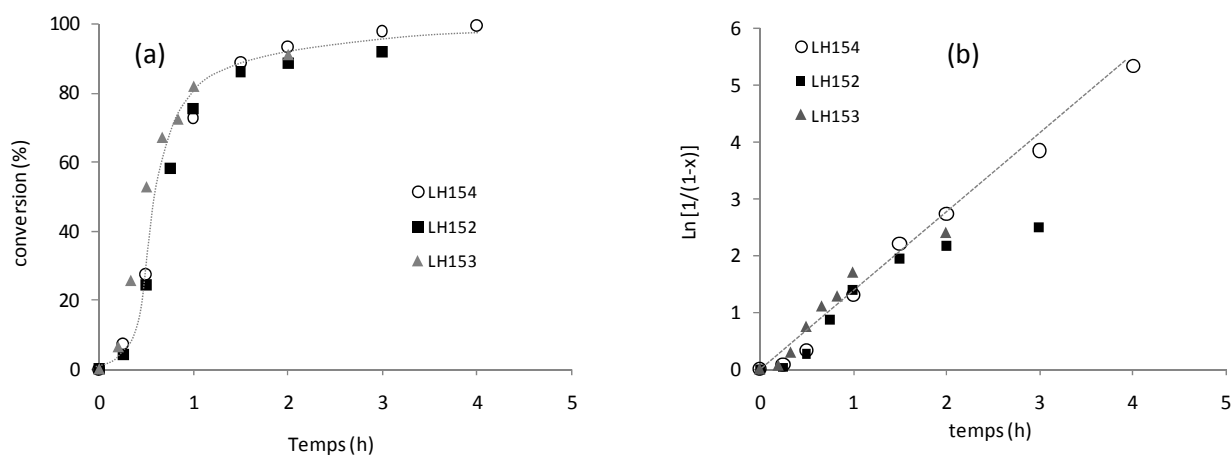


Figure 58 – Evolution de la conversion (a) et de la conversion logarithmique (b) en monomère en fonction du temps pour les expériences LH153, LH152 et LH154, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S, en présence de concentrations variables en PA2EH<sub>102</sub>-TTC : [PA2EH<sub>102</sub>-TTC]<sub>0</sub> = 1,3.10<sup>-3</sup> mol/L pour LH153; [PA2EH<sub>102</sub>-TTC]<sub>0</sub> = 3,9.10<sup>-3</sup> mol/L pour LH152; [PA2EH<sub>102</sub>-TTC]<sub>0</sub> = 7,7.10<sup>-3</sup> mol/L pour LH154.

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (Figure 59-a, -b et -c) font apparaître pour LH152 et LH154 (concentrations les plus importantes), une consommation totale du macro(agent RAFT). Les pics se déplacent vers les fortes masses molaires avec la conversion, tout en restant symétriques et relativement fins. Pour LH153 (concentration la plus faible), le macro(agent RAFT) met davantage de temps à être consommé ; un épaulement au niveau du pic de macro(agent RAFT) demeure jusqu'à 67% de conversion.



Utilisation d'un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC en son milieu

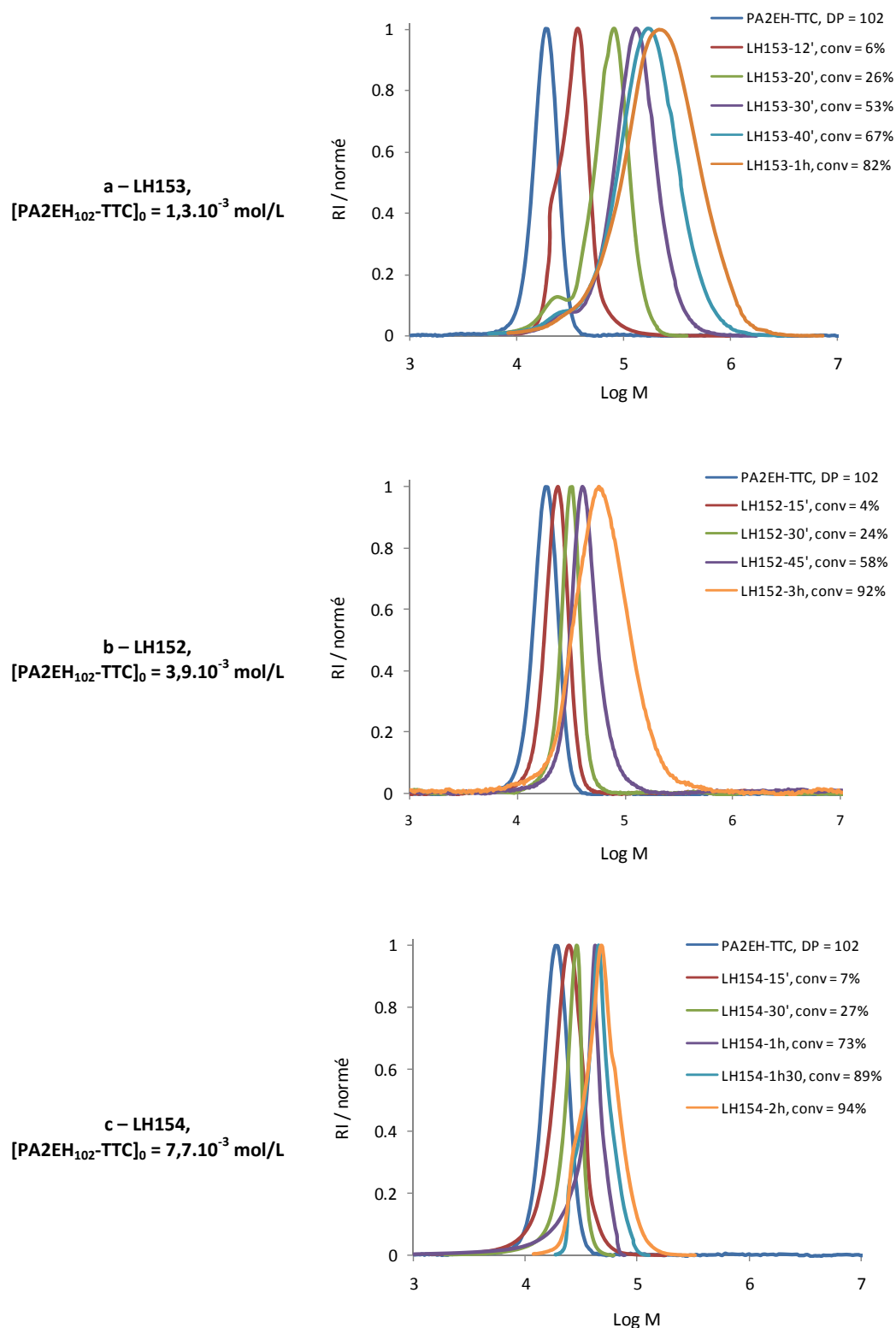


Figure 59 – Evolution des profils de SEC en fonction de la conversion pour LH153 (a), LH152 (b) et LH154 (c), polymérisations de l'AMe en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence de concentrations variables en PA2EH<sub>102</sub>-TTC.

Pour les trois polymérisations, jusqu'à des conversions de l'ordre de 70%, les masses molaires moyennes en nombre évoluent linéairement avec la conversion (Figure 60), et montrent une très bonne correspondance avec les valeurs théoriques (traits pleins) calculées selon l'

Équation 6, p. 93. Pour les conversions élevées, un décrochement apparaît cependant sur les courbes des valeurs expérimentales, dans les trois cas. Ce décrochement reflète la présence dans le milieu, des chaînes amorcées par le T21S tout au long de la polymérisation. L'Équation 7 (p. 94) tient compte de ces chaînes et permet de calculer un masse molaire moyenne en nombre théorique reflétant davantage la réalité (traits pointillés Figure 60). Les valeurs expérimentales sont alors en parfaite adéquation avec ces nouvelles valeurs théoriques. Pour la concentration la plus faible en PA2EH<sub>102</sub>-TTC (LH153), les indices de polymolécularité,  $I_p$ , restent inférieurs à 2 jusqu'à 80% de conversion puis augmentent au-delà de 3 pour les conversions supérieures. En revanche, pour les deux autres concentrations en PA2EH<sub>102</sub>-TTC (LH152 et LH154), les  $I_p$  finaux demeurent inférieurs à 1,6, indiquant une bonne homogénéité des longueurs de chaînes.

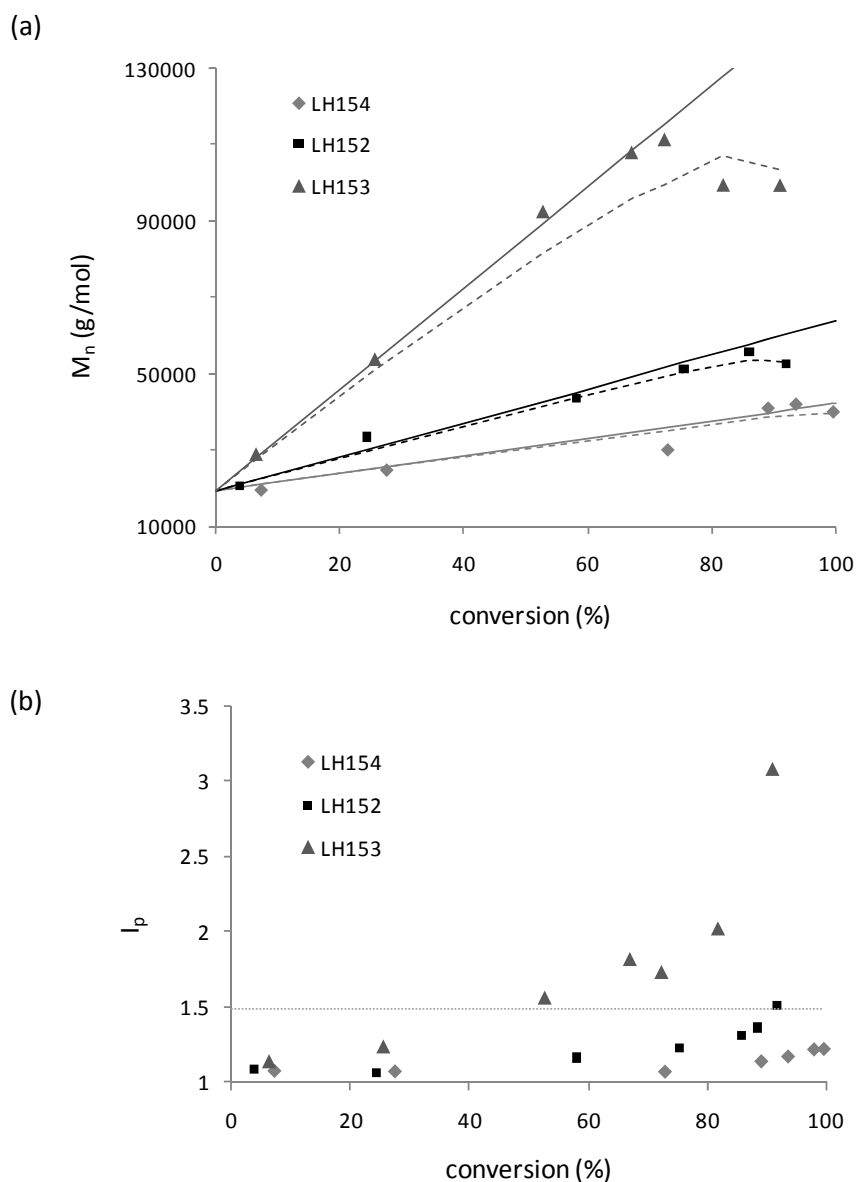


Figure 60 - Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques et expérimentales (a) ainsi que des  $I_p$  (b) avec la conversion en monomère pour LH153, LH152 et LH154, polymérisations de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence de concentrations variables en PA2EH<sub>102</sub>-TTC : [PA2EH<sub>102</sub>-TTC]<sub>0</sub> = 1,3.10<sup>-3</sup> mol/L pour LH153 ; [PA2EH<sub>102</sub>-TTC]<sub>0</sub> = 3,9.10<sup>-3</sup> mol/L pour LH152 ; [PA2EH<sub>102</sub>-TTC]<sub>0</sub> = 7,7.10<sup>-3</sup> mol/L pour LH154.

Le Tableau 28 rassemble ces résultats pour les copolymères finaux.

**Tableau 28 - Résultats des expériences LH153, LH152 et LH154, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane, à 80°C, avec des concentrations variables en PA2EH<sub>102</sub>-TTC (LH131).**

Exp	[PA2EH <sub>114</sub> -TTC] <sub>0</sub> (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	M <sub>n</sub> <sup>LS*</sup> (g/mol)	Ip
LH153	1,3 x 10 <sup>-3</sup>	2	91	99 670	3,1
LH152	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	3	92	52 630	1,5
LH154	7,7 x 10 <sup>-3</sup>	4	100	39 955	1,2

\*: masses molaires moyenne en nombre déterminées par SEC munie d'une détection diffusion de lumière.

Ces trois cinétiques ont également été analysées par chromatographie d'adsorption liquide (LAC), afin de séparer les chaînes en fonction de leur nature chimique (cf. chapitre 5 - *matériel et méthodes*- pour le principe et les détails de la technique) ; les Figure 61, Figure 62 et Figure 63 présentent respectivement les chromatogrammes des expériences LH153, LH152 et LH154. Les analyses de LH153 (concentration la plus faible en PA2EH<sub>102</sub>-TTC) par LAC révèlent une faible quantité de macro(agent RAFT) résiduel en fin de réaction (Figure 61). Par ailleurs, il apparaît également que le produit final contient une faible proportion de poly(acrylate de méthyle). En revanche, pour ce qui est des polymérisations LH152 et LH154 (concentrations en PA2EH-TTC les plus importantes), le macro(agent RAFT) est totalement consommé, et ce très rapidement (Figure 62 et Figure 63). Il n'apparaît par ailleurs aucune trace de PAMe, même en fin de réaction. Pour ces deux systèmes, les chaînes présentent donc une bonne homogénéité en termes de composition chimique.

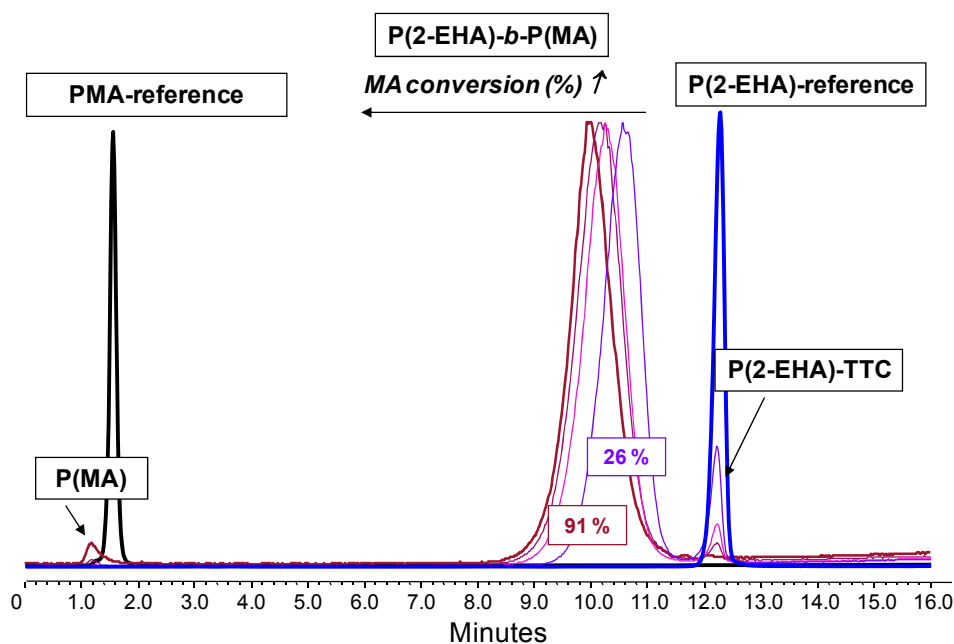


Figure 61 - Evolution des profils de LAC avec la conversion en monomère pour LH153, polymérisation de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C, avec  $[PA2EH_{102}\text{-TTC}]_0 = 1,3 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Conditions de LAC : gradient linéaire en 10 min de 0 à 100 % de THF dans l'ACN, débit 1 mL/min. Colonne PLRP-S (150 x 4,6 mm I.D. 5 $\mu$ m). Détection DEDL.

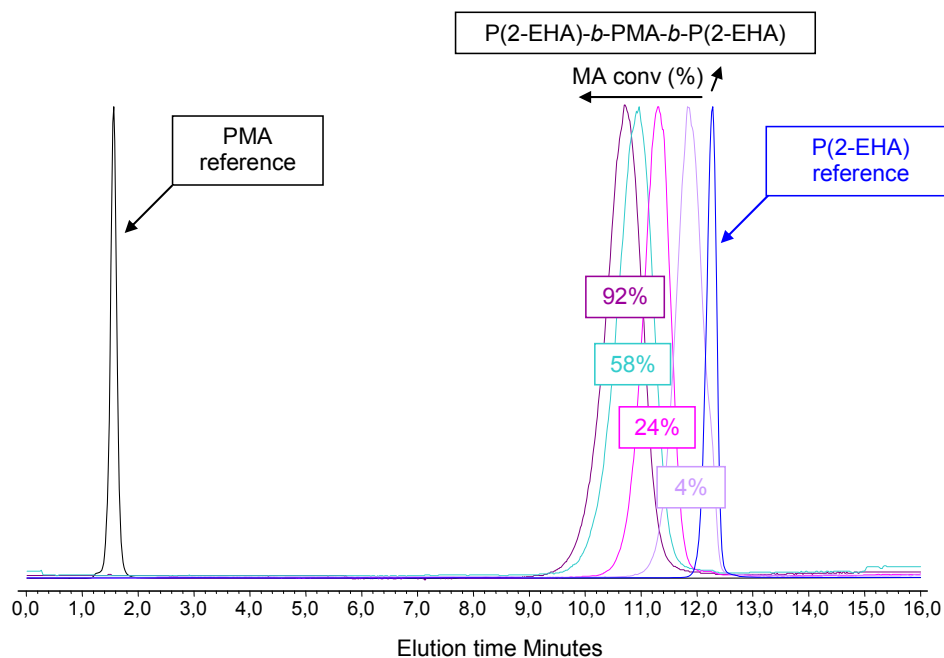


Figure 62 - Evolution des profils de LAC avec la conversion en monomère pour LH152, polymérisation de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C, avec  $[PA2EH_{102}\text{-TTC}]_0 = 3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Conditions de LAC : gradient linéaire en 10 min de 0 à 100 % de THF dans l'ACN, débit 1 mL/min. Colonne PLRP-S (150 x 4,6 mm I.D. 5 $\mu$ m). Détection DEDL.

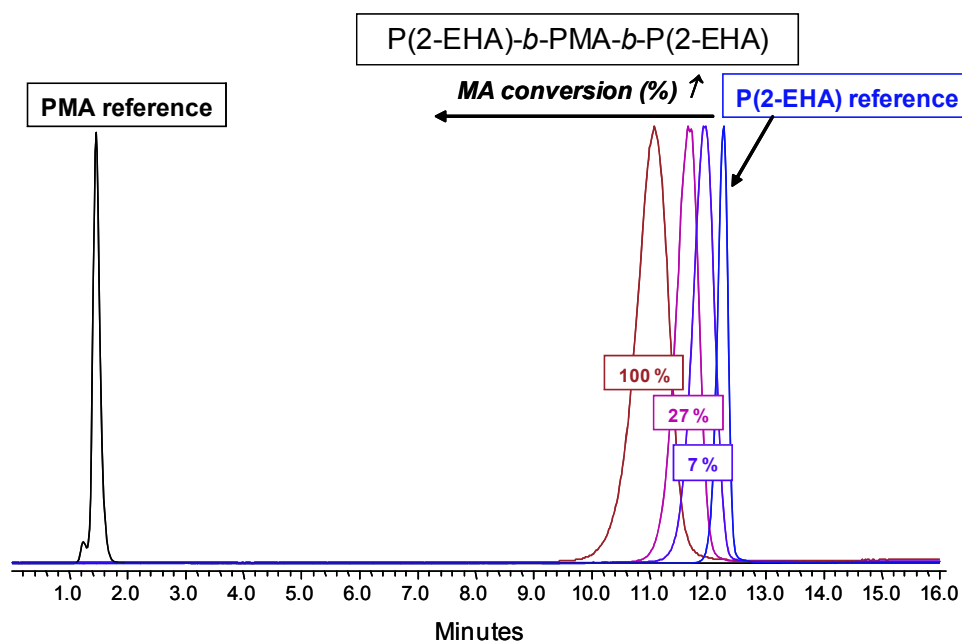


Figure 63 - Evolution des profils de LAC avec la conversion en monomère pour LH154, polymérisation de l'AMe en dispersion dans l'isododécane à 80°C, avec  $[PA2EH_{102}\text{-TTC}]_0 = 7,7 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Conditions de LAC : gradient linéaire en 10 min de 0 à 100 % de THF dans l'ACN, débit 1 mL/min. Colonne PLRP-S (150 x 4,6 mm I.D. 5 $\mu$ m). Détection DEDL.

Finalement, la polymérisation LH153 avec la plus faible concentration en macro(agent RAFT) montre donc des écarts au contrôle : PA2EH-TTC résiduel et formation d'homopolymère poly(acrylate de méthyle). La formation de poly(acrylate de méthyle) est due au rapport  $r = [T21S]_0/[PA2EH\text{-TTC}]_0 \approx 1$ , mal adapté pour un bon contrôle de la polymérisation. En effet, dans ces conditions, on peut estimer la proportion de chaînes amorcées par l'amorceur à une valeur comprise entre 19 et 28%\*, après 2h de réaction (conversion = 91%). Les polymérisations LH152 et LH154, réalisées avec des rapports  $r$  bien inférieurs à 1 se révèlent nettement mieux contrôlées. Elles mènent à la formation de copolymères triblocs bien définis en termes de masse molaire et de composition chimique. Ces conditions sont donc adaptées au contrôle.

*Caractéristiques colloïdales.* Les trois dispersions ne se présentent pas tout à fait sous le même aspect, cependant, elles ont conservé leur couleur jaune, caractéristique de la fonction TTC. La dispersion LH153 (concentration la plus faible en PA2EH<sub>102</sub>-TTC) est trouble et légèrement plus visqueuse que le mélange initial. La dispersion LH152 (concentration intermédiaire en PA2EH<sub>102</sub>-

\* %age de chaînes amorcées par l'amorceur =  $\frac{f \times (1 - e^{-k_d \times t}) \times [Amorceur]_0}{f \times (1 - e^{-k_d \times t}) \times [Amorceur]_0 + [PA2EH\text{-TTC}]_0} \times 100$  avec  $k_d = 5,16 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ ,<sup>114</sup> la constante de vitesse de décomposition de l'amorceur à 80°C, et  $f$  ( $0,6 < f < 1$ )<sup>133</sup> l'efficacité d'amorçage de l'amorceur.

## Utilisation d'un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC en son milieu

TTC) est translucide et plus visqueuse que LH153. Enfin, LH154 est également translucide et se présente sous forme très visqueuse, le taux de solide de la dispersion finale étant très élevé (40%). Les résultats par diffusion dynamique de la lumière des ces dispersions sont présentées dans le Tableau 29.

**Tableau 29 - Caractéristiques colloïdales des dispersions obtenues à l'issue de LH153, LH152 et LH154, polymérisations de l'AME en dispersion dans l'isododécane, à 80°C en présence de concentrations variables en PA2EH<sub>102</sub>-TTC.**

exp	[PA2EH-TTC] <sub>0</sub> (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	D <sub>z</sub> (nm)	σ <sup>a</sup>	Distribution Nombre / Intensité
LH153	1,3 x 10 <sup>-3</sup>	2	91	50	0,03	Monodisperse / Monodisperse
LH152	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	3	92	30	0,03	Monodisperse / Monodisperse
LH154 <sup>b</sup>	7,7 x 10 <sup>-3</sup>	4	100	54	0,10	Monodisperse / Monodisperse

<sup>a</sup> : facteur de polydispersité de la dispersion. <sup>b</sup> : les analyses par DDL pour LH154 sont réalisées après manipulation du produit brut dont la viscosité est très importante : extraction du réacteur au CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> qui est un bon solvant des deux blocs, évaporation du CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> puis redispersion dans l'isododécane.

De manière générale, les diamètres de particules sont inférieurs à 100 nm. Pour les dispersions LH153 et LH152, la distribution des tailles de particules est étroite. Pour ce qui est de LH154, les distributions en nombre et en intensité sont monomodales. Cependant la polydispersité de la dispersion est de 0,1 indiquant une distribution non monodisperse. Il est à noter que pour cette dispersion, contrairement aux deux autres, le produit brut très visqueux a été manipulé afin de pouvoir réaliser l'analyse par DDL : il a été extrait du réacteur par dissolution dans le dichlorométhane (bon solvant des deux blocs du copolymère), puis séché, et enfin redispersé dans l'isododécane. Il est probable que l'auto-assemblage des copolymères lors de la redispersion dans l'isododécane ne reflète pas celui qui se produit *in situ* au cours de la réaction. Les résultats présentés pour LH154 doivent donc être considérés avec prudence. Il est à noter que la viscosité très importante de la dispersion LH154 peut se révéler problématique pour la manipulation du produit et son utilisation sous forme dispersée. Enfin, les analyses par DDL montrent, pour les trois dispersions, que les particules apparaissent pour des conversions en acrylate de méthyle inférieures à 10%, comme l'illustre la Figure 64, présentant l'évolution des diamètres moyens en intensité des particules avec la conversion pour LH152. Ceci indique donc qu'un bloc de poly(acrylate de méthyle) même très court suffit à déclencher l'auto-assemblage des copolymères. Ainsi, s'il l'on considère la dispersion LH152, pour laquelle des particules sont déjà détectées à 4% de conversion, le degré de polymérisation moyen en nombre critique, DP<sub>n</sub><sup>c</sup>, estimé pour le bloc de poly(acrylate de méthyle)

doit être inférieur ou égal à 20 (dans l'hypothèse où toutes les chaînes de macro(agent RAFT) ont réagi dès le début de la réaction).

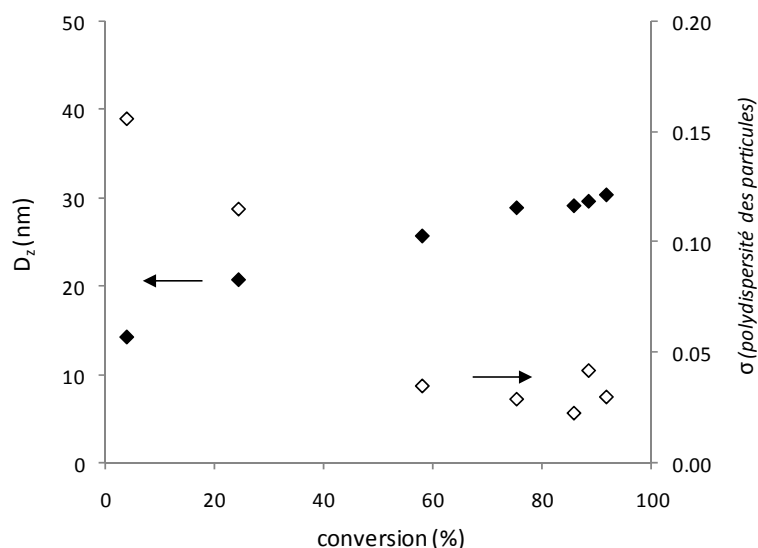


Figure 64 – Evolution du diamètre moyen en intensité des particules et de leur polydispersité en fonction de la conversion en monomère pour LH152, polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, avec  $[PA2EH_{102-TTC}]_0 = 3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L.

Afin de mieux décrire notre système, nous nous sommes intéressés à la détermination du nombre de copolymères par particule. Les résultats des analyses par diffusion dynamique de la lumière (DDL) peuvent être exploités dans ce sens, mais la précision de cette méthode est limitée par la nature même de la mesure des objets : « l'écorce » PA2EH contribue à la valeur du diamètre déterminé par DDL, sans que l'on puisse vraiment quantifier cette contribution. La diffusion statique de la lumière (DSL) permet a priori d'accéder à des valeurs plus précises, puisqu'elle donne accès à la masse molaire moyenne en masse des objets ; connaissant la masse molaire moyenne en masse des copolymères, il est alors possible d'extraire un certain nombre d'information de ces résultats. La dispersion finale LH207 a donc été analysée par diffusion statique de la lumière (DSL). Nous nous sommes intéressés à la comparaison des résultats obtenus par DDL et par DSL.

- Exploitation des résultats de diffusion dynamique de la lumière :

A partir des données de diffusion dynamique de la lumière, il est possible d'accéder à un certain nombre d'informations, telles que le nombre de copolymères par particules (et par suite le nombre



## Utilisation d'un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC en son milieu

de bras PA2EH par particule), ainsi qu'à la surface stabilisée par bras PA2EH. Les données nécessaires à ces calculs sont rassemblées dans le Tableau 30.

**Tableau 30 - données nécessaires pour effectuer les calculs permettant d'accéder au nombre de copolymère par particule, au nombre de bras PA2EH par particule, et enfin à la surface stabilisée par un bras PA2EH, pour l'échantillon LH207-final.**

Résultats de DDL	Autres données		
$D_z$ (nm)	$d^{PAMe}$	$[PA2EH-TTC]_0$ (g/mol)	$\tau_{sol}^{exp}$ (g.cm <sup>-3</sup> )
30,5	1,16	$3,9 \times 10^{-3}$	0,23

Le nombre de copolymères par particule est calculé comme suit :

$$N^{cupo/part} = \frac{N^{cupo/V}}{N^{particules/V}} = \frac{N_A \times [PA2EH - TTC]_0 \times \pi \times D_z^3 \times d^{PAMe}}{6 \times \tau_{sol}^{exp}}$$

où	$N^{cupo/part}$	Nombre de copolymère par particule
	$N^{cupo/V}$	nombre de copolymère par unité de volume de dispersion / cm <sup>-3</sup>
	$N^{particules/V}$	nombre de particules par unité de volume de dispersion / cm <sup>-3</sup>
	$N_A$	Constante d'Avogadro ( $6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ )
	$[PA2EH-TTC]_0$	concentration en poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé trithiocarbonate / mol.L <sup>-1</sup>
	$D_z$	Diamètre moyen en intensité des particules / cm
	$d^{PAMe}$	Densité du polymère / g.cm <sup>-3</sup>
	$\tau_{sol}^{exp}$	Taux de solide final de la dispersion / g.cm <sup>-3</sup>

Le nombre de bras PA2EH par particules,  $N^{bras PA2EH/part}$ , est  $2 \times N^{cupo/part}$ , puisqu'une chaîne de PA2EH-TTC donne lieu après polymérisation de l'acrylate de méthyle à un copolymère tribloc comportant alors deux segments PA2EH.

Il est également possible d'accéder à l'aire stabilisée par une chaîne,  $S^{stabilisée/bras PA2EH}$  :

$$S^{stabilisée/bras PA2EH} = \frac{S^{particule}}{N^{bras PA2EH/part}} = \frac{4 \times \pi \times \left(\frac{D_z}{2}\right)^2}{N^{bras PA2EH/part}}$$

où	$S^{stabilisée/bras PA2EH}$	Surface stabilisée par bras PA2EH / nm <sup>2</sup>
	$N^{bras PA2EH/part}$	Nombre de bras PA2EH par particule
	$D_z$	Diamètre moyen en intensité des particules / cm

- Exploitation des analyses par diffusion statique de la lumière

La préparation des échantillons et l'appareillage sont décrits dans le chapitre 5 (matériel et méthodes). La DSL permet d'accéder à la masse molaire moyenne en poids  $-M_w-$  des objets diffusant. Cette donnée permet de remonter à différentes informations telles que le nombre de copolymères par particule, le volume d'une particule, puis finalement la surface stabilisée par un bras poly(acrylate de 2-éthylhexyle). Les calculs sont détaillés ci-après, et les données utilisées sont rassemblées dans le Tableau 31. Les résultats des différents calculs sont rassemblés dans le Tableau 32, avec les résultats issus des calculs utilisant les données de DDL. Les différents termes employés dans les équations et tableaux qui suivent sont explicités ci-dessous (*dans l'ordre dans lequel ils apparaissent dans le texte*) :

$M_w^{part}$	Masse molaire moyenne en poids d'une particule / $g.mol^{-1}$
$R_g$	Rayon hydrodynamique d'une particule / nm
$M_w^{copo}$	Masse molaire moyenne en poids d'un copolymère / $g.mol^{-1}$
$M_w^{PA2EH}$	Masse molaire moyenne en poids de l'homopolymère PA2EH-TTC / $g.mol^{-1}$
$d^{PAMe}$	Densité du poly(acrylate de méthyle)
$M^{AMe}$	Masse molaire de l'acrylate de méthyle / $g.mol^{-1}$
$N^{copo/part}$	Nombre de copolymère par particule
$V^{coeur part}$	Volume du cœur d'une particule / $cm^3$
$m^{coeur part}$	Masse du cœur d'une particule / g
$D^{coeur part}$	Diamètre du cœur d'une particule / nm
$S^{stabilisée/bras PA2EH}$	Surface stabilisée par bras PA2EH / $nm^2$
$d^{bras PA2EH-bras PA2EH}$	Distance moyenne entre deux bras PA2EH / nm

**Tableau 31 – données nécessaires pour effectuer les calculs permettant d'accéder au nombre de copolymère par particule, au nombre de bras PA2EH par particule, et enfin à la surface stabilisée par un bras PA2EH, pour l'échantillon LH207-final.**

Résultats de DSL		Résultats de SEC		Autres données	
$M_w^{part}$	$R_g$	$M_w^{copo}$	$M_w^{PA2EH}$	$d^{PAMe}$	$M^{AMe}$
( $g.mol^{-1}$ )	(nm)	( $g.mol^{-1}$ )	( $g.mol^{-1}$ )		( $g.mol^{-1}$ )
3 150 000	13,1	35 280	21 500	1,16	86

Le nombre de copolymères triblocs par particules est donné par :

$$N^{copo/part} = \frac{M_w^{part}}{M_w^{copo}}$$

Le nombre de bras PA2EH par particule est donc :

$$N^{bras PA2EH/part} = 2 \times N^{copo/part}$$

## Utilisation d'un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC en son milieu

Le volume d'une particule peut-être déterminé comme suit :

$$V^{coeur\ part} = \frac{m^{coeur\ part}}{d^{PAMe}} = \frac{(M_w^{copo} - M_w^{PA2EH}) \times N^{copo/part}}{d^{PAMe}}$$

Le diamètre du « cœur » de la particule est alors :

$$D^{coeur\ part} = 2 \times \sqrt[3]{\frac{3 \times V^{coeur\ part}}{4 \times \pi}} \times 10^7$$

La surface stabilisée par un « bras » PA2EH est :

$$S^{stabilisée/bras\ PA2EH} = \frac{\pi \times (D^{coeur\ part})^2}{N^{bras\ PA2EH/part}}$$

Et enfin, la distance moyenne entre « bras » PA2EH est donnée par :

$$d^{bras\ PA2EH-bras\ PA2EH} = \sqrt{S^{stabilisée/bras\ PA2EH}}$$

**Tableau 32 – résultats des calculs exploitant soit les résultats de diffusion statique de la lumière (DSL) soit les résultats de diffusion dynamique de la lumière (DDL) pour l'échantillon LH207-final.**

technique	$N^{copo/part}$	$N^{bras\ PA2EH/part}$	$V^{coeur\ part}$ ( $cm^3$ )	$D^{coeur\ part}$ (nm)	$S^{stabilisée/bras\ PA2EH}$ ( $nm^2$ )	$d^{bras\ PA2EH-bras\ PA2EH}$ (nm)
<b>DDL</b>	173	345	/	/	8,5	2,8
<b>DSL</b>	89	178	$1,76 \times 10^{-18}$	32,1	18,2	4,3

Il apparaît que le diamètre d'une particule calculé à partir des résultats de l'analyse par DSL est proche du diamètre déterminé par l'analyse par DDL. La comparaison des résultats en termes de nombre de copolymère par particule et de surface stabilisée par bras PA2EH montre que les valeurs sont du même ordre de grandeur. Elles varient du simple au double ; la technique la plus précise demeure la DSL ; en effet, la mesure du diamètre des particules par DDL inclut d'une certaine manière l'écorce formée par les bras PA2EH. Il est cependant difficile de quantifier sa participation. Ceci introduit une erreur dans les calculs faits à partir de ce diamètre moyen en intensité ( $D_z$ ) et limite donc l'utilisation de ces résultats de DDL pour des calculs comme ceux qui ont été effectués.

Finalement ces premiers résultats concernant la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH-TTC répondent donc à la question posée à la fin du paragraphe précédent ainsi qu'à l'objectif de contrôle initialement fixé :

- 1- Les problèmes précédemment rencontrés dans le cas du PA2EH-DTB n'apparaissent nullement pour le PA2EH-TTC. Ils semblent donc spécifiques à la fonction dithiobenzoate. Le paragraphe 3 vise à élucider ce problème.
- 2- L'utilisation d'un PA2EH-TTC en tant qu'agent de contrôle pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane se révèle donc fructueuse. Il s'agit de trouver le bon compromis entre concentration suffisante pour assurer le contrôle, mais limitée pour obtenir une dispersion suffisamment fluide. C'est donc la dispersion à concentration intermédiaire en PA2EH<sub>102</sub>-TTC qui semble adaptée (LH152). Les particules obtenues sont constituées de copolymères triblocs bien définis, autant en termes de masse molaire que de composition chimique. Les particules sont par ailleurs stables et monodisperses. Afin de mieux définir ces systèmes, nous nous sommes intéressés à l'impact d'une variation du degré de polymérisation moyen en nombre du macro(agent RAFT),  $DP_n^{PA2EH}$ , sur les caractéristiques colloïdales de la dispersion.

### 3.2.2 Influence du degré de polymérisation moyen en nombre du bloc de PA2EH

L'influence du  $DP_n$  du bloc PA2EH-TTC sur la nature du contrôle macromoléculaire, ainsi que sur les caractéristiques colloïdales a été étudiée. La polymérisation de référence est LH207, effectuée en présence d'un macro(agent RAFT) de  $DP_n$  102, à la concentration de  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L. *Il s'agit de la polymérisation LH152 décrite dans le paragraphe précédent, mais réalisée en ballon et non en tubes.* Deux autres dispersions ont été réalisées LH210 et LH208, en utilisant des macro(agent RAFT) de  $DP_n$  respectifs 72 (LH188) et 42 (LH189). Les conditions de synthèse sont rassemblées dans le Tableau 33.

**Tableau 33 - Conditions expérimentales pour LH208, LH210 et LH207, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence de PA2EH-TTC de degrés de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , variables.  $[T21S]_0 = 1,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .  $[AMe]_0 = 2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ .**

Exp	$DP_n^{PA2EH-TTC}$	PA2EH-TTC	$[PA2EH-TTC]_0$ (mol/L)	$\tau_{sol}^{th*}$ (wt.%)	$DP_n^{PAMe th}$
LH208	42	LH189	$4,0 \times 10^{-3}$	27	500
LH210	72	LH188	$3,9 \times 10^{-3}$	30	520
LH207	102	LH131	$3,8 \times 10^{-3}$	32	520

\*:taux de solide théorique à 100 % de conversion.

*Cinétique et contrôle des masses molaires.* Les deux nouvelles courbes LH210 et LH208 se superposent à la courbe de référence LH207 (Figure 65). Les réactions sont donc également rapides et mènent à des conversions élevées. La nature contrôlée de la polymérisation n'est aucunement affectée par une réduction de la longueur du macro(agent RAFT) employé, du moins dans la gamme de  $DP_n$  étudiée. En effet, les caractéristiques macromoléculaires observées pour la polymérisation utilisant le PA2EH<sub>102</sub>-TTC sont également observées pour celles réalisées avec les PA2EH<sub>72</sub>-TTC et PA2EH<sub>42</sub>-TTC :

- déplacement complet du pic de macro(agent RAFT) sur les profils de SEC et LAC
- pics symétriques et relativement fins en SEC et LAC
- $I_p$  finaux inférieurs à 1,5 (Figure 66)
- croissance linéaire des masses molaires moyennes en nombre avec la conversion jusqu'à 70% (Figure 66)
- concernant la correspondance entre valeurs théoriques et expérimentales, on note un certain écart des valeurs, même si globalement la tendance (décrochement à conversion > 70%) est bien la même. Cette différence pourrait être due au changement de colonne intervenu entre les précédentes analyses *-montrant des valeurs expérimentales proches de valeurs théoriques-* et ces nouvelles analyses.

## Polymérisation RAFT en dispersion de l'acrylate de méthyle

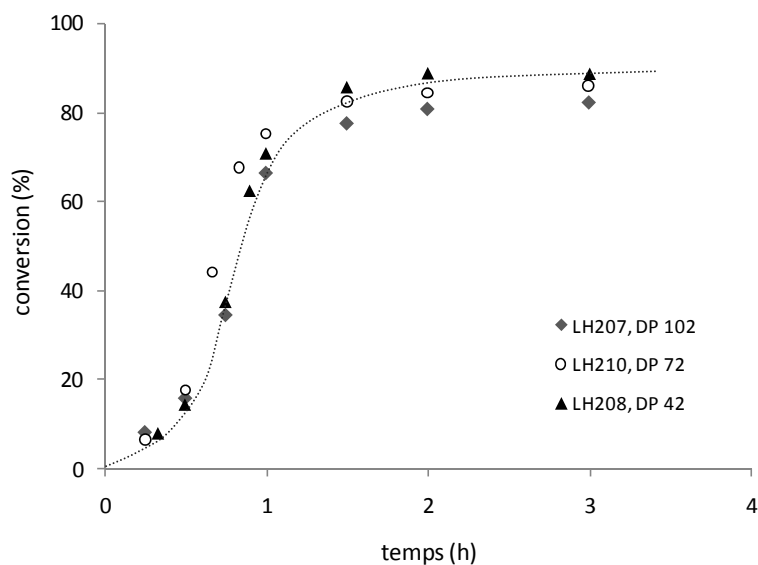


Figure 65 - Evolution des conversions en monomère en fonction du temps pour LH207, LH210 et LH208, polymérisations de l'AMe en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence d'un PA2EH-TTC de DP<sub>n</sub> 102 (LH207), 72 (LH210) et 42 (LH208).

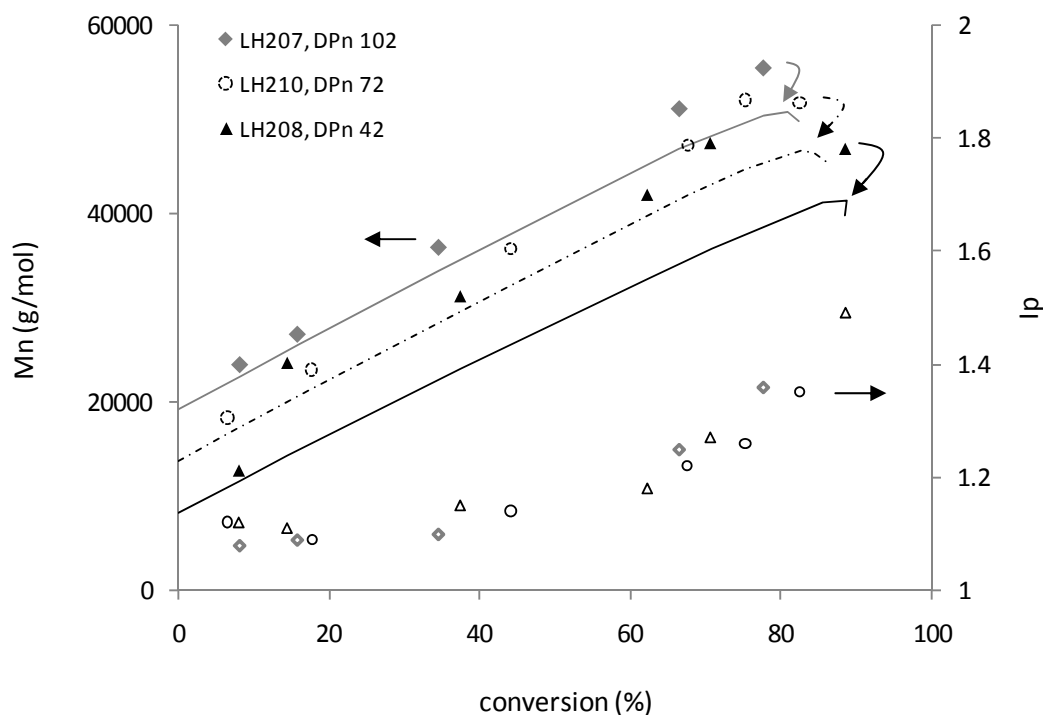


Figure 66 - Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (calculées selon l'Équation 7, p.94) et expérimentales ainsi que de l'Ip avec la conversion en monomère pour LH208, LH210 et LH207, polymérisations de l'AMe en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence de  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L de PA2EH-TTC de DP<sub>n</sub> 102 (LH207), 72 (LH210) et 42 (LH208).

*Caractéristiques colloïdales.* De manière prévisible, les caractéristiques colloïdales des dispersions sont quant à elles modifiées. Lorsque le  $DP_n$  du bloc soluble augmente, le diamètre final des particules diminue (Figure 67). Ceci indique donc que le système est davantage dispersé, ou autrement dit que le nombre de chaînes par particule ( $N^{\text{chaîne/part}}$ ) diminue.

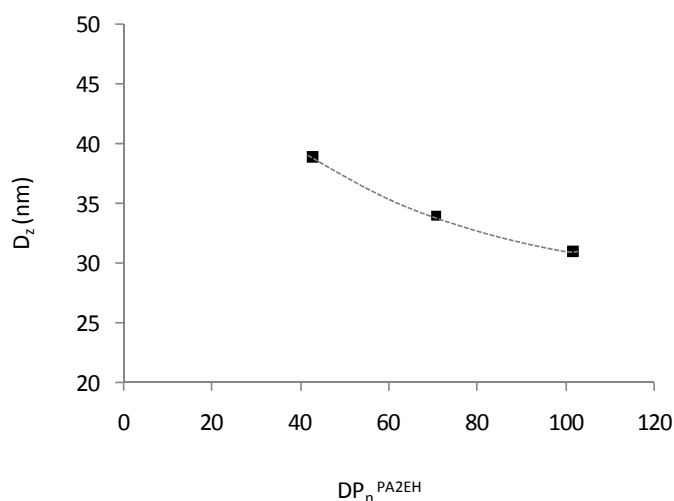


Figure 67 - Evolution du diamètre moyen en intensité des particules en fonction du  $DP_n$  du macro(agent RAFT) utilisé, pour les dispersions obtenues à l'issue de LH208, LH210 et LH207, polymérisation de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence de  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L de PA2EH-TTC.

Zhulina *et al.*<sup>136</sup> ont étudiés des solution micellaires de copolymères dibloc poly(styrène)-*b*-poly(isoprène) dans l'heptane. Ils se sont intéressés à l'effet de la longueur du bloc soluble sur les nombre de chaîne par particule. Ils observent pour leur système une augmentation du rayon hydrodynamique avec le degré de polymérisation moyen en nombre du bloc soluble. La tendance est donc inverse par rapport à nos dispersions. Il est à noter que notre système présente la particularité de s'auto-assembler au cours de la synthèse.

Par ailleurs, ils présentent deux modèles décrivant l'influence de la taille des blocs soluble et insoluble sur l'état d'agrégation du système, selon la morphologie des micelles (ou particules) : lorsque la dimension du cœur est grande devant celle des « cheveux », c'est le modèle « crew-cut » micelle qui s'applique, et dans le cas inverse, c'est le modèle « star-like » micelles qui s'applique. Les deux modèles prédisent ainsi les influences suivantes:

Le modèle « crew-cut » prévoit une diminution du diamètre des particules si la longueur du bloc soluble augmente. Ce modèle s'applique lorsque le rayon du cœur de la particule est petit devant le rayon hydrodynamique de la particule. Ce modèle correspondrait donc au début de notre polymérisation.

Le modèle « Star-like » prévoit la tendance inverse. Il s'applique lorsque le rayon du cœur est grand devant le rayon hydrodynamique de la particule. Ce modèle correspondrait donc alors à notre système final (conversion complète).

L'évolution que nous observons suit plutôt le modèle crew-cut suggérant donc, qu'une fois les micelles formées, celles-ci n'évoluent plus (micelles figées). Ceci est soutenu par le fait que nous avons observé qu'un court bloc PAMe suffit à faire ségréger le système, indiquant un caractère incompatible marqué du PAMe pour l'isododécane. Cependant, un film issu de la dispersion finale LH152 a été resolubilisé dans le dichlorométhane, bon solvant des deux blocs. Le dichlorométhane a alors été lentement remplacé par l'isododécane (ajout d'isododécane dans la solution de dichlorométhane, puis évaporation lente sous hotte). Les analyses de diffusion dynamique de la lumière effectuées sur ce film redispersé mettent en évidence des particules de 32,5 nm de diamètre. La différence avec la valeur des diamètres de la dispersion « brute » ( $D_z = 30,5$  nm) est négligeable. Ceci suggère donc que notre système final est à l'équilibre. Les éléments en notre possession semblent donc contradictoires. Une analyse par diffusion statique de la lumière de des expériences LH210, LH208 pour compléter les résultats de LH207 permettraient de conclure.

### 3.2.3 Influence de la nature du monomère de cœur

L'influence de la nature du monomère sur le caractère contrôlé de la polymérisation et sur les caractéristiques colloïdales de la dispersion a été évaluée, en remplaçant l'acrylate de méthyle par l'acrylate de *tertio*-butyle. La polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle en dispersion dans l'isododécane a donc été réalisée dans les mêmes conditions que LH152 (acrylate de méthyle), c'est-à-dire avec un PA2EH-TTC de degré de polymérisation moyen en nombre  $DP_n = 100$  environ, à une concentration de  $3,9 \cdot 10^{-3}$  mol/L. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 34.



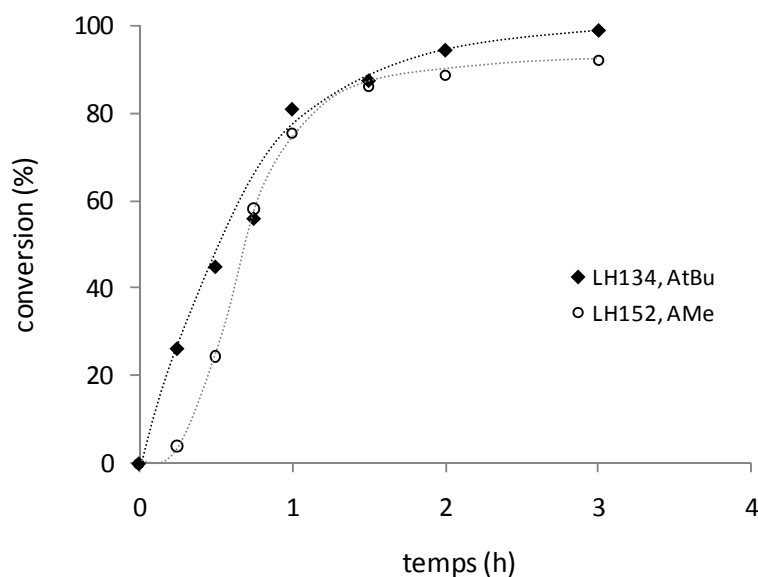
**Tableau 34 - Conditions expérimentales pour LH152 et LH134, polymérisations de l'AMe (LH152) et de l'AtBu (LH134) en dispersion dans l'isododécane à 80°C, en présence d'un PA2EH-TTC de DP<sub>n</sub> environ 100.**

exp	mono	PA2EH-TTC	DP <sub>n</sub> <sup>PA2EH-TTC</sup>	[PA2EH-TTC] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)	[mono] <sub>0</sub> (mol/L)	τ <sub>sol</sub> <sup>th</sup> (wt.%)	DP <sub>n</sub> <sup>PAMe th</sup>
LH152	AMe	LH131	102	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	1,7 x 10 <sup>-3</sup>	2,0	31	520
LH134	AtBu	LH126	89	4,1 x 10 <sup>-3</sup>	1,8 x 10 <sup>-3</sup>	2,0	38	490

*Cinétique et contrôle des masses molaires.* Les cinétiques sont semblables (Figure 68) que la polymérisation mette en jeu l'acrylate de méthyle (AMe) ou l'acrylate de *tertio*-butyle (A-*t*Bu). Par ailleurs, la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle montre les mêmes caractéristiques de contrôle que celle de l'acrylate de méthyle:

- pics de SEC relativement fins et symétriques (Figure 69)
- consommation totale du macro(agent RAFT) (Figure 69)
- évolution linéaire des masses molaires avec la conversion jusqu'à 70%. (Figure 70)
- indices de polymolécularité faibles (Figure 70)

La polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH<sub>89</sub>-TTC à 4,1.10<sup>-3</sup> mol/L présente donc comme dans le cas de l'acrylate de méthyle tous les signes d'un bon contrôle.



**Figure 68 - Evolution des conversions en monomère en fonction du temps pour LH152 et LH134, polymérisations de l'acrylate de méthyle (AMe) -LH152- et de l'acrylate de *tertio*-butyle (AtBu) -LH134- en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence d'un PA2EH-TTC de degré de polymérisation moyen en nombre DP<sub>n</sub> = 100 environ.**

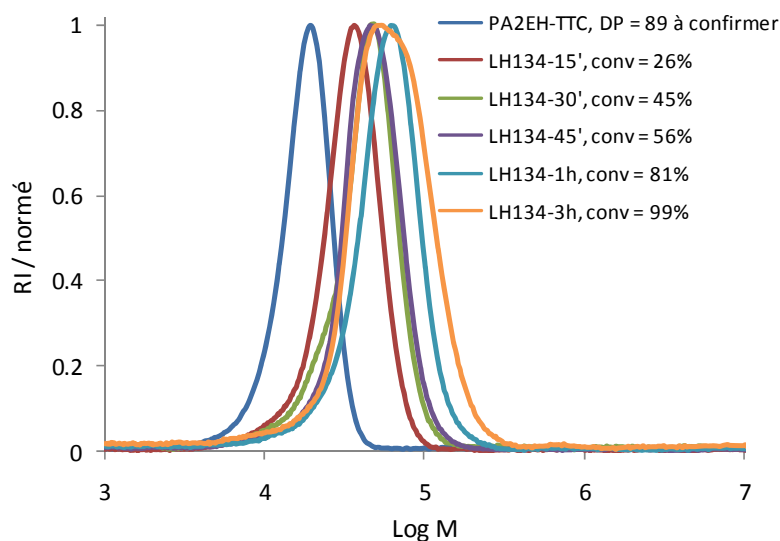


Figure 69 - Evolution des profils de SEC pour LH134, polymérisation de l'AtBu en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence d'un PA2EH-TTC de DP<sub>n</sub> 100 environ.

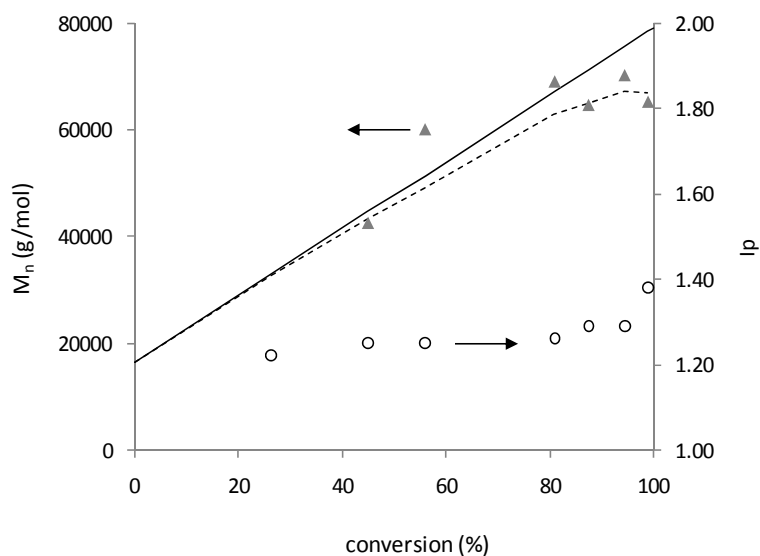


Figure 70 - Evolution des masses molaires moyennes théoriques et expérimentales ainsi que des Ip avec la conversion en monomère pour LH134, polymérisation de l'AtBu en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence d'un PA2EH-TTC de DP<sub>n</sub> 100 environ.

*Caractéristiques colloïdales.* Concernant les caractéristiques colloïdales de la dispersion, des différences apparaissent entre les systèmes à base d'acrylate de méthyle et d'acrylate de *tertio*-butyle. Les analyses par diffusion dynamique de la lumière (DDL) montrent que dans le cas de l'acrylate de *tertio*-butyle, les particules ne sont détectées qu'au-delà de 45% de conversion, alors

qu'avec l'acrylate de méthyle des particules sont détectées pour des conversions inférieures à 10%. Conformément aux attentes, le PAtBu présente donc bien une affinité plus marquée que le PAMe pour l'isododécane. Par ailleurs, les particules sont moins monodisperses avec l'AtBu qu'avec l'AMe. Ceci est cohérent avec l'observation précédente (nucléation plus rapide pour le PAMe), car le caractère monodisperse d'une dispersion dépend notamment de la rapidité de nucléation. Avec un polymère à incompatibilité modérée pour la phase continue, la ségrégation n'est pas suffisamment rapide pour mener à des particules isométriques.

Enfin, il est à noter que cette comparaison entre la polymérisation en dispersion de l'acrylate de méthyle et celle de l'acrylate de *tertio*-butyle a également été entreprise dans le chapitre précédent, relatif à l'utilisation d'un macro(agent RAFT) de type PA2EH-DTB. Dans ce cadre, il s'agissait de déterminer si la nature du contrôle de la polymérisation était liée à l'intervention plus ou moins précoce de la nucléation dans le cours de la réaction. Le manque de données (absence d'échantillon à moins de 30% de conversion) empêchait de conclure quant à une nucléation plus ou moins précoce dans le cours de la réaction selon la nature du monomère. Ces nouveaux résultats (LH134 comparé à LH152) apportent donc cette réponse qui était déjà fortement pressentie.

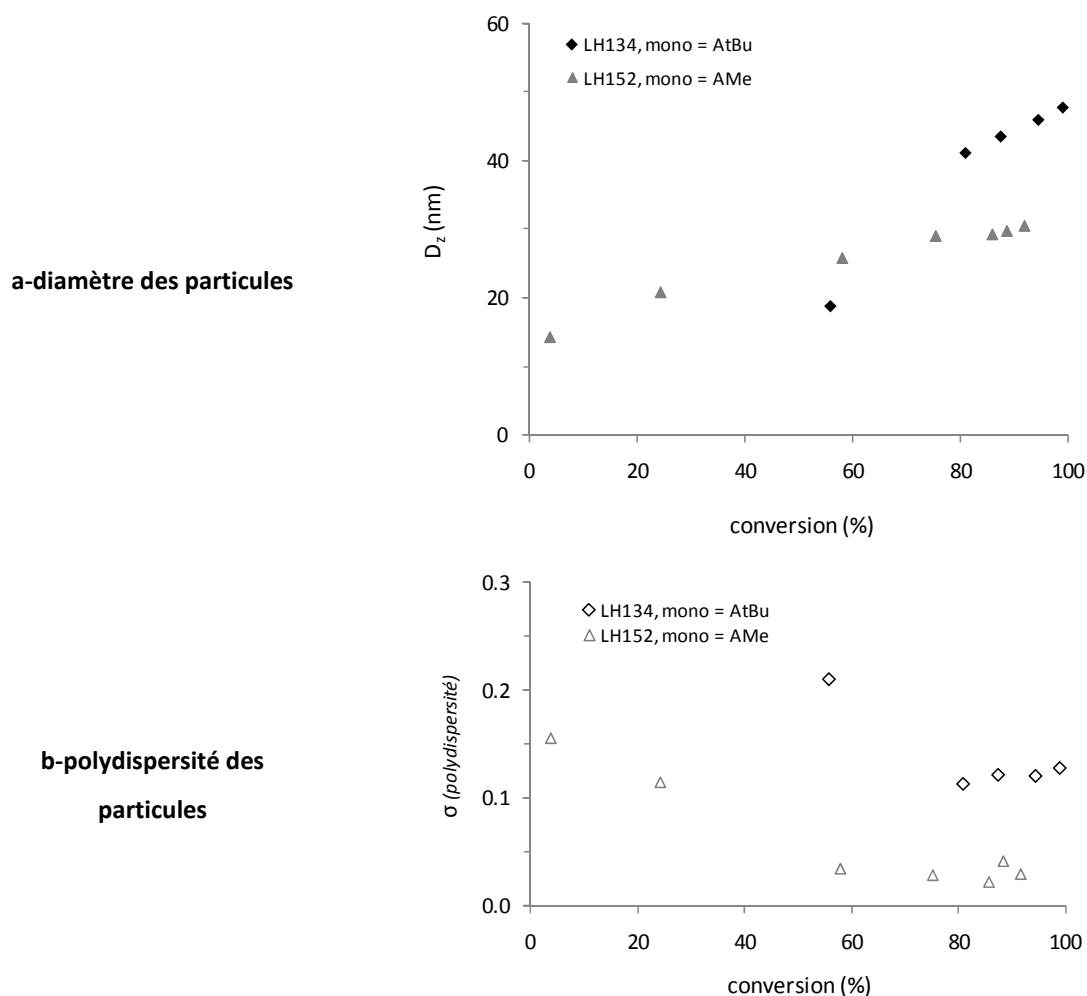


Figure 71 - Evolution du diamètre moyen en intensité et de la polydispersité des particules en fonction de la conversion en monomère pour LH152 et LH134, polymérisations de l'AMe (LH152) et de l'AtBu (LH134) en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH-TTC de DP<sub>n</sub> 100 environ.

La nature du monomère choisi pour la polymérisation en dispersion a donc une influence sur le caractère monodisperse des particules, mais n'affecte pas le contrôle de la polymérisation pour les systèmes utilisant un macro(agent RAFT) de nature TTC. Pour jouer sur le moment auquel vont apparaître les particules, on pourrait donc jouer sur la nature du monomère en balayant pour l'acrylate la gamme de groupements alkyles possibles de 1 à 4 carbones. Au-delà de 4 carbones, la compatibilité du polymère risque d'être trop grande pour mener à une dispersion.

### 3.2.4 Caractérisation par AFM des films issus des dispersions

Lorsque deux blocs d'un copolymère sont de natures chimiques différentes, ils sont susceptibles d'induire une séparation de phase à l'échelle nanoscopique sur un film. Ce phénomène est décrit dans la littérature par Leibler<sup>137</sup> qui a proposé une théorie prévoyant son apparition, pour des blocs à incompatibilité marquée. Il en ressort, de manière générale, que la séparation de phase intervient lorsque le produit  $\chi N$  est supérieur ou égal à 10,5, et ce pour des fractions volumiques similaires en chacun des deux blocs ( $f_v = 0.5$ )<sup>137</sup>.  $N$  représente le degré de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , du copolymère et  $\chi$  le paramètre d'interaction de Flory, qui rend compte du degré d'incompatibilité des deux blocs. Les valeurs croissantes de  $\chi$  marquent un caractère incompatible croissant. Lorsque les fractions volumiques deviennent inégales, le produit  $\chi N$  critique augmente (Figure 72).

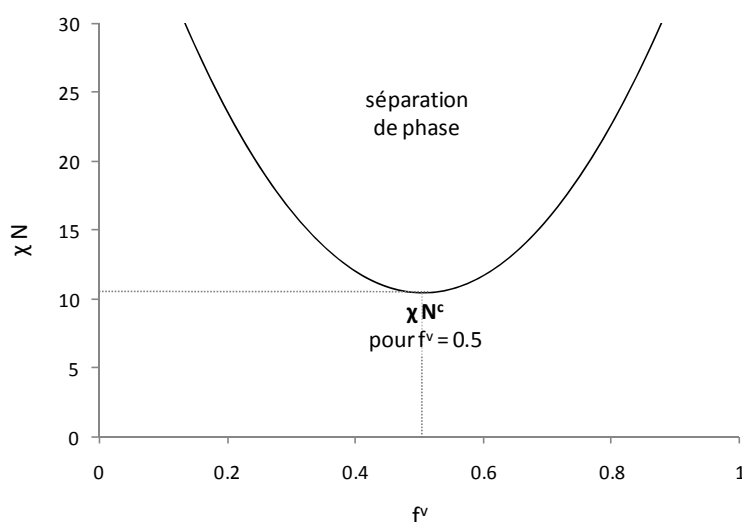


Figure 72 - Représentation schématique du diagramme de phases pour des copolymères à blocs, selon la théorie de Leibler<sup>137</sup>.

Nous cherchons à savoir si les films formés par nos copolymères sont concernés par ce phénomène. Ruzette *et al.*<sup>138</sup> ont déterminé la valeur du  $\chi$  pour des copolymères de type poly(acrylate de butyle)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) :  $\chi^{\text{PABu-PMMA}} = 0,03$  à 180°C et  $\chi^{\text{PABu-PMMA}} = 0,047$  à température ambiante. Le  $\chi^{\text{PA2EH-PAMe}}$  n'étant pas connu, nous prenons la valeur de 0,03. Il ne s'agit certes pas de la valeur exacte pour nos copolymères, mais les natures chimiques sont très proches, et la valeur de 0,03 marque une incompatibilité faible entre les deux espèces ; cette valeur n'est donc a priori pas surestimée, et utilise donc le modèle de prédiction avec les conditions les moins

favorables pour une séparation de phase. Par ailleurs, le modèle étant valable pour des diblocs et nos copolymères étant des triblocs  $PA2EH_x-b-PAMe_y-b-PA2EH_x$ , les calculs sont effectués pour les diblocs équivalents<sup>139</sup>, à savoir sur des diblocs  $PA2EH_{x/2}-b-PAMe_{y/2}$  virtuels. Les calculs relatifs aux différents triblocs synthétisés sont rassemblés dans le tableau 6.

**Tableau 35 - Données et calculs concernant la prévision de séparation de phase pour les copolymères triblocs de type PA2EH-*b*-PAMe-*b*-PA2EH réalisés à partir de PA2EH-TTC de DP<sub>n</sub> variables, par polymérisation de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C.**

exp	DP <sub>n</sub> <sup>PA2EH-TTC</sup>	DP <sub>n</sub> <sup>PAMe</sup>	f <sub>v</sub> <sup>a</sup>	χN <sup>b</sup>	Séparation de phase attendue?
LH208	43	448	0,79	7	non
LH210	71	443	0,69	8	non
LH152	102	389	0,58	7	non
LH234*	309	456	0,35	23	oui

<sup>a</sup>: fraction volumique occupée par le bloc PAMe dans une chaîne de copolymère ; calculée partir des DP<sub>n</sub> et en utilisant les densités des polymères : d<sup>PA2EH</sup> = 0,903 et d<sup>PAMe</sup> = 1,16. <sup>b</sup> : χN = 0,03 x (DP<sub>n</sub><sup>PA2EH-TTC</sup> + DP<sub>n</sub><sup>PAMe</sup>)/2

Au regard de ces calculs, il apparaît que le  $PA2EH_{155}-b-PAMe_{456}-b-PA2EH_{155}$  (LH234) est susceptible de donner lieu à une séparation de phase. Afin de la mettre en évidence, le copolymère a été analysé par microscopie à force atomique. Trois modes de préparation des échantillons ont été utilisés afin d'évaluer l'influence de la nature du solvant et de sa vitesse d'évaporation sur la nanostructuration du film. Deux des dépôts ont été réalisés à partir de la dispersion brute diluée dans l'isododécane, l'un a été séché à température ambiante (Figure 73 - 1), et l'autre à 85°C immédiatement après le dépôt (Figure 73 - 2). Le troisième a été réalisé à partir d'une solution du copolymère dans le CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, bon solvant des deux blocs et très volatil, et séché à température ambiante (Figure 73 - 3). Les clichés montrent dans les trois cas qu'une séparation de phase nanoscopique existe, comme l'annonçaient les calculs. Pour les deux dépôts réalisés à partir de la dispersion dans l'isododécane, les phases s'organisent de la même manière quelle que soit la vitesse d'évaporation du solvant : on observe des particules sphériques de même taille dispersées dans une matrice continue. Les parties claires correspondent vraisemblablement au PAMe et la matrice sombre au PA2EH. Il est à noter qu'il pourrait également s'agir de cylindres orientés de manière perpendiculaire par rapport à la section observée ; cependant, cette hypothèse demeure

\* Cette expérience est présentée dans les tableaux rassemblant les polymérisations présentées dans le manuscrit, en Annexe.

## Utilisation d'un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC en son milieu

peu probable dans la mesure où aucun défaut n'apparaît dans cette organisation (aucun cylindre allongé). Pour ce qui est du dépôt réalisé à partir du dichlorométhane  $-CH_2Cl_2-$ , on observe une organisation en « empruntes » (Figure 73-3). Mais cette différence d'organisation révèle que les dépôts 1 et 2 ne sont pas à l'équilibre thermodynamique, alors que le 3 a une grande probabilité de l'être.

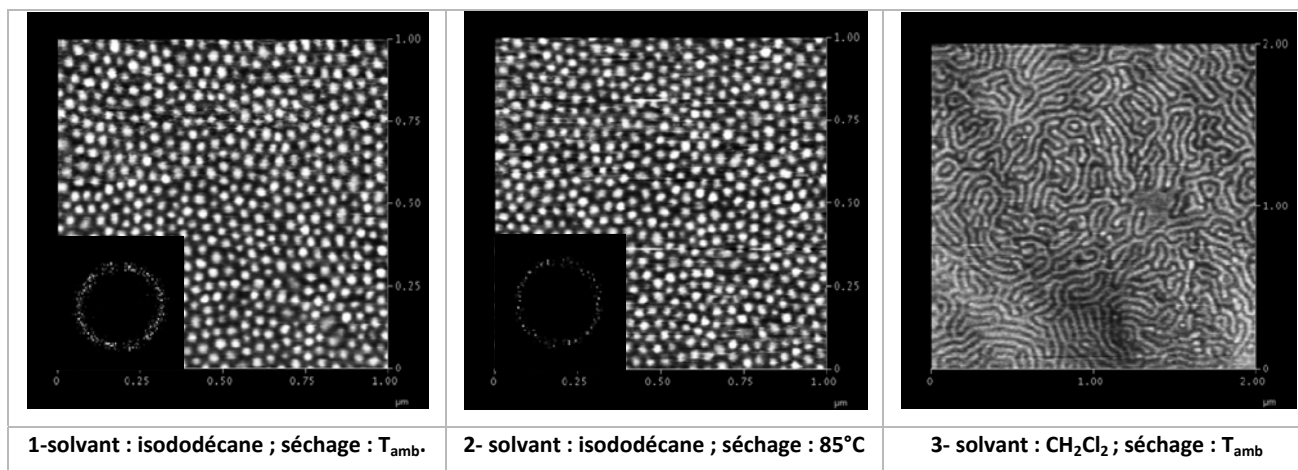


Figure 73 - Clichés de microscopie à force atomique de films du copolymère  $PA2EH_{155}-b-PAMe_{456}-b-PA2EH_{155}$ , réalisés à partir de solutions dans l'isododécane (a et b) ou dans le  $CH_2Cl_2$  (c), séchées à température ambiante (a et c) ou à  $85^{\circ}C$  (b).

En conclusion, l'utilisation d'un PA2EH fonctionnalisé TTC à une concentration adaptée, permet le contrôle de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane. Les dispersions obtenues sont stables et monodisperses, et les particules sont constituées de copolymères triblocs parfaitement définis (en masse molaire et en composition chimique). Il a par ailleurs été montré concernant ces systèmes, qu'une diminution de la longueur du PA2EH mène à une augmentation de la taille des particules. Enfin, selon les longueurs de blocs, certains des produits donnent lieu à des films avec séparations de phase. L'objectif de contrôle initialement visé est donc atteint, cependant la réussite de ce système pose encore davantage de questions quant aux résultats obtenus en présence du PA2EH-DTB. Une comparaison des deux systèmes apparaît alors intéressante.





### 3.3 Comparaison des deux systèmes : proposition d'un mécanisme

#### 3.3.1 Introduction

De manière générale, les deux paragraphes développés dans ce chapitre mettent en évidence deux comportements très différents, pour deux systèmes pourtant relativement semblables : ils mettent tous deux en jeu la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane, en présence d'un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé thiocarbonylthio. L'un est fonctionnalisé dithiobenzoate en extrémité de chaîne (PA2EH-DTB), alors que le second est porteur d'un groupement trithiocarbonate en milieu de chaîne (PA2EH-TTC). Les polymérisations en dispersion menées en présence du PA2EH-DTB révèlent un effet retard marqué sur la cinétique, une consommation incomplète du macro(agent RAFT) et un caractère non contrôlé de la polymérisation. L'utilisation du PA2EH-TTC mène en revanche à des systèmes contrôlés (copolymères triblocs bien définis), dans lesquels le macro(agent RAFT) est totalement consommé, et des conversions supérieures à 90% sont atteintes en moins de 3h. Deux paramètres « évidents » diffèrent d'un système à l'autre, et pourraient donc être responsables de ces deux comportements si dissemblables : la nature chimique de la fonction thiocarbonylthio d'une part, et la longueur des « bras stabilisants PA2EH » d'autre part.

Pour ce qui est de la nature chimique de la fonction thiocarbonylthio, compte-tenu des valeurs de constantes de transfert d'un DTB face à un TTC<sup>14</sup>, on attendrait plutôt une meilleure qualité de contrôle pour le système DTB que pour le système TTC. De plus, les espèces moléculaires DTB et TTC utilisées en masse pour l'homopolymérisation de l'A2EH (chapitre 2) se révèlent aussi efficaces l'une que l'autre. Enfin, les extensions de chaîne du PA2EH-DTB par l'A2EH menées en masse ou en solution dans l'isododécane sont efficaces : le macro(agent RAFT) est totalement (ou quasi totalement) consommé. Ces trois éléments montrent que la réactivité intrinsèque de la fonction DTB n'est pas responsable des problèmes rencontrés en dispersion.

Pour ce qui est de la longueur des « bras PA2EH », il est vrai que les systèmes PA2EH<sub>102</sub>-TTC et PA2EH<sub>114</sub>-DTB ne sont pas rigoureusement comparables ; le PA2EH<sub>102</sub>-TTC croît de part et d'autre de la fonction trithiocarbonate située en milieu de chaîne et donne donc lieu à des copolymères triblocs. Le PA2EH<sub>114</sub>-DTB croît en extrémité de chaîne, et donne donc lieu à des copolymères diblocs. Ainsi, dans le cas du PA2EH<sub>102</sub>-TTC, les « bras » stabilisants ont un degré de polymérisation moyen en nombre, DP<sub>n</sub>, de 51, contre 114 pour le PA2EH<sub>114</sub>-DTB. Cette distinction peut-elle être à l'origine des différences observées en termes de contrôle macromoléculaire entre les deux

systèmes ? Ceci est peu probable, puisqu'il a été montré dans le paragraphe 1 de ce chapitre qu'une diminution du  $DP_n$  du PA2EH-DTB de 114 à 72 n'améliore en rien la qualité du contrôle, mais l'altère au contraire davantage.

Il apparaît alors clairement que c'est l'association spécifique d'une extrémité de nature dithiobenzoate et d'un système dispersé qui est responsable des phénomènes observés. Nous nous proposons de dresser le bilan des résultats obtenus pour le système DTB dans le but d'élucider les mécanismes mis en jeu pour ce système.

### 3.3.2 Rappel des faits marquants observés pour le système utilisant le PA2EH-DTB

Les différentes synthèses et analyses réalisées sur nos systèmes de polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH-DTB ont mis en évidence un certain nombre de faits marquants :

- 1) *Effet retard* - **Un effet retard** sur la cinétique de polymérisation se manifeste de manière très prononcée. Celui-ci s'accroît pour les concentrations croissantes en PA2EH-DTB et intervient **dès le début de la polymérisation**.
- 2) *Consommation partielle du PA2EH-DTB* - Des analyses par chromatographie 2D et par RMN  $^1\text{H}$  ont permis de montrer qu'à 3% de conversion (1h), **41% du PA2EH-DTB initial reste non consommé, et que cette valeur n'évolue plus pour le restant de la polymérisation**. Par ailleurs, une extension de chaînes du PA2EH-DTB par l'A2EH, réalisée en masse ou en solution dans l'isododécane montre une consommation totale ou du moins quasi-totale du PA2EH-DTB.
- 3) *Caractère non contrôlé de la polymérisation* - La qualité du contrôle des polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane se révèle très médiocre. Le PA2EH-DTB intervient cependant dans la polymérisation puisque pour des concentrations croissantes en PA2EH-DTB, les distributions des masses molaires et des compositions chimiques se resserrent (sans toutefois pouvoir être qualifiées « d'étroites »). Les analyses par chromatographie 2D d'un échantillon à 9% de conversion ont permis d'identifier **deux populations de copolymères dans le milieu** : a) des **copolymères de types PA2EH-*b*-PAMe-DTB vivants** dont la distribution en termes de longueur de chaîne et de composition chimique est étroite. b) **des chaînes mortes** issues de réactions de terminaison impliquant ces PA2EH-*b*-PAMe sous forme de macroradical propageant ou bien de radical intermédiaire ; la terminaison d'une de ces espèces avec un radical PA2EH est également possible.

## Comparaison des deux systèmes : proposition d'un mécanisme

- 4) *Influence d'une micellisation plus ou moins précoce*- **Il a été montré que plus la nucléation intervient tôt dans le cours de la réaction, plus les problèmes rencontrés sont exacerbés (PA2EH résiduel et contrôle médiocre) :** **a)** une diminution du degré de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , du PA2EH-DTB de 114 à 72 n'améliore en rien la qualité du contrôle, mais l'altère au contraire davantage. **b)** la substitution de l'acrylate de méthyle par l'acrylate de *tertio*-butyle, dont le polymère présente une affinité plus marquée que le poly(acrylate de méthyle) vis-à-vis de l'isododécane, permet d'améliorer notablement la qualité du contrôle, qui demeure néanmoins imparfait.
- 5) *Travaux publiés par d'autres équipes* - Par ailleurs, les travaux de deux équipes s'étant intéressées à l'utilisation d'un macro(agent RAFT) de nature dithiobenzoate lors de polymérisations en dispersion apportent des éléments supplémentaires. D'Agosto *et al.*<sup>79</sup> qui se sont intéressés à la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle dans un mélange eau/éthanol en présence d'un macro(agent RAFT) DTB observent eux aussi un effet retard dès le début de la polymérisation, une consommation incomplète du macro(agent RAFT) et un caractère non contrôlé de la polymérisation. Le pourcentage de macro(agent RAFT) résiduel est de 45% par rapport à la quantité initiale. Les travaux de l'équipe de Pan<sup>74</sup> traitent quant à eux de la polymérisation de la 4VP en dispersion dans le cyclohexane en présence d'un PS-DTB. Si les auteurs ne s'intéressent pas de près au contrôle de la polymérisation car tel n'est pas leur but premier, il est possible d'extraire un fait marquant de leurs données brutes : on constate que les problèmes de consommation partielle du macro(agent RAFT) n'apparaissent pas dans ce cas. Par ailleurs, le ralentissement de la polymérisation n'apparaît qu'au-delà de 20% de conversion. Les auteurs corrélaient ce ralentissement avec la micellisation des copolymères formés. Ceci montre donc que l'utilisation d'un macro(agent RAFT) DTB en milieu dispersé peut être fructueuse.

Parmi ces différentes observations issues des polymérisations en dispersion utilisant un macro(agent RAFT) de nature dithiobenzoate, la consommation incomplète du macro(agent RAFT) d'une part, et l'effet retard d'autre part sont deux éléments clefs qui permettent d'expliquer en grande partie l'enchaînement des événements.

Ces éléments montrent que la proportion importante de macro(agent RAFT) résiduel dans nos système DTB est due à une micellisation précoce. Lorsque celle-ci intervient, le lieu de polymérisation se déplace de la phase continue vers les particules. Les macro(agent RAFT) non consommés à ce stade de la polymérisation étant dans la phase continue, leur probabilité de

rencontre avec un radical devient alors de plus en plus faible. C'est pourquoi dans notre système mettant en jeu l'acrylate de méthyle la proportion de macro(agent RAFT) résiduel n'évolue pas durant tout le cours de la polymérisation. Afin de confirmer ceci, il serait intéressant de suivre l'évolution de la proportion de macro(agent RAFT) résiduel avec la conversion pour le système mettant en jeu l'acrylate de *tertio*-butyle, pour lequel la micellisation intervient plus tardivement dans le cours de la réaction. Si notre hypothèse est valable, cette proportion devrait arrêter d'évoluer à partir de la micellisation.

Cette consommation très incomplète du macro(agent RAFT) a des conséquences importantes sur le système : elle permet d'expliquer le caractère non contrôlé de la polymérisation, ou du moins en partie. En effet, seules 59% des chaînes PA2EH-DTB sont réellement impliquées dans la polymérisation. La concentration en acrylate de méthyle par rapport à l'agent de contrôle devient alors relativement élevée et peut expliquer une dérive du contrôle. La formation d'homopolymère PAMe à partir de 20% de conversion en est la conséquence.

Par ailleurs, il apparaît que l'état ségrégué du système est également responsable de cet effet retard observé dans nos systèmes mettant en jeu un macro(agent RAFT) de nature DTB. Comme il a été mentionné dans la partie bibliographique, l'effet retard des espèces dithiobenzoates est attribué par certaines équipes de recherche à la fragmentation lente des radicaux intermédiaires, et par d'autres à l'intervention de réactions de terminaison impliquant les radicaux intermédiaires. Le fait que notre système dispersé soit responsable dans notre cas de cet effet retard marqué, ou du moins fortement exacerbé par rapport à un système homogène, doit être pris en compte.

L'existence de chaînes terminées dans nos systèmes, pourrait être le signe de réactions impliquant des radicaux intermédiaires. Mais ces chaînes mortes peuvent aussi bien résulter de la terminaison entre deux chaînes propageantes. Des analyses plus approfondies sont nécessaires pour pouvoir conclure sur la nature des chaînes impliquées dans ces réactions de terminaison.

Compte-tenu de ces conclusions, un mécanisme tendant à décrire les résultats obtenus pour nos systèmes est proposé.

### 3.3.3 Proposition d'un mécanisme

Notre système PA2EH-DTB (Figure 74):

- 1- Tous les composés sont initialement solubles dans la phase continue. L'amorceur radicalaire se décompose et additionne quelques unités AMe avant de rencontrer un macro(agent RAFT) PA2EH-DTB. L'oligoradical s'additionne alors sur la double liaison C=S formant ainsi le radical intermédiaire. On se place alors dans l'hypothèse où la fragmentation est relativement lente, ou du moins plus lente que dans le système utilisant le PA2EH-TTC. Une certaine quantité de radicaux intermédiaires s'accumule alors a priori en solution.
- 2- Le bloc PAMe étant très incompatible vis-à-vis de l'isododécane, une partie des radicaux intermédiaires de forme dibloc va pouvoir s'auto-assembler avant de s'être fragmenté. Ceci est dû à leur accumulation d'une part et à leur temps de vie prolongé qui devient long devant le temps nécessaire à leur diffusion dans le milieu d'autre part. L'auto-assemblage intervient donc avant la fragmentation pour une partie des radicaux intermédiaires. La structure de type dibloc de ces macroradicaux intermédiaires implique une localisation très précise du radical lui-même à la surface des particules nouvellement formées (Figure 74). Ainsi, il est possible que les radicaux de deux espèces macroradicalaires adjacentes se trouvent très proches, voire confinés. Dans cette hypothèse, la terminaison entre les deux espèces apparaît alors fortement favorisée par rapport à un milieu homogène, même en masse. Ceci est cohérent avec l'observation en Chromatographie 2D des chaînes terminées dont la masse molaire moyenne en nombre correspond au double de celle des diblocs vivants à 6% de conversion. Tout ceci intervient donc alors que la conversion n'a pas encore atteint 10% dans notre cas, du fait de la forte incompatibilité du PAMe vis-à-vis de l'isododécane. Par ailleurs, une fois la ségrégation ayant eu lieu, le monomère et l'amorceur se partagent entre la phase continue et les particules ; les coefficients de partage ne sont pas connus, mais une forte concentration de l'amorceur ou du monomère (voire des deux) dans la phase ségrégée peut alors expliquer la consommation partielle du macro(agent RAFT) ; en effet, un déplacement du lieu de polymérisation de la phase continue vers la phase ségrégée exclut alors de la polymérisation les macro(agent RAFT)s présents dans la phase continue.

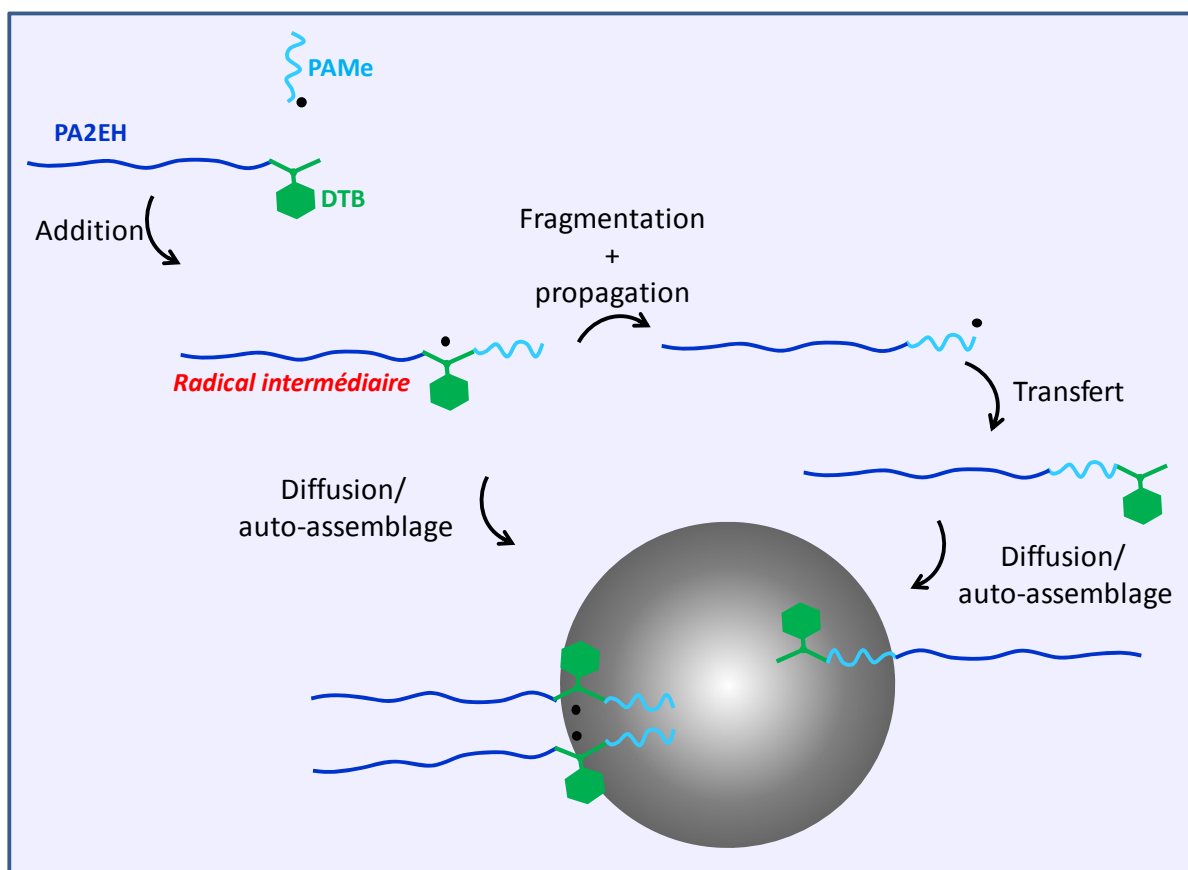


Figure 74 - Schéma de l'enchaînement probable des événements dans le système de polymérisation de l'AME en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence d'un PA2EH<sub>114</sub>-DTB.

Système de Pan :

- 1- Tous les composés sont initialement solubles dans la phase continue. L'amorceur radical se décompose et additionne quelques unités 4VP avant de rencontrer un macro(agent RAFT) terminé DTB. L'oligoradical P4VP en croissance s'additionne sur la liaison C=S pour former le radical intermédiaire. Comme pour le système non fructueux, on se place dans l'hypothèse où la fragmentation est lente. Les radicaux intermédiaires s'accumulent donc a priori également dans le milieu.
- 2- Malgré une certaine concentration en radicaux intermédiaires dans le milieu, ceux-ci ne s'auto-assemblent pas, car pour ce faire, il faut un bloc P4VP plus important que celui obtenu à 10% de conversion ; ceci est dû à une certaine compatibilité de la P4VP vis-à-vis du cyclohexane. L'auto-assemblage n'intervient que pour une conversion en monomère de 20%, ce qui laisse le temps aux radicaux intermédiaires de se fragmenter avant de micelliser. Ceci permet d'éviter ou du moins de ne pas favoriser les réactions de terminaison entre radicaux intermédiaires. Par ailleurs, jusqu'à 20% de conversion, la

## Comparaison des deux systèmes : proposition d'un mécanisme

polymérisation se déroule en solution, les macro(agent RAFT)s ont donc davantage de chances d'être consommés que dans notre cas, puisqu'ils se trouvent dans la phase qui accueille la polymérisation.

Système PA2EH-TTC :

- 1- Tous les composés sont initialement solubles dans la phase continue. L'amorceur radicalaire se décompose et additionne quelques unités AMe avant de rencontrer un macro(agent RAFT) PA2EH-TTC. L'oligoradical s'additionne alors sur la double liaison C=S formant ainsi le radical intermédiaire. La fragmentation est plus rapide que dans le cas du PA2EH-TTC.
- 2- Le bloc PAMe étant très incompatible vis-à-vis de l'isododécane, les triblocs à bloc PAMe court formés s'auto-assemblent rapidement. Il est à noter que si les espèces s'auto-assemblent effectivement après en moyenne un seul transfert, alors les triblocs sont disymétriques par rapport à la fonction TTC : PA2EH-b-PAMe-TTC-PA2EH. Comme pour le système PA2EH-DTB, la ségrégation entraîne un partage du monomère et de l'amorceur entre la phase continue et les particules, déplaçant de la même manière la polymérisation vers la phase ségrégée. Cependant, du fait de la structure disymétrique des copolymères « fraîchement » auto-assemblés, l'addition d'une espèce radicalaire sur le groupement TTC peut mener à la « libération » du bras PA2EH n'ayant pas encore additionné d'unités AMe. Celui-ci étant soluble dans l'isododécane peut de nouveau se trouver dans la phase continue. Dans ce système utilisant un PA2EH-TTC, le lieu de polymérisation est donc peut-être moins déplacé vers la phase ségrégée, que dans le système utilisant le PA2EH-DTB.

Finalement, si ces mécanismes sont bel et bien ceux qui régissent les systèmes de polymérisation en milieu hétérogène en présence de macro(agent RAFT), il apparaît que pour obtenir un système efficace, il s'agira de jouer sur le couple monomère/solvant afin de retarder la nucléation pour laisser la possibilité aux macro(agent RAFT) de réagir. Pour les systèmes qui se ségrègent vite, l'utilisation d'un TTC symétrique pourrait permettre d'atténuer les effets observés dans le cas des DTB. Cependant, il est important de garder à l'esprit que ces conclusions sont à confirmer ; les mécanismes présentés ne sont que des propositions qui rendent relativement bien compte des différentes observations expérimentales de ce travail de thèse, mais aussi des études publiées sur le sujet. Afin de renforcer ou d'infirmer ces hypothèses, quelques pistes apparaissent très intéressantes :

- Concernant l'idée que la précocité de la nucléation limite la consommation du PA2EH-DTB ainsi que la qualité du contrôle, il serait intéressant de réaliser les polymérisations des acrylates d'éthyle et de propyle en dispersion dans l'isododécane en présence du PA2EH<sub>114</sub>-DTB. Ces expériences permettraient de compléter les résultats obtenus avec l'acrylate de méthyle et l'acrylate de *tertio*-butyle. On s'attendrait alors à observer une qualité de contrôle croissante avec un enrichissement du groupement alkyle en carbone.  
Une autre manière de mettre en évidence le lien entre la nucléation et « l'arrêt » de la consommation du PA2EH-DTB serait d'analyser par chromatographie 2D les échantillons de la polymérisation de l'acrylate de *tertio*-butyle (nucléation plus tardive et meilleure qualité de contrôle). Une quantification du PA2EH-DTB résiduel en fonction de la conversion pourrait permettre de mettre en évidence une valeur de PA2EH-DTB résiduelle constante à partir de la nucléation.
- Concernant l'idée que la symétrie du PA2EH-TTC joue un rôle dans la consommation quantitative de celui-ci, il serait intéressant de synthétiser un PA2EH en présence d'un trithiocarbonate asymétrique. Le PA2EH résultant serait porteur d'un groupement TTC en extrémité de chaîne (et non pas au milieu). L'importance de sa consommation lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane permettrait d'évaluer si le caractère symétrique ou asymétrique joue un rôle dans nos systèmes.

### 3.3.4 Conclusion

Ce chapitre a permis de montrer que l'utilisation d'un macro(agent RAFT) lors d'une polymérisation en dispersion peut être fructueuse : en effet, la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane a été contrôlée via un PA2EH porteur d'un groupement TTC en son milieu (PA2EH-TTC). Celui-ci a mené à la formation d'une dispersion de particules isodisperses en taille en tailles, avec des diamètres de l'ordre de 50 nm. Nous avons montré que ces particules sont composées de copolymères triblocs bien définis en termes de masses molaires et de composition chimique. Cependant, notre étude a également mis en évidence l'importance du choix du système. En effet, un PA2EH porteur d'un groupement DTB en extrémité de chaîne (PA2H-DTB) a été utilisé dans les mêmes conditions que le PA2EH-TTC. La polymérisation n'a pas pu être contrôlée dans ces conditions, et ses caractéristiques se sont révélées très différentes de son homologue réalisée en présence du PA2EH-TTC. Un effet retard marqué se manifeste notamment dans le cas du PA2EH-DTB. Nous avons avancé un certain nombre d'éléments pouvant expliquer les résultats obtenus, en



## Comparaison des deux systèmes : proposition d'un mécanisme

nous basant sur des caractérisations par chromatographie 2D d'une part, et sur des travaux issus de la littérature s'intéressant à des systèmes similaires d'autre part.

## 4 Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion

Le chapitre 3 a montré qu'un poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC était capable de contrôler la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane. La fonction trithiocarbonate située en milieu de chaîne mène en effet à la formation de copolymères triblocs bien définis, en permettant l'insertion d'unités acrylate de méthyle au cœur de la chaîne initiale de PA2EH via un processus d'addition-fragmentation réversible. Les particules formées sont donc constituées de copolymères triblocs dont le bloc PAMe central forme le cœur de la particule et dont les « bras » PA2EH assurent la stabilité de la dispersion. L'ancrage robuste du stabilisant à la particule ainsi établi figure parmi les différents avantages que présente ce système. C'est cet aspect que nous nous proposons d'exploiter dans l'étude qui suit, pour deux types de dispersions.

Dans un premier temps, il s'agit de remplacer le stabilisant commercial classiquement utilisé chez L'Oréal pour des dispersions de poly(acrylate de méthyle) dans l'isododécane, dont les diamètres de particules sont supérieurs à 100 nm. Ce stabilisant est généralement introduit à hauteur de 10% en masse par rapport à l'acrylate de méthyle, entraînant une influence de cet additif au niveau des propriétés mécaniques du produit final sous forme de film. L'utilisation d'un macro(agent RAFT) PA2EH fonctionnalisé TTC pour ces dispersions permettrait 1- de former le stabilisant *in situ*, 2- de lier le stabilisant de manière covalente à la particule, 3- d'impliquer toutes les chaînes PA2EH-TTC dans la stabilisation et ceci de manière précoce, 4- de s'affranchir des contraintes d'un produit commercial, en réalisant à la carte des précurseurs de stabilisant de degré de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , variables. Cependant, pour atteindre des diamètres supérieurs à 100 nm en utilisant cette technique décrite dans le chapitre 3 et qui a mené à des particules de 50 nm environ, il s'agit donc soit d'enrichir les dispersions en acrylate de méthyle, soit de les appauvrir en PA2EH-TTC. La première alternative n'est pas réaliste puisqu'elle suppose un taux de solide irréaliste supérieur à 100%. C'est donc la deuxième alternative qui s'impose. Celle-ci implique que le rapport des concentrations initiales  $[AMe]_0/[PA2EH-TTC]_0$ , déterminant dans la qualité du contrôle de la polymérisation, sera nécessairement augmenté de manière non négligeable. Ainsi, il apparaît que pour un taux d'incorporation du précurseur de stabilisant PA2EH-TTC inférieur à 10% en masse par rapport à l'acrylate de méthyle, le rapport des concentrations initiales  $[AMe]_0/[PA2EH-TTC]_0$  sera supérieur à 2 200. Cette valeur élevée ne permettra pas de préserver le caractère contrôlé de la polymérisation.

## Dispersion à cœur poly(acrylate de méthyle)

Dans un second temps, ces travaux réalisés sur les dispersions de poly(acrylate de méthyle) seront étendus au poly(méthacrylate de méthyle), en adaptant quelque peu le procédé.

### 4.1 Dispersion à cœur poly(acrylate de méthyle)

Les dispersions à base de poly(acrylate de méthyle) couramment réalisées chez L'Oréal utilisent un stabilisant commercial. Comme pour la plupart des applications utilisant des dispersions (revêtements, peintures ou autres), la présence du stabilisant au sein du produit final se révèle souvent problématique. En l'occurrence, le stabilisant a une température de transition vitreuse,  $T_g$ , très faible qui nuit aux propriétés finales des films issus des dispersions. L'utilisation de macro(agent de contrôle) a donc été envisagée afin de réduire le taux de stabilisant dans les produits finaux (cf. chapitre bibliographique). Le macro(agent de transfert) poly(acrylate de 2-éthylhexyle) porteur en son milieu d'une fonction trithiocarbonate, PA2EH-TTC, sera considéré comme efficace, s'il est capable de mener à des dispersions de particules sphériques, stables dans le temps et monodisperses en taille, et ce à des faibles teneurs, du moins plus faibles que pour les dispersions « classiques ». Ces dernières utilisent généralement des taux de stabilisant de l'ordre de 10% en poids par rapport au monomère. La polymérisation doit par ailleurs être réalisée dans des temps raisonnables et selon un procédé simple, dans le meilleur des cas en batch.

#### 4.1.1 Rôle majeur de la fonction RAFT

Il a été mentionné dans la partie bibliographique que les polymérisations en dispersions utilisent parfois des homopolymères non fonctionnalisés en tant que précurseur de stabilisant<sup>47</sup>. Cette stratégie met à profit les réactions de transfert au polymère (de nature irréversible et totalement incontrôlée) intervenant durant la réaction. Le PA2EH-TTC que nous souhaitons utiliser est susceptible de subir de telles réactions sur son squelette. Nous nous proposons donc d'évaluer si, dans le cadre de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence d'un PA2EH-TTC, ces seules réactions de transfert au polymère suffisent à l'obtention d'une dispersion stable, ou bien si, au contraire, la présence de la fonction trithiocarbonate sur les PA2EH se révèle nécessaire pour mener à des dispersions stables. Le but de notre système étant de limiter le taux de stabilisant dans le produit final, cette question est posée pour des dispersions contenant moins de 10 % en masse de précurseur de stabilisant par rapport au monomère. Ainsi, dans cette

## Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion

optique, deux polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C ont-elles été réalisées (Tableau 36): l'une (LH252) en présence d'un homopolymère de PA2EH non fonctionnalisé RAFT (LH246,  $M_n^{PS} = 19\,360$  g/mol  $Ip = 1,16$ ) de  $DP_n = 100$ , et l'autre (LH161) en présence du PA2EH-TTC (LH131,  $M_n^{LS} = 19\,200$  g/mol,  $Ip = 1,08$ ) de  $DP_n = 102$ . Il est à noter que l'homopolymère « PA2EH non fonctionnalisé » (LH246) utilisé est issu de la défonctionnalisation d'un PA2EH initialement porteur de fonctions dithiobenzoates, par chauffage de celui-ci en présence d'un large excès de T21S dans le toluène ; cette méthode et ses résultats sont plus précisément décrits dans le chapitre 2. Il en ressort, de par l'analyse RMN  $^1H$ , que les fonctions dithiobenzoate ont été quantitativement éliminées. Les taux de solide théoriques à 100 % de conversion  $\tau_{sol}^{th}$ , comprenant le taux de stabilisant et le taux de monomère initial, sont de l'ordre de 20%. L'amorceur est le peroxyester T21S, déjà utilisé pour l'homopolymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle dans le chapitre 2. Les conditions expérimentales pour ces deux polymérisations sont rassemblées dans le Tableau 36.

**Tableau 36 - Conditions expérimentales pour LH161 et LH252, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S et en présence, d'un PA2EH<sub>102</sub>-TTC (LH161) et d'un PA2EH<sub>100</sub> non fonctionnalisé (LH252).**

Expérience	Précurseur de stabilisant	wt% PA2EH <sup>a</sup> (%)	[PA2EH] (mol/L)	$\tau_{sol}^{th\ b}$ (wt.%)	[AMe] <sub>0</sub> (mol/L)	[Amorceur] <sub>0</sub> (mol/L)
LH252	PA2EH (LH246)	6,1	$4,98 \cdot 10^{-4}$	24,1	2,00	$1,28 \cdot 10^{-3}$
LH161	PA2EH-TTC (LH131)	6,1	$5,42 \cdot 10^{-4}$	23,2	2,00	$1,23 \cdot 10^{-3}$

<sup>a</sup> : par rapport au monomère. <sup>b</sup> : somme du taux de stabilisant et du taux de monomère initial.

La dispersion réalisée en présence du PA2EH non fonctionnalisé précipite après 1h35 de réaction, pour une conversion de l'ordre de 50%. Celle utilisant le PA2EH-TTC se révèle stable après 6h de réaction (conversion = 97%), avec des particules isométriques en taille, de diamètre moyen en intensité  $D_z = 117$  nm. Ces résultats sont rassemblés dans le Tableau 37.

## Dispersion à cœur poly(acrylate de méthyle)

**Tableau 37 – Résultats des expériences LH161 et LH252, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S et en présence, d'un PA2EH<sub>102</sub>-TTC (LH161) et d'un PA2EH<sub>100</sub> non fonctionnalisé (LH252).**

Expérience	Précurseur de stabilisant	Temps (h)	Conversion (%)	$\tau_{sol}$ (wt.%)	aspect	$D_z$ (nm)	$\sigma^a$
LH252	PA2EH	1h15	2	1,7	trouble	267	0,06
	(LH246)	1h30	52	13,2	précipitation	-	-
PA2EH-TTC							
LH161	(LH131)	6h	97	22,6	Dispersion blanche	117	0,03

<sup>a</sup> : polydispersité de la dispersion.

Ces deux expériences démontrent donc que si des réactions de transfert interviennent sur le squelette des chaînes PA2EH durant la polymérisation en dispersion, dans nos conditions de concentration, un nombre insuffisant de chaînes de PA2EH est concerné pour mener à une dispersion stable. La fonction RAFT joue donc un rôle essentiel dans nos systèmes utilisant le PA2EH<sub>102</sub>-TTC en tant que précurseur de stabilisant.

### 4.1.2 Influence du taux de macro(agent RAFT)

*Synthèse.*

Afin de déterminer le système optimal, plusieurs polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersions ont été réalisées en présence du PA2EH<sub>102</sub>-TTC, à des taux compris entre 1,5 % et 6 % en masse par rapport au monomère. Les taux de solides sont de 20%. La température de réaction est de 80°C. L'amorceur utilisé est le T21S à des concentrations de l'ordre de 10<sup>-3</sup> mol/L. Les conditions de ces synthèses sont rassemblées dans le Tableau 38.

**Tableau 38 - Conditions expérimentales pour LH158, LH160 et LH161, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane, à 80°C, amorcées par le T21S et en présence du PA2EH<sub>102</sub>-TTC aux taux respectifs de 1,5 wt%, 3 wt% et 6 wt%.**

Expérience	wt% PA2EH <sub>102</sub> -TTC (%)	[PA2EH <sub>102</sub> -TTC] <sub>0</sub> (mol/L)	$\tau_{sol}^{th}$ (%)	[AMe] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)
LH158	1,50	1,35 x 10 <sup>-4</sup>	22,3	2,00	1,33 x 10 <sup>-3</sup>
LH160	3,01	2,70 x 10 <sup>-4</sup>	22,7	2,01	1,53 x 10 <sup>-3</sup>
LH161	6,05	5,42 x 10 <sup>-4</sup>	23,2	2,00	1,23 x 10 <sup>-3</sup>

## Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion

Pour les 3 polymérisations, le milieu se trouble après 1h à 1h30 de réaction. Un coagulum apparaît dans le fond du ballon après 1h30 pour l'expérience LH158, réalisée avec le taux de stabilisant le plus faible (1,5 wt%), témoignant de l'instabilité de la dispersion. En revanche, pour LH160 et LH161 (3 et 6 wt%), la polymérisation arrêtée après 6h de réaction mène dans les deux cas à une dispersion visiblement stable.

### *Cinétique de polymérisation et caractéristiques macromoléculaires.*

La Figure 75 présente l'évolution des conversions en acrylate de méthyle en fonction du temps pour les trois polymérisations en question. Il apparaît sur ces courbes cinétiques que pour LH160 et LH161 (respectivement 3 et 6 wt% de PA2EH<sub>102</sub>-TTC) les réactions sont rapides et atteignent des conversions élevées (>90%) en moins de 6h. Pour LH158 (1,5 wt% de PA2EH<sub>102</sub>-TTC), l'apparition d'un coagulum au fond du réacteur après 1h30 cause une sous-estimation des conversions puisque les prélèvements alors effectués ne sont plus représentatifs de l'intégralité du milieu. Ceci explique l'apparent plafonnement des conversions. Par ailleurs, on observe un décalage entre les différentes courbes cinétiques. La tendance qui apparaît suggère la possibilité d'une inhibition qui augmente avec la concentration en PA2EH-TTC. On peut cependant s'interroger quant à la signification de cette observation, dans la mesure où les dispersions réalisées dans le chapitre précédent (chapitre 3), avec des concentrations de l'ordre de 10<sup>-3</sup> mol/L ne montre aucune inhibition (la concentration en PA2EH-TTC dans le cas présent est de l'ordre de 10<sup>-4</sup> mol/L).

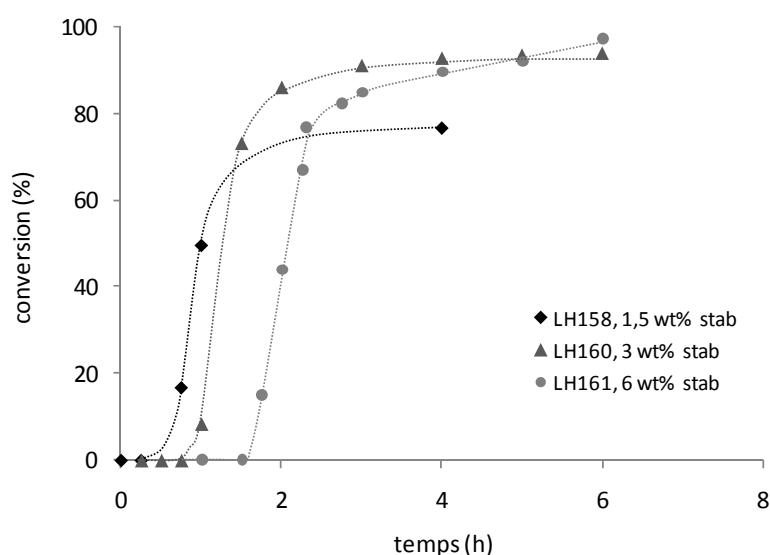


Figure 75 – Evolution des conversions en monomère en fonction du temps pour LH158, LH160 et LH161, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane, à 80°C, amorcées par le T21S et en présence du PA2EH<sub>102</sub>-TTC aux taux respectifs de 1,5 wt%, 3 wt% et 6 wt%.

## Dispersion à cœur poly(acrylate de méthyle)

Les masses molaires moyennes des polymères n'ont pas pu être déterminées du moins au-delà d'une certaine conversion : en effet au-delà d'une certaine conversion pour chacune des dispersions, il n'est pas possible de filtrer les solutions de polymère dans le THF, excluant l'injection en chromatographie d'exclusion stérique -SEC- (formation probable de microgels). Toutefois, pour des conversions intermédiaires, des profils chromatographiques ont pu être obtenus, et ce non seulement en exclusion stérique, mais aussi en adsorption liquide (séparation des chaînes en fonction de leur composition chimique, et non pas de leur masse molaire), ainsi qu'en chromatographie 2D (LAC sur la première dimension et SEC sur la seconde). Le Tableau 39 suivant rassemble les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) issues de l'analyse par SEC (calibration PS) pour les échantillons intermédiaires les plus avancés en conversion qui ont pu être analysés.

**Tableau 39 - Résultats des expériences LH158, LH160 et LH161, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S, en présence de taux variables de macro(agent RAFT) PA2EH<sub>102</sub>-TTC.**

Manip	wt% PA2EH <sub>102</sub> -TTC <sup>a</sup> (%)	Temps (h)	Conv. (%)	$M_n^{PS}$ (g/mol)	$I_p$
LH158	1,50	0,75	17	192 600	4,9
LH160	3,01	1	8	76 400	6,3
LH161	6,05	2,5	77	162 700	4,8

<sup>a</sup> : par rapport au monomère.

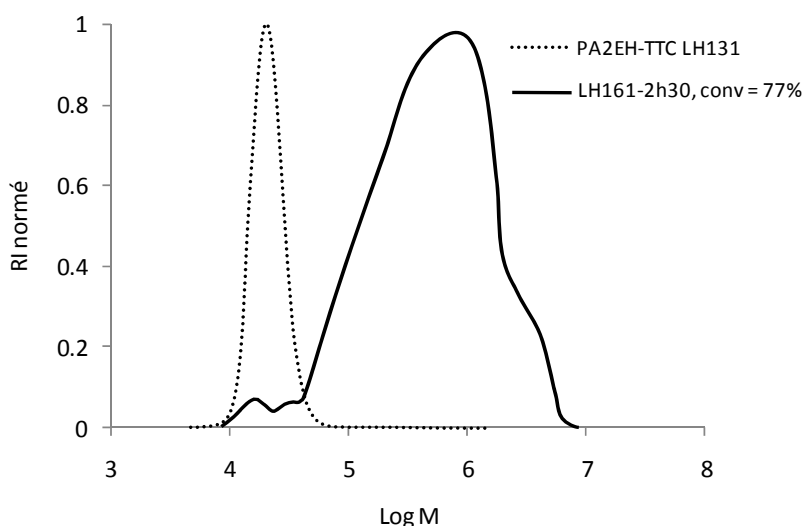
Les profils des analyses chromatographiques (SEC, LAC et 2D) sont semblables pour les trois polymérisations. Nous nous intéressons donc à l'échantillon LH161-2h30 à titre d'exemple. Les Figure 76 à Figure 79 présentent les analyses respectives par chromatographie d'exclusion stérique (Figure 76), chromatographie d'adsorption liquide (Figure 77) et chromatographie 2D (Figure 78 et Figure 79) de l'échantillon LH161-2h30 (conversion = 77%), issu de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane avec 6% en masse de PA2EH-TTC par rapport au monomère.

Les résultats de **chromatographie d'exclusion stérique** (Figure 76) montrent clairement que les polymérisations mènent à des chaînes hétérogènes en termes de masses molaires (les indices de polymolécularité sont élevés). Les profils montrent par ailleurs que le macro(agent RAFT) semble en grande partie consommé.

Ceci est d'ailleurs confirmé par les analyses **chromatographiques en adsorption liquide** (Figure 77). Les résultats des analyses réalisées pour LH161-2h30 confirment donc effectivement la

## Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion

consommation quantitative du macro(agent RAFT) puisqu'au volume d'élution de 10 mL, caractéristique de l'homopolymère PA2EH, seul un pic de très faible intensité est détecté. Cette même analyse montre par ailleurs la présence d'un seul pic sur le chromatogramme, situé entre les volumes d'élution du poly(acrylate de méthyle) de référence ( $V_e = 6$  mL) et du PA2EH<sub>102</sub>-TTC utilisé ( $V_e = 10$  mL). Ceci suggère l'existence d'un seul type d'espèce macromoléculaire dans le milieu ; il s'agit nécessairement d'un copolymère à blocs. Ce résultat est particulièrement surprenant, car le rapport des concentrations initiales  $[T21S]_0/[macro(agent\ RAFT)]_0$  (entre 2 et 10) est a priori trop important pour permettre à chaque macroradical poly(acrylate de méthyle) amorcé dans le milieu au cours de la polymérisation de réagir avec un macro(agent RAFT). On s'attendrait donc à observer une quantité non négligeable d'homopolymère poly(acrylate de méthyle), mais ce n'est pas le cas. Toutefois, il n'est pas exclu que ce pic corresponde en partie à de l'homopolymère PAMe de masse molaire importante. En effet, lorsque les masses molaires sont très élevées, celles-ci peuvent causer la rétention des chaînes en question sur les colonnes et donc fausser le volume d'élution. Dans le cas présent un homopolymère PAMe de forte masse molaire serait donc élué à un volume d'élution supérieur à 6 mL pouvant entraîner une confusion avec les copolymères PA2EH-*b*-PAMe qui sortent également à un volume d'élution compris entre 6 mL et 10 mL. Le profil de l'analyse en chromatographie 2D peut alors nous renseigner sur la question.





## Dispersions à cœur poly(acrylate de méthyle)

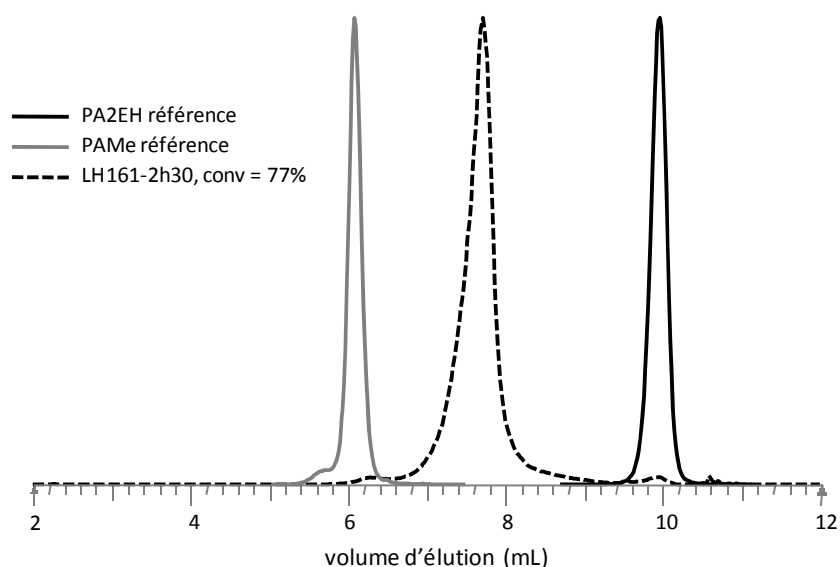


Figure 77 - Profil de chromatographie d'adsorption liquide pour LH161-2h30. Conditions d'élué : gradient linéaire en 10 min. de 0 à 70% de THF dans MeOH, débit 1mL/min sur colonnes PLRPS (150 x 4,6 mm 5 $\mu$ m) détection DEDL. Dans ces conditions,  $V_e^{PAMe} = 6$  mL et  $V_e^{PA2EH} = 10$  mL.

L'analyse par **chromatographie 2D** consiste en la séparation des chaînes en fractions de même composition chimique par la technique d'adsorption liquide. Ces fractions sont ensuite à nouveau séparées par la technique de chromatographie d'exclusion stérique. Finalement, ces deux séparations successives permettent de cartographier le polymère en fonction des compositions chimiques et des masses molaires moyennes. Le détecteur utilisé pour la première dimension (LAC) est encore une fois un détecteur évaporatif à diffusion de lumière (DEDL).

Deux analyses suivant cette technique, dans des conditions d'élué différentes pour la première dimension (LAC), ont donc été réalisées toujours pour le même échantillon LH161-2h30. Sur le chromatogramme 2D réalisé avec un gradient d'élué de 0 à 70% de THF dans le méthanol (Figure 78), trois pics peuvent être distingués. Le pic 3 a un volume d'élué de 10 mL et une masse molaire moyenne en nombre évaluée à 19 900 g/mol. Il correspond donc à de l'homopolymère PA2EH résiduel, présent a priori en très faibles proportions. Le pic 1 correspond à de l'homopolymère PAMe, dont le volume d'élué est de 6 mL. Le pic 2, situé entre les deux références d'homopolymères semble donc être du copolymère PA2EH-*b*-PAMe ; les masses molaires sont très hétérogènes. Les proportions en volume de ces trois pics, rassemblées dans le Tableau 40, donnent le pic 2, qui semble être le copolymère, comme majoritaire. Ces premières observations confirment donc les données de la séparation par LAC. Cependant, le profil chromatographique 2D particulier de LH161-2h30 laisse à penser que la séparation par adsorption liquide pourrait être perturbée par un effet de masse molaire, comme cela a été mentionné suite à l'analyse en chromatographie d'adsorption liquide. En effet, des chaînes de poly(acrylate de méthyle) de masses molaires très importantes pourraient être

Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion

retenues en partie sur les colonnes. Afin de répondre à cette question, le gradient d'éluant pour la séparation en adsorption liquide a été modifié. Le méthanol est remplacé par l'acétonitrile et le débit réduit à 0.05 mL/min. Dans ces conditions, l'ordre d'éluion des homopolymères PA2EH et PAMe n'est pas modifié. Le chromatogramme obtenu (Figure 79) fait encore apparaître trois pics. Le pic 1 correspond au PA2EH et le pic 3 au PAMe ; il apparaît cependant que, dans ces conditions, le PAMe n'est pas du tout retenu sur les colonnes puisqu'il est élué à un volume de 1 mL. Ceci signifie que l'homopolymère a autant d'affinité pour la phase mobile que pour la phase stationnaire. Quelle que soit sa masse molaire, un homopolymère de PAMe sera donc élué à ce volume. Ainsi, le pic 2 qui est élué en LAC entre les deux homopolymères peut être attribué, cette fois sans nul doute, à du copolymère de type PA2EH-*b*-PAMe. Par ailleurs, il est à noter que le pic 2 se révèle très hétérogène en termes de masses molaires, et que le massif atteint même les limites de la courbe de calibration. Quoiqu'il en soit, le Tableau 41 donne les proportions relatives en volume de chacun des pics. Il apparaît que ce sont les copolymères qui sont majoritaires par rapport à l'homopolymère PAMe (64% contre 33% du mélange). En outre, la proportion en PA2EH résiduel se révèle très faible. Ces résultats sont très intéressants dans la mesure où il a été possible de consommer intégralement le PA2EH. Celui-ci est donc lié de manière covalente aux particules, ce qui préviendra les problèmes de désorption au sein du produit final sous forme de film.

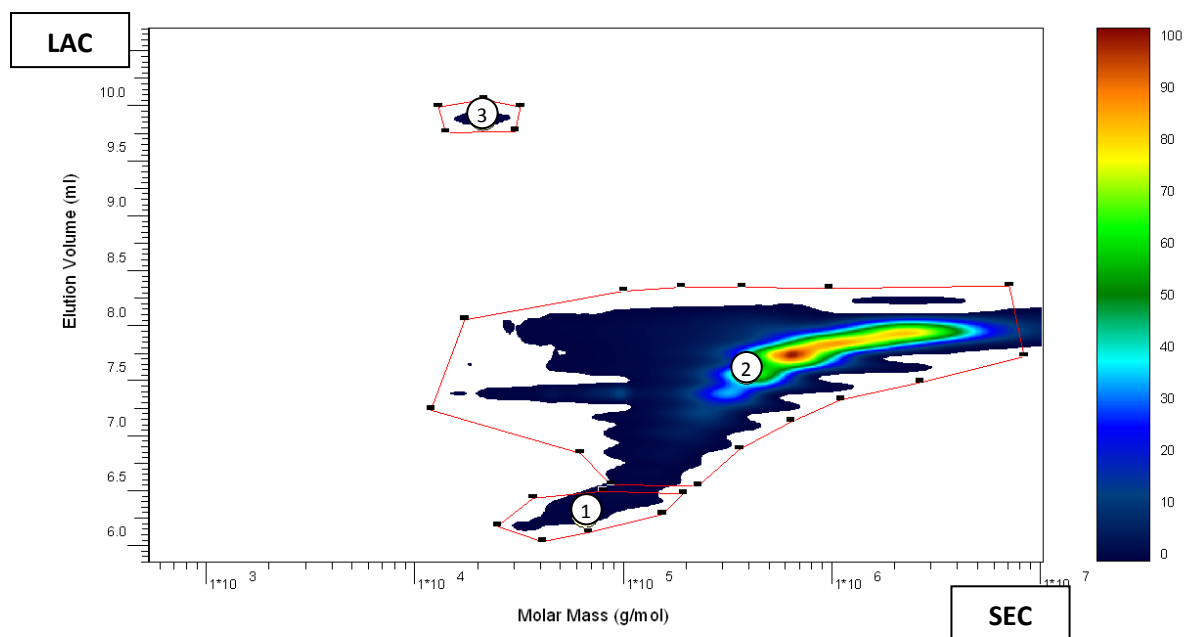
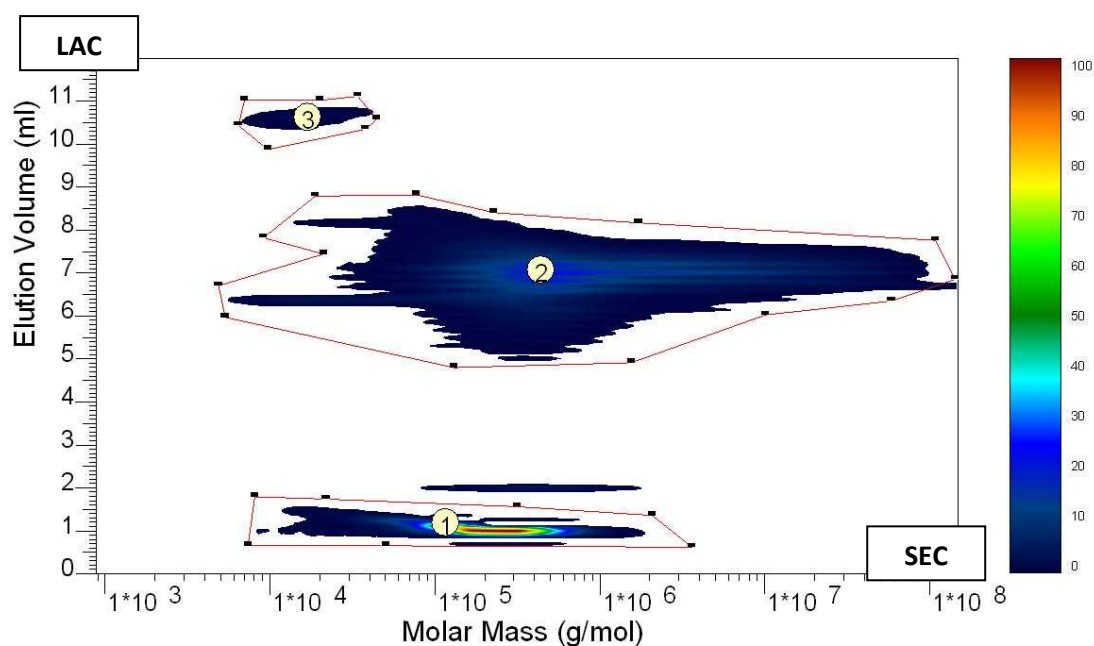


Figure 78 - Profil chromatographique 2D de LH161-2h30. 1<sup>ère</sup> dimension = LAC gradient linéaire en 10 min. de 0 à 70% de THF dans le méthanol, débit 1mL/min. colonnes PLRPS (150 x 4,6 mm 5µm) détection DEDL; 2<sup>ème</sup> dimension = SEC dans le THF.

## Dispersions à cœur poly(acrylate de méthyle)

**Tableau 40 - Résultats de l'intégration des pics 1, 2 et 3 sur le chromatogramme 2D avec comme éluant en LAC un gradient linéaire en 10 min. de 0 à 70% de THF dans le méthanol de l'échantillon LH161-2h30 (conv = 77%) issu de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence du PA2EH102-TTC à 6 wt% par rapport au monomère.**

pic	Nature supposée	Elution (mL)	Volume du pic (%)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>p</sub> (g/mol)	Ip
1	PAMe	6,4	0,4	64 000	75 100	98 900	1,2
2	PA2EH-co-PAMe	7,7	97	492 500	1 299 600	640 200	2,6
3	PA2EH	9,9	0,1	19 900	20 800	20 600	1,1



**Figure 79 - Profil chromatographique 2D de LH161-2h30. 1<sup>ère</sup> dimension = LAC gradient linéaire en 200 min. de 0 à 70% de THF dans l'acétonitrile, débit 0.05mL/min. colonnes PLRPS (100 Å 150 x 4,6 mm 5µm) détection ELSD; 2<sup>ème</sup> dimension = SEC.**

**Tableau 41 - Résultats de l'intégration des pics 1, 2 et 3 sur le chromatogramme 2D avec comme éluant en LAC un gradient linéaire en 200 min. de 0 à 70% de THF dans l'acétonitrile de l'échantillon LH161-2h30 (conv = 77%) issu de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence du PA2EH102-TTC à 6 wt% par rapport au monomère.**

pic	Nature supposée	Elution (mL)	Volume du pic (%)	M <sub>n</sub> (g/mol)	M <sub>w</sub> (g/mol)	M <sub>p</sub> (g/mol)	Ip
1	PAMe	1	33	137 900	244 000	185 500	1,8
2	PA2EH-co-PAMe	7	64,6	250 100	3 726 000	490 700	14,9
3	PA2EH	10,7	0,7	14 900	17 800	15 100	1,2

## Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion

### *Caractéristiques colloïdales.*

Les dispersions blanc-opaques obtenues à l'issue de la synthèse semblent stables (pas de surnageant). Afin d'évaluer les caractéristiques colloïdales des dispersions, celles-ci ont été analysées par diffusion dynamique de la lumière (DDL) à l'issue de la synthèse. Les résultats (Tableau 42 et Figure 80) montrent que dans les trois cas, les particules sont monodisperses. Le diamètre décroît avec la proportion de macro(agent RAFT) introduite (Figure 80). L'évolution du nombre de particules avec le pourcentage massique en macro(agent RAFT) est linéaire sur une échelle logarithmique (Figure 81). Le coefficient directeur de cette droite,  $\alpha$ , prend une valeur légèrement supérieure à 2 indiquant une forte dépendance du nombre de particules vis-à-vis de la proportion de macro(agent RAFT) introduite. Concernant la stabilité des dispersions dans le temps, il apparaît que les dispersions à 1,5 wt% et 3 wt% décanent après plusieurs semaines ; toutefois, celles-ci se redispersent par simple agitation. Pour les trois dispersions, les diamètres de particules restent inchangés dans le temps : les mesures par DDL réalisées plusieurs mois après la synthèse donnent des valeurs identiques à celles obtenues immédiatement à l'issue de la synthèse. Afin de visualiser ces particules et de confirmer les résultats de diffusion de lumière, il serait intéressant d'analyser ces dispersions par cryomicroscopie électronique (à balayage ou transmission).

**Tableau 42 - Caractéristiques colloïdales des dispersions LH158, LH160 et LH161, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C amorcées par le T21S, en présence de 1,5 wt% (LH158), 3 wt% (LH160) et 6 wt% (LH161) de PA2EH-TTC par rapport au monomère.**

manip	wt% PA2EH <sub>102</sub> -TTC <sup>a</sup> (%)	Temps (h)	Conv. (%)	D <sub>z</sub> (nm)	$\sigma^b$
LH158	1,5	4	77	319 <sup>c</sup>	0,03 <sup>c</sup>
LH161	3,0	6	94	212	0,02
LH161	6,1	6	97	117	0,03

<sup>a</sup> : par rapport au monomère. <sup>b</sup> : polydispersité de la dispersion. <sup>c</sup> : mesure réalisée sur le surnageant.

## Dispersions à cœur poly(acrylate de méthyle)

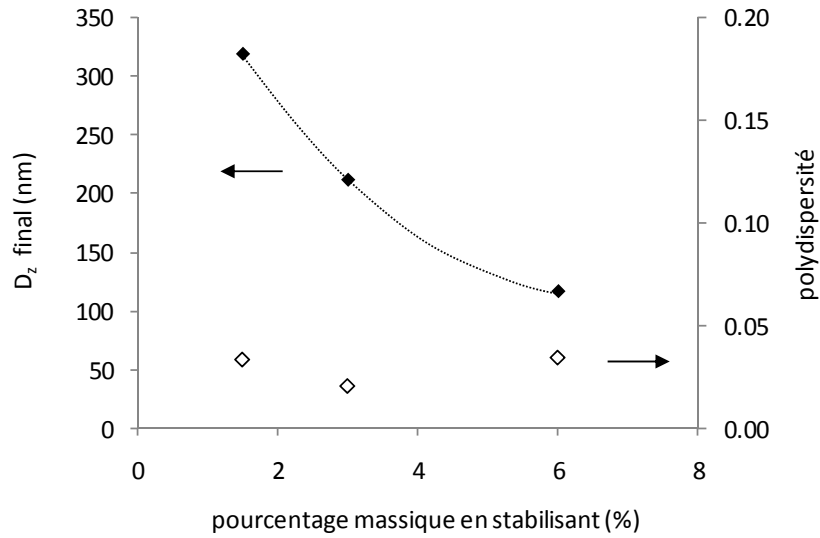


Figure 80 - Diamètre moyen en intensité et polydispersité des particules, en fonction du pourcentage massique de stabilisant pour les dispersions LH158, LH160 et LH161.

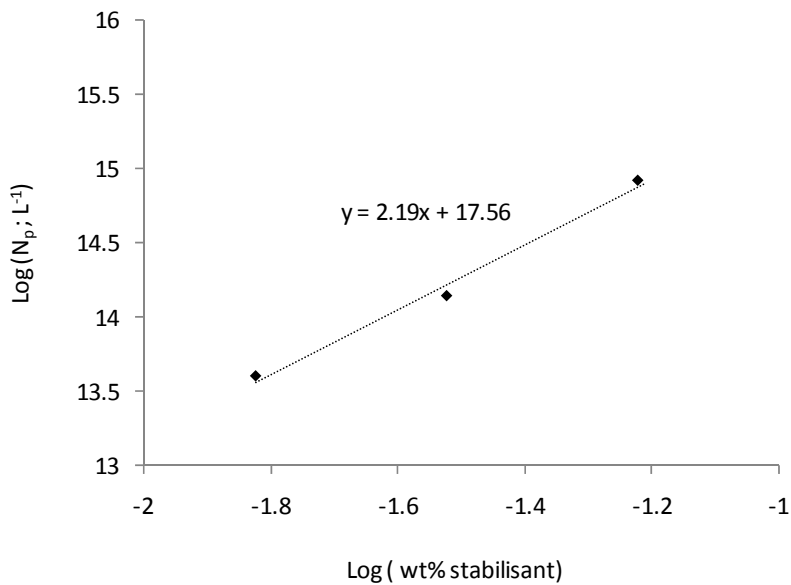


Figure 81 - Evolution du nombre de particules,  $N_p^*$ , en fonction du pourcentage massique (par rapport à l'acrylate de méthyle) de précurseur de stabilisant PA2EH-TTC introduit.

$$* N_p = \frac{6 \times \tau}{\pi \times D_z^3 \times d_p} \quad \text{où} \quad \begin{cases} N_p & \text{Nombre de particules / cm}^{-3} \\ \tau & \text{Taux de solide / g.cm}^{-3} \\ D_z & \text{Diamètre moyen en intensité des particules / cm} \\ d_p & \text{Densité des particules (densité du polyacrylate de méthyle = 1,16)} \end{cases}$$

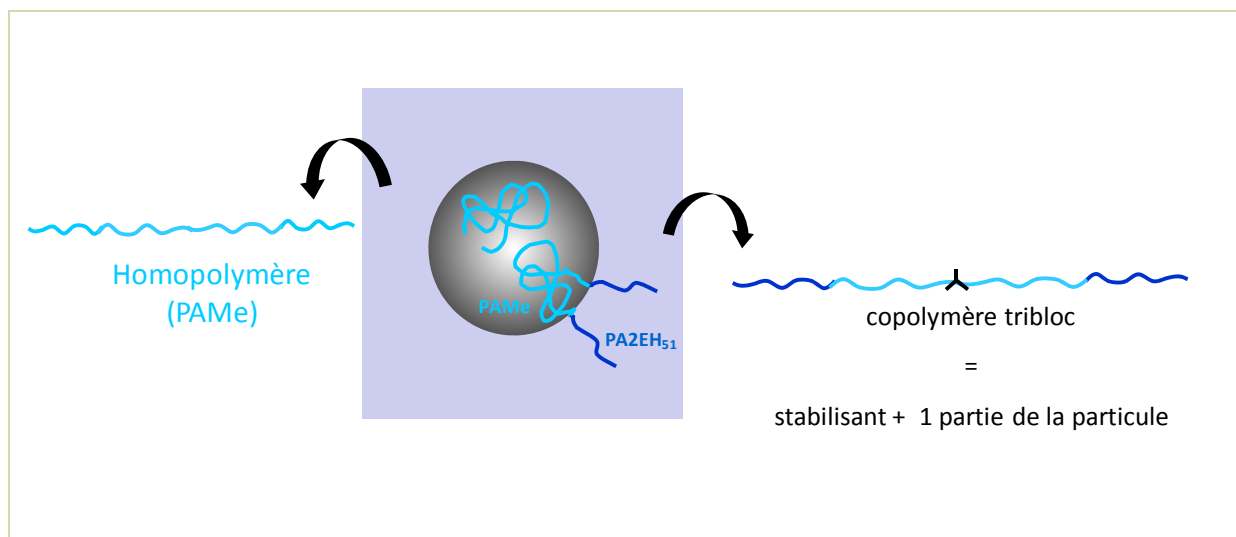


Figure 82 – Représentation de la composition des particules des dispersions finales LH158, LH160 et LH161, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence de respectivement 1,5, 3 et 6 wt% de PA2EH-TTC.

### 4.1.3 Réticulation

La possibilité de réaliser des dispersions stables et monodisperses de poly(acrylate de méthyle) dans l'isododécane, en utilisant un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant ayant été démontrée, nous nous sommes intéressés à la possibilité de réticuler le cœur des particules pendant la synthèse. Plusieurs équipes rapportent dans la littérature des difficultés concernant la réticulation des particules au cours de la polymérisation en dispersion<sup>140-143</sup>. En effet, si parmi les différents procédés de polymérisation en milieu hétérogène, la dispersion reste celui menant aux particules les plus monodisperses, il se révèle en revanche le plus sensible à l'addition de comonomères<sup>140,144-146</sup>, et notamment aux comonomères difonctionnels<sup>140-143</sup>. Winnik et son équipe ont récemment trouvé un moyen de contourner ce problème en retardant l'addition du réticulant, une fois l'étape de nucléation terminée<sup>147,148</sup>. La nucléation intervient généralement à de faibles conversions (voire très faibles), si bien que la proportion de chaînes qui seront non réticulées suite à une addition retardée du réticulant restera négligeable. C'est donc cette stratégie qui a été mise en œuvre afin de réticuler nos systèmes. La polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence de 3% massiques de PA2EH<sub>102</sub>-TTC par rapport au monomère a donc été réalisée avec une injection de réticulant une fois la nucléation terminée (LH165)\*. Le réticulant utilisé est l'éthylène glycol diméthacrylate (EGDMA). Celui-ci est injecté en solution dans l'isododécane, après 1h10 de

\* Yasuda et al<sup>107</sup>. ont montré dans une étude datant de 2001 que lors de la polymérisation en dispersion du styrène dans l'éthanol, l'étape de nucléation est terminée pour des conversions inférieures à 1%. Dans notre système, l'injection de réticulant est réalisée au-delà de 5% de conversion.

## Dispersions à cœur poly(acrylate de méthyle)

réaction (conversion  $\approx$  5%), une fois le trouble apparu. Cette expérience est comparée à son homologue réalisée sans réticulant (LH160). Les conditions expérimentales pour ces deux polymérisations sont rassemblées dans le Tableau 43.

**Tableau 43 - Conditions de synthèse pour les expériences LH160 et LH165, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S, en présence du PA2EH<sub>102</sub>-TTC, avec (LH165) et sans (LH160) réticulant.**

manip	wt% PA2EH <sub>102</sub> -TTC <sup>a</sup> (%)	mol% EGDMA <sup>a</sup> (%)	$\tau_{sol}^{th}$ (%)	[AMe] (mol/L)	[Amorceur] (mol/L)
LH160	3,01	-	22,7	2,01	$1,53 \cdot 10^{-3}$
LH165	2,93	1,0	22,3	1,93	$1,51 \cdot 10^{-3}$

<sup>a</sup> : pourcentage molaire d'éthylène glycol diméthacrylate par rapport à l'acrylate de méthyle.

Dans les deux cas, la polymérisation est arrêtée après 6h de réaction et la dispersion obtenue semble stable. Comme l'illustre la Figure 83 les cinétiques de réaction sont semblables. Des conversions supérieures à 90% sont atteintes en moins de 6h. Les caractéristiques colloïdales, rassemblées dans le Tableau 44, ne sont pas affectée par l'ajout du réticulant : les analyses par diffusion dynamique de la lumière (DDL) montrent que dans les deux cas, des particules isodisperses en taille (polydispersité inférieure à 0,1) de l'ordre de 210 nm de diamètre sont obtenues. Des analyses en cryomicroscopie électronique à balayage ont été réalisées sur la dispersion finale LH165 (Figure 84). Afin de préserver la morphologie des particules lors de l'observation, l'échantillon est préparé par la méthode de congélation par sandwich, décrite dans le chapitre 5 (matériel et méthodes). La dispersion est ainsi congelée, puis l'isododécane est sublimé dans la chambre de préparation sous vide secondaire, à -80°C, pendant 30 minutes. Les clichés révèlent des particules sphériques qui apparaissent comme monodisperses. Cependant, les diamètres mis en jeu sont à la limite de résolution de cette technique à froid. Il n'est donc pas aisé d'observer les particules avec un grossissement supérieur. Par ailleurs, il apparaît sur les clichés que les particules sont plus ou moins agglomérées. Ceci peut provenir de l'étape de préparation de l'échantillon\*, ou bien de la « dégradation » de l'échantillon sous la chaleur du faisceau lors de l'analyse elle-même.

\* L'isododécane est très volatile ; lorsque la goutte de dispersion est déposée sur le support, celui-ci doit être congelé très rapidement, avant que l'isododécane ne s'évapore.

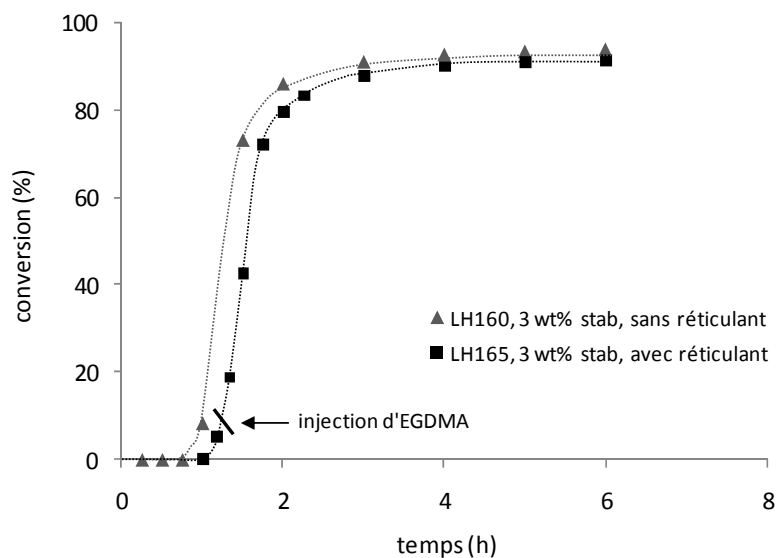


Figure 83 – Evolution des conversions en monomère en fonction du temps pour les expériences LH165 et LH160, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C amorcées par le T21S, en présence de 3wt% de PA2EH<sub>102</sub>-TTC, avec (LH165) et sans réticulant (LH160).

Tableau 44 - Caractéristiques colloïdales des dispersions LH160 et LH165, polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, avec (LH165) et sans réticulant (LH160).

manip	mol% EGDMA <sup>a</sup> (%)	Temps (h)	Conv. (%)	Z-Av (nm)	$\sigma^b$
LH160	0	6	94	212	0,02
LH165	1,0	6	91	208	0,02

<sup>a</sup> : pourcentage molaire d'éthylène glycol diméthacrylate par rapport à l'acrylate de méthyle.

<sup>b</sup> : polydispersité de la dispersion.

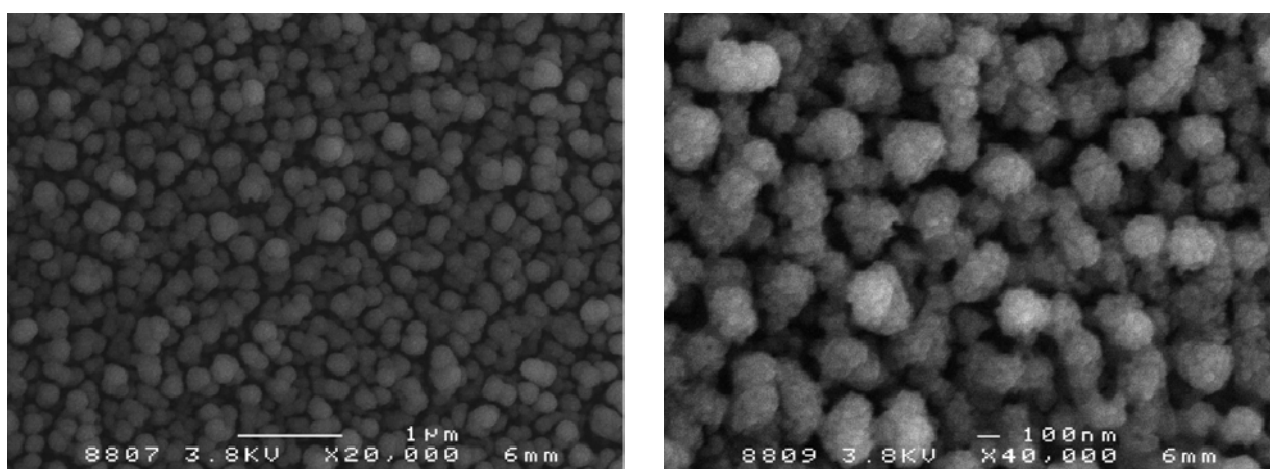


Figure 84 – Clichés de cryomicroscopie électronique à balayage réalisés sur la dispersion finale LH165, polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence de réticulant.



## Dispersion à cœur poly(acrylate de méthyle)

Par ailleurs, afin d'évaluer si la réticulation est effective, des analyses par DDL sont réalisées dans le dichlorométhane ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) bon solvant du poly(acrylate de méthyle), sur les produits séchés à partir de l'isododécane puis resolubilisés dans le  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Les distributions moyennes en intensité des diamètres d'objets issues de ces mesures sont présentées dans la Figure 85, avec pour référence les mesures précédemment réalisées dans l'isododécane.

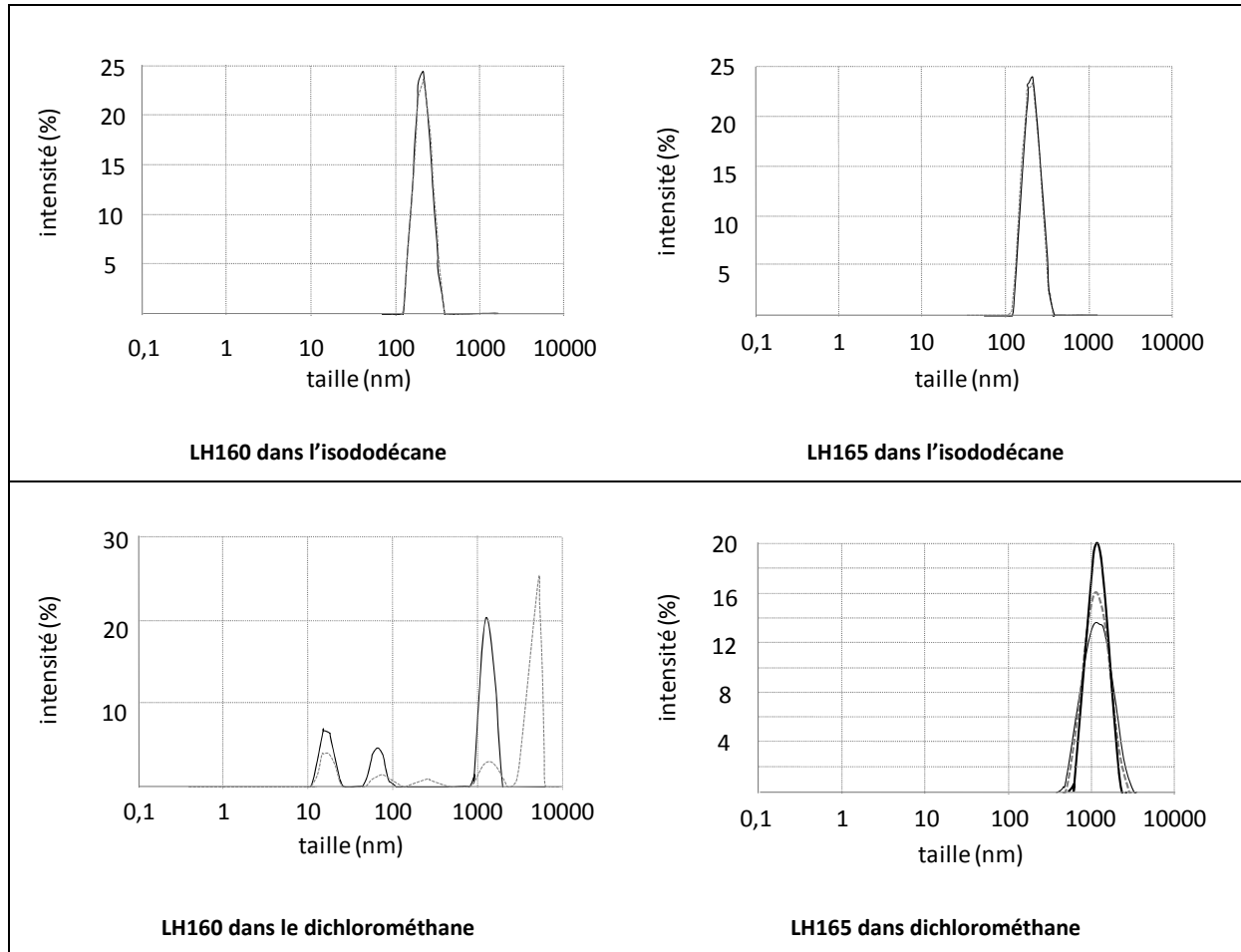


Figure 85 – Distributions en intensité des diamètres hydrodynamiques des objets analysés par diffusion dynamique de la lumière dans l'isododécane d'une part et dans le dichlorométhane d'autre part, pour les expériences LH160 (sans réticulant) et LH165 (avec réticulant). Deux voire trois mesures sont représentées pour chaque échantillon.

Ces profils montrent pour LH165 (réalisé en présence de réticulant) une seule population, autour de  $1\mu\text{m}$ , et pour LH160 deux voire, trois populations. Dans le cas de LH160, les objets « vus » par la diffusion de lumière sont vraisemblablement les microgels déjà mentionnés précédemment, qui empêchaient l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique. La distribution monomodale dans le cas de LH165 révèle des objets isométriques. Les valeurs de diamètre moyen mesurées, qui se sont nettement supérieures à celles obtenues dans l'isododécane, témoignent du gonflement des particules réticulées dans le dichlorométhane. Il est en théorie possible d'apprécier l'efficacité de

Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion  
 réticulation en calculant la masse molaire moyenne entre points de réticulation,  $M_c$ , à partir du taux de gonflement des objets via l'équation de Flory-Rehner<sup>149</sup> (Équation 8).

Équation 8 
$$M_c = \frac{V_m \text{ dichlo} \times \rho_{PAMe} \times \left( \frac{\Phi_{PAMe}}{2} - \Phi_{PAMe}^{1/3} \right)}{\ln(1 - \Phi_{PAMe}) + \Phi_{PAMe} + \chi_{\text{dichlo-PAMe}} \times \Phi_{PAMe}^2}$$

où	$M_c$	Masse molaire moyenne entre points de réticulation / g.mol <sup>-1</sup>
	$V_m \text{ dichlo}$	Volume molaire du dichlorométhane (64,1 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
	$\rho_{PAMe}$	Masse volumique du poly(acrylate de méthyle) (1,16 g.cm <sup>-3</sup> )
	$\Phi_{PAMe}$	Taux de gonflement volumique du poly(acrylate de méthyle) ( 1/125)
	$\chi_{\text{dichlo-PAMe}}$	Paramètre de Flory pour le couple <i>poly(acrylate de méthyle) – dichlorométhane</i> ( 0,32) <sup>150</sup>

Le taux de gonflement volumique est calculé dans notre cas à partir des volumes respectifs d'une particule dans l'isododécane et dans le dichlorométhane :  $\Phi_{PAMe} = V_{\text{part. isodo}}/V_{\text{part. dichlo}} = 1/125$ .

Le paramètre de Flory pour le couple poly(acrylate de méthyle)-dichlorométhane,  $\chi_{\text{dichlo-PAMe}}$ , rendant compte de l'affinité de ces deux espèces l'une pour l'autre, est calculé à partir de l'Équation 9.

Équation 9 
$$\chi_{\text{dichlo-PAMe}} = \frac{V_m \text{ dichlo}}{RT} \times (\delta_{\text{dichlo}} - \delta_{PAMe}) + 0,34$$

où	$\chi_{\text{dichlo-PAMe}}$	Paramètre de Flory pour le couple <i>poly(acrylate de méthyle) – dichlorométhane</i>
	$V_m \text{ dichlo}$	Volume molaire du dichlorométhane (64,1 cm <sup>3</sup> .mol <sup>-1</sup> )
	$R$	La constante des gaz parfaits (8,314 J.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )
	$T$	Température / K
	$\delta_{\text{dichlo}}$	Paramètre de solubilité du dichlorométhane (19,8 {J.cm <sup>-3</sup> } <sup>1/2</sup> , <sup>150</sup> )
	$\delta_{PAMe}$	Paramètre de solubilité du poly(acrylate de méthyle)de (20,5 {J.cm <sup>-3</sup> } <sup>1/2</sup> )*

Finalement, la masse molaire moyenne entre points de réticulation,  $M_c$ , prend la valeur de 1 247 000 g/mol. Cette valeur se révèle très élevée et suggère une réticulation non efficace ou bien une répartition très hétérogène des nœuds de réticulation dans les particules. Lorsque l'on considère alors les rapports de réactivité relatifs à l'acrylate de méthyle et au méthacrylate de méthyle<sup>†</sup> ( $r_{AMe} = k_{AMe-AMe}/k_{AMe-MMA} = 0,4$  et  $r_{MMA} = k_{MMA-MMA}/k_{MMA-AMe} = 4$ )<sup>150</sup>, il apparaît que le méthacrylate est vraisemblablement consommé rapidement en début de polymérisation, entraînant alors une réticulation hétérogène des particules finales.

\* Cette valeur du paramètre de solubilité du poly(acrylate de méthyle) est obtenue à partir de la contribution de chacun des groupes d'un motif de répétition, selon le calcul de Van Krevelen<sup>150</sup>.

† Les rapports pour le couple AMe-EGDMA n'étant pas connus, on considère le couple AMe-MMA.

#### 4.1.4 Caractérisations mécaniques des films issus des dispersions

Les films issus des différentes dispersions stables réalisées ont été caractérisés par analyse thermomécanique dynamique (DMTA). L'épaisseur des éprouvettes rectangulaire (5 x 10 mm) après séchage (4 jours) à température ambiante et pression atmosphérique est comprise entre 200 et 250  $\mu\text{m}$ . La fréquence de sollicitation est de 1 Hz et la température est balayée de -100 à 150°C avec un incrément de 3°C par minute.

Les dispersions concernées par ces analyses sont les suivantes :

- LH160 : 3 wt % de PA2EH<sub>102</sub>-TTC, sans réticulant.
- LH161 : 6 wt % de PA2EH<sub>102</sub>-TTC, sans réticulant
- LH165 : 3 wt % de PA2EH<sub>102</sub>-TTC, et 1 mol% de réticulant.

La Figure 86 présente les résultats de ces analyses.

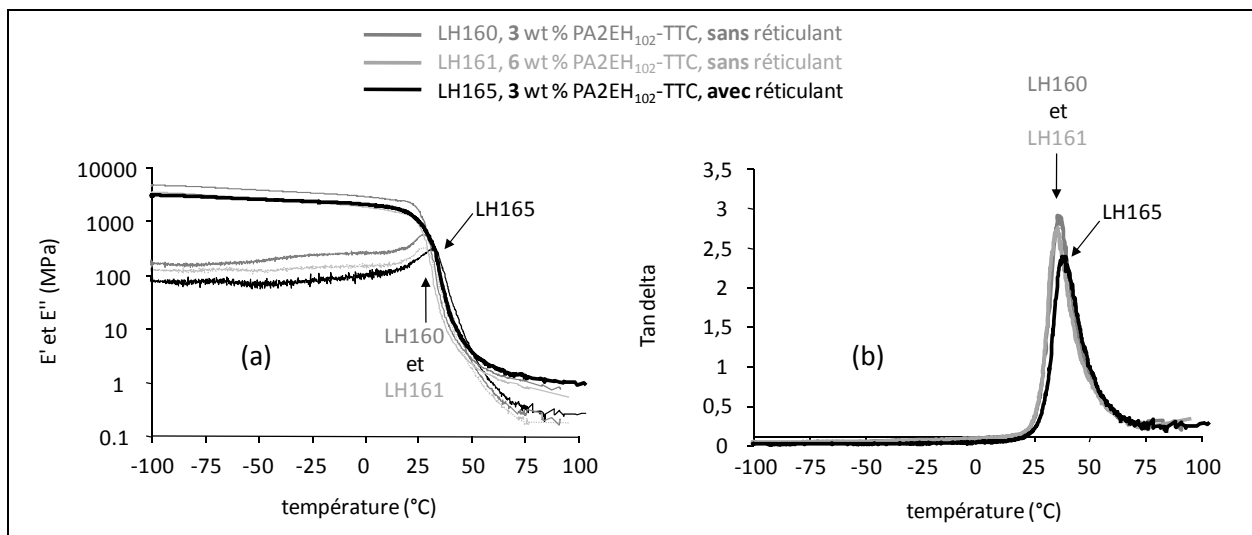


Figure 86 – Evolution des modules de conservation  $E'$  et de perte  $E''$  (a) ainsi que du rapport  $\tan \delta = E''/E'$  (b) en fonction de la température à une fréquence de sollicitation de 1 Hz, pour les films issus des dispersions finales LH160, LH161, et LH165, réalisées respectivement avec 3, 6 et 3 wt% de PA2EH<sub>102</sub>-TTC par rapport au monomère et 1,0 mol% de réticulant par rapport au monomère.

Ces courbes mettent en évidence une seule transition proche de 25°C pour chacun des trois films. Les températures de transition vitreuse  $T_g$  issues de la littérature<sup>150</sup> pour le PA2EH et pour le PAME prennent les valeurs respectives de -50°C et 12°C. De manière générale, dans le cas d'un copolymère statistique une seule transition est observée, à une température dépendant de la température de transition de chaque homopolymère de comonomère impliqué, ainsi que de la proportion de chacun des comonomères. En revanche, dans le cas de copolymères à blocs induisant une séparation de phase, comme dans celui d'un mélange non miscible d'homopolymères, une transition par nature chimique de bloc ou de polymère est observée. Dans notre cas, il a été montré précédemment que le polymère se présente majoritairement sous forme d'un copolymère à blocs ; les thermogrammes ne

## Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion

révèlent qu'une seule température de transition (25°C) ; elle correspond à celle du poly(acrylate de méthyle). Ces résultats montrent donc que le PA2EH, dont la proportion massique par rapport à l'acrylate de méthyle est faible, ne se manifeste pas au niveau des propriétés mécaniques du film. Ceci est particulièrement intéressant pour les applications visées pour ces produits. Les dispersions jusqu'alors utilisées, aux taux de stabilisant supérieurs à 10% en masse par rapport au monomère, donnaient lieu à des films dont les propriétés mécaniques étaient notablement affectées par le stabilisant. L'utilisation du PA2EH fonctionnalisé TTC pour la réalisation de ces dispersions se révèle donc fructueuse en termes de propriétés finales.

L'utilisation d'un PA2EH-TTC en tant que précurseur de stabilisant pour la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane se montre donc fructueuse : des dispersions de particules sphériques, stables et monodisperses sont obtenues, en des temps raisonnables, avec des conversions élevées. Si le système de réticulation reste à optimiser, il apparaît que l'introduction de réticulant dans le milieu réactionnel une fois la nucléation commencée ne nuit pas au caractère monodisperse de la dispersion finale. Il doit être à priori possible de réticuler les particules en procédant de la sorte, et à condition d'utiliser un réticulant adapté au monomère en termes de réactivité. Par ailleurs, il a été montré que la fonction RAFT joue un rôle essentiel dans ces systèmes et que sans elle, un simple PA2EH n'assure pas la stabilisation de la dispersion. Cette fonction permet à priori d'impliquer quantitativement le PA2EH-TTC en tant que stabilisant dès les premiers temps de polymérisation. Il est donc possible d'employer des quantités de PA2EH-TTC relativement faibles par rapport à des systèmes utilisant des homopolymères non fonctionnalisés ou encore des stabilisants de type macroamorceur.

## 4.2 Dispersions à cœur poly(méthacrylate de méthyle)

Les résultats obtenus pour les dispersions à cœur poly(acrylate de méthyle) sont particulièrement intéressants puisqu'ils permettent de limiter l'effet du stabilisant employé sur les caractéristiques du produit final (film). Par ailleurs, les particules obtenues se révèlent très monodisperses. Ces deux aspects nous ont amené à décliner cette stratégie utilisant un précurseur de stabilisant dans le cadre d'une toute autre application. Il s'agissait de tenter d'obtenir des films de cristaux colloïdaux présentant des propriétés de couleur originales et un caractère iridescent. Un tel effet résulte de l'empilement régulier de sphères dures très monodisperses<sup>64,151-155</sup>, avec des diamètres compris entre 200 et 800 nm. Les systèmes présentés précédemment semblent donc proches de ces critères, à condition de remplacer le poly(acrylate de méthyle) dont la Tg avoisine 10°C, par un polymère de Tg plus élevée, de nature incompatible avec l'isododécane, mais dont le monomère est compatible avec cette huile. Le méthacrylate de méthyle (MMA) correspond à ces critères. Cette partie s'intéresse donc à la possibilité d'utiliser un macro(agent RAFT) à base de PA2EH-TTC pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane.

### 4.2.1 Problématique de procédé liée au méthacrylate de méthyle

La substitution de l'acrylate de méthyle au cœur des particules par le méthacrylate de méthyle n'est pas triviale : en effet, le système décrit précédemment pour l'acrylate de méthyle fonctionne grâce au PA2EH-TTC qui donne lieu, durant la réaction, à un copolymère à blocs stabilisant, en insérant des unités acrylate de méthyle. Ceci est permis par la réaction de transfert qui se produit au niveau de la liaison C=S et qui se décompose en deux étapes (Figure 87) : 1- l'addition d'un oligoradical ou d'une chaîne en croissance sur la liaison donnant lieu à un radical intermédiaire à 3 « bras » ; 2- puis la fragmentation qui peut intervenir au niveau de l'un des 3 « bras » du radical intermédiaire. Lorsque les 3 bras sont de nature polyacrylate, la fragmentation se produit globalement indifféremment sur l'un des trois bras. En revanche lorsque l'un des bras est de nature polyméthacrylate, et les deux autres polyacrylates, alors la fragmentation sera toujours favorisée du côté polyméthacrylate, le radical tertiaire qui en est issu étant plus stable que le radical secondaire issu de fragmentation du côté polyacrylate (Figure 87). Ceci implique que le PA2EH-TTC ne peut pas efficacement additionner des unités méthacrylate de méthyle pour donner lieu à un copolymère tribloc de la forme PA2EH-*b*-PMMA-*b*-PA2EH.

## Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion

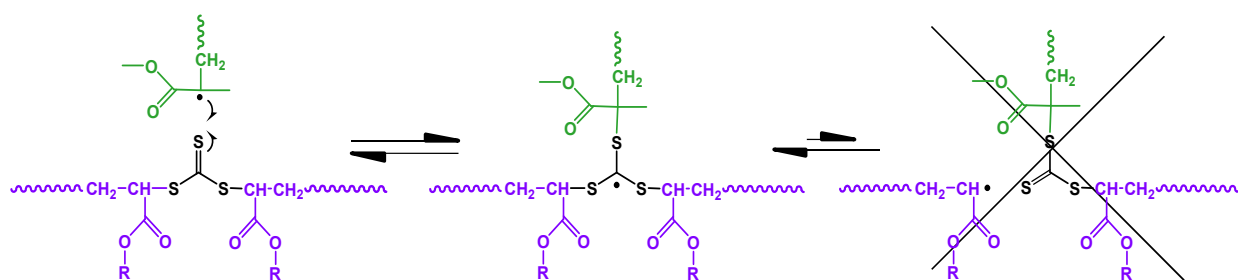


Figure 87 - Equilibre d'addition-fragmentation d'oligomériques PMMA sur un PA2EH fonctionnalisé TTC en son milieu.

Dans le but de favoriser la fragmentation du côté polyméthacrylate, il est envisageable d'introduire dans le milieu de polymérisation une faible proportion d'acrylate de méthyle (de l'ordre de 10% molaires par rapport au MMA) ; celui-ci devrait se copolymériser avec le méthacrylate, et certaines des réactions de transfert sur la fonction thiocarbonylthio devraient alors mener à la fragmentation du côté du bras à dominante méthacrylate. Mais pour que ce procédé mène effectivement à une dispersion stable, ces réactions de transfert impliquant des oligomériques PMMA à extrémité acrylate doivent intervenir tôt dans le cours de la polymérisation, pour former les copolymères à blocs qui doivent stabiliser au plus tôt les *nuclei* de PMMA qui se forment en parallèle. Or, les rapports de réactivité<sup>150</sup>  $r_{AMe} = k_{AMe-AMe}/k_{AMe-MMA} = 0,4$  relatif à une chaîne PAMe en croissance et  $r_{MMA} = k_{MMA-MMA}/k_{MMA-AMe} = 4$  relatif à une chaîne PMMA en croissance, ne se révèlent pas favorables à ce système ; les chaînes PMMA<sup>\*</sup> auront en effet tendance à additionner préférentiellement le monomère MMA, surtout en début de réaction, lorsque le rapport des concentrations initiales  $[AMe]_0/[MMA]_0$  est faible. Il faudra donc attendre une certaine consommation du MMA avant que le rapport des concentrations en monomère ne soit favorable à l'addition d'AMe dans les chaînes en croissance, permettant ainsi que le transfert sur la fonction thiocarbonylthio mène à une fragmentation côté poly(acrylate) et qu'enfin des copolymères de type PA2EH-*b*-(PMMA-co-PAMe<sub>ε</sub>) puissent être formés. Il n'est donc pas possible dans ce cas de former de stabilisant *in situ*, si l'on veut continuer à utiliser le PA2EH-TTC.

Un autre procédé a donc été envisagé, mettant à profit les résultats obtenus dans le chapitre 3, qui s'est intéressé au contrôle de la polymérisation de l'acrylate de méthyle par un PA2EH-TTC en dispersion. Dans ce chapitre 3, il a ainsi été montré qu'il était possible d'obtenir des copolymères triblocs de nature PA2EH-*b*-PAMe-*b*-PA2EH parfaitement définis, et dont on peut moduler à souhait le degré de polymérisation moyen en nombre DP<sub>n</sub> du bloc poly(acrylate de méthyle). Les résultats présentés dans ce chapitre 3 montrent par ailleurs que de courts blocs poly(acrylate de méthyle) (DP<sub>n</sub>

## Dispersions à cœur poly(méthacrylate de méthyle)

< 50) suffisent pour induire la micellisation des copolymères à blocs. Il est alors apparu intéressant d'utiliser ces copolymères en tant que stabilisants pour la polymérisation du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane, sans nécessairement chercher un ancrage covalent efficace.

### 4.2.2 Procédé retenu

La polymérisation du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane a donc été réalisée en présence d'un PA2EH-*b*-PAMe-*b*-PA2EH préalablement formé. Ce sont des copolymères à court bloc poly(acrylate de méthyle) ( $DP_n < 50$ ) qui sont choisis, afin de permettre une mobilité suffisante des copolymères stabilisants dans le milieu lors de la formation des *nuclei* de PMMA. Les paramètres étudiés sont l'influence du degré de polymérisation moyen en nombre,  $DP_n$ , des « bras » poly(acrylate de 2-éthylhexyle), et la concentration en stabilisant (PA2EH-*b*-PAMe<sub><50</sub>-*b*-PA2EH).

### 4.2.3 Synthèse des copolymères stabilisants

Différents copolymères tribloc de nature PA2EH<sub>x</sub>-*b*-PAMe<sub>y</sub>-*b*-PA2EH<sub>x</sub> (avec x et y variables) ont été utilisés pour la stabilisation des dispersions de poly(méthacrylate de méthyle). Ceux-ci ont été synthétisés en deux étapes :

- 1- La polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C en présence du S,S'-bis[1-(2-éthylhexyloxy-carbonyl)éthyle] -TTC-; celle-ci donne lieu à un macro(agent RAFT) poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC en son milieu (PA2EH-TTC). Le degré de polymérisation moyen en nombre ( $DP_n$ ) des « bras » PA2EH est ajusté lors de cette étape, soit en jouant sur la conversion à laquelle est stoppée la réaction, soit en jouant sur le rapport des concentrations initiales  $[AMe]_0/[PA2EH-TTC]_0$ . Les conditions de synthèse et les caractéristiques des différents PA2EH-TTC ainsi réalisés, et qui seront impliqués dans la suite, sont présentés dans le Tableau 45.
- 2- Afin de synthétiser le copolymère tribloc en lui-même, le PA2EH-TTC précédemment réalisé est utilisé lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C. Les conditions pour un bon contrôle de cette polymérisation ont été déterminées dans le chapitre 3. Elles sont ici reprise, mais afin d'obtenir un bloc poly(acrylate de méthyle) court, la réaction est stoppée à faible conversion. Les conditions de synthèse et les

Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion

caractéristiques des différents PA2EH<sub>x</sub>-b-PAMe<sub>y</sub>-b-PA2EH<sub>x</sub> ainsi réalisés sont rassemblées dans le Tableau 46.

**Tableau 45 - Conditions expérimentales et résultats pour la synthèse des poly(acrylate de 2-éthylhexyle)s fonctionnalisés trithiocarbonate LH189, LH188, LH131 et LH222, de DP<sub>n</sub> respectifs 42, 72, 102 et 310, par polymérisation de l'acrylate de 2-éthylhexyle en masse à 80°C en présence du TTC et amorcée par le T21S. [A2EH]<sub>0</sub> = 4,78 mol/L.**

<i>exp</i>	[TTC] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)	Temps (h)	Conversion (%)	M <sub>n</sub> <sup>exp LS*</sup> (g/mol)	DP <sub>n</sub> <sup>PA2EH LS*</sup>	lp
LH189	4,4 x 10 <sup>-2</sup>	3,7 x 10 <sup>-3</sup>	0,7	43	8 340	42 (2 x 21)	1,17
LH188	4,5 x 10 <sup>-2</sup>	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	1,2	67	13 650	72 (2 x 36)	1,12
LH132	4,4 x 10 <sup>-2</sup>	4,8 x 10 <sup>-3</sup>	5	89	18 590	98 (2 x 49)	1,08
LH131	4,4 x 10 <sup>-2</sup>	4,6 x 10 <sup>-3</sup>	5,0	89	19 200	102 (2 x 51)	1,08
LH222	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	22,8	95	57 500	310 (2 x 155)	1,10

\* : valeurs issues de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique munie d'une détection par diffusion de lumière.

**Tableau 46 - Conditions expérimentales et résultats pour la synthèse des copolymères triblocs de nature PA2EH<sub>x</sub>-b-PAMe<sub>y</sub>-b-PA2EH<sub>x</sub>, par polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C en présence de PA2EH<sub>2</sub>-TTC de degré de polymérisation moyen en nombre, DP<sub>n</sub> = 2x, variables. L'amorceur est le T21S ; la concentration initiale en acrylate de méthyle, [AMe]<sub>0</sub> = 2,0 mol/L ; [T21S]<sub>0</sub> = 1,5 x 10<sup>-3</sup> mol/L.**

<i>exp</i>	DP <sub>n</sub> <sup>PA2EH-TTC</sup>	[PA2EH-TTC] <sub>0</sub> (mol/L)	Temps (min)	Conv. (%)	M <sub>n</sub> <sup>copo th</sup> (g/mol)	lp	DP <sub>n</sub> <sup>bloc PAMe</sup>	Tribloc obtenu
LH247	2 x 21 <sub>LH189</sub> <sup>a</sup>	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	18	10	12 600 <sup>b</sup>		50 <sup>b</sup>	PA2EH <sub>21</sub> -b-PAMe <sub>50</sub> -b-PA2EH <sub>21</sub>
LH196-s	2 x 51 <sub>LH131</sub> <sup>a</sup>	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	35	12	24 020 <sup>b</sup>		56 <sup>b</sup>	PA2EH <sub>51</sub> -b-PAMe <sub>56</sub> -b-PA2EH <sub>51</sub>
LH238	2 x 49 <sub>LH132</sub> <sup>a</sup>	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	35	4,5	20 650 <sup>b</sup>		24 <sup>b</sup>	PA2EH <sub>49</sub> -b-PAMe <sub>24</sub> -b-PA2EH <sub>49</sub>
LH250	2 x 155 <sub>LH222</sub> <sup>a</sup>	4,1 x 10 <sup>-3</sup>	21	12	62 490 <sup>b</sup>		58 <sup>b</sup>	PA2EH <sub>155</sub> -b-PAMe <sub>58</sub> -b-PA2EH <sub>155</sub>

<sup>a</sup> : déterminé par SEC munie d'une détection par diffusion de lumière. <sup>b</sup> : valeur théorique déterminée à partir de la conversion en monomère.



#### 4.2.4 Expérience de référence : 3wt% de PA2EH-TTC par rapport au MMA ; DP<sub>n</sub>

$$PA2EH = 2 \times 51$$

C'est dans un premier temps le PA2EH<sub>51</sub>-*b*-PAMe<sub>56</sub>-*b*-PA2EH<sub>51</sub> qui a été utilisé à hauteur de 3% en masse par rapport au méthacrylate de méthyle. Pour mémoire, dans le paragraphe précédent, le précurseur de stabilisant PA2EH-TTC de DP<sub>n</sub> = 2 x 51, à la concentration de 3% en masse par rapport à l'acrylate de méthyle, mène à une dispersion stable de particules de poly(acrylate de méthyle) avec des diamètres moyens en intensité de l'ordre de 200 nm. Le taux de solide visé  $\tau_{sol}^{th}$  est de l'ordre de 20%. Les conditions expérimentales pour cette polymérisation sont rassemblées dans le Tableau 47.

**Tableau 47 - Conditions de synthèse pour l'expérience LH196, polymérisation du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane, à 80°C, amorcée par le T21S, et en présence du «tribloc» stabilisant préformé PA2EH<sub>51</sub>-*b*-PAMe<sub>56</sub>-*b*-PA2EH<sub>51</sub>.**

manip	wt% tribloc <sup>a</sup> (%)	DP <sub>n</sub> <sup>PA2EH-TTC</sup>	DP <sub>n</sub> <sup>PAMe</sup>	$\tau_{sol}^{th}$ (%)	[MMA] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)	[tribloc] <sub>0</sub> (mol/L)
LH196	3	2 x 51 <sub>LH131</sub>	56 <sup>b</sup>	20 <sup>c</sup>	1,50	1,55 x 10 <sup>-3</sup>	2,0 x 10 <sup>-4</sup>

<sup>a</sup> : par rapport au monomère. <sup>b</sup> : valeur théorique déterminée à partir de la conversion en monomère. <sup>c</sup> : valeur théorique à 100% de conversion.

La cinétique de réaction (Figure 88) se révèle plutôt rapide, puisqu'en 1h, 80% de conversion sont atteints. En début de réaction, à savoir jusqu'à 30% de conversion, des particules isométriques atteignant des diamètres moyen en intensité  $D_z$  supérieurs à 150 nm sont observées par diffusion dynamique de la lumière (Figure 89). Au-delà de ces 30% de conversion, le diamètre moyen en intensité des particules et leur polydispersité augmentent brusquement, puis très rapidement le milieu flocule en donnant lieu à une sorte de crème très épaisse qui ne s'écoule pas (Figure 90), ne constituant qu'une seule phase et qui contient donc 80% d'isododécane. Des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) réalisés sur la structure séchée à température ambiante montrent que le matériau est constitué des particules agglomérées (Figure 91). Les ultra-sons ne permettent pas de les redisperser dans l'isododécane ; la floculation est donc irréversible. Cette structure semble donc emprisonner le solvant dans des cavités formées par des particules agglomérées. L'objectif initial n'est donc pas atteint ; La floculation irréversible des particules de poly(méthacrylate de méthyle) révèle que la stabilisation de la dispersion semble insuffisante avec cette longueur de « bras » stabilisant et dans ces conditions de concentration.

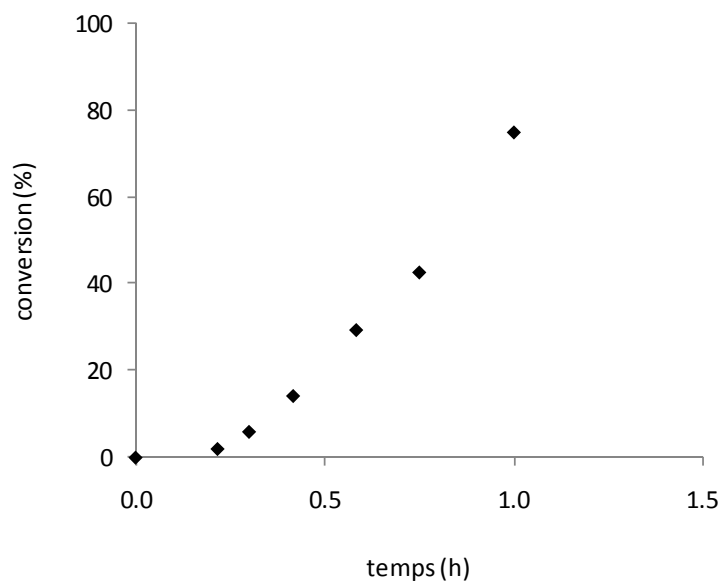


Figure 88 - Cinétique LH196, polymérisation du méthacrylate de méthyle dans l'isododécane à 80°C en présence du stabilisant PA2EH<sub>51</sub>-*b*-PAMe<sub>56</sub>-*b*-PA2EH<sub>51</sub> à 3 wt%.

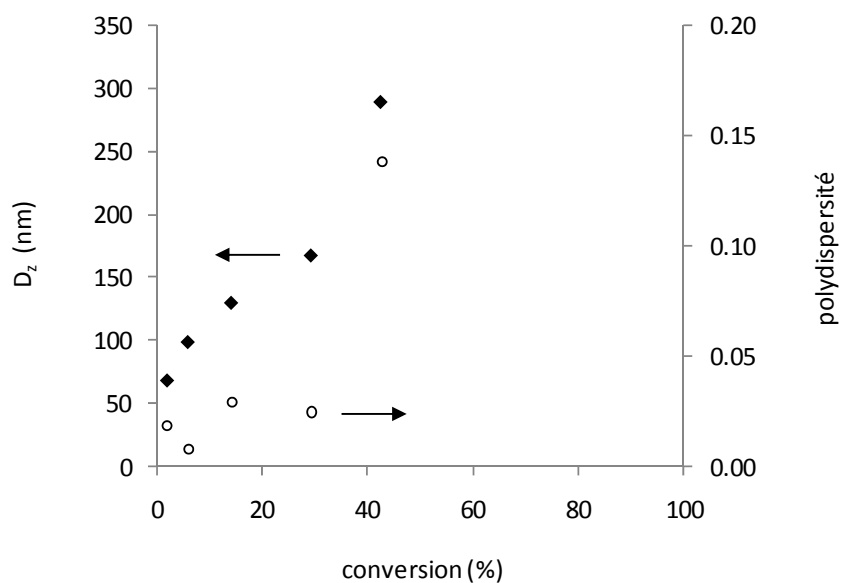


Figure 89 - Evolution du diamètre moyen en intensité (D<sub>z</sub>) des particules pour LH196, polymérisation du méthacrylate de méthyle dans l'isododécane à 80°C en présence du stabilisant PA2EH<sub>51</sub>-*b*-PAMe<sub>56</sub>-*b*-PA2EH<sub>51</sub> à 3 wt%.

## Dispersion à cœur poly(méthacrylate de méthyle)



Figure 90 – Aspect du produit final de LH196, polymérisation du méthacrylate de méthyle dans l'isododécane à 80°C en présence du stabilisant PA2EH<sub>51</sub>-b-PAMe<sub>56</sub>-b-PA2EH<sub>51</sub> à 3 wt%.

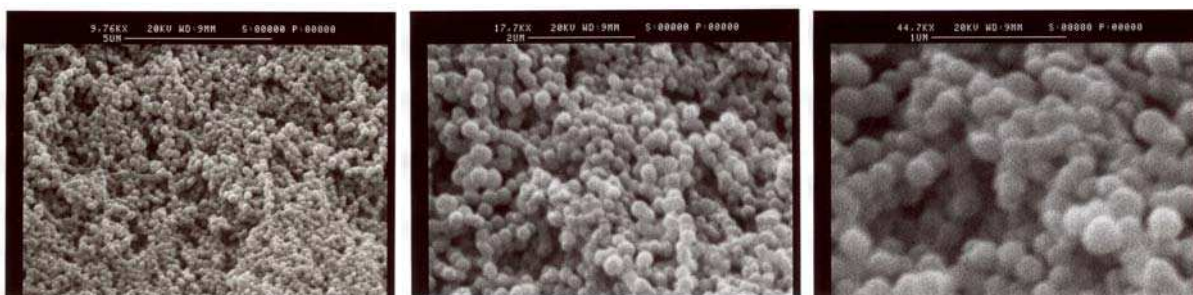


Figure 91 - Clichés de microscopie électronique à balayage à différents grossissements pour le produit final séché à température ambiante et pression atmosphérique issu de LH196, polymérisation du méthacrylate de méthyle dans l'isododécane à 80°C en présence du stabilisant PA2EH<sub>51</sub>-b-PAMe<sub>34</sub>-b-PA2EH<sub>51</sub> à 3 wt%.

### 4.2.5 Augmentation de la concentration en stabilisant

Afin d'améliorer la stabilisation du système, la concentration en copolymère tribloc stabilisant est augmentée à 6 wt% par rapport au méthacrylate de méthyle. *Un copolymère tribloc de mêmes caractéristiques est synthétisé à nouveau (LH196-s épuisé). Le degré de polymérisation moyen en nombre DP<sub>n</sub> des « bras » poly(acrylate de 2-éthylhexyle) reste d'environ 50.* Les conditions expérimentales pour cette nouvelle polymérisation et pour la polymérisation de référence à 3wt% de stabilisant sont présentées dans le Tableau 48.

Tableau 48 – Conditions de synthèse pour les expériences LH196 et LH244, polymérisation du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S, en présence de 3 wt% (LH196) et 6 wt% (LH244) d'un stabilisant préformé de structure PA2EH<sub>50</sub>-b-PAMe<sub>60</sub>-b-PA2EH<sub>50</sub> (« tribloc »).

manip	wt% tribloc <sup>a</sup> (%)	DP <sub>n</sub> <sup>PA2EH-TTC</sup>	DP <sub>n</sub> <sup>PAMe</sup>	τ <sub>sol</sub> <sup>th</sup> (%)	[MMA] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)
LH196	3,0	2 x 51 <sub>LH131</sub>	56 <sup>b</sup>	20,2	1,50	1,55 x 10 <sup>-3</sup>
LH244	6,0	2 x 49 <sub>LH132</sub>	24 <sup>b</sup>	20,0	1,47	1,50 x 10 <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> : par rapport au monomère. <sup>b</sup> : valeur théorique déterminée à partir de la conversion en AMe.

Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion

Les résultats de ces expériences sont rassemblés dans le Tableau 49. Il apparaît que la polymérisation LH244 (6wt% de stabilisant) est ralentie par rapport à LH196 (3wt% de stabilisant), puisque pour LH244 le trouble n'apparaît qu'après 1h30 de réaction contre 10 minutes dans le cas de LH196. Après 4h30 de réaction, la polymérisation LH244 mène également à la floculation du système, pour donner la même « crème » que précédemment avec LH196.

**Tableau 49 – Résultats des expériences LH196 et LH244, polymérisation du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S, en présence de 3 wt% (LH196) et 6 wt% (LH244) d'un PA2EH<sub>50</sub>-b-PAMe<sub>60</sub>-b-PA2EH<sub>50</sub> (« tribloc »).**

manip	wt% tribloc <sup>a</sup> (%)	Temps	Conversion (%)	Aspect
LH196	3,0	10 min.	2	Apparition du trouble
		1h	75	crème
LH244	6,0	1h30	Non déterminé	Apparition du trouble
		4h30	42	crème

L'augmentation du taux de stabilisant n'est donc pas fructueuse, et les particules semblent toujours insuffisamment stabilisées.

#### 4.2.6 Influence de la taille du bloc PA2EH

L'influence de la taille du bloc stabilisant sur les caractéristiques de la dispersion a également été étudiée, dans le but de trouver un système optimal. Trois polymérisations du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane ont été réalisées en présence de 6wt% par rapport au monomère, de stabilisant de type PA2EH<sub>x</sub>-b-PAMe<sub>60</sub>-b-PA2EH<sub>x</sub>, avec x, le degré de polymérisation moyen en nombre des « bras » stabilisants, prenant les valeurs de 21 (LH249), 49 (LH244) et 155 (LH255). Les conditions de synthèse pour ces expériences sont rassemblées dans le Tableau 50.

## Dispersion à cœur poly(méthacrylate de méthyle)

**Tableau 50 - Conditions de synthèse pour les expériences LH249, LH244 et LH253, polymérisations du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S, en présence de 6 wt% de stabilisant de la forme PA2EH<sub>x</sub>-b-PAMe<sub><60</sub>-b-PA2EH<sub>x</sub> (« tribloc »), avec x = 21 (LH249), x = 49 (LH244) et x = 155 (LH253).**

manip	DP <sub>n</sub> <sup>PA2EH-TTC</sup>	wt% tribloc <sup>a</sup> (%)	DP <sub>n</sub> <sup>PAMe</sup>	τ <sub>sol</sub> <sup>th</sup> (%)	[MMA] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)
LH249	2 x 21 <sub>LH189</sub> <sup>b</sup>	6,0	51 <sup>c</sup>	20 <sup>d</sup>	1,47	1,53 x 10 <sup>-3</sup>
LH244	2 x 49 <sub>LH132</sub> <sup>b</sup>	6,0	24 <sup>c</sup>	20 <sup>d</sup>	1,47	1,50 x 10 <sup>-3</sup>
LH253	2 x 155 <sub>LH222</sub> <sup>b</sup>	6,0	58 <sup>c</sup>	20 <sup>d</sup>	1,47	1,65 x 10 <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> : par rapport au monomère. <sup>b</sup> : déterminé par SEC détection diffusion de lumière. <sup>c</sup> : valeur théorique déterminée à partir de la conversion en AME. <sup>d</sup> : taux de solide théorique à 100 % de conversion.

Le Tableau 51 rassemble les résultats relatifs à ces trois polymérisations. Conformément à ce que l'on pouvait attendre, des bras PA2EH de DP<sub>n</sub> 21 mènent à une floculation plus rapide (t<sup>floculation</sup> = 3h10) que les bras de DP<sub>n</sub> 50 jusqu'alors utilisés (t<sup>floculation</sup> = 4h25). Des bras de DP<sub>n</sub> 155 permettent quant à eux d'obtenir une dispersion stable. Après 6h35 de réaction, la conversion est de 89%. Les analyses par diffusion dynamique de la lumière (DDL) donnent un diamètre moyen en intensité D<sub>z</sub> de 319 nm et une polydispersité de 0,03. Les analyses par microscopie électronique à transmission -MET- (Figure 92) font apparaître la présence d'une population de petites particules (D<sub>z</sub><sup>part</sup> = 50-100 nm), non détectées par DDL. Cette seconde population de particules peut provenir d'une nucléation secondaire, provoquée par un excédant de stabilisant dans le milieu. Donc si le stabilisant PA2EH<sub>155</sub>-b-PAMe<sub><60</sub>-b-PA2EH<sub>155</sub> marque une nette amélioration en termes de stabilité, il s'agit à présent de réadapter la concentration dans le milieu afin de prévenir l'apparition d'une seconde population de particules.

**Tableau 51 – Résultats des expériences LH249, LH244 et LH253, polymérisations du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S, en présence de 6 wt% de stabilisant de la forme PA2EH<sub>x</sub>-b-PAMe<sub>58</sub>-b-PA2EH<sub>x</sub>, avec x = 22 (LH249), x = 49 (LH244) et x = 155 (LH253).**

manip	DP <sub>n</sub> <sup>PA2EH</sup>	Temps	Conversion (%)	Aspect final/résultat	D <sub>z</sub> (nm) / σ <sup>a</sup>
LH249	2 x 22 <sub>LH189</sub> <sup>b</sup>	3h10 <sup>floculation</sup>	67	crème	-
LH244	2 x 49 <sub>LH132</sub> <sup>b</sup>	4h25 <sup>floculation</sup>	42	crème	-
LH253	2 x 155 <sub>LH222</sub> <sup>b</sup>	6h35	89	<b>Dispersion stable</b>	<b>319 / 0,03</b>

<sup>a</sup> : polydispersité de la dispersion. <sup>b</sup> : déterminé par SEC détection diffusion de lumière.

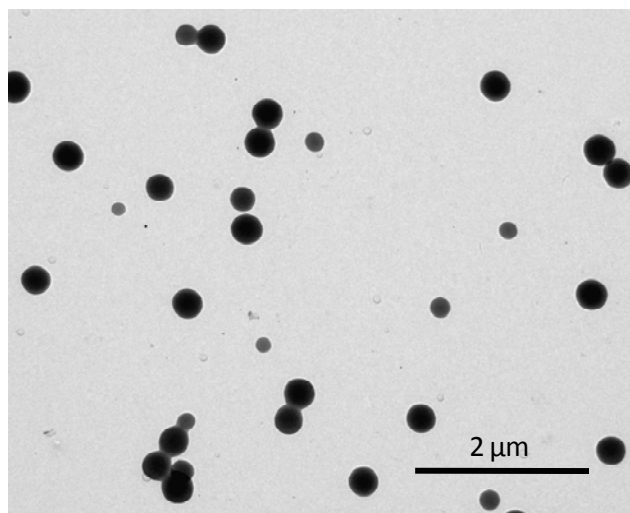


Figure 92 – Cliché de microscopie électronique à transmission de la dispersion finale LH253, issue de la polymérisation du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S, en présence de 6wt% de stabilisant de la forme PA2EH<sub>155</sub>-*b*-PAMe<sub>58</sub>-*b*-PA2EH<sub>155</sub>.

#### 4.2.7 Vers un système optimal

Une nouvelle polymérisation du méthacrylate de méthyle est donc réalisée en présence du stabilisant PA2EH<sub>155</sub>-*b*-PAMe<sub>60</sub>-*b*-PA2EH<sub>155</sub>, mais à hauteur de 3 wt% par rapport au monomère (LH255). Les conditions expérimentales pour cette nouvelle polymérisation (LH255) ainsi que pour son homologue réalisée en présence de 6 wt% de stabilisant (LH253), déjà présentée précédemment, sont rassemblées dans le Tableau 52.

Tableau 52 - Conditions de synthèse pour les expériences LH253 et LH255, polymérisations du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S, en présence respectivement de 6 wt% et 3 wt% de stabilisant de la forme PA2EH<sub>155</sub>-*b*-PAMe<sub>58</sub>-*b*-PA2EH<sub>155</sub> (« tribloc »).

manip	wt% tribloc (%) <sup>a</sup>	DP <sub>n</sub> <sup>PA2EH-TTC</sup>	DP <sub>n</sub> <sup>PAMe</sup>	τ <sub>sol</sub> <sup>th</sup> (%)	[MMA] <sub>0</sub> (mol/L)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)
LH253	6,0	2 x 155 <sub>LH222</sub> <sup>b</sup>	58 <sup>c</sup>	20 <sup>d</sup>	1,47	1,65 x 10 <sup>-3</sup>
LH255	3,2	2 x 155 <sub>LH222</sub> <sup>b</sup>	58 <sup>c</sup>	20 <sup>d</sup>	1,50	1,55 x 10 <sup>-3</sup>

<sup>a</sup> : par rapport au monomère. <sup>b</sup> : déterminé par SEC détection diffusion de lumière. <sup>c</sup> : valeur théorique déterminée à partir de la conversion en AMe. <sup>d</sup> : taux de solide théorique à 100 % de conversion

Cette nouvelle polymérisation réalisée en présence de 3wt% de stabilisant mène à la floculation de la dispersion au-delà de 64% de conversion. Cependant, l'échantillon à 64% de conversion, avant que le

## Dispersion à cœur poly(méthacrylate de méthyle)

milieu ne se déstabilise, se révèle particulièrement intéressant : les particules sont en effet très monodisperses comme le montrent les analyses par diffusion dynamique de la lumière (Tableau 51) et par microscopie électronique à transmission (Figure 94-b) et à balayage (Figure 93-b); de plus, les diamètres de cet échantillon sont compris dans la gamme de diamètres appropriée pour un effet coloriel. Un dépôt de la dispersion est donc réalisé et séché à température ambiante. La Figure 95 présente les clichés de ce film selon différents angles d'incidence de la lumière visible. Le film est iridescent et sa couleur change en fonction de l'angle d'incidence de la lumière ; il est donc goniochromatique. Ce dernier résultat se révèle donc encourageant. En termes de perspectives, il s'agira de trouver la concentration adéquate en PA2EH<sub>155</sub>-*b*-PAMe<sub>50</sub>-*b*-PA2EH<sub>155</sub> comprise entre 3wt% et 6wt% qui permette de stabiliser suffisamment la dispersion, tout en prévenant l'apparition d'une population secondaire de particules.

**Tableau 53 – Résultats des expériences LH253 et LH255, polymérisations du méthacrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane à 80°C, amorcées par le T21S, en présence respectivement de 6 wt% et 3 wt% de stabilisant de la forme PA2EH<sub>155</sub>-*b*-PAMe<sub>50</sub>-*b*-PA2EH<sub>155</sub>.**

manip	DP <sub>n</sub> <sup>PA2EH</sup>	Temps	Conversion (%)	Aspect final/résultat	D <sub>z</sub> (nm) / σ <sup>a</sup>
LH253	2 x 155 <sup>b</sup>	6h35	89	dispersion	319 / 0,03
LH255	2 x 155 <sup>b</sup>	5h	64	dispersion	494 / 0,07
	2 x 155 <sup>b</sup>	6h	78	floculation	-

<sup>a</sup> : polydispersité de la dispersion. <sup>b</sup> : déterminé par SEC détection diffusion de lumière.

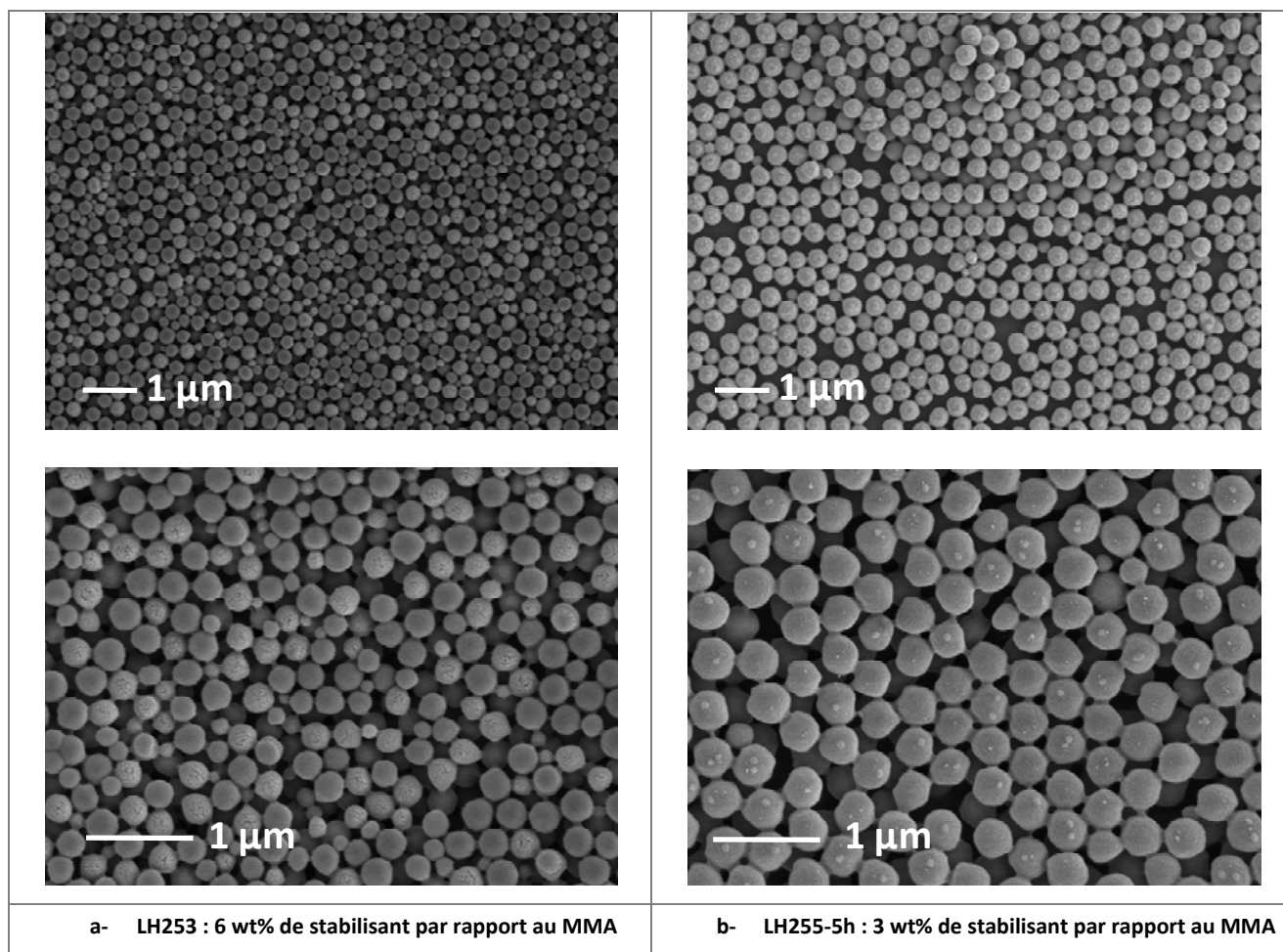


Figure 93 - Clichés de microscopie électronique à balayage pour les dispersions LH253 (a) et LH255-5h (b); polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) en dispersion dans l'isododécane en présence d'un stabilisant du PA2EH<sub>155</sub>-*b*-PAMe<sub>58</sub>-*b*-PA2EH<sub>155</sub>, à 80°C.

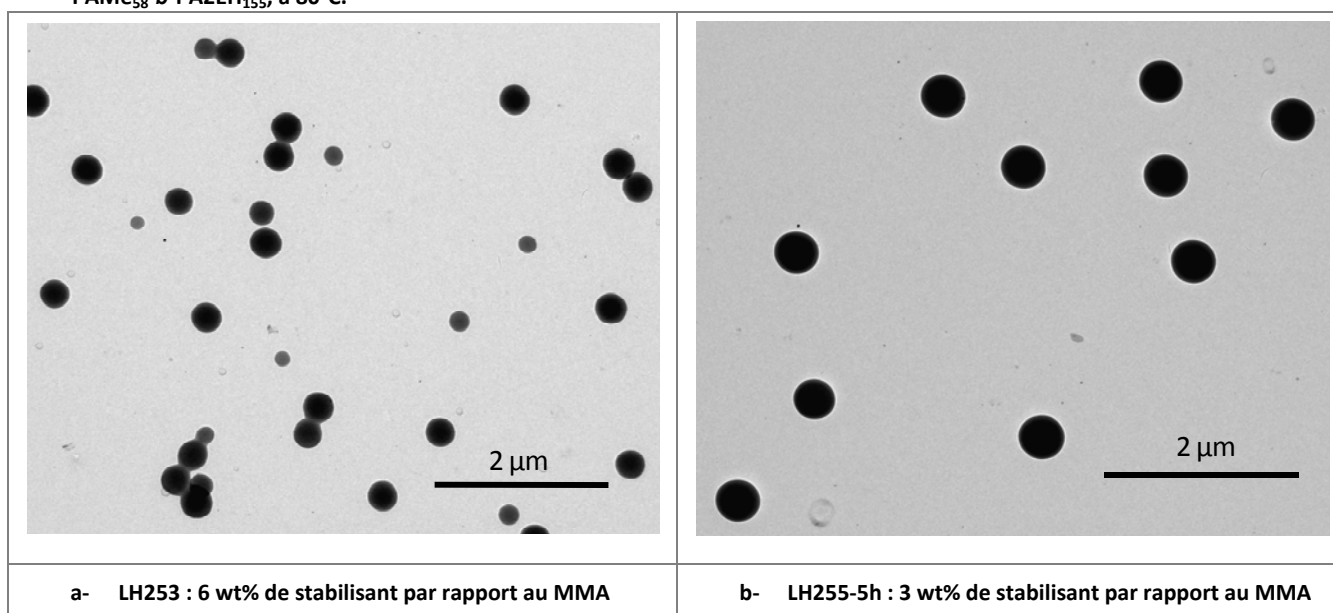


Figure 94 - Clichés de microscopie électronique à transmission pour les dispersions LH253 et LH255-5h ; polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) en dispersion dans l'isododécane en présence d'un stabilisant du PA2EH<sub>155</sub>-*b*-PAMe<sub>58</sub>-*b*-PA2EH<sub>155</sub>, à 80°C.



## Conclusions

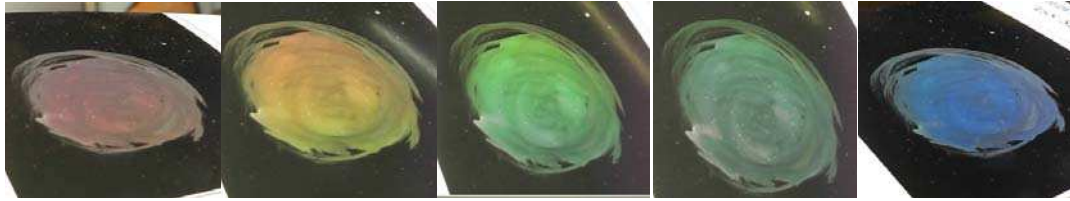


Figure 95 - Photographies d'un dépôt de LH255-5h selon différents angles d'incidence de la lumière.

Ce système semble donc intéressant. Il n'a cependant pas été complètement caractérisé. Des analyses par chromatographie 2D sont en cours. Les premiers résultats semblent indiquer que le tribloc utilisé comme stabilisant serait consommé lors de la polymérisation, ou du moins en partie. Si tel est le cas, ceci se révèle étonnant compte tenu de la nature polyacrylate du macro(agent RAFT). Cependant, ces premiers résultats doivent être confirmés (il s'agit notamment de s'assurer que les observations ne sont pas dues à un artefact).

L'obtention de particules de poly(méthacrylate de méthyle) très monodisperses dans une gamme de diamètres compris entre 200 et 800 nm, n'est pas réalisable en formant un stabilisant de type PA2EH-*b*-PMMA-*b*-PA2EH *in situ* à partir du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) fonctionnalisé TTC. Ce PA2EH-TTC peut cependant être utilisé pour former un copolymère tribloc bien défini PA2EH-*b*-PAMe-*b*-PA2EH, capable de stabiliser des particules de PMMA dans l'isododécane. La taille des blocs PAMe et PA2EH, ainsi que la proportion de stabilisant dans le milieu sont les paramètres clés à maîtriser pour obtenir la dispersion stable la plus monodisperse possible, avec des diamètres répondant aux exigences. C'est le PA2EH<sub>155</sub>-*b*-PAMe<sub>≈50</sub>-*b*-PA2EH<sub>155</sub> à hauteur de 3% massiques par rapport au monomère qui mène au système le plus encourageant. En termes d'application, l'effet de couleur obtenu sur un film réalisé à partir d'un échantillon intermédiaire de cette dispersion prometteuse, entre complètement dans l'effet initialement souhaité.

### 4.3 Conclusions

L'utilisation du PA2EH-TTC en temps que précurseur de stabilisant lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane se montre fructueuse. Il a ainsi été possible d'obtenir des dispersions de poly(acrylate de méthyle) stables et monodisperses, dans une gamme

Utilisation d'un macro(agent RAFT) comme précurseur de stabilisant en polymérisation en dispersion de taille de particules de 100 à 200 nm, pour des taux de solides de l'ordre de 20%, et avec un taux de stabilisant compris entre 3 et 6% en masse par rapport au monomère. Il a été montré que la fonction thiocarbonylthio est garante du succès de ce système, et que le PA2EH-TTC est totalement consommé lors de la polymérisation (analyses par chromatographie 2D). Finalement, ce système répond aux exigences présentées dans l'introduction de ce chapitre, à savoir

- 1- que le procédé mis en jeu est simple (stabilisant formé in situ),
- 2- que le stabilisant est ancré de manière covalente à la particule
- 3- qu'il permet de limiter la quantité de précurseur de stabilisant introduite, et donc de limiter son incidence sur les propriétés finales du produit (film)
- 4- qu'il permet de s'affranchir des contraintes liées à l'utilisation d'un produit commercial (synthèse sur mesure du précurseur de stabilisant)

Dans un autre contexte, le PA2EH-TTC a été mis à profit pour la synthèse de copolymères triblocs bien définis, de type PA2EH-*b*-PAMe-*b*-PA2EH, avec un bloc PAMe de degré de polymérisation moyen en nombre inférieur à 50. Ces copolymères triblocs ont été utilisés pour la polymérisation en dispersion dans l'isododécane du méthacrylate de méthyle dans le but d'obtenir une dispersion donnant lieu à un effet coloriel grâce à des particules très monodisperses avec un diamètre compris entre 200 et 800 nm. De telles particules ont pu être obtenues, et l'effet coloriel est effectivement observé.



## 5 Matériel et méthodes

Ce chapitre présente les méthodes de synthèse employées lors de ce travail de thèse, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées. Afin de faciliter la lecture, cette partie se veut relativement synthétique, c'est pourquoi un certain nombre d'informations a été renvoyé en annexes. Il apparaissait cependant important de présenter ce chapitre avant les résultats expérimentaux : en effet, la partie décrivant les systèmes de séparation chromatographiques (chromatographie d'adsorption liquide et chromatographie 2D notamment) est importante dans la mesure où ces techniques apportent une contribution non négligeable aux interprétations proposées dans la suite du document.

### 5.1 Modes opératoires

#### 5.1.1 Synthèse des agents RAFT

- Dithiobenzoate de tertiobutyle (DTB-tBu)

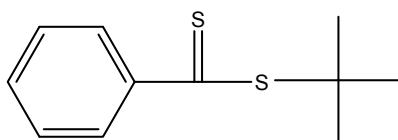


Figure 96 - Structure du dithiobenzoate de tertiobutyle.

La synthèse de cet agent de transfert a été réalisée suivant un protocole déjà utilisé au sein du laboratoire, et décrit dans la littérature. L'acide S-(Thiobenzoyl)thioglycolique (10.6g, 0.05 mol, CAS = 942-91-6) est dissout dans une solution alcaline contenant 2 équivalents de NaOH (4.0g, 0.1 mol dans 400 mL de H<sub>2</sub>O). Un ajout de tert-butylmercaptan (4.95 g, 0.055 mol, CAS = 75-66-1) est ensuite réalisé sous agitation à température ambiante. Le mélange est agité pendant 15h. Le dithiobenzoate de tertiobutyle (huile rose foncé) est extrait avec de l'éther (1 x 600 mL, 1 x 300 mL).

## Matériel et méthodes

La phase organique est lavée avec une solution de NaOH 0.1 M (3 x 300 mL), lavée à l'eau (3 x 300 mL), puis séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée et évaporée. Le produit est ensuite laissé une nuit sous vide (0.001 mmHg, 40°C), afin d'éliminer le tert-butylmercaptan résiduel (T°<sub>eb</sub>=63°C). Le rendement en dithiobenzoate de *tertio*-butyle, qui se présente encore sous la forme d'une huile rose foncé après purification, est estimé à 90%. Les spectres RMN dans l'acétone d<sub>6</sub> donnent :

RMN <sup>1</sup>H, 200 MHz, acétone d<sub>6</sub>; δ ppm : 1.69 (CH<sub>3</sub>) et 7.34, 7.47, 7.87 pour les H aromatiques

RMN <sup>13</sup>C, 50 MHz, acétone d<sub>6</sub>; δ ppm : 28.24 (CH<sub>3</sub>) , 52.63 (C<sub>quat</sub>), 127.19 (C<sub>arom</sub>), 128.91(C<sub>arom</sub>), 132.64 (C<sub>arom</sub>), 147.71 (C<sub>quat-arom</sub>), 231.10 (C=S).

- Trithiocarbonate d'acrylate de 2-éthylhexyle (TTC(A2EH)<sub>2</sub>)

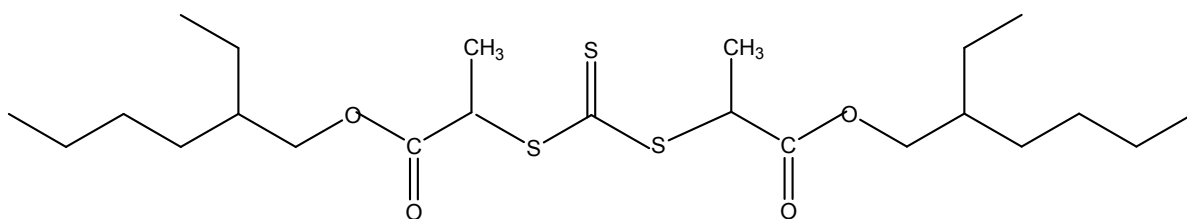
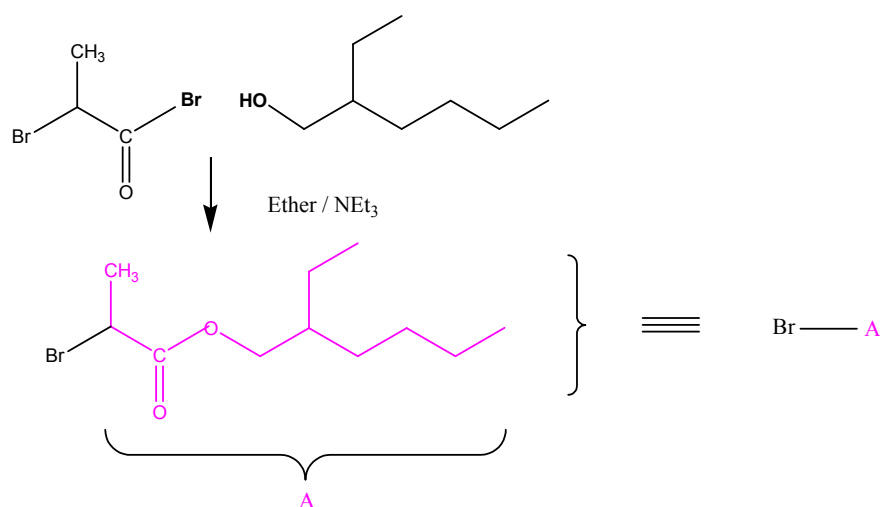
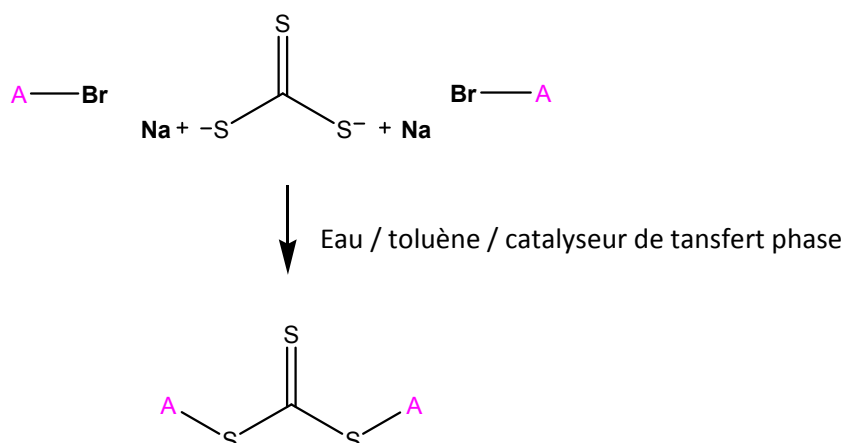


Figure 97 - Structure du trithiocarbonate d'acrylate de 2-éthylhexyle.

La synthèse de cet agent RAFT a été réalisée en 2 étapes, suivant le protocole suivant :

### ➤ 1<sup>ère</sup> étape :



➤ **2<sup>ème</sup> étape :****1<sup>ère</sup> étape : Préparation de A-Br**

Addition au goutte à goutte d'une solution (15 mL bromure de 2-bromoisopropionate, 0.143 mol, CAS = 563-76-8 / 50 mL éther anhydre), dans une solution préalablement refroidie à 10°C par bain de glace (21mL alcool de 2-éthylhexyle, 0.136 mol, CAS = 104-76-7 / 50 mL éther anhydre/ 20 mL triéthylamine, 0.143 mol, CAS = 121-44-8). Un ajout supplémentaire de 50 mL d'éther anhydre est réalisé à la fin de la coulée, puis le milieu est laissé sous agitation à 10°C < T°C < 15°C durant 3 heures. 100mL d'eau sont ajoutés au mélange pour redissoudre le sel (bromohydrate de triéthylamine). La phase organique (A-Br) est alors extraite, lavée par une solution de NaHCO<sub>3</sub> (1 x 50 mL), lavée à l'eau (3 x 50 mL) jusqu'à pH neutre de la phase aqueuse, séchée sur MgSO<sub>4</sub>, filtrée, puis évaporée. Les spectres RMN (1 et 2) sont présentés en annexe. Le rendement de cette étape est estimé à 94%.

**2<sup>ème</sup> étape : réaction de condensation sur le trithiocarbonate de sodium**

Dans un ballon sont introduits le catalyseur de phase (hydrogénosulfate de tetrabutylamonium (2.176g, 6.409 mmol, CAS = 32503-27-8), A-Br (33.99g, 0.128 mol), le toluène (75 mL), l'eau (37 mL), et la solution de trithiocarbonate de sodium (54,6 mL, 0.064 mol, 534-18-9). Le mélange est porté à 55°C sous agitation, et laissé 24h dans ces conditions. La phase organique, qui se présente sous la forme d'une huile jaune vif, est ensuite lavée à l'eau (4 x 50 mL), séchée sur MgSO<sub>4</sub> anhydre, filtrée puis évaporée. Le produit est ensuite purifié sur colonne, avec pour éluant un mélange 75% hexane / 25% dichlorométhane. Le rendement de cette seconde étape, après purification sur

## Matériel et méthodes

colonne, est estimé à 30%. Les analyses RMN permettent d'estimer la pureté du produit à 96%. Les spectres RMN  $^1\text{H}$  et  $^{13}\text{C}$  du produit sont présentés ci-après, avec les attributions correspondantes.

### 5.1.2 Polymérisations

- Synthèse et purification des macro(agent RAFT)

**Synthèse en ballon-** La synthèse est réalisée en masse, sur une quantité de 30 g de monomère A2EH, dans un tricol de 100 mL. L'amorceur, l'agent RAFT et le monomère sont introduits dans le tricol. Celui-ci est fermé puis l'oxygène est évacué du mélange par un bullage d'azote modéré pendant 30 minutes (au minimum), sous agitation, alors que le tricol plonge dans un bain de glace pour limiter l'éventuelle évaporation du monomère. Après les 30 minutes de bullage, le tricol est raccordé à un réfrigérant, puis immergé dans un bain d'huile préchauffé à la température de polymérisation, sous une agitation de 250 à 300 tr/min. Un courant d'azote est maintenu durant toute la polymérisation. Des prélèvements réguliers sont effectués lorsqu'un suivi cinétique est effectué. La réaction est stoppée par refroidissement du tricol dans un bain de glace. Les conversions sont déterminées par RMN  $^1\text{H}$  dans le chloroforme deutéré et l'analyse des masses molaires moyennes en nombre et de leur distribution est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique.

**Purification** – Le polymère obtenu est mélangé à du dichlorométhane (1/3 du volume de polymère) afin de réduire sa viscosité, puis il précipité deux fois à froid dans le méthanol (*10 fois le volume de polymère à précipiter - refroidissement du méthanol par azote liquide*). La  $T_g$  du PA2EH étant très basse, il ne peut pas être filtré sur frité ; il est donc récupéré à la spatule au fond du bécher maintenu à basse température. Le produit est ensuite séché sous vide pendant 24h à température ambiante. La qualité de la précipitation et du séchage est évaluée par RMN  $^1\text{H}$ .

- Polymérisations en dispersion

**Synthèse** - Les réactifs sont préalablement pesés dans un pilulier dans l'ordre suivant : macro(agent RAFT), amorceur, monomère, puis isododécane. Le mélange est alors mis sous agitation, dans un bain de glace pendant 30 minutes pour bien dissoudre le macro(agent RAFT). Une fois celui-ci

complètement dissout, le mélange est introduit dans un ballon. Le mélange est soumis à un bullage d'azote modéré durant 30 minutes, sous agitation, et le ballon plongeant dans un bain de glace pour limiter l'évaporation du monomère. Après les 30 minutes, le flux d'azote est stoppé. Le ballon est immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C, sous une agitation de 250 tr/min. Des prélèvements réguliers sont effectués au cours de la réaction. La polymérisation est stoppée par refroidissement du ballon dans un bain de glace. La conversion en monomère est suivie par gravimétrie et l'analyse des masses molaires moyennes en nombre et de leur distribution est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique.

## 5.2 Caractérisation des polymères

### 5.2.1 Gravimétrie

La gravimétrie est une technique classique utilisée pour déterminer la conversion globale classique lors des polymérisations. Le principe repose sur le fait que les monomères sont volatils contrairement au polymère. Une précaution est nécessaire lorsque d'autres composés non volatils sont présents. En pratique, une masse précisément pesée de dispersion (environ 0,5 g) est placée sous extraction d'air à température ambiante puis dans une étuve à 80 °C jusqu'à masse constante. La valeur de l'extrait sec (ES) permet d'accéder à la conversion en monomère (x) au moyen de la relation suivante:

$$x = \frac{\tau_{\text{polymère}}}{\tau_{\text{sol}}} = \frac{\text{ES} - \tau_{\text{NV}}}{\tau_{\text{sol}}}$$

où x conversion en monomère ;

$\tau_{\text{polymère}}$  taux de polymère expérimental ;

$\tau_{\text{sol}}$  taux de solide théorique (masse initiale de monomère / masse totale) ;

ES extrait sec ;

$\tau_{\text{NV}}$  taux de composés non volatils (hors polymère).





### 5.2.3 Spectroscopie UV-Visible

Cette technique a été utilisée dans le but d'évaluer le taux de fonctionnalité des homopolymères de poly(acrylate de 2-éthylhexyle) synthétisés en présence soit du dithiobenzoate de *tertio*-butyle, soit du TTC (Trithiocarbonate d'acrylate de 2-éthylhexyle (TTC(A2EH)<sub>2</sub>)). Les analyses ont été réalisées sur un spectrophotomètre CARY-1G de VARIAN. Les coefficients d'extinction molaire  $\epsilon$  du dithiobenzoate de *tertio*-butyle ainsi que du TTC ont été préalablement déterminés en analysant des solutions de concentrations variables de l'une ou l'autre espèce dans le toluène.

$\lambda^{\text{Abs max DTB}} = 522 \text{ nm}$  et  $\epsilon^{\text{DTB moléculaire}} = 115 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à 25°C dans le toluène

$\lambda^{\text{Abs max TTC}} = 433 \text{ nm}$  et  $\epsilon^{\text{TTC moléculaire}} = 40 \text{ L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$  à 25°C dans le toluène

*Remarque : dans le cas du DTB, la méthode n'est pas idéale dans la mesure où  $\epsilon^{\text{DTB moléculaire}} \neq \epsilon^{\text{DTB dans le polymère}}$ . En revanche, on peut considérer que  $\epsilon^{\text{TTC moléculaire}} = \epsilon^{\text{TTC dans le polymère}}$ .*

Les polymères sont analysés en solution dans le toluène, à des concentrations de l'ordre de  $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les équations suivantes permettent ensuite de calculer le taux de fonctionnalité des chaînes connaissant leur masse molaire moyenne en nombre.

$$A = \epsilon \times l \times [\text{fonction thio}]$$

où	A	Absorbance à $\lambda$
	$\epsilon$	coefficient d'extinction molaire / $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$
	l	longueur de cuve / cm
	$[\text{extrémités DTB}]$	concentration en extrémités dithiobenzoate / $\text{mol.L}^{-1}$

$$F^{UV} = \frac{[\text{fonction thio}]^{UV}}{[\text{chaînes}]^{SEC}} \times 100$$

où	$F^{UV}$	pourcentage de fonctionnalisation déterminé par UV / %
	$[\text{extrémités DTB}]^{UV}$	concentration en extrémités dithiobenzoate déterminée par spectrométrie UV-visible / $\text{mol.L}^{-1}$
	$[\text{chaînes}]^{SEC}$	concentration en chaînes déterminée par chromatographie d'exclusion stérique / $\text{mol.L}^{-1}$

#### 5.2.4 Analyses par chromatographie d'exclusion stérique -SEC-

**SEC détection R.I.** - Pour tous les polymères, les masses molaires moyennes en nombre ( $M_n$ ) des polymères ainsi que les distributions ( $I_p$ ) ont été obtenues par chromatographie d'exclusion stérique dans le THF munie de deux détecteurs : R.I. et U.V. (longueur d'onde modulable). Les masses molaires moyennes obtenues sont issues d'une calibration conventionnelle basée sur un étalonnage réalisé avec des standards polystyrène (de 162 à 1 090 000 g.mol<sup>-1</sup>). Le débit de la pompe est de 1 mL.min<sup>-1</sup>, la concentration des échantillons injectés est de 5 mg.mL<sup>-1</sup>, les colonnes sont thermostatées à 40°C.

**SEC Détection DSL** - Pour une analyse plus précise des polymères, une ligne de chromatographie d'exclusion stérique munie d'une détection par diffusion statique de la lumière (Viscotek) a été utilisée. Le débit de la pompe est de 1 mL.min<sup>-1</sup>, la concentration des échantillons injectés est comprise entre 5 mg.mL<sup>-1</sup> et 20 mg.mL<sup>-1</sup>, les colonnes sont thermostatées à 40°C. Le logiciel de traitement utilisé est OmniSEC v.4.1.

La détection est effectuée à 90° lorsqu'il n'y a pas de dépendance angulaire du signal, et à 7° lorsqu'il existe une dépendance angulaire ( $\lambda^{\text{laser}} = 670 \text{ nm}$ ). Cette méthode suppose la connaissance de l'incrément d'indice de réfraction  $dn/dc$  de l'espèce analysée dans le solvant; cependant, il est également possible de déterminer sa valeur en ligne, connaissant la concentration massique exacte de l'échantillon injecté, et en supposant que l'intégralité de l'échantillon ressort des colonnes. Le  $dn/dc$  du poly(acrylate de 2-éthylhexyle) est 0,072 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> <sup>115</sup>. Les valeurs de  $dn/dc$  pour les copolymères PA2EH-*b*-PAMe-*b*-PA2EH ont été déterminées en ligne. Pour la gamme de copolymères analysés, le  $dn/dc$  calculé 0,065-0,072 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Une partie des homopolymères PA2EH synthétisés a été analysée de cette manière. Une comparaison de la masse molaire moyenne en nombre obtenue avec une détection RI en passant par une calibration PS ( $M_n^{PS}$ ) avec les masses molaires moyennes en nombre obtenues avec une détection par diffusion de lumière ( $M_n^{LS}$ ) a été réalisée. Il est apparu qu'un facteur moyen de 1,12 existe entre les deux valeurs :

$$M_n^{LS}/M_n^{PS} = 1,12$$

Connaissant ce facteur, il a ainsi été possible pour les PA2EH n'ayant pas été analysés par SEC munie d'une détection par diffusion de lumière, de « recalculer » à partir de  $M_n^{PS}$ , une masse a priori plus proche de la réalité ( $M_n^r$ ) :

$$M_n^r = 1,12 \times M_n^{PS}$$

### 5.2.5 Analyses par chromatographie d'adsorption liquide -LAC-

*Ces analyses ont été réalisées en partie au Deutsches Kunststoff Institut (DKI) de Darmstadt\* par Jacques-Antoine Raust dans l'équipe du Pr. Pasch, et en partie au centre de recherche d'Aulnay-Sou-Bois de L'Oréal par Claudine Moire et Françoise Riou et Corinne Assor.*

**Principe** - Cette technique permet la séparation des chaînes en fonction de leur composition chimique et non pas de leur masse molaire. Elle consiste à injecter le polymère en solution dans une colonne macroporeuse ; le polymère est précipité en début de colonne, puis progressivement resolubilisé grâce à un gradient d'éluant choisi en fonction des natures chimiques du polymère. Dans les chapitres qui suivent, différents systèmes (colonne, gradient d'éluant) ont été mis en place pour chaque produit, pour obtenir la meilleure séparation. La technique met à profit la différence de polarité des espèces macromoléculaires de composition chimique différente pour les séparer.

**Préparation des échantillons** - La préparation des échantillons consiste à évaporer le solvant de synthèse et à peser puis dissoudre dans le tétrahydrofurane (THF) une quantité de polymère suffisante pour obtenir des solutions de concentration proche de 1 mg/mL.

**Colonnes** – Les colonnes choisies pour nos systèmes sont non polaires et composées de polystyrène réticulé par le divinylbenzène.

**Phases mobiles** - Les solvants servant à l'analyse sont tous de qualité HPLC. Il s'agit selon les cas de l'acétonitrile, et du méthanol pour les mauvais solvants et du THF comme bon solvant. Le débit de phase mobile est fixé à 1 mL.min<sup>-1</sup>. Les gradients partent tous de 100 % de mauvais solvant vers 70% ou 100 % de bon solvant. Dans notre cas, le gradient utilisé est toujours linéaire, et le temps est de 10 minutes.

**Appareillage chromatographique** – La chaîne de chromatographie liquide est composée de plusieurs éléments de la marque Waters. Un dégazeur à membrane InLine Degasser AF précède la pompe quatre voies de type Waters 600 controller. L'injecteur est un Waters 717 plus Auto sampler qui permet de gérer plus de 40 échantillons. Il est installé avec une boucle d'injection de 100 µL. Tous ces appareils sont contrôlés par le logiciel Millennium32 pour l'acquisition et le traitement des données.

**Description de nos systèmes PA2EH/PAMe** – Dans notre cas le PAMe est plus polaire que le PA2EH. Ces deux homopolymères sont solubles dans un mélange méthanol-THF, ou dans un mélange ACN-THF. Cependant, comparé au PA2EH, le PAMe est davantage soluble dans ces mélanges.

---

\* <http://www.dki-online.de/>

## Matériel et méthodes

En début d'analyse, le mauvais solvant (MeOH ou ACN selon les cas) entraîne l'adsorption et/ou la précipitation des macromolécules sur la colonne. L'éluion selective des chaînes se produit par augmentation de la proportion de THF dans la phase mobile. Les macromolécules les plus polaires, c'est-à-dire contenant les proportions les plus importantes en acrylate de méthyle, sont éluées en premier. Ces fractions sont suivies par les chaînes contenant des proportions croissantes en acrylate de 2-éthylhexyle. L'ordre d'éluion est donc le suivant : PAME, PA2EH-b-PAMe puis PA2EH.

Pour le système ACN THF, on a  $V_e^{PAMe} = 1$  mL et  $V_e^{PA2EH} = 12,3$  mL.

Pour le système ACN THF, on a  $V_e^{PAMe} = 6$  mL et  $V_e^{PA2EH} = 10$  mL.

Le ... rassemble les conditions de séparation pour toutes les analyses par LAC présentées dans le manuscrit.

**Détecteurs** – Deux types de détecteurs\* ont été employés pour ces analyses selon les produits à analyser : un détecteur évaporatif à diffusion de lumière -*DEDL*- ou bien un détecteur UV à longueur d'onde modulable.

Dans un cas, une analyse par LAC avec une détection **UV** à la longueur d'onde de 300 nm a été réalisée.

Dans la plupart des cas, c'est le **DEDL** (modèle PL-ELS 1000 de la société Polymer Laboratories) qui a été employé. Il s'agit d'un détecteur universel qui permet d'analyser toute molécule moins volatile que la phase mobile qui la transporte. La Figure 99 représente un DEDL.

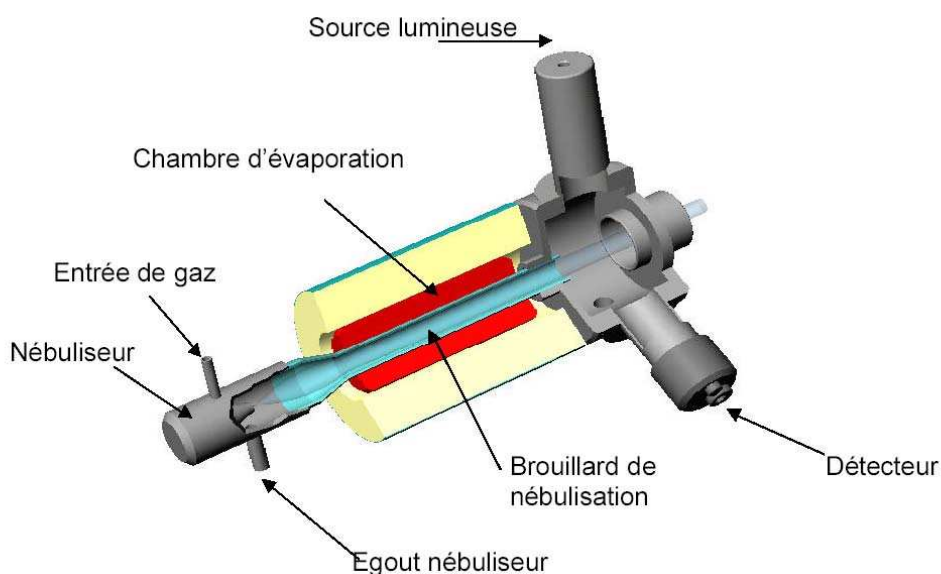


Figure 99 - schéma de fonctionnement du détecteur à évaporation et diffusion de lumière PL-ELS-1000

\* Il est à noter que le gradient de phase mobile empêche la mise en œuvre d'un réfractomètre.

Le fonctionnement du DEDL est le suivant : à la sortie des colonnes, la phase mobile contenant le polymère est nébulisée à l'aide d'un gaz vecteur, puis évaporée. Ainsi les solutés non volatils, tels que les polymères, se trouvent à l'état de particules entourées de vapeurs de la phase mobile et du gaz vecteur. Lorsque ce mélange arrive au niveau du détecteur, un faisceau lumineux focalisé coupe à angle droit la direction du flux de gaz. Un orifice est placé en face de la source pour récupérer le faisceau transmis. Lorsque seule la phase mobile pénètre dans le détecteur, aucune particule n'est formée et seules les vapeurs de solvants traversent le faisceau lumineux. Dans ce cas toute la lumière incidente est transmise et récupérée dans ce premier orifice. Un second orifice est présent dans cette chambre de détection dont la direction est décalée par rapport à celle du faisceau incident, l'angle entre ces deux directions est fixe. Cet orifice est destiné à collecter la lumière déviée lors du passage de particules au travers du faisceau lumineux. Les principaux mécanismes de déviation de la lumière sont la diffusion et la réfraction. La quantité de lumière détectée à ce niveau constitue l'intensité du signal de détection.

D'un premier abord l'utilisation du DEDL semble assez simple et tout à fait indiquée dans le cas des polymères (solutés généralement très peu volatils). Cependant, le DEDL est très difficilement applicable pour une détection quantitative des produits. En effet, la quantité de lumière déviée dépend de la concentration en soluté, de la taille des particules que l'on peut rapprocher de la masse molaire des polymères, de la composition chimique des polymères et de la composition de la phase mobile. De plus la réponse n'augmente pas de façon linéaire en fonction de ces différents facteurs. Il faut donc pour arriver à des résultats quantitatifs effectuer une calibration très poussée de l'appareil. Les analyses en LAC présentées dans ce manuscrit ont été réalisées sans calibration du détecteur. *(mais une partie des analyses par chromatographie 2D a été réalisée avec calibration du détecteur ; cf description de la méthode ci-dessous)*

### 5.2.6 Analyses par chromatographie 2D

*Comme les analyses par LAC, ces analyses ont été réalisées en partie au Deutsches Kunststoff Institut (DKI) de Darmstadt\* par Jacques-Antoine Raust dans l'équipe du Pr. Pasch, et en partie au centre de recherche d'Aulnay-Sou-Bois de L'Oréal par Claudine Moire et Françoise Riou et Corinne Assor.*

---

\* <http://www.dki-online.de/>

## Matériel et méthodes

L'analyse par **chromatographie 2D** consiste en la séparation des chaînes en fractions de même composition chimique par la technique d'adsorption liquide. Ces fractions sont ensuite à nouveau séparées par la technique de chromatographie d'exclusion stérique. Finalement, ces deux séparations successives permettent de cartographier le polymère en fonction des compositions chimiques et des masses molaires moyennes. Le détecteur utilisé pour la première dimension (LAC) est encore une fois un détecteur évaporatif à diffusion de lumière (DEDL).

**Système 2D-LC LAC x SEC** - La séparation sur la première dimension est réalisée dans des conditions très proches de celles utilisées pour les analyses par LAC, décrite précédemment : les colonnes sont non polaires et composées de polystyrène réticulé par le divinylbenzène. Le gradient d'éluant part de 100% de MeOH ou d'ACN vers 70% de THF. Le débit de la première dimension varie dans nos expériences entre  $0,05 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  et  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . La SEC est calibré à l'aide d'échantillons standards de PMMA. La séparation par SEC dans ces systèmes de 2D est en théorie moins précise qu'une séparation par SEC classique. Cependant, l'injection de standards a montré que les valeurs déterminées étaient proches des valeurs nominales.

**Système 2D-LC SEC x CC** - Un système de séparation particulier a également été mis en place pour une analyse, afin de mieux séparer les différentes espèces identifiées sur les chromatogrammes 2D LAC x SEC. Cette analyse procède selon la première dimension par une séparation SEC (comme précédemment) et selon la deuxième dimension par une séparation aux conditions critiques pour le bloc PA2EH ; cette analyse sera abrégée « 2D LC-SEC x LC-CC » dans le manuscrit. La chromatographie liquide en conditions critiques pour le bloc PA2EH permet de rendre ce bloc « invisible » pour le système chromatographique. Tous les homopolymères PA2EH sont élués au même volume, quelle que soit leur longueur. De plus, la phase mobile a été choisie de sorte qu'elle soit un bon solvant pour le PAMe. Dans ces conditions le PAMe est élué en mode d'exclusion. Finalement, les copolymères à blocs seront séparés en fonction de la longueur des blocs PAMe. En d'autres termes, cette séparation correspond à une sorte d'analyse SEC des blocs PAMe uniquement. Les conditions employées dans notre cas sont les suivantes :

Première dimension : SEC dans le THF à  $0.04 \text{ mL}/\text{min}$  sur colonnes PSS SDV  $10^3$ ,  $10^4$ ,  $10^5$  Å.

Deuxième dimension : LC-CC en conditions isocratiques ACN:THF 46:54 % v/v ,  $1.0 \text{ mL}/\text{min}$  sur deux colonnes PLRP-S.

La calibration est réalisée à partir d'échantillons standards de PMMA pour la première dimension, et le détecteur utilisé pour la seconde dimension est le DEDL.

Le tableau rassemble les conditions de séparations appliquées pour toutes les analyses par chromatographie 2D présentées dans la suite du manuscrit.

Tableau 54 – Récapitulatif des conditions de séparation pour les différentes analyses par chromatographie d'adsorption liquide présentées dans le manuscrit.

Chapitre / Figure (s)	échantillon	Débit (mL/min)	Type de gradient	Temps (min)	% éluant départ	% éluant final	Colonnes	Détecteur
3 / 3, 4, 5	Série LH29-30-31	1	linéaire	10	100% ACN	100% THF	PLRP-S (150 x 4,6 mm I.D. 5µm)	DEDL
3 / 13	LH239-1h à 4h	1	linéaire	10	100% MeOH	70% THF	2 PLRP-S 8 µm	DEDL
3 / 21	LH239-2h	1	linéaire	10	100% MeOH	70% THF	2 PLRP-S 8 µm	DEDL/UV
3 / 32, 33, 34	Série LH153, LH152, LH154	1	linéaire	10	100% ACN	100% THF	PLRP-S (150 x 4,6 mm I.D. 5µm)	DEDL
4 / 3	LH161-2h30	1	linéaire	10	100% MeOH	70% THF	PLRP-S (150 x 4,6 mm I.D. 5µm)	DEDL

Tableau 55 - Récapitulatif des conditions de séparation pour les différentes analyses par chromatographie 2D présentées dans le manuscrit.

Chapitre /figure	echantillon	Débit (mL/min)	Type de grad	Temps (min)	% éluant départ	% éluant final	Colonnes LAC	Calibration SEC	Séparation SEC
3/14, 15, 16, 17	LH26, puis série LH239	0,05	linéaire	200	100% MeOH	70% THF	PLRP-S 5 µm	PMMA	1.5 mL/min on PL HTS-C
4 / 4	LH161-2h30	1	linéaire	10	100% MeOH	70% THF	PLRP-S 5 µm	PMMA	1.5 mL/min on PL HTS-C
4 / 5	LH161-2h30	0,05	inéaire	200	100% ACN	70% THF	PLRP-S 5 µm	PMMA	

- 2D en conditions isocratiques :

1ère dimension: SEC in THF à 0.04 mL/min sur colonne PSS SDV 10<sup>3</sup>, 10<sup>4</sup>, 10<sup>5</sup> Å. 2<sup>ème</sup> dimension: LC-CC isocratique ACN:THF 46 54 % v/v à 1.0 mL/min sur colonnes 2 x PLRP-S. Calibration: PMMA, Detection: DEDL



## 5.3 Caractérisation des dispersions et des films

### 5.3.1 Diffusion de la lumière

La diffusion de la lumière par un matériau est le résultat de l'interaction entre l'onde électromagnétique qui traverse le matériau et le matériau en question. La mesure de ce rayonnement permet d'accéder à de nombreuses informations.

#### *Diffusion dynamique de la lumière -DLS-*

Le diamètre des particules des dispersions est déterminé par diffusion dynamique de la lumière à l'aide d'un Zetasizer Nano S90 (90° angle, 4 mW He-Ne laser at 633 nm) commercialisé par Malvern Instruments. Le rayon mesuré est le rayon hydrodynamique des particules. Dans notre cas, les particules ont en surface des « cheveux » PA2EH : le rayon mesuré ne reflète alors pas précisément la taille réelle de la particule, mais rend compte de la taille globale de l'objet à savoir la particule entourée de son enveloppe soluble PA2EH. Une valeur de polydispersité ( $\sigma$ ) est accessible au travers du logiciel ; elle caractérise une distribution monomodale et étroite des tailles de particules lorsque  $\sigma < 0,100$ .

#### *Diffusion Statique de la lumière -SLS-*

*Ces analyses ont été réalisées au Laboratoire de Physico-Chimie des Polymères et des milieux Dispersés\* (UMPC-ESPCI-CNRS), en collaboration avec Nadège Pantoustier.*

Les expériences ont été réalisées à 25°C sur un appareil constitué d'un corrélateur ALV-5000 combiné à un goniomètre Malvern et un photomultiplicateur ALV-800. La longueur d'onde du faisceau lumineux est de 514,5 nm. La technique permet d'accéder entre autres à la masse molaire moyenne en poids des objets diffusant. Les équations théoriques qui permettent d'accéder à cette valeur sont décrites ci-dessous.

Equations théoriques

La relation générale permettant la détermination des paramètres moléculaires des particules étudiées prend la forme suivante :

$$\frac{KC}{R_{\theta}} = \left( \frac{1}{M_w} + 2A_2C \right) \times \left( 1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right)$$

où K est la constante optique ( $\text{cm}^2 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$ ) donnée par la formule :

---

\* <http://www.ppm.d.espci.fr>

$$K = \frac{4\pi^2 n_{\text{réf}}^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{\lambda_0^4 \cdot N_A}$$

où  $R_\theta$  est le rapport de Rayleigh ( $\text{cm}^{-1}$ ) donné par la formule

$$R_\theta = \frac{I(\theta, T)_{\text{éch}} - I(\theta, T)_{\text{sol}}}{I(\theta, 20^\circ\text{C})_{\text{réf}}} \cdot R(20^\circ\text{C})_{\text{réf}}$$

et  $q$  le vecteur d'onde donné par la formule :

$$q = \frac{4\pi \cdot n_{\text{sol}} \cdot \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)}{\lambda_0}$$

Où

$n_{\text{réf}}$  indice de réfraction du solvant de référence qui sera le toluène pour toute l'étude ;

$dn/dc$  incrément d'indice de réfraction de la solution de polymère /  $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  ;

$\lambda_0$  longueur d'onde du laser / cm ;

$N_A$  nombre d'Avogadro /  $\text{mol}^{-1}$  ;

$C$  concentration en polymère /  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  ;

$\theta$  angle de mesure / rad ;

$I(\theta, T)_{\text{éch}}$  intensité diffusée par la solution de polymère à l'angle  $\theta$  et à la température de mesure / KHz ;

$I(\theta, T)_{\text{sol}}$  intensité diffusée par le solvant, ici l'isododécane, à l'angle  $\theta$  et la température de mesure / KHz ;

$I(\theta, 20^\circ\text{C})_{\text{réf}}$  intensité diffusée par le solvant de référence, ici le toluène à l'angle  $\theta$  et à  $20^\circ\text{C}$  / KHz ;

$R(20^\circ\text{C})_{\text{réf}}$  rapport de Rayleigh du toluène à  $20^\circ\text{C}$  /  $\text{cm}^{-1}$  ;

$M_w$  masse molaire moyenne en masse des particules diffusantes / g/mol ;

$A_2$  second coefficient du viriel /  $\text{cm}^3 \cdot \text{mol} \cdot \text{g}^{-2}$  ;

$R_g$  rayon de giration / cm ;

$n_{\text{sol}}$  indice de réfraction du solvant, l'isododécane.

## Matériel et méthodes

### Traitement des données

#### Détermination du rapport de Rayleigh $R_\theta$

En pratique, on mesure l'intensité diffusée par la solution de polymère aux différents angles à la température d'analyse  $I(\theta, T)_{\text{solution}}$  et l'intensité diffusée par le toluène aux mêmes angles à la température d'analyse  $I(\theta, T)_{\text{toluène}}$  ainsi qu'à 20°C  $I(\theta, 20^\circ\text{C})_{\text{toluène}}$ . L'intensité du solvant  $I(\theta, T)_{\text{eau}}$  est calculée à partir de l'intensité diffusée par le toluène  $I(\theta, T)_{\text{référence}}$  d'après la relation \*

$$I(\theta, T)_{\text{eau}} = \frac{I(\theta, T)_{\text{toluène}}}{10}$$

Le rapport de Rayleigh se calcule donc selon la formule

$$R_\theta = \frac{I(\theta, T)_{\text{éch}} - \frac{I(\theta, T)_{\text{toluène}}}{10}}{I(\theta, 20^\circ\text{C})_{\text{toluène}}} \times R(20^\circ\text{C})_{\text{toluène}}$$

La valeur du rapport de Rayleigh du toluène à 20°C est égale à  $0,33 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$  <sup>(†,‡)</sup>

#### Détermination de la constante optique K

$$K = \frac{4\pi^2 n_{\text{réf}}^2 \left(\frac{dn}{dc}\right)^2}{\lambda_0^4 \cdot N_A}$$

La longueur d'onde  $\lambda_0$  du laser utilisé est 514,5 nm.

Les valeurs d'indices de réfraction du toluène sont  $n_{\text{toluène}}(20^\circ\text{C}) = 1,496$

$$n_{\text{toluène}}(70^\circ\text{C}) = 1,454.$$

L'incrément d'indice de réfraction des solutions de polymère  $(dn/dc)$  a été déterminé expérimentalement.  $dn/dc_{\text{PA2EH-}b\text{-PAMe-}b\text{-PA2EH}} = 0,072 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

---

\* P. Aymard, These de Doctorat, Université du Maine (1995)

† E. Moreels, W. De Ceuninck, R. Finsy, *J. Chem. Phys.*, **86**, 618 (1987)

‡ J. M. Bender, R. J. Lewis, R. Pecora, *Macromolecules*, **22**, 2337 (1989)

Détermination des paramètres moléculaires  $R_g$ ,  $M_w$  et  $A_2$

A partir des intensités de diffusion mesurées à différents angles et pour plusieurs concentrations en polymère, nous pouvons déterminer les paramètres moléculaires à partir de la relation :

$$\frac{KC}{R_\theta} = \left( \frac{1}{M_w} + 2A_2C \right) \times \left( 1 + \frac{q^2 R_g^2}{3} \right)$$

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_{w,app}} \times \left( 1 + \frac{q^2 R_{g,app}^2}{3} \right)$$

$$\frac{KC}{R_\theta} = \frac{1}{M_{w,app}} + \frac{R_{g,app}^2}{3 \cdot M_{w,app}} \times q^2$$

où  $M_{p,app}$  et  $R_{g,app}$  sont respectivement la masse molaire moyenne en poids et le rayon de giration des objets à concentration en polymère fixée, c'est pourquoi ce sont des grandeurs apparentes.

Pour chaque concentration en polymère  $C_p$ , la variation du rapport  $KC/R_\theta$  en fonction de  $q^2$ , permet de déterminer à la concentration  $C$ , la masse molaire moyenne en poids apparente  $M_{w,app}$  et le rayon de giration apparent  $R_{g,app}$ , à partir de l'ordonnée à l'origine et de la pente de la droite.

Le rayon de giration vrai des objets est obtenu après extrapolation des résultats à concentration nulle.

La variation de  $1/M_{w,app}$  en fonction de la concentration en polymère  $C$ , permet d'obtenir la masse molaire moyenne en poids vraie des particules  $M_w$ , ainsi que le second coefficient du viriel  $A_2$ .

### 5.3.2 Microscopie électronique à transmission -MET-

L'appareil utilisé est un JEOL JEM CX II UHR à 100 keV équipé d'une caméra CCD haute résolution KeenView (Soft Imaging System) calibrée au moyen de trois échantillons de particules de polystyrène (PELCO 610-SET : 91, 300 et 482 nm) commercialisés par Ted Pella Inc. L'acquisition est gérée par le logiciel d'analyse d'images ITEM. Les échantillons de polyacrylate de méthyle (PMMA) à analyser sont dilués dans la phase continue (isododécane), puis déposés sur une grille de cuivre recouverte d'un

## Matériel et méthodes

film de carbone. Cette technique a été utilisée pour imager les dispersions, mais aucun calcul de diamètre moyen n'a été réalisé à partir des clichés.

### 5.3.3 Microscopie électronique à balayage -MEB-

Ces analyses ont été réalisées au centre de recherche d'Aulnay-Sous-Bois de L'Oréal.

L'appareil utilisé est un JEOL 6300F à effet de champ.

Les échantillons sont observés sous forme de film sec réalisé à partir de la dispersion brute (taux de solide de 20%) après avoir été métallisés au platine (couche de 20 nm).

### 5.3.4 Cryomicroscopie électronique à balayage -cryoMEB-

*Ces analyses ont été réalisées au centre de recherche d'Aulnay-Sous-Bois de L'Oréal par Marcelle Huart et Philippe Hallegot.*

L'appareil utilisé est un JEOL 6300F à effet de champ.

Les échantillons sont préparés par une méthode de congélation par sandwich. Une goutte de dispersion diluée ( $\tau_{\text{sol}} < 0,5\%$ ) dans l'isododécane est prise en sandwich entre deux lamelles de silicium\* de 10 mm de diamètre et de 1 mm d'épaisseur, séparées par une grille de microscopie électronique. Ces lamelles ont leurs faces polies. Le sandwich est alors rapidement plongé dans de l'azote pâteux (un mélange d'azote liquide et d'azote solide) préparé dans une enceinte à vide. La température du mélange est de  $-210^{\circ}\text{C}$ . La congélation très rapide de l'échantillon préserve son intégrité. Après congélation, le sandwich est ouvert dans l'azote liquide ( $-196^{\circ}\text{C}$ ). La lamelle de silicium sur laquelle la grille de microscopie électronique est restée adhérente est introduite et maintenue dans la chambre de préparation pendant 30 mn à  $-80^{\circ}\text{C}$  sous vide secondaire, afin de sublimer le solvant ainsi que le givre qui a pu se former pendant le transfert. Après sublimation, la température de l'échantillon est redescendue, toujours sous vide secondaire, à  $-180^{\circ}\text{C}$ . L'échantillon est alors recouvert de 15 nm de platine déposés par pulvérisation cathodique. La lamelle est ensuite transférée dans la chambre du microscope (JEOL 6300F à effet de champ) pour une observation à  $-180^{\circ}\text{C}$  et 3.8 kVolts.

### 5.3.5 Microscopie à force atomique -AFM-

Les mesures d'AFM ont été réalisées en collaboration avec C. Fretigny, du laboratoire PPMD UPMC-ESPCI-CNRS UMR7615.

---

\* fabricant SILTRONIX

L'appareil utilisé est un AFM Veeco DI Dimension 3100. Les échantillons (taux de solide de 20% environ) sont déposés sous forme liquide sur une pastille de mica fraîchement clivée. Après évaporation du solvant (séchage sous hotte ou à l'étuve selon l'échantillon), ils sont observés en tapping mode à une fréquence de 242 KHz.



### 5.3.6 Analyses thermomécaniques dynamiques –DMA et DMTA-

Ces analyses ont été réalisées au centre de recherche d'Aulnay-Sous-Bois de L'Oréal par Marco Vicić et Josselin Vazquez.

L'appareillage utilisé est un DMA 2980 (TA Instruments). La rigidité des films (module de conservation  $E'$ ) ainsi que l'amortissement mécanique ( $\tan \delta$ ) ont été quantifiés à température ambiante par analyse mécanique dynamique (DMA). Les zones de transition vitreuse ont également été déterminées par analyse thermomécanique dynamique (DMTA). Les conditions opératoires de ces mesures sont rassemblées dans la tableau suivant :

		DMA	DMTA
Essais	Appareillage	DMA 2980 (TA Instruments)	
	Type de sollicitation	traction sur films	
	Fréquence (s) de sollicitation	1 à 20Hz	1Hz
	Température	+23°C	-100 à + 150°C à 3°/min
	Nombre d'essais par polymère	5	3
Eprouvettes	Temps de séchage des films	10 jours à 50% HR*	
	Épaisseur des films	350 à 400 $\mu\text{m}$	
	Géométrie des éprouvettes	rectangulaire (10x5mm)	

\* Humidité relative



## 6 Conclusion générale

L'essentiel de ce travail de thèse a porté sur la polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT en dispersion organique. L'étude bibliographique a mis en évidence le nombre relativement peu important de travaux jusqu'alors consacrés à la polymérisation radicalaire contrôlée en dispersion. Les études décrites font apparaître la difficulté d'appliquer la PRC au procédé en dispersion : le contrôle de la polymérisation compromet très souvent le caractère monodisperse de la dispersion. Pour contourner ce problème, de récentes stratégies fructueuses sont apparues. L'une d'entre elles consiste à utiliser un agent de contrôle sous forme macromoléculaire. Celui-ci joue alors le double rôle d'agent de contrôle et de précurseur de stabilisant. Dans un second temps, il a été montré qu'il peut tout simplement être astucieux de mettre à profit la réactivité importante de ces espèces pour les utiliser comme précurseur de stabilisant lors de la polymérisation en dispersion, sans pour autant viser le contrôle de la polymérisation. Ils constituent une alternative intéressante aux macroréactifs de type macromamorceur, macromonomère ou autre.

C'est dans ce contexte, motivés par L'Oréal, que nous nous sommes intéressés à la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane en présence de poly(acrylate de 2-éthylhexyle) -PA2EH- fonctionnalisés thiocarbonylthio.

Dans un premier temps, la synthèse de ces macro(agent RAFT) a été entreprise. Deux PA2EH différents ont ainsi pu être réalisés : Un PA2EH porteur d'un groupement dithiobenzoate (DTB) en extrémité de chaîne d'une part, et un PA2EH fonctionnalisé trithiocarbonate (TTC) en son milieu d'autre part. Une fois les conditions de synthèse établies pour mener à un bon contrôle de la polymérisation, plusieurs PA2EH-DTB et PA2EH-TTC de degré de polymérisation moyen en nombre différents ont été obtenus. Les cinétiques de ces polymérisations se révèlent relativement rapides et les taux de fonctionnalité en groupement thiocarbonylthio élevés.

Par la suite, ces deux types de macro(agent RAFT) ont donc été utilisés lors de la polymérisation de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane. Dans les deux cas, des dispersions de particules stables sont obtenues ; il apparaît que ces systèmes se ségrègent très rapidement dans le cours de la réaction. L'utilisation du PA2EH-TTC se révèle fructueuse : la polymérisation est contrôlée, la cinétique est rapide, des particules de diamètre de l'ordre de 50 nm monodisperses en taille sont obtenues. Il a été montré que ces dernières sont composées de copolymères triblocs de la forme PA2EH-*b*-PAMe-*b*-PA2EH bien définis en termes de longueur et de composition chimique. En revanche, l'utilisation du PA2EH-DTB dans les mêmes conditions révèle des caractéristiques très différentes : même si les dispersions obtenues sont stables, les polymérisations souffrent d'un effet



## Conclusion générale

retard marqué, ne sont pas contrôlées, et le PA2EH-DTB n'est que partiellement consommé. Nous avons montré que c'est l'état dispersé du système associé à la nature dithiobenzoate du macro(agent RAFT) qui est en cause puisque ces caractéristiques ne sont pas observées en milieu homogène. De plus, il apparaît que lorsque la nucléation est retardée, le PA2EH-DTB est davantage consommé, et la distribution des masses molaires moyennes se resserre. Enfin, des caractérisations par chromatographie 2D ont permis de mettre en évidence différentes populations de chaînes dans les premiers temps de la polymérisation (conversions < 10%). Ces analyses montrent que la proportion de PA2EH-DTB résiduel semble fixée très tôt dans le cours de la réaction. Deux populations de copolymères sont identifiées : des chaînes vivantes, majoritaires (à ce stade encore précoce de la polymérisation) et chaînes mortes dont la proportion semble augmenter avec la conversion. Finalement, nous avons proposé un mécanisme permettant d'expliquer les caractéristiques observées pour nos deux systèmes (DTB et TTC), ainsi que celles décrites par deux autres équipes de recherche pour des systèmes similaires (utilisation d'un macro(agent RAFT) DTB en polymérisation en dispersion). Afin de confirmer ou d'infirmer ce mécanisme, des pistes à étudier ont été mentionnées : utilisation d'un PA2EH porteur d'une fonction trithiocarbonate en extrémité de chaîne, compléter la série des monomères polymérisés (acrylate de méthyle et acrylate de *tertio*-butyle) par les acrylates d'éthyle et de propyle...

Enfin, dans une optique plus applicative, nous avons utilisé le PA2EH-TTC en tant que précurseur de stabilisant toujours lors de polymérisations de l'acrylate de méthyle en dispersion dans l'isododécane, sans viser le contrôle de la polymérisation. Nous avons montré qu'il était ainsi possible d'obtenir des dispersion de particules de diamètre compris entre 100 et 200 nm, monodisperses en taille, et ce pour de faibles teneurs en PA2EH-TTC (3 à 6% massique par rapport au monomère). Le rôle majeur de la fonction trithiocarbonate dans le mécanisme a été mis en évidence. Celle-ci permet une consommation très importante du PA2EH-TTC. Il a par ailleurs été possible de réticuler ces dispersions. Enfin, les caractéristiques mécaniques des films issus de ces dispersions sont améliorées par rapport aux films de référence de L'Oréal (dispersions utilisant un autre type de stabilisant). Cette méthode de formation du stabilisant *in situ* se révèle donc particulièrement intéressante.

## 7 Références bibliographiques

- (1) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Hart, E. *Chemical Reviews (Washington D. C.)* **2001**, *101*, 3661.
- (2) Studer, A.; Schulte, T. *Chemical Record* **2005**, *5*, 27.
- (3) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chemicals Reviews (Washington D. C.)* **2001**, *101*, 2921.
- (4) Kamigato, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chemical Reviews (Washington D. C.)* **2001**, *101*, 3689.
- (5) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Australian Journal of Chemistry* **2005**, *58*, 379.
- (6) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. In *Int. Pat. 9801478*, 1998.
- (7) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669.
- (8) Barner-Kowollik, C. *Handbook of RAFT Polymerization*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, 2008.
- (9) Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
- (10) Copart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S. Z.; Michelet, D. In *WO 98/58974*; Rhodia Chimie, 1998.
- (11) Favier, A.; Charreyre, M.-T. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 653.
- (12) Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer International* **2000**, *49*, 993.
- (13) Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256.
- (14) Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2273.
- (15) Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6977.
- (16) Destarac, M.; Charmot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, 1035.
- (17) Destarac, M.; Bzducha, W.; Taton, D.; Gauthier-Gillaizeau, I.; Zard, S. Z. *Macromolecular Rapid Communications* **2002**, *23*, 1049.
- (18) Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Charleux, B.; Coote, M. L.; Drache, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Klumperman, B.; Lowe, A. B.; McLeary, J. B.; Moad, G.; Monteiro, M. J.; Sanderson, R. D.; Tonge, M. P.; Vana, P. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44*, 5809.
- (19) Hawthorne, D. G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5457.
- (20) McCormick, C. L.; Lowe, A., B. *Acc Chem Res* **2004**, *37*, 312.
- (21) McLeary, J. B.; Calitz, F. M.; McKenzie, J. M.; Tonge, M. P.; Sanderson, R. D.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2383.
- (22) McLeary, J. B.; McKenzie, J. M.; Tonge, M. P.; Sanderson, R. D.; Klumperman, B. *Chemical Communications (Cambridge, United Kingdom)* **2004**, 1950.
- (23) Bathfield, M.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Ladaviere, C.; Charreyre, M.-T.; Delair, T. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 856.
- (24) Geelen, P.; Klumperman, B. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2007**, *40*, 3914.
- (25) Venkatesch, R.; Staal, B. B. P.; Klumpermann, B.; Monteiro, M. J. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7906.
- (26) Hawthorne, D. G.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 5457.

## Références bibliographiques

- (27) Drache, M.; Schmidt-Naake, G.; Buback, M.; Vana, P. *Polymer International* **2005**, *46*, 8483.
- (28) Kwak, Y.; Goto, A.; Tsujii, Y.; Murata, Y.; Komatsu, K.; Fukuda, T. *Macromolecules* **2002**, *35*, 3026.
- (29) Chernikova, E.; Morozov, A.; Leonova, E.; Garina, E.; Golubev, V.; Bui, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2004**, *37*, 6329.
- (30) Calitz, F. M.; Tonge, M. P.; Sanderson, R. D. *Macromolecules* **2003**, *36*, 5.
- (31) Calitz, F. M.; Tonge, M. P.; Sanderson, R. D. *Macromol Symp* **2003**, *193*, 277.
- (32) Buback, M.; Vana, P. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1299.
- (33) Buback, M.; Janssen, O.; Oswald, R.; Schmatz, S.; Vana, P. *Macromolecular Symposia* **2007**, *248*, 158.
- (34) Coote, M. L.; Radom, L. *J Am Chem Soc* **2003**, *125*, 1490.
- (35) Coote, M. L. *Macromolecules* **2004**, *37*, 5023.
- (36) Shim, S. E.; Jung, H.; Lee, H.; Biswas, J.; Choe, S. *Polymer* **2003**, *44*, 5563.
- (37) Save, M.; Guillaneuf, Y.; Gilbert, R. G. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 693.
- (38) Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Pham, B. T. T.; Hawket, B. S.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9243.
- (39) Gilbert, R. G. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4256.
- (40) Lacroix-Desmazes, P. Polymerisation en dispersion. In *Les latex synthétiques - Elaboration, propriétés, applications*; Pichot, P. T. D. L., Ed., 2006.
- (41) Ito, K.; Kawaguchi, S. *Advances in Polymer Science* **2005**, *175*, 299.
- (42) Osmond, D. W. J.; Thompson, H. H. (ICI) Dispersion Polymerization; GB 893 429, 1962.
- (43) Barrett, K. E. J. *Dispersion Polymerization in Organic Media*; Wiley-Interscience, Londres, 1975.
- (44) Bromley, C. W.; Davies, S. P. "Novel waterborne latices"; Waterborne and higher-solids coating symp, 1986, New Orleans, USA.
- (45) Palluel, A. L. L.; Westby, M. J.; Bromley, C. W.; Davies, S. P.; Backhouse, A. J. *Makromol Chem-M Symp* **1990**, *35/36*, 509.
- (46) Shen, S.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S. *J Polym Sci Pol Chem* **1993**, *31*, 1393.
- (47) Paine, A. J. *Journal of Colloid Interface Science* **1990**, *138*, 157.
- (48) Paine, A. J. *Macromolecules* **1990**, *23*, 3109.
- (49) Lacroix-Desmazes, P.; Guillot, J. *Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics* **1998**, *36*, 325.
- (50) Dawkins, J. V.; Shakir, S. A. *Colloids Surf* **1988**, *32*, 345.
- (51) Hoelderle, M.; Baumert, M.; Muelhaupt, R. *Macromolecules* **1997**, *30*, 3420.
- (52) Gabaston, L. I.; Jackson, R. A.; Armes, S. P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2883.
- (53) Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J.-F.; Chauvin, F.; Severac, R.; Boutevin, B. *Macromolecules* **2001**, *34*, 8866.
- (54) Osmond, D. W. J.; Waite, F. A.; Walbridge, D. J. Dispersion polymerization; (Imperial Chemical Industries Ltd.). GB, 1969; pp 6 pp.
- (55) Pelton, R. H.; Osterroth, A.; Brook, M. A. *Journal of Colloid Interface Science* **1990**, *137*, 120.
- (56) Pelton, R. H.; Osterroth, A.; Brook, M. A. *Journal of Colloid Interface Science* **1991**, *147*, 523.
- (57) Kobayashi, S.; Uyama, H.; Choi, J. H.; Matsumoto, Y. *Polymer International* **1993**, *30*, 265.
- (58) Capek, I.; Riza, M.; Akashi, M. *Eur. Polym. J.* **1994**, *31*, 895.
- (59) Lacroix-Desmazes, P.; Guyot, A. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4508.
- (60) Shim, S. E.; Jung, H.; Lee, K.; Lee, J. M.; Choe, S. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *279*, 464.

- (61) Jung, H.; Kim, S. Y.; Lee, K.; Lee, B. H.; Shim, S. E.; Choe, S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *43*, 3566.
- (62) Jung, H.; Song, K.; Lee, K.; Lee, B. H.; Choe, S. *Journal of Colloid Interface Science* **2007**, *308*, 130.
- (63) Srinivasan, S. A.; Hedrick, J. L.; McKean, D. R.; Miller, R. D.; Hilbom, J. G. *Polymer* **1998**, *39*, 1497.
- (64) Klein, S. M.; Manoharan, V. N.; Pine, D. J.; Lange, F. F. *Colloid and Polymer Science* **2003**, *282*, 7.
- (65) Dawkins, J. V.; Taylor, G. J. *J. Chem. Soc.* **1980**, *76*, 1263.
- (66) Baines, F. L.; Dionisio, S.; Billingham, N. C.; Armes, S. P. *Macromolecules* **1996**, *29*, 3096.
- (67) Lee, J. M.; Lee, B. H.; Choe, S. *Polymer* **2006**, *47*, 3838.
- (68) Yildiz, U.; Hazer, B.; Capek, I. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1995**, *231*, 135.
- (69) Topp, M. D. C.; Dijkstra, P. J.; Talsma, H.; Feijen, J. *Macromolecules* **1997**, *30*, 8518.
- (70) Topp, M. D. C.; Leunen, I. H.; Dijkstra, P. J.; Tauer, K.; Schellenberg, C.; Feijen, J. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4986.
- (71) Okubo, M.; Fujii, S.; Maenaka, H.; Minami, H. *Colloid Polym Sci* **2002**, *280*, 183.
- (72) Bourgeat-Lami, E.; Guyot, A. *Colloid Polym Sci* **1997**, *275*, 716.
- (73) Fujii, S.; Minami, H.; Okubo, M. *Colloid Polym Sci* **2004**, *282*, 569.
- (74) Zheng, G.; Pan, C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 95.
- (75) Minami, H.; Kagawa, Y.; Kawahara, S.; Shigematsu, J.; Fujii, S.; Okubo, M. *Designed Monomers and Polymers* **2004**, *7*, 553.
- (76) McHale, R.; Aldabbagh, F.; Zetterlund, P. B.; Okubo, M. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1465.
- (77) Ryan, J.; Aldabbagh, F.; Zetterlund, P. B.; Okubo, M. *Polymer* **2005**, *46*, 9769.
- (78) Delaittre, G.; Save, M.; Charleux, B. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1528.
- (79) Bathfield, M.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Charreyre, M.-T.; Pichot, C.; Delair, T. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1540.
- (80) Schneider, M.; Mülhaupt, R. *Polym. Bull.* **1994**, *32*, 545.
- (81) Jenkins, A. D.; Maxfield, D.; Dos Santos, C. G.; Walton, D. R. M.; Stejskal, J.; Kratochvil, P. *Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **1992**, *13*, 61.
- (82) Minami, H.; Kagawa, Y.; Kuwahara, S.; Shigematsu, J.; Fujii, S.; Okubo, M. *Designed Monomers and Polymers* **2004**, *7*, 553.
- (83) Shim, S. E.; Oh, S.; Chang, Y. H.; Jin, M.-J.; Choe, S. *Polymer* **2004**, *45*, 4731.
- (84) Song, J.-S.; Tronc, F.; Winnik, M. A. *Journal of The American Chemical Society* **2004**, *126*, 6562.
- (85) Oh, S.; Kim, K.; Lee, B. H.; Shim, S. E.; Choe, S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, *44*, 62.
- (86) Ryan, J.; Aldabbagh, F.; Zetterlund, P. B.; Okubo, M. *Polymer* **2005**, *46*, 9769.
- (87) McHale, R.; Aldabbagh, F.; Zetterlund, P. B.; Okubo, M. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 1465.
- (88) McHale, R.; Aldabbagh, F.; Zetterlund, P. B.; Minami, H.; Okubo, M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 6853.
- (89) Song, J.-S.; Tronc, F.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2006**, *39*, 8318.
- (90) Zheng, G.; Zheng, Q.; Pan, C. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2006**, *207*, 216.
- (91) Delaittre, G.; Save, M.; Charleux, B. *Macromolecular Rapid Communications* **2007**, *28*, 1528.
- (92) Min, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2007**, *40*, 7217.
- (93) Saikia, P. J.; Lee, J. M.; Lee, B. H.; Choe, S. *Macromolecular Symposia* **2007**, *248*, 249.

## Références bibliographiques

- (94) Thurecht, K. J.; Gregory, A. M.; Wang, W.; Howdle, S. M. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2007**, *40*, 2965.
- (95) Wan, W.-M.; Pan, C.-Y. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2007**, *40*, 8897.
- (96) Gregory, A. M.; Thurecht, K. J.; Howdle, S. M. *Macromolecules (Washington, DC, United States)* **2008**, *41*, 1215.
- (97) Howdle, S. M.; Thurecht, K. J.; Wang, W.; Gregory, A. M. Controlled dispersion polymerization process by reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) agents; (The University of Nottingham, UK). WO, 2008; pp 40pp.
- (98) Saikia, P. J.; Lee, J. M.; Lee, K.; Choe, S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2008**, *46*, 872.
- (99) Xia, J.; Johnson, T.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; DeSimone, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4802.
- (100) Kaczmarek, H.; Kaminska, A.; Swiatek, M.; Rabek, J. F. *Angewandte Makromolekulare Chemie* **1998**, *261-262*, 109.
- (101) LaMer, V. K.; Dinegar, R. H. *Journal of The American Chemical Society* **1950**, *72*, 4847.
- (102) Shen, S.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1994**, *32*, 1087.
- (103) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K.; Saban, M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7228.
- (104) Odell, P. G.; Veregin, R. P. N.; Michalak, L. M.; Brousmiche, D.; Georges, M. K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8453.
- (105) Veregin, R. P. N.; Odell, P. G.; Michalak, L. M.; Georges, M. K. *Macromolecules* **1996**, *29*, 4161.
- (106) Cunningham, M. F.; Tortosa, K.; Lin, M.; Keoshkerian, B.; Georges, M. K. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2002**, *40*, 2828.
- (107) Yasuda, M.; Seki, H.; Yokoyama, H.; Ogino, H.; Ishimi, K.; Ishikawa, H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3261.
- (108) Shaffer, K. A.; Jones, T. A.; Canelas, D. A.; DeSimone, J. M. *Macromolecules* **1996**, *29*, 2704.
- (109) O'Neill, M. L.; Yates, M. Z.; Johnston, K. P.; Smith, C. D.; Wilkinson, S. P. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2838.
- (110) Yates, M. Z.; Shah, P. S.; Johnston, K. P.; Lim, K. T.; Webber, S. *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *227*, 176.
- (111) Giles, M. R.; Hay, J. N.; Howdle, S. M.; Winder, R. J. *Polymer* **2000**, *41*, 6715.
- (112) Wang, R.; Cheung, H. M. *Journal of Applied Polymer Science* **2004**, *93*, 545.
- (113) Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization, second fully revised edition*, 2006.
- (114) "Initiators for High Polymers, BTB Communication," Akzo Nobel Polymer Chemicals, June 2006.
- (115) Castignolles, P. Cinétique de la polymérisation radicalaire des acrylates par polymérisation par LASER pulsé et chromatographie d'exclusion stérique multi-détection (PLP-SEC) : analyse critique, Université Pierre et Marie Curie, 2003.
- (116) Perrier, S.; Takolpuckdee, P.; Mars, C. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2033.
- (117) Theis, A.; Feldermann, A.; Charton, N.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2595.
- (118) Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Krstina, J.; Moad, G.; Postma, A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2000**, *33*, 243.
- (119) Lai, J. T.; Filla, D.; Shea, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 6754.
- (120) Jiang, X. L.; Schoenmakers, P. J.; van Dongen, J. L. J.; Lou, X. W.; Lima, V.; Brokken-Zijp, J. *Anal. Chem.* **2003**, *75*, 5517.

- (121) Postma, A.; Davis, T. P.; Moad, G.; O'Shea, M. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5371.
- (122) Ahmad, N. M.; Britton, D.; Heatley, F.; Lovell, P. A. *Macromol. Symp.* **1999**, *143*, 231.
- (123) Ahmad, N. M.; Heatley, F.; Lovell, P. A. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2822.
- (124) Farcet, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Pirri, R. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4912.
- (125) Heatley, F.; Lovell, P. A.; Yamashita, T. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7636.
- (126) Becker, P.; Buback, M.; Sandmann, J. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 2113.
- (127) Delaittre, G.; Nicolas, J.; Lefay, C.; Save, M.; Charleux, B. *Soft Matter* **2004**, *2*, 223.
- (128) Delaittre, G.; Nicolas, J.; Lefay, C.; Save, M.; Charleux, B. *Chem Commun (Camb) FIELD Full Journal Title:Chemical communications (Cambridge, England)* **2005**, 614.
- (129) Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Nguyen, D.; Pham, B. T. T.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H.; Hawket, B. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2192.
- (130) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Australian Journal of Chemistry* **2005**, *58*, 379.
- (131) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Australian Journal of Chemistry* **2006**, *59*, 669.
- (132) Manguian, M.; Save, M.; Charleux, B. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, *27*, 399.
- (133) Moad, G.; Solomon, D. H. *The Chemistry of Radical Polymerization, second fully revised edition*; Elsevier Science, 2006.
- (134) Goto, A.; Sato, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 402.
- (135) Goto, A.; Fukuda, T. *Prog Polym Sci* **2004**, *29*, 329.
- (136) LaRue, I.; Adam, M.; Zhulina, E. B.; Rubinstein, M.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N.; Ivanov, D. A.; Gearba, R. I.; Anokhin, D. V.; Sheiko, S. S. *macromolecules* **2008**, *41*, 6555.
- (137) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602.
- (138) Leibler, L.; Ruzette, A.-V.; Tencé-Girault, S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5804.
- (139) Nicolas, J.; Ruzette, A. V.; Farcet, C.; Gérard, P.; Magnet, S.; Charleux, B. *Polymer* **2007**, *48*, 7029.
- (140) Tseng, C. M.; LU, Y. Y.; El-Asser, M. S.; Vanderhoff, J. W. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1986**, *24*, 2995.
- (141) Rudin, A.; Thomson, B.; Lajoie, G. *Journal of Applied polymer Science* **1996**, *59*, 2009.
- (142) Horak, D. J. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37*, 3785.
- (143) Hattori, M.; Sudol, E. D.; El-Aasser, M. S. *Journal of Applied polymer Science* **1993**, *50*, 2027.
- (144) Yang, W. L.; Yang, D.; Hu, J. H.; Wang, C. C.; Fu, S. K. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2001**, *39*, 555.
- (145) Yang, W. L.; Hu, J. H.; Tao, Z. H.; Li, L.; Wang, C. C.; Fu, S. K. *Colloid Polymer Science* **1999**, *277*, 446.
- (146) Yang, W. L.; Tao, Z. H.; Hu, J. H.; Wang, C. C.; Fu, S. K. *Macromolecular Symposia* **2000**, *150*, 211.
- (147) Song, J.-S.; Tronc, F.; Winnik, M. A. *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 6562.
- (148) Song, J.-S.; Winnik, M. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8300.
- (149) Flory, P. J. *Principles of polymer Chemistry*; Cornell University. Ithaca, New York, 1953; Vol. 579.
- (150) Berger, K. C.; Brandrup, G. *Polymer Handbook*, 3rd ed.; J. Wiley & Sons, New York, 1989.
- (151) Smolyaninov, I. I.; Davis, C. C.; Elliott, J.; Wurtz, G. A.; Zayats, A. V. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2005**, *72*, 085442/1.
- (152) Wang, J.; Liang, J.; Wu, H.; Yuan, W.; Wen, Y.; Song, Y.; Jiang, L. *Polymer International* **2008**, *57*, 509.

## Références bibliographiques

- (153) He, X.; Thomann, Y.; Leyrer, R. J.; Rieger, J. *Polymer Bulletin (Heidelberg, Germany)* **2006**, *57*, 785.
- (154) Hu, S.; Men, Y.; Roth, S. V.; Gehrke, R.; Rieger, J. *Langmuir* **2008**, *24*, 1617.
- (155) Gajiev, G. M.; Golubev, V. G.; Kurdyukov, D. A.; Medvedev, A. V.; Pevtsov, A. B.; Sel'kin, A. V.; Travnikov, V. V. *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics* **2005**, *72*, 205115/1.

## 8 Annexes

### Réactifs

Les réactifs utilisés sont regroupés dans les tableaux suivants. Il est à noter que les acrylates de méthyle et de 2-éthylhexyle ainsi que le méthacrylate de méthyle ont été distillés sous pression réduite avant leur utilisation.

### *Synthèse des agents RAFT*

Réactif	Abréviation	Caractéristiques	
		Origine	Pureté (%) <sup>a</sup>
l'acide S-(Thiobenzoyl)thioglycolique	-	Aldrich	99
<i>tertio</i> -butylmercaptan	-	Aldrich	99
bromure de 2-bromopropanoyle	-	Aldrich	97
alcool de 2-éthylhexyle	-	Aldrich	99,6

### *Polymérisations*

Réactif	Abréviation	Caractéristiques	
		Origine	Pureté (%) <sup>a</sup>
Acrylate de 2-éthylhexyle	A2EH	Fluka	98
Acrylate de méthyle	AMe	Aldrich	99
Acrylate de <i>tertio</i> -butyle	AtBu		
Méthacrylate de méthyle	MMA	Aldrich	99
Diméthacrylate de di(éthylèneglycol)	EGDMA		
peroxy-2-éthylhexanoate (= Trigonox 21S®)	T21S	Akzonobel	97%
isododécane	-	Innovene	Mélange d'isoparaffines C12

<sup>a</sup> : pureté exprimée en pourcentage massique



## Récapitulatif des polymérisations

Tableau 56 □ synthèse des macro(agents RAFT).

exp	agent RAFT	[T21S] <sub>0</sub>	[RAFT] <sub>0</sub>	Temps (h)	Conv. (%)	M <sub>n</sub> <sup>th</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> <sup>PS</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> <sup>LS</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> <sup>r</sup> (g/mol)	DP <sub>n</sub> <sup>*</sup>	Ip	F <sup>UV</sup> (%)	F <sup>RMN</sup> (%)
LH225	DTB-tBu	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	4,6 x 10 <sup>-2</sup>	22	98	19 000	19 635	-	<b>21 990</b>	118	1,17	-	-
LH237	DTB-tBu	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	4,5 x 10 <sup>-2</sup>	1,8	53	10 690	9 180	-	<b>10 280</b>	55	1,10	103	-
LH07	DTB-tBu	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	4,5 x 10 <sup>-2</sup>	2,0	58	11 490	12 250	-	<b>13 720</b>	72	1,14	91	-
LH26	DTB-tBu	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	4,4 x 10 <sup>-2</sup>	4,0	83	16 420	18 230	<b>21 160</b>	-	114	1,14	81	86
LH177	DTB-tBu	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	4,4 x 10 <sup>-2</sup>	2,25	63	12 760	12 040	-	<b>13 480</b>	71	1,21	-	-
LH186	TTC	4,0 x 10 <sup>-3</sup>	4,4 x 10 <sup>-2</sup>	6,0	83	17 090	14 910	-	<b>16 700</b>	88	1,09	-	-
LH189	TTC	3,7 x 10 <sup>-3</sup>	4,4 x 10 <sup>-2</sup>	0,7	43	8 800	7 660	<b>8 340</b>	-	42	1,17	96	-
LH188	TTC	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	4,5 x 10 <sup>-2</sup>	1,2	67	13 560	12 250	<b>13 650</b>	-	72	1,12	90	-
LH131	TTC	4,6 x 10 <sup>-3</sup>	4,4 x 10 <sup>-2</sup>	5,0	89	18 300	16 400	<b>19 200</b>	-	102	1,08	73	-
LH04	TTC	4,4 x 10 <sup>-3</sup>	4,4 x 10 <sup>-2</sup>	4,0	80	16 000	21 020	-	<b>23 540</b>	125	1,15	-	-
LH222	TTC	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	1,5 x 10 <sup>-2</sup>	22,8	95	55 720	44 750	<b>57 500</b>	-	310	1,10	88	-
LH132	TTC	4,8 x 10 <sup>-3</sup>	4,4 x 10 <sup>-2</sup>	5,0	89	18 120	17 690	<b>18 590</b>	-	98	1,08	79	-

\*calculé à partir de M<sub>n</sub><sup>LS</sup>, la masse molaire moyenne en nombre issue de l'analyse par SEC-détection par diffusion statique de la lumière ; et lorsque cette analyse n'a pas été réalisée, c'est M<sub>n</sub><sup>r</sup>, la masse molaire moyenne en nombre « recalculée », qui est prise en compte : M<sub>n</sub><sup>r</sup> = M<sub>n</sub><sup>PS</sup> x 1,12 ; avec M<sub>n</sub><sup>PS</sup>, la masse molaire moyenne en nombre issue de l'analyse par SEC conventionnelle-calibration basée sur des standards PS, et 1,12 le coefficient empirique déterminé à partir de la moyenne de M<sub>n</sub><sup>LS</sup>/M<sub>n</sub><sup>PS</sup> pour quelques échantillons.

Tableau 57 □ élimination des fonctions thiocarbonylthio

exp	$n^{T21S} / n^{PA2EH-DTB}$	Temps (h)	Macro(agent RAFT) de départ				Polymère « défonctionnalisé »	
			exp	group <sup>t</sup>	$M_n^{PS \text{ avant}}$ (g/mol)	$I_p^{\text{avant}}$	$M_n^{PS \text{ après}}$ (g/mol)	$I_p^{\text{avant}}$
LH246	20/1	5	LH26	DTB	18 230	1,14	17 470	1,16
LH132 <sup>après def.</sup>	20/1	5	LH132	TTC	17 690	1,08	8 630	1,24

Tableau 58 □ extensions de chaîne.

exp	Macro(agent RAFT)	milieu	$[T21S]_0$ (mol/L)	$[\text{macro RAFT}]_0$ (mol/L)	Temps (h)	Conv. (%)	$M_n^{\text{th}}$ (g/mol)	$M_n^{PS}$ (g/mol)	$I_p$
LH179	LH177 = PA2EH-DTB	En masse	$1,56 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	2	54	145 620	113 300	1,38
LH183	LH177 = PA2EH-DTB	isododécane	$1,80 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	2	12	25 190	58 820	1,44

Tableau 59 □ polymérisations en dispersion- chapitre 3

exp	Monomère	Macro(agent RAFT)	[T21S] <sub>0</sub> (mol/L)	[macro RAFT] <sub>0</sub> (mol/L)	$\tau^{\text{sol a}}$	Temps (h)	Conv. (%)	M <sub>n</sub> <sup>PS</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> <sup>LS</sup> (g/mol)	Ip	D <sub>z</sub> (nm) / $\sigma^b$
LH29	AMe	PA2EH <sub>114</sub> -DTB (LH26)	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	1,3 x 10 <sup>-3</sup>		8	100	56 060	-	18	93 / 0,09
LH30	AMe	PA2EH <sub>114</sub> -DTB (LH26)	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	0,22	24	85	46 440	-	6,1	51 / 0,22 <sup>c</sup>
LH31	AMe	PA2EH <sub>114</sub> -DTB (LH26)	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	7,9 x 10 <sup>-3</sup>		48	48	28 940	-	1,8	39 / 0,18 <sup>c</sup>
LH45	AMe	PA2EH <sub>72</sub> -DTB (LH07)	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	4,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,11	24	77	-	-	-	79 / 0,11 <sup>c</sup>
LH266	AtBu	PA2EH <sub>114</sub> -DTB (LH26)	1,7 x 10 <sup>-3</sup>	3,9 x 10 <sup>-3</sup>		8	90	56 230	-	2,4	66 / 0,08
LH239	AMe	PA2EH <sub>114</sub> -DTB (LH26)	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	0,32	1	3	-	-	-	3 populations
						2	6	-	-	-	46 / 0,17
						4	9	-	-	-	60 / 0,03
LH153	AMe	PA2EH <sub>2x51</sub> -TTC (LH131)	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	1,3 x 10 <sup>-3</sup>		2	91	-	99 670	3,1	50 / 0,03
LH152	AMe	PA2EH <sub>2x51</sub> -TTC (LH131)	1,7 x 10 <sup>-3</sup>	3,9 x 10 <sup>-3</sup>		3	92	-	52 630	1,5	30 / 0,03
LH154	AMe	PA2EH <sub>2x51</sub> -TTC (LH131)	1,5 x 10 <sup>-3</sup>	7,7 x 10 <sup>-3</sup>		4	100	-	39 955	1,2	54 / 0,10
LH210	AMe	PA2EH <sub>2x21</sub> -TTC (LH189)	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	0,30	1,5	82	-	51 730	1,4	34 / 0,01
LH208	AMe	PA2EH <sub>2x36</sub> -TTC (LH188)	1,7 x 10 <sup>-3</sup>	4,0 x 10 <sup>-3</sup>	0,30	3	89	-	46 830	1,5	41 / 0,03
LH207	AMe	PA2EH <sub>2x51</sub> -TTC (LH131)	1,6 x 10 <sup>-3</sup>	3,8 x 10 <sup>-3</sup>	0,32	3	82	-	32 630	1,1	31 / 0,03
LH234	AMe	PA2EH <sub>2x155</sub> -TTC (LH222)	1,7 x 10 <sup>-3</sup>	3,9 x 10 <sup>-3</sup>	0,48	1,5	95	-	100 360	1,5	-

<sup>a</sup> : taux de solide théorique à 100% de conversion. <sup>b</sup> : polydispersité de la dispersion. <sup>c</sup> : distribution bimodale sur la mesure en nombre.