



Synthèse de copolymères diblocs par le procédé RAFT : Application pour revêtements anti-salissures marines hybrides FRC/SPC

Marlene Lejars

► To cite this version:

Marlene Lejars. Synthèse de copolymères diblocs par le procédé RAFT : Application pour revêtements anti-salissures marines hybrides FRC/SPC. Autre [cond-mat.other]. Université de Toulon, 2012. Français. NNT : 2012TOUL0011 . tel-01077898

HAL Id: tel-01077898

<https://theses.hal.science/tel-01077898>

Submitted on 27 Nov 2014

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.

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES (E.D. 250)

LABORATOIRE MAPIEM (E.A.4323)

THÈSE

présentée par :

Marlène LEJARS

Ingénieur ENSCBP

Soutenue le : **22 Octobre 2012**

pour obtenir le grade de

Docteur

Spécialité : Chimie et Physico-Chimie des Polymères

Synthèse de copolymères diblocs par le procédé RAFT

Application pour revêtements anti-salissures

marines hybrides FRC/SPC

JURY :

M. Denis BERTIN , <i>Professeur, Université Aix-Marseille</i>	Président du jury
M. Daniel TATON , <i>Professeur, ENSCBP</i>	Rapporteur
Mme Karine VALLEE-REHEL , <i>Professeur, Université Bretagne-Sud</i>	Rapporteur
M. Jean-Pierre PAUTASSO , <i>Expert DGA</i>	Examineur
M. Michel GILLARD , <i>PPG coatings</i>	Invité
M. Marcel VOS , <i>PPG Coatings</i>	Invité
M. André MARGAILLAN , <i>Professeur, USTV</i>	Directeur de thèse
Mme Christine BRESSY , <i>MCF, USTV</i>	Co-encadrante

*« La Science ? Après tout, qu'est-elle, sinon une
longue et systématique curiosité ? »*

André Maurois

REMERCIEMENTS

Ce manuscrit est l'aboutissement de trois années de doctorat qui se sont déroulées au sein du laboratoire Matériaux Polymères Interfaces Environnement Marin (MAPIEM), à l'Université du Sud Toulon-Var.

Je remercie André Margaillan, directeur du laboratoire MAPIEM et directeur de cette thèse pour m'avoir accueillie au laboratoire et confié ce travail. Je tiens particulièrement à remercier Christine Bressy, ma co-encadrante de thèse, pour la confiance et l'autonomie qu'elle m'a accordées, pour ses connaissances scientifiques, sa rigueur, son dynamisme et sa disponibilité.

J'adresse de chaleureux remerciements à Daniel Taton et Karine Vallée-Réhel pour avoir accepté d'évaluer ce travail, ainsi qu'à Denis Bertin pour avoir présidé mon jury de thèse.

Je voudrais remercier la DGA pour le financement de cette thèse et notamment Jean-Pierre Pautasso pour sa participation à mon jury. Je remercie également la société PPG pour m'avoir engagée en tant que doctorant-conseil pendant deux années, et particulièrement Michel Gillard et Marcel Vos pour leur expertise et leur enthousiasme lors de nos réunions d'avancement en France et aux Pays-Bas ainsi que pour leur présence dans ce jury de thèse.

Que Laurence Charles reçoive mes remerciements pour notre collaboration sur des études en spectroscopie de masse. Je souhaite également remercier Nadia Canilho, une ancienne du MAPIEM et maintenant MCF à Nancy, pour son soutien et ses conseils tout au long de ma thèse ainsi que pour les analyses en AFM et en SAXS.

Je souhaite adresser un grand merci à tous les membres du laboratoire MAPIEM et en particulier aux membres de la « Team MAPIEM », notamment les anciens : Meryll (l'amie des animaux), Madeleine, Charlène, Claire, Lydia, Walid, Christelle ; et les plus ou déjà moins nouveaux : Florence (miss catastrophe ;-)), Aurore, Denis, Ahlem, Cynthia, Perrine, Dutduan. Ça a été un plaisir de travailler à vos côtés et de partager ces moments de joie et de bonne humeur ainsi que les sorties en dehors du labo.

REMERCIEMENTS

Je remercie aussi les membres du SIM notamment Julie, Céline et Amélie pour les discussions du midi et Jean-Michel pour ses conseils sur les analyses thermiques et la RMN.

Merci également à la communauté vietnamienne du laboratoire, en particulier Hy, Hoi, Nguyen, Hang, Thuy, Thu, pour leur gentillesse et pour m'avoir fait découvrir quelques spécialités vietnamiennes.

Évidemment, je n'oublie pas de remercier Sandra M., ma collègue et amie, pour nos délires de bureau et la bonne ambiance au radeau, et sans qui cette aventure de thèse n'aurait pas été la même !

Un petit clin d'œil à mes amies CPBiennes, mes « grosses » de Bordeaux, Jessie, Laureline, Marine, Tiphaine, avec qui j'ai gardé contact malgré le fait qu'on se soit un peu expatriées aux quatre coins de la France ; à July, mon amie d'enfance, 2012 aura été une année de changement pour toute les deux ; aux thésards et stagiaires du laboratoire NSysA, à Bordeaux, en particulier Christophe, Yémima et Aude, pour la bonne ambiance pendant mon stage de Master 2 et pour m'avoir donné l'envie de faire une thèse ; et enfin M. Valadié, mon professeur de physique-chimie, en terminale S au lycée Daguin de Mérignac, pour m'avoir proposé de participer aux Olympiades de la Chimie en 2004 qui furent le point de départ de mon aventure dans la Chimie !

Je tiens à remercier infiniment mes parents, ma sœur Pauline, la « belle-famille », Sylvie, Didier, Fanny, pour leurs encouragements et leur soutien. Merci spécialement à ma mère, Christine, qui m'a donné son sens du détail et son côté perfectionniste, et à mon père, Michel, pour son sens de la diplomatie et la théorie du compromis !

Enfin, merci à Sébastien, qui partage ma vie depuis bientôt neuf ans, qui m'a donné confiance en moi et qui me soutient tous les jours....

LISTE DES COMMUNICATIONS

➤ Publications :

- Lejars M., Margaillan A., Bressy C., « Fouling release coatings : a non-toxic alternative to biocidal antifouling coatings », *Chemical Reviews* **2012**, 112, 4347-4390.
- Charles L., Lejars M., Margaillan A., Bressy C., « Fragmentation pathways of methacrylic homopolymers with labile trialkylsilyl ester side-groups—A mass spectrometric investigation of the RAFT process », *International Journal of Mass Spectrometry* **2012**, 311, 31-39.

➤ Communications orales :

- Lejars M., Margaillan A., Bressy C., « Synthèse de copolymères greffés hydrolysables à base de méthacrylate de polydiméthylsiloxane par le procédé RAFT », Workshop Biofouling & Antifouling, Toulon, 18 avril **2012**.
- Lejars M., Margaillan A., Bressy C., « Grafted copolymers based on polydimethylsiloxane and poly(tert-butyldimethylsilyl methacrylate) synthesized by the RAFT process: a new class of binders for FRC/SPC hybrid antifouling coatings », 6^{èmes} Journées Franco-Italiennes de Chimie, Marseille, 16-17 avril **2012**.
- Lejars M., Margaillan A., Bressy C., « Synthèse de polymères hybrides FRC/SPC à architecture contrôlée par le procédé RAFT pour applications antisalissures marines », 2^{èmes} Rencontres Scientifiques de l'Ecole Doctorale ED250, Marseille, 4-5 Avril **2012**.
- Lejars M., Margaillan A., Bressy C., « Synthèse de polymères hybrides FRC/SPC à architecture contrôlée par le procédé RAFT pour l'élaboration de revêtements antifouling respectueux de l'environnement », 39^{ème} Journées d'Etudes des Polymères Organiques (JEPO39), Val Joly, Eppe-Sauvage, France, 16-21 Octobre **2011**.

➤ Communications par affiche :

- Lejars M., Margaillan A., Bressy C., « Development of FRC/SPC hybrid antifouling coatings », 16th Annual International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Seattle, Etats-Unis, 24-28 juin **2012**.
- Lejars M., Margaillan A., Bressy C., « Controlled polymerization by the RAFT process of tri-alkylsilyl methacrylates and study of their hydrolysis kinetics in alkaline media », 16th Annual International Congress on Marine Corrosion and Fouling, Seattle, Etats-Unis, 24-28 juin **2012**.
- Lejars M., Bressy C., Margaillan A., « Polymérisation contrôlée par le procédé RAFT de méthacrylates de tri-alkylsilyl et étude de leur cinétique d'hydrolyse en milieu basique », 22^{ème} Journée de la Chimie SCF-PACA, Toulon, France, 11 mars **2011**. Prix de la meilleure communication par affiche section Chimie des Matériaux et Chimie de Environnement.
- Lejars M., Margaillan A., Bressy C., « Élaboration de revêtements antisalissures marines, hybrides FRC/SPC, sans biocides », Doctoriales DGA-X-ParisTech, Fréjus, Octobre **2010**.

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

➤ Composés chimiques

AIBN	azobisisobutyronitrile
AMA	méthacrylate d'allyle
BA	acrylate de butyle
BESN	<i>N</i> - <i>tert</i> -butyl-(1- <i>tert</i> -butyl-2-éthylsulfinyl)propyl nitroxyde
bpy	2,2'-bipyridine
BMA	méthacrylate de <i>n</i> -butyle
BPO	peroxyde de benzoyle
BriBuBr	bromure de 2-bromoisobutyryle
CDB	cumyl dithiobenzoate (2-phénylprop-2-yl dithiobenzoate)
CPDB	2-cyanoprop-2-yle dithiobenzoate
CTA-0610	S-(2-cyanoprop-2-yl)-S-dodécyltrithiocarbonate
CTA-DB	S,S-dibenzyltrithiocarbonate
DCC	N,N'-dicyclohexylcarbodiimide
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DMF	diméthylformamide
DMPHSiMA	méthacrylate de diméthylphénylsilyle
dNbpy	4,4'-di- <i>n</i> -nonyl-2,2'-bipyridine
EGDMA	diméthacrylate d'éthylène glycol
Et-BriBu	éthyl 2-bromoisobutyrate
FOMA	méthacrylate de 1,1dihydroperfluorooctyle
HEMA	méthacrylate de 2-hydroxyéthyle
HxFIM	méthacrylate de 1-trifluorométhyl-2,2,2-trifluoroéthyle
MAA	acide méthacrylique
MAD3M	méthacrylate de (heptaméthyltrisiloxy)diméthylsilyle
MATM2	méthacrylate de bis(triméthylsilyloxy)méthylsilyle
MDPhSiMA	méthacrylate de méthyldiphénylsilyle
Me ₆ TREN	tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine
MIBK	méthylisobutylcétone
MMA	méthacrylate de méthyle
MP	méthoxypropanol
PDMS	poly(diméthylsiloxane)
PDMSMA	méthacrylate de poly(diméthylsiloxane)
PEG-FA	acrylate de polyéthylène glycol fluoré
PEI	polyéthylèneimine
PEOMA	poly(éthylène glycol) méthyl éther méthacrylate
PFSt	2,3,4,5,6-pentafluorostyrène
PLAMA	méthacrylate de poly(D-lactide)

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

PVC	poly(chlorure de vinyle)
SG-1	<i>N-tert-butyl-N</i> -[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)] nitroxyde
SiEMA	méthacrylate de 2-(triméthylsiloxy)éthyle
St ou Sty	styrène
TBAF	fluorure de tétra- <i>n</i> -butylammonium
TBDMSiMA	méthacrylate de <i>tert</i> -butyldiméthylsilyle
TBDPhSiMA	méthacrylate de <i>tert</i> -butyldiphénylsilyle
TBP	peroxyde de <i>tert</i> -butyle
TBSiA	acrylate de tri- <i>n</i> -butylsilyle
TBSiMA	méthacrylate de tri- <i>n</i> -butylsilyle
TBT	tri-butylétain
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyl nitroxyde
TESiMA	méthacrylate de tri-éthylsilyle
TFEM	méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle
THF	tétrahydrofurane
TiBSiMA	méthacrylate de tri- <i>iso</i> -butylsilyle
TIPNO	2,2,5-tri-méthyl-4-phényl-3-azahexane-3-nitroxyde
TiPSiA	acrylate de tri- <i>iso</i> -propylsilyle
TiPSiMA	méthacrylate de tri- <i>iso</i> -propylsilyle
TMSiMA	méthacrylate de tri-méthylsilyle
TPhSiMA	méthacrylate de tri-phénylsilyle
TREN	tris(2-aminoéthyl)amine
VAc	acétate de vinyle
V-601	diméthyl 2,2'-azobisisobutyrate
UMA	uréthane méthacrylate

➤ Polymérisation

ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
CTA	agent de transfert de chaîne
macro-CTA	agent de transfert de chaîne polymérique
MADIX	Macromolecular Design by Interchange of Xanthates
NMP	Nitroxide-Mediated Polymerization
PA	polymérisation anionique
photo-PR	polymérisation radicalaire conventionnelle photo-induite
PR	polymérisation radicalaire conventionnelle
PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
PRDR	polymérisation radicalaire par désactivation réversible
RAFT	Radical Addition Fragmentation chain Transfer
SET-LRP	Single Electron-Transfer-Living Radical Polymerization

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

➤ Autres abréviations

CPV	concentration pigmentaire volumique
CPVC	concentration pigmentaire volumique critique
FRC	Fouling release coating
SPC	Self-polishing coating

➤ Symboles

$[A]$	concentration molaire en amorceur
C_{tr}	constante de transfert d'un CTA
d	nombre de chaînes produites par terminaison
dn/dc	incrément d'indice de réfraction
DP_n	degré de polymérisation
f	constante d'efficacité de l'amorceur
f_i	fraction molaire du monomère M_i dans le milieu
E_a	énergie d'activation
F_i	fraction molaire en unités monomère M_i dans le copolymère
I_p	indice de polymolécularité
k_a	constante de vitesse d'addition
k_{act}	constante de vitesse d'activation
k_d	constante de vitesse de dégradation de l'amorceur
$k_{désact}$	constante de vitesse de désactivation
k_{ex}	constante de vitesse d'échange
k_f	constante de vitesse de fragmentation
k_g	constante globale de vitesse
k_i	constante de vitesse d'amorçage
k_{ij}	constante de vitesse d'addition du monomère M_i un radical polymérique $poly-M_j^\bullet$.
k_p	constante de vitesse de propagation
k_t	constante de vitesse de terminaison
k_{tc}	constante de vitesse de terminaison croisée
k_{tr}	constante de vitesse de transfert
L	ligand
$[M]$	concentration molaire en monomère M
M_{eq}	masse molaire équivalente
M_n	masse molaire moyenne en nombre
M_n^{th}	masse molaire moyenne en nombre théorique
Mt^m	métal de transition
$P_n^\bullet$	chaîne propageante radicalaire active
r	rapport de réactivité
R	constante des gaz parfaits
T	température
T_g	température de transition vitreuse
$t_{rét}$	temps de rétention

ABRÉVIATIONS ET SYMBOLES

V_p	vitesse de propagation
X_i	fraction massique en monomère M_i
χ	paramètre d'interaction de Flory-Huggins
ϕ	fraction volumique
γ_L	tension de surface d'un liquide
γ_S	énergie de surface d'un solide
γ_S^p	composante polaire de l'énergie de surface
γ_S^d	composante dispersive de l'énergie de surface
γ_S^{LW}	composante Lifshitz-van der Waals de l'énergie de surface
γ_S^{AB}	composante acide-base de l'énergie de surface
γ_S^+	composante acide de l'énergie de surface
γ_S^-	composante basique de l'énergie de surface
λ	nombre de branchements par chaîne
θ	angle de contact statique
θ_{adv}	angle de contact à l'avancée
θ_{rec}	angle de contact au retrait
$\Delta\theta$	hystérèse

SOMMAIRE

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
Chapitre I - ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	5
1. Résumé	5
2. Revue: « Fouling-Release Coatings, a Non-toxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings »	6
Chapitre II - SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BASE DE MONOMÈRES HYDROLYSABLES CONTENANT UN GROUPEMENT SILOXANE	51
1. Introduction	53
2. Rappels bibliographiques	54
2.1. Polymérisation radicalaire conventionnelle	54
2.2. Polymérisation radicalaire contrôlée	55
2.2.1. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)	58
2.2.2. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)	60
2.2.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT	62
3. Synthèse d'homopolymères à base de MAD3M et MATM2	71
3.1. Comparaison entre la polymérisation radicalaire conventionnelle et la polymérisation contrôlée par le procédé RAFT	71
3.2. Effet de la nature de l'agent de transfert de chaîne sur la polymérisation RAFT	74
3.2.1. Comparaison entre le CPDB et le CTA-0610	74
3.2.2. Comparaison entre le CPDB et le CTA-DB	77
3.3. Détermination des constantes globales de vitesse de polymérisation	79
4. Synthèse de copolymères à base de MAD3M ou de MATM2, et de méthacrylate de méthyle	81
4.1. Copolymères à base de MAD3M	81

SOMMAIRE

4.2.	Copolymères à base de MATM2	84
4.2.1.	Synthèse de copolymères diblocs à base de MATM2	84
4.2.2.	Synthèse de copolymères statistiques à base de MATM2	92
5.	Conclusions.....	95
6.	Références bibliographiques	97
7.	Annexe.....	101
Chapitre III - SYNTHÈSE DE POLYMÈRES À BASE DE MÉTHACRYLATE DE TRI-ALKYLSILYLE ET DE MÉTHACRYLATE DE POLY(DIMÉTHYLSILOXANE)		105
1.	Introduction.....	107
2.	Etude bibliographique	108
2.1.	Synthèse de polymères à base de (méth)acrylate de tri-alkylsilyle	108
2.2.	Synthèse de polymères greffés à base de poly(diméthylsiloxane)	113
2.2.1.	Généralités sur les poly(diméthylsiloxane)s.....	113
2.2.2.	Méthodes de synthèse pour l'obtention de polymères greffés.....	113
2.2.3.	Copolymères comportant des chaînes greffées à base de PDMS	118
3.	Synthèse d'homopolymères par le procédé RAFT	122
3.1.	Homopolymères de méthacrylate de tri-alkylsilyle	122
3.2.	Homopolymères de méthacrylate de poly(diméthylsiloxane)	125
4.	Synthèse de copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA	127
4.1.	Synthèse de copolymères greffés statistiques	128
4.1.1.	Détermination des rapports de réactivité du TBDMSiMA et du PDMSMA.....	128
4.1.2.	Copolymères greffés statistiques p(TBDMSiMA-co-PDMSMA).....	131
4.1.3.	Copolymères greffés statistiques p(PDMSMA-co-TBDMSiMA-co-MMA)	133
4.2.	Synthèse de copolymères greffés diblocs	135
4.2.1.	Copolymères greffés diblocs pTBDMSiMA-b-pPDMSMA.....	135
4.2.2.	Copolymères greffés diblocs pPDMSMA-b-pTBDMSiMA.....	138
4.2.3.	Copolymères greffés diblocs pPDMSMA-b-p(TBDMSiMA-co-MMA)	139

SOMMAIRE

5. Conclusions.....	142
6. Références bibliographiques.....	143
7. Annexe.....	149
 Chapitre IV - RELATIONS MICROSTRUCTURE-PROPRIÉTÉS DES POLYMÈRES	151
1. Introduction.....	153
2. Cinétiques d'hydrolyse	153
3. Propriétés thermiques.....	155
3.1. Stabilité thermique.....	155
3.1.1. Rappels bibliographiques	156
3.1.2. Homopolymères silylés.....	160
3.1.3. Copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA	168
3.2. Température de transition vitreuse	172
3.2.1. Homopolymères silylés.....	172
3.2.2. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères hybrides MATM2	173
3.2.3. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS	175
4. Propriétés de formation de film	177
4.1. Homopolymères silylés.....	178
4.2. Copolymères à base de monomères MATM2	179
4.1. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS.....	180
5. Propriétés de surface	183
5.1. Homopolymères silylés.....	183
5.2. Copolymères à base de monomères hybrides MATM2	184
5.3. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS.....	189
6. Mise en évidence de la morphologie : étude préliminaire	194

SOMMAIRE

6.1.	Rappels bibliographiques	194
6.1.1.	Morphologies des copolymères à blocs	194
6.1.2.	Morphologies des copolymères greffés	195
6.2.	Copolymères à base de monomères hybrides MATM2	197
6.3.	Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS.....	198
7.	Conclusions.....	201
8.	Références bibliographiques	203
9.	Annexes	207

Chapitre V - PROPRIÉTÉS EN IMMERSION DES LIANTS POLYMÈRES ET DES PEINTURES FORMULÉES

.....	211
1. Introduction.....	213
2. Rappels bibliographiques	213
2.1. Généralités sur la formulation de peinture.....	213
2.1.1. Principaux composants d’une peinture.....	213
2.1.2. Particularités des peintures anti-salissures marines	215
2.2. Revêtements anti-salissures marines érodables à base de polymères silylés.	215
3. Formulation de peintures anti-salissures marines	217
3.1. Composition des peintures.....	217
3.2. Application des peintures.....	218
3.3. Caractérisation des revêtements formulés avant immersion.....	219
3.3.1. Aspect visuel.....	219
3.3.2. Hydrophobie et énergie de surface.....	219
4. Évolution des propriétés des liants polymères et des revêtements formulés en immersion	222
4.1. Évolution des propriétés d’érosion en immersion statique en eau de mer artificielle...	222
4.1.1. Liants et revêtements formulés contenant des copolymères à base de MATM2 ..	222
4.1.2. Copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA.....	226

SOMMAIRE

4.2.	Évolution de l'hydrophobie des surfaces en immersion statique en eau de mer artificielle	227
4.2.1.	Liants et revêtements formulés contenant des copolymères à base de MATM2 ..	227
4.2.2.	Copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA.....	234
4.3.	Évolution des activités anti-salissures marines des revêtements en immersion statique <i>in situ</i>	237
4.3.1.	Formulations contenant des polymères à base de MATM2	237
4.3.2.	Formulations contenant des copolymères à base de TBDMSiMA, MMA et PDMSMA.	246
5.	Conclusions.....	247
6.	Références bibliographiques	249
7.	Annexes	251
 Chapitre VI - PARTIE EXPÉRIMENTALE		263
1.	Protocoles de synthèse	265
1.1.	Purification des réactifs	265
1.2.	Polymères à base de MAD3M et MATM2	265
1.2.1.	Synthèse d'homopolymères, $M_n^{\text{th}}=10000$ g/mol	265
1.2.2.	Synthèse de copolymères diblocs	266
1.2.3.	Synthèse de copolymères statistiques	269
1.3.	Polymères à base de monomères de méthacrylate de tri-alkylsilyle et de PDMSMA	271
1.3.1.	Synthèse d'homopolymères.....	271
1.3.2.	Synthèse de copolymères diblocs à base de TBDMSiMA et de PDMSMA	272
1.3.3.	Synthèse de copolymères statistiques à base de TBDMSiMA et de PDMSMA	273
2.	Formulation de peintures et propriétés antisalissures des revêtements	275
2.1.	Formulation	275
2.1.1.	Protocole de formulation	275
2.1.2.	Application des peintures.....	276
2.2.	Immersion des revêtements en milieu naturel.....	277

SOMMAIRE

2.2.1.	Site d'immersion.....	277
2.2.2.	Protocole d'inspection.....	278
3.	Techniques de caractérisation	279
3.1.	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire	279
3.1.1.	Appareillage.....	279
3.1.2.	Caractérisation des monomères	279
3.1.3.	Détermination de la conversion en monomère et caractérisation des polymères	280
3.1.4.	Détermination de la proportion en groupements silylés non-hydrolysés lors des suivis de cinétique d'hydrolyse d'homopolymères silylés en RMN- ¹ H	281
3.2.	Chromatographie d'exclusion stérique	284
3.3.	Calorimétrie différentielle à balayage.....	285
3.4.	Analyse thermogravimétrique.....	285
3.5.	Immersion statique en eau de mer artificielle	286
3.6.	Mesures d'angles de contact et détermination des énergies de surface	286
3.7.	Microscopie à Force Atomique	287
3.8.	Diffusion des rayons X aux petits angles	288
3.9.	Mesure de perte de masse.....	289
 CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		291

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Toute surface immergée dans l'eau de mer est rapidement colonisée par des organismes marins (bactéries, algues, mollusques), connus sous le nom de salissures marines ou « fouling » en anglais. Cette colonisation a de sérieux impacts, en particulier pour l'industrie navale, engendrant notamment une détérioration accélérée des matériaux (corrosion), une augmentation de la rugosité de la coque et une surconsommation en carburant. Il a été récemment estimé que le coût associé aux salissures marines pour l'armée américaine représente cinquante-six millions de dollars par an, soit un milliard de dollars sur quinze ans.¹ La colonisation des coques de navires peut également engendrer de sérieux problèmes environnementaux par le transport d'espèces non-autochtones dans d'autres éco-systèmes marins.²

Depuis l'Antiquité, des revêtements anti-salissures marines ont été développés pour lutter contre la colonisation d'organismes marins sur les coques des navires. Les premières techniques utilisaient des clous en cuivre ou des revêtements à base de cire, de métaux lourds (plomb) ou de composés toxiques comme l'arsenic.³ Au milieu des années 60, les peintures auto-polissantes (Self-Polishing Coatings, SPC) incorporant du tri-butylétain (TBT), biocide à large spectre d'action, ont été les premières à montrer une efficacité anti-salissures marines durable (5 ans) et à moindre coût. Les polymères hydrolysables contenus dans ces peintures, permettaient une érosion contrôlée du revêtement et la libération constante de TBT sous forme d'oxydes. Cependant, à la fin des années 70, différentes études ont montré les effets néfastes du TBT sur plusieurs espèces marines, dont une espèce d'huîtres du Bassin d'Arcachon, pour lesquelles les concentrations élevées en TBT dans le milieu marin ont causé des malformations de la coquille et des problèmes de reproduction.⁴⁻⁶

L'impact du TBT sur des organismes marins non-ciblés a amené plusieurs gouvernements à restreindre son utilisation. La France fut le premier pays à interdire l'application de peintures à base de TBT sur les bateaux de moins de vingt-cinq mètres de long en 1982. En octobre 2001, l'Organisation Maritime Internationale a adopté la convention internationale sur les systèmes anti-salissures qui a interdit (i) l'utilisation de TBT dans la fabrication de peintures anti-salissures marines à partir de 2003 et (ii) la présence de ces peintures sur les bateaux à partir de 2008.⁷

Depuis l'interdiction du TBT, les peintures anti-salissures à base de cuivre sont les plus utilisées mais le cuivre pose également des problèmes environnementaux. D'autres alternatives aux TBT ont été développées avec l'utilisation de biocides de synthèse ou d'origine naturelle. Néanmoins, le coût global associé au développement de nouveaux biocides ou de nouvelles peintures à base de

biocides a considérablement augmenté puisqu'ils sont désormais soumis à la Directive Biocide Européenne. Cette directive requiert plusieurs études de risques avant leur enregistrement et leur autorisation de mise sur le marché.⁸

L'augmentation des coûts associés à l'utilisation de biocides et l'anticipation des futures lois limitant leur utilisation a réactivé le développement de stratégies anti-salissures marines non-toxiques, tels que les « Fouling Release Coatings » (FRCs), littéralement « revêtements qui relarguent les salissures marines », pour lesquels la recherche avait été mise de côté à cause du succès des peintures à base de TBT dans les années 70.

Les FRCs incluent les revêtements à base de silicone et de fluoropolymères. Leur principe général est qu'ils minimisent la force d'adhésion des salissures marines de sorte qu'elles puissent être décrochées de la surface par les forces hydrodynamiques qu'elles subissent lorsque le bateau navigue ou par un léger nettoyage mécanique. L'efficacité des FRCs dépend en particulier de leur faible énergie de surface, de leur faible module élastique ainsi que leur épaisseur et de leur faible rugosité. Leur durée d'efficacité est d'environ cinq à dix ans. L'inconvénient des FRCs est qu'ils peuvent être colonisés pendant les périodes statiques à quai, notamment par des biofilms de diatomées, qui sont difficilement retirés lorsque le bateau navigue.⁹

Ce travail de recherche a pour but de développer un nouveau revêtement anti-salissures marines, hybrides FRC/SPC, plus respectueux de l'environnement. Ce revêtement doit allier les propriétés d'érosion des revêtements de type SPC et les propriétés d'hydrophobie des revêtements de type FRC. L'étude porte donc sur la synthèse de polymères hydrolysables, à faible énergie de surface, sur leur caractérisation et leur utilisation en tant que liants dans la formulation de peintures anti-salissures marines contenant peu voire pas de biocides.

Le Chapitre I est une étude bibliographique sur les différentes technologies actuelles de revêtements anti-salissures marines. Elle traite en particulier des caractéristiques et des propriétés spécifiques des revêtements de type FRC.

Dans le Chapitre II, une première stratégie de synthèse est abordée avec l'obtention de polymères linéaires à partir de monomères hydrolysables (type SPC) portant un groupement siloxane (type FRC). La polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT (Radical Addition-Fragmentation chain Transfer) a été employée afin d'obtenir des polymères à architecture (dibloc ou statistique) et masse molaire contrôlées.

Dans le Chapitre III, une seconde stratégie de synthèse est présentée avec l'obtention de polymères greffés par association de monomères hydrolysables (type SPC) avec des monomères non-hydrolysables contenant une longue chaîne de type poly(diméthylsiloxane) (type FRC).

Dans le Chapitre IV, les polymères précédemment synthétisés ont été caractérisés en termes d'hydrolyse en milieu basique, de propriétés thermiques, de propriétés de formation de film, d'hydrophobie, d'énergie de surface et de morphologie. Une attention particulière a été portée sur l'influence de l'architecture des polymères (diblocs, statistiques, greffés) sur leurs propriétés.

Le Chapitre V porte sur l'application de ces polymères en tant que liants pour peintures anti-salissures marines. Les propriétés d'érosion et d'hydrophobie des polymères seuls et des peintures formulées avec ces derniers ont été évaluées lors de leur immersion en eau de mer artificielle. Enfin, l'efficacité anti-salissures marines des peintures formulées a été examinée au cours de leur immersion *in situ* en Mer Méditerranée.

- (1) Schultz, M. P.; Bendick, J. A.; Holm, E. R.; Hertel, W. M. *Biofouling* **2011**, 27, 87-98.
- (2) Yebra, D. M.; Kiil, S.; Dam-Johansen, K. *Prog. Org. Coat.* **2004**, 50, 75-104.
- (3) Almeida, E.; Diamantino, T. C.; de Sousa, O. *Prog. Org. Coat.* **2007**, 59, 2-20.
- (4) Alzieu, C.; Heral, M.; Thibaud, Y.; Dardignac, M. J.; Feuillet, M. *Revue des travaux de l'Institut des pêches maritimes* **1981**, 45, 101–116.
- (5) Alzieu, C. L.; Sanjuan, J.; Deltreil, J. P.; Borel, M. *Mar. Pollut. Bull.* **1986**, 17, 494-498.
- (6) Alzieu, C. *Sci. Total Environ.* **2000**, 258, 99-102.
- (7) Pereira, M.; Ankjaergaard, C. In *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*; Woodshead Publishing: Cambridge, UK, 2009; p. 240-259.
- (8) Maréchal, J.-P.; Hellio, C. *Int. J. Mol. Sci.* **2009**, 10, 4623-4637.
- (9) Townsin, R. L.; Anderson, C. D. In *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies*; Woodshead Publishing: Cambridge, UK, 2009; p. 693-708.

Chapitre I

ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1. RÉSUMÉ

Cette étude bibliographique est une revue intitulée «Fouling-Release Coatings, a Non-toxic Alternative to Biocidal Antifouling Coatings », publiée dans Chemical Reviews en 2012. Elle donne une vision globale des technologies actuelles développées dans le domaine des revêtements anti-salissures marines et porte plus particulièrement sur les progrès concernant les FRC.

Dans une première partie, les différents types de salissures marines sont présentés ainsi que leur processus de colonisation et l'impact économique et environnemental qu'elles engendrent.

Ensuite, le principe de fonctionnement des différents systèmes de revêtements anti-salissures marines sont détaillés : (i) les revêtements anti-salissures chimiquement actifs, notamment ceux à base de biocides qui représentent la majorité du marché, et des systèmes émergents à base d'enzymes, puis (ii) les revêtements non-toxiques tels que les FRC ou les revêtements à microtopographie de surface.

Par la suite, la revue s'intéresse particulièrement aux FRCs qui répondent à la fois à l'absolue nécessité de solutions anti-salissures marines pour l'industrie navale, ainsi qu'au besoin de développement de stratégies plus respectueuses de l'environnement par rapport aux peintures anti-salissures à base de biocides. Les paramètres qui influencent la bioadhésion initiale et la capacité à « décrocher » les salissures marines de ces revêtements sont l'énergie de surface, le module élastique, l'épaisseur du revêtement et sa rugosité de surface. Leurs effets sont détaillés en s'intéressant notamment à la théorie associée, l'instrumentation et l'influence de ces paramètres sur la bioadhésion. Ensuite, la structure chimique et les principales caractéristiques des polymères fluorés et des poly(diméthylsiloxane)s, les deux principales familles de polymères présentant des propriétés de « décrochage » des salissures marines, sont abordées. L'impact de la formulation des revêtements sur leurs propriétés est également discuté.

Finalement, les derniers développements concernant les FRCs sont mentionnés avec, en particulier, l'apparition de revêtements « hybrides » qui améliorent les propriétés initiales des FRCs en les combinant avec d'autres matériaux comme par exemple des nanotubes, des polyuréthanes, des époxydes, avec des biocides greffés, etc...

Tout au long de la revue, différents tableaux répertorient, de manière exhaustive, les études publiées sur des revêtements FRCs expérimentaux ou commerciaux, en détaillant leur propriétés intrinsèques et leurs propriétés anti-bioadhésion et de « décrochage » vis-à-vis de nombreuses espèces de salissures marines. Une attention particulière a également été portée sur les brevets traitants des FRCs provenant des milieux académiques et industriels.

2. REVUE: « FOULING-RELEASE COATINGS, A NON-TOXIC ALTERNATIVE TO BIOCIDAL ANTIFOULING COATINGS »

Reproduit avec permission à partir de Lejars, M.; Margaillan, A.; Bressy, C. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 4347-4390. Copyright 2012 American Chemical Society.

Chapitre II

SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BASE DE MONOMÈRES HYDROLYSABLES CONTENANT UN GROUPEMENT SILOXANE

SOMMAIRE

1. Introduction.....	53
2. Rappels bibliographiques	54
2.1. Polymérisation radicalaire conventionnelle.....	54
2.2. Polymérisation radicalaire contrôlée	55
2.2.1. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)	58
2.2.2. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP).....	60
2.2.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT	62
3. Synthèse d'homopolymères à base de MAD3M et MATM2	71
3.1. Comparaison entre la polymérisation radicalaire conventionnelle et la polymérisation contrôlée par le procédé RAFT	71
3.2. Effet de la nature de l'agent de transfert de chaîne sur la polymérisation RAFT	74
3.2.1. Comparaison entre le CPDB et le CTA-0610.....	74
3.2.2. Comparaison entre le CPDB et le CTA-DB	77
3.3. Détermination des constantes globales de vitesse de polymérisation.....	79
4. Synthèse de copolymères à base de MAD3M ou De MATM2, et de méthacrylate de méthyle...	81
4.1. Copolymères à base de MAD3M	81
4.2. Copolymères à base de MATM2	84
4.2.1. Synthèse de copolymères diblocs à base de MATM2	84
4.2.2. Synthèse de copolymères statistiques à base de MATM2	92
5. Conclusions.....	95
6. Références bibliographiques	97

7. Annexe.....	101
----------------	-----

1. INTRODUCTION

Ce chapitre porte sur la synthèse d'homopolymères et de copolymères à base de deux monomères originaux, qui allient une structure méthacrylate de silyle hydrolysable, « type SPC », associée à un groupement siloxane, « type FRC » (Figure II-1) : le méthacrylate de (heptaméthyl-trisiloxy) diméthylsilyle (MAD3M)¹ et le méthacrylate de bis(triméthylsilyloxy)méthylsilyle (MATM2). La nomenclature abrégée de ces monomères est détaillée dans le Tableau II-1.

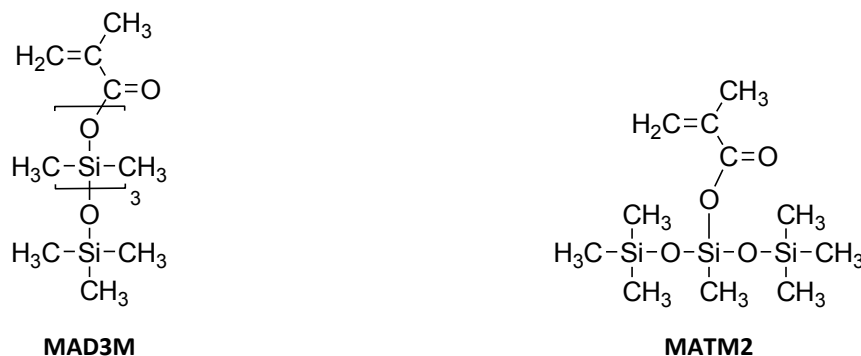
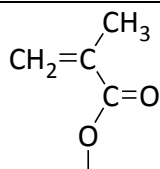
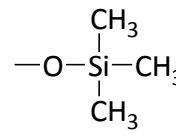
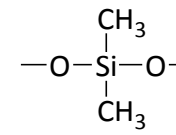
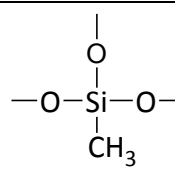


Figure II-1 : Structure des monomères MAD3M et MATM2

Tableau II-1 : Nomenclature abrégée des monomères

MA méthacrylate	M siloxane mono-fonctionnel	D siloxane di-fonctionnel	T siloxane tri-fonctionnel
			

La première partie rappelle quelques données bibliographiques sur la polymérisation radicalaire conventionnelle (PR) et les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). Le procédé RAFT est revu en détails puisque ce procédé de polymérisation contrôlée est utilisé dans ces travaux.

La deuxième partie étudie l'homopolymérisation du MAD3M et du MATM2 en PR et en PRC par le procédé RAFT. Elle consiste notamment à mettre en évidence le caractère contrôlé de l'homopolymérisation en présence de trois agents de transferts de chaîne (CTA) de nature différente. L'influence de l'ajout de CTA sur la polymérisation radicalaire des deux monomères MAD3M et MATM2 est détaillée en s'intéressant notamment à la cinétique de polymérisation et à l'évolution des masses molaires et de l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion en monomères.

L'effet de la nature chimique du CTA sur les caractéristiques de polymérisation est également discuté.

Dans la troisième partie, des copolymères à blocs sont synthétisés par le procédé RAFT. Le premier bloc est constitué de pMAD3M ou de pMATM2 et le deuxième bloc de poly(méthacrylate de méthyle) (pMMA). L'étude se concentre sur les copolymères à base de MATM2. Des copolymères statistiques ainsi que des copolymères diblocs de différentes masses molaires ont été synthétisés. Certains copolymères diblocs ont un deuxième bloc constitué d'unités monomères MMA et méthacrylate de *n*-butyle (BMA).

2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

2.1. Polymérisation radicalaire conventionnelle

Industriellement, la polymérisation radicalaire conventionnelle (PR) est une technologie largement utilisée avec la production annuelle de millions de tonnes de polymères vinyliques.² Elle a été largement adoptée de par sa facilité de mise en œuvre, une bonne reproductibilité des polymères synthétisés, la tolérance vis-à-vis des groupements fonctionnels et la possibilité d'utiliser de l'eau ou des solvants protiques comme milieu réactionnel avec une large gamme de températures (-20-200°C). Néanmoins, la réactivité élevée des radicaux propageants et l'existence de modes concomitants de désactivation de chaîne se traduisent par l'impossibilité de contrôler les structures macromoléculaires formées (degré de polymérisation, polymolécularité, fonctionnalité des groupements terminaux, architectures des chaînes polymères et composition).^{2,3}

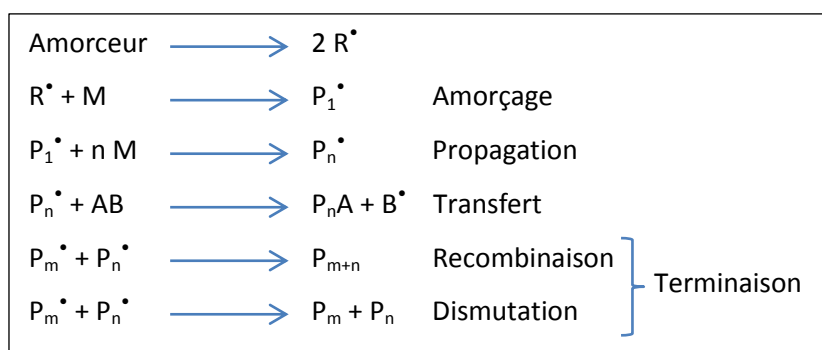


Schéma II-1 : Mécanisme général de la polymérisation radicalaire conventionnelle

La polymérisation radicalaire conventionnelle comprend quatre étapes distinctes⁴ (Schéma II-1) :

- 1- L'*amorçage* : dans cette première étape, les radicaux formés s'additionnent sur le monomère pour créer de nouvelles espèces radicalaires.
- 2- La *propagation* : une fois la polymérisation activée, les monomères s'additionnent successivement et les chaînes actives croissent.
- 3- Le *transfert* : des réactions de transfert peuvent avoir lieu entre un radical en croissance et diverses espèces présentes dans le milieu réactionnel : solvant, agent de transfert spécifique, monomère ou polymère. Ce processus aboutit à la terminaison des chaînes et à la formation d'un nouveau site actif capable de polymériser.
- 4- La *terminaison* : dans cette dernière étape, l'éradication des sites actifs conduit à des chaînes « terminées » ou mortes. La terminaison s'effectue via des réactions de couplage de deux centres actifs (recombinaison) ou via un transfert d'atome d'hydrogène entre les chaînes actives (dismutation).

Ces quatre réactions sont concomitantes pendant la polymérisation. L'amorçage se produit tout au long de la réaction avec une constante de vitesse ($k_d \approx 10^{-6}-10^{-4} \text{ s}^{-1}$) beaucoup plus faible que celle de propagation ($k_p \approx 10^2-10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$) et de terminaison ($k_t \approx 10^6-10^8 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$). À l'état quasi-stationnaire, la vitesse d'amorçage est égale à la vitesse de terminaison. La longueur cinétique des chaînes (V_p/V_t) est proportionnelle à la concentration en monomère. Dans ces conditions et compte tenu du caractère transitoire et de la réactivité non-sélective des radicaux en croissance, la polymérisation radicalaire a toujours mené, du moins jusqu'à l'avènement récent de la polymérisation radicalaire contrôlée, à des polymères comportant des fonctionnalités terminales mal contrôlées, des distributions des masses molaires larges, et ne permettait pas la synthèse de copolymères à architectures complexes tels que des copolymères à blocs.

2.2. Polymérisation radicalaire contrôlée

Historiquement, le terme de polymérisation vivante a été définie par Szwarc⁵ comme une polymérisation au cours de laquelle les chaînes polymères croissent, sans réaction irréversible de transfert de chaîne ou de terminaison. Une telle polymérisation permet un contrôle des groupements terminaux et la synthèse de copolymères à blocs par addition séquentielle de monomères. Cependant, une polymérisation vivante ne permet pas nécessairement le contrôle des masses molaires et l'obtention d'un faible indice de polymolécularité (I_p). C'est la raison pour laquelle

le terme de polymérisation contrôlée est apparu, où l'amorceur est consommé dès les premières étapes de polymérisation et les chaînes polymères croissent à la même vitesse.³

La polymérisation anionique (PA) a été le premier exemple de polymérisation vivante.⁶ Pendant longtemps, il a été considéré comme impossible de contrôler l'architecture moléculaire en polymérisation radicalaire à un niveau similaire aux polymérisations ioniques vivantes^{4,7} (car deux radicaux finissent toujours pas subir une réaction de terminaison), jusqu'à l'émergence, dans les années 1990, des procédés dits de polymérisation radicalaire « contrôlée » (PRC) ou « vivante/contrôlée ».

L'établissement d'un équilibre dynamique entre chaînes propageantes (forme active) et diverses espèces dormantes est l'élément central de tous les systèmes de PRC.^{7,8} Les radicaux peuvent être soit piégés par un procédé de désactivation/activation (« terminaison » réversible) selon le Schéma II-2 ou soit impliqués dans un transfert réversible (Schéma II-3).⁶ Pour qu'une polymérisation soit contrôlée, l'établissement de cet équilibre doit se terminer pour de faibles conversions en monomères. La concentration en chaînes dormantes doit être bien plus élevée que la concentration en radicaux propageants (chaînes actives) ($[P_n^*] \approx 10^{-8} \text{M}$).³

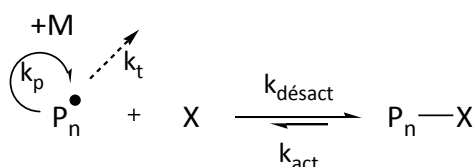


Schéma II-2 : Polymérisation radicalaire contrôlée par « terminaison » réversible

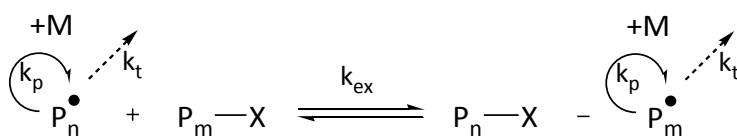


Schéma II-3 : Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert dégénératif

Le premier équilibre (Schéma II-2) est basé sur la notion d'effet de radical persistant.^{7,9-11} Les radicaux propageants sont rapidement piégés par un procédé de désactivation par l'espèce X qui est typiquement un radical stable comme un nitroxyde^{12,13} ou une espèce organométallique comme les porphyrines de cobalt.^{14,15} Les espèces dormantes sont activées soit spontanément/thermiquement, sous l'effet de la lumière ou par un catalyseur approprié (comme en ATRP) pour reformer le centre propageant. Les radicaux peuvent intervenir dans des réactions de propagation (k_p) mais aussi de

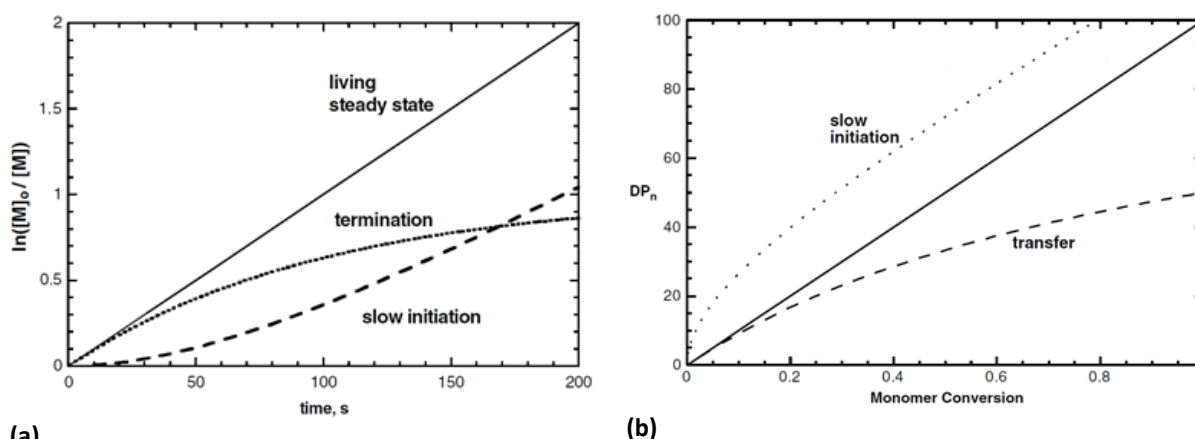
terminaison (k_t) alors que les radicaux persistants ne peuvent pas subir de réaction de terminaison et peuvent seulement se coupler réversiblement avec les espèces propageantes ($k_{\text{désact}}$).

Ces systèmes basés sur le processus de désactivation-activation comprennent la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (cas de la NMP, cf.II.2.2.1.) et la polymérisation contrôlée par le cobalt ainsi que la polymérisation contrôlée par transfert d'atome (cas de l'ATRP, cf.II.2.2.2.) pour laquelle le système est catalysé par une espèce rédox active.⁶

Le deuxième système (Schéma II-3) emploie un procédé dit de transfert dégénératif dont la constante d'équilibre est $K=1$ (cas de la RAFT, cf.II.2.2.3.). Dans ce cas, le groupement protecteur n'est jamais spontanément clivé mais plutôt transféré dans un processus bimoléculaire entre les chaînes dormantes prédominantes portant un groupement protecteur X, et celles avec un radical propageant. Si l'échange est rapide par rapport à la propagation, la polymérisation peut être contrôlée. Ce système utilise des amorceurs conventionnels tels que l'azobisisobutyronitrile (AIBN) ou le peroxyde de benzoyle (BPO) en concentration plus faible que l'agent de transfert (R-X).³

Expérimentalement, le moyen d'évaluer si une polymérisation radicalaire est contrôlée est de suivre la cinétique de polymérisation et l'évolution des masses molaires et de l'indice de polymolécularité en fonction de la conversion. Une PRC répond aux critères suivants³ :

- L'évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps est linéaire, ce qui correspond une réaction du premier ordre. Une accélération de la cinétique de polymérisation peut indiquer un amorçage lent alors qu'une décélération peut refléter la présence de réactions de terminaison (Figure II-2 (a)).
- L'évolution des masses molaires en fonction de la conversion en monomères est linéaire. Des masses molaires plus faibles que la masse molaire théorique indiquent la présence de réactions de transfert alors que des masses molaires plus élevées peuvent être dues à une étape d'amorçage inefficace ou des couplages de chaînes (Figure II-2 (b)).
- La distribution des masses molaires décroît avec la conversion en monomères pour les systèmes avec des étapes d'amorçage et d'échange lentes. Elle augmente avec la conversion quand la contribution des réactions de terminaison devient significative.
- La fonctionnalité des groupements terminaux n'est pas affectée par des étapes d'amorçage et d'échange lentes mais est diminuée quand des réactions de terminaisons ont lieu de manière significative.



(a) (b)
Figure II-2 : Effet d'une étape d'amorçage lente, des réactions de transfert et de terminaison (a) sur la cinétique de polymérisation et (b) sur l'évolution des masses molaires avec la conversion en monomères.⁴

Les procédés dits de « polymérisation radicalaire contrôlée » permettent donc un contrôle de la masse molaire, une distribution étroite des masses molaires, un contrôle des groupements terminaux, la possibilité de synthétiser facilement des copolymères à blocs par extension de chaînes polymères. Néanmoins, le terme de polymérisation radicalaire contrôlée ne spécifiant pas quel paramètre est effectivement contrôlé, l'IUPAC recommande, depuis 2010, l'emploi du terme « polymérisation radicalaire par désactivation réversible » (PRDR) pour qualifier ce type de polymérisation plutôt que « polymérisation radicalaire contrôlée ».¹⁶

Les procédés de PRDR sont maintenant devenus une réalité industrielle. Les méthodes NMP, ATRP et le procédé RAFT/MADIX (développés ci-après) donnent lieu à des polymères de spécialité désormais commercialisés. Mais le nombre d'applications est encore limité notamment dû au fait qu'il est encore difficile d'obtenir des agents de PRDR en larges quantités et à des coûts raisonnables.²

2.2.1. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)

La méthode est désignée « Stable Free Radical Polymerization » ou « Nitroxide-Mediated Polymerization » (NMP). Elle a été décrite pour la première fois dans un brevet en 1985¹⁷ mais a gagné une attention significative suite aux travaux de Georges et al.^{18,19} en 1993 portant sur la polymérisation du styrène contrôlée par le radical TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyl nitroxyde). Les principaux mécanismes et caractéristiques de la NMP ont été détaillés dans plusieurs publications et revues.^{13,20-23}

En NMP, le contrôle de la polymérisation est réalisé par un équilibre dynamique entre les radicaux propageants actifs et les chaînes dormantes terminées par des alcoxyamines (Schéma II-4). Dans ce procédé, l'espèce propageante (P_n^*) réagit avec un radical stable (X^*) en donnant une espèce

dormante (P_n-X) qui peut ensuite se rompre réversiblement pour générer des radicaux libres. Le radical $P_n^\bullet$, une fois formé, peut réagir avec le monomère M , de façon contrôlée. La cinétique de polymérisation est donc régulée par la constante d'équilibre de la réaction d'activation-désactivation et par l'effet persistant des radicaux.⁹ Les radicaux persistants $X^\bullet$ ne doivent ni réagir avec eux-mêmes, ni avec des monomères pour initier la croissance de nouvelles chaînes, et ils ne doivent pas participer à des réactions secondaires telles que l'abstraction d'atomes d'hydrogène en position β .

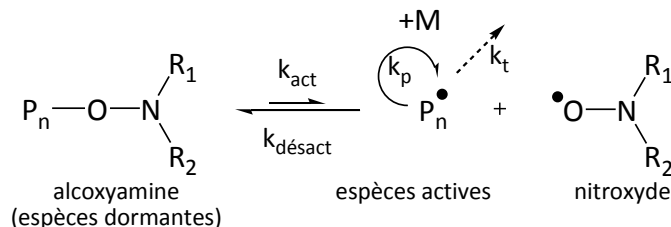


Schéma II-4 : Principe général du procédé NMP

Les nitroxydes sont des espèces radicalaires stables utilisées comme inhibiteurs de radicaux carbonés en polymérisation radicalaire conventionnelle pour donner des alcoxyamines. Ces alcoxyamines sont thermiquement labiles, ce qui leur permet de générer une espèce radicalaire stable pour la croissance du polymère. Alors que le TEMPO et ses dérivés ont permis de polymériser de manière contrôlée le styrène et certains de ses copolymères, ils ne sont pas efficaces pour la polymérisation des acrylates notamment, car l'équilibre est fortement décalé vers les espèces dormantes. D'autres nitroxydes ont donc été développés avec des liaisons C-O plus labiles pour élargir la gamme de monomères polymérisables comme le *N-tert*-butyl-*N*-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)] nitroxyde (SG-1), le 2,2,5-tri-méthyl-4-phényl-3-azahexane-3-nitroxyde (TIPNO) ou le *N-tert*-butyl-(1-*tert*-butyl-2-éthylsulfinyl)propyl nitroxyde (BESN).^{12,24}

Les avantages de la NMP:

- Le système est purement organique (pas d'utilisation de métaux)
- Large gamme de monomères polymérisables (dont les monomères porteurs d'une fonction acide carboxylique)
- Synthèse de polymères incolores, sans odeurs et sans nécessité de purification.

Les limitations de la NMP :

- Difficulté à contrôler la polymérisation des méthacrylates, ainsi que de l'acétate de vinyle, du chlorure de vinyle et de la *N*-vinyl pyrrolidone
- Difficulté à introduire des groupements terminaux fonctionnels
- Des températures de réaction relativement élevées sont nécessaires (généralement plus de 100°C).

2.2.2. *Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)*

La polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP) est un autre procédé de polymérisation radicalaire contrôlée reposant sur le même concept de désactivation/activation que la NMP, mais en ATRP l'activation est un processus bimoléculaire. Les espèces dormantes sont stables par nature et ne sont activées qu'en présence d'un catalyseur à base d'un métal de transition.⁶ Cette méthode a été découverte indépendamment, en 1995, par les équipes de Sawamoto²⁵ et de Matyjaszewski.²⁶⁻²⁸

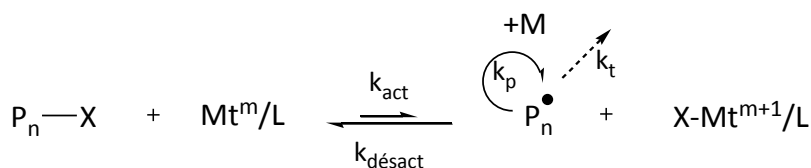


Schéma II-5 : Principe général du procédé ATRP

Le contrôle en ATRP est assuré par un équilibre entre les radicaux propageants et les espèces dormantes, principalement sous forme d'halogénure d'alkyle/espèces macromoléculaires (P_n-X) (Schéma II-5). Les espèces dormantes réagissent périodiquement avec une constante de vitesse d'activation (k_{act}) avec un complexe de métal de transition sous sa forme d'oxydation basse, Mt^m/L , agissant comme activateur. Mt^m représente un métal de transition sous sa forme d'oxydation m et L est un ligand pour former des radicaux propageants ($P_n^\bullet$) de manière intermittente. La forme désactivée est un complexe du métal de transition dans son état d'oxydation haut, coordonné avec les ligands $X-Mt^{m+1}/L$; Ce complexe réagit avec le radical propageant de façon réversible ($k_{désact}$) pour reformer les espèces dormantes.²⁹

L'ATRP est un procédé catalysé par de nombreux complexes de métal de transition. Cu^I/L et Cu^{II}/L ont été particulièrement utilisés mais d'autres métaux ont aussi été étudiés comme Ru, Fe, Ni, Mo, Os, etc. (Figure II-3).³⁰⁻³² La structure du ligand et des unités monomères ainsi que les conditions de réactions (solvant, température, pression) peuvent influencer significativement les valeurs des constantes de vitesse k_{act} ³³ et $k_{désact}$ ^{34,35} ainsi que leur rapport $k_{act}/k_{désact}$.^{10,35} Les températures de polymérisation utilisées en ATRP peuvent varier de l'ambiante jusqu'à 130 °C, voire 150 °C.

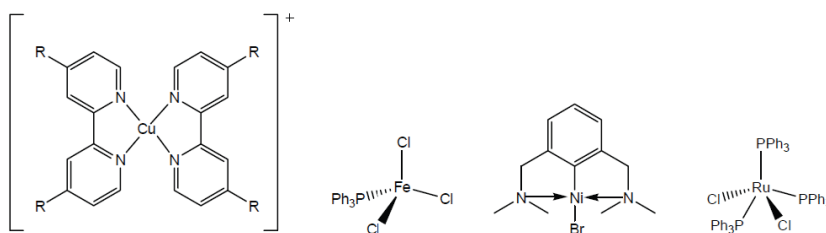


Figure II-3 : Quelques complexes de métaux de transition employés en ATRP

Le procédé ATRP a significativement évolué depuis ses débuts. L'ATRP « directe » originale, en masse ou en phase organique, fait intervenir des concentrations équivalentes en composés R-X et en catalyseur, avec le métal de transition dans son état d'oxydation bas (Mt^m/L).^{27,28} Ensuite, l'ATRP « indirecte » a été développée où le complexe de métal de transition est introduit dans son état d'oxydation haut, $X-Mt^{m+1}/L$, et est ensuite converti en activateur Mt^m par réaction avec un amorceur radicalaire standard.²⁶ Ce développement a permis de réaliser les polymérisations avec des complexes stables à l'état oxydé mais plus réactifs, qui sont réduits vers leur forme active *in situ*. Un amorçage direct/indirect simultané a également été développé pour combiner l'utilisation de complexes catalyseurs plus actifs avec l'addition de quantités importantes d'amorceurs d'halogénure d'alkyle simultanément avec des faibles quantités d'amorceurs radicalaires.³⁶

L'avantage des deux méthodes (voie directe et voie inverse) repose sur leur application à une large gamme de monomères^{28,36,37} y compris les monomères méthacryliques qui ont également pu être polymérisés de façon contrôlée. Cependant, les monomères comme l'acide acrylique ou l'acrylamide ou des monomères réputés difficiles comme l'acétate de vinyle ou le chlorure de vinyle perturbent l'activité du catalyseur et limitent donc leur polymérisation par ce procédé.

Une nouvelle technique, appelée la SET-LRP (pour Single Electron-Transfer-Living Radical Polymerization) a récemment été développée, basée sur l'utilisation de Cu^0 sous forme de poudre ou de fil métallique.³⁸⁻⁴¹ L'activation des chaînes dormantes a lieu par coupure hétérolytique d'une liaison halogénure d'alkyle catalysée par le transfert d'un électron à partir du Cu^0 . Le transfert d'électron a lieu en présence de ligands tels que tris[2-(diméthylamino)éthyl]amine (Me_6 -TREN), tris(2-aminoéthyl)amine (TREN) ou polyéthylèneimine (PEI) qui facilitent la dismutation des espèces Cu^I , générées *in-situ*, afin de régénérer le Cu^0 pour le processus d'activation, et former du Cu^{II} pour le processus de désactivation réversible des chaînes en croissance. Pour l'établissement de l'équilibre entre chaînes actives et dormantes, des solvants spécifiques doivent être utilisés afin de favoriser la dismutation des complexes Cu^I -ligand tels que le diméthyl sulfoxyde, les alcools et l'eau. Ce procédé peut notamment être utilisé à température ambiante⁴⁰⁻⁴³ ou en présence d'air^{44,45}.

Les avantages de l'ATRP :

- L'utilisation de quantités catalytiques de complexes de métal de transition
- La plupart des amorceurs sont disponibles commercialement
- Une large gamme de monomères peut être polymérisée (à l'exception des acides carboxyliques non-protégés)

- Les bouts de chaînes peuvent facilement être fonctionnalisés
- Une large gamme de température peut être utilisée.

Les limitations de l'ATRP :

- Il est généralement nécessaire de purifier les polymères synthétisés pour retirer le complexe de métal de transition
- Les monomères acides nécessitent une protection.

2.2.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT

2.2.3.1. Principe général

La polymérisation RAFT (Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer) est une des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée les plus efficaces et polyvalentes.⁴⁶⁻⁵¹ Le procédé RAFT, qui fait intervenir des composés thiocarbonylthio (Schéma II-6) comme agent de transfert de chaîne (CTA) pour contrôler la polymérisation radicalaire, est apparu en 1998.⁵²⁻⁵⁴ Quand le composé thiocarbonylthio est un xanthate (Z = O-alkyl), le procédé est également connu sous le nom de MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthate).⁵⁵

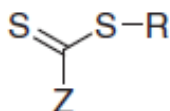


Schéma II-6 : Différentes familles d'agents de transfert utilisés dans les procédés RAFT/MADIX

Le contrôle de la croissance des chaînes en polymérisation RAFT est basé sur un équilibre principal d'addition-fragmentation (Schéma II-7) qui s'ajoute aux processus communs de la polymérisation radicalaire conventionnelle.⁵³

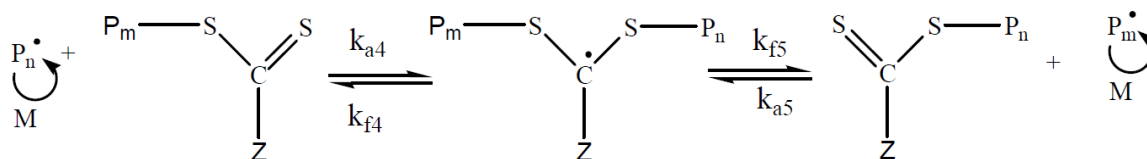


Schéma II-7 : Équilibre principal mis en jeu dans le procédé RAFT

Les avantages de la polymérisation RAFT :

- Possibilité de contrôler la polymérisation de la plupart des monomères polymérisables en polymérisation radicalaire conventionnelle ((méth)acrylates, (méth)acrylamides, acrylonitrile, styrènes, diènes, monomères vinyliques)
- Tolérance vis-à-vis des fonctionnalités non-protégées présentes dans les monomères et solvants (OH, NR₂, COOH, CONR₂, SO₃H). L'eau et les solvants protiques peuvent être utilisés.
- Plusieurs méthodes ont été développées afin de retirer ou transformer le groupement thiocarbonylthio en bout de chaîne.⁵⁶⁻⁶²

Les limitations de la polymérisation RAFT :

- Coût relativement élevé des CTA
- Odeur et couleur des polymères synthétisés
- Stabilité thermique du groupement thiocarbonylthio.

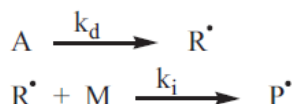
2.2.3.2. Mécanismes et équilibres mis en jeu

Le mécanisme global de la polymérisation RAFT est présenté sur le Schéma II-8. Un amorceur de polymérisation radicalaire conventionnelle est employé pour générer thermiquement ou photochimiquement des radicaux R[•]. Ces radicaux vont s'additionner sur le monomère pour donner des radicaux propageants (P_n[•]) (réaction de propagation). L'addition d'un agent de transfert de chaîne (CTA) sur les radicaux R[•] et P_n[•] forme ainsi des radicaux intermédiaires (R[•]SR et P[•]SR), qui par fragmentation, conduisent soit aux réactifs de départ (SR), soit à la formation d'une chaîne dormante (SP), et à la libération d'un nouveau radical (pré-équilibres, Schéma II-8). La chaîne polymère dormante réagit de la même façon que le CTA et peut s'additionner sur les radicaux propageants en formant un nouveau radical intermédiaire P[•]SP. Ce radical peut se fragmenter dans les deux sens avec la même probabilité pour redonner les espèces de départ ou pour former une espèce dormante et un radical propageant. En effet, la longueur des chaînes polymères fixées des deux côtés du radical P[•]SP (P_n et P_m) n'influence pas la probabilité de fragmentation, sauf si l'un des deux est trop court. Enfin, des réactions conventionnelles de terminaison et/ou des réactions de terminaison croisées entre le radical intermédiaire et le radical propageant peuvent avoir lieu. Dans ce dernier cas, des composés à trois ou quatre branches peuvent être formés.

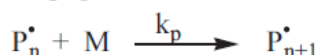
Aucun radical n'est nouvellement formé ou détruit lors des étapes d'addition-fragmentation si bien que la polymérisation RAFT ne peut pas avoir lieu sans apport externe de radicaux provenant d'un amorceur. Par conséquent, comme toute réaction idéale de transfert de chaîne, l'équilibre RAFT

n'a pas en théorie d'influence directe sur la vitesse de polymérisation au-delà du fait de causer une réduction de la masse molaire et une diminution de la distribution des masses molaires. Les terminaisons radical-radical ne sont pas directement supprimées par le procédé RAFT mais restent négligeables par rapport au nombre de chaînes « vivantes ».⁶³

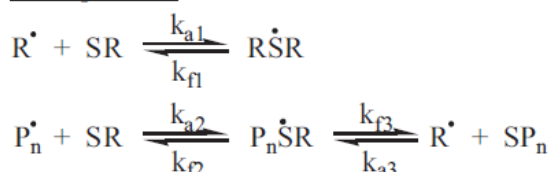
Amorçage



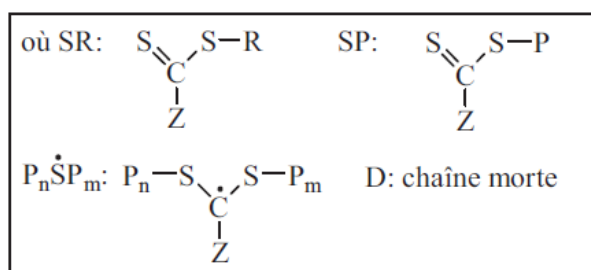
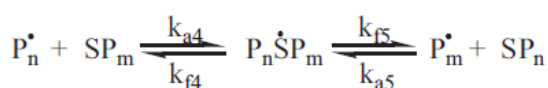
Propagation



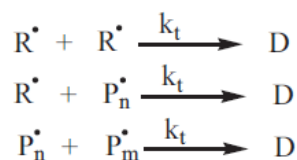
Pré-équilibres



Equilibre principal



Terminaison



Terminaison croisée

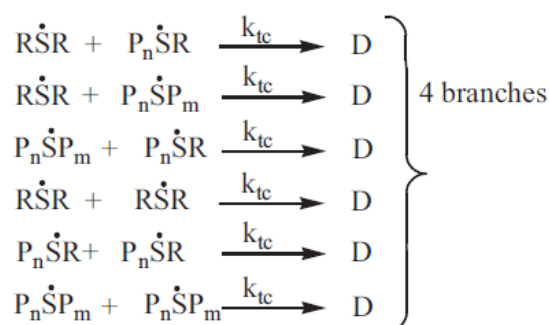
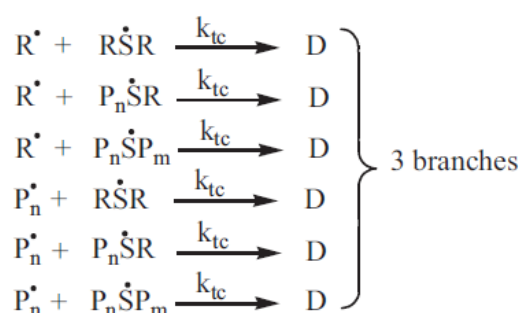


Schéma II-8 : Mécanisme du procédé RAFT/MADIX, avec k_d la constante de vitesse de dissociation de l'amorceur, k_i la constante de vitesse d'amorçage, k_p la constante de vitesse de propagation, k_{ai} la constante de vitesse d'addition, k_{fi} la constante de vitesse de fragmentation des radicaux intermédiaires, k_t la constante de vitesse de terminaison conventionnelle et k_{tc} la constante de vitesse de terminaison croisée.⁶⁴

Bien que les principaux mécanismes présentés dans le Schéma II-8 ne soient généralement pas discutés, il y a toujours un débat sur les cinétiques détaillées du procédé RAFT. La rapidité avec laquelle l'équilibre se met en place et les réactions secondaires pouvant avoir lieu peuvent compliquer les processus dans certaines circonstances.⁶⁵⁻⁶⁹ Si la vitesse de fragmentation est lente, les espèces intermédiaires ($R\dot{S}R$, $P_n\dot{S}R$, $P_n\dot{S}P_m$) sont consommées dans les réactions secondaires. Si l'étape de réamorçage est lente ou inefficace, alors des phénomènes de retard ou d'inhibition de la polymérisation peuvent avoir lieu.⁴⁷

Une période d'inhibition (ou induction) peut être observée dans la phase initiale de la polymérisation avec virtuellement pas d'activité de polymérisation. Elle est due à une faible vitesse de réamorçage du radical partant du CTA.

Le phénomène de retard dans la vitesse de polymérisation correspond à une vitesse de polymérisation plus lente en comparaison avec un système de polymérisation conventionnelle. Elle est causée par une concentration en radicaux propageants plus faible que dans les réactions analogues sans CTA et est observée dans de nombreuses polymérisations RAFT.⁶⁵ Ce retard qui a lieu au cours de l'équilibre principal s'explique par une faible fragmentation du radical polymère intermédiaire. L'effet de retard est donc plus important si la stabilité des radicaux intermédiaires P[•]SR et P[•]SP augmente.⁶⁵ Des effets de retard prononcés ont lieu dans les polymérisations utilisant des dithiobenzoates du fait de la stabilisation du radical intermédiaire par le groupement phényle aromatique, qui permet une délocalisation du radical dans le système aromatique par mésomérie (Schéma II-9). La faible fragmentation des radicaux intermédiaires peut également être à l'origine de terminaisons croisées par réactions de terminaison irréversibles avec des radicaux propageants.⁶⁵

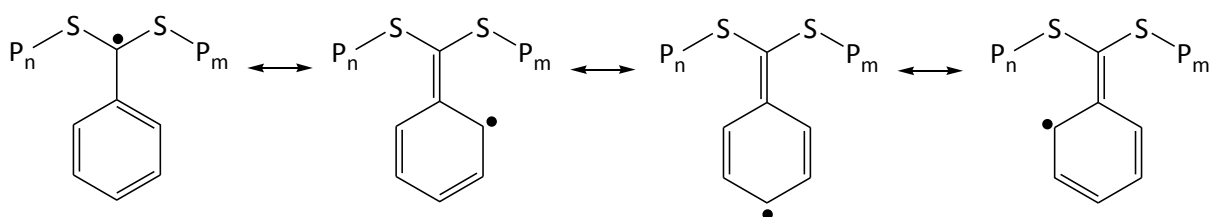


Schéma II-9 : Stabilisation du radical intermédiaire par le groupement phényle dans le cas des CTA dithiobenzoates.

Quand une polymérisation RAFT a lieu avec un agent RAFT polymère (macro-CTA), les réactions de pré-équilibre n'ont pas lieu et la période d'induction n'est pas observée alors que le retard a toujours lieu.⁶⁵

Pour obtenir un contrôle de la masse molaire et de la distribution des masses molaires, il est important que toutes les chaînes commencent leur croissance en même temps, c'est-à-dire au début de la réaction. Donc, la transformation du CTA en espèces dormantes dans les réactions des pré-équilibres doit être rapide. Plus l'agent de transfert est rapidement consommé, moins de chaînes mortes sont formées par terminaison irréversible et donc une distribution étroite peut être obtenue. Pour cela, l'addition de l'agent de transfert doit être rapide et le groupement R de l'espèce intermédiaire P[•]SR doit être un bon groupe partant par rapport aux chaînes de polymère P. Autrement dit, la constante de transfert (C_{tr}) de l'agent de transfert utilisé doit être élevée.

Considérant que chaque chaîne polymère possède un CTA en bout de chaîne, la masse molaire moyenne en nombre théorique d'un polymère peut être calculée grâce à l'équation Eq. II-1 :

$$M_n^{th} = \frac{[monomère]}{[CTA]} \times M_{monomère} \times Conv_{monomère} + M_{CTA} \quad (\text{Eq. II-1})$$

où M_n^{th} est la masse molaire moyenne en nombre théorique du polymère, $[monomère]$ et $[CTA]$ sont respectivement les concentrations molaires en monomère et en CTA, $M_{monomère}$ et M_{CTA} sont les masses molaires du monomère et du CTA.

Des déviations positives de l'équation indiquent une utilisation incomplète du CTA. Des déviations négatives indiquent que d'autres sources de chaînes polymères sont significatives, dont les chaînes dérivées de l'amorceur radicalaire.⁴⁶ L'équation suivante permet d'en tenir compte :

$$M_n^{th} = \frac{[monomère]}{[CTA] + df[A]_0(1 - e^{-k_d \times t})} \times M_{monomère} \times Conv_{monomère} + M_{CTA} \quad (\text{Eq. II-2})$$

où d est le nombre de chaînes produites par terminaison radical-radical ($d \approx 1,67$ pour la polymérisation du MMA et 1,0 pour celle du styrène), f , $[A]_0$ et k_d sont respectivement l'efficacité, la concentration initiale et la constante de décomposition de l'amorceur.

Müller et al.⁷⁰ ont montré que pour des systèmes de polymérisation vivante reposant sur un transfert dégénératif (rencontré dans le procédé RAFT), un contrôle de la polymérisation est observé lorsque la constante de transfert est supérieure à 1. Pour avoir un bon contrôle, avec une évolution linéaire de la masse molaire moyenne en nombre en fonction du taux de conversion, la constante de transfert doit être supérieure à 10 comme le montre la Figure II-4. Les évolutions de la masse molaire moyenne en nombre M_n avec le taux de conversion en monomères convergent toutes vers la valeur finale attendue. Ceci révèle que l'ensemble des polymérisations finit avec la même concentration de chaînes polymères.⁷¹ De plus, nous pouvons observer, que plus la constante de transfert est faible, plus la masse molaire moyenne en nombre ou le degré de polymérisation moyen en nombre est éloigné de zéro, à faible taux de conversion, et plus la courbe s'éloigne de la droite « théorique ». Ce phénomène, observé pour les CTAs possédant une faible constante de transfert, est nommé « retard au contrôle ». À très faibles taux de conversion du monomère, la décomposition de l'amorceur génère des radicaux propageants qui réagissent sur le CTA en donnant des chaînes polymères dormantes. Si la constante de transfert est faible, la concentration des chaînes transférées est faible par rapport à la concentration des chaînes amorcées par l'AIBN. Par conséquent, la masse molaire du polymère est gouvernée par un processus mal contrôlé conduisant à une masse molaire supérieure à celle attendue. La longueur de ces chaînes $\frac{M_n}{M_0}$ à conversion nulle est alors égale à $\frac{1}{C_{tr}} \times \frac{[M]_0}{[CTA]_0}$.⁷²

Les simulations de Müller et al.⁷⁰ pour les systèmes de polymérisation vivante ont montré que l'indice de polymolécularité augmente rapidement avec le taux de conversion pour des $C_{tr} < 1$. Une

valeur proche de 2,0 est observée pour $C_{tr} = 1$. Quand $C_{tr} > 1$, l'indice de polymolécularité diminue avec le taux de conversion.

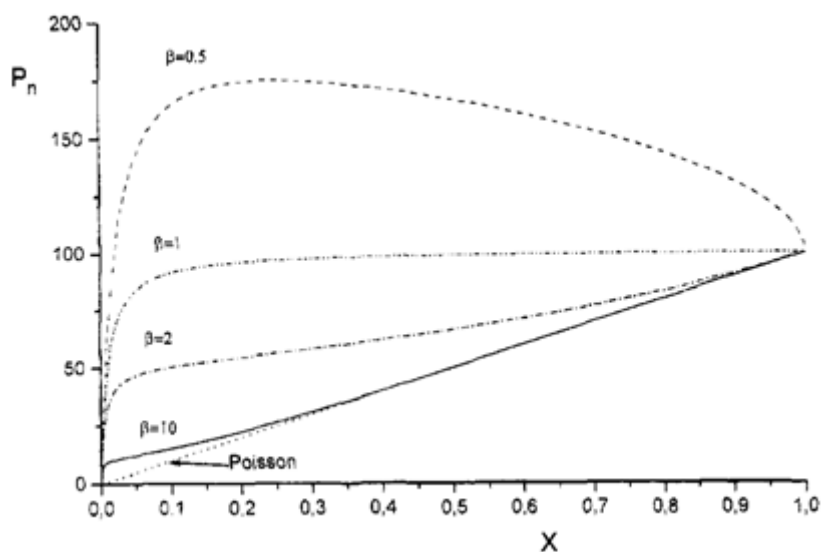


Figure II-4 : Effet de la valeur de la constante de transfert sur l'évolution du degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) en fonction du taux de conversion en monomères X . $\beta = C_{tr}$: constante de transfert ; Simulations de Müller et al.⁷⁰ pour un système de polymérisation vivante du MMA ; $DP_n^{th}=100$. Applicable aux procédés RAFT/MADIX.

2.2.3.3. Choix de l'agent de transfert de chaîne

Un contrôle optimal de la polymérisation RAFT requiert de choisir l'agent RAFT approprié en fonction du ou des monomères utilisés et des conditions de réaction. Les groupements R et Z jouent un rôle critique sur la polymérisation RAFT. Ils déterminent la vitesse d'addition et de fragmentation, contrôlant ainsi l'efficacité du transfert de chaîne et la probabilité d'un retard ou d'une inhibition. Le groupe Z stabilise l'état intermédiaire du groupe dithiocarbonyle alors que le groupe R doit être un bon groupement partant ou sinon être capable de réagir avec des monomères pour commencer de nouvelles chaînes.⁶³

Des indications dans le choix de l'agent RAFT en fonction du monomère à polymériser sont données dans le Schéma II-10.

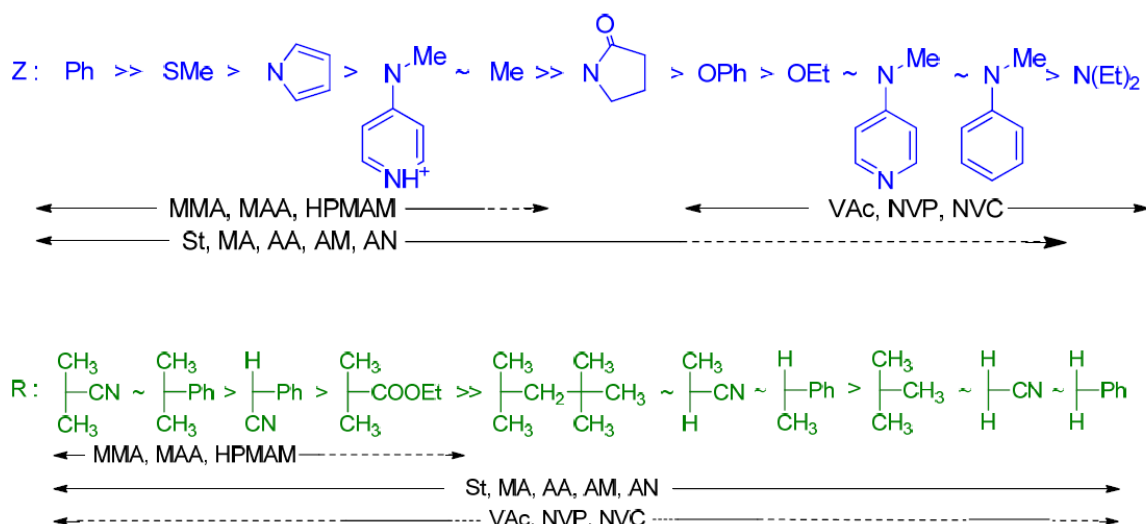


Schéma II-10: Choix de l'agent RAFT (Z-C(=S)-R) en fonction du monomère à polymériser. Pour Z, les vitesses d'addition et constantes de transfert diminuent et la vitesse de fragmentation augmente de gauche à droite. Pour R, les vitesses de fragmentation diminuent de gauche à droite. Les lignes en pointillés indiquent un contrôle limité (retard, indice de polymolécularité élevé probable).⁷³

Globalement, les agents de transfert de chaîne incluent les dithioesters (Z = alkyle or aryle), les trithiocarbonates (Z = SR'), les xanthates (Z = OR') et les dithiocarbamates (Z = NR'R'').

De nombreux composés ont été synthétisés et rapportés dans la littérature comme CTA pour la polymérisation RAFT.^{48,63} Certains d'entre eux sont disponibles commercialement pour des quantités à l'échelle laboratoire notamment chez Strem Chemicals⁷³ ou Sigma-Aldrich⁷⁴. Des « scale-up » industriels ont été annoncés pour le xanthate, Rhodixan-A1, par Rhodia et les trithiocarbonates Blockbuiders DB (CTA-DB) et CTA-1 par Arkema et Lubrizol respectivement.⁶³ Quelques exemples de CTA commercialisés sont donnés dans la Figure II-5.

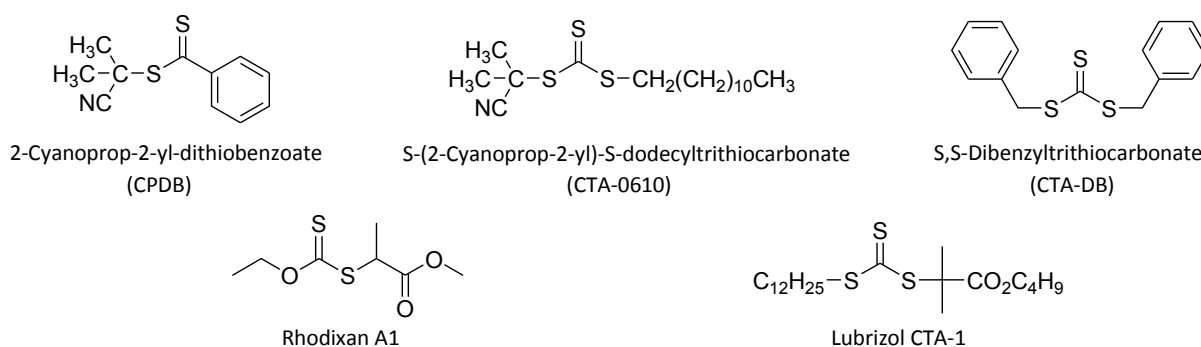


Figure II-5 : Structures de quelques agents de transfert de chaînes commerciaux utilisés en polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT.

Les dithioesters aromatiques ($Z=\text{aryl}$) sont parmi les agents RAFT les plus actifs et sont généralement utilisés pour contrôler la polymérisation des monomères (méth)acryliques, styrène, acrylonitrile et acrylamide.^{46,47} Cependant, ils peuvent engendrer des phénomènes de retard en particulier quand ils sont utilisés à forte concentration et ils sont plus sensibles à l'hydrolyse et à la décomposition par les acides de Lewis.^{62,75}

Les trithiocarbonates ($Z=\text{S-alkyl}$) sont moins actifs que les dithiobenzoates et agents RAFT similaires mais permettent tout de même un bon contrôle de la polymérisation des (méth)acrylates et des monomères styréniques. Ils ne présentent pas de phénomènes de retard, sont moins sujets à la dégradation par hydrolyse et sont typiquement plus facilement synthétisés. Les trithiocarbonates non-symétriques ont un seul bon groupement partant par coupure homolytique.⁴⁶

Les xanthates et dialkyldithiocarbamates permettent de contrôler les monomères de types acétate de vinyle, N-vinylpyrrolidone et N-vinylcarbazole.

Pour qu'un agent RAFT soit efficace⁴⁶ :

- Il doit avoir une liaison $\text{C}=\text{S}$ réactive (k_a élevée)
- Les radicaux intermédiaires doivent se fragmenter rapidement et ne pas donner de réactions secondaires
- Le radical intermédiaire dans le pré-équilibre doit se fragmenter en faveur des produits ($k_{f3} \geq k_{a3}$)
- Les radicaux expulsés $\text{R}^\bullet$ doivent réamorcer efficacement la polymérisation ($k_i > k_p$).

Les critères d'efficacité d'un CTA vis-à-vis d'un monomère reposent sur un contrôle de la croissance de l'ensemble des chaînes avec l'obtention d'un indice de polymolécularité inférieur à 1,4.⁴⁶

2.2.3.4. Amorceurs

Les polymérisations RAFT sont généralement réalisées avec des amorceurs radicalaires conventionnels. En principe, toute source de radicaux peut être utilisée mais les amorceurs chimiques le sont le plus souvent (AIBN , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$).⁴⁶

La concentration et la vitesse de génération des radicaux en polymérisation RAFT doivent être choisies de manière à fournir une balance entre une vitesse de polymérisation pas trop lente et une concentration en chaînes mortes limitée (terminaison radical-radical).

Il faut porter une attention particulière sur le fait de ne pas générer des radicaux pendant un temps trop long. L'addition d'amorceur radicalaire au polymère synthétisé par le procédé RAFT est une des méthodes reconnues pour retirer le groupement terminal thiocarbonylthio (Schéma II-11).^{56,62,76,77}

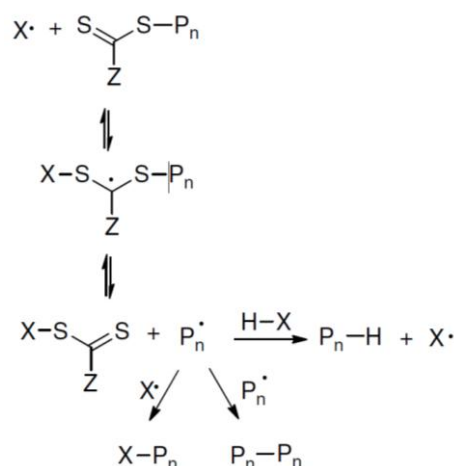


Schéma II-11 : Réduction des composés thiocarbonylthio induite par des radicaux.⁵⁶

2.2.3.5. Synthèse de copolymères à blocs

La synthèse de copolymères à blocs (AB, ABA, ABC, etc.) peut être effectuée par addition séquentielle de monomères.^{78,79} L'ordre de construction des blocs est important.^{78,80} En polymérisation RAFT, le radical propageant pour le premier bloc formé doit être un bon groupement partant pour le deuxième bloc. Ainsi, pour la synthèse de copolymères à blocs méthacrylate-acrylate ou méthacrylate-styrène, le bloc méthacrylate doit être polymérisé en premier.^{7,78,80,81} En effet, les radicaux propageants situés sur une unité styrène ou acrylate sont de mauvais groupes partant par rapports aux radicaux propageants méthacrylates.

Il est également possible de former des copolymères à blocs par fonctionnalisation d'un pré-polymère avec un agent RAFT en bout de chaîne pour former un macro-CTA.⁸²

La formation d'un copolymère dibloc par extension de chaîne est confirmée par le déplacement du pic en chromatographie d'exclusion stérique (SEC) vers les temps de rétention plus faibles (masses molaires plus élevées) alors que la distribution des masses molaires reste étroite. Dans le cas idéal, la masse molaire du copolymère augmente linéairement avec la conversion en monomères et peut être prédite par le rapport entre la concentration en (second) monomère et la concentration en macro-CTA, et la conversion en monomères selon l'équation Eq. II-3.

$$M_{n,copo}^{th} = M_{n,macro-CTA} + \frac{[monomère]}{[macro-CTA]} \times M_{monomère} \times Conv_{monomère} \quad (\text{Eq. II-3})$$

L'utilisation de bis-thiocarbonylthio CTA permet la synthèse directe de copolymères triblocs. Ces bis-CTA peuvent être connectés par le groupement Z ou R pour former respectivement des

polymères ABA (Schéma II-12) ou BAB (Schéma II-13). Les trithiocarbonates sont considérés comme des bis-CTA Z-connectés. Un inconvénient des bis-CTA Z-connectés est que les réactions qui coupent les groupements thiocarbonylthio (hydrolyse, thermolyse) détruisent également la structure du polymère puisque la fonctionnalité thiocarbonylthio est située au centre du polymère.

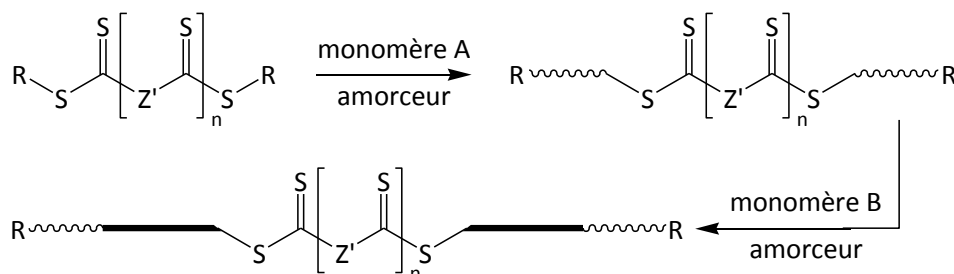


Schéma II-12 : Synthèse de copolymères triblocs ABA à partir de trithiocarbonates (n=0) ou de bis-CTA Z-connectés (n=1).

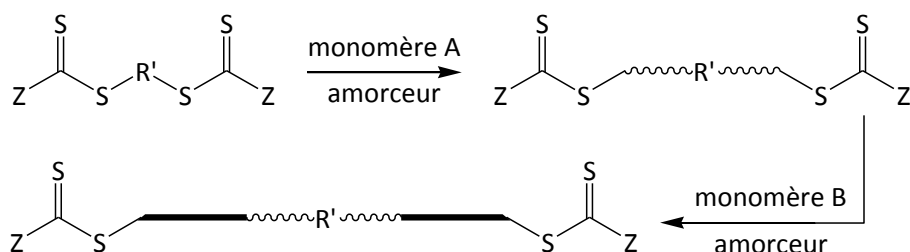


Schéma II-13 : Synthèse de copolymères triblocs BAB à partir de bis-CTA R-connectés.

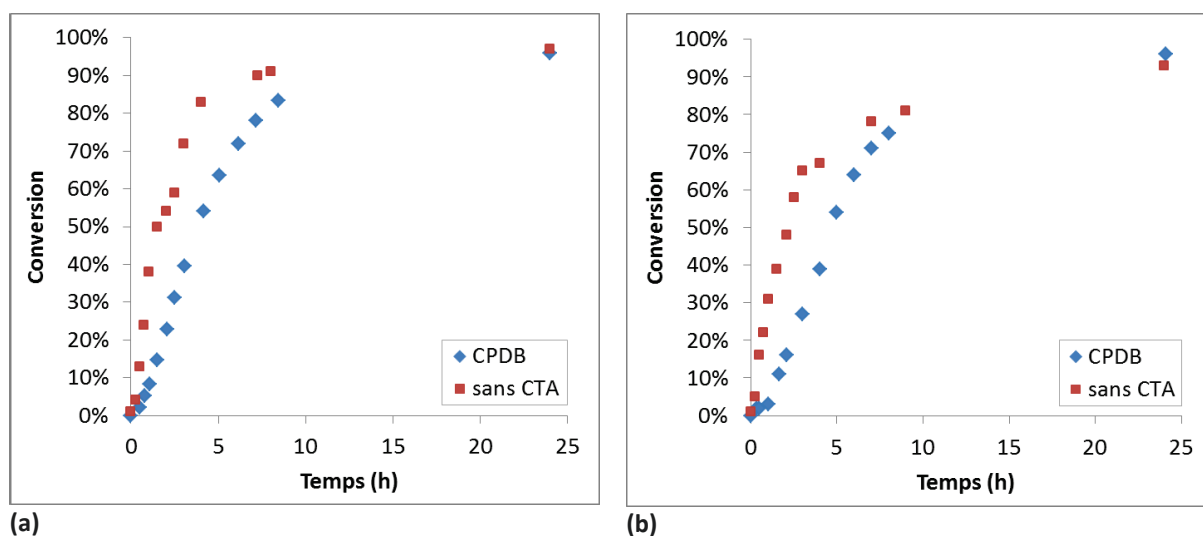
3. SYNTHÈSE D'HOMOPOLYMÈRES À BASE DE MAD3M ET MATM2

3.1. Comparaison entre la polymérisation radicalaire conventionnelle et la polymérisation contrôlée par le procédé RAFT

Aucune étude n'a été publiée sur la polymérisation des monomères MAD3M et MATM2. Cette partie consiste donc à comparer les caractéristiques de l'homopolymérisation de ces deux monomères en polymérisation radicalaire conventionnelle et en polymérisation RAFT en présence de CPDB comme CTA. Pour ce faire, des homopolymères de MAD3M et MATM2 ont été synthétisés par polymérisation en solution dans le xylène, à 70°C, à une concentration de 1,5 mol/L en monomère. La concentration en CPDB est déterminée afin d'obtenir des masses molaires de 10000 g/mol pour 100% de conversion en monomères (Eq. II-1). Le rapport [CTA]/[AIBN] est fixé à 5. Ces conditions expérimentales sont basées sur les conditions de polymérisation optimales mises en évidence par

Nguyen et al.^{83,84} pour la polymérisation du méthacrylate de *tert*-butyldiméthylsilyle en présence de CPDB dans le toluène. Pour la polymérisation radicalaire conventionnelle, les mêmes conditions sont utilisées mais sans ajout de CTA.

Les réactions ont été suivies dans le temps par prélèvement du milieu avec une seringue. L'évolution de la conversion en monomères et de la masse molaire des polymères a été suivie par RMN-¹H et TD-SEC respectivement. Les résultats obtenus permettent de tracer, en fonction du temps, l'évolution de la conversion en monomères (Figure II-6) et de $\ln([M]_0/[M])$ (Figure II-7) pour l'homopolymérisation du MAD3M et du MATM2 en absence ou en présence de CTA.

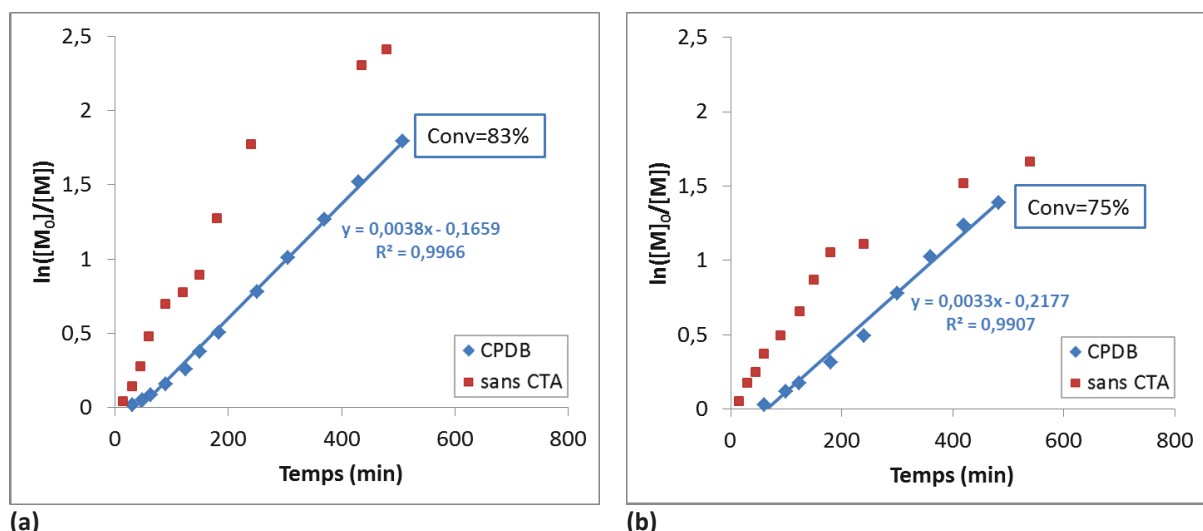


(a) Figure II-6 : Évolution de la conversion en fonction du temps, en présence $\blacklozenge$ de CPDB ou $\blacksquare$ sans CTA. (a) Homopolymérisation du MAD3M, (b) Homopolymérisation du MATM2.

Avec ou sans CTA, les polymérisations du MAD3M et MATM2 conduisent à des conversions élevées et supérieures à 97% pour le MAD3M et 94% pour le MATM2, au bout de 24h de réaction. Une période d'inhibition, avec virtuellement pas d'activité de polymérisation, est observée pour la polymérisation en présence de CTA, de l'ordre de 45min pour le MAD3M et de 1h pour le MATM2. Cette période d'inhibition dans la phase initiale de la polymérisation est généralement rapportée pour les polymérisations RAFT. Elle est due à une faible vitesse de fragmentation du radical RAFT intermédiaire dans l'étape de pré-équilibre ou à une faible vitesse de réamorçage du radical partant.^{50,65,85} Dans le cas du CPDB, le radical partant étant $^{\bullet}\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CN}$, similaire aux radicaux issus de l'amorceur, le phénomène d'inhibition est principalement attribué à la faible vitesse de fragmentation.

Une vitesse de polymérisation plus faible est également observée en présence de CTA. Ce retard, causé par une concentration en radicaux propageants plus faible que dans les réactions analogues sans CTA, est observé dans de nombreuses polymérisations RAFT et en particulier avec

l'utilisation de CTA dithiobenzoates dont le groupement phényle stabilise les radicaux intermédiaires P^{SR} et P^{SP} par une délocalisation du radical dans le système aromatique.⁶⁵



(a) (b)
Figure II-7 : Évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps en présence $\blacklozenge$ de CPDB ou $\blacksquare$ sans CTA.
(a) Homopolymérisation du MAD3M, (b) Homopolymérisation du MATM2.

L'évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps, en présence de CPDB (Figure II-7), indique que les polymérisations sont du premier ordre par rapport au monomère et que la concentration des centres actifs est constante durant la polymérisation jusqu'à des taux de conversion élevés de 83% pour le MAD3M et 75% pour le MATM2 (taux minimums, correspondant à l'arrêt du suivi cinétique en fin de journée).

Les masses molaires moyennes en nombre du pMAD3M et du pMATM2 au cours du temps ont été déterminées par TD-SEC dans le THF en utilisant les valeurs d'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) déterminées sur le polymère purifié à la fin de la réaction. Les valeurs de dn/dc sont respectivement de $0,037 \pm 0,001 \text{ mL/g}$ pour le pMAD3M et de $0,044 \pm 0,001 \text{ mL/g}$ pour le pMATM2. La valeur du dn/dc du pMAD3M est logiquement plus faible que celle du pMATM2, car la chaîne siloxane est plus longue. Le pMAD3M a donc une structure plus proche d'un poly(méthacrylate de PDMS) dont la valeur de dn/dc dans le THF est $0,023 \text{ mL/g}$.⁸⁶ Les évolutions des masses molaires moyennes en nombre et de l'indice de polymolécularité en fonction du taux de conversion sont représentées sur la Figure II-8 pour la polymérisation du MAD3M et du MATM2.

En l'absence de CTA, des masses molaires très élevées sont obtenues en fin de polymérisation, de l'ordre de 230000 g/mol pour le MAD3M et de 110000 g/mol pour le MATM2. Les masses molaires diminuent avec la conversion en monomères et les indices de polymolécularité augmentent, ce qui est caractéristique des polymérisations radicalaires conventionnelles.

Une large distribution des masses molaires est obtenue dans le cas du MAD3M et du MATM2 avec des valeurs finales de I_p supérieures à 3,5 pour le MAD3M et à 2 pour le MATM2. Ces résultats montrent qu'en PR, aucun contrôle de la polymérisation du MAD3M et du MATM2 n'est possible.

En présence de CPDB, la polymérisation du MAD3M et du MATM2 est contrôlée avec une évolution linéaire des masses molaires en fonction de la conversion et l'obtention de faibles indices de polymolécularité. Cet aspect est traité plus en détails dans le paragraphe II.3.2.1.

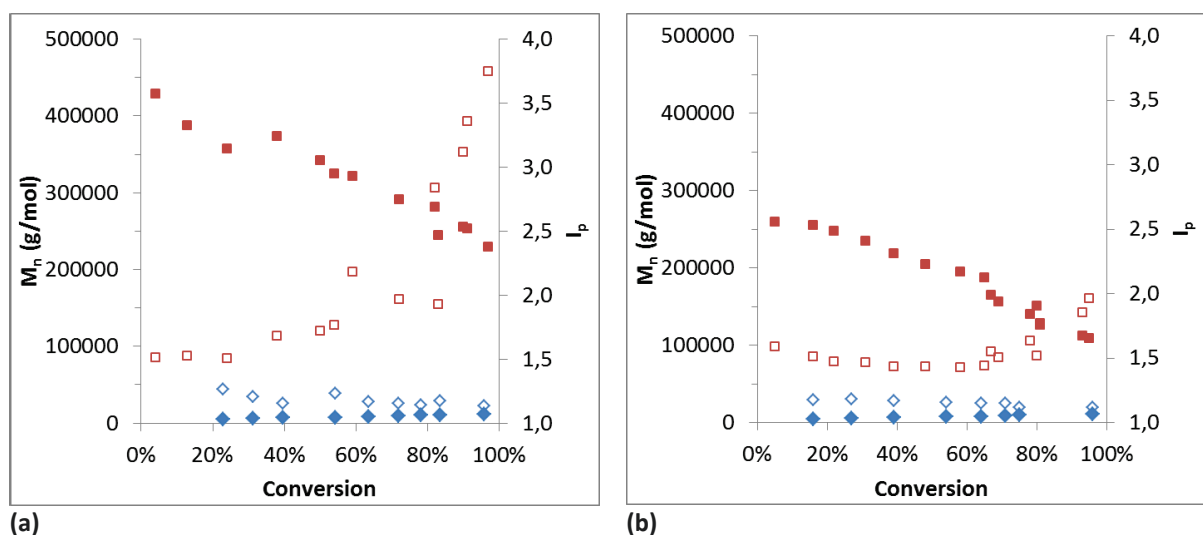


Figure II-8 : Évolution des masses molaires moyennes en nombre (◆,■) et des indices de polymolécularité (◇,□) en présence de CPDB (◆,◇) ou sans CTA (■,□). (a) Homopolymérisation du MAD3M, (b) Homopolymérisation du MATM2.

3.2. Effet de la nature de l'agent de transfert de chaîne sur la polymérisation RAFT

Dans ce paragraphe, trois CTA différents sont employés pour contrôler la polymérisation du MAD3M et celle du MATM2. Leurs structures sont présentées sur la Figure II-5. La polymérisation en présence de CPDB est dans un premier temps comparée à celle en présence de CTA-0610 (II.3.2.1.) puis à celle en présence de CTA-DB (II.3.2.2).

3.2.1. Comparaison entre le CPDB et le CTA-0610

Des homopolymères de pMAD3M (Schéma II-14) et de pMATM2 (Schéma II-15), de masse molaire théorique $M_n=10000$ g/mol, ont été synthétisés dans le xylène, à 70°C, en présence de CPDB ou de CTA-0610 et d'AIBN. Les conditions opératoires sont présentées dans le Chapitre VI.

Contrairement au CPDB, le CTA-0610 est un trithiocarbonate avec potentiellement deux types de groupement radical partant R. Néanmoins, le radical provenant du groupement dodécyle étant un moins bon groupement partant, le groupement 2-cyanoprop-2-yle est favorisé et intervient préférentiellement dans l'étape de réamorçage. Le CPDB et le CTA-0610 ont donc le même groupement radical R (2-cyanoprop-2-yl) et des groupements Z différents. Contrairement au CPDB où Z est un benzyle, le radical intermédiaire issu du CTA-0610 n'est pas stabilisé par mésomérie.

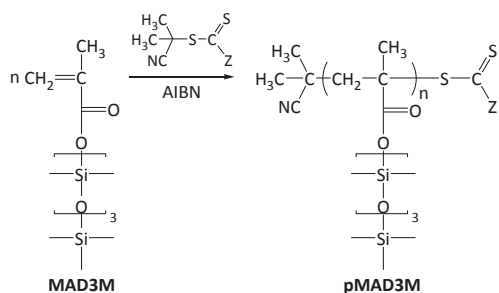


Schéma II-14 : Homopolymérisation du MAD3M en présence de CPDB ou de CTA-0610

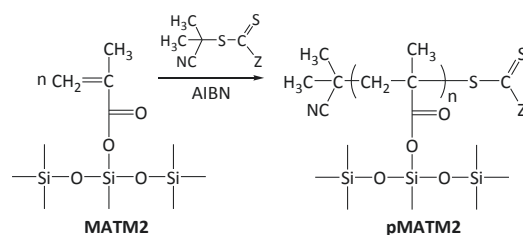


Schéma II-15 : Homopolymérisation du MATM2 en présence de CPDB ou de CTA-0610

Un suivi cinétique en RMN-¹H permet de tracer l'évolution de la conversion en monomères (Figure II-9) et de $\ln([M]_0/[M])$ (Figure II-10) en fonction du temps pour chaque monomère.

Un comportement similaire est obtenu pour le CPDB et le CTA-0610 avec des conversions supérieures à 97% pour le MAD3M et 93% pour le MATM2 après 24 heures de réaction.

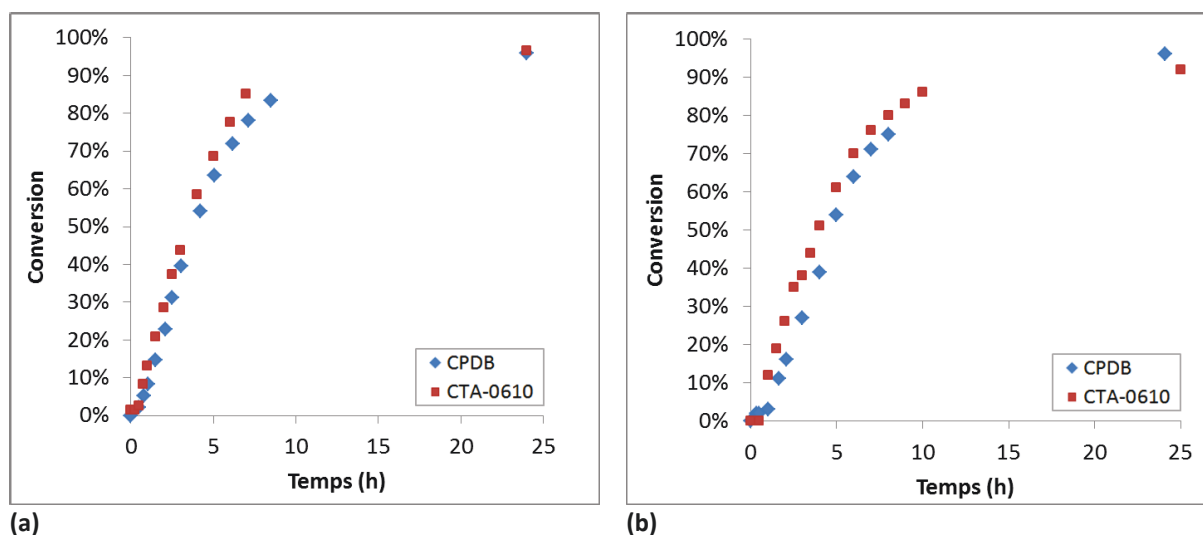


Figure II-9 : Évolution de la conversion en monomères en fonction du temps, en présence $\blacklozenge$ de CPDB ou $\blacksquare$ de CTA-0610. (a) Homopolymérisation du MAD3M, (b) Homopolymérisation du MATM2.

La cinétique de polymérisation est légèrement plus lente pour la polymérisation du MAD3M en présence de CPDB par rapport au CTA-0610 mais avec une période d'inhibition similaire. Dans le

cas du MATM2, les polymérisations en présence de CPDB et de CTA-0610 ont lieu à la même vitesse mais avec une période d'inhibition plus courte dans le cas du CTA-0610 (35 min au lieu de 1h avec le CPDB).

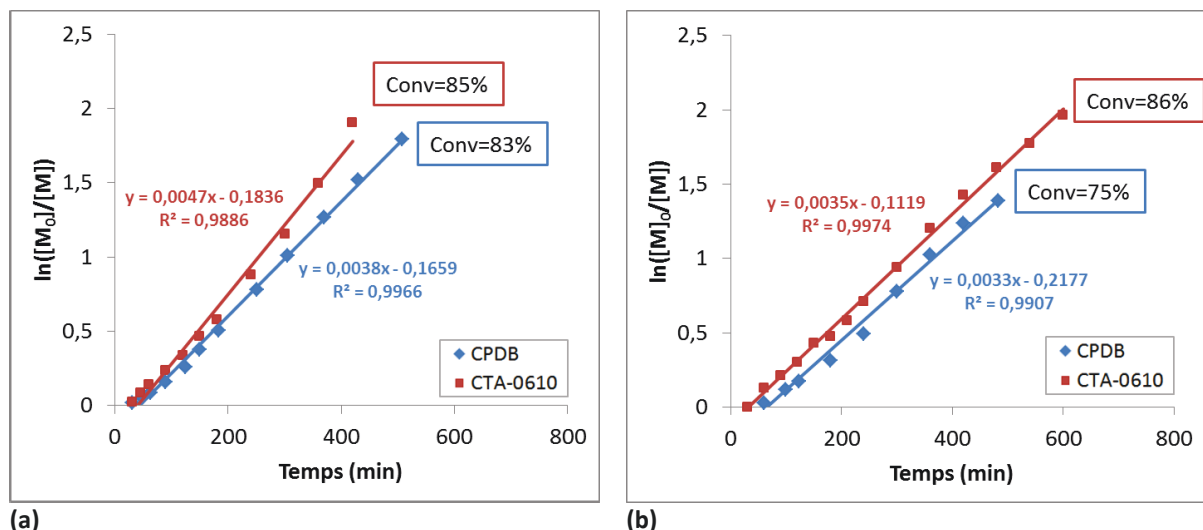
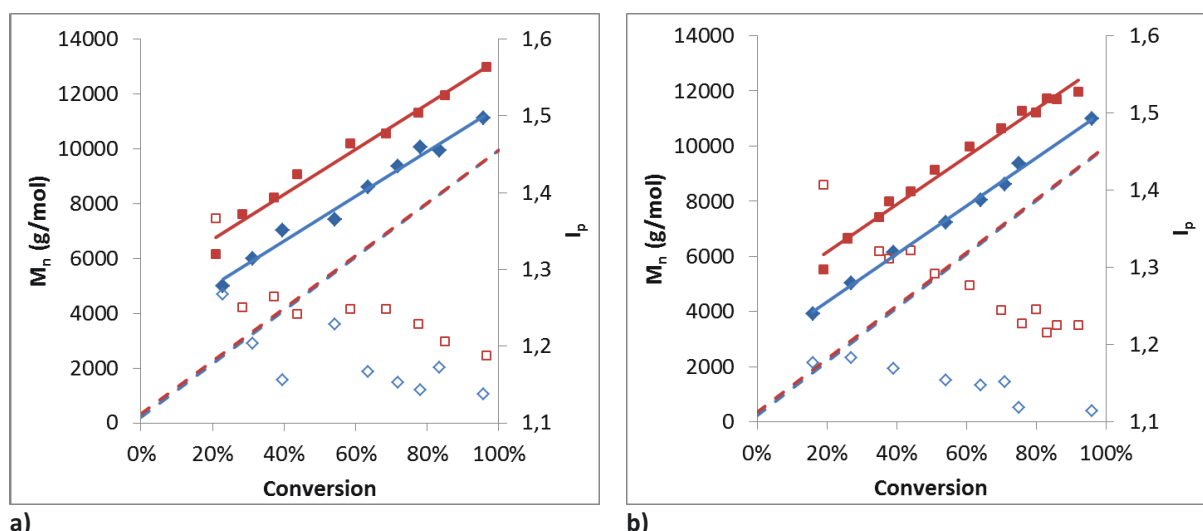


Figure II-10 : Évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps en présence $\blacklozenge$ de CPDB ou $\blacksquare$ de CTA-0610. (a) Homopolymérisation du MAD3M, (b) Homopolymérisation du MATM2.

Une évolution linéaire de la masse molaire avec le taux de conversion est obtenue en présence de CPDB et de CTA-0610 pour la polymérisation du MAD3M et du MATM2 (Figure II-11). Cependant, des valeurs de masses molaires initiales élevées sont obtenues (pour une conversion proche de 0). Ce phénomène connu en polymérisation RAFT s'explique par une faible constante de transfert du CTA utilisé.^{70,72} Les constantes de transfert de ces deux monomères n'ont pas été déterminées dans cette étude. Néanmoins, en considérant les valeurs des constantes globales de vitesse déterminées pour ces deux monomères (II.3.3.) et les travaux précédents de Nguyen⁸⁴, leur constante de transfert peut être estimée à une valeur proche de 5.

Une faible constante de transfert peut être la conséquence d'une vitesse d'addition faible ou d'une fragmentation des espèces intermédiaires en faveur des produits de départ.⁵¹ À faible conversion, la décomposition de l'amorceur génère des radicaux propageants qui réagissent avec le CTA pour donner des chaînes dormantes. Avec une faible constante de transfert, la concentration des chaînes dormantes est inférieure à celle amorcées par l'AIBN. Ainsi la masse molaire du polymère est gouvernée dans les premiers temps de la polymérisation par un processus non-contrôlé d'où l'obtention de masses molaires initiales plus élevées. Toutefois, après un certain temps, la proportion de chaînes dormantes est suffisamment élevée pour que le transfert de chaîne ait lieu principalement entre les radicaux propageants et les chaînes dormantes. Toutes les chaînes semblent alors croître à la même vitesse et des distributions étroites des masses molaires sont obtenues.



a) b)
Figure II-11 : Évolution des masses molaires moyennes en nombre ($\blacklozenge, \blacksquare$) et des indices de polymolécularité ($\blacklozenge, \blacksquare$) en présence de CPDB ($\blacklozenge, \blacklozenge$) ou de CTA-0610 ($\blacksquare, \blacksquare$). a) Homopolymérisation du MAD3M, b) Homopolymérisation du MATM2. En pointillés, évolution théorique des masses molaires.

Des masses molaires légèrement plus élevées sont obtenues pour le CTA-0610 par rapport au CPDB. Pour l'homopolymérisation du MAD3M et du MATM2 en présence de CPDB ou de CTA-0610, des indices de polymolécularité finaux inférieurs à 1,22 sont obtenus, ce qui indique que la croissance des chaînes est contrôlée.

3.2.2. Comparaison entre le CPDB et le CTA-DB

Le CTA-DB est un trithiocarbonate symétrique qui libère donc deux groupements R pouvant amorcer la polymérisation. Dans ce cas, le groupement thiocarbonylthio se retrouve au milieu de la chaîne polymère formée (comme illustré dans le cas du MATM2 sur le Schéma II-16). L'utilisation d'un CTA trithiocarbonate symétrique permet en théorie la synthèse directe de copolymères triblocs par addition d'un co-monomère sur les chaînes d'homopolymères.

Dans cette partie, l'homopolymérisation du MATM2 en présence de CTA-DB est comparée à la polymérisation en présence de CPDB.

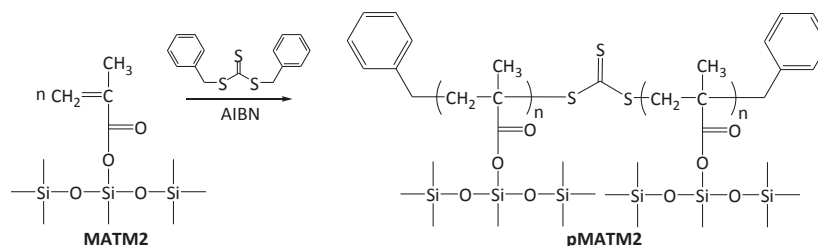
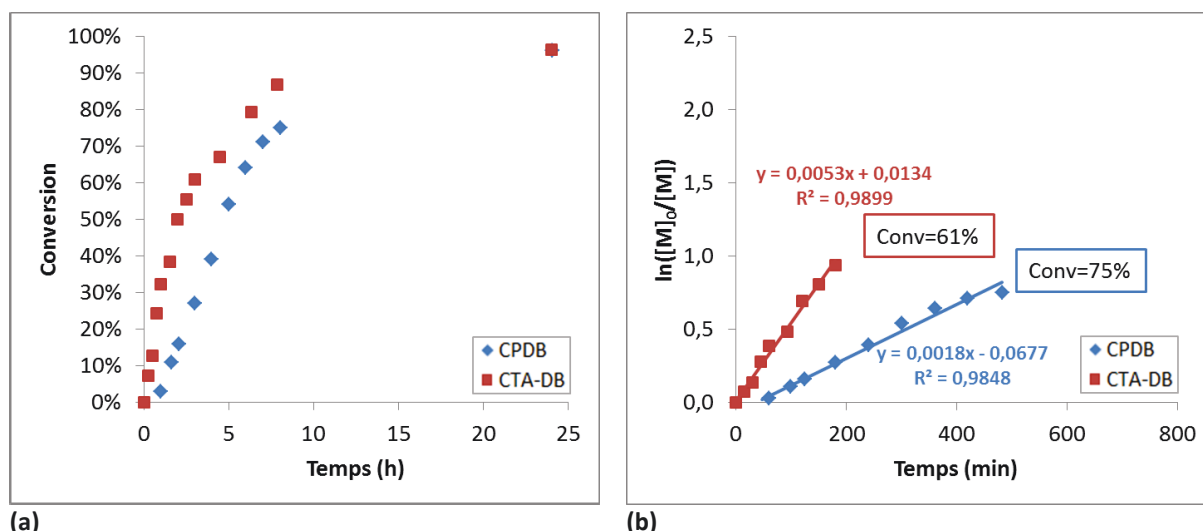


Schéma II-16 : Structure théorique de l'homopolymère pMATM2 formé lors de la polymérisation du MATM2 en présence de CTA-DB.

Sur la Figure II-12 (a), un comportement similaire est obtenu pour le CPDB et le CTA-DB avec des conversions supérieures à 94% après 24 heures de réaction. Par contre, la Figure II-12 (b) montre une cinétique plus rapide pour le CTA-DB sans période d'inhibition.



(a) Figure II-12 : Homopolymérisation du MATM2. Évolution (a) de la conversion, (b) de $\ln([M]_0/[M])$, en fonction du temps en présence $\blacklozenge$ de CPDB ou $\blacksquare$ de CTA-DB.

Des masses molaires très élevées ($M_n > 130000$ g/mol) qui diminuent avec la conversion et des indices de polymolécularité élevés ($I_p > 1,5$) sont obtenus (Figure II-13). Ce sont des paramètres rencontrés dans le cas d'une polymérisation radicalaire conventionnelle et qui montrent une incapacité du CTA-DB à contrôler la polymérisation du MATM2. Cette incapacité s'explique notamment par la nature du radical partant du CTA-DB (radical benzyle stabilisé). Lors de la mise en place du pré-équilibre, ce radical de type $-\text{CH}_2^\bullet$ réamorce difficilement la polymérisation de monomère de type méthacrylate tel que le MATM2. Le CTA-DB n'est d'ailleurs pas un CTA recommandé pour la polymérisation des méthacrylates.

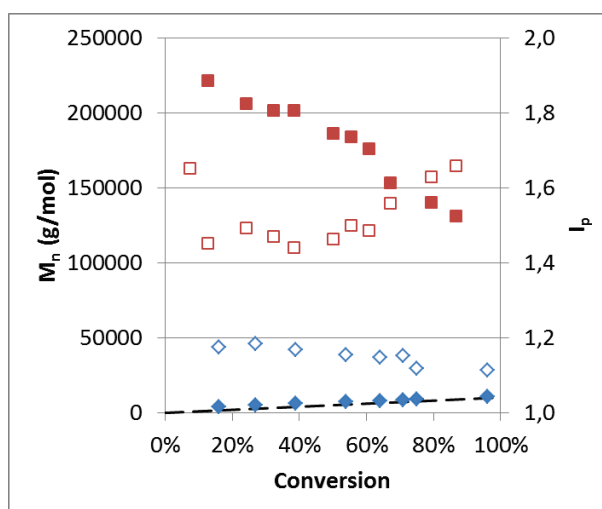


Figure II-13 : Évolution des masses molaires moyennes en nombre ($\blacklozenge, \blacksquare$) et des indices de polymolécularité ($\blacklozenge, \square$) en présence de CPDB ($\blacklozenge, \blacklozenge$) ou de CTA-DB ($\blacksquare, \square$). Homopolymérisation du MATM2. En pointillés, évolution théorique des masses molaires.

3.3. Détermination des constantes globales de vitesse de polymérisation

Afin de mettre en évidence l'influence de la nature chimique du CTA, les constantes globales de vitesse d'homopolymérisation du MAD3M et du MATM2 en présence ou en absence de CTA ont été déterminées.

En accord avec le mécanisme de la polymérisation par le procédé RAFT (cf. II.2.), la cinétique de polymérisation devrait être similaire à celle de la polymérisation radicalaire conventionnelle.⁵⁰ La vitesse de polymérisation (V_p), que ce soit en présence ou en absence de CTA, peut être exprimée par l'équation Eq. II-4 en considérant que le nombre de monomères prenant part à la réaction d'amorçage est négligeable devant le nombre de monomères intervenant dans la réaction de propagation⁴ :

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot [P_n^\bullet] \quad (\text{Eq. II-4})$$

où k_p est la constante de vitesse de propagation, $[M]$ la concentration en monomères et $[P_n^\bullet]$ la concentration en radicaux dans le milieu.

Lorsque l'état quasi-stationnaire, caractérisé par une concentration constante d'espèces radicalaires dans le milieu, est atteint, la quantité de radicaux formés est égale à la quantité de radicaux qui disparaissent par terminaison, d'où :

$$2fk_d[A] = 2k_t[P_n^\bullet][P_n^\bullet] \quad (\text{Eq. II-5})$$

où k_d est la constante de vitesse de décomposition de l'amorceur, f la constante d'efficacité de l'amorceur, $[A]_0$ et $[A]$ les concentrations initiale et instantanée de l'amorceur et k_t la constante de vitesse de terminaison.

Ainsi :

$$[P_n^\bullet] = \left(\frac{f \cdot k_d \cdot [A]}{k_t} \right)^{1/2} = \left(\frac{f \cdot k_d \cdot [A]_0 \cdot e^{-k_d t}}{k_t} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. II-6})$$

En remplaçant Eq. II-6 dans l'équation Eq. II-4, on obtient :

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p \cdot [M] \cdot \left(\frac{f \cdot k_d \cdot [A]_0 \cdot e^{-k_d t}}{k_t} \right)^{1/2} \quad (\text{Eq. II-7})$$

Si la concentration en amorceur est considérée comme constante, l'intégration de l'équation Eq. II-7 donne⁴ :

$$\ln \left(\frac{[M]_0}{[M]} \right) = k_p \cdot \left(\frac{f \cdot k_d \cdot [A]_0}{k_t} \right)^{1/2} \cdot t \quad (\text{Eq. II-8})$$

Les valeurs de constantes globales de vitesse de polymérisation ($k_g = k_p \left(\frac{f k_d}{k_t} \right)^{1/2}$), calculées à partir des pentes de chacune des droites de la Figure II-14 sont regroupées dans le Tableau I-1.

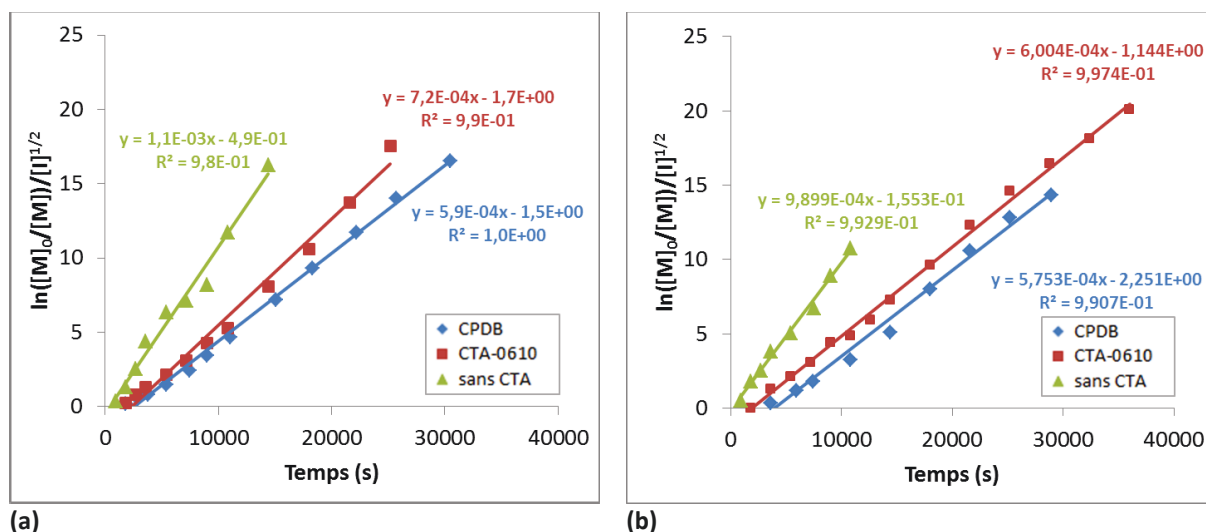


Figure II-14 : Évolution de $\ln([M]_0/[M])/[A]^{1/2}$ en fonction du temps pour l'homopolymérisation (a) du MAD3M et (b) du MATM2.

Tableau II-2 : Valeurs des constantes globales de vitesse d'homopolymérisation du MAD3M et du MATM2 en absence ou en présence d'agent de transfert de chaîne

Monomère silylé	MAD3M			MATM2		
CTA	CPDB	CTA-0610	Sans CTA	CPDB	CTA-0610	Sans CTA
$k_g (x10^{-4} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1})$	6	7	11	6	6	10

Lors des polymérisations du MAD3M et du MATM2 par le procédé RAFT en présence de CPDB et de CTA-0610, la constante globale de vitesse est diminuée par rapport à une polymérisation radicalaire conventionnelle sans CTA. Cette diminution de la vitesse de polymérisation est généralement observée pour les polymérisations par le procédé RAFT où les réactions d'addition-fragmentation peuvent ralentir le processus de polymérisation.

4. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES À BASE DE MAD3M OU DE MATM2, ET DE MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE

Dans cette partie, des copolymères diblocs et statistiques sont synthétisés à partir de MAD3M ou de MATM2 avec du MMA, voire du MMA et un co-monomère BMA.

Les copolymères diblocs ont été formés par voie séquencée. Cette voie de copolymérisation consiste à polymériser un premier monomère, puis à additionner le deuxième monomère au milieu réactionnel, une fois le premier bloc formé. L'ordre de formation des blocs est un facteur déterminant, qui dépend principalement de la nature des monomères. Il est indispensable, d'une part, que le premier bloc ait une constante de transfert élevée, et d'autre part, qu'il soit le meilleur groupement partant par rapport au second monomère.^{78,81,87}

L'effet de l'encombrement stérique de la chaîne siloxane des monomères MAD3M et MATM2 est plus important par rapport au méthyle du MMA ce qui en fait de meilleurs groupements partants. De plus, la vitesse de polymérisation de ces monomères est plus rapide que celle du MMA, étudiée par Nguyen⁸⁴, et des taux de conversion élevés en MAD3M et MATM2 sont atteints. De ce fait, le MAD3M et le MATM2 ont été sélectionnés pour former le premier bloc.

Les copolymères à base de MAD3M sont décrits dans la partie II.4.1. Cependant, comme discuté dans le Chapitre IV, les copolymères à base de MAD3M sont trop hydrolysables et l'étude s'est principalement focalisée sur les copolymères à base de MATM2, présentés dans la partie II.4.2. Des copolymères statistiques à base de MATM2 et de MMA ont également été synthétisés afin de comparer leurs propriétés aux copolymères diblocs formés.

4.1. Copolymères à base de MAD3M

Cette partie met en évidence la faculté du MAD3M à former des copolymères diblocs avec le MMA à travers un suivi cinétique réalisé lors de la polymérisation d'un copolymère dibloc pMAD3M-*b*-pMMA, de masse molaire théorique $M_n^{th}=20000$ g/mol et contenant 20%_{mol} en MAD3M. Le copolymère a été synthétisé par voie séquencée, par le procédé RAFT en présence de CTA-0610. Ce CTA a été utilisé plutôt que le CPDB, car il était le seul commercialement disponible au moment de l'étude. Ce suivi cinétique permet de mettre en évidence la capacité du pMAD3M formé initialement à agir comme macro-CTA pour la formation d'un deuxième bloc pMMA et ainsi constituer des copolymères diblocs (Schéma II-17).

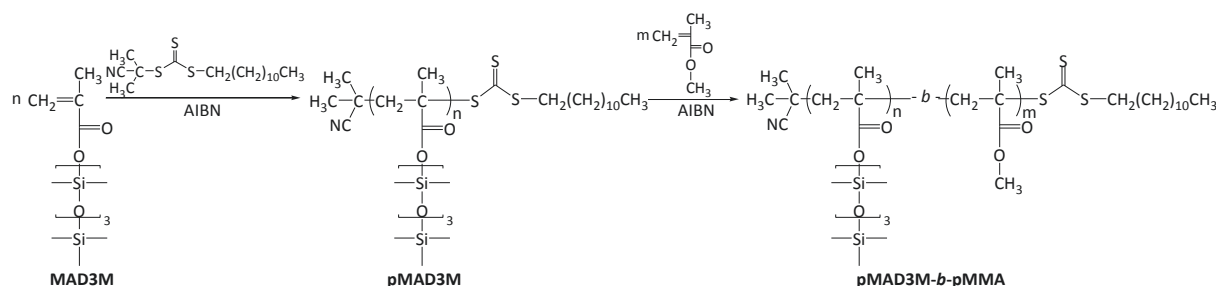


Schéma II-17 : Synthèse d'un copolymère dibloc $pMAD3M-b-pMMA$ par polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT en présence de CTA-0610.

Dans un premier temps, le $MAD3M$ (1,5 mol/L) est homopolymérisé dans le xylène à 70°C en présence de CTA-0610 (0,060 mol/L). Le rapport molaire $[CTA]/[AIBN]$ est fixé à 5/1. La masse molaire théorique du premier bloc est 9900 g/mol. Le deuxième bloc est réalisé par ajout de MMA (et d'AIBN) dans le milieu réactionnel après 24h de polymérisation du premier bloc. Les conditions opératoires sont regroupées dans le Chapitre VI.

L'homopolymérisation du $MAD3M$ atteint un taux de conversion supérieur à 97% au bout de 24h, avec l'obtention d'un macro-CTA de masse molaire égale à 13000 g/mol ($I_p=1,30$) (déterminée par TD-SEC, dn/dc ($pMAD3M$)=0,037). En calibration conventionnelle $pMMA$, la masse molaire est de 10000 g/mol ($I_p=1,28$). Une masse molaire proche de la masse molaire théorique est obtenue.

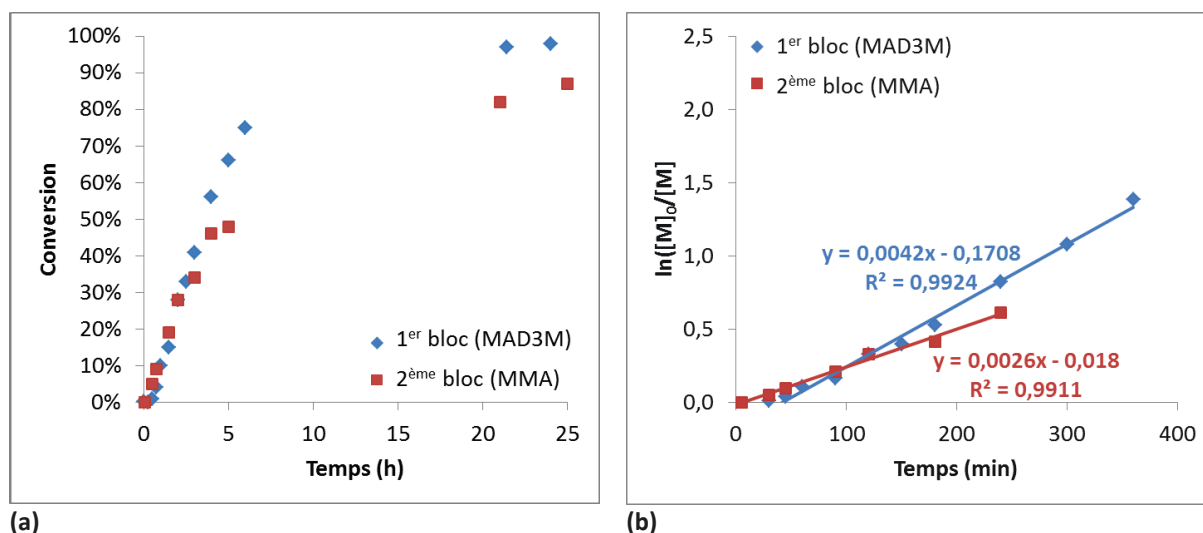


Figure II-15 : Évolution (a) de la conversion, (b) de $\ln([M]_0/[M])$, en fonction de temps pour $\blacklozenge$ le 1^{er} bloc de $MAD3M$ et $\blacksquare$ pour le 2^{ème} bloc de MMA .

Le suivi cinétique de la copolymérisation du MMA , présenté sur la Figure II-15 (a), montre qu'un taux de conversion de l'ordre de 87% est obtenu après 24h de polymérisation. De plus, une évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps est obtenue (Figure II-15 (b)). Aucune

période d'inhibition n'est observée pour la polymérisation du 2^{ème} bloc. Ceci est généralement le cas en polymérisation RAFT lorsqu'un macro-CTA est utilisé, ici le pMAD3M-CTA synthétisé dans la première étape de la copolymérisation. En effet, quand un macro-CTA est utilisé, l'équilibre principal de transfert réversible (Schéma II-8) est directement établi lors de l'addition du second monomère MMA. L'absence de réactions de pré-équilibre permet de supprimer la période d'inhibition due à une faible vitesse de fragmentation des radicaux intermédiaires R^{SR} et P^{SR}.⁸¹

L'évolution des masses molaires et des indices de polymolécularité en fonction de la conversion en MMA est présentée à la Figure II-16. La masse molaire du copolymère évolue linéairement avec la conversion et un indice de polymolécularité relativement faible ($I_p < 1,4$) est obtenu en fin de polymérisation.

Les masses molaires ont été déterminées par calibration conventionnelle pMMA. Elles n'ont pas pu être déterminées par TD-SEC, car la valeur du dn/dc du copolymère change au cours de la polymérisation du MMA sur le 1^{er} bloc de pMAD3M (évolution de la composition du polymère). La valeur du dn/dc initialement de 0,037 pour le pMAD3M-CTA augmente avec la conversion en MMA jusqu'à atteindre 0,063 pour le copolymère pMAD3M-*b*-pMMA final contenant 20%_{mol} de MAD3M.

Les masses molaires en calibration conventionnelle pMMA sont sous-estimées. En effet, la masse molaire finale déterminée par TD-SEC sur le copolymère final purifié est de 24000 g/mol alors qu'en calibration conventionnelle pMMA, elle n'est que de 14800 g/mol. Cette sous-estimation est certainement due à la différence de volume hydrodynamique entre le pMAD3M et le pMMA. Les masses molaires déterminées en calibration conventionnelle ne sont qu'une estimation et ne peuvent pas être considérées comme des masses molaires absolues.

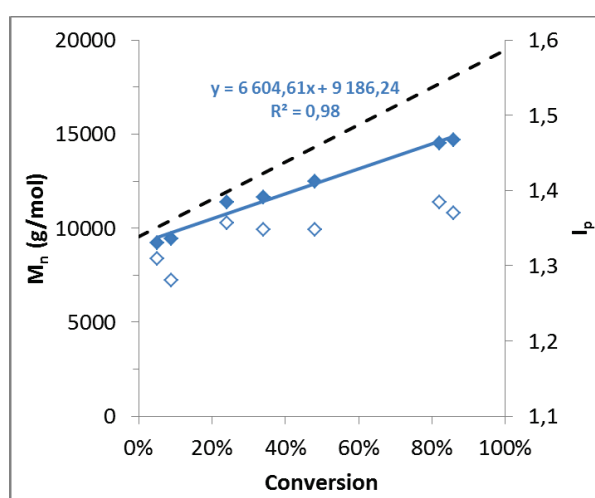


Figure II-16 : Évolution des masses molaires moyennes en nombre (◆) et des indices de polymolécularité (◇) lors de la polymérisation du 2^{ème} bloc de pMMA sur le 1^{er} bloc de pMAD3M. Calibration conventionnelle pMMA.

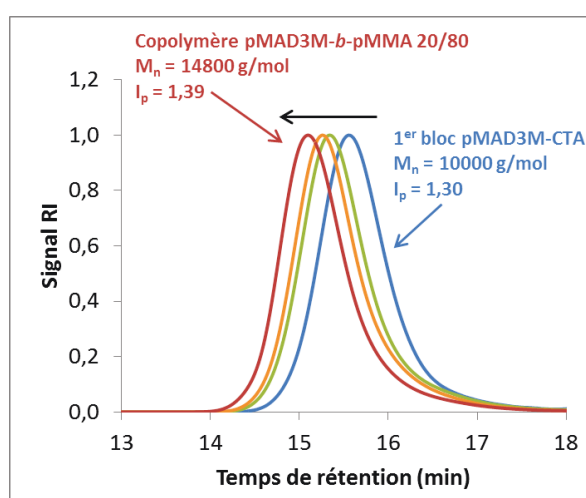


Figure II-17 : Évolution du pic du signal RI en SEC (calibration pMMA) relatif au copolymère pMAD3M-*b*-pMMA lors de la polymérisation du MMA sur les chaînes de pMAD3M-CTA.

La Figure II-17 montre l'évolution du pic du signal RI en SEC (calibration pMMA) relatif au copolymère pMAD3M-*b*-pMMA lors de la polymérisation du MMA sur les chaînes de pMAD3M-CTA. Au cours de la polymérisation, le pic se décale vers les temps de rétention plus faibles (masses molaires plus élevées) et reste étroit et monomodal, ce qui prouve que le MMA polymérise sur les chaînes de pMAD3M-CTA et ne forme pas d'homopolymères.

Le polymère final a une composition molaire MAD3M/MMA de 23/77 (déterminée par RMN-¹H) qui est très proche du rapport molaire calculé en tenant compte des taux de conversion en MAD3M et MMA (22/78).

Ainsi, la synthèse de copolymères diblocs pMAD3M-*b*-pMMA par voie séquencée est contrôlée par le procédé RAFT en présence de CTA-0610. La polymérisation d'un premier bloc de MAD3M avec un taux de conversion élevé permet la copolymérisation du MMA sur les chaînes de pMAD3M qui sont utilisées comme macro-CTA.

4.2. Copolymères à base de MATM2

4.2.1. *Synthèse de copolymères diblocs à base de MATM2*

4.2.1.1. Étude cinétique de la polymérisation d'un copolymère dibloc pMATM2-*b*-pMMA

Comme précédemment pour le MAD3M (II.4.1.), un suivi cinétique a été réalisé lors de la polymérisation d'un copolymère dibloc pMATM2-*b*-pMMA, de masse molaire théorique $M_n^{th}=20000$ g/mol contenant 20%_{mol} en MATM2. Le copolymère a été synthétisé par voie séquencée, par le procédé RAFT en présence de CPDB. Le CPDB a été préféré au CTA-0610, car il est plus économique (masse molaire plus faible) et désormais commercialisé. Ce suivi cinétique permet de mettre en évidence la capacité du pMATM2 formé initialement à agir comme macro-CTA pour la formation d'un deuxième bloc pMMA et ainsi constituer des copolymères diblocs (Schéma II-18).

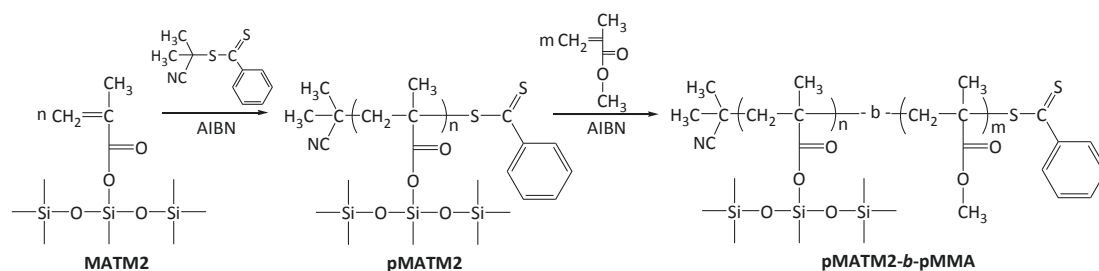


Schéma II-18 : Synthèse d'un copolymère pMATM2-*b*-pMMA par polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT en présence de CPDB.

Dans un premier temps, le MATM2 (1,5 mol/L) est homopolymérisé dans le xylène à 70°C en présence de CPDB (0,054 mol/L). Le rapport molaire [CTA]/[AIBN] est fixé à 5/1. La masse molaire attendue est de 8800 g/mol. Le deuxième bloc est réalisé par ajout de MMA (et d'AIBN) dans le milieu réactionnel après 24h de polymérisation du premier bloc. Les conditions opératoires sont regroupées le Chapitre VI.

L'homopolymérisation du MATM2 atteint un taux de conversion supérieur à 94% au bout de 24h, avec l'obtention d'un macro-CTA de masse molaire égale à 9200g/mol ($I_p=1,10$) (TD-SEC, $dn/dc=0,044$ mL/g). En calibration conventionnelle pMMA, la masse molaire est de 9700 g/mol ($I_p=1,21$). Une masse molaire proche de la masse molaire théorique est obtenue.

Le suivi cinétique de la copolymérisation du MMA, présenté sur la Figure II-18, montre qu'un taux de conversion de l'ordre de 83% est obtenu après 24h de polymérisation et qu'une évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps est obtenue. Aucune période d'inhibition n'est observée pour la polymérisation du 2^{ème} bloc lors de l'utilisation de pMATM2 comme macro-CTA. Ceci a déjà fait l'objet d'une discussion au paragraphe II.4.1.

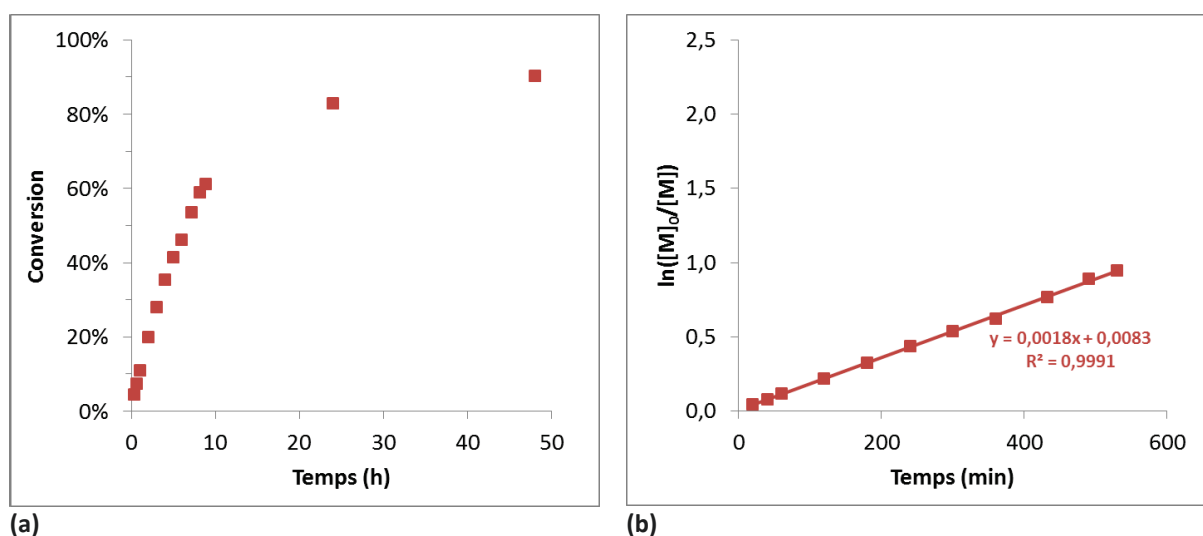


Figure II-18 : Évolution (a) de la conversion, (b) de $\ln([M]_0/[M])$, en fonction de temps lors de la polymérisation du 2^{ème} bloc de MMA sur les chaînes de pMATM2.

La masse molaire du copolymère évolue linéairement avec la conversion (Figure II-19) et un indice de polymolécularité relativement faible ($I_p < 1,4$) est obtenu en fin de polymérisation. En SEC, le déplacement du pic relatif au copolymère pMATM2-*b*-pMMA vers des temps de rétention plus courts au cours de la polymérisation du MMA prouve que le MMA polymérise sur les chaînes de pMATM2-CTA et ne forme pas d'homopolymères (Figure II-20).

Le polymère final a une composition molaire MATM2/MMA de 24/76 (déterminée par RMN- ^1H) qui est très proche du rapport molaire calculé en tenant compte des taux de conversion en MATM2 et MMA (22/78).

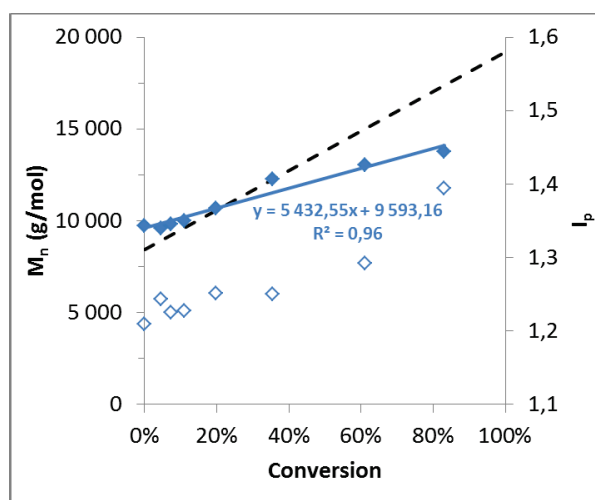


Figure II-19 : Évolution des masses molaires moyennes en nombre (◆) et des indices de polymolécularité (◇) lors de la polymérisation du 2^{ème} bloc de pMMA sur le 1^{er} bloc de pMATM2. Calibration conventionnelle pMMA.

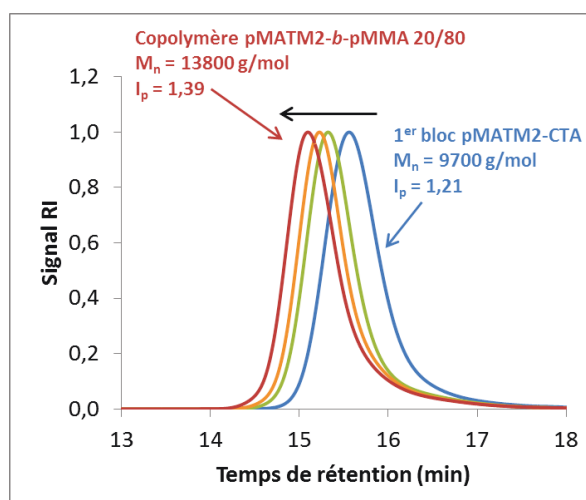


Figure II-20 : Évolution du pic du signal RI en SEC (calibration pMMA) relatif au copolymère pMATM2-*b*-pMMA lors de la polymérisation du MMA sur les chaînes de pMATM2-CTA.

Ainsi, la synthèse de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA par voie séquentielle est contrôlée par le procédé RAFT en présence de CPDB. La polymérisation d'un premier bloc de MATM2 avec un taux de conversion élevé permet la copolymérisation du MMA sur les chaînes de pMATM2 qui sont utilisées comme macro-CTA.

4.2.1.2. Synthèse de plusieurs séries de copolymères diblocs à base de MATM2

Plusieurs séries de copolymères diblocs à base de MATM2 ont été synthétisées :

- pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{\text{th}} = 20000$ g/mol, avec une composition en MATM2 de 10 à 60%_{mol}
 - pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{\text{th}} = 50000$ g/mol, avec une composition en MATM2 de 5 à 50%_{mol}
 - pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA), $M_n^{\text{th}} = 20000$ g/mol, avec une composition en MATM2 de 5 à 30%_{mol}
- (Schéma II-19)

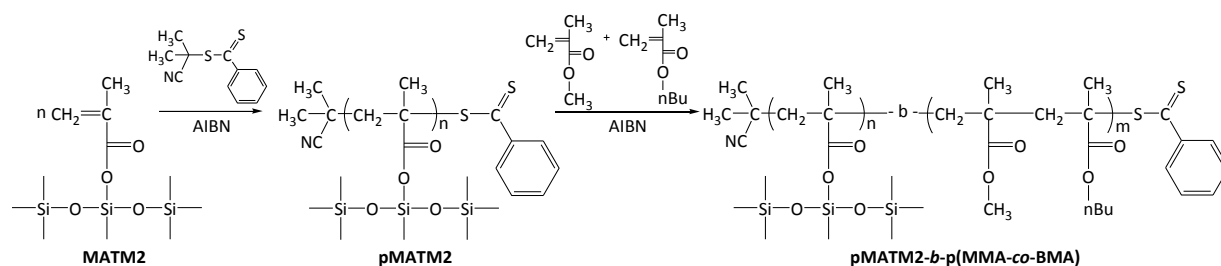


Schéma II-19 : Synthèse d'un copolymère dibloc pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA) par polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT en présence de CPDB.

Les synthèses de copolymères de masse molaire 50000 g/mol ou de copolymères incorporant un co-monomère BMA ont été réalisées afin d'améliorer les propriétés filmogènes des copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=20000$ g/mol pour de faible composition en MATM2 comme discuté au Chapitre IV.

Les copolymères ont été synthétisés suivant un protocole similaire à celui employé précédemment pour l'étude cinétique (II.4.2.1.). Les conditions opératoires, pour chaque type de copolymères diblocs, sont regroupées dans le Chapitre VI.

Dans un premier temps, le MATM2 est homopolymérisé dans le xylène, à 70°C, en présence de CPDB comme CTA, pour former des pMATM2-CTA de différentes masses molaires. Dans un second temps, le MMA (ou un mélange équimolaire de MMA et BMA) est ajouté dans chaque milieu réactionnel pour former le deuxième bloc. Les principales données (conversion en monomères, masse molaire et indices de polymolécularité) sont répertoriées dans le Tableau II-2 pour les copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=20000$ g/mol, dans le Tableau II-3 pour les copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=50000$ g/mol et dans le Tableau II-4 pour les copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n^{th}=20000$ g/mol.

Les résultats obtenus pour les premiers blocs de pMATM2 montrent que des taux de conversion supérieurs à 90% sont obtenus après 24h de polymérisation. Les valeurs de masses molaires expérimentales des chaînes pMATM2 légèrement supérieures à la théorie sont dues à une faible constante de transfert du CPDB, comme cela a déjà été évoqué. Des faibles indices de polymolécularité ($I_p < 1,17$) sont obtenus.

Tableau II-3 : Récapitulatif des synthèses de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA de masse molaire théorique $M_n^{\text{th}}=20000$ g/mol.

1 ^{er} bloc pMATM2				Copolymère dibloc pMATM2- <i>b</i> -pMMA								
$M_n^{\text{cal (a)}}$	$M_n^{\text{exp (b)}}$	I_p	Conv ^(c) MATM2	$M_n^{\text{cal (d)}}$	$M_n^{\text{exp (e)}}$	I_p	Conv ^(c) MMA	Rapport molaire MATM2/MMA			% _{mol} de MATM2 dans le 2 ^{ème} bloc	dn/dc
(g/mol)	(g/mol)		(% _{mol})	(g/mol)	(g/mol)		(% _{mol})	th.	cal. ^(f)	exp. ^(c)		(mL/g)
5000	6800	1,12	96	18500	21000	1,04	90	10/90	11/89	09/91	<1	0,079
8300	9800	1,10	95	18800	18600	1,08	91	20/80	22/78	20/80	1	0,072
10700	11700	1,13	94	19200	19400	1,10	92	30/70	31/69	33/67	3	0,064
12800	15000	1,09	95	19500	20800	1,12	93	40/60	42/58	39/61	3	0,058
14000	15200	1,13	94	19700	20000	1,14	93	50/50	52/48	52/48	6	0,054
15500	16400	1,17	95	19500	18400	1,29	93	60/40	62/38	63/37	7	0,053

^(a) calculée selon l'équation (Eq. II-1)

^(b) déterminée par TD-SEC, dn/dc (pMATM2)=0,044 mL/g

^(c) calculé(e) par RMN-¹H

^(d) calculée selon l'équation (Eq. II-3)

^(e) déterminée par TD-SEC suivant la valeur de dn/dc déterminée pour le polymère purifié

^(f) calculé en fonction de la conversion

Tableau II-4 : Récapitulatif des synthèses de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA de masse molaire théorique $M_n=50000$ g/mol.

1 ^{er} bloc pMATM2				Copolymère dibloc pMATM2- <i>b</i> -pMMA								
$M_n^{cal (a)}$	$M_n^{exp (b)}$	I_p	Conv ^(c) MATM2	$M_n^{cal (d)}$	$M_n^{exp (e)}$	I_p	Conv ^(c) MMA	Rapport molaire MATM2/MMA			% _{mol} de MATM2 dans le 2 ^{ème} bloc	dn/dc
(g/mol)	(g/mol)		(% _{mol})	(g/mol)	(g/mol)		(% _{mol})	th.	cal. ^(f)	exp. ^(c)		(mL/g)
6700	8900	1,11	94	40500	50500	1,08	78	05/95	06/94	06/94	<1	0,078
11700	14200	1,13	92	42800	50000	1,07	81	10/90	12/88	17/83	1	0,071
20200	21300	1,11	93	43300	43800	1,10	79	20/80	24/76	25/75	1	0,064
25900	29000	1,13	92	44300	47900	1,12	77	30/70	35/65	36/64	3	0,059
33600	36400	1,09	90	45500	47300	1,14	74	50/50	57/43	57/43	10	0,051

^(a) calculée selon l'équation (Eq. II-1)

^(b) déterminée par TD-SEC, dn/dc (pMATM2)=0,044 mL/g

^(c) calculé(e) par RMN-¹H

^(d) calculée selon l'équation (Eq. II-3)

^(e) déterminée par TD-SEC suivant la valeur de dn/dc déterminée pour le polymère purifié

^(f) calculé en fonction de la conversion

Tableau II-5 : Récapitulatif des synthèses de copolymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA) de masse molaire théorique $M_n=20000$ g/mol.

1 ^{er} bloc pMATM2				Copolymère dibloc pMATM2- <i>b</i> -p(MMA- <i>co</i> -BMA)									
M _n ^{cal (a)}	M _n ^{exp (b)}	I _p	Conv ^(c)	M _n ^{cal (d)}	M _n ^{exp (e)}	I _p	Conv ^(c)	Conv ^(c)	Rapport molaire			% _{mol} de	dn/dc
(g/mol)	(g/mol)		MATM2	(g/mol)	(g/mol)		MMA	BMA	MATM2/(MMA/BMA)			% _{mol} de	
									(% _{mol})	(% _{mol})	(% _{mol})		
2500	4100	1,12	96	18800	22200	1,04	94	93	05/(50/50)	5/(50/50)	05/(49/51)	<1	0,081
4300	6000	1,10	95	19000	21000	1,05	94	93	10/(50/50)	11/(50/50)	11/(48/52)	<1	0,076
7500	8900	1,11	96	19300	21000	1,09	94	95	20/(50/50)	21/(50/50)	21/(48/52)	1	0,066
10000	11100	1,16	95	19500	20400	1,07	96	94	30/(50/50)	31/(50/50)	31/(50/50)	2	0,060

^(a) calculée selon l'équation (Eq. II-1)

^(b) déterminée par TD-SEC, dn/dc (pMATM2)=0,044 mL/g

^(c) calculé(e) par RMN-¹H

^(d) calculée selon l'équation (Eq. II-3)

^(e) déterminée par TD-SEC suivant la valeur de dn/dc déterminée pour le polymère purifié

^(f) calculé en fonction de la conversion

Des taux de conversion en MMA supérieurs à 90% sont atteints après 48h de polymérisation du 2^{ème} bloc pour les copolymères de masse molaire $M_n^{th}=20000$ g/mol. Des taux de conversions supérieurs à 94% sont atteints lorsque le MMA est copolymérisé avec du BMA. Par contre, des taux de conversion en MMA plus faibles sont obtenus pour les copolymères de masse molaire $M_n^{th}=50000$ g/mol. Ceci est dû à une concentration en chaînes propageantes plus faibles engendrant une diminution de la cinétique de polymérisation.

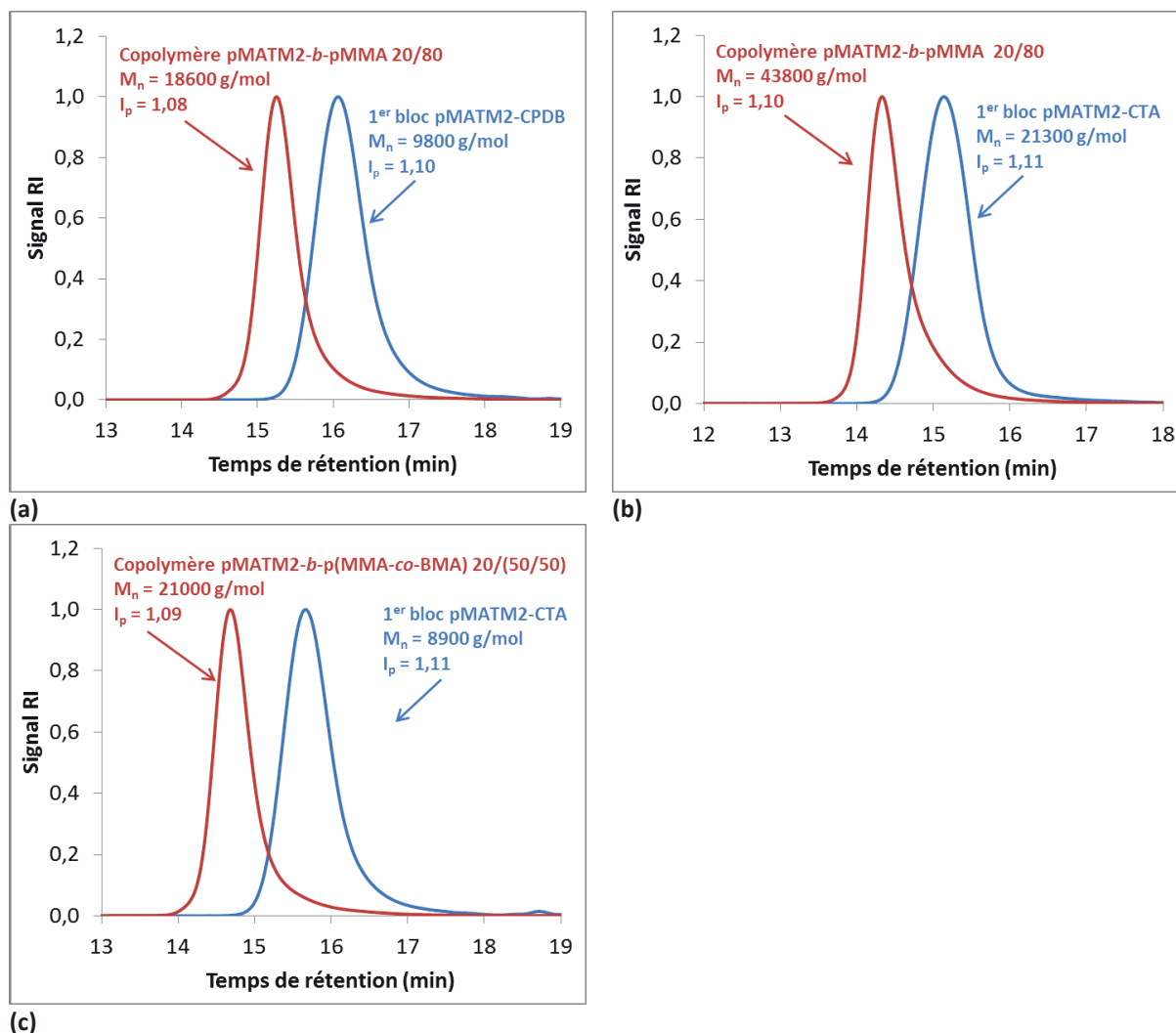


Figure II-21 : Chromatogrammes TD-SEC (signal RI) obtenus lors la synthèse des copolymères diblocs (a) pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=20000$ g/mol, (b) pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=50000$ g/mol et (c) pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n^{th}=20000$ g/mol, contenant 20%_{mol} de MATM2.

Les polymères synthétisés sont purifiés par précipitation dans un non-solvant (méthanol). Les polymères purifiés présentent des masses molaires proches des masses molaires attendues et des indices de polymolécularité faibles ($I_p < 1,3$), ce qui permet de mettre en évidence le caractère contrôlé de la copolymérisation. Un exemple de superposition de chromatogrammes TD-SEC (signal RI) du premier bloc pMATM2-CTA et du copolymère diblocs formé est présentés sur la Figure II-21 pour un copolymère pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=20000$ g/mol et un copolymère pMATM2-*b*-pMMA,

$M_n^{\text{th}}=50000$ g/mol contenant 20%_{mol} de MATM2. Ces superpositions mettent en évidence la formation de copolymères diblocs par déplacement du pic chromatographique du premier bloc vers les temps de rétention plus courts (M_n plus élevées) qui reste étroit et monomodal.

Les rapports molaires [MATM2]/[MMA] obtenus expérimentalement sont similaires aux rapports molaires théoriques et calculés en tenant compte des taux de conversion des monomères (Tableaux II-2 à II-4). Les monomères MATM2 résiduels du 1^{er} bloc sont copolymérisés en totalité dans le 2^{ème} bloc néanmoins la proportion de MATM2 dans le 2^{ème} bloc reste relativement faible.

4.2.2. Synthèse de copolymères statistiques à base de MATM2

Des copolymères statistiques p(MATM2-co-MMA) de masse molaire $M_n=20000$ g/mol ont été synthétisés par le procédé RAFT (Schéma II-20) afin de comparer leurs propriétés avec celles des copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA. Dans un premier temps, les rapports de réactivité du MATM2 et du MMA ont été déterminés. Puis une série de copolymères statistique de composition en MATM2 comprise entre 10 et 50%_{mol} a été synthétisée.

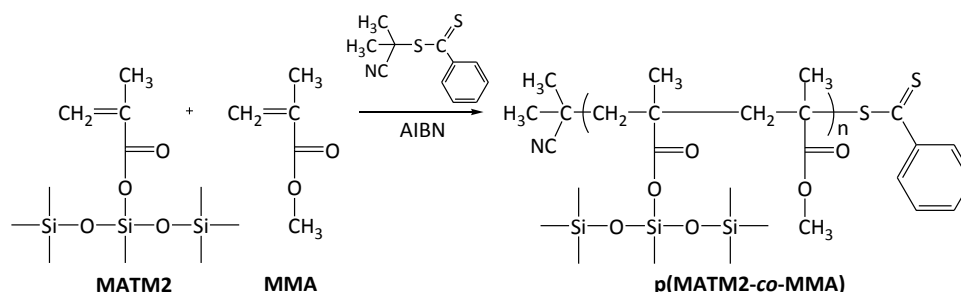


Schéma II-20 : Synthèse de copolymères statistiques p(MATM2-co-MMA) par le procédé RAFT en présence de CPDB.

4.2.2.1. Détermination des rapports de réactivité

Pour déterminer les rapports de réactivité du MATM2 avec le MMA, plusieurs copolymérisations ont été réalisées dans du xylène à 70°C en présence de CPDB comme CTA, avec différentes fractions molaires initiales en MATM2 (f_{MATM2}) de 0,1 à 0,9. Le mode opératoire est présenté dans le Chapitre VI. La proportion molaire de MATM2 dans le copolymère final (F_{MATM2}) a été déterminée par RMN-¹H.

Plutôt que d'utiliser des méthodes de détermination graphique de type Fineman-Ross (FR)⁸⁸ ou Kelen-Tüdös (KT),^{89,90} les rapports de réactivité ont été déterminés à partir des valeurs de F_{MATM2} obtenues et de l'équation de Mayo-Lewis (cf. Annexe) en utilisant la méthode des moindres carrés. Les valeurs calculées sont $r_{\text{MATM2}}=1,29$ et $r_{\text{MMA}}=0,62$. La détermination des rapports de réactivité permet de tracer l'évolution de la composition instantanée (Figure II-22).

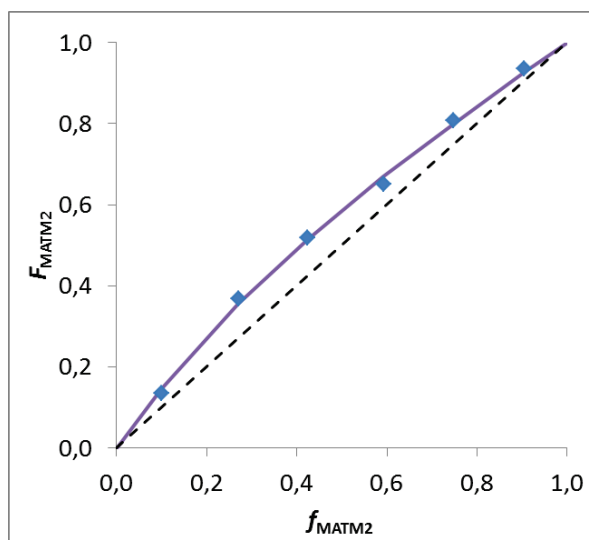


Figure II-22 : Variation de la composition instantanée pour la copolymérisation du MATM2 et du MMA dans le xylène à 70°C en présence de CPDB, (♦) valeurs expérimentales, (—) courbe obtenue à partir de l'équation de Mayo-Lewis et des valeurs de r_{MATM2} et r_{MMA} déterminées, (- -) droite théorique si $r_{\text{MATM2}}=r_{\text{MMA}}=1$.

La valeur de r_{MATM2} supérieure à 1 signifie que le macroradical $\text{pMATM2}^{\bullet}$ réagit préférentiellement avec les monomères de MATM2. Des valeurs de rapports de réactivité supérieurs à 1 ont également été rapportés pour les méthacrylate de tri-alkylsilyle copolymérisés avec du MMA, notamment pour le méthacrylate de tert-butyldiméthylsile.⁹¹

La valeur de r_{MMA} inférieure à 1 montre que le macroradical $\text{pMMA}^{\bullet}$ réagit lui aussi préférentiellement avec les monomères de MATM2. Comme, $r_{\text{MATM2}} > 1$ et $r_{\text{MMA}} < 1$, les monomères MATM2 s'additionnent plus rapidement que les monomères MMA engendrant une hétérogénéité en composition dans le copolymère formé.

4.2.2.2. Synthèse d'une série de copolymères p(MATM2-co-MMA), $M_n=20000$ g/mol

Cette partie consiste en la synthèse d'une série de copolymères statistiques p(MATM2-co-MMA) de masse molaire théorique $M_n^{\text{th}}=20000$ g/mol et contenant entre 10 et 50 %_{mol} de MATM2. La polymérisation est effectuée dans le xylène, à 70°C, en présence de CPDB comme CTA. Les

conditions opératoires sont regroupées dans le Chapitre VI. Les principales données (conversion en monomères, masse molaire et indices de polymolécularité) sont répertoriées dans le Tableau II-5.

Des taux de conversion supérieurs à 90% sont obtenus après 48h de polymérisation. Les polymères sont purifiés par précipitation dans un non-solvant. Cependant, aucun solvant usuel n'a permis de précipiter les copolymères statistiques contenant 30 et 50 %_{mol} de MATM2.

Les masses molaires absolues des copolymères n'ont pu être déterminées que pour les copolymères purifiés pour lesquels la détermination des valeurs de dn/dc est possible en TD-SEC.

Tableau II-6 : Synthèse de copolymères statistiques p(MATM2-co-MMA), $M_n=20000$ g/mol.

M_n^{cal} (a) (g/mol)	M_n^{exp} (b) (g/mol)	I_p (b)	dn/dc (mL/g)	Conv. ^(c) MATM2 (% _{mol})	Conv. ^(c) MMA (% _{mol})	Rapport molaire MATM2/MMA		
						th.	cal. ^(d)	exp. ^(e)
18600	21000	1,04	0,079 ^(b)	95	93	10/90	10/90	10/90
19000	19200	1,10	0,068 ^(b)	94	93	20/80	20/80	19/81
18500	18100	1,05	0,063 ^(e)	93	93	30/70	30/70	30/70
18200	17600	1,06	0,055 ^(e)	90	92	50/50	49/51	51/49

(a) calculée selon l'équation Eq. II-1

(b) détermination par TD-SEC

(c) détermination par RMN-¹H

(d) déterminé en fonction du taux de conversion

(e) calculé selon l'équation Eq. II-9

Une estimation est donnée pour les copolymères non purifiés en prenant en compte les valeurs de dn/dc déterminées théoriquement selon l'équation Eq. II-9. En effet, l'incrément d'indice de réfraction dn/dc d'un copolymère peut être exprimé en fonction des valeurs correspondantes des homopolymères et de la composition chimique comme dans l'équation Eq. II-9 où $(dn/dc)_{pMATM2}$ et $(dn/dc)_{pMMA}$ sont les incréments d'indice de réfraction des homopolymères pMATM2 et pMMA respectivement, et X_{MATM2} est la fraction massique en unités monomères MATM2 dans le copolymère.

$$\left(\frac{dn}{dc}\right)_{copolymère} = \left(\frac{dn}{dc}\right)_{MATM2} X_{MATM2} + \left(\frac{dn}{dc}\right)_{MMA} X_{MMA} \quad (\text{Eq. II-9})$$

Une évolution linéaire du dn/dc en fonction de la composition massique en MATM2 est observée expérimentalement pour les copolymères diblocs et statistiques (Figure II-23).

Cette estimation reste plus proche de la réalité qu'une détermination des masses molaires basée sur une calibration conventionnelle pMMA puisque les valeurs de dn/dc utilisées tiennent compte de la proportion en unités monomères MATM2 et MMA.

Les polymères présentent des masses molaires proches des masses molaires attendues et des indices de polymolécularité faibles ($I_p < 1,10$), ce qui permet de mettre en évidence le caractère contrôlé de la copolymérisation.

Les rapports molaires $[MATM2]/[MMA]$ obtenus expérimentalement sont similaires aux rapports molaires théoriques et calculés en tenant compte des taux de conversion des monomères.

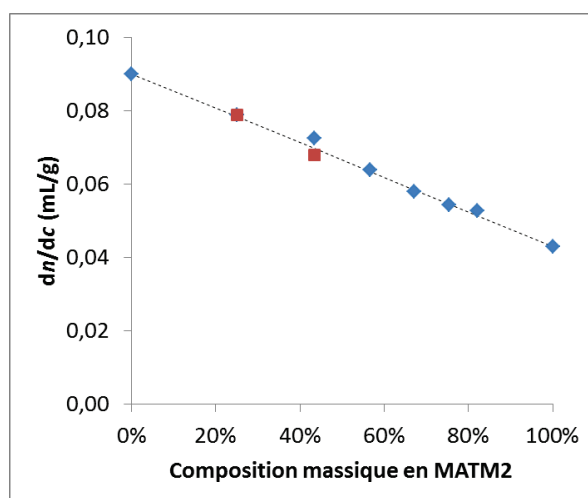


Figure II-23 : Évolution de la valeur de l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) en fonction de la composition pour les copolymères $\blacklozenge$ diblocs et $\blacksquare$ statistiques à base de MATM2 et de MMA, de masse molaire $M_n=20000$ g/mol. Valeurs théoriques en pointillés.

5. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, la polymérisation radicalaire de deux monomères originaux, le MAD3M et le MATM2, a été étudiée.

Le caractère contrôlé de l'homopolymérisation par le procédé RAFT du MAD3M et du MATM2 a été mis en évidence en présence de CPDB et de CTA-0610. Le CTA-DB n'a pas permis de contrôler la polymérisation de tels monomères montrant ainsi l'influence de la nature chimique du CTA sur sa capacité à contrôler la polymérisation d'un monomère particulier.

La capacité des homopolymères pMAD3M-CTA et pMATM2-CTA à copolymériser un deuxième bloc de pMMA a été démontrée avec la formation de copolymères diblocs pMAD3M-*b*-pMMA et pMATM2-*b*-pMMA par voie séquencée.

Une étude plus poussée sur la synthèse de différents copolymères à base de MATM2 a été réalisée. Les rapports de réactivité ont été déterminés pour le couple MATM2/MMA ($r_{\text{MATM2}} = 1,29$ et $r_{\text{MMA}} = 0,62$). Des copolymères statistiques p(MATM2-co-MMA) ont été synthétisés ainsi que des copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA de différentes masses molaires. Enfin, des copolymères dont le deuxième bloc est un copolymère statistique de MMA et de BMA ont également été synthétisés.

Les copolymères diblocs à base de MATM2 ont été utilisés pour la formulation de peintures antisalissures marines (cf. Chapitre V).

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Plehiers, M.; Vos, M.; Gillard, M. Process for the preparation of organosilylated carboxylate monomers, and their use in antifouling coatings - EP1427736 **2006**.
- (2) Destarac, M. *Macromol. React. Eng.* **2010**, *4*, 165–179.
- (3) Matyjaszewski, K. In *Controlled Radical Polymerization*; Matyjaszewski, K., Ed.; American Chemical Society: Washington, DC, 1998; Vol. 685, pp. 2–30.
- (4) Matyjaszewski, K.; Davis, T. P. *Handbook of Radical Polymerization*; John Wiley & Sons Inc, 2002.
- (5) Szwarc, M. *Nature* **1956**, *178*, 1168–1169.
- (6) Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93–146.
- (7) Goto, A.; Fukuda, T. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 329–385.
- (8) Greszta, D.; Mardare, D.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1994**, *27*, 638–644.
- (9) Fischer, H. *Macromolecules* **1997**, *30*, 5666–5672.
- (10) Tang, W.; Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 1598–1604.
- (11) Tang, W.; Fukuda, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4332–4337.
- (12) Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661–3688.
- (13) Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmès, D.; Charleux, B. *Prog. Polym. Sci.* **sous presse**.
- (14) Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7943–7944.
- (15) Peng, C. H.; Li, S.; Wayland, B. B. *J. Chin. Chem. Soc.* **2009**, *56*, 219–233.
- (16) Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. *Pure Appl. Chem.* **2010**, *82*, 483–491.
- (17) Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. Polymerization process and polymers produced thereby **1986**.
- (18) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987–2988.
- (19) Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K.; Saban, M. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7228–7229.
- (20) Studer, A.; Schulte, T. *The Chemical Record* **2005**, *5*, 27–35.
- (21) Gigmès, D.; Bertin, D.; Lefay, C.; Guillaneuf, Y. *Macromol. Theory Simul.* **2009**, *18*, 402–419.
- (22) Grubbs, R. B. *Polymer Reviews* **2011**, *51*, 104–137.
- (23) Bertin, D.; Gigmès, D.; Marque, S. R. A.; Tordo, P. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 2189.
- (24) Sciannamea, V.; Jerome, R.; Detrembleur, C. *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 1104–1126.

- (25) Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T. *Macromolecules* **1995**, *28*, 1721–1723.
- (26) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7572–7573.
- (27) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 7901–7910.
- (28) Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5614–5615.
- (29) Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015–4039.
- (30) Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2921–2990.
- (31) Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689–3746.
- (32) di Lena, F.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 959–1021.
- (33) Tang, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2006**, *39*, 4953–4959.
- (34) Tang, W.; Kwak, Y.; Braunecker, W.; Tsarevsky, N. V.; Coote, M. L.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10702–10713.
- (35) Matyjaszewski, K.; Paik, H.; Zhou, P.; Diamanti, S. J. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5125–5131.
- (36) Gromada, J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 7664–7671.
- (37) Xia, J.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5958–5959.
- (38) Rosen, B. M.; Percec, V. *Chem. Rev.* **2009**, *109*, 5069–5119.
- (39) Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislaw, J. S.; Wistrand, A.; Stjerndahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14156–14165.
- (40) Percec, V.; Popov, A. V.; Ramirez-Castillo, E.; Monteiro, M.; Barboiu, B.; Weichold, O.; Asandei, A. D.; Mitchell, C. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4940–4941.
- (41) Percec, V.; Popov, A. V.; Ramirez-Castillo, E.; Weichold, O. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2003**, *41*, 3283–3299.
- (42) Lligadas, G.; Rosen, B. M.; Bell, C. A.; Monteiro, M. J.; Percec, V. *Macromolecules* **2008**, *41*, 8365–8371.
- (43) Nguyen, N. H.; Jiang, X.; Fleischmann, S.; Rosen, B. M.; Percec, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 5629–5638.
- (44) Fleischmann, S.; Rosen, B. M.; Percec, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 1190–1196.
- (45) Fleischmann, S.; Percec, V. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 2243–2250.
- (46) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379.
- (47) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669–692.
- (48) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402–1472.
- (49) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2008**, *49*, 1079–1131.
- (50) Moad, G.; Chiefari, J.; Chong, (Bill) Y. K.; Krstina, J.; Mayadunne, R. T. A.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer International* **2000**, *49*, 993–1001.

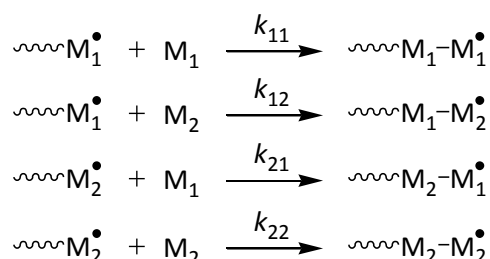
- (51) *Handbook of RAFT Polymerization*; Barner-Kowollik, C., Ed.; 2008.
- (52) Le, T. P.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. *Polymerization with Living Characteristics* **1998**.
- (53) Chiefari, J.; Chong, Y. K. (Bill); Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- (54) Corpart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S.; Michelet, D. *Method for Block Polymer Synthesis by Controlled Radical Polymerisation* **1998**.
- (55) Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G. *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 23–32.
- (56) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 9–25.
- (57) Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2005**, *46*, 8458–8468.
- (58) Postma, A.; Davis, T. P.; Moad, G.; O'Shea, M. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5371–5374.
- (59) Chong, B.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 755–762.
- (60) Postma, A.; Davis, T. P.; Evans, R. A.; Li, G.; Moad, G.; O'Shea, M. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5293–5306.
- (61) Postma, A.; Davis, T. P.; Li, G.; Moad, G.; O'Shea, M. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5307–5318.
- (62) Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2007**, *40*, 4446–4455.
- (63) Keddie, D. J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2012**.
- (64) Nguyen, M. N.; Bressy, C.; Margaillan, A. *Polymer*.
- (65) 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. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 5809–5831.
- (66) Klumperman, B.; van den Dungen, E. T. A.; Heuts, J. P. A.; Monteiro, M. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, 1846–1862.
- (67) Meiser, W.; Barth, J.; Buback, M.; Kattner, H.; Vana, P. *Macromolecules* **2011**, *44*, 2474–2480.
- (68) Junkers, T. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 4154–4163.
- (69) Ting, S. R. S.; Davis, T. P.; Zetterlund, P. B. *Macromolecules* **2011**, *44*, 4187–4193.
- (70) Müller, A. H. E.; Zhuang, R.; Yan, D.; Litvinenko, G. *Macromolecules* **1995**, *28*, 4326–4333.
- (71) Monteiro, M. J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 3189–3204.
- (72) Uzulina, I.; Kanagasabapathy, S.; Claverie, J. *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 33–38.
- (73) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Strem Chem.* **2011**, *25*, 2–10.
- (74) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Mater. Matters* **2010**, *5*, 2–5.
- (75) Rizzardo, E.; Chen, M.; Chong, B.; Moad, G.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **2007**, *248*, 104–116.
- (76) Chen, M.; Moad, G.; Rizzardo, E. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6704–6714.

- (77) Willcock, H.; O'Reilly, R. K. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 149.
- (78) Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071–2074.
- (79) Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R.; Moad, G.; Thang, S. *Macromol. Symp.* **2001**, *174*, 209–212.
- (80) Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256–2272.
- (81) Kubo, K.; Goto, A.; Sato, K.; Kwak, Y.; Fukuda, T. *Polymer* **2005**, *46*, 9762–9768.
- (82) Stenzel, M. H. In *Handbook of RAFT polymerization*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2008; pp. 315–372.
- (83) Nguyen, M. N.; Bressy, C.; Margaillan, A. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5680–5689.
- (84) Nguyen, M. N. Synthèse d'homo- et co-polymères à base de méthacrylate silylé par le procédé RAFT. Application pour peintures autopolissantes et antisalissures. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var: La Garde, France, 2006.
- (85) Perrier, S.; Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Vana, P.; Davis, T. P. *Macromolecules* **2002**, *35*, 8300–8306.
- (86) Neugebauer, D.; Zhang, Y.; Pakula, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8687–8693.
- (87) Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, B. Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Thang, S. H. *Macromol. Symp.* **1999**, *143*, 291–307.
- (88) Fineman, M.; Ross, S. D. *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 259–262.
- (89) Kelen, T.; Tüdős, F. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1975**, *9*, 1–27.
- (90) Tüdös, F.; Kelen, T.; Földes-bereznich, T.; Turcsányi, B. *J. Macromol. Sci., Chem.* **1976**, *10*, 1513–1540.
- (91) Nguyen, M. N.; Bressy, C.; Margaillan, A. *Polymer* **2009**, *50*, 3086–3094.
- (92) Alfrey, T.; Bohrer, J. J.; Mark, H. *Copolymerization*; Interscience: New-York, 1952.
- (93) Mayo, F. R.; Lewis, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, *66*, 1594–1601.
- (94) Walling, C. *Free radicals in solution*; Wiley: New-York, 1957.

7. ANNEXE

Rappels sur la copolymérisation statistique

Dans le modèle terminal, la composition au cours d'une copolymérisation radicalaire est déterminée par la réactivité chimique du radical terminal de la chaîne en propagation.⁹²⁻⁹⁴ Lors d'une copolymérisation entre deux monomères M_1 et M_2 , deux types d'espèces propageantes existent, celles qui se terminent par une unité monomère de structure M_1 (poly- $M_1^\bullet$) et celles se terminant par M_2 (poly- $M_2^\bullet$). Seules quatre réactions de propagation sont possibles pour ce système de deux monomères :



où k_{ij} est la constante de vitesse de la réaction d'addition du macro-radical en croissance terminé par $M_i^\bullet$ sur le monomère M_j .

Les vitesses de consommation partielle de chacun des deux monomères sont exprimées par :

$$-\frac{d[M_1]}{dt} = k_{11}[\text{poly} - M_1^\bullet][M_1] + k_{21}[\text{poly} - M_2^\bullet][M_1] \quad (\text{Eq. II-10})$$

$$-\frac{d[M_2]}{dt} = k_{22}[\text{poly} - M_2^\bullet][M_2] + k_{12}[\text{poly} - M_1^\bullet][M_2] \quad (\text{Eq. II-11})$$

La vitesse globale de polymérisation est donnée par :

$$V_p = -\frac{d[M_1]}{dt} - \frac{d[M_2]}{dt} \quad (\text{Eq. II-12})$$

Dans l'approximation des états stationnaires, où chaque type de chaînes en propagation a une concentration constante, alors :

$$\frac{d[\text{poly} - M_1^\bullet]}{dt} = \frac{d[\text{poly} - M_2^\bullet]}{dt} = 0 \quad (\text{Eq. II-13})$$

L'équation de composition instantanée du copolymère (équation de Mayo-Lewis) peut alors être définie comme :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = \frac{r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} + 1}{r_2 \frac{[M_2]}{[M_1]} + 1} \quad (\text{Eq. II-14})$$

où $r_1 = \frac{k_{11}}{k_{21}}$ et $r_2 = \frac{k_{22}}{k_{12}}$.

Cette équation définit le rapport des concentrations molaires des deux monomères incorporés dans le copolymère, $d[M_1]/d[M_2]$. Il est directement relié à la concentration initiale en monomères, $[M_1]$ et $[M_2]$ ainsi qu'aux rapports de réactivité des monomères r_1 et r_2 des monomères M_1 et M_2 . Ces rapports de réactivité mesurent la préférence d'un centre actif pour l'addition d'un monomère de son type. Si $\text{poly-}M_1^\bullet$ préfère additionner un monomère M_1 plutôt que M_2 alors $r_1 > 1$ alors que s'il préfère additionner un monomère M_2 plutôt que M_1 alors $r_1 < 1$.

Soit f_1 et f_2 , les fractions molaires des monomères M_1 et M_2 dans le milieu réactionnel et F_1 et F_2 , les fractions molaires des monomères M_1 et M_2 incorporés dans le copolymère à un instant donné.

$$f_1 = \frac{[M_1]}{[M_1] + [M_2]} = 1 - f_2 \quad (\text{Eq. II-15})$$

$$F_1 = \frac{d[M_1]}{d[M_1] + d[M_2]} = 1 - F_2 \quad (\text{Eq. II-16})$$

d'où

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + r_2 f_2^2 + 2 f_1 f_2} \quad (\text{Eq. II-17})$$

Cette équation permet de tracer la courbe de composition (courbe de Mayo) qui donne la composition F_i du copolymère formé à un instant donné en fonction des fractions molaires f_i des monomères au même instant. Suivant les valeurs des rapports de réactivité, plusieurs comportements de copolymérisation peuvent être observés :

- Pour $r_1=r_2=1$, la composition du copolymère formé à tout instant est égale à celle du mélange de monomères. La copolymérisation est parfaitement statistique.
- Pour $r_1=r_2=0$, les monomères M_1 et M_2 sont additionnés à tour de rôle et un copolymère alterné est obtenu.

- Pour $r_1 > 1$ et $r_2 < 1$, les monomères ont des vitesses de polymérisation différentes entraînant une hétérogénéité de composition dans le copolymère formé, appelée dérive de composition.
- Pour $r_1 < 1$ et $r_2 < 1$ ou $r_1 > 1$ et $r_2 > 1$, une composition azéotrope se trouve au point d'intersection entre la courbe de Mayo et la diagonale. La composition du copolymère formé est alors égale à celle du mélange de monomère dont il est issu, quelle que soit la conversion en monomères.

Chapitre III

SYNTHÈSE DE POLYMÈRES À BASE DE MÉTHACRYLATE DE TRI-ALKYLSILYLE ET DE MÉTHACRYLATE DE POLY(DIMÉTHYLSILOXANE)

SOMMAIRE

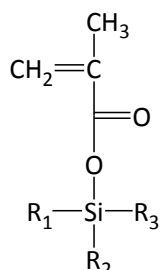
1. Introduction.....	107
2. Etude bibliographique	108
2.1. Synthèse de polymères à base de (méth)acrylate de tri-alkylsilyle	108
2.2. Synthèse de polymères greffés à base de poly(diméthylsiloxane)	113
2.2.1. Généralités sur les poly(diméthylsiloxane)s.....	113
2.2.2. Méthodes de synthèse pour l'obtention de polymères greffés.....	113
2.2.3. Copolymères comportant des chaînes greffées à base de PDMS.....	118
3. Synthèse d'homopolymères par le procédé RAFT	122
3.1. Homopolymères de méthacrylate de tri-alkylsilyle	122
3.2. Homopolymères de méthacrylate de poly(diméthylsiloxane)	125
4. Synthèse de copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA	127
4.1. Synthèse de copolymères greffés statistiques	128
4.1.1. Détermination des rapports de réactivité du TBDMSiMA et du PDMSMA.....	128
4.1.2. Copolymères greffés statistiques p(TBDMSiMA-co-PDMSMA).....	131
4.1.3. Copolymères greffés statistiques p(PDMSMA-co-TBDMSiMA-co-MMA)	133
4.2. Synthèse de copolymères greffés diblocs	135
4.2.1. Copolymères greffés diblocs pTBDMSiMA-b-pPDMSMA.....	135
4.2.2. Copolymères greffés diblocs pPDMSMA-b-pTBDMSiMA.....	138
4.2.3. Copolymères greffés diblocs pPDMSMA-b-p(TBDMSiMA-co-MMA)	139
5. Conclusions.....	142

Chapitre III – SYNTHÈSE DE POLYMÈRES À BASE DE MÉTHACRYLATE DE TRI-ALKYLSILYLE ET DE MÉTHACRYLATE DE POLY(DIMÉTHYLSILOXANE)

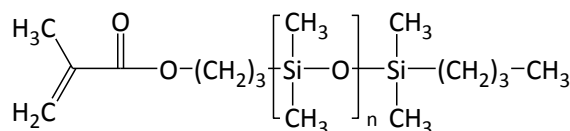
6. Références bibliographiques	143
7. Annexe.....	149

1. INTRODUCTION

Ce chapitre porte sur la synthèse d'homopolymères et de copolymères à base de méthacrylate de tri-alkylsilyle hydrolysable et de méthacrylate de poly(diméthylsiloxane) (Figure III-1) par le procédé RAFT.



méthacrylate de tri-alkylsilyle



méthacrylate de poly(diméthylsiloxane)

Figure III-1 : Structures générales d'un méthacrylate de tri-alkylsilyle (R_1 , R_2 , R_3 = groupement alkyle) et d'un méthacrylate de poly(diméthylsiloxane) (PDMSMA).

La partie 2. rappelle quelques données bibliographiques sur les polymères hydrolysables à base d'unités (méth)acrylates de tri-alkylsilyle ainsi que sur les polymères greffés en particulier avec des chaînes de poly(diméthylsiloxane) pendantes.

La partie 3. porte sur la synthèse d'homopolymères de chaque type de monomère par le procédé RAFT. Le contrôle de la polymérisation de trois méthacrylates de tri-alkylsilyle, le méthacrylate de tri-isopropylsilyle (TiPSiMA), le méthacrylate de tri-*n*-butylsilyle (TBSiMA) et le méthacrylate de *tert*-butyldiméthylsilyle (TBDMSiMA) est notamment étudié. Deux méthacrylates de poly(diméthylsiloxane) (PDMSMA) de masse molaire 1000 g/mol (PDMSMA1k) et 5000 g/mol (PDMSMA5k) sont également homopolymérisés par le procédé RAFT.

Par la suite, des copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA ont été synthétisés (partie 4.). Dans un premier temps, des copolymères statistiques ont été préparés par le procédé RAFT. Les rapports de réactivité du TBDMSiMA et du PDMSMA ont été déterminés par la méthode de Jaacks.¹ Afin d'étudier l'effet de la structure du copolymère sur ses propriétés, des copolymères diblocs de compositions équivalentes ont également été synthétisés par le procédé RAFT. L'influence de l'ordre de formation des blocs a été étudiée.

2. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

2.1. Synthèse de polymères à base de (méth)acrylate de tri-alkylsilyle

Les groupements tri-alkylsilyles sont conventionnellement utilisés en tant que groupements protecteurs des fonctions acides carboxyliques.² Ces derniers peuvent être facilement déprotégés par réaction d'hydrolyse en milieu acide ou en milieu basique. Relativement peu d'études scientifiques ont été publiées sur l'utilisation de polymères à base de (méth)acrylates de tri-alkylsilyle comme polymères dits hydrolysables. Les structures et dénominations de différents méthacrylates de tri-alkylsilyle traités dans la littérature sont présentées dans le Tableau III-1. La notion d'hydrolyse des polymères à base de monomères silylés est plus particulièrement abordée dans le Chapitre V.

La plupart des données publiées sur des polymères à base de (méth)acrylates de tri-alkylsilyle proviennent de brevets.³⁻¹⁷ Généralement, ces polymères sont synthétisés par PR en utilisant des amorceurs radicalaires chimiques (AIBN, BPO). Les copolymères synthétisés sont des copolymères statistiques de masses molaires de l'ordre de 10^4 - 10^5 g/mol et avec des indices de polymolécularité élevés ($I_p > 3$). L'acrylate de tri-isopropylsilyle^{3,4,6,7,11,12,14,15,17} est le monomère silylé le plus souvent cité comme exemple dans les brevets ainsi que le méthacrylate de tri-*n*-butylsilyle^{4,5,7,11,14,15,17} et le méthacrylate de tri-isopropylsilyle.^{4,5,7,12}

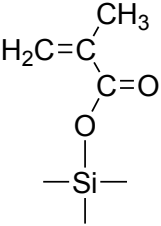
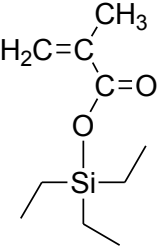
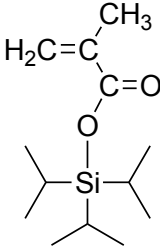
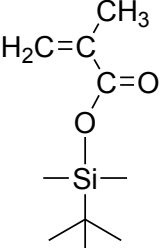
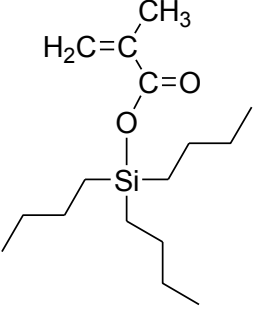
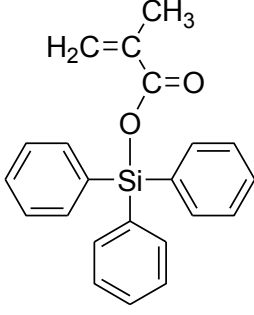
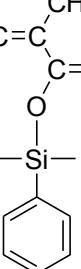
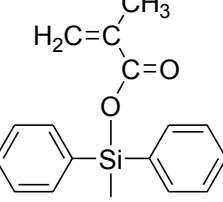
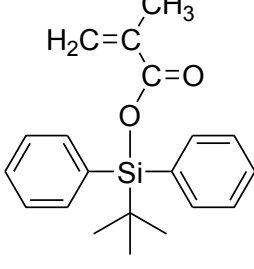
Les principales publications portant sur la synthèse de polymères à base de (méth)acrylates de tri-alkylsilyle proviennent du laboratoire MAPIEM.¹⁸⁻²³ Durand et al.^{24,25} ont notamment étudié l'homopolymérisation du TBDMSiMA, du TBDPhSiMA, du DPhMSiMA et du TPhSiMA par PR. Les constantes globales de vitesse d'homopolymérisation de chaque monomère ont été calculées (Tableau III-2). Ils ont montré que plus le monomère possédait de substituants phényles, plus sa réactivité était réduite. Ceci est dû à l'effet d'encombrement stérique et particulièrement à l'effet inductif des groupements phényles qui induisent (i) une désactivation du macro-radical en croissance et (ii) une diminution de la densité électronique de la double liaison et par conséquent une diminution de la réactivité du monomère.

Il est à noter que la constante de vitesse de propagation peut être exprimée suivant une relation d'Arrhenius²⁶ :

$$k_p = B. \exp \left(-\frac{E_a}{RT} \right) \quad (\text{Eq. III-1})$$

où B est le facteur pré-exponentiel ou « facteur de fréquence », E_a l'énergie d'activation, R est la constante des gaz parfaits et T la température. Cette relation permet de comprendre le lien entre la

Tableau III-1 : Structures et dénominations de divers méthacrylates de tri-alkylsilyle

		
méthacrylate de tri-méthylsilyle TMSiMA	méthacrylate de tri-éthylsilyle TESiMA	méthacrylate de tri-isopropylsilyle TiPSiMA
		
méthacrylate de <i>tert</i> -butyldiméthylsilyle TBDMSiMA	méthacrylate de tri- <i>n</i> -butylsilyle TBSiMA	méthacrylate de tri-phénylsilyle TPhSiMA
		
méthacrylate de diméthylphénylsilyle DMPHSiMA	méthacrylate de méthyldiphénylsilyle MDPhSiMA	méthacrylate de <i>tert</i> -butyldiphénylsilyle TBDPhSiMA

réactivité d'un radical propageant vis-à-vis d'un monomère et la structure du monomère. En effet, l'énergie d'activation E_a , terme enthalpique, est liée à la stabilité du radical et à la réactivité du monomère. Les méthacrylates, acrylates et esters vinyliques, les trois familles de monomères les plus réactives, ont les énergies d'activation les plus faibles. Le facteur de fréquence, est un terme entropique, lié à l'encombrement stérique, dont la valeur est d'autant plus faible que le monomère est encombré.^{27,28} Les méthacrylates sont les moins réactifs des trois familles, car leur facteur de

fréquence est inférieur d'un ordre de grandeur en raison de la présence du groupement méthyle qui gêne la rotation des molécules de monomères pour atteindre l'état de transition.²⁹

Tableau III-2 : Constantes globales de vitesse d'homopolymérisations de méthacrylate de tri-alkylsilyle.

Monomère silylé	Conditions	Constante globale de vitesse (k_g) ($\times 10^{-4} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1}$)	Ref
TPhSiMA	PR (toluène, 60°C, AIBN)	2	²⁴
MDPhSiMA	PR (toluène, 60°C, AIBN)	8	²⁴
TBDPhSiMA	PR (toluène, 60°C, AIBN)	9	²⁴
TBDMSiMA	PR (toluène, 60°C, AIBN)	17	²⁴
TBDMSiMA	PR (toluène, 70°C, AIBN)	12	³⁰
TBDMSiMA	RAFT (toluène, 70°C, CDB, AIBN)	5	³⁰
TBDMSiMA	RAFT (toluène, 70°C, CPDB, AIBN)	11	³⁰

Le Tableau III-3 répertorie les rapports de réactivité de (méth)acrylates de tri-alkylsilyle rapportés dans la littérature. Ainsi, le TBDMSiMA a une meilleure réactivité avec le MMA plutôt que le MA du fait de l'effet électron donneur du groupement méthyl vinylique.²⁴ Le macro-radical $\sim\sim\sim\text{MMA}^\bullet$ réagit préférentiellement sur le MDPhSiMA plutôt que le TBDPhSiMA à cause de l'encombrement stérique engendré par le groupement *tert*-butyle.²⁴ L'encombrement stérique est également responsable du fait que le MMA s'additionne plus facilement que le monomère silylé sur les macro-radicaux silylés formés.

La réactivité des monomères dépend théoriquement de la polarité et de l'effet de résonance ainsi que de la gêne stérique du monomère. Fujiwara et al.³¹ ont déterminé les paramètres Q , e des monomères TBSiMA, TiPSiMA et TiBSiMA. Le paramètre Q caractérise la stabilisation du monomère par résonance et e décrit sa polarité.³² Les paramètres Q , e étant relativement proches pour ces trois monomères, les différences de rapports de réactivité observées entre le TBSiMA, le TiPSiMA et le TiBSiMA sont principalement dues à une différence d'encombrement stérique du groupement latéral tri-alkylsilyle.

Durand²⁵ a également montré que la température joue un rôle significatif sur la réactivité du TBDMSiMA avec le MMA puisque r_{TBDMSiMA} varie de 0,44 à 1,27 quand la température passe de 60 à 80°C alors que le solvant de polymérisation a peu d'effet sur la réactivité du TBDMSiMA et du MMA.

Tableau III-3 : Rapports de réactivité établis pour des monomères de type (méth)acrylate de tri-alkylsilyle (modèle terminal).

Monomère silylé	Comonomère	Conditions	Méthode détermination	r_1	r_2	Ref
TBDMSiMA	MMA	PR (en masse, 50°C, AIBN)	KT	0,44±0,05	0,83±0,01	²⁵
TBDMSiMA	MMA	PR (en masse, 60°C, AIBN)	KT	0,71	0,89	²⁴
TBDMSiMA	MMA	PR (en masse, 60°C, AIBN)	KT	0,64±0,01	0,89±0,02	²⁵
TBDMSiMA	MMA	PR (en masse, 80°C, AIBN)	KT	1,27±0,05	0,93±0,01	²⁵
TBDMSiMA	MMA	PR (toluène, 60°C, AIBN)	KT	0,63±0,04	0,83±0,03	²⁵
TBDMSiMA	MMA	PR (MP, 60°C, AIBN)	KT	0,51±0,04	0,92±0,01	²⁵
TBDMSiMA	MMA	PR (MIBK, 60°C, AIBN)	KT	0,45±0,03	0,75±0,01	²⁵
TBDMSiMA	MMA	PR (toluène, 70°C, AIBN)	Mayo-Lewis (moindres carrés)	1,31±0,09	0,83±0,06	²¹
TBDMSiMA	MMA	RAFT (toluène, 70°C, CDB, AIBN)	Mayo-Lewis (moindres carrés)	1,40±0,03	1,08±0,03	²¹
TBDMSiMA	MA	PR (en masse, 60°C, AIBN)	KT	1,07	0,31	²⁴
TBDPhSiMA	MMA	PR (en masse, 60°C, AIBN)	KT	0,42	0,65	²⁴
MDPhSiMA	MMA	PR (en masse, 60°C, AIBN)	KT	0,38	0,44	²⁴
TBSiMA	TFEM	PR (en masse, 80°C, BPO)	Mayo-Lewis (ajustement de courbe)	0,47	0,95	³³
TBSiMA	TFEM	PA (en masse, 0°C, LiZnBuEt ₂)	Mayo-Lewis (ajustement de courbe)	0,38	1,01	³³
TBSiMA	HxFIM	PR (en masse, 80°C, BPO)	Mayo-Lewis (ajustement de courbe)	0,44	0,75	³³
TBSiMA	HxFIM	PA (en masse, 0°C, LiZnBuEt ₂)	Mayo-Lewis (ajustement de courbe)	0,78	6,41	³³
TBSiMA	St	PR (en masse, 80°C, BPO)	KT	0,17	0,83	³¹
TiPSiMA	St	PR (en masse, 80°C, BPO)	KT	0,24	0,57	³¹
TiPSiA	St	PR (en masse, 80°C, BPO)	KT	0,39	0,49	³¹
TiBSiMA	St	PR (en masse, 80°C, BPO)	KT	0,20	0,70	³¹
TBSiA	St	PR (en masse, 80°C, BPO)	KT	0,17	0,63	³¹

Plus récemment, le TBDMSiMA a été polymérisé par le procédé RAFT.^{18,21,30} Il a été démontré dans un premier temps que l'homopolymérisation de ce monomère est contrôlée en présence de CPDB ou de dithiobenzoate de 2-phénylprop-2-yle(CDB, dithiobenzoate de cumyle) en solution dans le toluène à 70°C.¹⁸ Des polymères avec un indice de polymolécularité faible ($I_p < 1,3$) et un taux de conversion en monomères élevé (>96%) ont été obtenus. Des copolymères statistiques et diblocs avec du MMA ont ensuite été synthétisés par le procédé RAFT avec un bon contrôle des masses molaires et des indices de polymolécularité.²¹ Il a notamment été montré que le procédé RAFT influence peu la valeur de r_{TBDMSiMA} par rapport à la PR mais que la valeur de r_{MMA} est légèrement augmentée en présence de CTA, limitant ainsi la dérive de composition. Comme discuté par Feldermann et al.³⁴, ce phénomène a été attribué au fait que le procédé RAFT influence la proportion des deux macro-radicaux correspondants par une différence des constantes de vitesse d'addition et de fragmentation intervenant dans les deux réactions d'équilibre, pré-équilibre et équilibre-principal, du procédé.

Des particules hybrides organiques/inorganiques ont été synthétisées par Ngo et al.^{20,35} par polymérisation par le procédé RAFT de TBDMSiMA sur des particules de TiO_2 et de ZnO , respectivement. Les particules inorganiques ont été initialement modifiées avec des molécules de 3-méthacryloxypropyltriméthoxysilane greffées puis le TBDMSiMA a été copolymérisé en présence de CPDB avec les groupements vinyliques greffés sur la surface des particules.

Xie et al.³⁶ ont développé des revêtements réticulés à base de copolymères de TBSiMA avec du MMA et de l'acide acrylique (AA). Les copolymères ont été synthétisés par PR avec des masses molaires comprises entre 14000 et 30000 g/mol et contenant entre 36 et 48%_{mass} de TBSiMA. Ils ont ensuite été réticulés avec un agent de type axiridine polyfonctionnel.

En 2011, Ishitake et al.³⁷ ont synthétisé des polymères à base de méthacrylate de tri-alkylsilyle (TMSiMA, TESiMA, TBDMSiMA, TiPSiMA, TBDPhSiMA et TPhSiMA). Les polymères ont été synthétisés par PR (toluène, 60°C, AIBN) et par le procédé RAFT (toluène, 60°C, AIBN, CDB). Des taux de conversion moins élevés et des cinétiques plus lentes ont notamment été observés pour le TiPSiMA et le TBDPhSiMA en PR comme en RAFT.

2.2. Synthèse de polymères greffés à base de poly(diméthylsiloxane)

2.2.1. Généralités sur les poly(diméthylsiloxane)s

Les polyorganosiloxanes, souvent appelés « silicones », présentent des propriétés spécifiques du fait de l'unité constitutive Si-O-Si du squelette polymère. Comme évoqué dans le Chapitre I, le poly(diméthylsiloxane) (PDMS) présente notamment une température de transition vitreuse extrêmement basse de -123°C, une bonne stabilité thermique et oxydative, une faible tension de surface et une faible énergie de surface, une bonne biocompatibilité, une perméabilité aux gaz élevée.³⁸

Du fait de leurs propriétés exceptionnelles, les PDMS sont de plus en plus associés à d'autres entités polymères pour obtenir de nouveaux matériaux, notamment par la synthèse de polymères à architecture contrôlée de type copolymères à blocs, greffés, etc.³⁹ Les PDMS ont en particulier été utilisés pour modifier l'hydrophobicité de la surface, la perméabilité aux gaz, la flexibilité de matériaux polymères ou encore pour élaborer des matériaux amphiphiles par copolymérisation avec un polymère hydrophile.

L'ensemble des travaux portant sur les polymères à base de PDMS a été répertorié par Yilgör et McGrath³⁸ et plus récemment par Pouget et al.³⁹ Dans notre étude bibliographique, seule la famille des polymères dits greffés est abordée.

2.2.2. Méthodes de synthèse pour l'obtention de polymères greffés

Les copolymères greffés sont des macromolécules dont la chaîne principale est constituée d'un type de polymère et les chaînes pendantes d'un autre type de polymère. Plusieurs approches peuvent être utilisées pour la synthèse de tels polymères. Elles sont répertoriées en trois catégories : « grafting onto », « grafting from » et « grafting through ».

2.2.2.1. Méthode « grafting onto »

La méthode « grafting onto » implique la réaction de couplage entre des groupements fonctionnels Y situés sur une extrémité d'un type de polymère avec d'autres groupements fonctionnels X qui sont distribués aléatoirement sur la chaîne principale d'un autre type de polymère (Schéma III-1).⁴⁰ La chaîne linéaire et les chaînes pendantes étant préparées indépendamment, elles peuvent être obtenues par des procédés de polymérisation différents et leur longueur de chaîne

peut être facilement contrôlée. Cependant, cette méthode nécessite une efficacité de couplage élevée et le retrait des chaînes pendantes qui n'ont pas réagi.

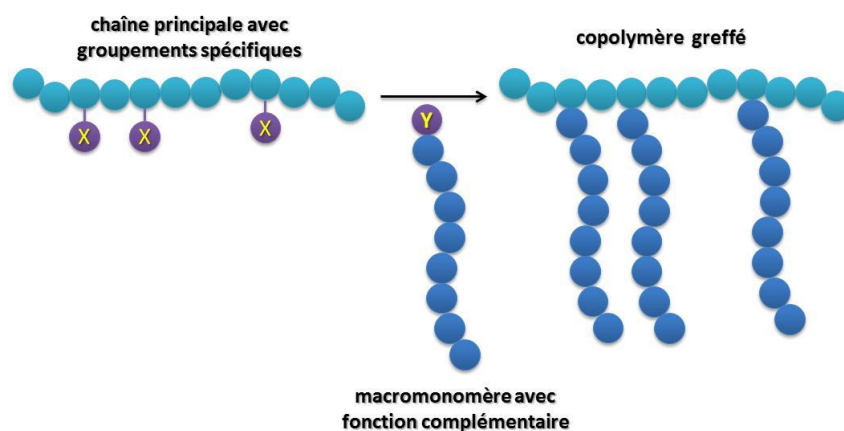


Schéma III-1 : La méthode « grafting onto ».

Des polymères préparés par polymérisation anionique vivante avec un anion en bout de chaîne peuvent réagir avec différents groupements fonctionnels comme les groupements esters, halogénures benzyliques, nitriles, chlorosilanes, anhydrides et époxydes. Par réaction nucléophile, des copolymères greffés peuvent être obtenus mais des réactions secondaires sont inévitables dues à la forte réactivité de l'anion terminal.⁴¹

Une meilleure efficacité a été obtenue pour la méthode « grafting onto » avec le développement de la chimie « click ».⁴²⁻⁴⁴ Gao et Matyjaszewski⁴⁴ ont été les premiers à synthétiser des copolymères greffés par la méthode « grafting onto » en combinant l'ATRP et la chimie « click » par cycloaddition 1,3-dipolaire catalysée par l'ion cuivre monovalent Cu^I de chaînes polymères terminées par un groupement azide avec un polymère multifonctionnalisé par des groupements alcynes (Schéma III-2).

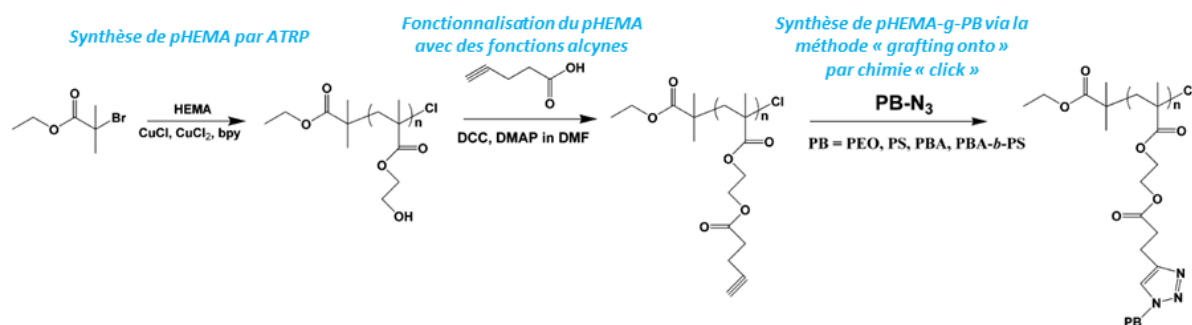


Schéma III-2 : Synthèse de copolymères greffés par la méthode « grafting onto » en combinant l'ATRP et la chimie « click ». Exemple de synthèse par Gao et Matyjaszewski.⁴⁴

Des polymères greffés avec une structure bien définie ont également été synthétisés par « Atom Transfer Nitroxide Radical Coupling » (ATNRC) par réaction entre les groupements TEMPO présents sur une chaîne polymère principale et les radicaux formés en bouts de chaînes d'autres types de polymères qui servent de chaînes pendantes (Schéma III-3).⁴⁵⁻⁴⁷

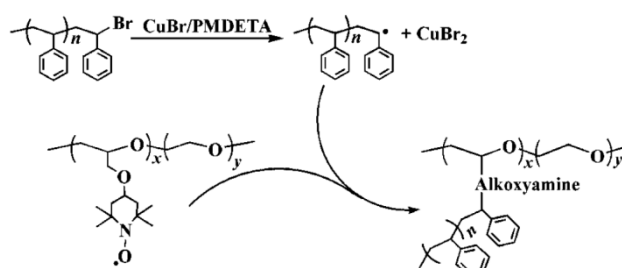


Schéma III-3 : Mécanisme de synthèse d'un p(GTEMPO-co-EO)-g-PS par la méthode « grafting onto » par « Atom Transfer Nitroxide Radical Coupling Chemistry ».⁴⁵

2.2.2.2. Méthode « grafting from »

La méthode « grafting from » consiste à faire croître des chaînes polymères pendantes par polymérisation d'un monomère à partir de groupements amorceurs distribués sur la chaîne polymère principale d'un « macro-amorceur » (Schéma III-4). Ces macro-amorceurs peuvent être obtenus par polymérisation de monomères contenant le groupement amorceur ou par introduction de la fonction amorceur sur un précurseur (Schéma III-5).⁴¹

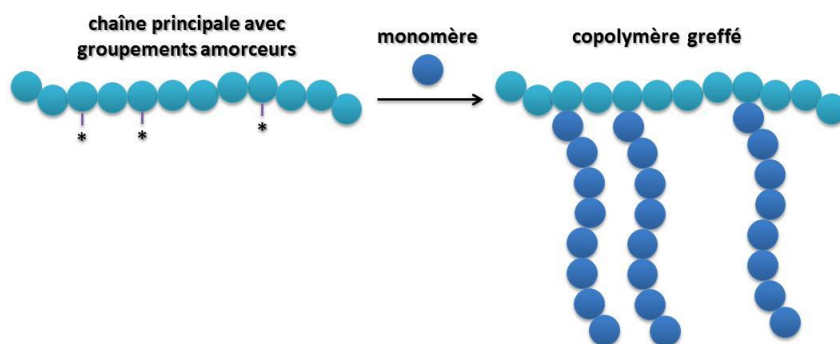


Schéma III-4 : La méthode « grafting from »

Les groupements amorceurs peuvent être des radicaux formés par irradiation ou par clivage thermique de groupements azoïques ou peroxydes présents sur la chaîne polymère. En présence d'un second monomère, l'amorçage de chaînes polymères pendantes a lieu en différents points de la chaîne polymère principale. Mais dans de tels systèmes, des homopolymères peuvent se former du

fait de la formation de radicaux « libres » dans le milieu, issus de la coupure des groupements azoïques et peroxydes, et qui ne sont pas fixés au macro-amorceur et peuvent alors amorcer des chaînes d'homopolymères.⁴⁰

Cette méthode est toutefois devenue très attractive avec l'émergence des procédés de PRC pour obtenir des copolymères greffés de structure bien définie. Elle a été particulièrement développée avec la formation de chaînes polymères macro-amorceurs portant des groupements amorceurs halogénures pour l'ATRP.⁴⁸⁻⁵⁹

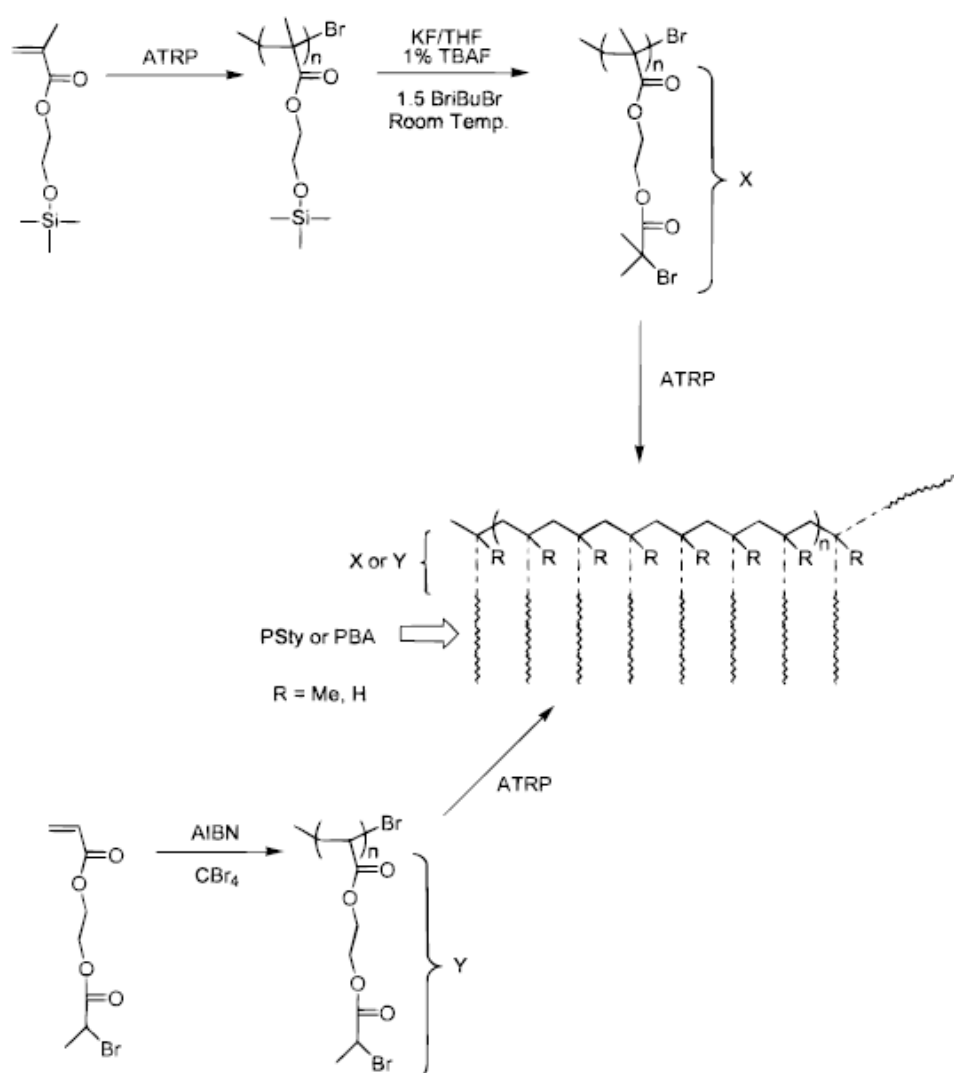


Schéma III-5 : Synthèse de polymères greffés par la méthode « grafting from », avec d'abord synthèse d'un macro-amorceur par ATRP via l'introduction de groupements amorceurs sur un polymère précurseur (voie X) ou via la polymérisation d'un monomère contenant la fonction amorceur (voie Y), puis formation des branches par polymérisation ATRP de St ou de BA à partir des sites amorceurs de la chaîne principale.⁴⁹

2.2.2.3. Méthode « grafting through »

La méthode de greffage « grafting through » ou greffage via des macromonomères est une des méthodes les plus simples pour la synthèse de copolymères greffés (Schéma III-6). Un macromonomère est un polymère, généralement de masse molaire de l'ordre de 10^3 - 10^4 g/mol, qui contient un groupement polymérisable à une extrémité de chaîne afin qu'il puisse être homopolymérisé ou copolymérisé avec d'autres monomères conventionnels pour obtenir des copolymères greffés. La technique « macromonomère » donne donc accès à des polymères greffés bien définis, dans le sens où la longueur de chaîne du macromonomère est prédéterminée, et la longueur et la composition de la chaîne principale peut être contrôlée par l'étape de polymérisation ou copolymérisation.⁶⁰

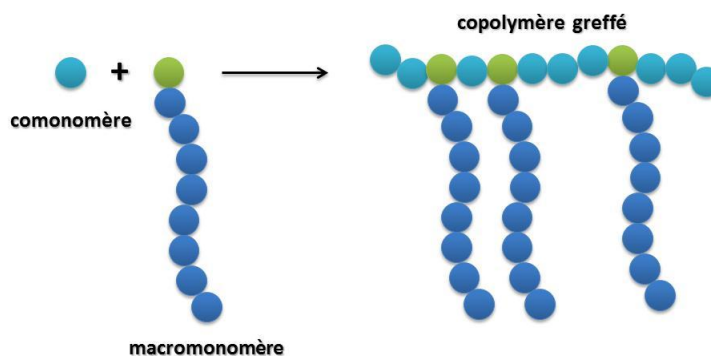


Schéma III-6 : La méthode « grafting through »

Des copolymères greffés de structure bien définie peuvent être obtenus avec un procédé de PRC permettant ainsi le contrôle simultané des masses molaires, de la polymolécularité, de la composition du copolymère, de la longueur de la chaîne principale et des chaînes pendantes ainsi que l'espacement entre chaînes pendantes. Les chaînes pendantes peuvent être distribuées de manière homogène ou hétérogène suivant le rapport de réactivité entre le groupement fonctionnel terminal du macromonomère et le monomère conventionnel.

La méthode « grafting through » a été utilisée avec, par exemple, des macromonomères de PMMA^{61,62}, de poly(oxyde d'éthylène)⁶³⁻⁷², de PDMS⁷³⁻¹⁰³, de poly(lactide)^{104,105}, de polyoléfine¹⁰⁶⁻¹⁰⁸ ou de polymères fluorés.^{85,109}

Des polymères greffés avec une densité de branchement élevée peuvent être obtenus par homopolymérisation de macromonomères. Une densité de branchements plus faible est obtenue en copolymérisant les macromonomères avec des comonomères de plus faible masse molaire. L'espacement entre les chaînes pendantes dépend des rapports de réactivité du macromonomère et du comonomère. Ces rapports de réactivité sont déterminés par (i) la réactivité du macromonomère

et du comonomère basée sur leur structure chimique, (ii) la diffusion plus lente du macromonomère, et (iii) la possible incompatibilité due aux interactions répulsives entre la chaîne en croissance et le macromonomère.⁷³

2.2.3. Copolymères comportant des chaînes greffées à base de PDMS

Quelques polymères greffés à base de PDMS obtenus par la méthode « grafting onto » ont été publiés avec l'utilisation de chaînes PDMS terminées par des groupements isocyanates¹¹⁰, diaminobenzoates^{101,102}, silanes^{111,112}, époxydes¹¹³ ou chlorométhylphényles.¹¹⁴

À notre connaissance, la méthode « grafting from » n'a pas été utilisée pour la synthèse de copolymères greffés avec des chaînes de PDMS pendantes.

La méthode « grafting through » par polymérisation de macromonomères de PDMS avec d'autres comonomères est la méthode la plus répandue pour la synthèse de copolymères greffés avec des chaînes de PDMS pendantes. Les macromonomères de PDMS sont généralement préparés par polymérisation anionique vivante de l'hexaméthylcyclotrisiloxane, puis fonctionnalisation avec un groupement terminal approprié (acrylate (-A), méthacrylate (-MA), vinyl, etc.).⁶⁰

Dans la littérature, la PR est la méthode la plus largement utilisée pour synthétiser ces polymères greffés à base de PDMS. Les réactions ont généralement lieu en solution dans des solvants organiques en présence d'amorceurs radicalaires chimiques. Plus récemment, les procédés de PRC tels que l'ATRP^{73,75,77,86,115,116} ou la RAFT^{74,75,79,115} ont été employés pour synthétiser des polymères greffés à base de méthacrylate de PDMS (PDMSMA).

Quelques études portent sur la synthèse d'homopolymères de PDMSMA.^{74,77,96,117} Morales-Cepeda et Möller¹¹⁷ ont étudié l'homopolymérisation de PDMSMA en PR dans le benzène. Des taux de conversion élevés ont été obtenus mais une étape de purification des macromonomères par pré-polymérisation est nécessaire afin d'éviter la formation de polymères avec une distribution bimoléculaire. La cinétique de polymérisation diminue quand la masse molaire du PDMSMA augmente et quand la concentration en monomère augmente.

Shiho et DeSimone⁹⁶ ont homopolymérisé du PDMSMA (5900 g/mol) en condition CO₂ supercritique mais avec un taux de conversion limité (79%_{mol} après 70h de réaction).

Le PDMSMA a été homopolymérisé par ATRP dans le xylène en présence de CuCl/Me₆TREN mais des taux de conversion limités ont également été obtenus (<70%_{mol} après 21h de réaction). L'homopolymérisation en présence de CuCl/dNbpy n'est quant à elle pas efficace (conversion <2%_{mol}).⁷⁷

Plus récemment, Li et al.⁷⁴ ont homopolymérisé du PDMSMA (4300 g/mol) par le procédé RAFT dans l'acétate d'éthyle en présence de CPDB. Les auteurs ont obtenu des taux de conversion plus élevés de l'ordre de 80%_{mol} après 15h de réaction. Ils ont remarqué que la vitesse de polymérisation est relativement lente pour ce macromonomère mais une évolution linéaire des masses molaires et de faibles indices de polymolécularité ont été obtenus mettant en évidence le contrôle de la polymérisation du PDMSMA par le procédé RAFT en présence de CPDB.

Le Tableau III-4 répertorie les différentes études rapportées dans la littérature concernant la synthèse, par la méthode « grafting through », de copolymères greffés avec des chaînes de PDMS pendantes. Ces copolymères greffés sont généralement des copolymères statistiques. Ils sont préparés pour des applications (i) en tant que compatibilisants dans des mélanges de PDMS⁸⁵, de copolymères acryliques⁸⁴ ou de pMMA¹¹⁸, (ii) pour diminuer l'énergie de surface de la chaîne polymère principale^{82,91,93,98,103} ou (iii) pour la synthèse de copolymères amphiphiles.^{75,77,78}

Tableau III-4 : Récapitulatif des publications relatives à la synthèse de polymères greffés à base de PDMS par la méthode « grafting through ». (n.s. : non-spécifié)

Macromonomère PDMS			Polymères greffés				#
Type	M _n (g/mol)	Proportion	Type	Conditions	M _n (g/mol)	I _p	
-MA	500-10000	0,03-0,50 % _{mass}	p(St-co-PDMSMA)	PR (BPO, 60°C benzène)	27000-50000	n.s.	83,87
-MA	500, 1000	0,03-0,71 % _{mass}	p(AN-co-PDMSMA)	PR (AIBN, 60°C, benzène/DMF)	n.s.	n.s.	88
-MA	1000-10000	10-90 % _{mol}	p(isopropényl triazine-co-PDMSMA)	PR (AIBN, 60°C THF)	n.s.	n.s.	89
-MA	1000-20000	5-20 % _{mass}	p(MMA-co-PDMSMA)	PR (AIBN, 65°C toluène)	100000	n.s.	82
-MA	10600	32 % _{mass}	p(MMA-co-PDMSMA)	PR (AIBN, 60°C chlorobenzène)	43500	2,87	81
-MA	6000	0,5-2,5 % _{mol}	p(MMA-co-PDMSMA)	PR (AIBN, 60°C benzène)	60000-75000	>2	90
-MA	10000-17000	10-30 % _{mass}	p(MMA-co-PDMSMA)	PR (AIBN, 70°C, toluène)	45000-65000	1,5-2,0	91
-MA	2000, 4000, 5800	50 % _{mol}	p(MMA-co-PDMSMA)	PR (AIBN, 60°C toluène)	7000-15000	1,4-3,4	84
-MA	1000-10000	0,002-4 % _{mol}	p(MMA-co-PDMSMA)	PR (AIBN, 75°C, toluène)	7000-50000	1,08-3,49	92
-MA	800-1200	5-34 % _{mass}	p(MMA-co-PDMSMA)	PR (AIBN, 70°C, toluène)	70000-150000	>1,6	93
-MA	5400	42 % _{mass}	p(MMA-co-PDMSMA)	Catalyse par métallocène, (propanol, 0°C)	190000	1,27	94
-MA	1000-10000	0,5-27 % _{mass}	p(SiEMA-co-PDMSMA) p(HEMA-co-PDMSMA) p(AMA-co-PDMSMA)	photo-PR (THF, propanol) ou en anionique	30000-90000	1,08-1,19	78
-MA	5000	22 % _{mass}	p(MMA-co-PDMSMA)	PR miniémulsion (AIBN, 60°C, eau +	322000	2	95

Chapitre III – SYNTHÈSE DE POLYMÈRES À BASE DE MÉTHACRYLATE DE TRI-ALKYLSILYLE ET DE MÉTHACRYLATE DE POLY(DIMÉTHYLSILOXANE)

				surfactant)			
-MA	4900	18-70 % _{mass}	p(FOMA-co-PDMSMA)	PR (AIBN, 65°C, 105 bar, CO ₂ supercritique)	36000-234000	1,4-2,3	⁹⁶
-MA	800-1000	2,3-6,2 % _{mol}	p(TFE-co-VAc-co-PDMSMA)	PR (Vazo 64, 65°C, 340 bar, CO ₂ supercritique)	15000-53000	1,4-3,7	¹⁰³
-MA	1000	15-90 % _{mol}	p(PEG-FA-co-PDMSMA)	PR (AIBN, 65°C, trifluorotoluène)	≈90000	2-3	⁸⁵
-MA	870, 4400	10-50 % _{mol}	p(PFSt-co-PDMSMA)	ATRP (CuCl, bpy, 91°C, 1-bromo-éthylbenzène, 1,4-diméthoxybenzène, fluorobenzène)	29000-53000	1,1-1,68	⁸⁶
-MA	2200	5 % _{mol}	p(MMA-co-PDMSMA)	ATRP (Et-BriBu or PDMS-Br, CuCl, dNbpy, 90°C) PR (AIBN ou PDMSmacroazo-amorceur, 75°C) xylène	ATRP : ≈60000 PR : ≈75000	ATRP : <2 PR : >10	⁷³
-MA	2370	5 % _{mol}	p(MMA-co-PDMSMA)	RAFT (CDB, AIBN+60°C ou BPO+75°C, xylène)	30000, 25000	1,16	⁷⁹
-MA	2370	50 % _{mass}	p(MMA-co-PDMSMA)	ATRP (Et-BriBu, CuCl, dNbpy, 90°C) RAFT (CDB, AIBN, 60°C) PR (AIBN, 75°C) xylène	86000-140000	1,58-5,69	¹¹⁵
-MA	3000	20 % _{mass}	p(MMA-co-PLAMA-co-PDMSMA) p(BMA-co-PLAMA-co-PDMSMA) p(MMA-co-PLAMA)-b-p(MMA-co PDMSMA)	ATRP (Et-BriBu, CuCl, dNbpy, 90°C) RAFT (CDB, BPO, 75°C) xylène, diphenyléther	50000	1,3	⁷⁵
-MA	1000	25-75% _{mol}	p(PEOMA-co-PDMSMA)	ATRP (Et-BriBu, CuCl/Me ₆ TREN, 70°C, xylène)	140000-220000	1,07-1,18	⁷⁷
-MA	4300	0,01-0,025 % _{mol}	p(<i>tert</i> -BMA-co-PDMSMA) pPDMSMA- <i>b</i> -p(<i>tert</i> -BMA)	RAFT (CPDB, AIBN, 70°C, acétate d'éthyle)	70000-111000	1,14-1,48	⁷⁴
-UMA	1400	10-40 % _{mass}	p(St-co-PDMSMA) p(St-co-EGDMA-co-PDMSMA)	PR (BPO 80°C, en masse)	<i>n.s.</i>	<i>n.s.</i>	⁹⁷
-A	3000, 7000	2,7-16,6 % _{mol}	p(MA-co-PDMSA)	PR (AIBN, 60°C benzène)	100000-130000	<i>n.s.</i>	⁹⁸
-vinyl	6500	20 % _{mol}	p(VA- <i>g</i> -PDMS)	PR (AIBN, 60°C, benzène)	95000	1,42	⁸⁰
-vinyl	6000-15000	5-30 % _{mass}	p(St- <i>g</i> -PDMS)	PR (AIBN, 60°C, en masse)	≈90000	>4	⁷⁶
-diol	2200-6800	6-64 % _{mass}	p(uréthane- <i>g</i> -PDMS)	Polyaddition	10000-100000	<i>n.s.</i>	^{99,100}
-diamine	4670	0,8-3,2 % _{mol}	p(imide- <i>g</i> -PDMS)	Polyaddition	234500-67300	1,40-1,56	^{101,102}

Plusieurs équipes ont déterminé les rapports de réactivité du PDMSMA avec différents comonomères (Tableau III-5). En copolymérisation avec du St ou du MMA, les rapports de réactivité sont tels que $r_{\text{comonomère}} \geq 1$ et $r_{\text{PDMSMA}} < 1$, donc le PDMSMA réagit préférentiellement sur le St ou le MMA plutôt que sur lui-même et le comonomère est plus rapidement incorporé dans le copolymère. Cette observation s'explique notamment par l'effet de diffusion du macromonomère et un effet d'incompatibilité du macromonomère avec la chaîne en croissance.⁷³

Tableau III-5 : Rapports de réactivité du PDMSMA rapportés dans la littérature.

M_n PDMSMA (g/mol)	Como- nomère	Conditions	$r_{\text{comonomère}}$	r_{PDMSMA} (b)	Ref
560	St	PR (benzène, 60°C, BPO)	$1,07 \pm 0,10^{(c)}$	$0,18 \pm 0,10^{(c)}$	83
1020	St	PR (benzène, 60°C, BPO)	$1,05 \pm 0,15^{(c)}$	$0,27 \pm 0,21^{(c)}$	83
2200	MMA	PR (xylène, 75°C, AIBN)	$2,98 \pm 0,09^{(a)}$	$0,33^{(b)}$	73
2200	MMA	ATRP (xylène, 90°C, Et-Br _i Bu, CuCl, dNbpy)	$1,24 \pm 0,01^{(a)}$	$0,81^{(b)}$	73
2200	MMA	ATRP (xylène, 90°C, PDMS-Br, CuCl, dNbpy)	$1,17 \pm 0,05^{(a)}$	$0,85^{(b)}$	73
2370	MMA	RAFT (xylène, 75°C, CDB, BPO)	$1,49 \pm 0,06^{(a)}$	$0,67^{(b)}$	79
2370	MMA	RAFT (xylène, 60°C, CDB, AIBN)	$1,70 \pm 0,04^{(a)}$	$0,59^{(b)}$	79
3000	MMA	ATRP (xylène, diphenyléther, 90°C, Et-Br _i Bu, CuCl, dNbpy)	$1,4^{(a)}$	$0,71^{(b)}$	75
870	PFS	ATRP (1-bromo-éthylbenzène, 1,4-diméthoxybenzène, 91°C, fluorobenzène, CuCl, bpy)	$0,80 \pm 0,01^{(a)}$	$1,25^{(b)}$	86
4400	PFS	ATRP (1-bromo-éthylbenzène, 1,4-diméthoxybenzène, 91°C, fluorobenzène, CuCl, bpy)	$0,85 \pm 0,03^{(a)}$	$1,18^{(b)}$	86
4300	TBMA	RAFT (acétate d'éthyle, 70°C, CPDB, AIBN,)	$0,96^{(a)}$	$1,04^{(b)}$	74

^(a) Rapport de réactivité déterminé par la méthode de Jaacks (voir Annexe)

^(b) $r_{\text{PDMSMA}} = 1 / r_{\text{comonomère}}$

^(c) Rapports de réactivité déterminés par la méthode de Kelen-Tüdös.

Des copolymères greffés, dont les branchements sont distribués de façon homogène, ont été obtenus en copolymérisant du PDMSMA avec du TBMA dont les rapports de réactivité sont proches de l'unité.⁷⁴ Une certaine homogénéité des branchements a également été observée avec la copolymérisation de PDMSMA et du 2,3,4,5,6-pentafluorostyrène (PFS).⁸⁶

Le procédé de synthèse peut influencer particulièrement les rapports de réactivité et donc la distribution des chaînes de PDMS dans le copolymère formé. Ainsi, Shinoda et al.^{73,79} ont montré que la copolymérisation en PR du MMA et de PDMSMA conduit à un copolymère greffé dont la distribution des chaînes de PDMS est très hétérogène. L'utilisation d'un procédé de PRC (ATRP ou

RAFT) augmente la réactivité du PDMSMA, car l'addition des monomères est plus lente pour ces systèmes et l'effet de diffusion du macromonomère est moins important. Enfin, l'utilisation d'un macroamorceur de PDMS en ATRP permet de diminuer l'effet d'incompatibilité et d'obtenir un r_{PDMSMA} plus proche de l'unité et donc des copolymères greffés avec une distribution homogène des chaînes de PDMS pendantes.

3. SYNTHÈSE D'HOMOPOLYMÈRES PAR LE PROCÉDÉ RAFT

3.1. Homopolymères de méthacrylate de tri-alkylsilyle

Cette partie compare l'homopolymérisation par le procédé RAFT de trois monomères méthacryliques porteurs de groupements latéraux de type tri-alkylsilyle : le TiPSiMA, le TBSiMA et le TBDMSiMA (Schéma III-7). L'objectif est de mettre en évidence l'influence de la nature du groupement alkyle sur le contrôle de la polymérisation RAFT. Les conditions d'homopolymérisation ont été sélectionnées à partir de données préalablement obtenues par Nguyen³⁰ pour l'homopolymérisation du TBDMSiMA. L'homopolymérisation a été réalisée en présence de CPDB comme CTA et d'AIBN comme amorceur avec les proportions suivantes : [Monomère]=1,5 mol/L, [CPDB]/[AIBN]=5, T=70°C. Les trois monomères silylés ont été homopolymérisés en solution dans le xylène, solvant généralement utilisé dans les peintures anti-salissures marines. La masse molaire moyenne en nombre théorique attendue M_n^{th} des homopolymères est égale à 10000 g/mol.

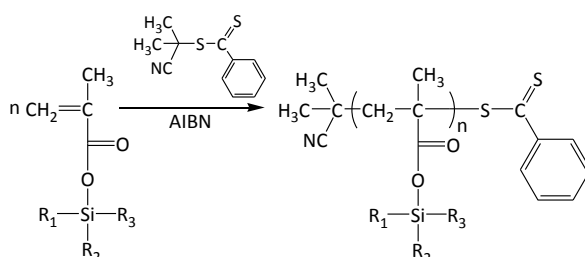


Schéma III-7 : Homopolymérisation de méthacrylate de tri-alkylsilyle par le procédé RAFT en présence de CPDB.

L'évolution de la conversion en monomères et de la masse molaire moyenne en nombre M_n^{exp} du polymère est suivie respectivement par RMN-¹H et TD-SEC. Les résultats obtenus permettent de tracer l'évolution de la conversion en monomères et de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour les trois monomères silylés (Figure III-2).

Des taux de conversion supérieurs à 97% sont obtenus après 24h de polymérisation pour le TBDMSiMA et le TBSiMA alors que la conversion du TiPSiMA est limitée à 70%.

Une période d'inhibition est observée pour chaque monomère. Cette période d'inhibition est généralement rencontrée en présence de CPDB comme cela a déjà été évoqué au Chapitre II.

Sur la Figure III-2 (b), une évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps est observée pour les trois monomères. Les droites obtenues indiquent que la polymérisation est du premier ordre par rapport au monomère et que la concentration des centres actifs est constante durant la polymérisation. La vitesse de consommation du TiPSiMA est cependant plus lente que pour le TBDMSiMA et le TBSiMA.

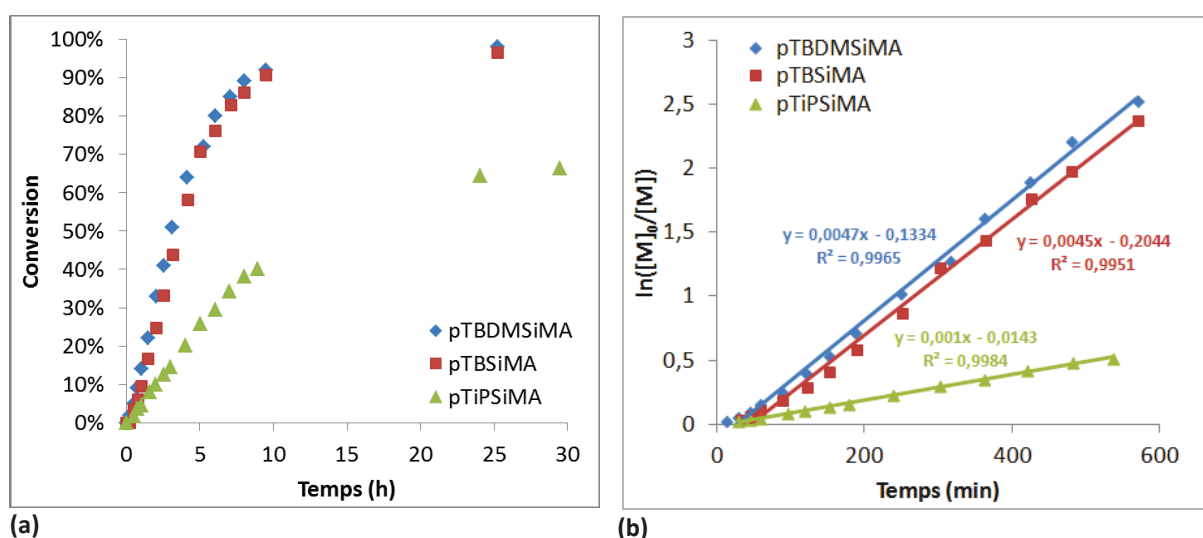


Figure III-2 : Évolution (a) de la conversion en monomères et (b) de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps lors de l'homopolymérisation en présence de CPDB ◆ du TBDMSiMA, ■ du TBSiMA et ▲ du TiPSiMA.

Les valeurs des constantes globales de vitesse peuvent être déterminées à partir des pentes de chaque droite de la Figure III-2 (b) et de la concentration initiale en amorceur (cf. II.3.3.). Les valeurs obtenues sont présentées dans le Tableau III-6.

Tableau III-6 : Valeurs des constantes globales de vitesse d'homopolymérisation du TBDMSiMA, du TBSiMA et du TiPSiMA par le procédé RAFT, dans le xylène, à 70°C, en présence de CPDB.

Monomère silylé	TBDMSiMA	TBSiMA	TiPSiMA
$k_g (x10^{-4} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1})$	10	8	2

Ces résultats montrent que la conversion en monomères et la cinétique d'homopolymérisation de méthacrylates de tri-alkylsilyle sont influencées par la nature du groupement tri-alkylsilyle. Ceci peut s'expliquer par un effet d'encombrement stérique du

groupement latéral, en particulier pour le TiPSiMA. En effet, comme évoqué dans la partie III.2., le facteur de fréquence diminue avec l'encombrement du monomère ce qui peut engendrer une diminution de la cinétique de propagation. Il a été notamment montré pour une série de méthacrylates d'alkyle que les différences de valeurs des constantes de vitesse de propagation étaient principalement dues à un effet entropique, lié à la valeur du facteur pré-exponentiel, plus qu'à une différence de l'énergie d'activation (terme enthalpique).^{119,120}

Les masses molaires moyennes en nombre obtenues lors de l'homopolymérisation des trois monomères silylés évoluent de manière linéaire avec le taux de conversion (Figure III-3).

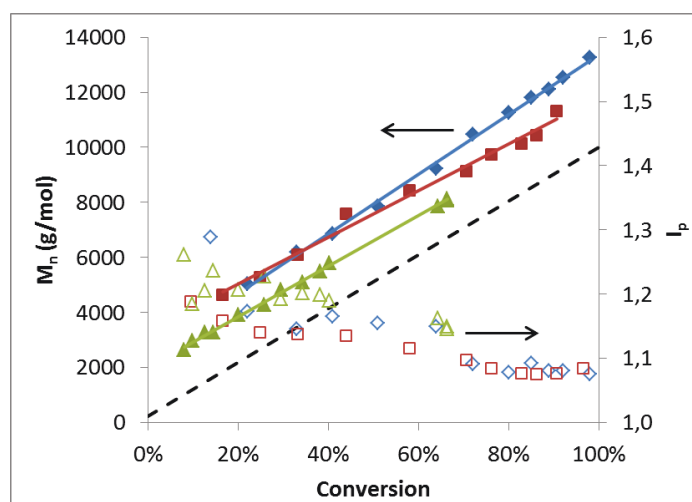


Figure III-3 : Évolution des masses molaires moyennes en nombre et des indices de polymolécularité en fonction du taux de conversion pour l'homopolymérisation du TBDMSiMA (◆,◇), du TBSiMA (■,□) et du TiPSiMA (▲,△) par le procédé RAFT en présence de CPDB

Cependant, une valeur de masse molaire différente de zéro est obtenue pour une conversion en monomères nulle. Ainsi, les masses molaires évoluent de manière linéaire en fonction de la conversion mais sont supérieures aux masses molaires théoriques. Comme évoqué au Chapitre II, ce phénomène est dû à une faible constante de transfert du CPDB. L'évolution linéaire des masses molaires en fonction de la conversion et l'obtention d'une distribution étroite des masses molaires ($I_p < 1,15$) prouvent que les homopolymérisations du TiPSiMA, du TBSiMA et du TBDMSiMA sont contrôlées par le procédé RAFT en présence de CPDB, dans le xylène, à 70°C.

3.2. Homopolymères de méthacrylate de poly(diméthylsiloxane)

Dans cette partie, deux méthacrylates de poly(diméthylsiloxane) de masse molaire 1000 g/mol (PDMSMA1k) et 5000 g/mol (PDMSMA5k) sont homopolymérisés par le procédé RAFT en présence de CPDB (Schéma III-8). Les polymérisations ont lieu dans le xylène, à 70°C, avec un rapport molaire [CPDB]/[AIBN]=5 et une concentration en monomère de 0,417 mol/L pour le PDMSMA1k et de 0,083 mol/L pour le PDMSMA5k. La concentration en monomère est différente afin d'obtenir une concentration massique du polymère en solution de l'ordre de 40%_{mass}. La masse molaire moyenne en nombre souhaitée est de 10000 g/mol, soit un degré de polymérisation moyen en nombre de 10 et de 2 pour les homopolymères à base de PDMSMA1k et PDMSMA5k, respectivement. La cinétique de polymérisation est suivie par RMN-¹H. Les résultats obtenus permettent de tracer l'évolution de la conversion en monomères et de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps (Figure III-4).

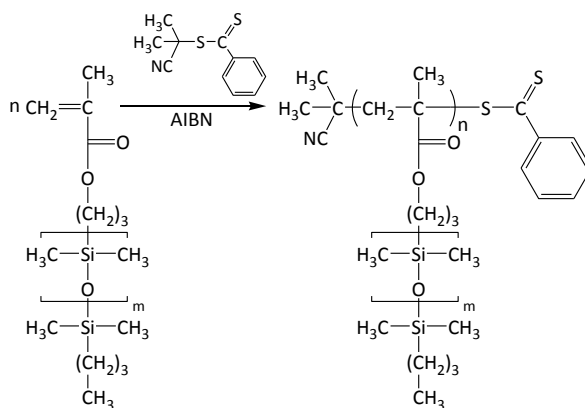


Schéma III-8 : Homopolymérisation de méthacrylate de PDMS par le procédé RAFT en présence de CPDB.

Un taux de conversion élevé (93%) est obtenu pour le PDMSMA1k après 48h de polymérisation alors que la conversion est plus limitée (70%) pour le PDMSMA5k.

Une évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps est obtenue, ce qui indique que la polymérisation des deux macromonomères est du premier ordre et que la concentration des centres actifs est constante durant la polymérisation. La cinétique de polymérisation du PDMSMA5k est plus lente que celle du PDMSMA1k comme le montre les valeurs de constantes globales de vitesse déterminées (Tableau III-7). Les homopolymérisations des deux PDMSMA sont plus lentes que celles observées par exemple pour les monomères MAD3M, MATM2 (Chapitre II), TBDMSiMA ou TBSiMA (III.3.1.). L'encombrement stérique de la chaîne PDMS et un phénomène diffusionnel des macromonomères de PDMSMA peuvent être à l'origine de cette cinétique de polymérisation, d'autant plus que la masse molaire des PDMSMA est élevée.

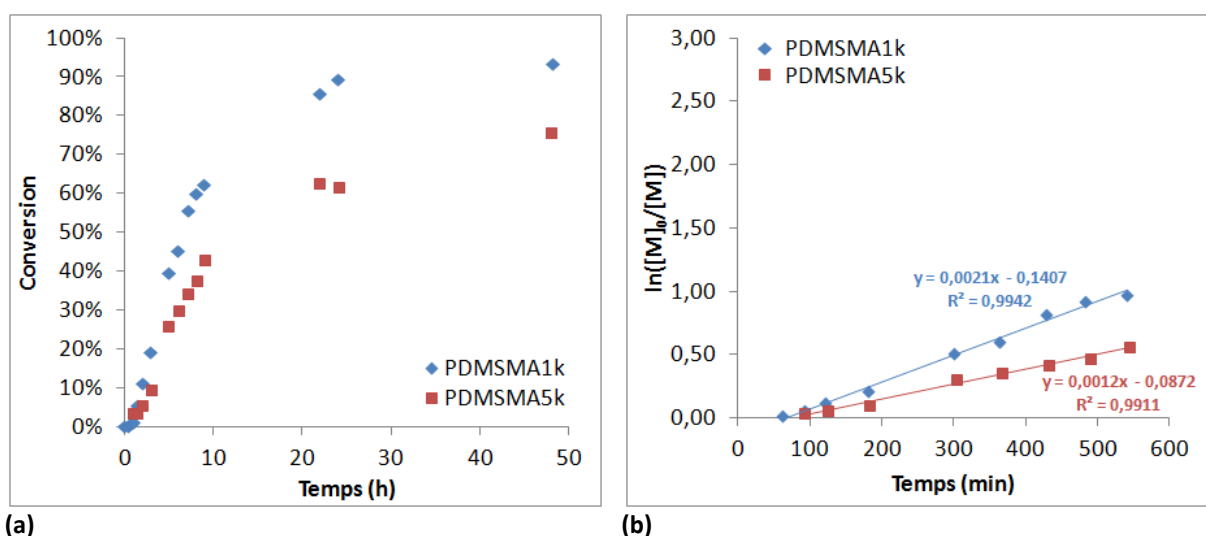


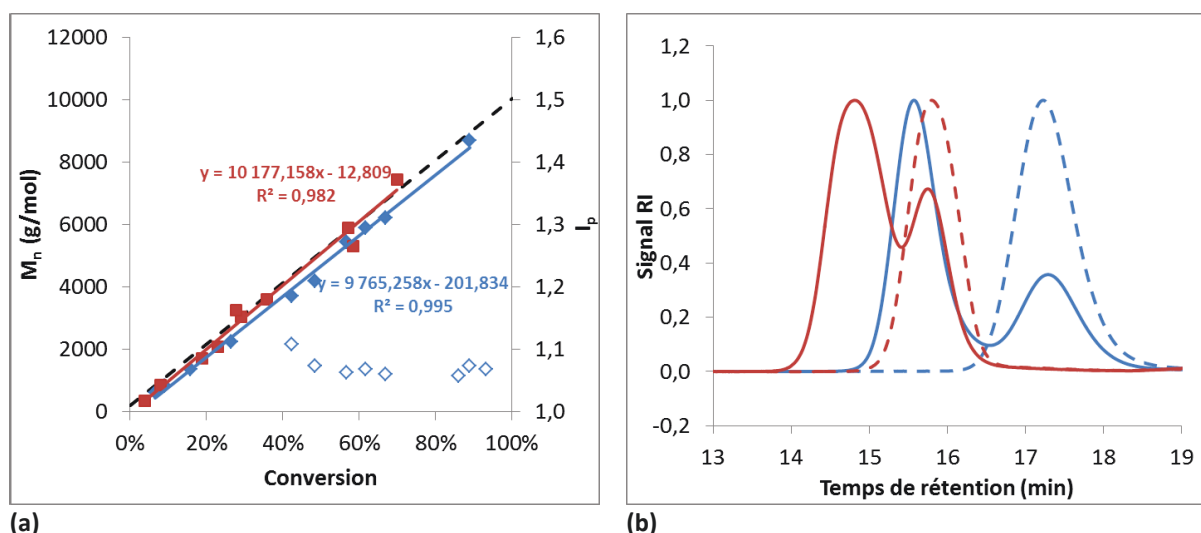
Figure III-4 : Évolution (a) de la conversion en monomères et (b) de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps pour l'homopolymérisation de $\blacklozenge$ PDMSMA1k et $\blacksquare$ PDMSMA5k par le procédé RAFT en présence de CPDB à 70°C dans le xylène.

Tableau III-7 : Valeurs des constantes globales de vitesse d'homopolymérisation du PDMSMA1k et du PDMSMA5k par le procédé RAFT, dans le xylène, à 70°C, en présence de CPDB.

Monomère silylé	PDMSMA1k	PDMSMA5k
$k_g (\times 10^{-4} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{L}^{1/2} \cdot \text{s}^{-1})$	4	2

Une période d'inhibition de l'ordre de 40 min pour le PDMSMA1k et de 85 min pour le PDMSMA5k est observée (Figure III-4). Dans la littérature, il n'existe aucune étude spécifique sur la présence d'une période d'inhibition lors de l'homopolymérisation de PDMSMA en PRC. Comme précédemment, cette période d'inhibition peut être attribuée à une faible constante de transfert du CPDB. Sa durée relativement élevée est probablement due à la faible disponibilité des groupements terminaux pour intervenir dans la mise en place du pré-équilibre du fait de la faible concentration en macromonomères, de la longueur de leur chaîne et de l'effet de diffusion dans le milieu réactionnel.

L'évolution des masses molaires moyennes en nombre au cours de la polymérisation a été suivie par RMN- ^1H plutôt que par TD-SEC (Figure III-5 (a)). En effet, une faible résolution est obtenue en TD-SEC pour les pics relatifs aux monomères et aux homopolymères formés (Figure III-5 (b)). Seule une estimation de l'indice de polymolécularité a pu être déterminée par TD-SEC pour le PDMSMA1k.



(a) Évolution des masses molaires moyennes en nombre (◆,■) et des indices de polymolécularité (◇) en fonction du taux de conversion lors de l'homopolymérisation de (◆,◇) PDMSMA1k et (■) PDMSMA5k. En pointillés, évolution théorique des masses molaires moyennes en nombre ; (b) Allure des pics du signal RI en TD-SEC (- -) au temps initial et (—) en cours de polymérisation.

L'évolution de la masse molaire en fonction de la conversion est linéaire pour les deux macromonomères de PDMSMA. Cette évolution linéaire et l'obtention d'indices de polymolécularité faibles ($I_p < 1,1$) prouvent que l'homopolymérisation des PDMSMA est contrôlée par le procédé RAFT en présence de CPDB.

4. SYNTHÈSE DE COPOLYMÈRES GREFFÉS À BASE DE TBDMSiMA ET DE PDMSMA

Afin de mettre en évidence l'influence de la structure des copolymères sur leurs propriétés, des copolymères greffés statistiques et diblocs ont été synthétisés à partir de TBDMSiMA et de PDMSMA. Les copolymères synthétisés contiennent 50%_{mass} de PDMSMA. Des copolymères greffés diblocs et statistiques à base de TBDMSiMA, PDMSMA et d'un comonomère MMA ont également été synthétisés.

Toutes les polymérisations ont été effectuées dans le xylène, à 70°C, en présence de CPDB comme CTA. Les copolymères ont ensuite été précipités dans le méthanol, l'unique non-solvant de la partie silylée pTBDMSiMA. Le PDMSMA ayant des propriétés de solubilité similaires au pTBDMSiMA, des difficultés de purification ont été rencontrées et du PDMSMA résiduel réside dans certains copolymères. L'ensemble des conditions expérimentales est détaillé dans le Chapitre VI.

4.1. Synthèse de copolymères greffés statistiques

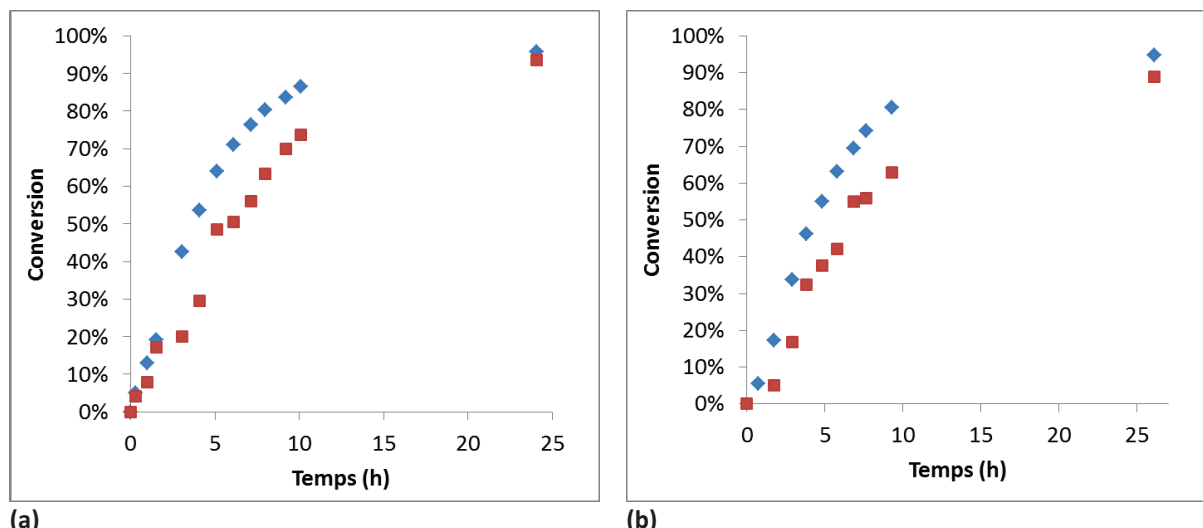
La première étape de cette étude a consisté à déterminer les rapports de réactivité des deux monomères PDMSMA et TBDMSiMA puis à synthétiser plusieurs copolymères greffés statistiques de composition et masse molaire différentes.

4.1.1. Détermination des rapports de réactivité du TBDMSiMA et du PDMSMA

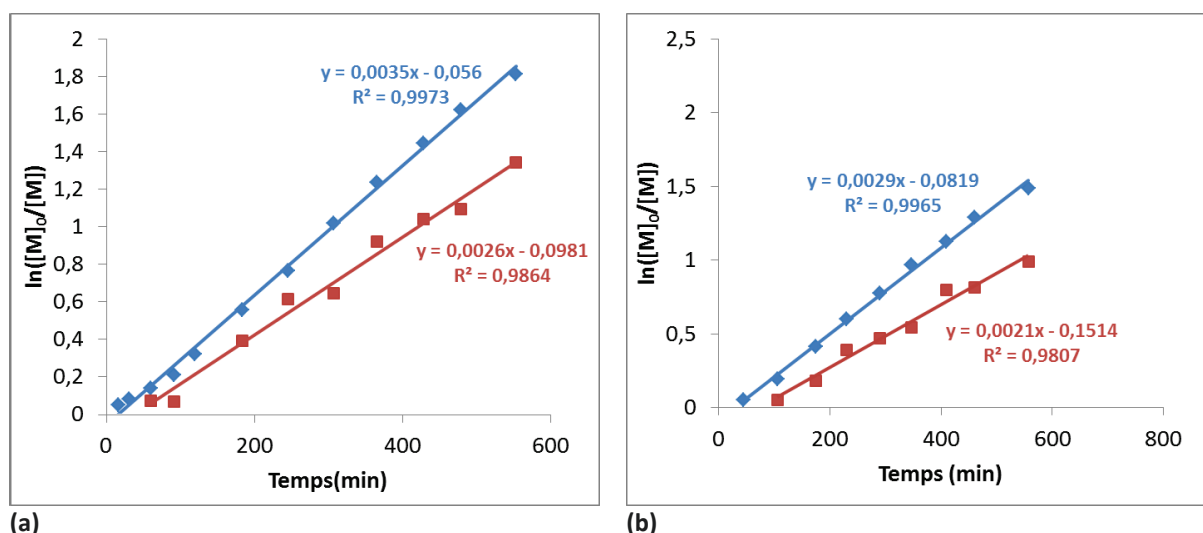
Lors de la copolymérisation d'un monomère de faible masse molaire avec un macromonomère, la fraction molaire de ce dernier est généralement très faible par rapport au comonomère. Les méthodes de détermination des rapports de réactivité usuelles (FR, KT, Mayo-Lewis) ne sont pas utilisables, car elles nécessitent l'étude de plusieurs réactions de copolymérisation couvrant une large gamme de fractions molaires (0,1 à 0,9) qui n'est pas accessible avec les macromonomères. Les rapports de réactivité du TBDMSiMA et du PDMSMA (1k et 5k) ont donc été déterminés par la méthode de Jaacks¹ (détaillée en annexe) qui est valable dans le cas où la concentration en macromonomère est bien plus faible que celle du comonomère. Pour cela, un suivi cinétique a été réalisé lors de la copolymérisation statistique de TBDMSiMA et de PDMSMA1k ou 5k, avec une proportion en PDMSMA de l'ordre de 5%_{mol}.

L'évolution de la conversion de chaque monomère et l'évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps sont présentées sur la Figure III-6 et la Figure III-7 respectivement. Des taux de conversion élevés ($\geq 90\%$) sont obtenus après 24h de polymérisation pour le TBDMSiMA et les PDMSMA1k et 5k. Les cinétiques de copolymérisation des PDMSMA1k et 5k sont plus lentes que celle du TBDMSiMA.

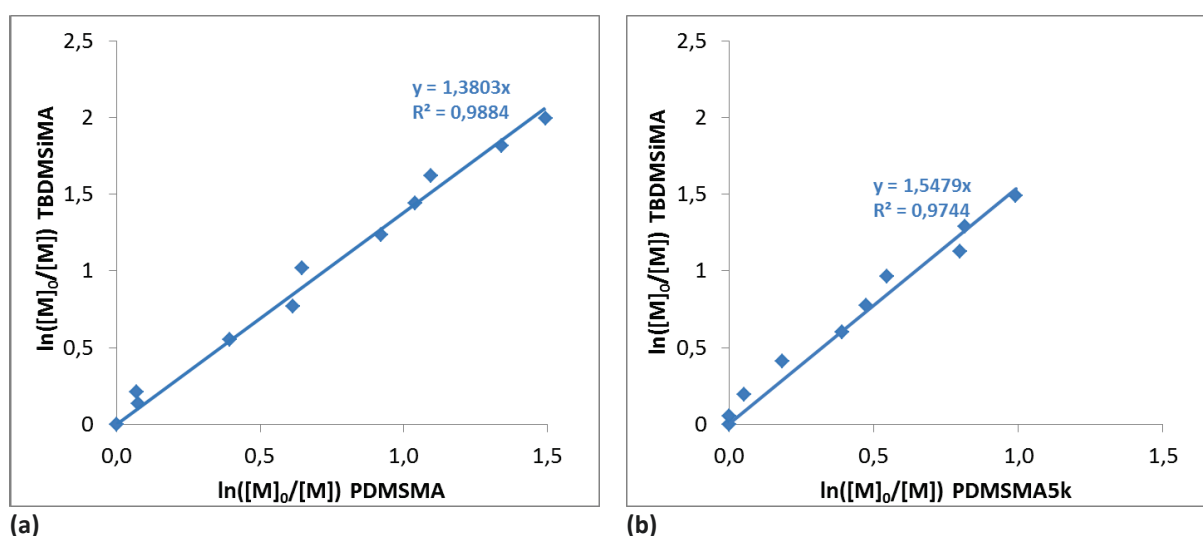
L'évolution du $\ln([M]_0/[M])$ du TBDMSiMA en fonction du $\ln([M]_0/[M])$ du PDMSMA à différents temps de la copolymérisation est tracée sur la Figure III-8 dans le cas du PDMSMA1k et du PDMSMA5k. Dans la méthode de Jaacks, la pente de la droite obtenue permet de déterminer le rapport de réactivité du TBDMSiMA, r_{TBDMSiMA} ainsi que le rapport de réactivité relatif du PDMSMA tel que $r_{\text{PDMSMA}} = 1/r_{\text{TBDMSiMA}}$ (Tableau III-8).



(a) (b)
Figure III-6 : Évolution de la conversion en fonction du temps lors de la copolymérisation en présence de CPDB ◆ du TBDMsSiMA et ■ du (a) PDMSMA1k et (b) PDMSMA5k.



(a) (b)
Figure III-7 : Évolution de $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps lors de la copolymérisation en présence de CPDB ◆ du TBDMsSiMA et ■ du (a) PDMSMA1k et (b) PDMSMA5k.



(a) (b)
Figure III-8 : Évolution du $\ln([M]_0/[M])$ du TBDMsSiMA en fonction du $\ln([M]_0/[M])$ du PDMSMA lors de la copolymérisation en présence de CPDB du TBDMsSiMA et du (a) PDMSMA1k et (b) PDMSMA5k.

Tableau III-8 : Rapports de réactivité déterminés par la méthode de Jaacks pour les couples TBDMSiMA/PDMSMA1k et TBDMSiMA/PDMSMA5k.

	r_{TBDMSiMA}	$r_{\text{PDMSMA}} = 1/r_{\text{TBDMSiMA}}$
TBDMSiMA/PDMSMA1k	1,38	0,72
TBDMSiMA/PDMSMA5k	1,55	0,65

Des valeurs de rapports de réactivité du PDMSMA inférieures à l'unité sont obtenues pour les deux PDMSMA. Le TBDMSiMA et le PDMSMA étant de type méthacrylate, la déviation de $1/r_{\text{TBDMSiMA}}$ par rapport à 1 peut être attribuée à l'effet de diffusion du macromonomère ou un effet d'incompatibilité. Ces deux effets sont d'autant plus marqués que la masse molaire du PDMSMA est élevée d'où une valeur de rapport de réactivité plus faible pour le PDMSMA5k par rapport au PDMSMA1k. La réactivité relative plus faible des PDMSMA a notamment été mise en évidence dans le cas de la copolymérisation avec du MMA^{73,75,79} et du méthacrylate de 1,1-dihydroperfluorooctyle.⁹⁶

Comme $r_{\text{TBDMSiMA}} > 1$, l'incorporation du PDMSMA est plus lente en début de polymérisation d'autant plus que la masse molaire du PDMSMA est grande. Les copolymères p(PDMSMA-co-TBDMSiMA) synthétisés dans la partie suivante, contenant 50%_{mass} de PDMSMA, possèdent donc une légère dérive de composition des chaînes de PDMS greffées au cours de la conversion (Figure III-9).

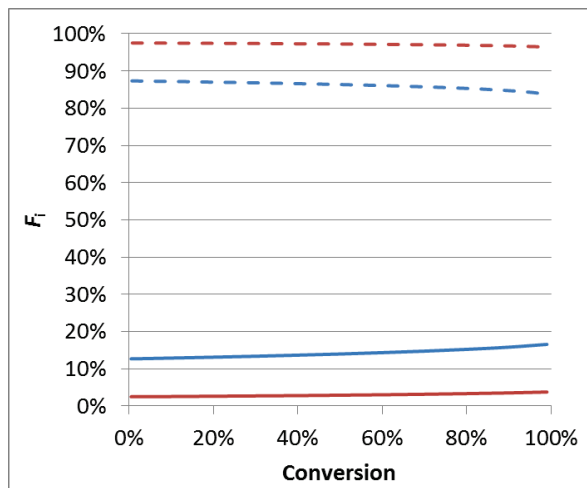


Figure III-9 : Dérive de composition du TBDMSiMA (pointillés) et du PDMSMA (trait plein) calculée à partir des valeurs de r_{TBDMSiMA} obtenues, pour la copolymérisation du TBDMSiMA et du PDMSMA1k (■), et du TBDMSiMA avec du PDMSMA5k (■).

4.1.2. Copolymères greffés statistiques p(TBDMSiMA-co-PDMSMA)

Cette partie consiste en la synthèse d'une série de copolymères greffés statistiques p(TBDMSiMA-co-PDMSMA) (Schéma III-9), de masse molaire moyenne en nombre théorique allant de 11000 à 50000 g/mol, contenant 50%_{mass} de PDMSMA. Les caractéristiques des polymères synthétisés sont reportées dans le Tableau III-9.

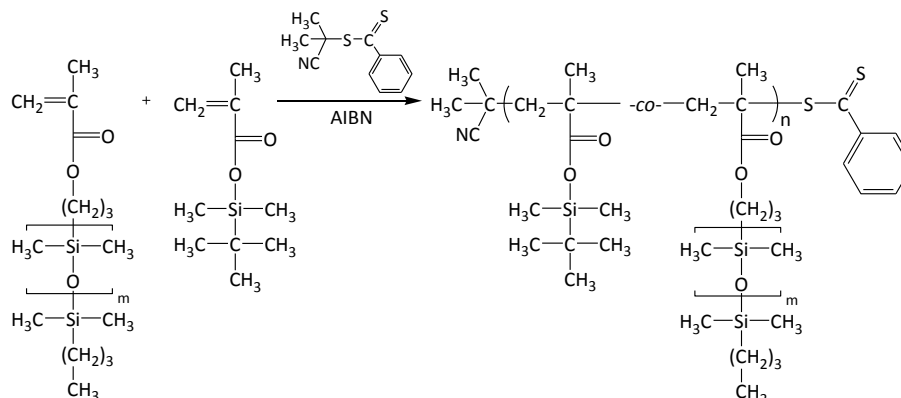


Schéma III-9 : Synthèse de copolymères greffés statistiques p(TBDMSiMA-co-PDMSMA)

Des taux de conversions supérieurs à 96% sont obtenus pour le TBDMSiMA quelle que soit la masse molaire du PDMSMA et du copolymère. Pour le PDMSMA 1k et 5k, des taux de conversion élevés (>90%) sont obtenus pour les masses molaires inférieures à 30000 g/mol mais un taux de conversion plus limité (~80%) est obtenu pour les copolymères de masse molaire 50000 g/mol. La copolymérisation du PDMSMA5k avec le TBDMSiMA permet d'augmenter le taux de conversion du PDMSMA5k par rapport à celui obtenu lors de l'homopolymérisation.

Les masses molaires moyennes en nombre des copolymères ont été obtenues par TD-SEC suite à la détermination du dn/dc caractéristique de chaque copolymère précipité. Les polymères présentent des masses molaires moyennes en nombre proches de celles attendues et des indices de polymolécularité faibles ($I_p < 1,11$), ce qui permet de mettre en évidence le caractère contrôlé de la copolymérisation.

Les rapports [TBDMSiMA]/[PDMSMA] obtenus expérimentalement sont similaires aux rapports théoriques et calculés en tenant compte des taux de conversion des monomères.

Tableau III-9 : Récapitulatif des synthèses de copolymères greffés statistiques p(TBDSiMA-co-PDMSMA)

PDMSMA	M_n^{th}	Conv ^(b) TBDSiMA	Conv ^(b) PDMSMA	PDMSMA résiduel		M_n^{cal} (a)	M_n^{exp} (e)	I_p (e)	dn/dc (e)	TBMSiMA/PDMSMA (% _{mol} , % _{mass})		
	(g/mol)	(% _{mol})	(% _{mol})	% _{mol} ^(c)	% _{mass} ^(d)	(g/mol)	(g/mol)		(mL/g)	th.	cal. ^(f)	exp. ^(b)
PDMSMA1k	11200	99	96	3	2	11000	13000	1,11	0,053	83/17 50/50	84/16 51/49	82/18 48/52
	20000	98	94	6	3	19400	19900	1,11	0,052	83/17 50/50	84/16 54/49	85/15 53/47
	27900	97	93	7	4	26300	29600	1,08	0,053	83/17 50/50	84/16 51/49	83/17 49/51
	50000	94	82	15	9	45000	46900	1,08	0,051	83/17 50/50	85/15 53/47	84/16 52/48
PDMSMA5k	20000	98	90	10	5	19600	21700	1,07	0,045	96/4 50/50	96/4 50/50	95/5 42/58
	50000	96	78	22	11	46200	52200	1,11	0,043	96/4 50/50	97/3 55/45	97/3 58/42

^(a) calculée selon l'équation II-2 en tenant compte de la masse molaire équivalente $M_{eq} = \sum x_i \times M_i$

^(b) calculé(e) par RMN-¹H

^(c) Proportion de PDMSMA résiduel par rapport à la quantité de PDMSMA initiale

^(d) Proportion de PDMSMA résiduel par rapport à la masse totale de copolymère synthétisé

^(e) déterminée par TD-SEC suivant la valeur de dn/dc déterminée pour le polymère précipité

^(f) calculé en fonction de la conversion en monomères

4.1.3. *Copolymères greffés statistiques p(PDMSMA-co-TBDMSiMA-co-MMA)*

D'une manière similaire, des copolymères greffés statistiques de masse molaire moyenne en nombre théorique de 20000 et de 50000 g/mol ont été synthétisés à partir de PDMSMA, de TBDMSiMA et de MMA (Schéma III-10), permettant ainsi de diminuer la proportion molaire totale en TBDMSiMA à 30%_{mol} en gardant 50%_{mass} de PDMSMA. Les caractéristiques des polymères synthétisés sont reportées dans le Tableau III-10.

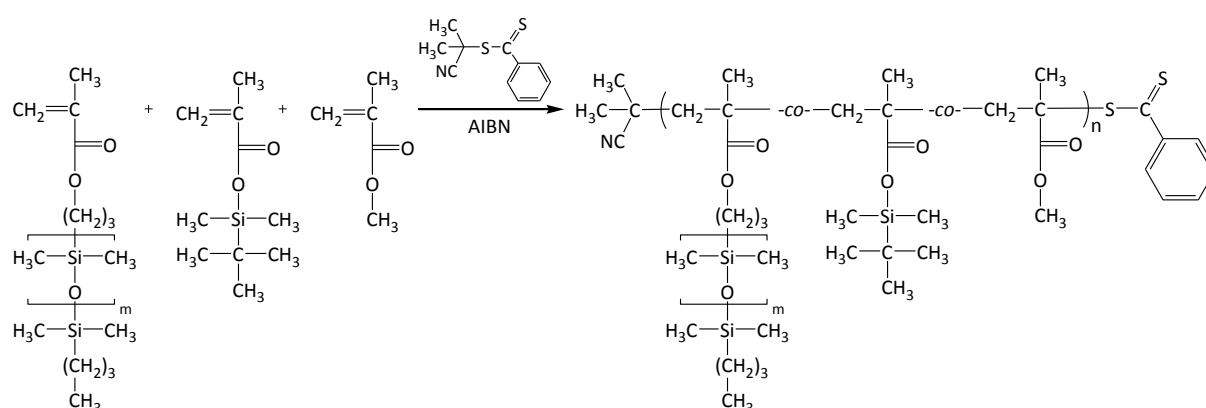


Schéma III-10 : Synthèse de copolymères greffés statistiques p(PDMSMA-co-TBDMSiMA-co-MMA)

Pour les copolymères de 20000 g/mol, des taux de conversions élevés en monomères sont obtenus (>90%) sauf pour le PDMSMA1k qui a un taux de conversion plus limité (84%). Des taux de conversion en monomères plus faibles sont observés dans le cas des copolymères de 50000 g/mol, en particulier pour le PDMSMA5k dont la conversion n'excède pas 64%.

Les masses molaires des copolymères ont été obtenues par TD-SEC suite à la détermination du dn/dc caractéristique de chaque copolymère précipité. Les polymères présentent généralement des masses molaires moyennes en nombre légèrement supérieures aux valeurs attendues et des indices de polymolécularité faibles ($I_p < 1,16$), ce qui permet de mettre en évidence le caractère contrôlé de la copolymérisation.

Les rapports [TBDMSiMA]/[PDMSMA] obtenus expérimentalement sont relativement similaires aux rapports théoriques et calculés en tenant compte des taux de conversion des monomères.

Tableau III-10 : Récapitulatif des synthèses de copolymères greffés statistiques p(PDMSMA-co-TBDMSiMA-co-MMA)

PDMSMA	M_n^{th}	Conv ^(b)	Conv ^(b)	Conv ^(b)	PDMSMA		M_n^{cal}	M_n^{exp}	I_p	dn/dc	TBDMSiMA/PDMSMA/MMA		
	(g/mol)	TBDMSiMA	PDMSMA	MMA	résiduel		(a)	(e)	(e)	(e)	(% _{mol} , % _{mass})		
		(% _{mol})	(% _{mol})	(% _{mol})	(% _{mol})	% _{mol} ^(c)	% _{mass} ^(d)	(g/mol)	(g/mol)		(mL/g)	th.	cal. ^(f)
1000	20000	94	85	90	10	5	17800	26100	1,05	0,056	30/12/58 25/50/25	31/11/58 27/48/25	31/11/58 27/48/25
	50000	87	83	88	11	6	43300	53300	1,09	0,054	30/12/58 25/50/25	30/11/59 26/49/25	29/12/59 24/51/25
5000	20000	95	94	92	6	3	18500	17700	1,16	0,046	30/3/67 24/50/26	31/3/66 24/50/26	31/3/66 24/50/26
	50000	87	64	82	28	16	41100	56400	1,16	0,044	30/3/67 24/50/26	31/2/67 28/43/29	32/3/65 24/52/24

^(a) calculée selon l'équation II-2. en tenant compte de la masse molaire équivalente $M_{eq} = \sum x_i \times M_i$

^(b) calculé(e) par RMN-¹H

^(c) Proportion de PDMSMA résiduel par rapport à la quantité de PDMSMA initiale

^(d) Proportion de PDMSMA résiduel par rapport à la masse totale de copolymère synthétisé

^(e) déterminée par TD-SEC suivant la valeur de dn/dc déterminée pour le polymère précipité

^(f) calculé en fonction de la conversion en monomères

4.2. Synthèse de copolymères greffés diblocs

4.2.1. Copolymères greffés diblocs pTBDMSiMA-b-pPDMSMA

Dans cette partie, des copolymères greffés diblocs à base de TBDMSiMA et de PDMSMA sont synthétisés en commençant par homopolymériser le TBDMSiMA suivi de l'addition des unités des macromonomères de PDMSMA sur les chaînes de pTBDMSiMA-CTA (Schéma III-11). Les copolymères diblocs pTBDMSiMA-b-pPDMSMA contiennent 50%_{mass} de PDMSMA et leur masse molaire moyenne en nombre théorique est $M_n^{th}=20000$ g/mol.

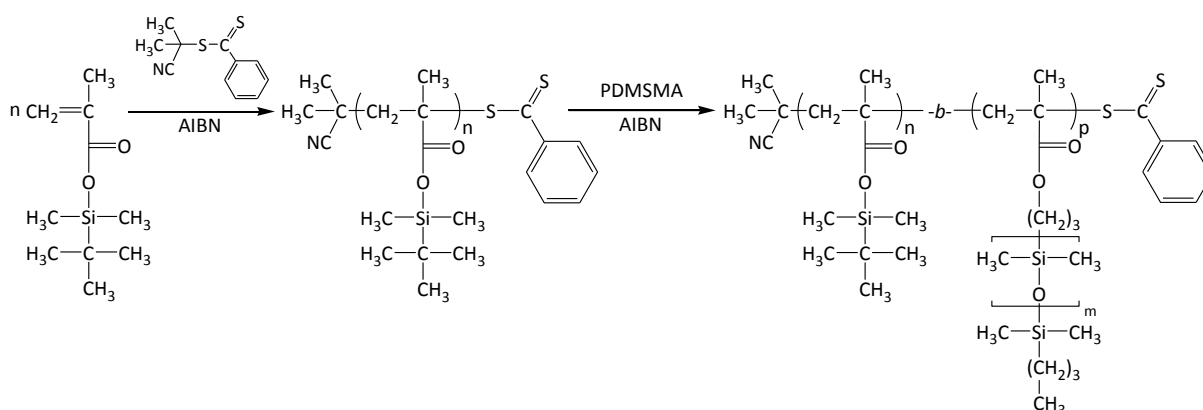


Schéma III-11 : Synthèse de copolymères greffés diblocs pTBDMSiMA-b-pPDMSMA par le procédé RAFT.

Dans un premier temps, le TBDMSiMA ($[M]=1,5$ g/mol) est homopolymérisé dans le xylène à 70°C en présence de CPDB (0,031 g/mol). Le rapport molaire $[CPDB]/[AIBN]$ est fixé à 5/1. Le deuxième bloc est réalisé par ajout de PDMSMA (1k ou 5k) dans le milieu réactionnel après 24h de polymérisation du premier bloc. Les caractéristiques des polymères synthétisés sont reportées dans le Tableau III- 11.

L'homopolymérisation du TBDMSiMA atteint un taux de conversion de 98% au bout de 24h, avec l'obtention d'un macro-CTA de masse molaire moyenne en nombre égale à 13000 g/mol ($I_p \approx 1,07$) (TD-SEC, $dn/dc = 0,070$) qui est légèrement supérieure à la valeur théorique.

Pour le deuxième bloc constitué d'unités PDMSMA, des conversions plus limitées sont obtenues au bout de 48h de polymérisation, avec 80% pour le PDMSM1k et 70% pour le PDMSMA5k.

Les polymères précipités présentent des masses molaires moyennes en nombre proches des valeurs attendues, avec des indices de polymolécularité faibles ($I_p < 1,13$). Ces résultats permettent de mettre en évidence le caractère contrôlé de la copolymérisation. La Figure III-10 présente les

superpositions des chromatogrammes TD-SEC (signal RI) du premier bloc pTBDMSiMA-CTA et des copolymères diblocs formés. Elle met en évidence la formation de copolymères diblocs par déplacement du pic chromatographique du premier bloc vers les temps de rétention plus courts (M_n plus élevées) avec une distribution étroite maintenue. Il est néanmoins à noter que la masse molaire moyenne en nombre déterminée pour le pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA5k est légèrement faussée du fait de la présence de macromonomères résiduels dans le copolymère final.

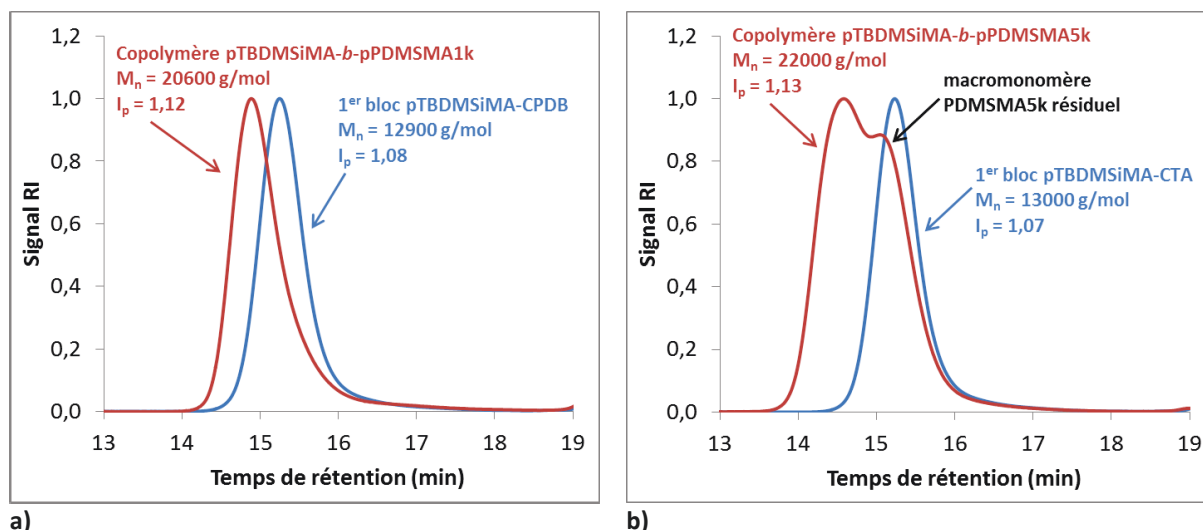


Figure III-10 : Chromatogrammes TD-SEC (signal RI) obtenus lors la synthèse des copolymères greffés diblocs pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA, $M_n^{\text{th}} = 20000 \text{ g/mol}$, à base de a) PDMSM1k, b) PDMSM5k.

Tableau III-11 : Récapitulatif des synthèses de copolymères greffés diblocs pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA

PDMSMA	1 ^{er} bloc pTBDMSiMA				Copolymère diblocs pTBDMSiMA- <i>b</i> -pPDMSMA										
	M _n ^{cal (a)}	M _n ^{exp (b)}	I _p	Conv ^(c)	M _n ^{cal (d)}	M _n ^{exp (e)}	I _p	dn/dc	Conv ^(c)	Conv ^(c)	PDMSMA		Rapport molaire		
	(g/mol)	(g/mol)		TBMSiMA	(g/mol)	(g/mol)			TBDMSiMA	PDMSMA	résiduel		TBDMSiMA/PDMSMA		
			(%mol)	(%mol)			(%mol)	%mol ^(f)	%mass ^(g)	th.	cal. ^(h)	exp. ^(c)			
1000	9400	12900	1,08	98	17000	20600	1,12	0,051	100	80	6	3	83/17 50/50	86/14 55/45	85/15 53/47
5000	9200	13000	1,07	98	16300	22000	1,13	0,043	100	70	24	13	96/4 50/50	97/3 58/42	96/4 49/51

^(a) calculée selon l'équation II-1.

^(b) déterminée par TD-SEC, dn/dc (pTBDMSiMA)=0,070mL/g

^(c) calculé(e) par RMN-¹H

^(d) calculée selon l'équation II-2.

^(e) déterminée par TD-SEC suivant la valeur de dn/dc déterminée pour le polymère précipité

^(f) Proportion de PDMSMA résiduel par rapport à la quantité de PDMSMA initiale

^(g) Proportion de PDMSMA résiduel par rapport à la masse totale de copolymère synthétisé

^(h) calculé en fonction de la conversion en monomères

également augmentée suite à la polymérisation du 2^{ème} bloc mais n'est pas totale et il reste du PDMSMA5k résiduel à la fin de la polymérisation.

Les copolymères précipités ont des masses molaires proches des masses molaires attendues avec des indices de polymolécularité faibles ($I_p < 1,15$).

4.2.3. Copolymères greffés diblocs pPDMSMA-b-p(TBDMSiMA-co-MMA)

D'une manière similaire, des copolymères greffés diblocs de 20000 g/mol ont été synthétisés à partir d'un macro-CTA de pPDMSMA et dont le deuxième bloc contient des unités monomères de TBDMSiMA et de MMA (Schéma III-13), permettant ainsi que diminuer la proportion molaire totale en TBDMSiMA à 30%_{mol} en gardant 50%_{mass} de PDMSMA. Les caractéristiques des polymères synthétisés sont reportées dans le Tableau III-13.

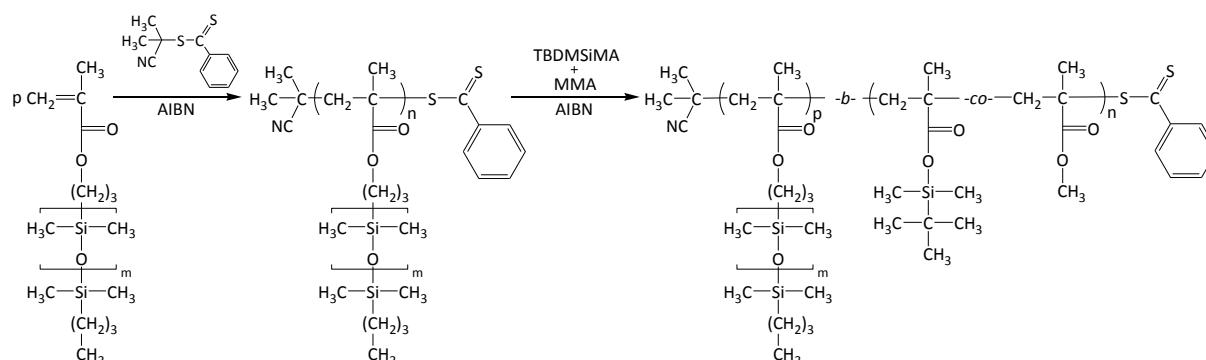


Schéma III-13 : Synthèse de copolymères greffés diblocs pPDMSMA-b-p(TBDMSiMA-co-MMA)

Les premiers blocs de PDMSMA polymérisent avec des taux de conversion similaires à ceux obtenus précédemment (III.4.2.2.). Ils présentent des masses molaires moyennes en nombre proches des valeurs attendues avec de faibles indices de polymolécularité ($I_p < 1,1$).

Lors de la polymérisation du deuxième bloc, la quasi-totalité des chaînes de PDMSMA1k n'ayant pas réagi au cours de la formation du premier bloc est incorporée dans le deuxième bloc alors que la conversion finale du PDMSMA5k n'atteint que 84%. Les monomères de TBDMSiMA et MMA polymérisent dans le deuxième bloc avec des taux de conversion élevés (>93%). Les copolymères précipités ont des masses molaires proches des masses molaires attendues avec des indices de polymolécularité faibles ($I_p < 1,15$).

Tableau III-12 : Récapitulatif des synthèses de copolymères greffés diblocs pPDMSMA-*b*-pTBDMSiMA

PDMSMA	M_n^{th}	1 ^{er} bloc pPDMSMA				Copolymère diblocs pPDMSMA- <i>b</i> -pTBDMSiMA										
		$M_n^{cal (a)}$	$M_n^{exp (b)}$	I_p	Conv ^(c)	$M_n^{cal (d)}$	$M_n^{exp (e)}$	I_p	dn/dc	Conv ^(c)	Conv ^(c)	PDMSMA		TBDMSiMA/PDMSMA		
		(g/mol)	(g/mol)		PDMSMA (%mol)	(g/mol)	(g/mol)			PDMSMA (%mol)	TBMDSiMA (%mol)	résiduel		(%mol, %mass)		
									(mL/g)			%mol ^(f)	%mass ^(g)	th.	cal. ^(h)	exp. ^(c)
1000	20000	8600	12600	1,09	89	18700	21900	1,07	0,053	100	98	0	0	83/17 50/50	83/17 49/51	80/20 45/55
	50000	21600	23000	1,07	89	46100	53600	1,14	0,051	100	92	0	0	83/17 50/50	82/18 48/52	82/18 48/52
5000	20000	7100	8300	1,07	70	18700	23600	1,12	0,046	90	97	6	3	96/4 50/50	96/4 52/48	96/4 49/51
	50000	15700	11600	1,09	64	40100	64500	1,11	0,043	79	86	17	9	96/4 50/50	96/4 52/48	94/6 49/51

^(a) calculée selon l'équation II-1.

^(b) déterminée par TD-SEC, dn/dc (pPDMSMA)= 0,023 mL/g⁷⁷

^(c) calculé(e) par RMN-¹H

^(d) calculée selon l'équation II-2.

^(e) déterminée par TD-SEC suivant la valeur de dn/dc déterminée pour le polymère précipité

^(f) Proportion de PDMSMA résiduel par rapport à la quantité de PDMSMA initiale

^(g) Proportion de PDMSMA résiduel par rapport à la masse totale de copolymère synthétisé

^(h) calculé en fonction de la conversion en monomères

Tableau III-13 : Récapitulatif des synthèses de copolymères greffés diblocs pPDMSMA-*b*-p(TBDMSiMA-*co*-MMA) de masse molaire théorique $M_n^{th}=20000$ g/mol.

PDMSMA	1 ^{er} bloc pPDMSMA				Copolymère diblocs pPDMSMA- <i>b</i> -p(TBDMSiMA- <i>co</i> -MMA)											
	M _n ^{cal (a)}	M _n ^{exp (b)}		Conv ^(c)	M _n ^{cal (d)}	M _n ^{exp (e)}		dn/dc	Conv ^(c)	Conv ^(c)	Conv ^(c)	PDMSMA		TBDMSiMA/PDMSMA/MMA		
			I _p	PDMSMA			I _p		PDMSMA	TBMDSiMA	MMA	résiduel		(% _{mol} , % _{mass})		
	(g/mol)	(g/mol)		(% _{mol})	(g/mol)	(g/mol)		(mL/g)	(% _{mol})	(% _{mol})	(% _{mol})	% _{mol} ^(f)	% _{mass} ^(g)	th.	cal. ^(h)	exp. ^(c)
1000	9300	11700	1,08	92	19000	19600	1,14	0,054	99	94	93	0	0	30/12/58 25/50/25	30/12/58 25/51/24	34/13/53 27/52/21
5000	6700	8300	1,08	66	17600	21400	1,11	0,047	84	96	93	16	8	30/3/67 24/50/26	31/2/67 25/47/28	28/4/68 17/62/21

^(a) calculée selon l'équation II-1.

^(b) déterminée par TD-SEC, dn/dc (pPDMSMA)= 0,023 mL/g⁷⁷

^(c) calculé(e) par RMN-¹H

^(d) calculée selon l'équation II-2. (en tenant compte de la masse molaire équivalente du 2^{ème} bloc $M_{eq} = \sum x_i \times M_i$).

^(e) déterminée par TD-SEC suivant la valeur de dn/dc déterminée pour le polymère précipité

^(f) Proportion de PDMSMA résiduel par rapport à la quantité de PDMSMA initiale

^(g) Proportion de PDMSMA résiduel par rapport à la masse totale de copolymère synthétisé

^(h) calculé en fonction de la conversion en monomères

5. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, le contrôle de l'homopolymérisation par le procédé RAFT dans le xylène, à 70°C, en présence de CPDB, de trois méthacrylates de tri-alkylsilyle tels que le TBDMSiMA, le TBSiMA et le TiPSiMA, a pu être mis en évidence. Une évolution linéaire des masses molaires moyennes en nombre en fonction de la conversion en monomères et de faibles indices de polymolécularité ont été obtenus pour ces trois monomères. Cependant, une conversion limitée a été observée pour le TiPSiMA montrant ainsi l'influence de l'encombrement stérique du groupement tri-alkylsilyle sur la cinétique de la polymérisation RAFT.

Le contrôle par le procédé RAFT de l'homopolymérisation de deux méthacrylates de PDMS de masses molaires 1000 et 5000 g/mol a également été démontré. Des taux de conversion élevés de l'ordre de 93% sont observés pour le PDMSMA1k mais ils sont plus limités (<70%) pour le PDMSMA5k. Malgré une cinétique de polymérisation relativement lente des PDMSMA, une évolution linéaire des masses molaires et de faibles indices de polymolécularité ont été obtenus.

Après avoir démontré le contrôle par le procédé RAFT de la polymérisation des monomères hydrolysables et à base de PDMS, des copolymères à base de PDMSMA et de TBDMSiMA (voire de MMA) ont été préparés de manière contrôlée par le procédé RAFT :

- Les copolymères pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA sont des copolymères greffés en blocs (type « brosse à dents »). Ils ont été obtenus par polymérisation de PDMSMA sur des chaînes de pTBDMSiMA servant de macro-CTAs.
- Les copolymères pPDMSMA-*b*-pTBDMSiMA (et pPDMSMA-*b*-p(TBDMSiMA-*co*-MMA)) sont des copolymères greffés de structure proche de copolymères à blocs. Ils ont été obtenus par polymérisation de TBDMSiMA (et de MMA) sur des chaînes de pPDMSMA-CTA alors que la conversion du premier bloc n'est pas totale. Des unités de PDMSMA sont donc présentes dans le deuxième bloc.
- Les copolymères p(PDMSMA-*co*-TBDMSiMA) (et p(PDMSMA-*co*-TBDMSiMA-*co*-MMA)) sont des copolymères greffés à gradient. Ils ont été obtenus par copolymérisation statistique de PDMSMA et de TBDMSiMA (et de MMA) où les rapports de réactivité sont $r_{\text{TBDMSiMA}} = 1,38 / r_{\text{PDMSMA1k}} = 0,72$ et $r_{\text{TBDMSiMA}} = 1,55 / r_{\text{PDMSMA5k}} = 0,65$.



6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Jaacks, V. *Die Makromolekulare Chemie* **1972**, 161, 161–172.
- (2) Schelhaas, M.; Waldmann, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1996**, 35, 2056–2083.
- (3) Gitlitz, M. H.; Leiner, H. H. Erodible ship-bottom paints for control of marine fouling - US4593055 **1986**.
- (4) Honda, Y.; Masuoka, S.; Itoh, M.; Taniguchi, M.; Fukuda, S. Antifouling coating composition - EP0646630 **1997**.
- (5) Nakamura, N.; Hikiji, Y.; Kiseki, Y.; Tsuboi, M. Antifouling coating composition, coating film formed from said antifouling coating composition, antifouling method using said antifouling coating composition and hull or underwater structure coated with said coating film - US6110990 **2000**.
- (6) Codolar, S. A.; Elbro, H. S.; Pedersen, M. S.; Gladwin, T. S.; Buchwald, F. Self-polishing marine antifouling paint composition comprising silicon-containing co-polymers and fibres - WO/2000/077102 **2000**.
- (7) Tsuboi, M.; Yoshikawa, E.; Arimura, H.; Hamazu, F.; Nakamura, N.; Hikiji, Y.; Oya, M.; Hiyoshi, S.; Kozono, Y. Silyl (meth) acrylate copolymers, processes for preparing the same, antifouling paint compositions containing the silyl (meth) acrylate copolymers, antifouling coating films formed from the antifouling paint compositions, antifouling methods using the antifouling paint compositions, and hulls or underwater structures coated with the antifouling coating films - US6458878 **2002**.
- (8) Aubart, M. A.; Guittard, E. P.; Silverman, G. S.; Tseng, K. K. Copolymers containing fluoro and silyl groups and their use in marine antifoulant composition - US6767978 **2004**.
- (9) Oya, M.; Nakamura, N.; Tsuboi, M. Antifouling coating composition, coating film therefrom, base material covered with the coating film and antifouling method - US6916860 **2005**.
- (10) Aubart, M. A.; Kuo-shu, T. K.; Abrams, M. B.; Silverman, G. S.; Mountz, D. A.; Obiols, J. Triarylsilyl(meth)acryloyl-containing polymers for marine coating compositions - EP1479737 **2006**.
- (11) Oya, M.; Nakamura, N.; Tsuboi, M. Antifouling coating composition, coating film therefrom, underwater material covered with the coating film and antifouling method - EP1724310 **2006**.
- (12) Jackson, S. M.; Johnsen, H.; Sivertsen, B. Self-Polishing Antifouling Paint - EP1476509 **2007**.
- (13) Gillard, M.; Vos, M. Silyl esters, their use in binder systems and paint compositions and a process for production thereof -US 2007/0161722 A1 **2007**.
- (14) Dahling, M. Branched polymer and antifouling coating composition comprising the polymer - WO/2009/007276 **2009**.
- (15) Finnie, A. A. Silyl ester copolymer compositions - US7691938 **2010**.

- (16) Mori, K.; Waku, H.; Hamaura, N.; Fujimoto, T.; Minamino, S. Antifouling coating composition, antifouling coating film formed from the composition, coated object having the coating film on surface, and method of antifouling by forming the coating film - US7977407 **2011**.
- (17) Dahling, M.; Hansen, T.; Johnsen, H.; Risberg, E. Antifouling composition - EP2348077 **2011**.
- (18) Nguyen, M. N.; Bressy, C.; Margaillan, A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5680–5689.
- (19) Bressy, C.; Margaillan, A. *Prog. Org. Coat.* **2009**, *66*, 400–405.
- (20) Ngo, V. G.; Bressy, C.; Leroux, C.; Margaillan, A. *Polymer* **2009**, *50*, 3095–3102.
- (21) Nguyen, M. N.; Bressy, C.; Margaillan, A. *Polymer* **2009**, *50*, 3086–3094.
- (22) Bressy, C.; NGuyen, M. N.; Tanguy, B.; Ngo, V. G.; Margaillan, A. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, *95*, 1260–1268.
- (23) Charles, L.; Lejars, M.; Margaillan, A.; Bressy, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *311*, 31–39.
- (24) Durand, P.; Margaillan, A.; Camail, M.; Vernet, J. *Polymer* **1994**, *35*, 4392–4396.
- (25) Durand, P. Synthèse de polymères et de copolymères méthacryliques. Mise au point de nouvelles formulations marines autopolissantes. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var: La Garde, France, 1993.
- (26) Frost, A. A.; Pearson, R. G. *Kinetics and mechanism: a study of homogeneous chemical reactions*; Wiley, 1953.
- (27) Beuermann, S.; Buback, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191–254.
- (28) Beuermann, S.; Buback, M.; El Rezzi, V.; Jürgens, M.; Nelke, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 876–883.
- (29) Tanaka, K.; Yamada, B.; Fellows, C. M.; Gilbert, R. G.; Davis, T. P.; Yee, L. H.; Smith, G. B.; Rees, M. T. L.; Russell, G. T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3902–3915.
- (30) Nguyen, M. N. Synthèse d’homo- et co-polymères à base de méthacrylate silylé par le procédé RAFT. Application pour peintures autopolissantes et antisalissures. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var: La Garde, France, 2006.
- (31) Fujiwara, H.; Narita, T.; Hamana, H. *Polym. J.* **2001**, *33*, 102–103.
- (32) Alfrey, T.; Price, C. C. *J. Polym. Sci.* **1947**, *2*, 101–106.
- (33) Fujiwara, H.; Narita, T.; Hamana, H.; Shimizu, K. *Polym. J.* **2002**, *34*, 714–717.
- (34) Feldermann, A.; Ah Toy, A.; Phan, H.; Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C. *Polymer* **2004**, *45*, 3997–4007.
- (35) Ngo, V. G. Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var: La Garde, France, 2011.
- (36) Xie, L.; Hong, F.; He, C.; Ma, C.; Liu, J.; Zhang, G.; Wu, C. *Polymer* **2011**, *52*, 3738–3744.
- (37) Ishitake, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y. *Macromolecules* **2011**, *44*, 9108–9117.

- (38) Yilgör, İ.; McGrath, J. E. In *Polysiloxane Copolymers/Anionic Polymerization*; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg, 1988; Vol. 86, pp. 1–86.
- (39) Pouget, E.; Tonnar, J.; Lucas, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Ganachaud, F.; Boutevin, B. *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 1233–1277.
- (40) Muftuoglu, A. E.; Tasdelen, M. A.; Yagci, Y.; Mishra, M. K. In *Handbook of Vinyl Polymers: Radical Polymerization and Technology*.
- (41) Feng, C.; Li, Y.; Yang, D.; Hu, J.; Zhang, X.; Huang, X. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1282.
- (42) Kolb, H. C.; Finn, M. G.; Sharpless, K. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 2004–2021.
- (43) Engler, A. C.; Lee, H.; Hammond, P. T. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 9334–9338.
- (44) Gao, H.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 6633–6639.
- (45) Fu, Q.; Lin, W.; Huang, J. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2381–2387.
- (46) Fu, Q.; Liu, C.; Lin, W.; Huang, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 6770–6779.
- (47) Li, Y.; Zhang, Y.; Yang, D.; Li, Y.; Hu, J.; Feng, C.; Zhai, S.; Lu, G.; Huang, X. *Macromolecules* **2009**, *43*, 262–270.
- (48) Grubbs, R. B.; Hawker, C. J.; Dao, J.; Fréchet, J. M. J. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 270–272.
- (49) Beers, K. L.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S.; Möller, M. *Macromolecules* **1998**, *31*, 9413–9415.
- (50) Paik, H.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **1998**, *19*, 47–52.
- (51) Börner, H. G.; Beers, K.; Matyjaszewski, K.; Sheiko, S. S.; Möller, M. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4375–4383.
- (52) Cheng, G.; Böker, A.; Zhang, M.; Krausch, G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6883–6888.
- (53) Hong, S. C.; Pakula, T.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 3392–3402.
- (54) Percec, V.; Asgarzadeh, F. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 1120–1135.
- (55) Inoue, Y.; Matsugi, T.; Kashiwa, N.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2004**, *37*, 3651–3658.
- (56) Okrasa, L.; Pakula, T.; Inoue, Y.; Matyjaszewski, K. *Colloid and Polymer Science* **2004**, *282*, 844–853.
- (57) Min, K.; Yu, S.; Lee, H.; Mueller, L.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6557–6563.
- (58) Lee, H.; Matyjaszewski, K.; Yu-Su, S.; Sheiko, S. S. *Macromolecules* **2008**, *41*, 6073–6080.
- (59) Zhang, Y.; Shen, Z.; Yang, D.; Feng, C.; Hu, J.; Lu, G.; Huang, X. *Macromolecules* **2009**, *43*, 117–125.
- (60) Ito, K. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 581–620.
- (61) Roos, S. G.; Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8331–8335.

- (62) Stephan, T.; Muth, S.; Schmidt, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 9857–9860.
- (63) Wang, Y.; Lu, G.; Huang, J. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2093–2099.
- (64) Neugebauer, D.; Zhang, Y.; Pakula, T. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 1347–1356.
- (65) Neugebauer, D.; Zhang, Y.; Pakula, T.; Matyjaszewski, K. *Polymer* **2003**, *44*, 6863–6871.
- (66) Neugebauer, D.; Zhang, Y.; Pakula, T.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 6746–6755.
- (67) Neugebauer, D. *Polym. Int.* **2007**, *56*, 1469–1498.
- (68) Deimede, V.; Kallitsis, J. K. *Chemistry – A European Journal* **2002**, *8*, 467–473.
- (69) Krivorotova, T.; Vareikis, A.; Gromadzki, D.; Netopilík, M.; Makuška, R. *Eur. Polym. J.* **2010**, *46*, 546–556.
- (70) Feng, L.-B.; Zhou, S.-X.; You, B.; Wu, L.-M. *J. Appl. Polym. Sci.* **2007**, *103*, 1458–1465.
- (71) Zhai, S.; Wang, B.; Feng, C.; Li, Y.; Yang, D.; Hu, J.; Lu, G.; Huang, X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, *48*, 647–655.
- (72) Zhai, S.; Shang, J.; Yang, D.; Wang, S.; Hu, J.; Lu, G.; Huang, X. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 811–820.
- (73) Shinoda, H.; Miller, P. J.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 3186–3194.
- (74) Li, J.; Yi, L.; Lin, H.; Hou, R. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 1483–1493.
- (75) Lutz, J.-F.; Jahed, N.; Matyjaszewski, K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 1939–1952.
- (76) Wu, N.; Huang, L.; Zheng, A. *Front. Solid State Chem.* **2006**, *1*, 350–356.
- (77) Neugebauer, D.; Zhang, Y.; Pakula, T.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8687–8693.
- (78) Hou, Y.; Tulevski, G. S.; Valint, P. L.; Gardella, J. A. *Macromolecules* **2002**, *35*, 5953–5962.
- (79) Shinoda, H.; Matyjaszewski, K. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, *22*, 1176–1181.
- (80) Maynard, H. D.; Lyu, S.-P.; Fredrickson, G. H.; Wudl, F.; Chmelka, B. F. *Polymer* **2001**, *42*, 7567–7574.
- (81) Schunk, T. C.; Long, T. E. *J. Chromatogr., A* **1995**, *692*, 221–232.
- (82) Smith, S. D.; DeSimone, J. M.; Huang, H.; York, G.; Dwight, D. W.; Wilkes, G. L.; McGrath, J. E. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2575–2581.
- (83) Cameron, G. G.; Chisholm, M. S. *Polymer* **1985**, *26*, 437–442.
- (84) Lee, Y.; Akiba, I.; Akiyama, S. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *86*, 1736–1740.
- (85) Martinelli, E.; Sarvothaman, M. K.; Alderighi, M.; Galli, G.; Mielczarski, E.; Mielczarski, J. A. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**.
- (86) Cheng, C.; Powell, K. T.; Khoshdel, E.; Wooley, K. L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7195–7207.

- (87) Cameron, G. G.; Chisholm, M. S. *Polymer* **1986**, *27*, 437–440.
- (88) Cameron, G. G.; Chisholm, M. S. *Polymer* **1986**, *27*, 1420–1422.
- (89) Meada, K.; Yuki, Y.; Kunisada, H.; Kondo, S.; Tanaka, K. *Polym. J.* **1992**, *24*, 1069–1075.
- (90) Miyata, T.; Takagi, T.; Uragami, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7787–7794.
- (91) Mera, A. E.; Goodwin, M.; Pike, J. K.; Wynne, K. J. *Polymer* **1999**, *40*, 419–427.
- (92) Krügel, G. Synthesis and characterisation of hybrid graft copolymers of polydimethylsiloxane and polymethylmethacrylate. Master thesis, University of Stellenbosch: Stellenbosch, 2007.
- (93) Swart, M.; Mallon, P. E. *Pure Appl. Chem.* **2009**, *81*, 495–511.
- (94) Batis, C.; Karanikolopoulos, G.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2000**, *33*, 8925–8930.
- (95) Stumbé, J.-F.; Calderara, F.; Riess, G. *Polym. Bull.* **2001**, *47*, 277–282.
- (96) Shiho, H.; DeSimone, J. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2000**, *38*, 1139–1145.
- (97) Daimatsu, K.; Anno, Y.; Sugimoto, H.; Nakanishi, E.; Inomata, K.; Ikeda, T.; Yokoi, K. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *108*, 362–369.
- (98) Tezuka, Y.; Fukushima, A.; Matsui, S.; Imai, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *114*, 16–25.
- (99) Kazama, H.; Ono, T.; Tezuka, Y.; Imai, K. *Polymer* **1989**, *30*, 553–557.
- (100) Tezuka, Y.; Ono, T.; Imai, K. *J. Colloid Interface Sci.* **1990**, *136*, 408–414.
- (101) Ghosh, A.; Banerjee, S.; Wang, D.-Y.; Komber, H.; Voit, B. *J. Appl. Polym. Sci.* **2011**, *123*, 2959–2967.
- (102) Ghosh, A.; Banerjee, S.; Komber, H.; Häußler, L.; Schneider, K.; Voit, B. *Macromol. Mater. Eng.* **2011**, *296*, 391–400.
- (103) Baradie, B.; Shoichet, M. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5560–5568.
- (104) Shinoda, H.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6243–6248.
- (105) Eguiburu, J.; Fernandez-Berridi, M. J.; Román, J. S. *Polymer* **1996**, *37*, 3615–3622.
- (106) Kaneko, H.; Kojoh, S.; Kawahara, N.; Matsuo, S.; Matsugi, T.; Kashiwa, N. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5103–5118.
- (107) Huang, H.; Niu, H.; Dong, J.-Y. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2734–2745.
- (108) Hong, S. C.; Jia, S.; Teodorescu, M.; Kowalewski, T.; Matyjaszewski, K.; Gottfried, A. C.; Brookhart, M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2736–2749.
- (109) Xiong, S.-D.; Li, L.; Wu, S.-L.; Xu, Z.-S.; Chu, P. K. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 4895–4907.
- (110) Baradie, B.; Lai, P. H.; Shoichet, M. S. *Can. J. Chem.* **2005**, *6*, 553–558.
- (111) Chen, Z.; Yang, J.; Guan, S.; Li, X.; Rong, C.; Jiang, Z. *J. Appl. Polym. Sci.* **2010**, *118*, 2434–2441.
- (112) Ciolino, A. E.; Pieroni, O. I.; Vuano, B. M.; Villar, M. A.; Valles, E. M. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 2920–2930.

- (113) Suzuki, H.; Takeishi, M.; Narisawa, I. *J. Appl. Polym. Sci.* **2000**, 78, 1955–1963.
- (114) Akimoto, M.; Akiyama, E.; Nagase, Y. *Polym. J.* **2004**, 36, 587–593.
- (115) Shinoda, H.; Matyjaszewski, K.; Okrasa, L.; Mierzwa, M.; Pakula, T. *Macromolecules* **2003**, 36, 4772–4778.
- (116) Matyjaszewski, K.; Lutz, J.; Shinoda, H. Process for preparation of graft polymers. WO/2002/068485 **2002**.
- (117) Morales-Cepeda, A.; Möller, M. *Rev. Mex. Ing. Quim.* **2007**, 6, 219–228.
- (118) Kawakami, Y.; Aoki, T.; Yamashita, Y.; Hirose, M.; Ishitani, A. *Macromolecules* **1985**, 18, 580–582.
- (119) Beuermann, S. *Pure Appl. Chem.* **2003**, 75, 1091–1096.
- (120) Zammit, M. D.; Coote, M. L.; Davis, T. P.; Willett, G. D. *Macromolecules* **1998**, 31, 955–963.
- (121) Mayo, F. R.; Lewis, F. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1944**, 66, 1594–1601.
- (122) Ito, K.; Kawaguchi, S. *Branched Polymers I* **1999**, 129–178.

7. ANNEXE

➤ Copolymérisation statistique avec des macromonomères – détermination des rapports de réactivité par la méthode de Jaacks

Dans le cas de la copolymérisation de deux monomères de faibles masses molaires, la relation entre la composition instantanée en monomères dans le milieu et la composition du copolymère est donnée par l'équation de Mayo-Lewis (Eq II-14).¹²¹

Dans le cas de la copolymérisation d'un monomère de faible masse molaire M_1 et d'un macromonomère M_2 , la concentration molaire en M_2 est généralement bien plus faible que celle de M_1 ($[M_1]/[M_2] \gg 1$), l'équation (Eq II-14) devient¹ :

$$\frac{d[M_1]}{d[M_2]} = r_1 \frac{[M_1]}{[M_2]} \quad (\text{Eq. III-2})$$

Ainsi, la composition du copolymère et la fréquence des branchements est essentiellement déterminée par la composition en monomères et le rapport de réactivité du comonomère M_1 .

La réactivité relative du macromonomère peut être estimée par $1/r_1 = k_{12}/k_{11}$, c'est-à-dire la constante de propagation du macromonomère M_2 relative à celle du comonomère M_1 envers un radical commun $\text{poly-}M_1^\bullet$.¹²²

Le rapport de réactivité du comonomère peut-être déterminé par intégration de l'équation (Eq. III-2) :

$$r_1 = \frac{\ln ([M_1]_0/[M_1]_t)}{\ln ([M_2]_0/[M_2]_t)} \quad (\text{Eq. III-3})$$

La méthode de Jaacks¹ consiste à tracer l'évolution $\ln([M_1]_0/[M_1]_t)$ en fonction de $\ln([M_2]_0/[M_2]_t)$ pour déterminer r_1 , le coefficient directeur de la droite. Elle s'applique dans le cas d'un large excès du monomère M_1 par rapport au macromonomère M_2 .

Chapitre IV

RELATIONS MICROSTRUCTURE-PROPRIÉTÉS DES POLYMÈRES

SOMMAIRE

1. Introduction.....	153
2. Cinétiques d'hydrolyse	153
3. Propriétés thermiques.....	155
3.1. Stabilité thermique.....	155
3.1.1. Rappels bibliographiques	156
3.1.2. Homopolymères silylés.....	160
3.1.3. Copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA	168
3.2. Température de transition vitreuse	172
3.2.1. Homopolymères silylés.....	172
3.2.2. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères hybrides MATM2	173
3.2.3. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS	175
4. Propriétés de formation de film.....	177
4.1. Homopolymères silylés	178
4.2. Copolymères à base de monomères MATM2	179
4.1. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS.....	180
5. Propriétés de surface	183
5.1. Homopolymères silylés	183
5.2. Copolymères à base de monomères hybrides MATM2	184
5.3. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS.....	189

6.	Mise en évidence de la morphologie : étude préliminaire	194
6.1.	Rappels bibliographiques	194
6.1.1.	Morphologies des copolymères à blocs	194
6.1.2.	Morphologies des copolymères greffés	195
6.2.	Copolymères à base de monomères hybrides MATM2	197
6.3.	Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS.....	198
7.	Conclusions.....	201
8.	Références bibliographiques	203
9.	Annexes	207

1. INTRODUCTION

L'objectif principal de ce chapitre est de mettre en évidence l'effet de la microstructure des chaînes polymères sur leurs propriétés. Sous le nom microstructure est sous-entendu la nature chimique des unités monomères, leur proportion, leur position respective dans la chaîne (statistiques, à blocs, greffés), la longueur des séquences, la masse molaire des copolymères et la nature des groupements terminaux.¹ Dans un premier temps, une étude comparative des cinétiques d'hydrolyse à pH=10 a été menée en RMN-¹H sur l'ensemble des homopolymères hydrolysables préparés dans les deux chapitres précédents. Par la suite, les propriétés thermiques ont été étudiées notamment la stabilité thermique des polymères et la détermination de leur(s) température(s) de transition vitreuse. Comme les polymères synthétisés seront utilisés en tant que liants dans la formulation de peintures anti-salissures marines, leur propriété de formation de film a été examinée et reliée notamment à leur(s) température(s) de transition vitreuse. Ensuite, les propriétés de surface des polymères, sous forme de revêtements, ont été évaluées par des mesures d'angles de contact en modes statique et dynamique et par la détermination de leur énergie de surface. Finalement, une étude préliminaire a été réalisée en Microscopie à Force Atomique (AFM) et en diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) afin de mettre en évidence toute séparation de phases dans les films ou revêtements préparés.

2. CINÉTIQUES D'HYDROLYSE

Afin de mettre en évidence la capacité d'hydrolyse des homopolymères à base de MAD3M et de MATM2 synthétisés au Chapitre II et des homopolymères à base de méthacrylate de tri-alkylsilyle synthétisés au Chapitre III, une étude de leur cinétique d'hydrolyse a été réalisée en RMN-¹H.

Les homopolymères analysés sont le pMAD3M, le pMATM2, le pTBSiMA, le pTBDMSiMA, le pTBDMSiA le pTiPSiMA et le pTiPSiA. Ils ont tous été synthétisés par le procédé RAFT, en présence de CPDB et ont des masses molaires moyennes en nombre d'environ 10000 g/mol. Les polymères ont été mis en solution à 15 mg/mL dans 1 mL de THF deutéré dans un tube RMN auquel 10µL d'une solution aqueuse tamponnée à pH=10 ont été ajoutés. Les cinétiques d'hydrolyse *in situ* ont été suivies par RMN-¹H. Le protocole expérimental et la procédure de détermination de la proportion en groupements silylés non-hydrolysés sont détaillés dans le Chapitre VI.

La Figure IV-1 présente l'évolution de la proportion en groupements non-hydrolysés pour les sept homopolymères silylés étudiés. Une large gamme de cinétique d'hydrolyse peut être observée suivant la nature du groupement hydrolysable. Ainsi, le pMAD3M présente une cinétique d'hydrolyse très rapide (presque 100% d'hydrolyse en 2 jours) alors que le pTiPSiA et le pTiPSiMA ne s'hydrolysent quasiment pas même après plus de 15 jours à pH=10. Des cinétiques d'hydrolyse intermédiaires sont obtenues pour le pTBSiMA, le pTBDMSiMA, le pTBDMSiA et le pMATM2. Il est à noter la différence de cinétique importante entre le pTBDMSiMA et le pTBDMSiA montrant l'effet non négligeable du groupement méthyle du méthacrylate par rapport à l'acrylate sur la cinétique d'hydrolyse. Concernant le TiPSiMA et le TiPSiA, la différence de cinétique n'est pas significative (comprise dans la gamme d'erreur de la RMN- ^1H).

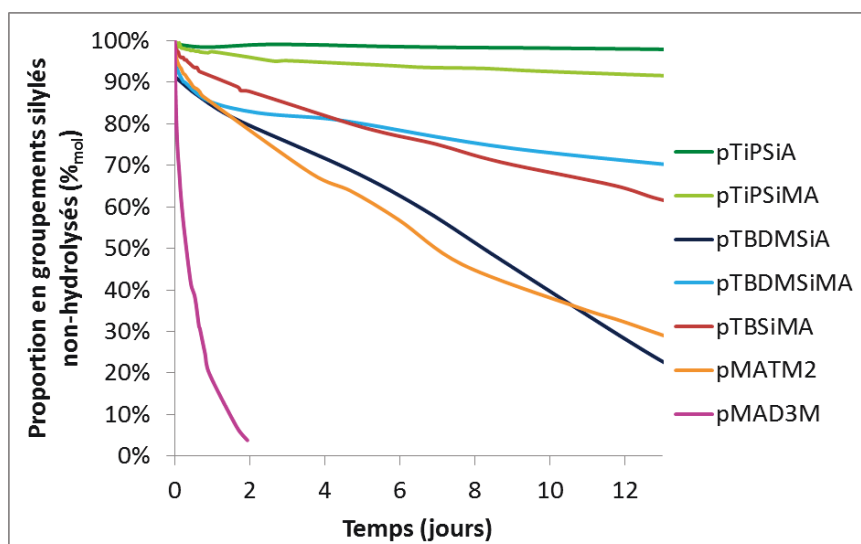


Figure IV-1 : Évolution de la proportion en groupements non-hydrolysés au cours de l'hydrolyse de différents homopolymères dans le THF- d_8 , à pH=10 : —pTiPSiA, —pTiPSiMA, —pTBDMSiA, —pTBDMSiMA, —pTBSiMA, —pMATM2, —pMAD3M.

Ce suivi de cinétique d'hydrolyse de différents homopolymères hydrolysables montre l'effet de la nature des groupes alkyles liés à l'atome de silicium pour les poly((méth)acrylate de tri-alkylsilyle)s sur la vitesse d'hydrolyse de ces polymères. Un classement des vitesses d'hydrolyse peut être établi pour la série des polymères méthacryliques : -TBDMSiMA $\approx$ -TBSiMA>-TiPSiMA.

Le groupement tri-isopropyle présente un encombrement stérique important ce qui peut expliquer les cinétiques d'hydrolyse très lentes observées pour le pTiPSiA et le pTiPSiMA. Au contraire, le pMAD3M présente un groupement linéaire avec une chaîne siliconée très flexible qui ne semble pas gêner l'accès au site d'hydrolyse en comparaison au pMATM2.

La cinétique d'hydrolyse du pMAD3M est si rapide que le polymère purifié s'hydrolyse avec l'humidité ambiante pendant le stockage, avec par exemple 25% des unités MAD3M hydrolysées en

moins d'une semaine de stockage. Cette hydrolyse des unités MAD3M en MAA influence les propriétés de l'homopolymère notamment sa T_g et donc son aspect à T_{amb} comme le montre la Figure IV-2.

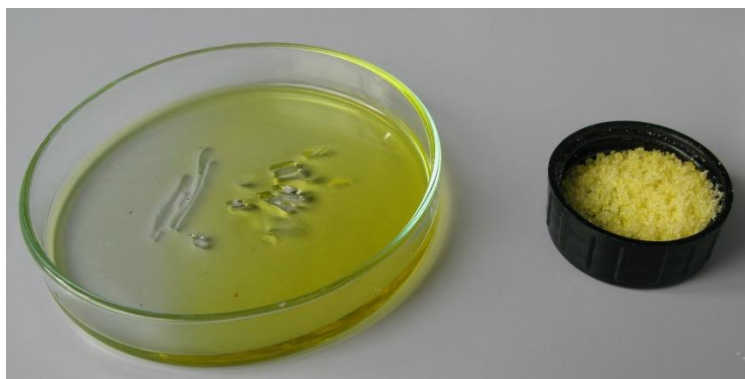


Figure IV-2 : À gauche, un homopolymère pMAD3M-CTA0610, $M_n=10000$ g/mol, d'aspect visqueux 3 jours après la synthèse, et à droite, le même homopolymère après 3 mois de stockage, hydrolysé à 39%_{mol}, sous forme de grains de poudre dû à la formation d'unités MAA qui font augmenter la T_g globale du polymère.

3. PROPRIÉTÉS THERMIQUES

3.1. Stabilité thermique

Dans une première partie, quelques rappels bibliographiques sont donnés sur les processus de dégradation thermique de polymères synthétisés par le procédé RAFT et sur la dégradation des PDMS. Ensuite, une étude comparative est réalisée sur les homopolymères silylés pTBDMSiMA, pTBSiMA, pTiPSiMA, pMAD3M et pMATM2. Finalement, les différents paramètres influençant la dégradation thermique des copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA sont étudiés. La stabilité thermique des copolymères à base de MATM2 n'a pas fait l'objet d'une étude systématique et n'est donc pas présentée dans ce manuscrit.

La stabilité thermique des polymères a été étudiée par analyse thermogravimétrique (ATG). Les détails concernant l'appareillage et la procédure utilisés sont présentés dans le Chapitre VI. Brièvement, les polymères ont été chauffés avec une rampe de température constante de 20°C/min, jusqu'à 800°C, sous atmosphère inerte (azote) ou sous atmosphère oxydante (air).

3.1.1. Rappels bibliographiques

3.1.1.1. Dégradation thermique des polymères synthétisés par le procédé RAFT

Legge *et al.*² ont étudié la stabilité thermique de différents CTA et ont montré notamment que les dithiobenzoates sont plus stables thermiquement que les trithiocarbonates. Cependant, peu d'études portent sur la dégradation thermique de polymères synthétisés par le procédé RAFT.

La plupart des études thermiques réalisées sur les polymères synthétisés par le procédé RAFT portent sur la thermolyse des polymères comme méthode d'élimination du groupement terminal thiocarbonylthio.³⁻⁷ Elle a lieu suivant des mécanismes différents selon la nature du CTA en bout de chaîne et la nature des unités monomères. L'élimination des groupements de type thiocarbonylthio a notamment été réalisée sous atmosphère inerte sur des polymères portant un groupement S-butyltrithiocarbonate en bout de chaîne à ~180°C pour du pBA^{4,6} et à 210-250°C pour du pSt.^{3,5,6} La thermolyse du pMMA, avec des groupements dithiobenzoates terminaux a été rapportée notamment par Xu *et al.*⁸ à 120°C et Chong *et al.* à 180°C.⁷

Chong *et al.*⁷ ont étudié la thermolyse des bouts de chaînes de pMMA synthétisés par le procédé RAFT en présence de CPDB et de 2-cyanoprop-2-ylméthyltrithiocarbonate. Les profils de perte de masse observés dépendent largement du CTA utilisé pendant la polymérisation. Le pMMA porteur d'un groupement terminal S-méthyltrithiocarbonate perd ce dernier à ~180°C suivant un mécanisme impliquant l'homolyse de la liaison C-CS₂SCH₃ suivi d'une dépolymérisation (Schéma IV-1).

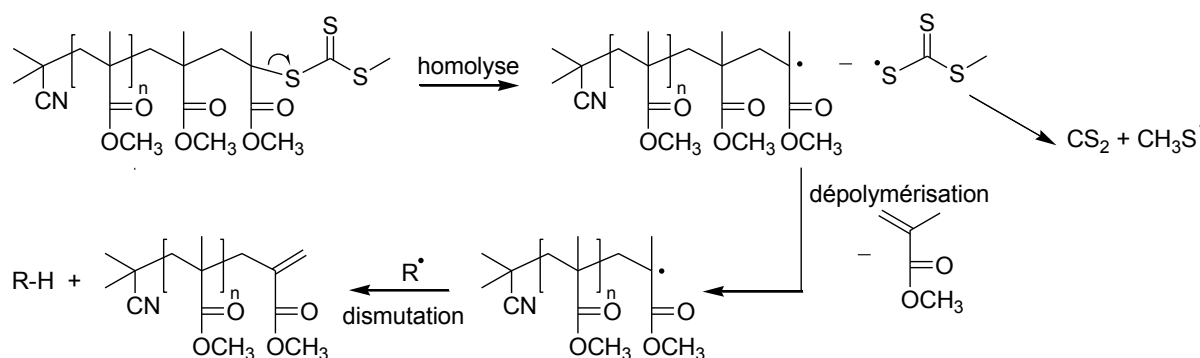


Schéma IV-1 : Thermolyse d'un pMMA porteur d'un groupement terminal S-méthyltrithiocarbonate.

Au contraire, le pMMA porteur d'un groupement dithiobenzoate en bout de chaîne est plus stable. Seul le groupement terminal est perdu à 180°C et le mécanisme proposé est un processus d'élimination concertée analogue à celle impliquée dans la réaction de Chugaev. Cette réaction

conduit à la formation de chaînes polymères insaturées pMMA-CH=CH₂ sans diminution de la masse molaire des chaînes (Schéma IV-2).^{9,10}

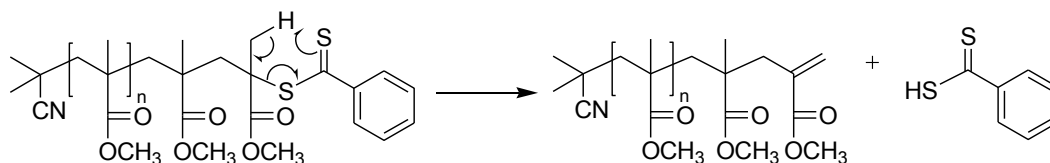


Schéma IV-2 : Thermolyse d'un pMMA porteur d'un groupement terminal dithiobenzoate.

Katsikas *et al.*¹¹ ont également étudié la dégradation thermique d'un pMMA synthétisé par le procédé RAFT en présence de CPDB. Le pMMA-CPDB ne présente qu'une seule étape de dégradation sous azote, à partir de 280°C, correspondant à la scission de la chaîne principale, contrairement à un pMMA synthétisé en PR, pour lequel deux autres étapes de dégradation sont présentes : (i) à partir de 150°C, dépolymérisation amorcée par la scission des liaisons tête-tête formées lors de la synthèse du polymère par réaction de terminaison par recombinaison de chaînes, et (ii) à partir de 220°C, dépolymérisation amorcée par coupure homolytique en β des groupements insaturés formés en bout de chaîne pendant la synthèse du polymère lors des réactions de terminaison par dismutation (Figure IV-3).

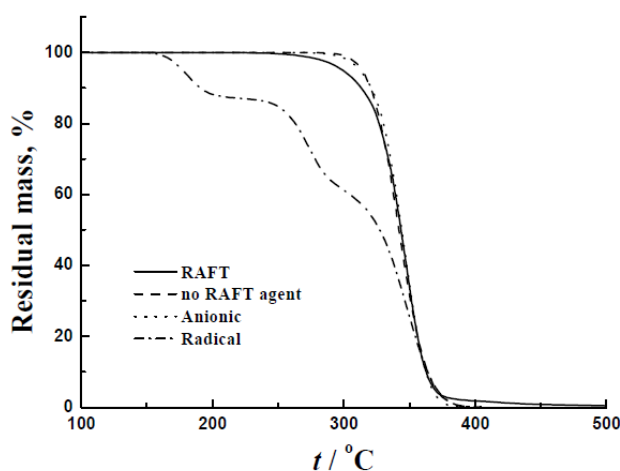


Figure IV-3 : Évolution de la perte de masse en fonction de la température pour (—) un pMMA synthétisé avec du CPDB, (- -) un pMMA dont le CPDB terminal a été retiré, (...) un pMMA synthétisé par polymérisation anionique et (-.-) un pMMA synthétisé en PR, ayant des masses molaires comparables. Conditions: 20°C/min, sous atmosphère inerte.¹¹

Ngo¹² a étudié l'influence de la vitesse de chauffe sur la dégradation thermique d'un pMMA-CPDB de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol. Il a mis en évidence deux étapes majoritaires de dégradation sous atmosphère inerte pour des vitesses de chauffe inférieures ou égales à 15°C/min. La première étape a été attribuée à la dépolymérisation des chaînes amorcées par les extrémités insaturées issues de la réaction de thermolyse du groupe terminal dithiobenzoate (Schéma IV-2) et la

deuxième étape à la scission de la chaîne principale. Ces deux étapes de dégradation se situent entre 300 et 380°C et entre 350 et 450°C en fonction de la vitesse de chauffe (Figure IV-4). Il est à signaler ici la présence d'une faible perte de masse entre 250 et 300°C attribuée à la dégradation des chaînes porteuses de groupes terminaux insaturés formées au cours de la polymérisation par des réactions de dismutation.

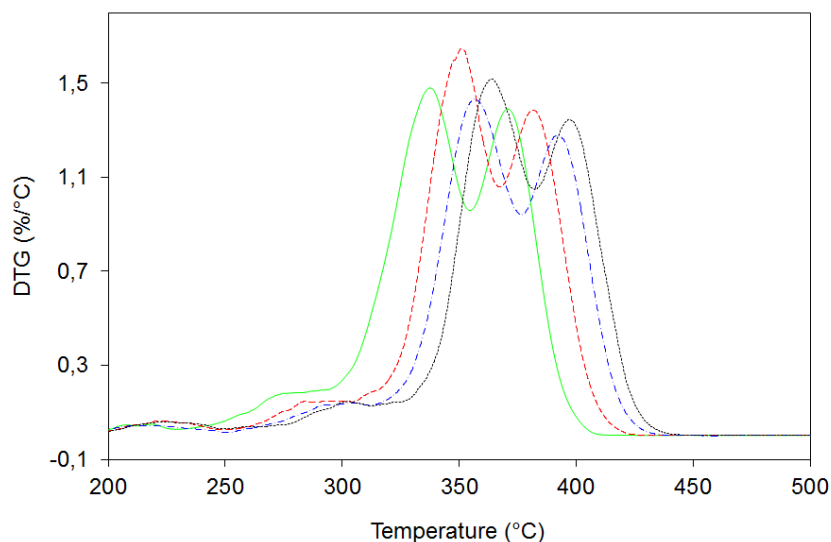


Figure IV-4 : Évolution de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température d'un pMMA-CPDB de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol synthétisé en présence de CPDB. Conditions : (—) 2°C/min, (---) 5°C/min, (- - -) 10°C/min, (...) 15°C/min, sous azote.¹²

Le même auteur a également étudié la dégradation thermique sous atmosphère inerte d'un homopolymère silylé, le pTBDMSiMA-CPDB, de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol. Les deux étapes principales de dégradation, mises précédemment en évidence pour un pMMA-CPDB, se situent ici entre 250 et 380°C et entre 340 et 450°C en fonction de la vitesse de chauffe, avec une résolution des deux pics qui décroît lorsque la vitesse de chauffe augmente.

La dégradation des chaînes semble donc se produire à plus basse température lorsque la vitesse de chauffe est plus lente. Sous atmosphère oxydante, l'oxygène a pour effet d'accélérer la dégradation par coupure de la chaîne principale et à retarder la dégradation induite par les sites plus thermolabiles comme les enchaînements tête-tête et les liaisons insaturées présentes en bouts de chaîne.¹³⁻¹⁶ Lors de la dégradation thermique d'un pMMA-CPDB, un seul pic de dégradation très large est observé sous air avec une température de dégradation maximale 30°C à 60°C plus faible que sous azote (données internes non-publiées). Kashiwagi et al.¹⁷ ont mis en évidence un seul pic de dégradation pour un pMMA synthétisé par voie anionique avec une température de dégradation 50 à 60°C plus faible sous air que sous azote.

3.1.1.2. Dégradation thermique des PDMS.

Sous atmosphère inerte, les polysiloxanes se dégradent généralement en une seule étape, dont les températures caractéristiques dépendent principalement du type de substituants et de la pureté de l'échantillon.¹⁸ La dégradation thermique des PDMS sous atmosphère inerte conduit à une dépolymérisation entre 400 et 650°C qui génère des oligomères cycliques volatils de faibles masses molaires^{19,20}. Une telle dégradation ne produit généralement pas de résidu.

Le mécanisme principal de dégradation thermique des PDMS est une dépolymérisation aléatoire du polymère le long de la chaîne macromoléculaire, avec ruptures aléatoires des liaisons Si-O (Schéma IV-3). Cette rupture aléatoire de la chaîne est possible grâce à la flexibilité des chaînes PDMS et à la polarité prononcée des liaisons Si-O. Ce mécanisme de dégradation peut être à la fois intra- et intermoléculaire. Le produit de dégradation majoritaire est l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

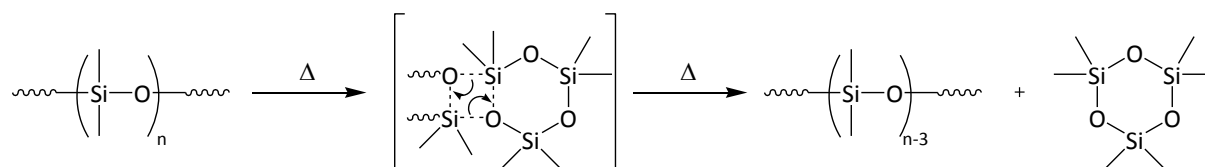


Schéma IV-3 : Mécanisme de dépolymérisation intramoléculaire des PDMS.

Les PDMS contenant des fonctions terminales silanols peuvent être dépolymérisés par un mécanisme dit de « back-biting ».^{20,21} La flexibilité de la chaîne siloxane permet aux terminaisons silanols d'activer des réactions intramoléculaires en amont de la chaîne et de générer des oligomères cycliques. Le mécanisme mis en jeu est présenté sur le Schéma IV-4.

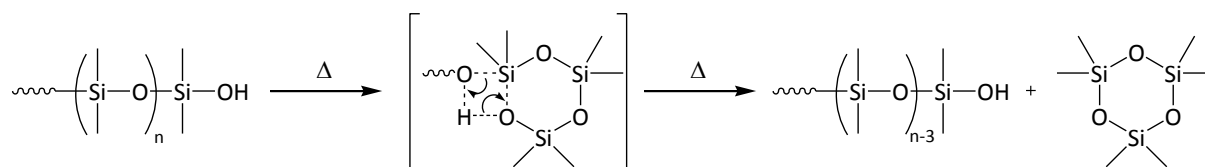


Schéma IV-4 : Réaction de dégradation intramoléculaire des PDMS amorcée par un groupement terminal hydroxyle (mécanisme de « back-biting »).

Il a également été mis en évidence que la dégradation thermique des PDMS peut être catalysée par des impuretés ioniques, polaires ou des additifs.²⁰ Dans ce cas, le mécanisme de dégradation implique le clivage hydrolytique des liaisons Si-O par l'espèce étrangère et peut avoir lieu dès ~110°C (Schéma IV-5).²⁰

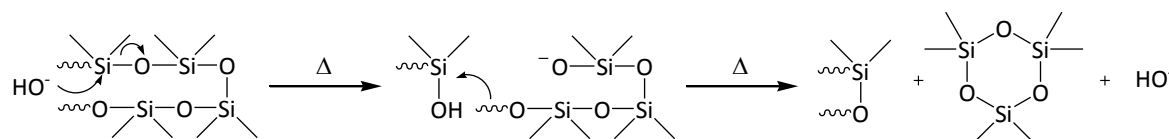


Schéma IV-5 : Mécanisme de dépolymérisation des PDMS catalysée par des impuretés ioniques.

La stabilité thermique des PDMS est réduite en présence d'oxygène. Leur dégradation thermo-oxydative présente généralement deux étapes de perte de masse et conduit à de la silice, à des températures supérieures à 600°C. La quantité de silice correspond généralement à la proportion de silicium dans l'échantillon. Les autres produits de dégradation sont de petites molécules telles que du monoxyde de carbone, de l'eau, du dioxyde de carbone, du formaldéhyde et du méthanol.²² La plus faible stabilité thermique sous atmosphère oxydante s'explique par le fait que l'oxygène catalyse la réaction de dépolymérisation des PDMS en oligomères cycliques, conduisant à une température de dégradation initiale plus faible que sous azote. Ce processus est en compétition avec un phénomène de réticulation oxydative qui stabilise le polymère (Schéma IV-6).

Un phénomène d'oxydation des PDMS par un mécanisme de peroxydation des groupements latéraux, a été proposé par Camino et al.²² Finalement, au-dessus de 400°C, il y a rupture de la structure réticulée et scission des oligomères cycliques.

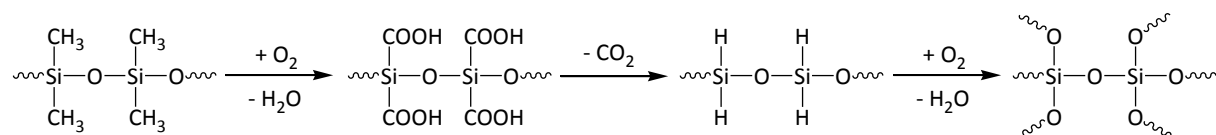


Schéma IV-6 : Processus de réticulation des PDMS sous atmosphère oxydante.

Plusieurs études ont montré l'influence des groupements terminaux sur la stabilité des PDMS. Grassie et Macfarlane²⁰ ont montré que les PDMS qui possèdent des groupements –OH terminaux sont moins stables thermiquement que ceux possédant des groupements vinyliques ou triméthyles à cause des réactions de « back-biting » qu'ils engendrent. Jovanovic et al.²³ ont montré que les groupements terminaux vinyliques diminuent la stabilité thermiques des PDMS sous atmosphère inerte et oxydante par rapport à des groupements terminaux de type méthyle. À notre connaissance, aucune étude spécifique sur la dégradation des PDMSMA n'a été rapportée dans la littérature.

Camino et al.²² ont étudié l'influence de la vitesse de chauffe sur la dégradation des PDMS (1, 50 ou 100°C /min). La température de dégradation initiale est décalée vers les températures plus élevées sous azote et sous oxygène quand la vitesse de chauffe augmente.

3.1.2. Homopolymères silylés

Une première partie a consisté à étudier la dégradation thermique d'homopolymères silylés, de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol, synthétisés par le procédé RAFT.

3.1.2.1. Effet de la nature de l'agent de transfert

Deux homopolymères pTBSiMA-CPDB et pTBSiMA-CTA-0610 (Figure IV-5), synthétisés en présence de CPDB et de CTA-0610 respectivement, ont été étudiés par ATG afin de mettre en évidence l'effet du CTA en bout de chaîne sur les propriétés de dégradation thermique. L'évolution de la perte de masse et de sa dérivée en fonction de la température, pour ces deux homopolymères, sont présentées sur la Figure IV-6 pour la dégradation sous azote et sous air.

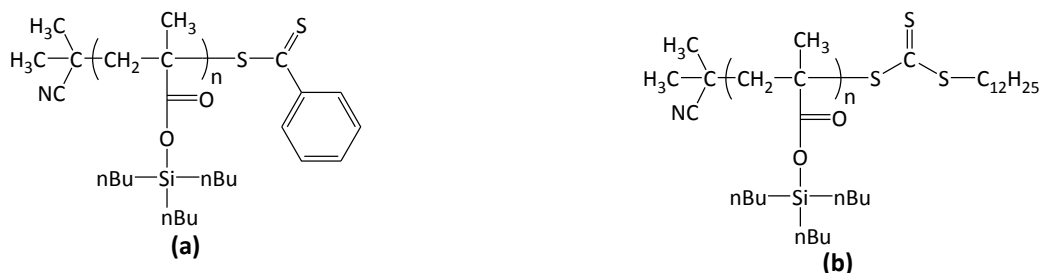


Figure IV-5 : Structure des homopolymères (a) pTBSiMA-CPDB et (b) pTBSiMA-CTA-0610 étudiés.

Sous azote, le pTBSiMA-CTA0610 présente deux étapes de dégradation, une première entre 150 et 300°C, associée à une perte de masse de 31% et une dégradation majoritaire entre 300 et 470°C. Par analogie avec les études réalisées par Chong *et al.*⁷, la première étape peut être attribuée à la dégradation du S-dodécyltrithiocarbonate entraînant une dépolymérisation partielle du polymère. C'est la raison pour laquelle la perte de masse observée est plus importante que si elle n'était attribuée qu'à la seule perte du groupement terminal (~3%_{mass}). La deuxième étape de dégradation peut correspondre à la dépolymérisation amorcée par la présence des extrémités insaturées issues de la thermolyse du CTA et à la scission de la chaîne principale.

Pour le pTBSiMA-CPDB, trois étapes sont observées : (i) une légère dégradation (1,5 %_{mass}) entre 150 et 250°C qui correspond à la thermolyse du groupement dithiobenzoate terminal, (ii) une seconde dégradation vers 275°C qui pourrait être attribuée à la dégradation des chaînes portant un groupement vinylique terminal issues de réactions de terminaison par dismutation lors de la synthèse du polymère, puis (iii) une dernière étape de dégradation majoritaire entre 325 et 470°C correspondant à la dépolymérisation amorcée par la présence des extrémités insaturées issues de la thermolyse du CTA et à la scission de la chaîne principale.

Pour le pTBSiMA-CTA-0610, la dégradation des chaînes issues de réaction de terminaisons par dismutation n'est pas observée, ce qui implique que (i) soit il y a peu ou pas de terminaisons par dismutation en présence de CTA-0610, (ii) soit le pic relatif à la dégradation de ces chaînes ne peut pas être distingué du pic relatif à la dégradation du CTA et à la dépolymérisation partielle entre 150

et 300°C. Il n'est donc pas possible de conclure quant à un meilleur contrôle des réactions de terminaisons lors de la synthèse en présence de CTA-0610.

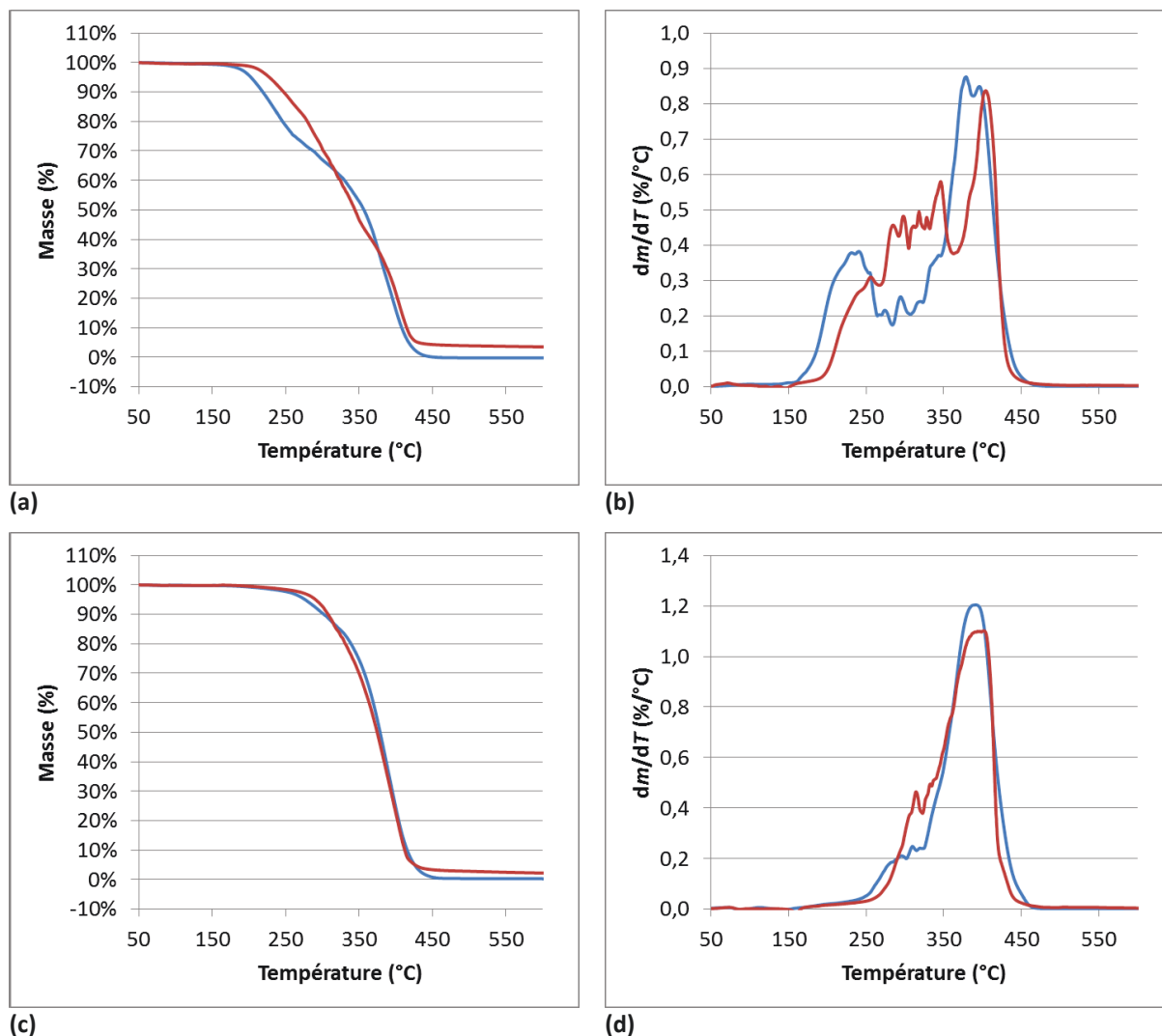


Figure IV-6 : Évolution (a, c) de la perte de masse et (b, d) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température des homopolymères (a, b) pTBSiMA-CTA0610 et (c, d) pTBSiMA-CPDB, de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol. Conditions : 20°C/min, (—) sous azote et (—) sous air.

Sous air, un mécanisme de dégradation plus complexe est observé en particulier avec le CTA-0610. L'amorçage de la dégradation des bouts de chaîne CTA pour le pTBSiMA-CTA-0610 a lieu à plus haute température que sous azote. Ce retard pourrait s'expliquer par une réaction de l'oxygène sur les radicaux issus de l'homolyse de la liaison $C-CS_2SCH_3$ et la formation de radicaux peroxydes plus stables qui inhiberaient l'étape de dépolymérisation.¹⁶ Pour le CPDB, le pic relatif à la dégradation des chaînes amorcées par les liaisons insaturées n'est plus observé. En fait, il est confondu avec le pic de dégradation principal. En effet, il est connu dans la littérature que la présence d'oxygène retarde la dégradation amorcée par les liaisons tête-tête et les liaisons insaturées terminales des chaînes de

pMMA.¹³⁻¹⁶ Comme sous azote, le polymère synthétisé avec du CPDB est plus stable thermiquement que celui synthétisé avec du CTA-0610.

Les températures à 5, 10, 20, 50 et 90% de dégradation des deux homopolymères pTBSiMA, sous azote et sous air, sont répertoriées dans le Tableau IV-12 en annexes. La Figure IV-7 illustre une meilleure stabilité thermique du pTBSiMA synthétisé avec du CPDB, un CTA dithiobenzoate, plutôt qu'avec le CTA-0610, un CTA trithiocarbonate. Cette stabilité est également plus importante sous air que sous azote, avec une augmentation de la température pour $T_{5\%}$ comprise entre 15 et 25°C pour respectivement pTBSiMA-CPDB et pTBSiMA-CTA-0610.

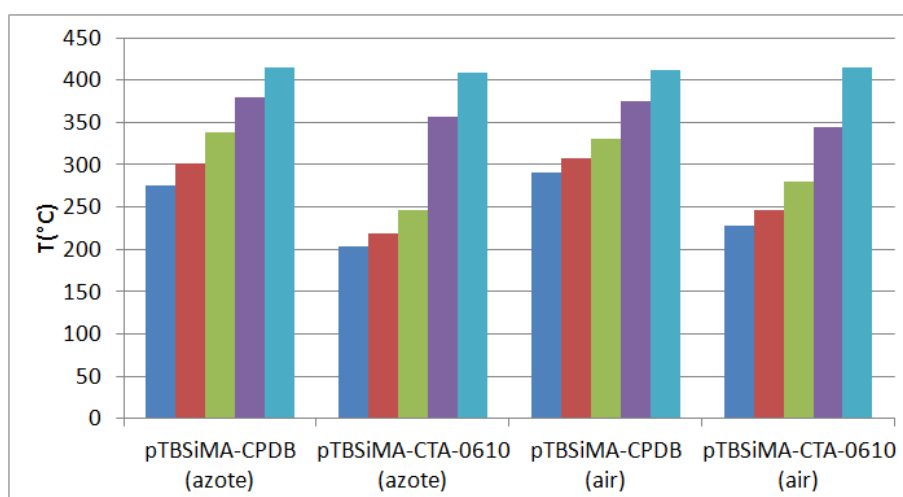


Figure IV-7 : Températures à 5%, 10%, 20%, 50% et 90% de dégradation des homopolymères pTBSiMA-CPDB et pTBSiMA-CTA-0610 sous azote et sous air.

3.1.2.2. Effet de la nature des unités monomères silylées

➤ Comparaison du pTBSiMA, du pTiPSiMA et du pTBDMSiMA synthétisés en présence de CPDB

Cette étude compare la stabilité thermique du pTBSiMA, du pTiPSiMA et du pTBDMSiMA, synthétisés en présence de CPDB, afin de mettre en évidence l'effet de la nature du groupement trialkylsilyle sur les propriétés de dégradation thermique des polymères. Les évolutions de la perte de masse et de sa dérivée en fonction de la température, pour le pTiPSiMA-CPDB et le pTBDMSiMA-CPDB, sont présentées sur la Figure IV-8.

Le pTiPSiMA-CPDB présente un comportement de dégradation thermique similaire au pTBSiMA-CPDB sous azote et sous air. Comme pour le pTBSiMA-CPDB, une étape de dégradation entre 250 et 325°C est attribuée à la dégradation des chaînes issues de réactions de terminaison par dismutation lors de la synthèse du polymère. La présence de ces chaînes a également pu être mise en évidence par spectroscopie de masse pour un pTiPSiMA-CPDB de masse molaire ~3000g/mol.²⁴

Au contraire, pour le pTBDMSiMA-CPDB, cette étape de dégradation n'est pas détectable ce qui suggère que le nombre de chaînes issues de terminaisons par dismutation est négligeable lors de la synthèse du pTBDMSiMA-CPDB par le procédé RAFT.

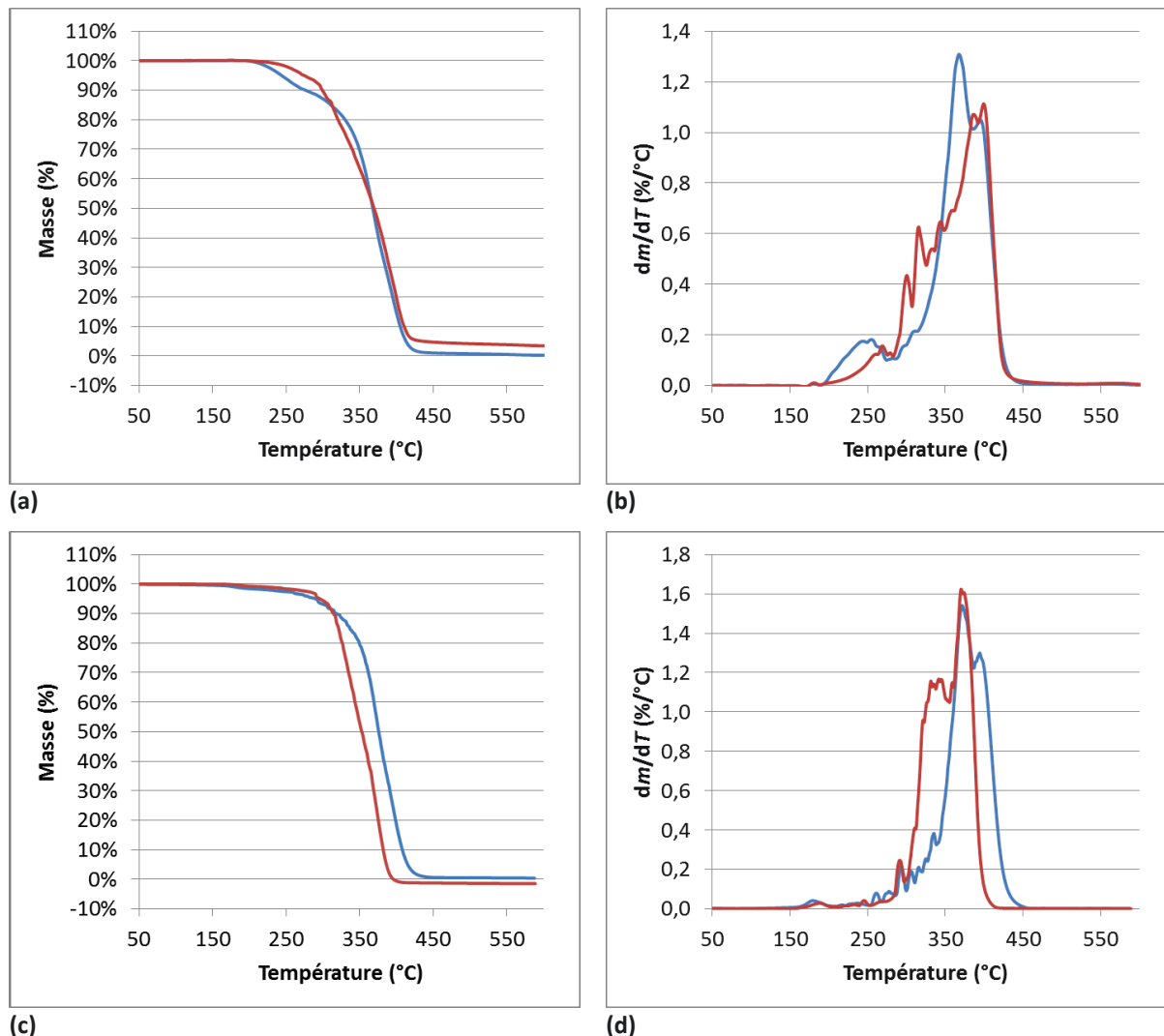


Figure IV-8 : Évolution (a, c) de la perte de masse et (b, d) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température des homopolymères (a, b) pTiPSiMA et (c, d) pTBDMSiMA, de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol synthétisés en présence de CPDB. Conditions : 20°C/min, (—) sous azote et (—) sous air.

Les températures à 5, 10, 20, 50 et 90% de dégradation du pTiPSiMA-CPDB et du pTBDMSiMA-CPDB, sous azote et sous air, sont répertoriées dans le Tableau IV-12 en annexes. Il n'est pas possible de classer la stabilité thermique des homopolymères silylés en fonction de la nature du groupement tri-alkyle du fait de la présence hétérogène de chaînes issues de terminaisons lors du processus de polymérisation qui diminuent la stabilité thermique des homopolymères, en particulier pour le pTiPSiMA.

➤ Comparaison du pTBSiMA et du pTiPSiMA synthétisés en présence de CTA-0610

Une étude similaire a été menée sur la stabilité thermique du pTBSiMA et du pTiPSiMA, synthétisés en présence du CTA-0610. Les évolutions de la perte de masse et de sa dérivée en fonction de la température, pour le pTiPSiMA- CTA-0610, sont présentées sur la Figure IV-9.

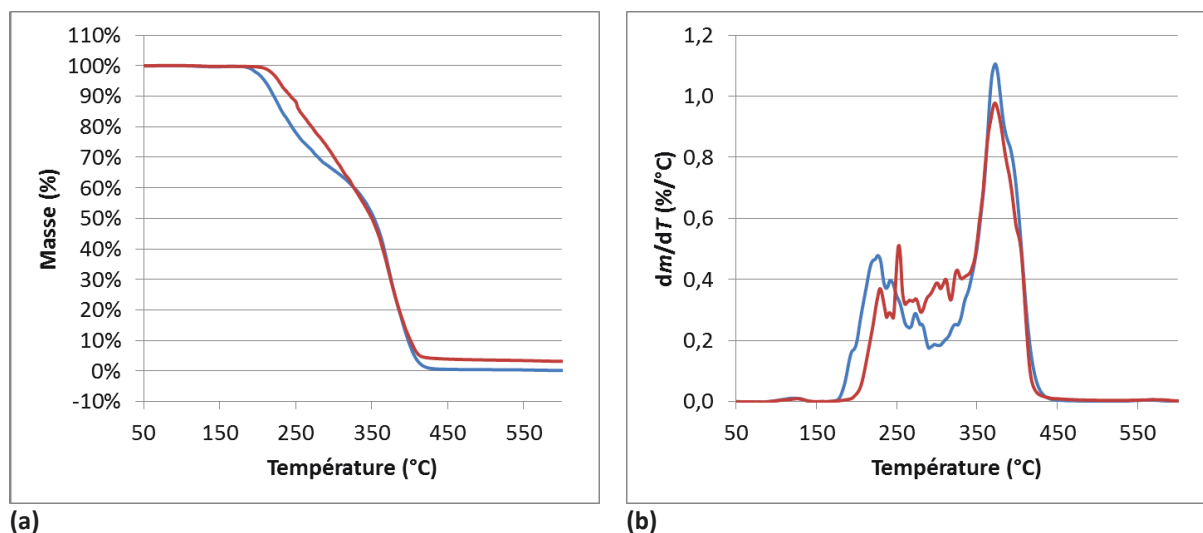


Figure IV-9 : Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température du pTiPSiMA, de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol synthétisé en présence de CTA-0610. Conditions : 20°C/min, (—) sous azote et (—) sous air.

Sous azote, le pTiPSiMA- CTA-0610 présente un comportement thermique similaire à celui du pTBSiMA-CTA-0610 présenté précédemment, avec deux étapes de dégradation principales : (i) dégradation du S-dodécyltrithiocarbonate et dépolymérisation partielle entre 150 et 300°C, puis (ii) étape majoritaire de dégradation entre 300 et 450°C correspondant à la dépolymérisation amorcée par la présence des extrémités insaturées issues de la thermolyse du CTA et à la scission de la chaîne principale. Les températures à 5, 10, 20, 50 et 90% de dégradation du pTiPSiMA-CTA-0610, sous azote et sous air, sont répertoriées dans le Tableau IV-12 en annexes. D'après les valeurs $T_{5\%}$, le pTiPSiMA présente une stabilité thermique légèrement plus élevée que le pTBSiMA.

Sous air, un retard à la dégradation des chaînes amorcées par les extrémités de chaînes trithiocarbonates est observé pour les deux homopolymères. Une augmentation de $T_{5\%}$ de l'ordre de 18-25°C est obtenue par rapport à la dégradation sous azote.

➤ Comparaison du pMAD3M et du pMATM2 synthétisés en présence de CTA-0610

La stabilité thermique du pMAD3M et du pMATM2 synthétisés en présence de CTA-0610 a été comparée. Ici, le pMAD3M étudié est partiellement hydrolysé avec une proportion de $\sim 15\%_{\text{mol}}$

d'unités MAD3M transformées en unités acides méthacryliques (MAA). Les évolutions de la perte de masse et de sa dérivée en fonction de la température, pour ces deux homopolymères, sont présentées sur la Figure IV-10. Les mécanismes de dégradation semblent plus complexes que pour les homopolymères de méthacrylate de tri-alkylsilyle étudiés précédemment.

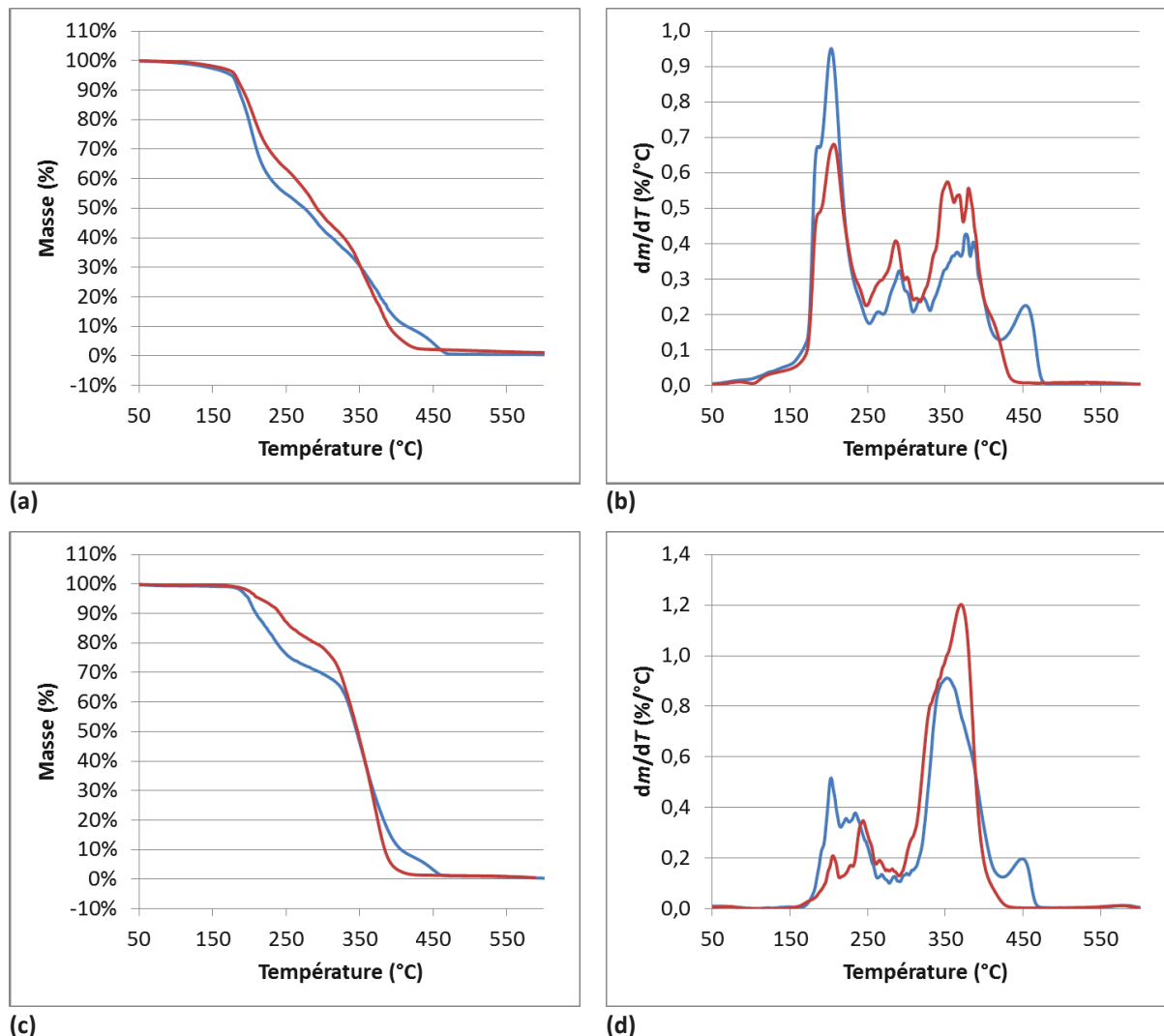


Figure IV-10 : Évolution (a, c) de la perte de masse et (b, d) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température des homopolymères (a, b) pMAD3M et (c, d) pMATM2, de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol synthétisés en présence de CTA-0610. Conditions : 20°C/min, (—) sous azote et (—) sous air.

Sous azote, une première étape de dégradation a lieu entre 150 et ~250 °C correspondant à ~40% de perte de masse pour le pMAD3M et ~25% pour le pMATM2. Comme pour le pTBSiMA et le pTiPSiMA étudiés précédemment, cette étape peut être attribuée à la dégradation du S-dodécyltrithiocarbonate et à une dépolymérisation partielle. Néanmoins, la perte de masse associée pour le pMAD3M est supérieure à celle observée pour les autres homopolymères (25-30%). Il semblerait qu'un mécanisme de dégradation supplémentaire ait lieu dans cette gamme de température. Il pourrait s'agir notamment d'une élimination d'eau due à la formation d'anhydrides

vers 160-200°C^{25,26} par réaction entre les unités monomères MAA du pMAD3M partiellement hydrolysé.

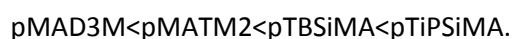
Pour le pMAD3M, une étape de dégradation a lieu entre 250 et 325°C alors qu'elle n'est pas observée pour le pMATM2, ni pour le pTBSiMA et le pTiPSiMA. Elle pourrait être attribuée à la dégradation de chaînes terminées par un groupement vinylique issues de réaction de terminaison par dismutation lors de la synthèse du pMAD3M en présence de CTA-0610.

L'étape de dégradation suivante a lieu entre 300/325 et 425°C et peut être attribuée en partie à la scission de la chaîne principale comme pour le pTBSiMA et le pTiPSiMA. En effet, dans cette plage de température, plusieurs étapes de dégradation sont visibles mais les mécanismes n'ont pas été étudiés.

Finalement, une dernière étape de dégradation est observée entre 425 et 480°C. Cette dernière semble correspondre à la dégradation des liaisons Si-O-Si. En effet, ces liaisons ont une énergie de dissociation plus élevée (452 kJ/mol) que les liaisons C-C (357 kJ/mol) ou C-Si (326 kJ/mol) et sont donc thermiquement plus stables.²⁷ De plus, il est connu dans la littérature que la dégradation thermique des PDMS sous atmosphère inerte donne lieu à une dépolymérisation entre 400 et 650°C.^{19,20} Néanmoins, la perte de masse associée à cette dernière étape, de l'ordre de 10%, est inférieure au taux massique de chaînes Si-O-Si dans les copolymères.

Sous atmosphère oxydante, le même comportement thermique que sous azote est observé, à l'exception du pic de dégradation des liaisons Si-O-Si du pMATM2 et du pMAD3M qui n'est plus détecté. Camino *et al.*²² ont démontré que l'oxygène catalyse la réaction de dépolymérisation des PDMS en oligomères cycliques volatils, engendrant une température de début de perte de masse plus faible que sous azote. Ceci peut expliquer que ce pic de dégradation n'est plus dissociable du pic de dégradation de la chaîne principale.

Le Tableau IV-13 en annexes répertorie les températures à 5, 10, 20, 50 et 90% de dégradation sous azote et sous air, pour le pMAD3M et le pMATM2 étudiés. Le pMAD3M et le pMATM2 se dégradent à plus basse température par rapport au pTBSiMA et au pTiPSiMA, avec une différence plus marquée pour le pMAD3M (Figure IV-11). La stabilité thermique sous azote des homopolymères à base de CTA-0610 est telle que :



Sous air la différence de stabilité thermique est moins marquée sauf pour le pMAD3M, certainement dû au fait que l'homopolymère étudié était partiellement hydrolysé.

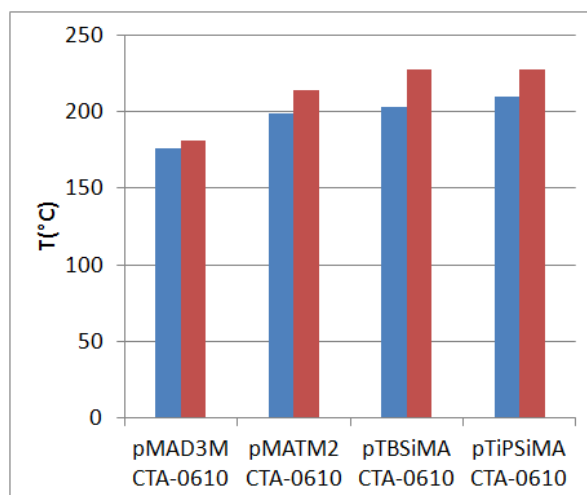


Figure IV-11 : Températures à 5% de dégradation ■ sous azote et ■ sous air des homopolymères pMAD3M, pMATM2, pTBSiMA et pTiPSiMA synthétisés en présence de CTA-0610.

3.1.3. Copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA

Dans cette partie, une étude comparative est réalisée sur les copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA (Chapitre III) afin de mettre en évidence l'effet de la nature du premier bloc, de la masse molaire des PDMSMA, de la structure (dibloc ou statistique) et de la masse molaire totale des copolymères sur la stabilité thermique des copolymères greffés. Pour rappel, les copolymères ont tous été synthétisés en présence de CPDB et contiennent 50%_{mass} de PDMSMA.

3.1.3.1. Effet de la longueur de la chaîne PDMS

Les évolutions de la perte de masse et de sa dérivée en fonction de la température sont présentées sur la Figure IV-13, pour les copolymères greffés diblocs pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA et pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA de masse molaire $M_n \approx 20000$ g/mol, ainsi que pour un homopolymère pTBDMSiMA de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol et pour les macromonomères PDMSMA1k et PDMSMA5k. Leurs valeurs de températures à 5, 10, 20, 50 et 90% de dégradation sous azote et sous air sont données dans le Tableau IV-14 en annexes.

Dans un premier temps, il est à noter que la stabilité thermique des macromonomères PDMSMA dépend largement de leur masse molaire (Figure IV-12). Ainsi le PDMSMA5k, qui commence à se dégrader à $\sim 340^\circ\text{C}$ sous azote ($\sim 300^\circ\text{C}$ sous air), est plus stable thermiquement que

le PDMSMA1k qui se dégrade à $\sim 150^\circ\text{C}$ ($\sim 120^\circ\text{C}$ sous air) (Figure IV-13). Cette tendance a déjà été observée par Cheng *et al.*²⁸

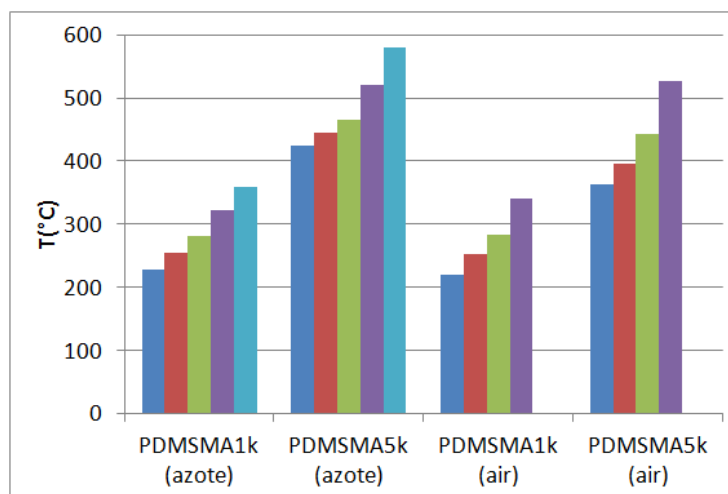


Figure IV-12 : Températures à 5%, 10%, 20%, 50% et 90% de dégradation des macromonomères PDMSMA1k et PDMSMA5k sous azote et sous air.

Sous atmosphère inerte, quelle que soit la masse molaire du PDMSMA, les deux copolymères pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA et pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA commencent à se dégrader à des températures similaires avec une première étape de dégradation observée entre 150 et 270°C. Comme discuté précédemment, cette perte de masse peut être attribuée à la dégradation de chaînes portant un groupement terminal vinylique, issues de réactions de terminaison par dismutation pendant la synthèse.

La dégradation du copolymère à base de PDMSMA5k se poursuit par une étape de dégradation, entre 270 et 430°C, et une dernière entre 430 et 680°C, contribuant chacune à environ 50% de perte de masse. La première est attribuée à la scission de la chaîne principale qui conduit à la formation des monomères initiaux dont 50% de TBDMSiMA qui s'évaporent. Le PDMSMA n'étant pas volatil, il poursuit ensuite sa dégradation par dépolymérisation de la chaîne PDMS et formation d'oligomères cycliques volatils à partir de 430°C.

Pour les copolymères à base de PDMSMA1k, la dégradation thermique à partir de 270°C a lieu en une seule étape. La dégradation de la chaîne principale et des chaînes de PDMS1k ont donc lieu dans la même gamme de température. La copolymérisation, voire simplement la polymérisation, des chaînes de PDMSMA1k permet donc d'améliorer la stabilité des PDMSMA1k par rapport aux macromonomères seuls puisque la dépolymérisation de la chaîne de PDMS a lieu à des températures plus élevées dans le copolymère que dans le macromonomère.

La copolymérisation de TBDMSiMA avec du PDMSMA ne permet pas d'améliorer la stabilité thermique par rapport à un pTBDMSiMA seul, quelle que soit la masse molaire du PDMSMA.

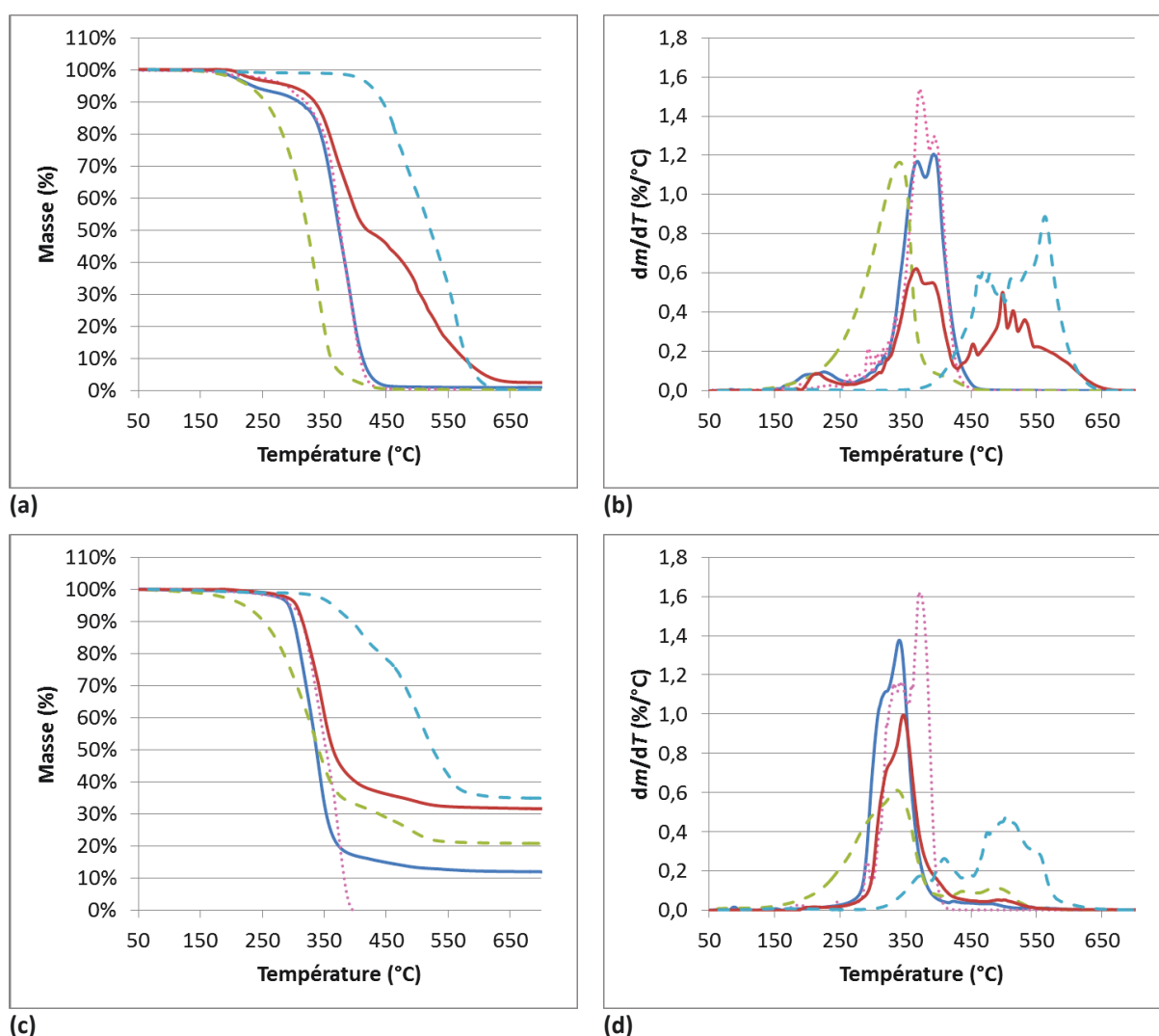


Figure IV-13 : Évolution (a, c) de la perte de masse et (b, d) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour les copolymères greffés diblocs (—) pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA et (—) pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA de masse molaire $M_n \approx 20000 \text{ g/mol}$, (···) un homopolymère pTBDMSiMA de masse molaire $M_n \approx 10000 \text{ g/mol}$, et des macromonomères (---) PDMSMA1k et (---) PDMSMA5k. Conditions : 20°C/min , (a, b) sous azote et (c, d) sous air.

Sous atmosphère oxydante, les deux copolymères diblocs ne présentent principalement qu'une seule étape de dégradation entre 250 et 450°C . Comme évoqué dans la partie 2.1.1., l'oxygène catalyse la réaction de dépolymérisation des PDMS engendrant une température de dégradation plus faible que sous azote. Ainsi, sous air, la dégradation des chaînes PDMS a lieu en même temps que la scission de la chaîne principale quelle que soit la masse molaire du PDMSMA.

Comme observé dans la littérature, alors que, sous atmosphère inerte, aucun résidu n'est formé, sous atmosphère oxydante, une masse résiduelle est obtenue après dégradation, qui représente $\sim 12\%$ pour le copolymère à base de PDMSMA1k et $\sim 32\%$ pour le copolymère à base de PDMSMA5k. Le pTBDMSiMA n'engendrant pas de masse résiduelle, elle est due uniquement aux chaînes de PDMSMA. Camino *et al.*²² ont montré que le résidu obtenu lors de la dégradation de

PDMS est de la silice. La masse de résidu n'est généralement pas reproductible, car la silice formée par oxydation en phase gazeuse retombe aléatoirement dans le creuset ou sur la canne de pesée, ajoutant de la masse à la silice formée par oxydation dans la phase condensée.²²

3.1.3.2. Effet de la nature du premier bloc

Dans la partie précédente, il a été montré que sous azote, pour des copolymères dont le premier bloc est le pPDMSMA, une première étape de dégradation a lieu entre 150 et 270°C du fait de la présence de chaînes porteuses d'un groupement vinylique terminal, issues de réactions de terminaisons par dismutation lors de la synthèse. Comme le montre la Figure IV-14, cette étape n'est pas observée dans le cas du copolymère pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA1k, synthétisé à partir d'un premier bloc pTBDMSiMA. Ceci prouve que la polymérisation est mieux contrôlée par le procédé RAFT en présence de CPDB, en termes de réduction du nombre de chaînes issues de réactions de terminaisons, lorsque le premier bloc est formé à partir de TBDMSiMA plutôt que de PDMSMA.

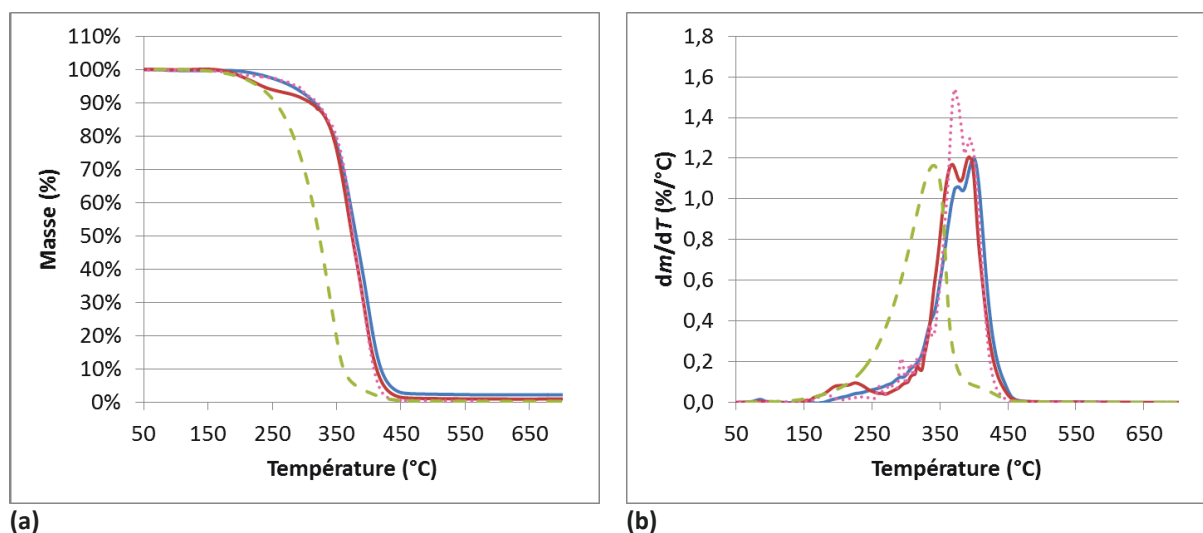


Figure IV-14 : Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour les copolymères greffés diblocs (—) pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA1k, $M_n \approx 20000$ g/mol ; (—) pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n \approx 20000$ g/mol ; (- -) PDMSMA1k et (...) pTBDMSiMA, $M_n \approx 10000$ g/mol. Conditions : 20°C/min, sous azote.

3.1.3.1. Effet de la distribution de la structure (dibloc ou statistique) et de la masse molaire totale du copolymère.

Comme le montre les Figures IV-33 à IV-36 en annexes, les copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA ont un comportement de dégradation thermique similaire quelle que soit

la structure du copolymère (dibloc ou statistique). La distribution des unités monomères ne semblent donc pas jouer un rôle prépondérant dans le mécanisme de dégradation de ces copolymères.

De même, il est possible de montrer qu'une augmentation de la masse molaire totale des copolymères ne modifie pas leur processus de dégradation thermique.

3.2. Température de transition vitreuse

Dans cette partie, les températures de transition vitreuse (T_g) des homopolymères silylés, des copolymères à base de MATM2 et des copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA ont été déterminées par Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC). Les détails concernant l'appareillage et la procédure utilisés sont présentés dans le Chapitre VI.

3.2.1. Homopolymères silylés

Dans une précédente étude (projet Ecopaint, données non-publiées), il a été démontré que la température de transition vitreuse du pTBDMSiMA évolue en fonction de la masse molaire du polymère suivant la relation :

$$T_g = -376061,06 \times \frac{1}{M_n} + 142,89 \quad (\text{Eq. IV-1})$$

Le Tableau IV-1 répertorie les valeurs de T_g déterminées pour les homopolymères silylés synthétisés par le procédé RAFT, de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol. Il montre que la nature des groupes liés à l'atome de silicium influence significativement la mobilité macromoléculaire des homopolymères silylés.

Tableau IV-1 : Températures de transition vitreuse des homopolymères silylés.

Polymère	pMAD3M ^(a)	pMATM2	pTBSiMA	pTiPSiMA ^(b)	pTBDMSiMA
T_g (°C)	35	5	28	87	105
M_n^{exp} (g/mol)	13000	12100	12000	9900	10000

^(a) partiellement hydrolysé (~15%_{mol})

^(b) contient 8%_{mol} de TiPSiMA résiduel

Pour la série des poly(méthacrylate de tri-alkylsilyle)s, les valeurs de T_g augmentent avec l'encombrement stérique des groupements alkyles dans l'ordre suivant : -tri-butyle < -tri-isopropyle < -t-butyl diméthyle. La présence de groupements latéraux plus volumineux réduit donc la mobilité

des chaînes polymères. Une différence de $\sim 60^\circ\text{C}$ est obtenue entre le groupement tri-butyle et le groupement tri-isopropyle.

Les homopolymères pMATM2 et pMAD3M ont de faibles T_g proches ou inférieures à la température ambiante du fait de la présence des groupements siloxane. Le MAD3M ayant une chaîne siliconée plus longue et un encombrement stérique plus faible que le MATM2, une valeur de T_g plus basse pourrait être attendue pour le pMAD3M par rapport au pMATM2. Néanmoins, le pMAD3M étudié est partiellement hydrolysé et les unités monomères MAA ($T_g(\text{pMAA})=228^\circ\text{C}^{29}$) peuvent contribuer à augmenter la T_g de l'homopolymère.

3.2.2. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères hybrides MATM2

La Figure IV-15 illustre la différence d'allure des thermogrammes en fonction de l'architecture des copolymères et en fonction de la composition en MATM2. Les copolymères statistiques p(MATM2-co-MMA) ne présentent qu'une seule T_g proche de la valeur théorique calculée (Tableau IV-2). Les valeurs théoriques T_g^{th} des copolymères statistiques sont déterminées par l'équation de Fox³⁰ :

$$\frac{1}{T_g^{\text{th}}} = \frac{X_{M_1}}{T_{g,M_1}} + \frac{X_{M_2}}{T_{g,M_2}} \quad (\text{Eq. IV-2})$$

où X_{M_1} et X_{M_2} sont les proportions massiques en unités monomères M_1 et M_2 dans le copolymère et où T_{g,M_1} , T_{g,M_2} et T_g^{th} sont respectivement les températures de transition vitreuse, exprimées en K, de l'homopolymère p M_1 , de l'homopolymère p M_2 et théorique du copolymère statistique.

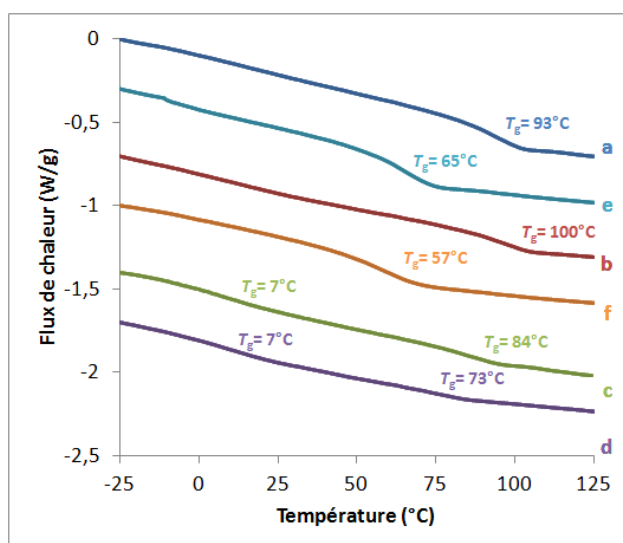


Figure IV-15 : Thermogrammes obtenus en DSC lors du deuxième cycle de chauffe sur les copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA contenant (a) 10, (b) 20, (c) 30 et (d) 50 %_{mol} en MATM2, et sur les copolymères statistiques pMATM2-co-pMMA contenant (e) 10 et (f) 20 %_{mol} en MATM2.

Pour les copolymères diblocs contenant moins de 20-30%_{mol} en MATM2, seule la T_g du bloc pMMA est observée, car la proportion en pMATM2 est inférieure au seuil de sensibilité de l'appareil, et de ce fait, la transition n'est pas détectable. Au contraire, pour les copolymères diblocs contenant plus de 30%_{mol} en MATM2, deux transitions vitreuses sont observées à des températures proches des T_g des homopolymères pMATM2 (5°C) et pMMA (100°C). La présence de deux T_g distinctes prouve qu'il y a incompatibilité entre les deux blocs qui a conduit à une séparation de phases. Néanmoins, la T_g du bloc pMATM2 est légèrement supérieure à celle d'un homopolymère pMATM2 et la T_g du bloc pMMA légèrement inférieure à celle d'un pMMA seul. Ceci peut-être dû au fait que (i) les copolymères synthétisés ont de faibles masses molaires et les valeurs de T_g sont dépendantes de la masse molaire de chaque bloc, et/ou (ii) il existe un certain degré de miscibilité entre les blocs.

Tableau IV-2 : Températures de transition vitreuse des copolymères statistiques p(MATM2-co-MMA) et diblocs pMATM2-b-pMMA.

% _{mol} MATM2	$T_g^{stat,th}$ (a)	p(MATM2-co-MMA) $M_n \approx 20000g/mol$	pMATM2-b-pMMA $M_n \approx 20000g/mol$		pMATM2-b-pMMA $M_n \approx 50000g/mol$	
5	83				-	110°C
10	70	65°C	-	93°C	-	100°C
20	52	57°C	-	100°C	-	103°C
30	39	^(b)	7°C	84°C	-	98°C
40	30		12°C	84°C		
50	24	^(b)	7°C	73°C	14°C	90°C
60	18		11°C	64°C		

^(a) T_g théorique d'un copolymère statistique p(MATM2-co-MMA)

^(b) N'a pas été analysé, car le polymère n'a pas pu être purifié.

De la même manière, les valeurs de T_g ont été déterminées pour les copolymères diblocs pMATM2-b-p(MMA-co-BMA). L'ajout d'un comonomère BMA avait pour objectif d'abaisser la T_g^{b2} du deuxième bloc à une valeur proche de 48°C. Le Tableau IV-3 répertorie les valeurs de T_g déterminées et la Figure IV-16 illustre l'allure des thermogrammes obtenus. Ces copolymères présentent deux transitions vitreuses distinctes à des températures proches de la T_g d'un pMATM2 et de la $T_g^{b2,th}$ calculée pour le deuxième bloc. Il y a donc séparation de phases entre le bloc pMATM2 et le bloc p(MMA-co-BMA). Comme précédemment, les valeurs de T_g semblent dépendre de la masse molaire des blocs puisque, par exemple, la T_g du deuxième bloc diminue à mesure que la proportion en MATM2 dans le copolymère augmente et donc à mesure que la masse molaire du 2^{ème} bloc diminue. Un certain degré de miscibilité existe entre les blocs puisque la T_g du bloc pMATM2 est légèrement supérieure à la T_g de l'homopolymère.³¹

Tableau IV-3 : Températures de transition vitreuse des copolymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA).

% _{mol} MATM2	$T_g^{stat,th}$ (a)	$T_g^{b2,th}$ (b)	pMATM2- <i>b</i> -p(MMA- <i>co</i> -BMA) $M_n \approx 20000 \text{ g/mol}$	
5	43°C	48°C	-	60°C
10	38°C	48°C	-	53°C
20	30°C	48°C	13°C	48°C
30	24°C	48°C	15°C	52°C
50	16°C	48°C	17°C	41°C

(a) T_g théorique d'un copolymère statistique p(MATM2-*co*-MMA-*co*-BMA)

(b) T_g théorique du deuxième bloc p(MMA-*co*-BMA)

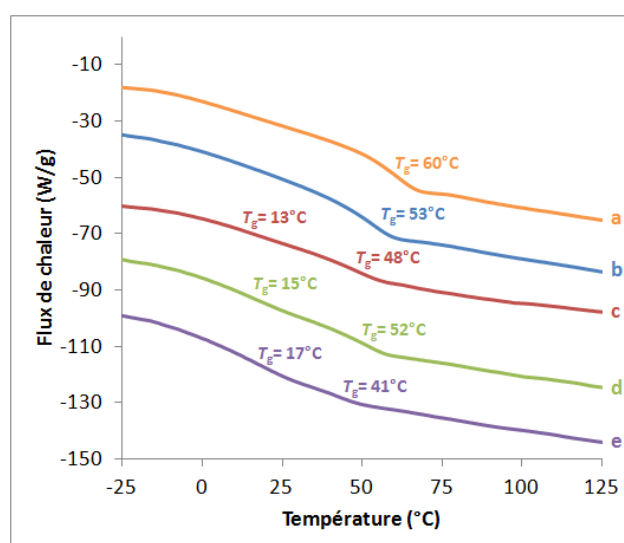


Figure IV-16 : Thermogrammes obtenus en DSC lors du deuxième cycle de chauffe sur les polymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA) contenant (a) 5, (b) 10, (c) 20, (d) 30 et (e) 50 %_{mol} en MATM2.

3.2.3. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS

Les valeurs de T_g des copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA ont également été déterminées par DSC (Tableau IV-4). Tous les copolymères contiennent environ 50%_{mass} de PDMSMA. La Figure IV-17 illustre l'allure des thermogrammes obtenus pour les copolymères pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA1k, pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA et p(PDMSMA1k-*co*-TBDMSiMA), de masse molaire $M_n \approx 20000 \text{ g/mol}$. Tous les copolymères greffés présentent deux transitions vitreuses.

Tableau IV-4 : Températures de transition vitreuse des copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA de composition 50%_{mass} en PDMSMA.

PDMS	M_n^{copo}	p(TBDMSiMA-co-PDMSMA)		pTBDMSiMA-b-pPDMSMA		pPDMSMA-b-pTBDMSiMA	
1000	20000	-101	21	-114	82	-111	76
	50000	-113	24			-110	100
5000	20000	-108	49	-120	111	-121	106
	50000	-98	62			-121	103

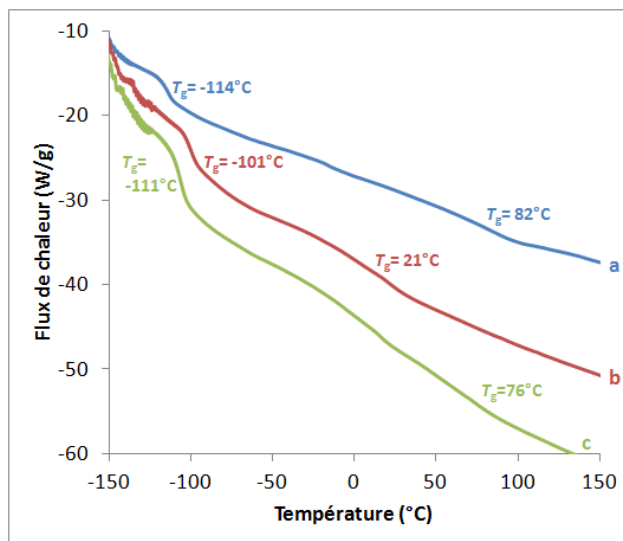


Figure IV-17 : Thermogrammes obtenus en DSC lors du deuxième cycle de chauffe sur les polymères de masse molaire $M_n \approx 20000$ g/mol : (a) pTBDMSiMA-b-pPDMSMA1k, (b) p(PDMSMA1k-co-TBDMSiMA) et (c) pPDMSMA1k-b-pTBDMSiMA.

Les copolymères greffés statistiques présentent deux transitions vitreuses. Une transition à faible température entre -113 et -98°C et une transition vitreuse à température plus élevée entre 21 et 62°C. Cette dernière est comprise entre les valeurs de T_g des deux homopolymères de PDMSMA et de pTBDMSiMA indiquant un effet plastifiant des chaînes PDMS et/ou un certain degré de miscibilité entre les chaînes PDMS pendantes et la chaîne principale constituée de co-unités monomères TBDMSiMA. Néanmoins la valeur de T_g basse, proche de la T_g d'un PDMS, prouve qu'il y a séparation de phase dans ces copolymères. Comme observé généralement dans la littérature, le degré de miscibilité peut être discuté par la différence observée entre la T_g de l'homopolymère correspondant de même masse molaire et celle obtenue dans le copolymère. Toutefois, cette différence est moins importante pour la phase « molle » que pour la phase « dure ». ³² L'écart entre les valeurs de T_g hautes et la valeur de la T_g du pTBDMSiMA (105°C) semble dépendre de la longueur de la chaîne PDMSMA. La miscibilité semble plus importante pour les copolymères avec des chaînes PDMS plus

courtes (1000g/mol) pour lesquels la valeur de T_g haute est bien inférieure à la valeur mesurée pour les copolymères à base de PDMSMA5k.

Les copolymères greffés diblocs présentent deux transitions vitreuses à des températures relativement proches de la T_g d'un PDMS seul (-123°C) et d'un homopolymère de pTBDMSiMA (105°C). Ceci indique que les deux blocs sont relativement immiscibles et qu'il y a séparation de phase entre les chaînes pendantes de PDMS et le bloc pTBDMSiMA. Seuls les deux copolymères à base de PDMSMA1k et de TBDMSiMA, avec une masse molaire moyenne en nombre de 20000 g/mol, sont légèrement miscibles puisque la T_g du bloc pTBDMSiMA est inférieure à la T_g de l'homopolymère et la T_g du bloc pPDMSMA est supérieure à la T_g d'un PDMS seul. Les chaînes de PDMS peuvent ici contribuer à la flexibilité de la chaîne pTBDMSiMA en jouant un rôle de plastifiant. Cet effet plastifiant a déjà été rapporté dans le cas de copolymères greffés de type pSt-*g*-PDMS^{33,34}, polyhydroxyether-*g*-PDMS³⁵ et pAN-*g*-PDMS.³⁶

Comme pour les copolymères statistiques, la masse molaire des chaînes de PDMSMA a une influence particulière sur l'immiscibilité entre les blocs et donc la séparation de phases dans les copolymères. En effet, les valeurs de T_g déterminées sont plus proches des valeurs des homopolymères correspondants dans le cas des copolymères à base de PDMSMA5k. Il y a donc une incompatibilité plus importante entre les blocs lorsque la masse molaire du PDMSMA augmente.

De la même manière, la masse molaire globale des copolymères influence la séparation de phase entre les chaînes PDMS et le pTBDMSiMA mais dans une moindre mesure. Cet effet s'observe notamment dans le cas des copolymères pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA. L'effet est moins visible pour les copolymères diblocs à base de PDMSMA5k puisque l'incompatibilité entre les blocs est déjà meilleure à $M_n \approx 20000$ g/mol grâce à la masse molaire plus élevée des chaînes PDMSMA5k.

4. PROPRIÉTÉS DE FORMATION DE FILM

De nombreuses propriétés d'un revêtement dépendent de la qualité et de l'intégrité du film qui dépend à son tour de la chimie du polymère, de la T_g du film sec, de variables de formulation et des caractéristiques du substrat parmi d'autres facteurs. Il est donc utile d'examiner les propriétés de formation de film des polymères synthétisés.

Lors de la formation d'un film à partir d'une solution polymère, il y a conversion d'un liquide visqueux en un solide visco-élastique. Plusieurs étapes sont rencontrées³⁷ :

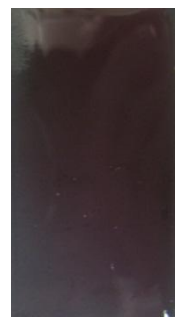
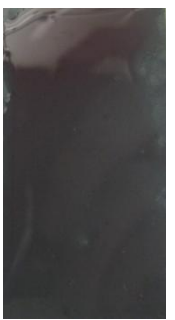
- (i) Rapide évaporation initiale du solvant qui entraîne une augmentation de la concentration du polymère et une contraction du volume.
- (ii) Évaporation continue du solvant à une vitesse plus faible qui est maintenant contrôlée par la vitesse de diffusion du solvant à travers la matrice polymère.
- (iii) Immobilisation des chaînes polymères, perte de solvant à travers le film à une vitesse encore plus réduite et établissement de contraintes à l'intérieur du film, du fait de l'immobilisation des chaînes polymères et de l'adhésion du revêtement au substrat.

Pour cette étude, les polymères précipités ont été mis en solution dans du xylène. L'extrait sec a été ajusté afin d'obtenir une viscosité adaptée pour l'application. Les solutions polymères ont été appliquées sur plaques PVC à l'aide d'un bar-coater afin d'obtenir des films secs avec une épaisseur d'environ 100µm. L'aspect des films est comparé pour l'ensemble des familles de polymères préparés.

4.1. Homopolymères silylés

Le Tableau IV-5 présente les photographies des revêtements obtenus après application de solutions en phase xylène des différents homopolymères silylés synthétisés par le procédé RAFT en présence de CPDB, de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol.

Tableau IV-5 : Évaluation des propriétés filmogènes des homopolymères silylés.

pMAD3M	pMATM2	pTBSiMA	pTiPSiMA	pTBDMSiMA
				
Filmogène	Filmogène	Filmogène	Craquelures	Écailles

Le pMAD3M, le pMATM2 et le pTBSiMA présentent de bonnes propriétés filmogènes. Le pTiPSiMA forme un film avec de longues craquelures en surface alors que le pTBDMSiMA n'est pas filmogène et forme des écailles pendant le séchage.

Ce comportement est à relier principalement aux valeurs de T_g des polymères. En effet, pour les polymères ayant une T_g proche de la température ambiante, les chaînes polymères sont, à température ambiante, dans un état visco-élastique voire caoutchoutique ce qui permet de relâcher plus facilement les contraintes mécaniques lors du séchage. Avec une T_g plus élevée, les chaînes polymères ont moins de mobilité, d'où de mauvaises propriétés de formation de film avec la présence de craquelures au séchage voire la formation de paillettes.

Les films de polymères ont une couleur rose due à la présence de dithiobenzoate en bout de chaîne, issu du CPDB utilisé dans la synthèse des polymères par le procédé RAFT.

4.2. Copolymères à base de monomères MATM2

Le Tableau IV-6 regroupe les photographies des revêtements en fonction de la composition, de l'architecture et de la masse molaire des copolymères. Il permet de mettre en évidence l'effet de ces différents paramètres sur les propriétés filmogènes des polymères.

Les copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n \approx 20000$ g/mol, sont filmogènes à partir de 40%_{mol} en MATM2 (photographie non présentée), seuil en-dessous duquel des craquelures apparaissent, longues et peu nombreuses entre 20 et 30%_{mol}, en plus grand nombre et plus petites pour 10%_{mol}. Ainsi, plus la proportion en MATM2 augmente et meilleures sont les propriétés de formation de film, du fait de la proportion plus importante du bloc pMATM2 de faible T_g par rapport au bloc pMMA.

Les copolymères statistiques p(MATM2-co-MMA), $M_n \approx 20000$ g/mol, voient également leurs propriétés de formation de film améliorées quand la proportion en MATM2 augmente. De bonnes propriétés de film sont obtenues à partir de 30%_{mol} en MATM2. Pour 10 et 20%_{mol}, les propriétés de formation de film des copolymères statistiques sont moins bonnes (plus de craquelures) que pour les copolymères diblocs de même composition du fait de la valeur élevée de T_g moyenne des copolymères statistiques, alors que dans les copolymères diblocs, le bloc pMATM2, de T_g faible, contribue à l'amélioration des propriétés de formation de film.

Les copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n \approx 50000$ g/mol, sont filmogènes quelle que soit la composition en MATM2 entre 5 et 50%_{mol}. Ainsi, plus la masse molaire du polymère est grande et meilleures sont les propriétés de formation de film.

L'ajout d'un co-monomère BMA dans le deuxième bloc pour les copolymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA) permet d'améliorer les propriétés de formation de film à même masse molaire et même composition en MATM2 en comparaison avec les copolymères pMATM2-*b*-pMMA,

$M_n \approx 20000 \text{ g/mol}$. En effet, tous les copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA) sont filmogènes même avec une proportion en MATM2 de 5%_{mol}. Cette amélioration est due à la diminution de la T_g du deuxième bloc suite à l'introduction du co-monomère BMA à 50%_{mol} dans le deuxième bloc.

4.1. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS

Le Tableau IV-7 regroupe les photographies des revêtements en fonction de l'architecture, de la masse molaire du PDMSMA et de la masse molaire totale des copolymères. Il permet de mettre en évidence l'effet de ces différents paramètres sur les propriétés filmogènes des revêtements.

Tous les copolymères statistiques sont filmogènes quelles que soient la masse molaire du PDMSMA et la masse molaire totale du copolymère. Ceci peut s'expliquer par les valeurs de T_g plus basses obtenues pour ces copolymères comparées aux copolymères diblocs. Les chaînes de PDMSMA résiduelles (entre 2 et 11%_{mass}) peuvent également jouer un rôle non-négligeable dans l'amélioration des propriétés filmogènes de ces polymères.

Les copolymères diblocs sont moins filmogènes que les copolymères statistiques avec pour la plupart la formation de craquelures voire d'écailles. Ceci est dû au fait que le bloc pTBDMSiMA a une valeur de T_g très élevée et l'apport de flexibilité des chaînes PDMS n'est pas suffisant pour rendre le revêtement filmogène par compatibilité. Les propriétés de formation de film sont tout de même améliorées en comparaison avec un homopolymère de pTBDMSiMA.

Les copolymères pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA présentent de meilleures propriétés filmogènes que les pPDMSMA-*b*-pTBDMSiMA. Or, de par la T_g plus élevée du bloc pTBDMSiMA dans les copolymères pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA, ils devraient être moins filmogènes. Cette amélioration des propriétés de formation de film s'explique par la présence de macromonomères résiduels (3 à 13%_{mass}) dans les copolymères pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA, qui engendrent un effet plastifiant sur le polymère.

L'amélioration des propriétés de formation de film avec l'augmentation de la masse molaire totale du copolymère est relativement limitée. L'amélioration pour le pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA, entre 20000 et 50000 g/mol, s'explique certainement plus par le taux élevé de PDMSMA résiduel qui passe respectivement de 6%_{mol} à 15%_{mol} respectivement.

Tableau IV-6 : Évaluation des propriétés filmogènes des copolymères à base de MATM2

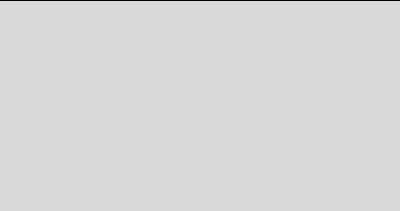
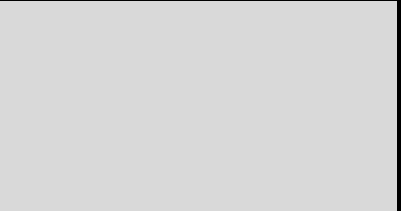
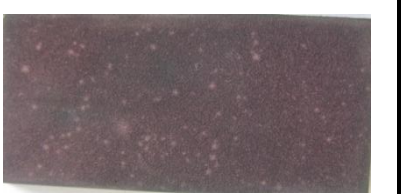
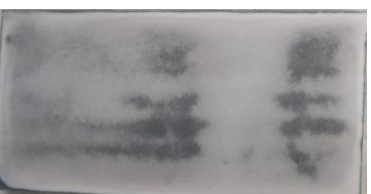
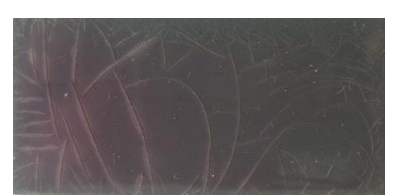
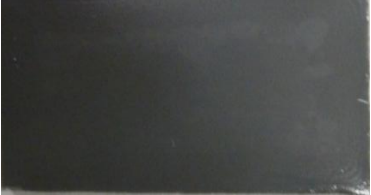
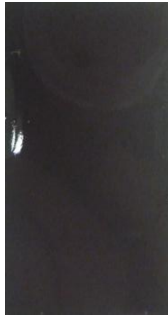
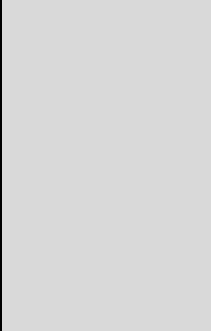
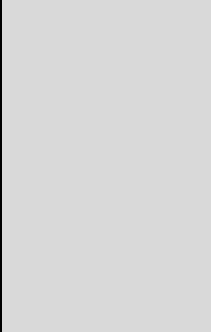
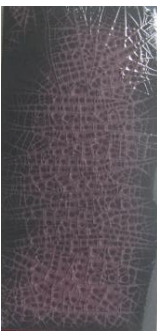
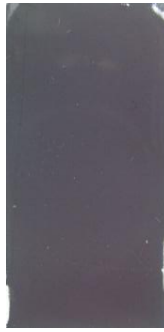
Proportion en MATM2 (% _{mol})	pMATM2- <i>b</i> -pMMA M _n ≈20000 g/mol	pMATM2-co-pMMA M _n ≈20000 g/mol	pMATM2- <i>b</i> -pMMA M _n ≈50000 g/mol	pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) M _n ≈20000 g/mol
5				
10				
20				
30				
50				

Tableau IV-7 : Évaluation des propriétés filmogènes des copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA.

M_n^{PDMSMA} (g/mol)	1000				5000	
M_n^{copo} (g/mol)	11200	20000	28000	50000	20000	50000
p(TBDMSiMA-co-PDMSMA)						
pTBDMSiMA- <i>b</i> -pPDMSMA						
pPDMSMA- <i>b</i> -pTBDMSiMA						

5. PROPRIÉTÉS DE SURFACE

Cette partie consiste à étudier les propriétés de surface des films polymères par des mesures d'angles de contact θ obtenus à partir de différents liquides tels que l'eau déionisée, θ_{eau} , le glycérol, θ_{gly} , et le diiodométhane, $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$. Le protocole expérimental et l'appareillage sont présentés dans le Chapitre VI. Ces mesures d'angles de contact permettent de caractériser l'hydrophobie des revêtements ainsi que de calculer leur énergie de surface. Deux méthodes ont été employées pour calculer les composantes de l'énergie de surface totale des films polymères : la méthode d'Owens-Wendt (OW)³⁸ et celle de Van-Oss (VO).³⁹ Ces méthodes ont été détaillées dans le Chapitre I.

5.1. Homopolymères silylés

Les valeurs de θ_{eau} , θ_{gly} et $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ mesurées sur les homopolymères pMAD3M, pMATM2, pTBSiMA et pTiPSiMA, $M_n \approx 10000 \text{ g/mol}$, sont présentées sur la Figure IV-18. Aucune mesure d'angles de contact n'a pu être effectuée sur le pTBDMSiMA, car il n'est pas filmogène.

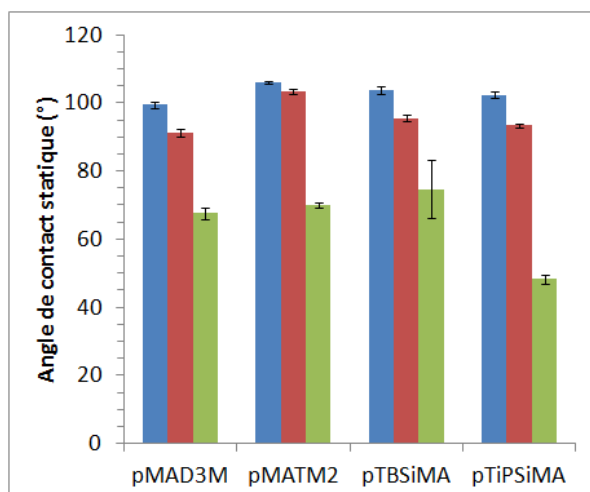


Figure IV-18 : Valeurs des angles de contact statiques θ_{eau} , θ_{gly} et $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ mesurés sur les homopolymères silylés pMAD3M, pMATM2, pTBSiMA et pTiPSiMA, $M_n \approx 10000 \text{ g/mol}$.

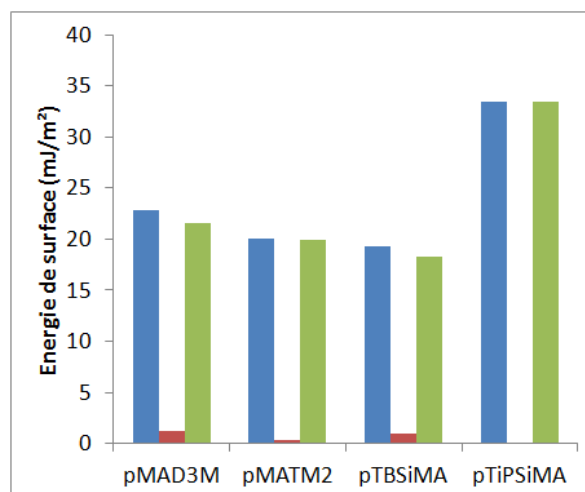


Figure IV-19 : Valeurs des énergies de surface γ_s , γ_s^p et γ_s^d , déterminées par la méthode d'Owens-Wendt, pour les homopolymères silylés pMAD3M, pMATM2, pTBSiMA et pTiPSiMA, $M_n \approx 10000 \text{ g/mol}$.

Tous les homopolymères silylés sont des revêtements hydrophobes avec des valeurs de θ_{eau} proches de 100° . Le pMATM2 est l'homopolymère le plus hydrophobe avec $\theta_{\text{eau}} = 106^\circ \pm 0,4^\circ$. Ces valeurs sont proches des valeurs de θ_{eau} mesurées sur des revêtements à base d'élastomères PDMS (cf. Chapitre I).

Le pMAD3M et le pMATM2 sont des revêtements de faible énergie de surface avec des valeurs de γ_s proches de 20 mJ/m² (Figure IV-19). Un élastomère PDMS de type Silastic T2 a une énergie de surface de l'ordre de 22 mJ/m².⁴⁰ Le pTiPSiMA a une énergie de surface plus élevée de l'ordre de 34 mJ/m², proche des valeurs rencontrées pour des homopolymères à base de méthacrylate de *n*-propyle ou iso-butyle.⁴¹ La valeur relativement faible obtenue pour le pTBSiMA peut s'expliquer par une interaction entre le film polymère et les liquides déposés qui solubilisent en partie le polymère et qui fausse les mesures d'angles de contact obtenues.

La composante principale de l'énergie de surface des homopolymères étudiés est la composante dispersive alors que la composante polaire est minimale $\gamma_s^p \leq 1,2 \text{ mJ/m}^2$.

Des valeurs d'énergie de surface similaires sont obtenues avec la méthode de Van Oss (Tableau IV-8). Cette méthode permet de différencier l'apport des interactions acide/base de Lewis. Celles-ci restent minimales pour tous les homopolymères silylés.

Tableau IV-8 : Récapitulatif des valeurs d'angles de contact et d'énergies de surface pour les homopolymères silylés pMAD3M, pMATM2, pTBSiMA et pTiPSiMA.

Polymères	Angles de contact statiques (°)						Énergies de surface (mJ/m ²)							
							Owens Wendt			Van Oss				
	θ_{eau}	$\pm$	θ_{gly}	$\pm$	$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$	$\pm$	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
pMAD3M	99,4	0,8	91,3	1,1	67,6	1,7	22,8	21,6	1,2	23,2	23,1	0,1	0,0	2,5
pMATM2	106,1	0,4	103,4	0,6	70,0	0,8	20,1	19,9	0,3	24,5	21,9	2,7	0,6	2,8
pTBSiMA	103,7	1,3	95,5	0,9	74,7	8,7	19,3	18,3	1,0	19,6	19,4	0,2	0,0	1,8
pTiPSiMA	102,3	1,0	93,4	0,6	48,3	1,3	33,5	33,5	0,0	35,3	33,6	1,7	0,6	1,2

5.2. Copolymères à base de monomères hybrides MATM2

Les valeurs de θ_{eau} , θ_{gly} et $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ ont été mesurées sur tous les copolymères à base de MATM2 (Tableau IV-9). De manière générale, tous les copolymères diblocs sont hydrophobes avec des valeurs de θ_{eau} proches ou supérieures à 100°. Pour les copolymères statistiques, le caractère hydrophobe augmente lorsque la proportion molaire en unités MATM2 augmente.

Les valeurs de θ_{eau} , θ_{gly} et $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ permettent de calculer l'énergie de surface des copolymères. Pour tous les copolymères, la composante dispersive contribue majoritairement à la valeur de l'énergie de surface et l'apport de la composante polaire est minimal. Les valeurs de γ_s déterminées

par le modèle de VO sont généralement supérieures aux valeurs déterminées par le modèle d'OW mais les mêmes tendances sont observées.

Les Figures IV-20 et IV-21 présentent respectivement les valeurs d'angles de contact et d'énergies de surface (OW) des copolymères diblocs et statistiques à base de MATM2 de masse molaire $M_n \approx 20000 \text{ g/mol}$. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues pour une peinture FRC silicone de référence, l'Intersleek 700, et un liant SPC de référence à base de méthacrylate de tributylétain et de méthacrylate de méthyle, la Biomet.

Les copolymères diblocs présentent des angles de contact supérieurs à ceux mesurés sur les copolymères statistiques, quel que soit le liquide déposé. Pour les copolymères diblocs, les valeurs de θ_{eau} et θ_{gly} sont proches de 100° et varient peu en fonction de la composition en MATM2. Les valeurs de $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ augmentent quand la composition en MATM2 augmente. Les valeurs de θ_{eau} , θ_{gly} et $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ sont plus proches des valeurs caractéristiques obtenues pour une peinture FRC que pour un liant SPC. Pour les copolymères statistiques, les valeurs de θ_{eau} et $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ augmentent avec la composition en MATM2 mais restent toujours inférieures à celles mesurées sur les copolymères diblocs.

Il est à noter que, contrairement aux copolymères statistiques, même avec une faible composition en MATM2 de 10-20%_{mol}, les copolymères diblocs ont un angle de contact de l'ordre de 100° , bien supérieur à la valeur obtenue pour un pMMA seul qui est de l'ordre de 80° .⁴²

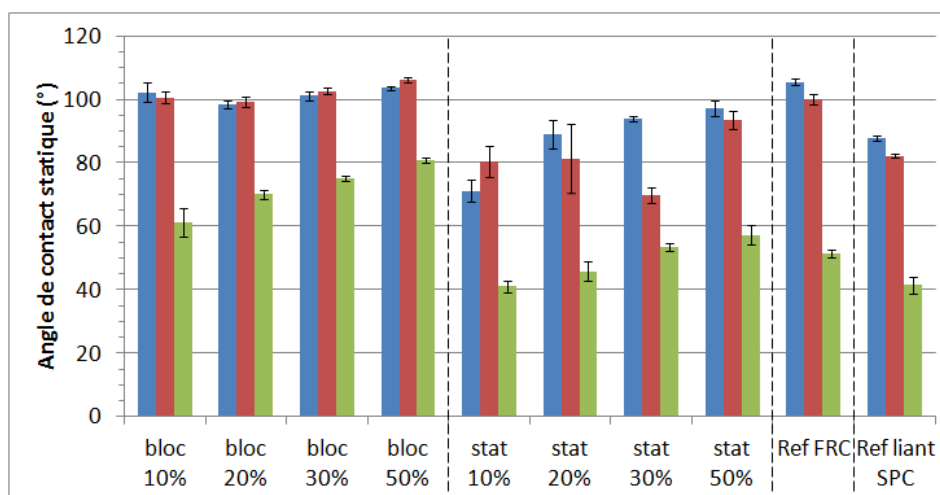


Figure IV-20 : Valeurs des angles de contact statiques θ_{eau} , θ_{gly} et $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ mesurés sur les copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA et statistiques p(MATM2-co-MMA), $M_n \approx 20000 \text{ g/mol}$, ainsi que pour une peinture FRC silicone de référence et un liant SPC de référence.

La Figure IV-21 montre que les copolymères diblocs ont une énergie de surface bien plus faible ($15\text{-}25 \text{ mJ/m}^2$) que les copolymères statistiques ($28\text{-}38 \text{ mJ/m}^2$) avec une contribution majoritaire de la composante dispersive. Pour ces deux types de polymères, plus la proportion en MATM2 dans

le copolymère augmente et plus l'énergie de surface du polymère diminue. Comme pour les angles de contact, une faible proportion en MATM2 de 10-20%_{mol}, dans les copolymères diblocs, suffit à diminuer considérablement l'énergie de surface du copolymère par rapport à un pMMA seul ($\gamma_s=40,2\text{mJ/m}^2$ ⁴²), ce qui n'est pas le cas pour les copolymères statistiques. Pour les copolymères diblocs, des valeurs de γ_s inférieures à la valeur de γ_s obtenue pour un homopolymère de pMATM2 sont même atteintes. Les valeurs de γ_s obtenues pour les copolymères diblocs sont inférieures aux valeurs généralement rapportées dans la littérature pour des peintures type FRC silicone (Tableau I-7).

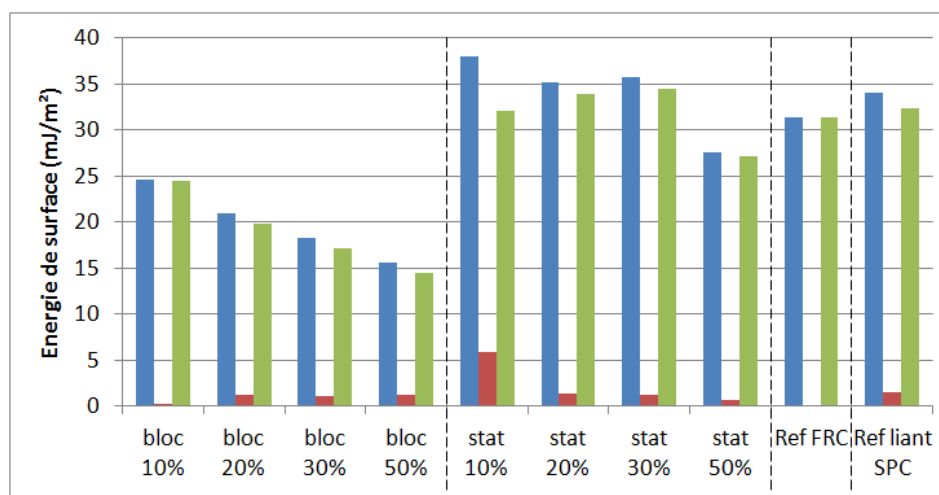


Figure IV-21 : Valeurs des énergies de surface γ_s , γ_s^p et γ_s^d , déterminées par la méthode d'Owens-Wendt, pour les copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA et statistiques p(MATM2-*co*-MMA), $M_n \approx 20000\text{g/mol}$, ainsi que pour une peinture FRC silicone de référence et un liant SPC de référence.

En comparant les données répertoriées dans le Tableau IV-9 pour les copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, de masses molaires $M_n \approx 20000$ et 50000 g/mol , il est possible de montrer qu'une augmentation de la masse molaire totale du copolymère influence peu les propriétés de surface des copolymères. En effet, des valeurs similaires d'angles de contact et d'énergie de surface sont obtenus avec notamment $\theta_{\text{eau}} \geq 100^\circ$ et γ_s (OW) compris entre 20 et 24 mJ/m².

Les copolymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA), $M_n = 20000\text{ g/mol}$, présentent des valeurs de θ_{eau} similaires aux copolymères pMATM2-*b*-pMMA. Par contre, les valeurs de θ_{gly} et $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ sont légèrement inférieures. De ce fait, ces copolymères ont des énergies de surface légèrement supérieures aux copolymères pMATM2-*b*-pMMA avec des valeurs de γ_s (OW) comprises entre 24 et 30 mJ/m² mais qui restent inférieures aux valeurs obtenues pour les copolymères statistiques pMATM2-*co*-pMMA.

Des mesures d'angles de contact à l'avancée (θ_{adv}) et au retrait (θ_{rec}) ont également été réalisées sur les copolymères à base de MATM2. Les copolymères diblocs ont des valeurs de θ_{adv} comprises entre 102 et 111° et θ_{rec} comprises entre 77 et 88° soit une hystérèse ($\Delta\theta$) comprise entre 21 et 31° (Tableau IV-9). Les copolymères statistiques ont des valeurs de θ_{adv} relativement similaires mais des valeurs de θ_{rec} plus faibles d'où une valeur d'hystérèse plus élevée, de l'ordre de 33°. La référence FRC silicone présente une valeur de θ_{adv} similaire aux copolymères diblocs mais avec une hystérèse plus faible alors que le liant SPC a des valeurs de θ_{adv} bien plus faibles de l'ordre de 90° avec une hystérèse de 26° (Figure IV-22).

Schmidt et al.⁴³ ont montré que l'efficacité anti-adhésion de revêtements fluorés anti-salissures marines était meilleure pour des revêtements présentant les valeurs d'hystérèse les plus faibles. Une faible hystérèse est alors associée à une plus grande résistance à la reconstruction de la surface lors d'une immersion et à une plus grande résistance à la pénétration des adhésifs produits par les salissures marines. Ceci laisse ainsi espérer une meilleure efficacité anti-adhésion des copolymères diblocs à base de MATM2 par rapport aux copolymères statistiques.

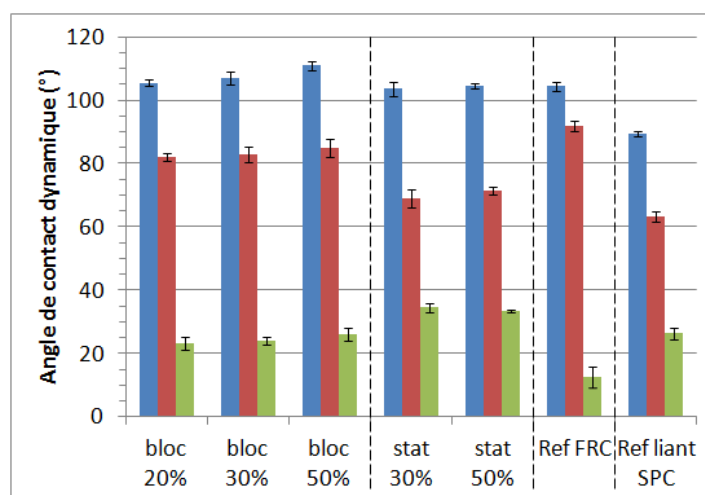


Figure IV-22 : Valeurs des angles de contact dynamiques obtenus avec l'eau θ_{adv} , θ_{rec} et $\Delta\theta$ mesurées sur les copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA et statistiques p(MATM2-co-MMA), $M_n \approx 20000$ g/mol, ainsi que pour une peinture FRC silicone de référence et un liant SPC de référence.

Tableau IV-9 : Récapitulatif des valeurs d'angles de contact et d'énergies de surface pour les copolymères à base de MATM2.

Polymères	MATM2	Angles de contact (°)												Énergies de surface (mJ/m²)							
		Statiques						Dynamiques (avec l'eau)						Owens Wendt			Van Oss				
		θ_{eau}	$\pm$	θ_{gly}	$\pm$	$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$	$\pm$	θ_{adv}	$\pm$	θ_{rec}	$\pm$	$\Delta\theta$	$\pm$	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
p(MATM2-co-MMA) M_n = 20000 g/mol	10%_{mol}	71,1	3,4	80,3	4,9	41,1	1,9	a	a	a	a	a	a	38,0	32,0	5,9	50,5	39,1	11,4	1,3	24,3
	20%_{mol}	89,1	4,5	81,4	10,8	45,8	3,1	a	a	a	a	a	a	35,2	33,9	1,3	38,0	36,6	1,4	0,1	4,3
	30%_{mol}	93,8	0,8	69,8	2,3	53,5	1,3	103,5	2,1	69,0	3,0	34,5	1,6	35,7	34,4	1,2	32,9	32,3	0,6	1,6	0,1
	50%_{mol}	97,1	2,4	93,5	2,8	57,2	3,0	104,6	0,9	71,3	1,2	33,3	0,4	27,6	27,1	0,6	33,4	30,2	3,2	0,6	4,1
pMATM2-b-pMMA M_n = 20000 g/mol	10%_{mol}	102,2	3,1	100,5	1,9	61,2	4,5	a	a	a	a	a	a	24,6	24,4	0,2	32,2	27,9	4,3	1,2	3,7
	20%_{mol}	98,4	1,1	99,1	1,6	70,1	1,5	105,4	1,0	82,1	1,3	23,3	2,0	21,0	19,8	1,2	26,7	22,8	3,9	0,6	6,3
	30%_{mol}	101,2	1,4	102,6	1,1	75,2	0,8	107,0	2,0	82,8	2,5	24,2	1,3	18,3	17,2	1,1	23,9	20,0	3,8	0,6	6,0
	40%_{mol}	100,5	0,6	99,0	0,9	71,9	0,9	106,5	1,5	79,2	1,9	27,3	2,2	19,2	17,8	1,4	23,1	20,8	2,3	0,3	4,8
	50%_{mol}	103,6	0,7	106,2	0,8	80,9	0,8	111,0	1,4	84,9	2,9	26,1	2,2	15,6	14,4	1,2	20,9	17,1	3,9	0,6	6,1
	60%_{mol}	101,8	0,9	100,2	0,8	75,4	0,6	107,9	1,5	76,8	1,0	31,1	2,2	17,6	16,2	1,4	20,9	19,0	1,9	0,2	4,6
pMATM2-b-pMMA M_n = 50000 g/mol	5%_{mol}	99,7	1,0	98,0	1,4	62,8	2,3	106,0	0,5	84,7	0,2	21,3	0,4	23,4	22,7	0,7	29,2	25,7	3,5	0,7	4,5
	10%_{mol}^b	103,6	0,5	103,5	0,4	69,5	0,6	97,3	2,2	68,1	0,8	29,3	2,4	19,7	19,2	0,5	26,0	22,1	3,9	0,9	4,4
	20%_{mol}	103,4	0,7	100,5	0,9	68,7	1,2	107,1	1,2	80,7	1,3	26,4	2,4	20,4	19,9	0,5	25,7	22,5	3,2	0,7	3,8
	30%_{mol}	103,4	0,6	101,6	0,3	68,3	0,4	109,0	1,7	88,2	1,5	20,8	2,1	20,7	20,2	0,5	25,8	22,7	3,1	0,5	3,7
	50%_{mol}	100,2	0,6	96,2	0,4	63,1	1,1	109,5	0,6	85,0	2,4	24,5	2,5	23,9	23,2	0,6	27,9	25,6	2,3	0,4	3,5
pMATM2-b-p(MMA-co-BMA) M_n = 20000 g/mol	5%_{mol}	98,3	1,0	79,1	1,2	59,2	6,4	103,6	1,3	76,7	5,8	26,9	5,6	30,3	29,5	0,8	28,5	27,7	0,8	0,7	0,2
	10%_{mol}	101,6	0,7	96,4	1,6	64,3	1,9	102,2	3,5	80,1	2,1	22,08	4,1	23,6	23,1	0,5	26,7	24,9	1,8	0,3	2,8
	20%_{mol}	101,4	0,5	97,9	0,7	60,9	2,1	105,4	1,7	82,9	1,5	22,5	1,6	24,9	24,5	0,3	29,7	26,8	2,9	0,7	3,3
	30%_{mol}	102,3	0,4	96,8	2,6	56,0	1,9	108,5	1,5	84,3	0,9	24,2	1,1	28,1	28,0	0,1	32,0	29,5	2,5	0,7	2,3
Ref FRC		105,5	1,0	100,0	1,7	51,4	1,4	104,3	1,6	91,9	1,8	12,4	3,3	31,3	31,3	0,0	35,0	32,0	3,0	1,4	1,6
Ref liant SPC		87,8	0,8	82,2	0,7	41,5	2,7	89,5	0,8	63,2	1,6	26,3	1,7	34,0	32,4	1,5	41,4	37,1	4,3	0,7	0,1

(^a) Les angles de contact dynamiques n'ont pas pu être mesurés, car la surface des revêtements était trop rugueuse.

(^b) Copolymère partiellement hydrolysé lors des mesures.

5.3. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS

Des mesures d'angles de contact ont également été réalisées sur les copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA.

Le pTBDMSiMA n'étant pas filmogène, ses caractéristiques de surface ne sont pas connues. Par contre, dans une étude précédente au laboratoire (projet Ecopaint PACA, 2007-2011), il a été montré qu'un pTBDMSiMA-*b*-p(MMA-co-BMA), de masse molaire $M_n \approx 50000$ g/mol et de composition molaire TBDMSiMA/(MMA/BMA) 34/(60/40), a une valeur de θ_{eau} de $89,2^\circ \pm 0,8^\circ$. En comparaison avec le copolymère pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n \approx 20000$ g/mol, de composition 30/(50/50) ayant $\theta_{\text{eau}} = 102,3^\circ \pm 0,4^\circ$, le pTBDMSiMA pourrait donc être considéré comme moins hydrophobe que le pMATM2 et des valeurs de θ_{eau} inférieures à $90-100^\circ$ pourraient être attendues pour des copolymères à base de TBDMSiMA.

Pour rappel, les copolymères synthétisés dans cette étude contiennent 50%_{mass} de PDMSMA, soit une composition molaire TBDMSiMA/PDMSMA de 83/17 pour les copolymères à base de PDMSMA1k et de 96/4 pour les copolymères à base de PDMSMA5k. Tous les revêtements à base de ces copolymères sont hydrophobes avec des valeurs de θ_{eau} comprises entre 97 et 106° grâce à la présence de chaînes PDMS pendantes dans les copolymères (Figure IV-23, Tableau IV-11). Ils présentent des valeurs de θ_{gly} comprises entre 85 et 99° et des valeurs de $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ comprises entre 53 et 67° . Il n'y a pas de différences significatives de comportement suivant la masse molaire du PDMSMA, la masse molaire totale ou l'architecture du copolymère (dibloc ou statistique). Les valeurs de θ_{eau} , θ_{gly} , $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ sont similaires aux valeurs obtenues pour la peinture FRC silicone de référence et plus élevées que les valeurs obtenues pour le liant SPC de référence.

Les copolymères ont des énergies de surface (OW) comprises entre 22 et 33 mJ/m² qui sont proches des valeurs d'énergie de surface rapportées dans la littérature pour les peintures FRC (Figure IV-24). La composante dispersive est la composante principale de l'énergie de surface totale avec une composante polaire inférieure à $0,8$ mJ/m² voire nulle pour plusieurs copolymères. Les copolymères à base de PDMSMA1k semblent avoir des énergies de surface plus faibles que les copolymères à base de PDMSMA5k. Ceci peut s'expliquer par une densité de chaînes PDMS plus importante dans le cas des PDMSMA1k par rapport aux copolymères à base de PDMSMA5k.

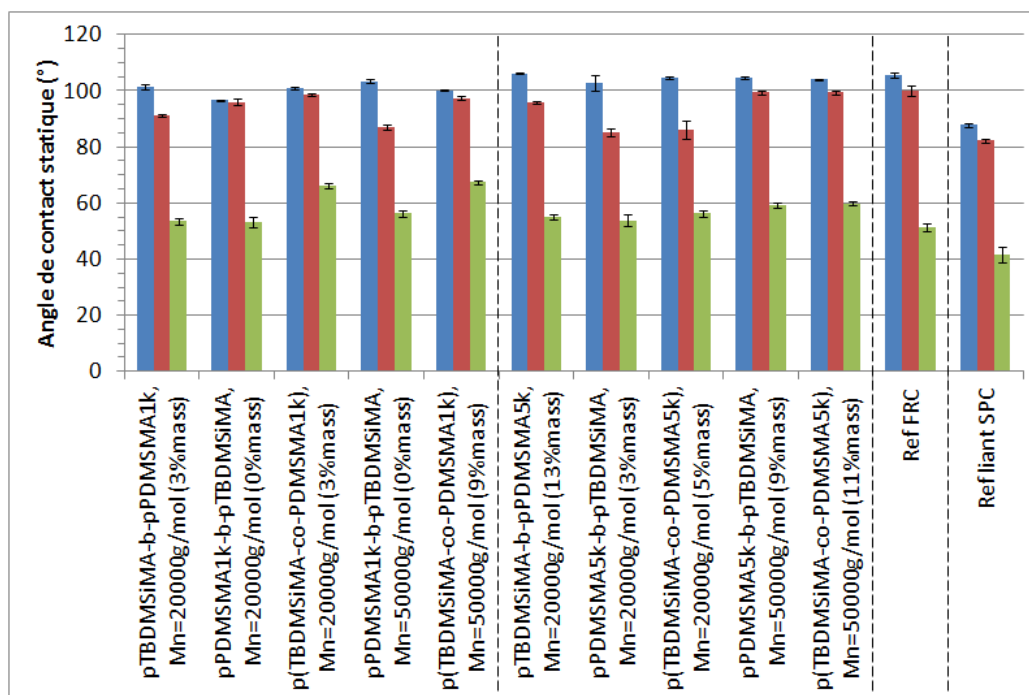


Figure IV-23 : Valeurs des angles de contact statiques θ_{eau} , θ_{gly} et $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ mesurés sur les copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA1k ou de PDMSMA5k, ainsi que pour une peinture FRC silicone de référence et un liant SPC de référence. Entre parenthèses, la proportion de chaînes de PDMSMA résiduelles.

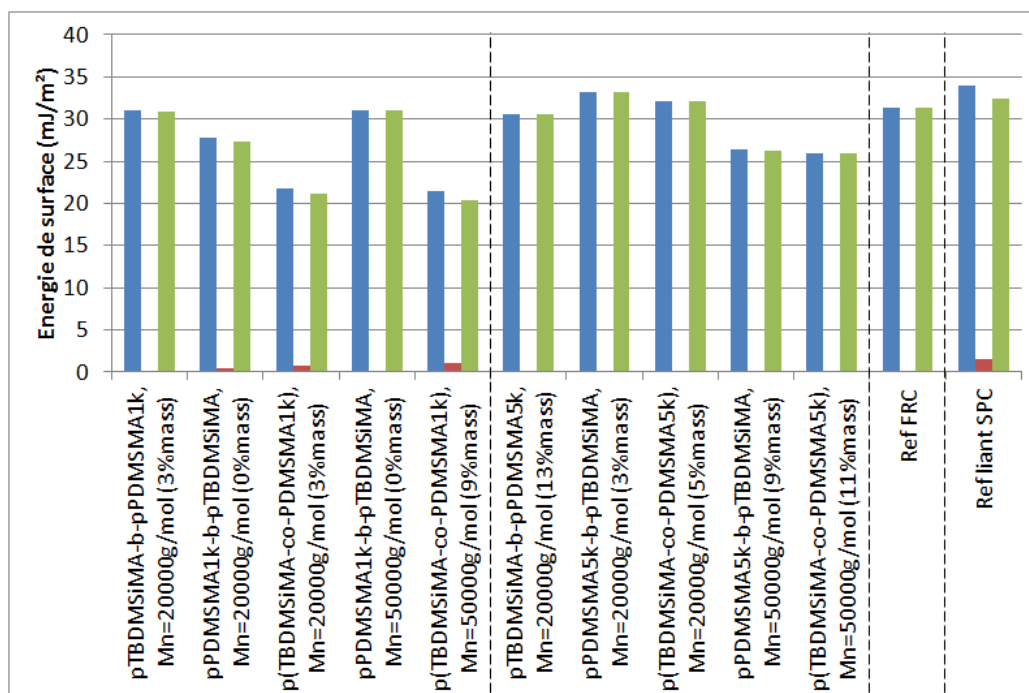
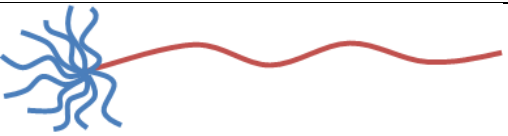
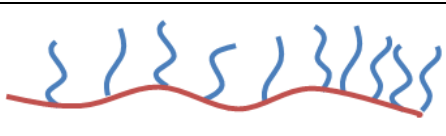
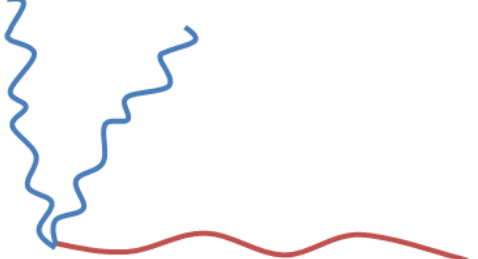
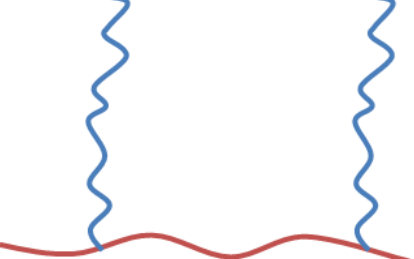


Figure IV-24 : Valeurs des énergies de surface γ_s , γ_s^p et γ_s^d , déterminées par la méthode d'Owens-Wendt, pour les copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA1k ou de PDMSMA5k, ainsi que pour une peinture FRC silicone de référence et un liant SPC de référence. Entre parenthèses, la proportion de chaînes de PDMSMA résiduelles.

La plupart des copolymères contiennent une certaine proportion de PDMSMA résiduel (3 à 13 %_{mass}). Il est difficile de conclure quant à l'influence de ces chaînes de PDMSMA sur les propriétés de surface des copolymères. En effet, le copolymère pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA1k, $M_n \approx 20000$ g/mol et 3%_{mass} de PDMSMA résiduel, présente une énergie de surface plus élevée que le pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA pur, alors que l'inverse est observé entre le copolymère pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA5k, $M_n \approx 20000$ g/mol, 13%_{mass} de PDMSMA résiduel, et le pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA pur.

À concentration en PDMSMA résiduel équivalente, les copolymères statistiques à base de PDMSMA1k de masse molaire $M_n = 20000$ g/mol ont une énergie de surface plus faible que les copolymères diblocs. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que dans les copolymères greffés statistiques, les chaînes latérales à base de PDMSMA (≈ 10 par chaîne) sont réparties sur toute la chaîne principale et peuvent plus facilement s'orienter à la surface du revêtement alors que dans les copolymères diblocs, les chaînes de PDMSMA sont confinées à une extrémité du copolymère et ne peuvent pas toutes être exposées à la surface du revêtement. Cette différence d'énergie de surface n'est pas aussi marquée sur les copolymères à base de PDMSMA5k. Dans ces copolymères, le nombre de branchements PDMS par chaîne est d'environ 2 et 4 respectivement pour les copolymères de masses molaires 20000g/mol et 50000g/mol. Le nombre limité de branchements PDMS par chaîne pourrait permettre aux chaînes de PDMSMA5k d'être exposées à la surface du revêtement même dans le cas des copolymères diblocs comme illustré dans le Tableau IV-10.

Tableau IV-10 : Structure des copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA en fonction de la masse molaire des PDMSMA et de la structure des copolymères (dibloc, statistique).

	Copolymère greffé dibloc	Copolymère greffé statistique
PDMSMA1k		
PDMSMA5k		

Les valeurs de θ_{adv} et θ_{rec} ont également été déterminées pour l'ensemble des copolymères à base de PDMSMA (Figure IV-25, Tableau IV-11). Les copolymères présentent des valeurs similaires à celles obtenues pour la référence FRC avec θ_{adv} compris entre 97 et 106° et θ_{rec} entre 80 et 91°, soit $\Delta\theta$ compris entre 13 et 24°. Ce n'est pas le cas pour les copolymères statistiques à base de PDMSMA1k qui ont des valeurs identiques de θ_{adv} mais une hystérèse plus élevée entre 34 et 38°.

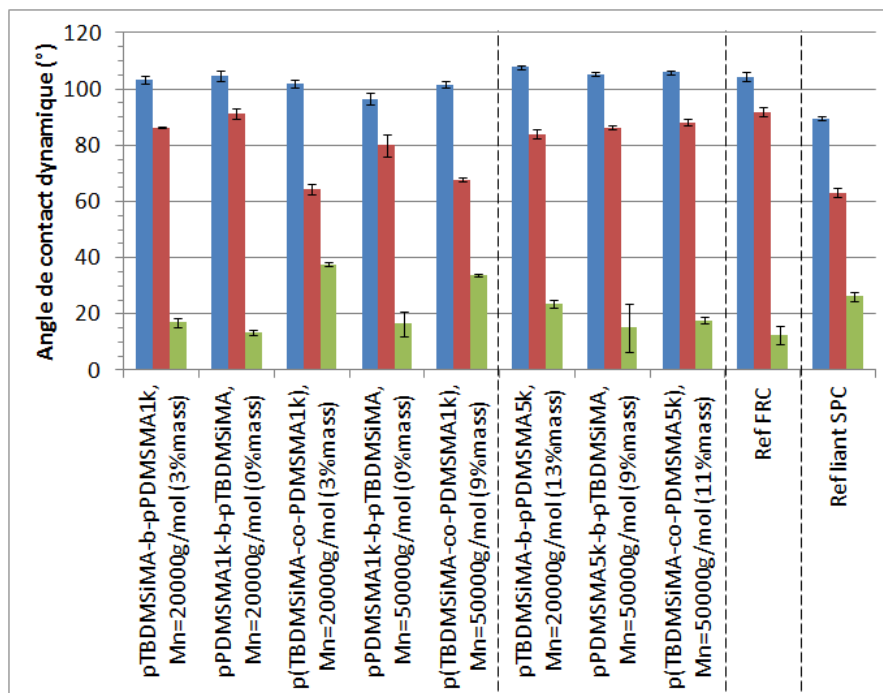


Figure IV-25 : Valeurs des angles de contact dynamiques obtenues avec l'eau déionisée θ_{adv} , θ_{rec} et $\Delta\theta$ mesurés sur les copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA1k ou de PDMSMA5k, ainsi que pour une peinture FRC silicone de référence et un liant SPC de référence. Entre parenthèses, la proportion de chaînes de PDMSMA résiduelles.

Suivant leur valeur de $\Delta\theta$, il est possible de classer les polymères à base de MATM2 et ceux à base de TBDMSiMA et de PDMSMA tels que :

copolymères diblocs TBDMSiMA/PDMSMA < copolymères diblocs MATM2

< copolymères statistiques TBDMSiMA/PDMSMA ≈ copolymères statistiques MATM2.

laissant espérer de meilleures propriétés anti-salissures marines pour les copolymères diblocs qui ont les hystérèses les plus faibles.⁴³

Tableau IV-11 : Récapitulatif des valeurs d'angles de contact et d'énergies de surface pour les copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA.

PDMSMA	Polymères (^a)	Angles de contact (°)												Énergies de surface (mJ/m ²)							
		Statiques						Dynamiques (avec l'eau)						Owens Wendt			Van Oss				
		θ_{eau}	$\pm$	θ_{gly}	$\pm$	$\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$	$\pm$	θ_{adv}	$\pm$	θ_{rec}	$\pm$	$\Delta\theta$	$\pm$	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^{LW}	γ_{AB}^s	γ_s^+	γ_s^-
1000	pTBDMSiMA- <i>b</i> -pPDMSMA1k, $M_n \approx 20\text{kg/mol}$, (3% _{mass})	101,5	1,0	91,1	0,4	53,5	1,2	103,3	1,4	86,4	0,3	17,0	1,6	31,0	30,9	0,1	31,7	30,9	0,8	0,1	1,1
	pPDMSMA1k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 20\text{kg/mol}$, (0% _{mass})	96,6	0,3	96,0	1,0	53,2	1,7	104,6	2,0	91,3	1,7	13,4	0,8	27,8	27,3	0,5	36,2	31,0	5,2	1,2	5,5
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA1k), $M_n \approx 20\text{kg/mol}$, (3% _{mass})	100,8	0,4	98,5	0,5	66,3	0,9	102,0	1,5	64,4	2,0	37,6	0,7	21,8	21,1	0,8	26,6	23,8	2,8	0,5	4,1
	pPDMSMA1k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 50\text{kg/mol}$, (0% _{mass})	103,4	0,6	87,0	1,1	56,3	1,3	96,6	2,2	80,0	4,0	16,5	4,5	31,0	31,0	0,1	29,1	29,0	0,1	0,0	0,1
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA1k), $M_n \approx 50\text{kg/mol}$, (9% _{mass})	100,1	0,4	97,3	0,6	67,3	0,7	101,6	1,1	67,8	0,7	33,8	0,6	21,5	20,4	1,1	25,7	23,3	2,4	0,3	4,4
5000	pTBDMSiMA- <i>b</i> -pPDMSMA5k, $M_n \approx 20\text{kg/mol}$, (13% _{mass})	106,1	0,2	95,8	0,4	55,1	1,0	107,8	0,7	84,0	1,8	23,8	1,4	30,5	30,5	0,0	31,1	30,0	1,1	0,4	0,7
	pPDMSMA5k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 20\text{kg/mol}$, (3% _{mass})	102,8	2,8	85,1	1,3	53,8	2,0	b	b	b	b	b	b	33,2	33,2	0,0	30,8	30,7	0,1	0,1	0,0
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA5k), $M_n \approx 20\text{kg/mol}$, (5% _{mass})	104,4	0,5	86,2	3,3	56,3	1,3	b	b	b	b	b	b	32,1	32,1	0,0	29,3	29,3	0,1	0,1	0,0
	pPDMSMA5k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 50\text{kg/mol}$, (9% _{mass})	104,5	0,3	99,3	0,6	59,2	0,9	105,3	0,7	86,4	0,8	15,1	8,5	26,4	26,3	0,1	30,3	27,7	2,6	0,8	2,2
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA5k), $M_n \approx 50\text{kg/mol}$, (11% _{mass})	103,9	0,4	99,4	0,7	59,8	0,7	105,9	0,6	88,2	1,2	17,7	1,2	25,9	25,9	0,1	30,1	27,4	2,7	0,8	2,3

(^a) Entre parenthèses, le taux de PDMSMA résiduel dans le copolymère

(^b) Les angles de contact dynamiques n'ont pas pu être mesurés, car la surface des revêtements était trop rugueuse.

6. MISE EN ÉVIDENCE DE LA MORPHOLOGIE : ÉTUDE PRÉLIMINAIRE

6.1. Rappels bibliographiques

6.1.1. Morphologies des copolymères à blocs

Les copolymères à blocs peuvent former diverses structures ordonnées aussi appelées morphologies avec des longueurs caractéristiques à l'échelle mésoscopique suivant le nombre de blocs différents, leur composition et la manière dont ils sont liés (linéaires, greffés, en étoile, cycliques).⁴⁴

Le comportement de séparation de phases pour des copolymères à blocs peut être décrit théoriquement par différentes approches.^{45,46} Selon Leibler⁴⁷, la séparation de phases de copolymères diblocs AB, composés de deux blocs immiscibles A et B, est dictée par le paramètre d'interaction de Flory-Huggins (χ , qui mesure l'incompatibilité entre les deux blocs), le degré de polymérisation (N) et la fraction volumique des blocs (ϕ_A et ϕ_B). Le produit χN détermine le degré de ségrégation. Suivant la valeur de χN , trois régimes différents peuvent être distingués : (i) la limite de faible-ségrégation pour $\chi N \leq 10$, (ii) la région de ségrégation intermédiaire pour $10 < \chi N \leq 50$ et (iii) la limite de forte ségrégation pour $\chi N \rightarrow \infty$.⁴⁸

Les copolymères diblocs peuvent s'auto-assembler et adopter différentes morphologies de microphases à l'équilibre (Figure IV-26). La forme des domaines ségrégués est gouvernée par la fraction volumique du bloc minoritaire et par l'incompatibilité des blocs. Pour $\phi_A \approx 20\%$, le bloc minoritaire forme une phase sphérique cubique centrée dans une matrice du bloc majoritaire. Quand $\phi_A \approx 30\%$, la morphologie change en cylindres formant une phase hexagonale. Des lamelles alternées sont formées quand les deux blocs ont des fractions volumiques égales. Une phase gyroïde ou des couches perforées peuvent se former à $\phi_A \approx 38\%$ pour des incompatibilités moyennes et élevées respectivement. La dimension des domaines de ségrégation de phase, par exemple, le diamètre des cylindres est proportionnel à la masse molaire du bloc minoritaire à la puissance deux tiers et peut typiquement varier entre ≈ 5 et ≈ 100 nm en changeant la masse molaire du bloc.⁴⁶

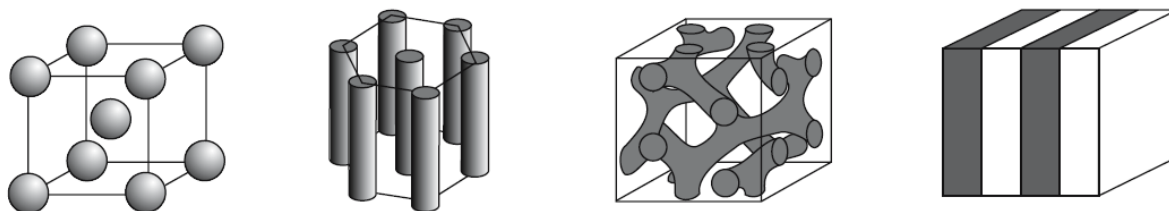


Figure IV-26 : Morphologies des copolymères diblocs : sphères, cylindres, gyroïde et lamelles. Les phases inverses ne sont pas présentées.⁴⁹

Le premier diagramme de phase théorique complet a ainsi été élaboré par Matsen⁵⁰ (Figure IV-27). Expérimentalement, des diagrammes de phases en adéquation avec la théorie ont également été établis notamment par Khandpur *et al.*⁵¹ pour des copolymères pSt-*b*-PI en fondu. La plupart des études réalisées sur la morphologie des copolymères se fait dans le régime de forte ségrégation avec des copolymères de masse molaire élevée (χN élevé).

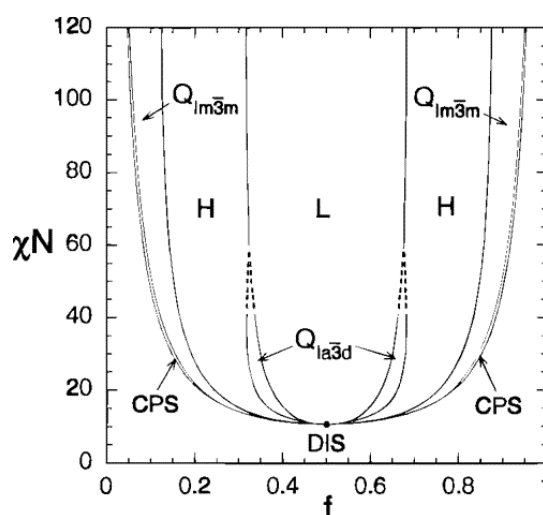


Figure IV-27 : Diagramme de phase théorique d'un copolymère dibloc. L (lamellaire), H (cylindrique), Q_{la3d} (bicontinue), Q_{lm3m} (sphères), CPS (sphères cubique face centrée), et DIS (désordonnée).⁵⁰

6.1.2. Morphologies des copolymères greffés

Il a été prouvé expérimentalement, et par des prédictions théoriques, que les considérations thermodynamiques concernant les interactions polymère-polymère dans les copolymères greffés sont analogues à celles qui gouvernent la séparation de phases dans les copolymères diblocs, bien qu'il existe quelques différences du fait de l'architecture greffée.⁵²⁻⁶⁶

Pour les copolymères greffés, le nombre et la disposition des branchements peuvent jouer un rôle important dans la séparation de phases. Il a été proposé que le nombre de branchements par chaîne polymère soit pris en compte, permettant ainsi de prédire si un polymère peut subir une micro-séparation de phase à température ambiante.⁶⁰ Ainsi, la ségrégation de phases dans les

copolymères greffés est estimée en calculant $\chi N/\lambda$, où λ est le nombre de branchements moyen par chaîne, au lieu de χN pour les copolymères diblocs.

Plusieurs études ont été réalisées sur la morphologie de copolymères greffés avec des chaînes de PDMS pendantes. Maynard *et al.*⁶⁷ ont étudié la morphologie de copolymères greffés de type pVAc-*g*-PDMS et pVAc-*g*-pSt contenant de 1 à 3 branchements, ce qui représente 19 à 41%_{mol} du copolymère. Les valeurs de $\chi N/\lambda$ ont été calculées pour ces copolymères, afin de prédire l'ampleur de la séparation de phases de ces copolymères, à l'aide d'une estimation du paramètre χ à partir des valeurs des paramètres de solubilité de chaque type de polymère.⁶⁸ Des séparations de phases modérées ont été généralement prédites par les valeurs de $\chi N/\lambda$. Ces prédictions ont été corroborées par des analyses thermiques montrant deux valeurs de T_g distinctes du pVAc et du PDMS ou du pSt, ainsi qu'en Microscopie Electronique à Transmission (MET) où les segments de pVAc-*g*-PDMS et pVAc-*g*-pSt présentent localement une séparation de phases avec des domaines riches en PDMS ou en pSt dans une matrice de pVAc (Figure IV-28).



Figure IV-28 : Image MET d'un copolymère greffé pVAc-*g*-PDMS avec des domaines riches en PDMS dans une matrice de pVAc plus claire. Barre d'échelle = 100nm.

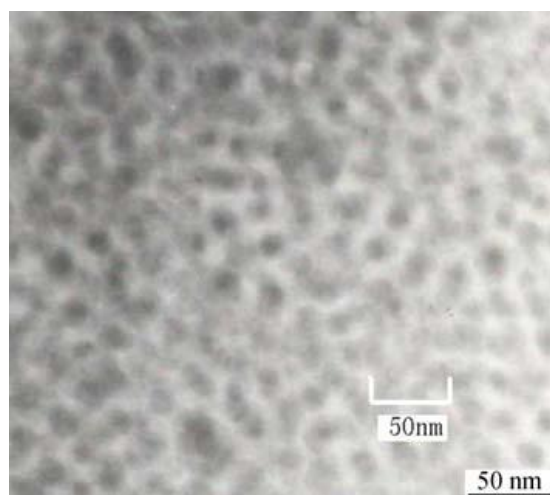


Figure IV-29 : Image MET d'un copolymère greffé pSt-*g*-PDMS mettant en évidence une micro-séparation de phases avec des sphères de 10-20nm.³⁴

Une micro-séparation de phases, avec des sphères de 10-20 nm, a également été observée en MET par Wu *et al.*³⁴ pour un copolymère greffé pSt-*g*-PDMS de masse molaire 86000 g/mol, contenant 20%_{mass} de PDMS15k (Figure IV-29).

Smith *et al.*⁶⁹ ont mis en évidence la morphologie de copolymères greffés pMMA-*g*-PDMS de masse molaire ≈ 100000 g/mol. Ils ont observé en MET des domaines sphériques de PDMS dans une matrice de pMMA pour de faibles composition en PDMS (Figure IV-30). Pour des compositions plus élevées, par exemple 45%_{mass} en PDMS, une morphologie en cylindres est obtenue. Ils ont également montré que la taille des domaines augmente avec la longueur de la chaîne PDMS pendante. Aucune morphologie n'a été observée pour les copolymères à base de PDMSMA1k.

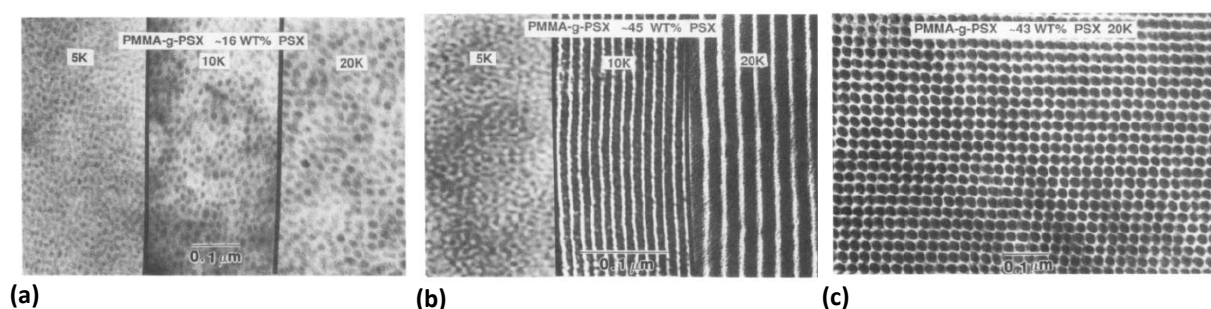


Figure IV-30 : Images MET de pMMA-*g*-PDMS à base de PDMSMA5k, PDMSMA10k et PDMSMA20k de composition (a) 16 et (b) 45%_{mass}, ainsi qu'une vue perpendiculaire de la morphologie cylindrique d'un copolymère à base de PDMSMA20k

La morphologie de copolymères pMMA-*g*-PDMS a également été étudiée par Miyata *et al.*⁷⁰ Ils ont montré en MET une séparation de phases pour des copolymères pMMA-*g*-PDMS de masse molaire totale comprise entre 65 et 75000 g/mol ($I_p > 2$), comprenant entre 30 et 70%_{mol} de PDMSMA6k. Le degré de ségrégation de phases obtenu dans cette étude est moins important que pour des copolymères diblocs équivalents.

6.2. Copolymères à base de monomères hybrides MATM2

La morphologie des copolymères à blocs à base de MATM2 a été étudiée par Microscopie à Force Atomique (AFM) sur un copolymère pMATM2-*b*-pMMA de masse molaire $M_n \approx 50000$ g/mol et contenant 40%_{mol} de MATM2. L'étude a été réalisée sur un film mince obtenu par spin coating à partir d'une solution de polymère à 2mg/mL dans le THF déposée sur wafer de silicium, suivi d'une mise sous atmosphère saturée en THF pendant 5 jours.

La Figure IV-31 présente les images obtenues par AFM, en hauteur et en phase, pour ce copolymère. L'image en hauteur montre que la surface du copolymère est lisse avec une rugosité inférieure à 5nm. Sur l'image en phase, un contraste de phase est visible. La présence de domaines de ségrégation confirme l'incompatibilité détectée par les résultats obtenus précédemment en DSC pour les copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA. Il existe donc une séparation de phases entre les blocs pMATM2 et pMMA du copolymère. Néanmoins, aucune morphologie précise de type

lamellaire, sphérique ou cylindrique n'est observée. Ceci peut s'expliquer par une valeur de χN faible. Les polymères se trouveraient donc dans un domaine de faible ségrégation. Malheureusement, la valeur de χ de ces copolymères n'est pas connue et ne peut pas être estimée par la théorie de Van Krevelen du fait de la présence d'atomes de silicium.

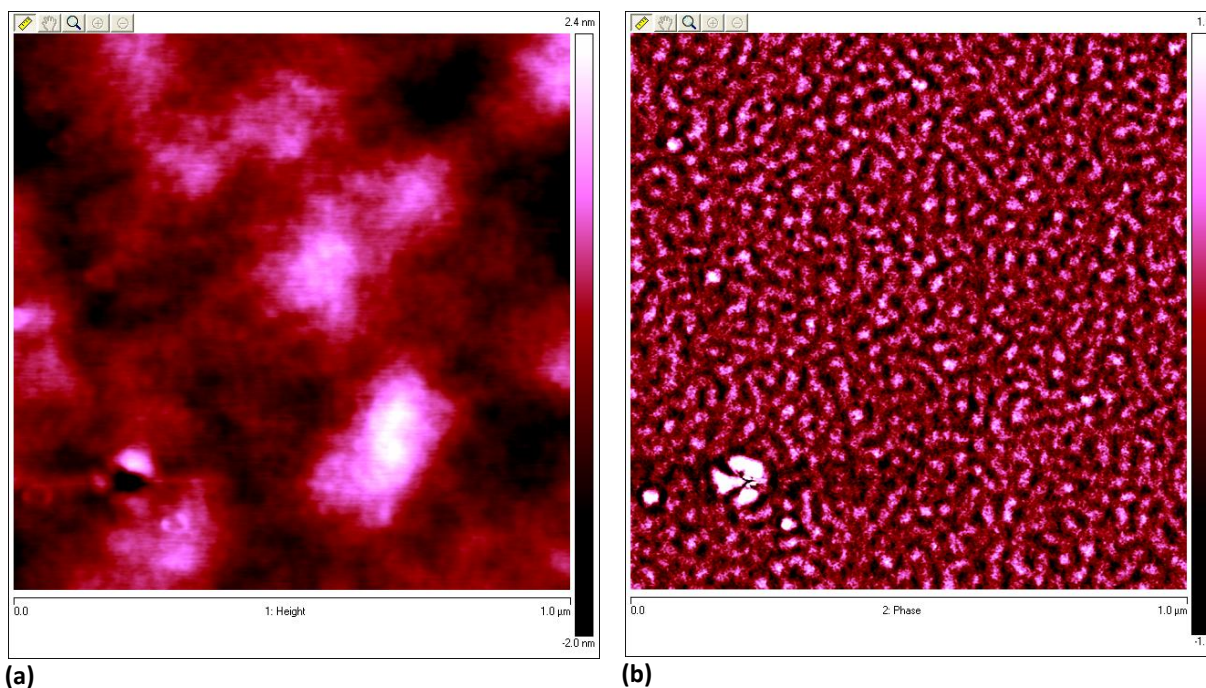


Figure IV-31 : Images AFM (a) en hauteur et (b) en phase d'un copolymère dibloc pMATM2-*b*-pMMA contenant 40%mol de MATM2, de masse molaire $M_n \approx 50000$ g/mol, soumis à des vapeurs de THF.

6.3. Copolymères diblocs et statistiques à base de monomères méthacrylate de tri-alkylsilyle et méthacrylate de PDMS

La morphologie des copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA a été étudiée par diffusion des rayons-X aux petits angles (SAXS). Les copolymères ont été mis en solution dans du xylène (ou du THF) et appliqués sur un support en silicone. Ils ont ensuite été soumis à des vapeurs de xylène (ou de THF), ou bien recuits en température à 100°C pendant une semaine. Les films ainsi traités ont été analysés par SAXS au laboratoire Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes (SRSMC, UMR 7565).

Les copolymères étudiés ne présentent pas d'organisation, car aucun échantillon ne présente plusieurs pics de diffraction permettant d'identifier une morphologie spécifique. Par contre, certains

échantillons présentent un large pic de diffraction, mettant en évidence un certain degré de ségrégation de phases dans les copolymères (Figure IV-32).

Il n'est pas possible de mettre en évidence les paramètres influant préférentiellement la séparation de phases dans ces copolymères tels que l'architecture (dibloc/statistique), la masse molaire du PDMS ou la masse molaire totale du copolymère.

La nature du solvant utilisé au cours du traitement influence la séparation de phases des polymères mais aucun ne semble la favoriser préférentiellement. En effet, pour certains polymères un pic de diffraction est observé sous THF mais pas sous xylène, et inversement (Tableau IV-12).

Tableau IV-12 : Pics de diffraction obtenus en SAXS pour les copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA.

	M_n (g/mol)	Polymères	d (nm)	
			THF	Xylène
PDMSMA1k	20000	pPDMSMA1k- <i>b</i> -pTBDMSiMA	-	11,2
		p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA1k)	7,4	-
	50000	pPDMSMA1k- <i>b</i> -pTBDMSiMA	7,4	22,4
		p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA1k)	-	-
PDMSMA5k	20000	pPDMSMA5k- <i>b</i> -pTBDMSiMA	19,6	-
		p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA5k)	-	22,4
	50000	pPDMSMA5k- <i>b</i> -pTBDMSiMA	-	-
		p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA5k)	-	-

Le recuit en température ne semble pas favoriser la séparation de phases de ces copolymères, puisqu'aucun pic n'est observé sur les analyses SAXS pour les copolymères recuits, à part un pic large peu intense pour le copolymère pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA $M_n \approx 50000$ g/mol, appliqué à partir d'une solution de THF (données non présentées ici).

Ainsi, ces études en AFM et en SAXS ont permis de montrer qu'une certaine organisation peut être observée sur un copolymère dibloc à base de MATM2 et pour plusieurs copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA. Aucune morphologie spécifique n'a pu être mise en évidence dans les conditions de traitement sous solvant et en température utilisées. Une étude plus approfondie, en AFM et en SAXS, sur l'influence des conditions de préparation des films et de traitement permettrait probablement de mettre en évidence des conditions optimales pour l'observation de morphologies spécifiques.

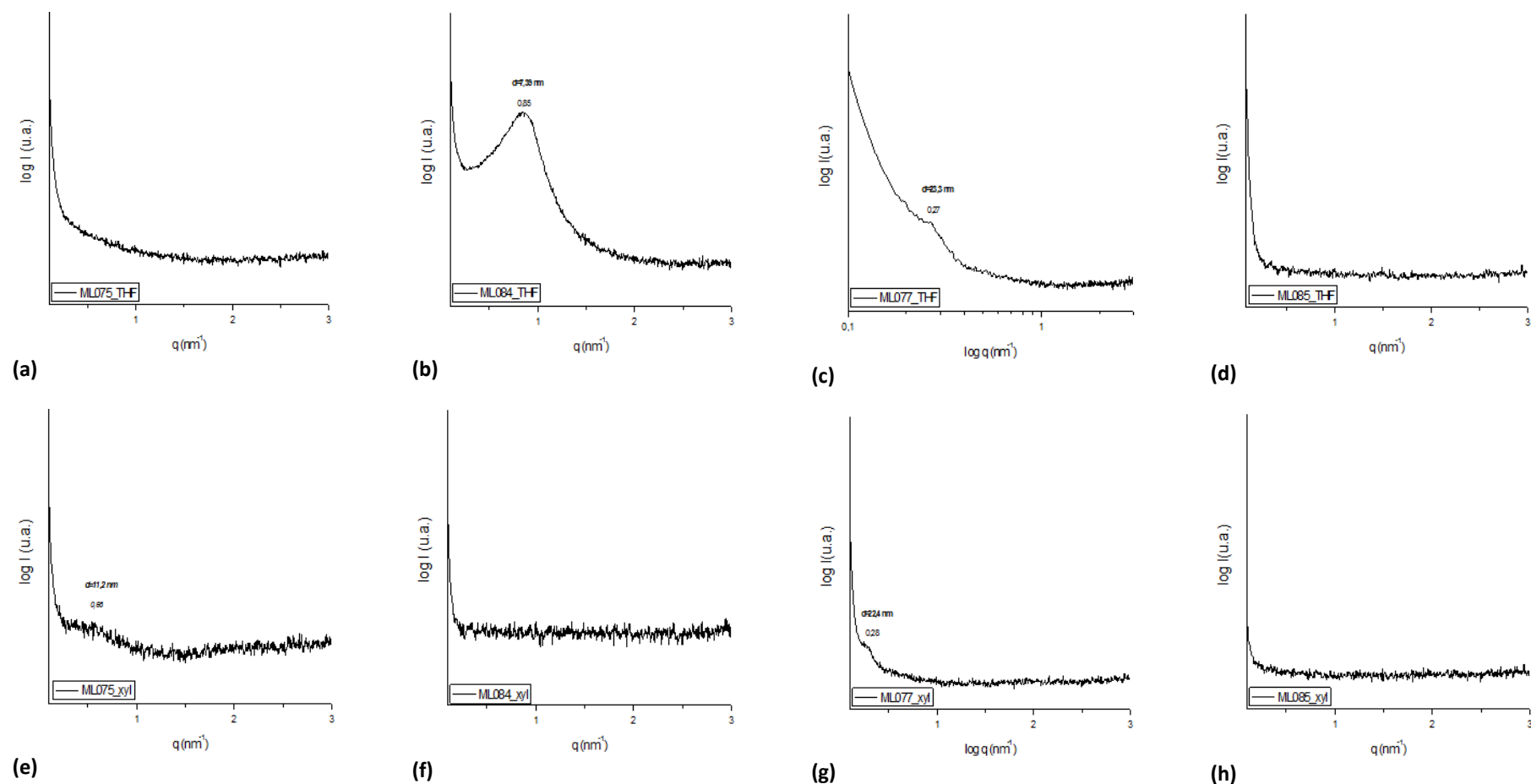


Figure IV-32 : Quelques exemples de spectres SAXS obtenus pour les copolymères à base de PDMSMA1k après traitement sous atmosphère de THF (a-d) ou de xylène (e-h) pour les copolymères (a, e) pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n \approx 20000$ g/mol, (b, f) p(TBDMSiMA-*co*-PDMSMA1k), $M_n \approx 20000$ g/mol, (c, g) pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n \approx 50000$ g/mol, et (d, h) p(TBDMSiMA-*co*-PDMSMA1k), $M_n \approx 50000$ g/mol.

7. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, les polymères synthétisés au Chapitre II et au Chapitre III ont été caractérisés par différentes techniques d'analyse. Les résultats obtenus ont permis de mettre en évidence plusieurs effets de la microstructure des chaînes polymères (nature des unités monomères, composition, architecture (statistiques, à blocs, greffés), masse molaire des copolymères, nature des bouts de chaînes) sur leurs propriétés.

Les cinétiques d'hydrolyse des différents homopolymères silylés synthétisés aux Chapitres II et III ont été déterminées. Il a pu être mis en évidence l'influence de l'encombrement des unités monomères sur les cinétiques d'hydrolyse.

Une étude par ATG a permis de démontrer l'effet des groupements terminaux dithiobenzoates et trithiocarbonates sur la stabilité thermique des polymères synthétisés par le procédé RAFT. De plus, la nature des groupes latéraux présents sur les chaînes principales méthacryliques influence les étapes de dégradation thermique. Il a été mis en évidence que la présence de chaînes issues de réaction de terminaison pendant le procédé RAFT diminue la stabilité thermique des homopolymères. Les copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA ont une stabilité thermique similaire quelle que soit leur masse molaire, leur architecture ou la masse molaire du PDMSMA. Par contre, une augmentation de la masse molaire du PDMSMA entraîne une influence sur les étapes de dégradation des polymères.

Les polymères ont également été caractérisés par DSC. Il a été mis en évidence que la nature du groupement latéral joue un rôle sur la valeur de T_g des homopolymères. Pour les copolymères à base de MATM2, les copolymères diblocs présentent deux transitions vitreuses à des températures proches des T_g des homopolymères correspondants alors que les copolymères statistiques n'ont qu'une T_g intermédiaire. Ainsi, les deux blocs incompatibles permettent à ces copolymères diblocs de présenter une séparation de phases. De même, les copolymères diblocs à base de TBDMSiMA et de PDMSMA ont deux transitions vitreuses à des températures proches des T_g du pTBDMSiMA et du PDMSMA mettant en évidence une séparation de phases entre le bloc pTBDMSiMA et le bloc pPDMSMA. Les copolymères statistiques ont une valeur de T_g intermédiaire mais la T_g des chaînes PDMS est toujours détectée. Ceci prouve que dans ces copolymères, la structure greffée permet également une séparation de phases entre la chaîne principale et les chaînes de PDMS pendantes distribuées aléatoirement le long de la chaîne principale.

Par la suite, les propriétés de formation de film des polymères ont été étudiées. Il a notamment été montré que les valeurs de T_g et l'architecture des polymères influencent particulièrement l'aspect des films obtenus.

Des mesures d'angles de contact ont été réalisées sur ces films de polymères. Toutes les surfaces des copolymères synthétisés sont hydrophobes. Pour les copolymères à base de MATM2, il a été montré l'importance significative de l'architecture des copolymères sur les propriétés de surface. En effet, les copolymères diblocs ont des énergies de surface bien plus faibles que les copolymères statistiques équivalents. Ces énergies de surface sont proches des valeurs obtenues pour des revêtements de type FRC. De plus, la proportion en unités monomères MATM2 influence la valeur de l'énergie de surface des polymères. Pour les copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA, les copolymères diblocs et statistiques présentent des valeurs d'angles de contact similaires et des énergies de surface faibles grâce à la présence des chaînes PDMS. Les valeurs d'énergie de surface sont proches des valeurs obtenues pour les revêtements de type FRC. Suivant leur valeur d'hystérèse faible⁴³, de meilleures propriétés anti-salissures marines sont espérées pour les copolymères greffés diblocs à base de TBDMSiMA et PDMSMA ainsi que les copolymères diblocs à base de MATM2 par rapport à leurs équivalents statistiques.

Finalement, une étude préliminaire a permis de montrer qu'une certaine organisation peut être observée sur un copolymère dibloc à base de MATM2 (par AFM) et pour plusieurs copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA (par SAXS), mais aucune morphologie spécifique n'a pu être mise en évidence. Ceci peut être dû au fait que les copolymères étudiés ont une masse molaire pas assez élevée ou que les blocs ne sont pas assez incompatibles, résultant en une valeur de χN faible, d'où une faible séparation de phases. Cette étude par AFM et SAXS devrait être tout de même poursuivie, notamment pour étudier l'influence des conditions de préparation de film et de traitement sur la séparation de phases.

8. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Randall, J. C. In *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*; John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- (2) Legge, T. M.; Slark, A. T.; Perrier, S. J. *Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 6980–6987.
- (3) Moad, G.; Chong, Y. K.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polymer* **2005**, *46*, 8458-8468.
- (4) Postma, A.; Davis, T. P.; Li, G.; Moad, G.; O'Shea, M. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5307-5318.
- (5) Postma, A.; Davis, T. P.; Evans, R. A.; Li, G.; Moad, G.; O'Shea, M. S. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5293-5306.
- (6) Postma, A.; Davis, T. P.; Moad, G.; O'Shea, M. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5371-5374.
- (7) Chong, B.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Skidmore, M.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 755–762.
- (8) Xu, J.; He, J.; Fan, D.; Tang, W.; Yang, Y. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3753-3759.
- (9) Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Polym. Int.* **2011**, *60*, 9–25.
- (10) *Handbook of RAFT Polymerization*; Barner-Kowollik, C., Éd.; 2008.
- (11) Katsikas, L.; Avramovic, M.; Cortés, B.; Milovanovic, M.; Kalagasidis-Krusic, M.; Popovic, I. J. *Serb. Chem. Soc.* **2008**, *73*, 915-921.
- (12) Ngo, V. G. Nanoparticules hybrides oxydes métalliques/polymères : synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université du Sud Toulon-Var: La Garde, France, 2011.
- (13) Kashiwagi, T.; Inaba, A.; Brown, J. E.; Hatada, K.; Kitayama, T.; Masuda, E. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2160-2168.
- (14) Laachachi, A.; Cochez, M.; Ferriol, M.; Leroy, E.; Lopez Cuesta, J. ; Oget, N. *Polym. Degrad. Stab.* **2004**, *85*, 641-646.
- (15) Vodnik, V. V.; Vuković, J. V.; Nedeljković, J. M. *Colloid Polym. Sci.* **2009**, *287*, 847-851.
- (16) Peterson, J. D.; Vyazovkin, S.; Wight, C. A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 8087-8092.
- (17) Kashiwagi, T.; Inabi, A.; Hamins, A. *Polym. Degrad. Stab.* **1989**, *26*, 161-184.
- (18) Dvornic, P. R. In *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*; Jones, R.G.; Ando, W.; Chojnowski, Julian: Dordrecht, The Netherlands, 2000; p. 185-212.
- (19) Thomas, T. H.; Kendrick, T. C. *J. Polym. Sci., Part A-2* **1969**, *7*, 537–549.
- (20) Grassie, N.; Macfarlane, I. G. *Eur. Polym. J.* **1978**, *14*, 875-884.
- (21) Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lageard, M. *Polymer* **2002**, *43*, 2011-2015.
- (22) Camino, G.; Lomakin, S. M.; Lazzari, M. *Polymer* **2001**, *42*, 2395-2402.

- (23) Jovanovic, J. D.; Govedarica, M. N.; Dvornic, P. R.; Popovic, I. G. *Polym. Degrad. Stab.* **1998**, *61*, 87-93.
- (24) Charles, L.; Lejars, M.; Margaillan, A.; Bressy, C. *Int. J. Mass Spectrom.* **2012**, *311*, 31-39.
- (25) Grant, D. H.; Grassie, N. *Polymer* **1960**, *1*, 125-134.
- (26) Mansur, C. R. E.; Monteiro, E. E. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *68*, 345–354.
- (27) Korshak, V. V. *The chemical structure and thermal characteristics of polymers*; 1st edition.; Israel Program for Scientific Translations, 1971.
- (28) Cheng, C.; Powell, K. T.; Khoshdel, E.; Wooley, K. L. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7195-7207.
- (29) Thermal Transitions of Homopolymers: Glass Transition & Melting Point.
- (30) Fox, T. G. *Bull. Am. Phys. Soc.* **1956**, *1*, 123.
- (31) Buzin, A. I.; Pyda, M.; Costanzo, P.; Matyjaszewski, K.; Wunderlich, B. *Polymer* **2002**, *43*, 5563-5569.
- (32) Belorgey, G.; Sauvet, G. In *Silicon-Containing Polymers: The Science and Technology of Their Synthesis and Applications*; Jones, R.G.; Ando, W.; Chojnowski, Julian: Dordrecht, The Netherlands, 2000; p. 43-78.
- (33) Cameron, G. G.; Chisholm, M. S. *Polymer* **1986**, *27*, 437-440.
- (34) Wu, N.; Huang, L.; Zheng, A. *Front. Solid State Chem.* **2006**, *1*, 350-356.
- (35) Holohan, A. T.; George, M. H.; Barrie, J. A.; Parker, D. G. *Polymer* **1994**, *35*, 977-982.
- (36) Cameron, G. G.; Chisholm, M. S. *Polymer* **1986**, *27*, 1420-1422.
- (37) Saringat, H. B.; Alfadol, K. I.; Khan, G. M. *Pak. J. Pharm. Sci.* **2005**, *18*, 25–38.
- (38) Owens, D. K.; Wendt, R. C. *J. Appl. Polym. Sci.* **1969**, *13*, 1741-1747.
- (39) Van Oss, C. J.; Good, R. J.; Chaudhury, M. K. *J. Colloid Interface Sci.* **1986**, *111*, 378-390.
- (40) Hoipkemeier-Wilson, L.; Schumacher, J. F.; Carman, M. L.; Gibson, A. L.; Feinberg, A. W.; Callow, M. E.; Finlay, J. A.; Callow, J. A.; Brennan, A. B. *Biofouling* **2004**, *20*, 53-63.
- (41) Brandrup, J. *Polymer Handbook*; John Wiley & Sons, 2003.
- (42) Wu, S. J. *Polym. Sci., Part C: Polym. Symp.* **1971**, *34*, 19-30.
- (43) Schmidt, D. L.; Brady, Lam, K.; Schmidt, D. C.; Chaudhury, M. K. *Langmuir* **2004**, *20*, 2830-2836.
- (44) Abetz, V.; Simon, P. F. W. In *Block Copolymers I*; Abetz, V., Éd.; Springer-Verlag: Berlin/Heidelberg; Vol. 189, p. 125-212.
- (45) Hamley, I. W. *The Physics of Block Copolymers*; First Edition.; Oxford University Press, USA, 1999.
- (46) Bates, F. S.; Fredrickson, G. H. *Phys. Today* **1999**, *52*, 32-38.
- (47) Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, *13*, 1602-1617.

- (48) Lecommandoux, S.; Lazzari, M.; Liu, G. In *Block Copolymers in Nanoscience*; Chemistry, ssimo L. F. of; Liu, G.; Lecommandoux, S., Éd.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008; p. 1–7.
- (49) Abetz, V.; Goldacker, T. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 16–34.
- (50) Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1091-1098.
- (51) Khandpur, A. K.; Foerster, S.; Bates, F. S.; Hamley, I. W.; Ryan, A. J.; Bras, W.; Almdal, K.; Mortensen, K. *Macromolecules* **1995**, *28*, 8796-8806.
- (52) Floudas, G.; Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pakula, T.; Fischer, E. W. *Macromolecules* **1994**, *27*, 7735-7746.
- (53) Pochan, D. J.; Gido, S. P.; Pispas, S.; Mays, J. W.; Ryan, A. J.; Fairclough, J. P. A.; Hamley, I. W.; Terrill, N. J. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5091-5098.
- (54) Pochan, D. J.; Gido, S. P.; Pispas, S.; Mays, J. W. *Macromolecules* **1996**, *29*, 5099-5105.
- (55) Gido, S. P.; Lee, C.; Pochan, D. J.; Pispas, S.; Mays, J. W.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7022-7028.
- (56) Xenidou, M.; Beyer, F. L.; Hadjichristidis, N.; Gido, S. P.; Tan, N. B. *Macromolecules* **1998**, *31*, 7659-7667.
- (57) Lee, C.; Gido, S. P.; Poulos, Y.; Hadjichristidis, N.; Tan, N. B.; Trevino, S. F.; Mays, J. W. *Polymer* **1998**, *39*, 4631-4638.
- (58) Beyer, F. L.; Gido, S. P.; Büschl, C.; Iatrou, H.; Uhrig, D.; Mays, J. W.; Chang, M. Y.; Garetz, B. A.; Balsara, N. P.; Tan, N. B.; Hadjichristidis, N. *Macromolecules* **2000**, *33*, 2039-2048.
- (59) Olvera de la Cruz, M.; Sanchez, I. C. *Macromolecules* **1986**, *19*, 2501-2508.
- (60) Shinozaki, A.; Jasnow, D.; Balazs, A. C. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2496-2502.
- (61) Foster, D. P.; Jasnow, D.; Balazs, A. C. *Macromolecules* **1995**, *28*, 3450-3462.
- (62) Gido, S. P.; Wang, Z.-G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 6771-6782.
- (63) Runge, M. B.; Bowden, N. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10551-10560.
- (64) Palyulin, V.; Potemkin, I. *Polym. Sci., Ser. A* **2007**, *49*, 473-481.
- (65) Miura, Y.; Kaneko, T.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Jinnai, H.; Okamoto, Y. *Chemistry – An Asian Journal* **2007**, *2*, 662–672.
- (66) Lanson, D.; Ariura, F.; Schappacher, M.; Borsali, R.; Deffieux, A. *Macromolecules* **2009**, *42*, 3942-3950.
- (67) Maynard, H. D.; Lyu, S.-P.; Fredrickson, G. H.; Wudl, F.; Chmelka, B. F. *Polymer* **2001**, *42*, 7567-7574.
- (68) Van Krevelen, D. W.; Hoftyzer, P. J. *Properties of polymers their estimation and correlation with chemical structure*; Elsevier.; New York, 1976.
- (69) Smith, S. D.; DeSimone, J. M.; Huang, H.; York, G.; Dwight, D. W.; Wilkes, G. L.; McGrath, J. E. *Macromolecules* **1992**, *25*, 2575-2581.

(70) Miyata, T.; Takagi, T.; Uragami, T. *Macromolecules* **1996**, *29*, 7787-7794.

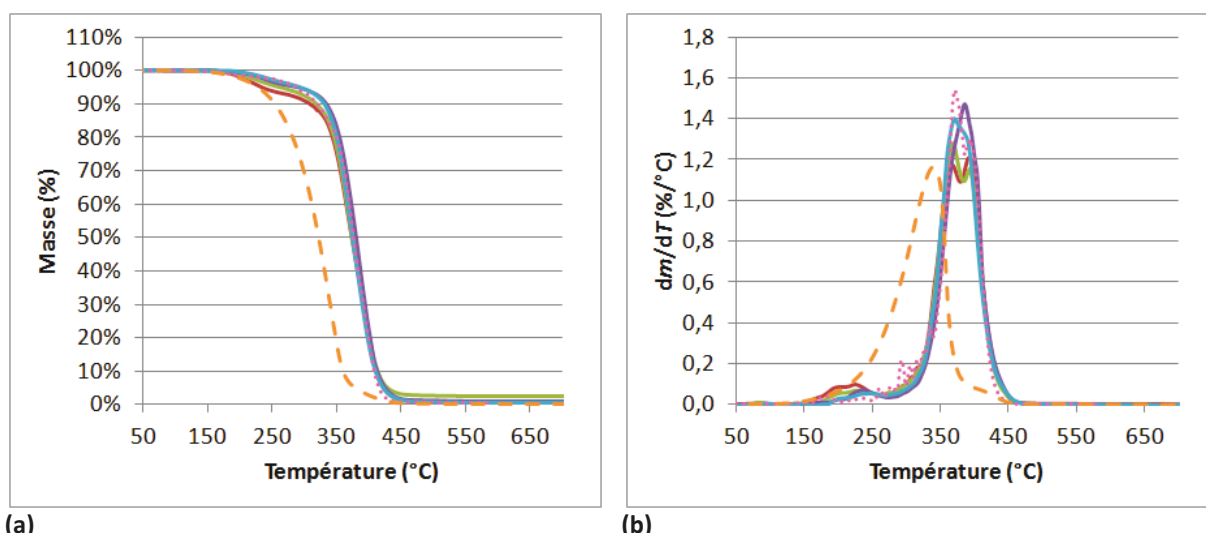
9. ANNEXES

Tableau IV-13 : Températures de dégradation des homopolymères pTBSiMA et pTiPSiMA, synthétisés avec du CTA-0610, de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol. Conditions : 20°C/min.

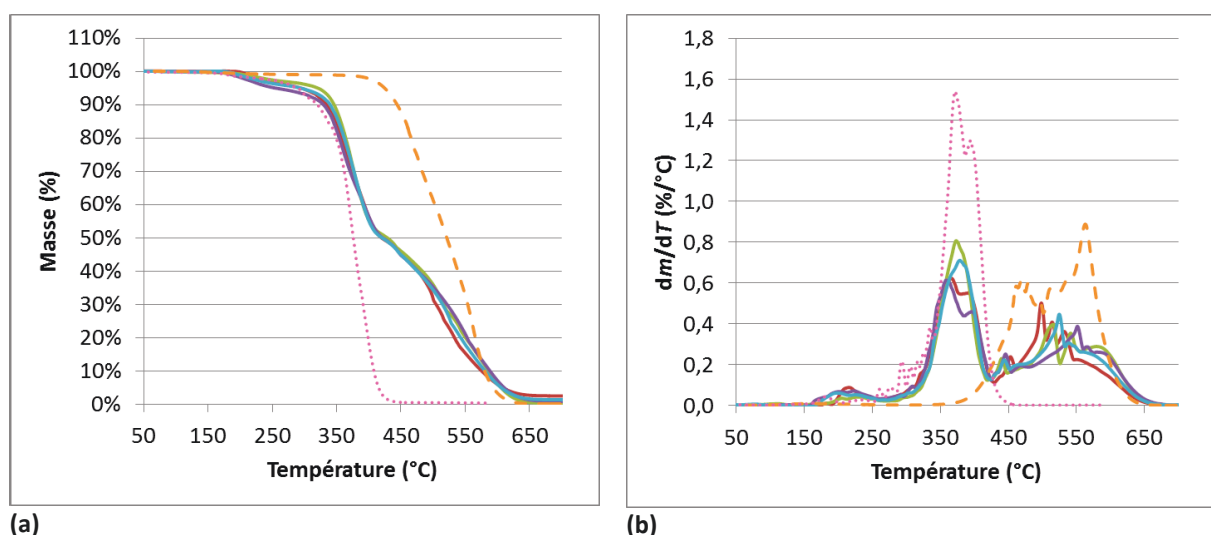
Conditions	Polymères	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{20\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{90\%}$ (°C)	Résidus (%)
azote	pTBSiMA-CPDB	276	302	339	379	415	0%
	pTiPSiMA-CPDB	244	276	330	368	405	0%
	pTBDMSiMA-CPDB	290	318	349	376	413	0%
	pTBSiMA-CTA-0610	203	219	246	356	408	0%
	pTiPSiMA-CTA-0610	210	221	245	353	397	0%
air	pTBSiMA-CPDB	291	308	331	375	412	2%
	pTiPSiMA-CPDB	274	299	321	370	411	3%
	pTBDMSiMA-CPDB	296	314	327	352	382	0%
	pTBSiMA-CTA-0610	228	247	280	344	415	4%
	pTiPSiMA-CTA-0610	228	243	271	350	401	3%

Tableau IV-14 : Températures de dégradation des homopolymères pMAD3M et pMATM2, synthétisés avec du CTA-0610, de masse molaire $M_n \approx 10000$ g/mol. Conditions : 20°C/min.

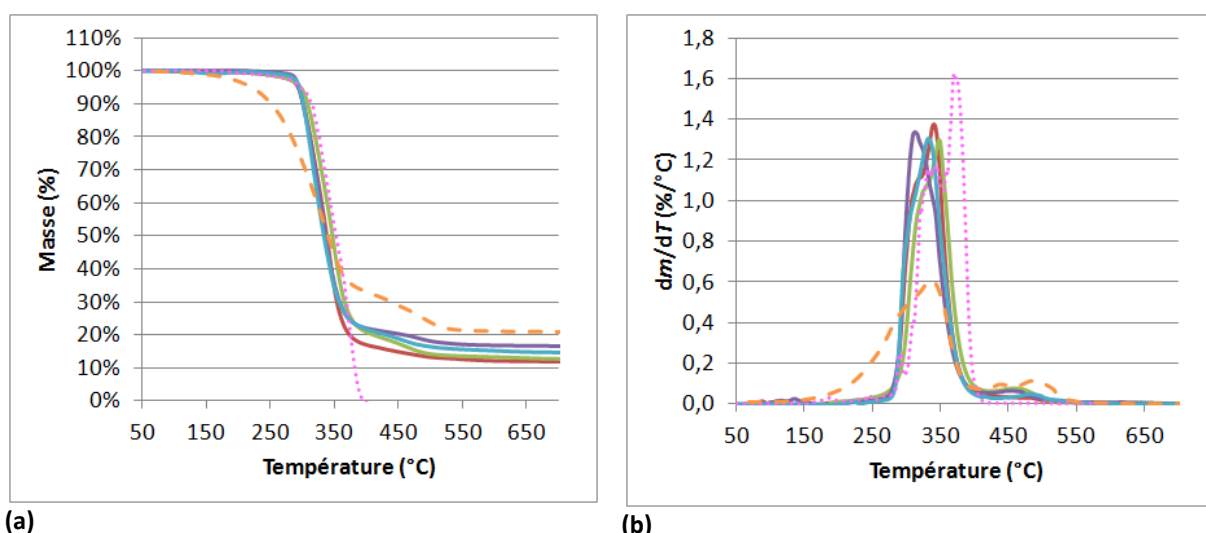
Conditions	Polymères	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{20\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{90\%}$ (°C)	Résidus (%)
azote	pMAD3M-CTA-0610	176	186	199	275	414	0%
	pMATM2-CTA-0610	199	209	237	345	406	0%
air	pMAD3M-CTA-0610	181	191	207	292	390	1%
	pMATM2-CTA-0610	214	241	289	347	384	0%



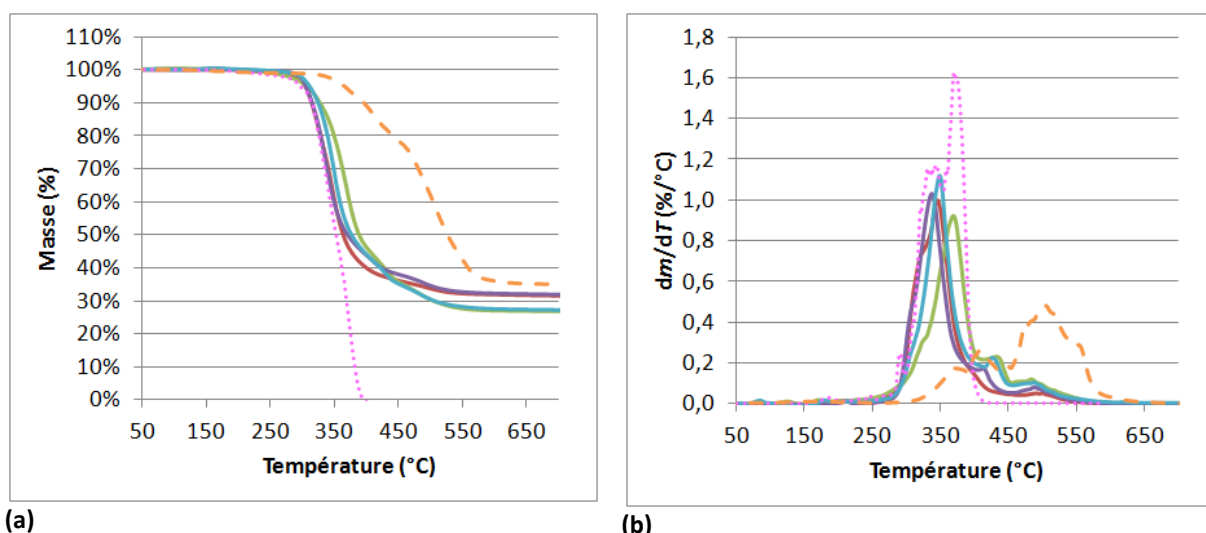
(a) (b)
 Figure IV-33 : Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour les copolymères greffés (—) pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n \approx 20000$ g/mol, (—) p(TBDMSiMA-*co*-PDMSMA1k), $M_n \approx 20000$ g/mol, (—) pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n \approx 50000$ g/mol, (—) p(TBDMSiMA-*co*-PDMSMA1k), $M_n \approx 50000$ g/mol, (····) un homopolymère pTBDMSiMA, $M_n \approx 10000$ g/mol, (---) le macromonomère PDMSMA1k. Conditions : 20°C/min, sous azote.



(a) (b)
 Figure IV-34 : Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour les copolymères greffés (—) pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n \approx 20000$ g/mol, (—) p(TBDMSiMA-*co*-PDMSMA5k), $M_n \approx 20000$ g/mol, (—) pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n \approx 50000$ g/mol, (—) p(TBDMSiMA-*co*-PDMSMA5k), $M_n \approx 50000$ g/mol, (····) un homopolymère pTBDMSiMA, $M_n \approx 10000$ g/mol, (---) le macromonomère PDMSMA5k. Conditions : 20°C/min, sous azote.



(a) (b)
Figure IV-35 : Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour les copolymères greffés (—) pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n \approx 20000$ g/mol, (—) p(TBDMSiMA-*co*-PDMSMA1k), $M_n \approx 20000$ g/mol, (—) pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n \approx 50000$ g/mol, (—) p(TBDMSiMA-*co*-PDMSMA1k), $M_n \approx 50000$ g/mol, (····) un homopolymère pTBDMSiMA, $M_n \approx 10000$ g/mol, (---) le macromonomère PDMSMA1k. Conditions : 20°C/min, sous air.



(a) (b)
Figure IV-36 : Évolution (a) de la perte de masse et (b) de la dérivée de la perte de masse en fonction de la température pour les copolymères greffés (—) pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n \approx 20000$ g/mol, (—) p(TBDMSiMA-*co*-PDMSMA5k), $M_n \approx 20000$ g/mol, (—) pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n \approx 50000$ g/mol, (—) p(TBDMSiMA-*co*-PDMSMA5k), $M_n \approx 50000$ g/mol, (····) un homopolymère pTBDMSiMA, $M_n \approx 10000$ g/mol, (---) le macromonomère PDMSMA5k. Conditions : 20°C/min, sous air.

Tableau IV-15 : Températures de dégradation des copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA. Conditions : 20°C/min, sous air ou sous azote.

	Polymères	$T_{5\%}$ (°C)	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{20\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	$T_{90\%}$ (°C)	Résidus (%)
azote	pTBDMSiMA, $M_n \approx 10000$ g/mol	290	318	349	376	413	0
	PDMSMA1k	228	255	282	323	360	1
	pTBDMSiMA- <i>b</i> -pPDMSMA1k, $M_n \approx 20000$ g/mol	280	316	346	380	419	3
	pPDMSMA1k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 20000$ g/mol	234	309	344	374	412	1
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA1k), $M_n \approx 20000$ g/mol	262	319	347	375	414	3
	pPDMSMA1k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 50000$ g/mol	288	334	355	380	413	1
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA1k), $M_n \approx 50000$ g/mol	293	331	350	375	410	1
	PDMSMA5k	425	444	466	521	580	0
	pTBDMSiMA- <i>b</i> -pPDMSMA5k, $M_n \approx 20000$ g/mol	308	352	373	425	603	2
	pPDMSMA5k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 20000$ g/mol	293	335	358	420	576	3
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA5k), $M_n \approx 20000$ g/mol	321	346	364	429	586	1
	pPDMSMA5k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 50000$ g/mol	255	329	354	421	589	1
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA5k), $M_n \approx 50000$ g/mol	293	340	361	421	581	2
air	pTBDMSiMA, $M_n \approx 10000$ g/mol	296	314	327	352	382	0
	PDMSMA1k	221	252	284	341	-	21
	pTBDMSiMA- <i>b</i> -pPDMSMA1k, $M_n \approx 20000$ g/mol	298	313	328	355	464	8
	pPDMSMA1k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 20000$ g/mol	293	301	311	337	-	12
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA1k), $M_n \approx 20000$ g/mol	297	308	320	347	-	13
	pPDMSMA1k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 50000$ g/mol	295	302	312	337	-	17
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA1k), $M_n \approx 50000$ g/mol	295	301	309	332	-	15
	PDMSMA5k	364	395	442	526	-	35
	pTBDMSiMA- <i>b</i> -pPDMSMA5k, $M_n \approx 20000$ g/mol	230	317	340	385	-	30
	pPDMSMA5k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 20000$ g/mol	305	314	329	364	-	32
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA5k), $M_n \approx 20000$ g/mol	306	327	349	389	-	27
	pPDMSMA5k- <i>b</i> -pTBDMSiMA, $M_n \approx 50000$ g/mol	306	315	329	371	-	32
	p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA5k), $M_n \approx 50000$ g/mol	310	324	339	376	-	27

Chapitre V

PROPRIÉTÉS EN IMMERSION DES LIANTS POLYMÈRES ET DES PEINTURES FORMULÉES

SOMMAIRE

1.	Introduction.....	213
2.	Rappels bibliographiques	213
2.1.	Généralités sur la formulation de peinture.....	213
2.1.1.	Principaux composants d'une peinture.....	213
2.1.2.	Particularités des peintures anti-salissures marines	215
2.2.	Revêtements anti-salissures marines érodables à base de polymères silylés.	215
3.	Formulation de peintures anti-salissures marines.....	217
3.1.	Composition des peintures.....	217
3.2.	Application des peintures.....	218
3.3.	Caractérisation des revêtements formulés avant immersion.....	219
3.3.1.	Aspect visuel	219
3.3.2.	Hydrophobie et énergie de surface.....	219
4.	Évolution des propriétés des liants polymères et des revêtements formulés en immersion	222
4.1.	Évolution des propriétés d'érosion en immersion statique en eau de mer artificielle.....	222
4.1.1.	Liants et revêtements formulés contenant des copolymères à base de MATM2	222
4.1.2.	Copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA.....	226
4.2.	Évolution de l'hydrophobie des surfaces en immersion statique en eau de mer artificielle....	227
4.2.1.	Liants et revêtements formulés contenant des copolymères à base de MATM2	227
4.2.2.	Copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA.....	234

4.3. Évolution des activités anti-salissures marines des revêtements en immersion statique <i>in situ</i>	237
4.3.1. Formulations contenant des polymères à base de MATM2	237
4.3.2. Formulations contenant des copolymères à base de TBDMSiMA, MMA et PDMSMA.....	246
5. Conclusions.....	247
6. Références bibliographiques	249
7. Annexes	251

1. INTRODUCTION

Ce chapitre traite de l'évolution des propriétés des liants polymères synthétisés aux Chapitres II et III ainsi que des revêtements formulés à partir de ces derniers, au cours de leur immersion en eau de mer artificielle ou en immersion *in situ* en Mer Méditerranée.

Dans la partie 2., quelques rappels bibliographiques sont donnés sur les principes généraux de formulation de peintures et les particularités afférentes aux peintures anti-salissures marines. Les revêtements anti-salissures marines érodables à base de (méth)acrylates de tri-alkylsilyle sont revus en détails.

La partie 3. concerne la formulation de peintures anti-salissures marines à partir de copolymères à base de MATM2 synthétisés dans le Chapitre II ou à base de copolymères greffés synthétisés dans le Chapitre III. Trois types de formulation ont été testés : à base d'Econea et de Seanine, d'oxyde cuivreux Cu_2O et de Seanine, et sans biocides. Les revêtements ont été caractérisés, avant immersion, en termes d'hydrophobie et d'énergie de surface.

Par la suite, les liants polymères seuls et les revêtements formulés ont été immergés en eau de mer artificielle afin de déterminer leur capacité à s'éroder par mesure de perte de masse et déterminer l'évolution de leurs propriétés de surface. De plus, l'efficacité anti-salissures marines des revêtements formulés a été évaluée *in situ*, au cours de leur immersion dans la Rade de Toulon pendant 7 à 18 mois pour les revêtements à base de MATM2 et 1 mois pour les revêtements à base de TBDMSiMA et de PDMSMA.

2. RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES

2.1. Généralités sur la formulation de peinture

2.1.1. Principaux composants d'une peinture

Une peinture est élaborée à partir de plusieurs composants (typiquement 10-15). Ils peuvent être divisés en 4 groupes principaux avec différentes fonctionnalités : les liants, les solvants, les pigments/charges et les additifs. Toutes les peintures ne se composent pas obligatoirement d'un ingrédient de chaque catégorie.

➤ Les liants

Les liants sont en général des polymères et constituent le composant essentiel des peintures et des vernis. Les fonctions principales du liant sont : la formation de film (cohésion de la peinture) et l'adhésion au substrat. Ils sont caractérisés par plusieurs critères dont leur(s) température(s) de transition vitreuse, leur module d'élasticité, leur adhérence au support, leur résistance à l'usure, aux agressions chimiques et physiques.

➤ Les solvants

Les solvants permettent de solubiliser le liant ou de diluer la formulation afin de favoriser son application. Leur élimination lors du séchage doit être aussi rapide et aussi régulière que possible. Le solvant principalement utilisé dans la formulation de peinture anti-salissures marines auto-polissantes est le xylène.

➤ Les pigments

Les pigments confèrent de l'opacité et de la couleur à la peinture. Ce sont des solides pulvérulents, de granulométrie très fine (généralement $<1\mu\text{m}$) tels que des minéraux (TiO_2 , ZnO , Fe_3O_4) ou des composés organiques dits aussi colorants (Toluidine Red, Copper Phthalocyanine Blue), insolubles dans le milieu de dispersion.

➤ Les charges

Leur rôle est notamment d'abaisser le prix de revient de la peinture. Elles peuvent également modifier certaines caractéristiques mécaniques, chimiques, électriques ou rhéologiques en agissant sur le pouvoir garnissant et la compacité, en améliorant la résistance à l'abrasion, aux UV, aux produits chimiques, et à l'eau. Ce sont des solides pulvérulents, de granulométrie en général supérieure à celle des pigments ($> 1\mu\text{m}$), principalement d'origine minérale, de couleur blanche, insolubles dans le milieu de dispersion et présentant peu de pouvoir opacifiant.

➤ Les additifs et adjuvants

Les additifs sont présents en faibles quantités dans les peintures (typiquement moins de 5%_{mass}), mais ont un effet marqué sur les propriétés de la peinture. Ils incluent les anti-mousses, les anti-peaux, les agents rhéologiques, les inhibiteurs de corrosion, les agents desséchants, les agents dispersants, les agents anti-salissures marines (ou biocides), etc. Ils peuvent être solubles ou insolubles dans le solvant de formulation.

Le taux de matières pulvérulentes (pigments, charges et additifs) d'une formulation influe sur les propriétés physico-chimiques du revêtement. Ce taux influence notamment : la perméabilité (porosité), les propriétés mécaniques, la résistance à la corrosion, la dureté, etc. La Concentration Pigmentaire Volumique (CPV) est définie comme le volume de pigments divisé par le volume de pigments plus le liant sec (c'est-à-dire sans le solvant). La CPV critique (CPVC) est la concentration de pigments pour laquelle les pigments sont emballés aussi près que possible et où le liant est en quantité exacte pour remplir les espaces laissés entre les pigments. Pour la formulation d'une peinture, la CPV doit normalement être inférieure à la CPVC, sinon la force de cohésion du film sec est très faible engendrant des risques de défauts mécaniques.

2.1.2. Particularités des peintures anti-salissures marines

Dans la plupart des peintures anti-salissures marines de type SPC, la quantité d'oxyde cuivreux (Cu_2O) peut atteindre 40%_{mass} de la formulation et est généralement complétée par l'ajout de co-biocides appelés « boosters biocides » (entre 5 et 10%_{mass}) afin d'obtenir une protection complète contre les salissures marines d'origine animale et végétale.¹ La quantité de biocides est basée sur les performances pratiques visées mais est en même temps limitée par la législation.

2.2. Revêtements anti-salissures marines érodables à base de polymères silylés.

Comme évoqué dans le Chapitre I (partie 3.1.1.3.), les revêtements anti-salissures marines auto-polissants (SPC) contiennent des liants polymères acryliques ou méthacryliques qui peuvent s'hydrolyser dans l'eau de mer. Leur efficacité anti-salissures marines repose (i) sur un mécanisme de diffusion d'eau qui dissout les pigments et biocides solubles dans une couche supérieure du revêtement (couche lixiviée), et (ii) une hydrolyse contrôlée du liant polymère, selon le Schéma I-1, qui devient soluble dans l'eau et génère le phénomène d'auto-polissage (érosion).

Les polymères à base de (méth)acrylates de tri-alkylsilyle ont cette capacité à s'hydrolyser en milieu basique, par l'hydrolyse de la liaison ester, les rendant solubles dans l'eau, ce qui en fait de bons candidats pour l'élaboration de revêtements auto-polissants. Ce type de polymères a déjà été utilisés en tant que liants pour peintures anti-salissures commerciales (par exemple : Intersmooth7465Si SPC (International Paint), Seaflo Neo (Chugoku Marine Paints), Sigma SylAdvance 800 (PPG), Sea Quantum (Jotun)).

Au laboratoire MAPIEM, des copolymères statistiques à base de différents méthacrylates de tri-alkylsilyle et de MMA ont été synthétisés et utilisés en tant que liants polymères hydrolysables pour peintures anti-salissures marines auto-polissantes.² Les résultats ont montré que la vitesse d'érosion de ces copolymères dépend de la polarité et de l'encombrement stérique des groupements alkyles liés à l'atome de silicium. De plus, la proportion en unités monomères silylés hydrolysables et la masse molaire des chaînes polymères sont également des paramètres clés influençant la vitesse d'érosion. Des peintures anti-salissures marines dérivées de ces copolymères statistiques ont été préparées et comparées à des peintures commerciales en termes d'érosion et de relargage de biocides. Des vitesses d'érosion plus rapides ont été observées pour les polymères portant des groupements tri-alkylsilyles avec au moins un groupement alkyle de type phényle. Des vitesses d'érosion plus faibles ont été obtenues avec des groupements alkyles plus encombrants comme les groupes *tert*-butyle. Les vitesses d'érosion ont pu être contrôlées efficacement par la modulation de la composition molaire en groupements hydrolysables, de la masse molaire des polymères érodables et de l'adjonction d'un co-monomère hydrophile tel que l'acide méthacrylique.

Nguyen et al.³ ont comparé les propriétés de copolymères statistiques et diblocs à base de TBDMSiMA et de MMA, synthétisés par le procédé RAFT. Ils ont démontré que l'érosion de ces liants est mieux contrôlée dans le cas des copolymères diblocs que des copolymères statistiques. Les copolymères diblocs pTBDMSiMA-*b*-pMMA ont montré un meilleur contrôle de l'érosion avec une vitesse d'érosion constante au cours du temps lors de leur immersion dynamique dans de l'eau de mer artificielle, à 40°C. De plus, la vitesse d'érosion de ces copolymères a pu être modulée en variant la proportion molaire des groupements hydrolysables dans le polymère et la proportion massique de copolymères mélangés avec du pMMA en solution dans le toluène.³

Xie et al.⁴ ont développé des revêtements réticulés à partir d'une résine auto-polissante à base de TBSiMA. Des mesures de perte de masse et de prise en eau en immersion ont montré que les revêtements obtenus génèrent un hydrogel en surface, dû à l'hydrolyse des groupements tri-*n*-butylsilyles dans la région supérieure du film, et qu'ils ont un comportement auto-polissant.

Les peintures anti-salissures marines commerciales contenant des copolymères silylés en tant que liants sont souvent modifiées par des co-liants ou d'autres composants afin d'ajuster les propriétés telles que les propriétés de film et les vitesses d'hydrolyse. Peuvent être cités comme exemples de la colophane⁵⁻¹¹, de la paraffine chlorée^{6,12}, des copolymères hydrophiles contenant des groupements lactames ou amides¹³, des copolymères contenant des groupements carboxylates métalliques¹⁴, des copolymères d'esters silylés branchés⁹ ou encore des fibres.¹¹

Les copolymères silylés étant sensibles à l'hydrolyse en présence d'eau, des agents desséchants sont généralement utilisés dans la formulation des peintures afin d'améliorer la stabilité en stockage des peintures, en piégeant l'humidité introduite par les matières premières, telles que les pigments et solvants.⁹

3. FORMULATION DE PEINTURES ANTI-SALISSURES MARINES

3.1. Composition des peintures

Dans cette étude, les copolymères diblocs à base de MATM2 et les copolymères greffés statistiques et diblocs à base de PDMSMA, TBDMSiMA et MMA ont été utilisés comme liants dans la formulation de peintures anti-salissures marines.

Trois types de formulation ont été étudiés : 1) à base de 2%_{mass} d'Econea et 2%_{mass} de Seanine, 2) à base 20%_{mass} de Cu₂O et 2%_{mass} de Seanine, et 3) sans biocides. Les peintures formulées contiennent donc beaucoup moins voire pas de biocides par rapport aux peintures anti-salissures marines commerciales actuellement sur le marché.¹ Pour les copolymères à base de MATM2, les trois types de formulations ont été utilisés. Pour les copolymères à base de TBDMSiMA, MMA et PDMSMA, seules les formulations 2) et 3) ont été réalisées.

Toutes les formulations utilisent du xylène en tant que solvant, de l'oxyde de titane en tant que pigment, un mélange de charges à base d'oxyde de zinc (ZnO), de talc et de carbonate de calcium (CaCO₃) en proportion massique équivalente. Des agents dispersants et épaississants ont également été ajoutés à la formulation. Les formulations ont une CPVC égale à 45% et ont été formulées avec une CPV d'environ 41,7%. Le protocole de formulation est détaillé dans le Chapitre VI.

Les formulations étudiées sont des formulations simples sans utilisation d'agents desséchants ou de co-liants généralement utilisés dans la formulation des peintures anti-salissures marines, afin de mettre en évidence l'effet principal des liants polymères utilisés dans nos formulations.

Les copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, M_n=20000 g/mol, contenant 40, 50 et 60%_{mol} en MATM2 ont été privilégiées pour la formulation, car les liants seuls présentent de bonnes propriétés de formation de film et les énergies de surface les plus faibles (cf. Chapitre IV). La formulation de

copolymères de masse molaire plus élevée ($M_n=50000$ g/mol) ou présentant un co-monomère BMA ont été également réalisées, car de bonnes propriétés de formation de film des polymères à des proportions en MATM2 plus faibles ont été obtenues. Les copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol, contenant 5 et 10%_{mol} de MATM2 n'ont pas pu être formulés, car ils étaient déjà partiellement hydrolysés lors de la formulation (5 mois après la synthèse) et seuls les polymères contenant 20, 30 et 50%_{mol} de MATM2 ont donc été formulés. Les copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA) contenant 5, 10, 20 et 30%_{mol} de MATM2 ont été formulés.

Les copolymères greffés statistiques et diblocs à base de TBDMSiMA et de PDMSMA n'ont pas été formulés, car la proportion molaire en TBDMSiMA dans ces copolymères est trop élevée pour des applications peintures anti-salissures marines, à savoir 83 ou 96%_{mol} selon la masse molaire du PDMSMA. Par contre, plusieurs copolymères greffés statistiques et diblocs à base de TBDMSiMA (30%_{mol}), de MMA et de PDMSMA (50%_{mass}) ont été formulés.

3.2. Application des peintures

Les peintures ont été appliquées sur des plaques de PVC sablées de dimension A6 (105x148x8 mm) (2 plaques par formulation) pour les immersions *in situ* et 5x2,5x3mm pour les mesures de perte de masse et d'angles de contact en immersion en eau de mer artificielle. Elles sont appliquées à l'aide d'un bar-coater de 150 ou 200 μ m afin d'obtenir des films secs d'une épaisseur d'environ 120 μ m. Une peinture SPC de référence, l'Intersmooth 360, a également été appliquée.

Les peintures formulées à base de MATM2 et à base de TBDMSiMA, souffrent d'une mauvaise stabilité lors du stockage en pot, puisqu'elles se gélifient après moins de 15 jours de stockage. Sachant qu'aucun agent desséchant n'a été utilisé dans les formulations, cette gélification est probablement due à la formation d'interactions à partir des groupements COO⁻ formés par l'hydrolyse des groupements MATM2 et TBDMSiMA avec l'humidité introduite par les autres composants de la peinture. Les peintures ont donc été généralement appliquées directement après l'étape de formulation. Pour les peintures à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000$ g/mol, et certaines peintures à base pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol, l'application sur plaques 5x2,5x3mm a eu lieu plusieurs jours après l'étape de formulation et n'a pas pu être effectuée, car les peintures étaient déjà gélifiées.

3.3. Caractérisation des revêtements formulés avant immersion

3.3.1. Aspect visuel

Les photographies des revêtements formulés avant immersion sont présentées dans les Tableaux V-2, V-3, V-4 et V-10 en annexes. Les revêtements sont d'aspect mat. Certains revêtements présentent des traces de bar-coater si les peintures ont été appliquées avec une viscosité trop importante.

3.3.2. Hydrophobie et énergie de surface

Le but de notre étude est de développer des revêtements hybrides FRC/SPC qui sont à la fois hydrolysables et à faible énergie de surface. Dans cette partie, des mesures d'angles de contact ont été effectuées afin de caractériser l'hydrophobie et l'énergie de surface des revêtements formulés avant immersion. Le but est d'obtenir des revêtements ayant des propriétés de surface proches de celles des revêtements de type FRC décrits au Chapitre I ($\theta_{\text{eau}} \geq 100^\circ$, $\gamma_s \approx 22 \text{ mJ/m}^2$).

Cette étude n'a été menée que sur les revêtements formulés à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000 \text{ g/mol}$ et pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000 \text{ g/mol}$.

Les valeurs des angles de contact statiques obtenus avec l'eau (θ_{eau}), le glycérol (θ_{gly}) et le diiodométhane ($\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$) ainsi que les valeurs d'angles de contact dynamiques avec l'eau (θ_{adv} , θ_{rec} , $\Delta\theta$) sont présentées dans le Tableau V-1. Les valeurs des énergies de surface des différents revêtements formulés ont été calculées à partir des valeurs d'angles de contact statique obtenues.

Quels que soient la proportion en MATM2 et le type de formulation, les valeurs de θ_{eau} sont plus élevées pour les peintures à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000 \text{ g/mol}$ ($105^\circ \leq \theta_{\text{eau}} \leq 112^\circ$) que celles à base de pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000 \text{ g/mol}$ ($93^\circ \leq \theta_{\text{eau}} \leq 101^\circ$), alors que les valeurs observées pour les polymères seuls étaient similaires. Des valeurs plus élevées de θ_{gly} , $\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$ et θ_{adv} sont également observées. Les revêtements formulés présentent en particulier des valeurs de θ_{rec} plus faibles et des valeurs d'hystérèse plus élevées que celles mesurées pour les liants seuls. L'ajout de charges semble donc influencer l'hétérogénéité de la surface, la mobilité des chaînes polymères ou les phénomènes de pénétration de l'eau dans le revêtement et son gonflement.

Tous les revêtements issus des peintures formulées à base de copolymères contenant du MATM2 présentent des valeurs d'énergies de surface faibles comprises entre 19,7 et 21,0 mJ/m²

pour les copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol, et entre 21,2 et 27,8 mJ/m² pour les copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA), $M_n=20000$ g/mol, selon le modèle d'Owens-Wendt. Comme pour les liants seuls, la composante dispersive de l'énergie de surface est largement prédominante par rapport à la composante polaire. Les composantes acide et base sont également très faibles.

Vues les mesures effectuées sur ces revêtements, des valeurs de θ_{eau} proches, voire supérieures à 100° et une faible énergie de surface sont attendues pour les revêtements formulés à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000$ g/mol qui n'ont pas été caractérisés en terme de propriétés de surface mais dont les propriétés anti-salissures marines ont été évaluées *in situ* (partie V.4.3.).

La peinture SPC de référence présente un angle de contact avec l'eau relativement élevé ($\theta_{\text{eau}}=105^\circ\pm1,9$) et une énergie de surface de 26,5 mJ/m². La plupart des revêtements issus des peintures formulées à base de copolymères contenant du MATM2 présentent une énergie de surface plus faible que celle de la référence SPC.

Chapitre V – PROPRIÉTÉS EN IMMERSION DES LIANTS POLYMÈRES ET DES PEINTURES FORMULÉES

Tableau V-1 : Valeurs des angles de contact statiques et dynamiques et des énergies de surface des revêtements issus de peintures à base de copolymères contenant du MATM2 et d'une peinture SPC de référence.

	Composition en MATM2	Type de formulation	Angles de contact (°)												Energies de surface (mJ/m²)							
			Statiques						Dynamiques (avec l'eau)						Owens Wendt			Van Oss				
			θ_{eau}	$\pm$	θ_{gly}	$\pm$	θ_{CH2I2}	$\pm$	θ_{adv}	$\pm$	θ_{rec}	$\pm$	$\Delta\theta$	$\pm$	γ_s	γ_s^d	γ_s^p	γ_s	γ_s^{LW}	γ_s^{AB}	γ_s^+	γ_s^-
pMATM2- <i>b</i> -pMMA, $M_n=50000$ g/mol	20% MATM2	Econea + Seanine	105	0,4	101	0,6	71	1,6	111	0,5	65	3,0	46	2,7	19,7	19,3	0,4	22,9	21,1	1,8	0,3	2,6
		Cu ₂ O + Seanine	109	0,8	105	1,5	71	0,7	113	0,8	54	5,8	59	5,5	20,3	20,2	0,1	23,8	21,6	2,2	0,6	2,0
		Sans Biocides	112	0,9	105	1,4	71	0,6	119	2,5	41	4,6	78	6,3	21,0	21,0	0,0	22,3	21,1	1,2	0,4	0,8
	30% MATM2	Econea +Seanine*																				
		Cu ₂ O + Seanine	109	1,9	107	1,6	69	1,0	118	3,3	53	2,3	64	5,2	20,9	20,9	0,0	25,9	22,3	3,3	1,2	2,3
		Sans Biocides*																				
	50% MATM2	Econea +Seanine*																				
		Cu ₂ O + Seanine	109	1,0	106	1,2	69	1,2	111	3,5	68	3,6	43	6,5	21,0	21,0	0,0	25,6	22,5	3,0	1,0	2,3
		Sans Biocides*																				
pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA), $M_n=20000$ g/mol	5% MATM2	Econea + Seanine	98	0,7	95	1,6	61	4,5	102	2,0	64	2,9	38	4,2	24,8	24,0	0,8	30,0	27,0	3,0	0,5	4,4
		Cu ₂ O + Seanine	93	0,9	87	2,3	57	3,9	92	2,6	47	1,5	45	3,5	27,8	26,1	1,7	29,8	28,9	0,9	0,0	4,4
		Sans Biocides	94	3,4	92	1,2	63	2,9	102	2,2	59	3,3	43	2,8	23,8	21,5	2,2	27,6	25,4	2,2	0,2	6,4
	10% MATM2	Econea + Seanine	100	1,2	98	0,7	66	2,4	99	1,7	65	1,9	34	1,3	22,0	21,1	0,8	26,6	23,9	2,7	0,4	4,2
		Cu ₂ O + Seanine	99	1,7	98	1,2	71	0,8	98	2,0	59	1,4	38	2,2	19,5	18,0	1,6	23,6	21,2	2,4	0,3	5,3
		Sans Biocides	99	1,2	98	0,8	67	1,5	99	1,3	59	3,7	39	3,4	21,2	19,9	1,3	26,9	23,4	3,4	0,5	5,7
	20% MATM2	Econea + Seanine	100	3,0	97	1,7	62	2,2	104	1,4	73	1,6	31	2,1	24,2	23,6	0,5	29,1	26,2	2,9	0,6	3,8
		Cu ₂ O + Seanine	98	1,3	94	2,7	64	0,8	105	2,4	69	1,2	36	2,2	23,6	22,4	1,2	27,5	25,3	2,1	0,3	4,5
		Sans Biocides	94	2,0	87	3,5	61	1,4	104	2,3	60	4,5	44	2,9	26,1	24,2	1,9	27,4	26,9	0,5	0,0	4,2
	30% MATM2	Econea + Seanine	100	1,6	94	3,1	66	1,4	105	1,1	75	1,6	24	2,3	22,9	21,9	1,0	24,7	23,9	0,9	0,1	3,0
		Cu ₂ O + Seanine	99	2,1	94	1,4	65	1,7	104	2,5	66	3,0	39	3,5	23,6	22,6	1,0	25,9	24,7	1,2	0,1	3,2
		Sans Biocides	101	1,3	96	1,7	67	1,6	107	1,0	67	2,0	41	2,2	22,2	21,4	0,8	25,0	23,5	1,5	0,2	3,2
	REF SPC			105	1,9	94	1,0	62	1,3	104	2,2	52	7,0	52	7,2	26,5	26,4	0,1	26,7	26,2	0,5	0,1

(*) Problèmes d'application des peintures formulées déjà gélifiées.

4. ÉVOLUTION DES PROPRIÉTÉS DES LIANTS POLYMÈRES ET DES REVÊTEMENTS FORMULÉS EN IMMERSION

Dans cette partie, les propriétés d'érosion et les propriétés de surface des liants polymères et des revêtements formulés ont été étudiées au cours de leur immersion statique en eau de mer artificielle. Le but est de mettre en évidence des propriétés d'auto-polissage des surfaces, comme celles rencontrées dans les peintures de type SPC et de s'assurer que les propriétés d'hydrophobie des revêtements sont maintenues au cours de l'immersion.

Ensuite, les propriétés anti-salissures marines des revêtements ont été évaluées au cours de leur immersion statique *in situ*, dans la Mer Méditerranée.

4.1. Évolution des propriétés d'érosion en immersion statique en eau de mer artificielle

Les propriétés d'érosion des liants et des revêtements formulés ont été évaluées par mesure de perte de masse en immersion dans de l'eau de mer artificielle à température ambiante. Le protocole d'expérimentation est détaillé dans le Chapitre VI. Brièvement, les polymères en solution ou les peintures formulées sont appliqués sur des plaques de PVC. Après évaporation du solvant, les plaques revêtues sont immergées dans un bain d'eau de mer artificielle. Périodiquement, les plaques sont retirées du milieu, rincées et séchées puis pesées afin de déterminer la perte de masse des revêtements au cours de l'immersion.

4.1.1. Liants et revêtements formulés contenant des copolymères à base de MATM2

Cette étude a été réalisée sur les copolymères seuls et revêtements formulés à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol (Figure V-1 et V-2) et pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000$ g/mol (Figure V-3).

Les résultats des mesures de perte de masse pour les copolymères seuls montrent que les deux types de polymères ne présentent pas de perte de masse mais plutôt une légère augmentation comprise entre 0 et 5% de la masse initiale, même après 5 mois d'immersion. Sur la Figure V-I (a), les pertes de masse observées pour les copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol contenant 30 et 50%_{mol} de MATM2 après 3 mois d'immersion sont dues à un écaillage des polymères. La prise de masse plus importante pour le copolymère contenant 10%_{mol} de MATM2 est due au fait que le

copolymère était déjà hydrolysé lorsque l'étude a débutée (~45% d'hydrolyse, 5 mois après la synthèse).

Pour les copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$ (Figure II-3 (a)), plus le copolymère contient d'unités monomères MATM2, plus la prise en masse est importante avec un taux maximal de 4%.

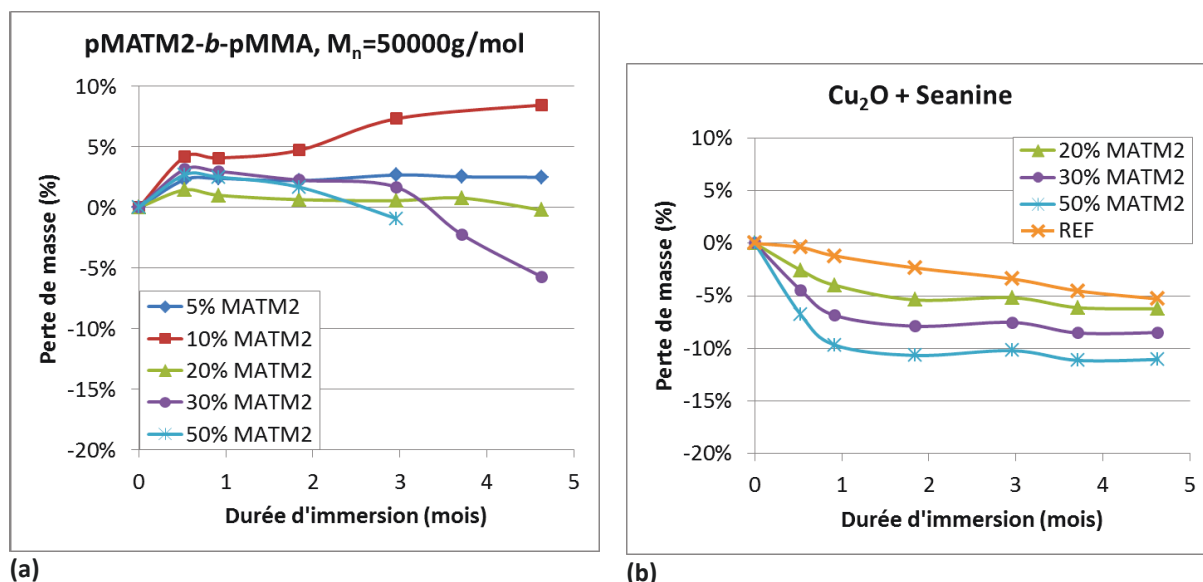


Figure V-1 : Évolution de la perte de masse en immersion statique en laboratoire, dans de l'eau de mer artificielle des revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$, avec une composition molaire en MATM2 de $\blacktriangle$ 20%, $\bullet$ 30% et $*$ 50%, (a) liants polymères seuls et (b) formulés avec 20%_{mass} de Cu₂O + 2%_{mass} de Seanine ; $\times$ peinture SPC de référence.

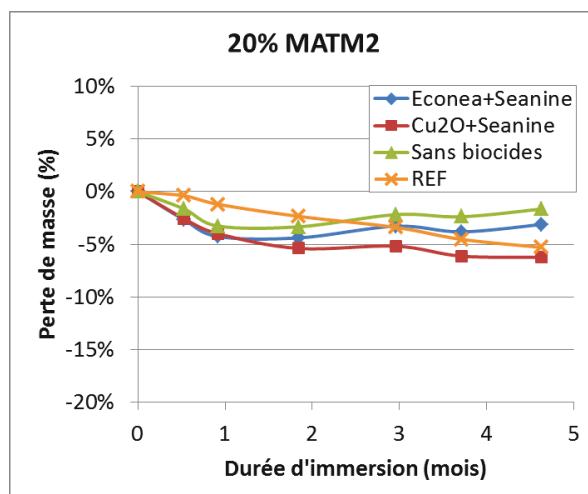


Figure V-2 : Évolution de la perte de masse en immersion statique en laboratoire, dans de l'eau de mer artificielle des revêtements formulés avec le copolymère dibloc pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$, contenant 20%_{mol} de MATM2 : formulation à base de $\blacklozenge$ 2%_{mass} Econe + 2%_{mass} Seanine, $\blacksquare$ 20%_{mass} de Cu₂O + 2%_{mass} de Seanine et $\blacktriangle$ sans biocides ; $\times$ peinture SPC de référence.

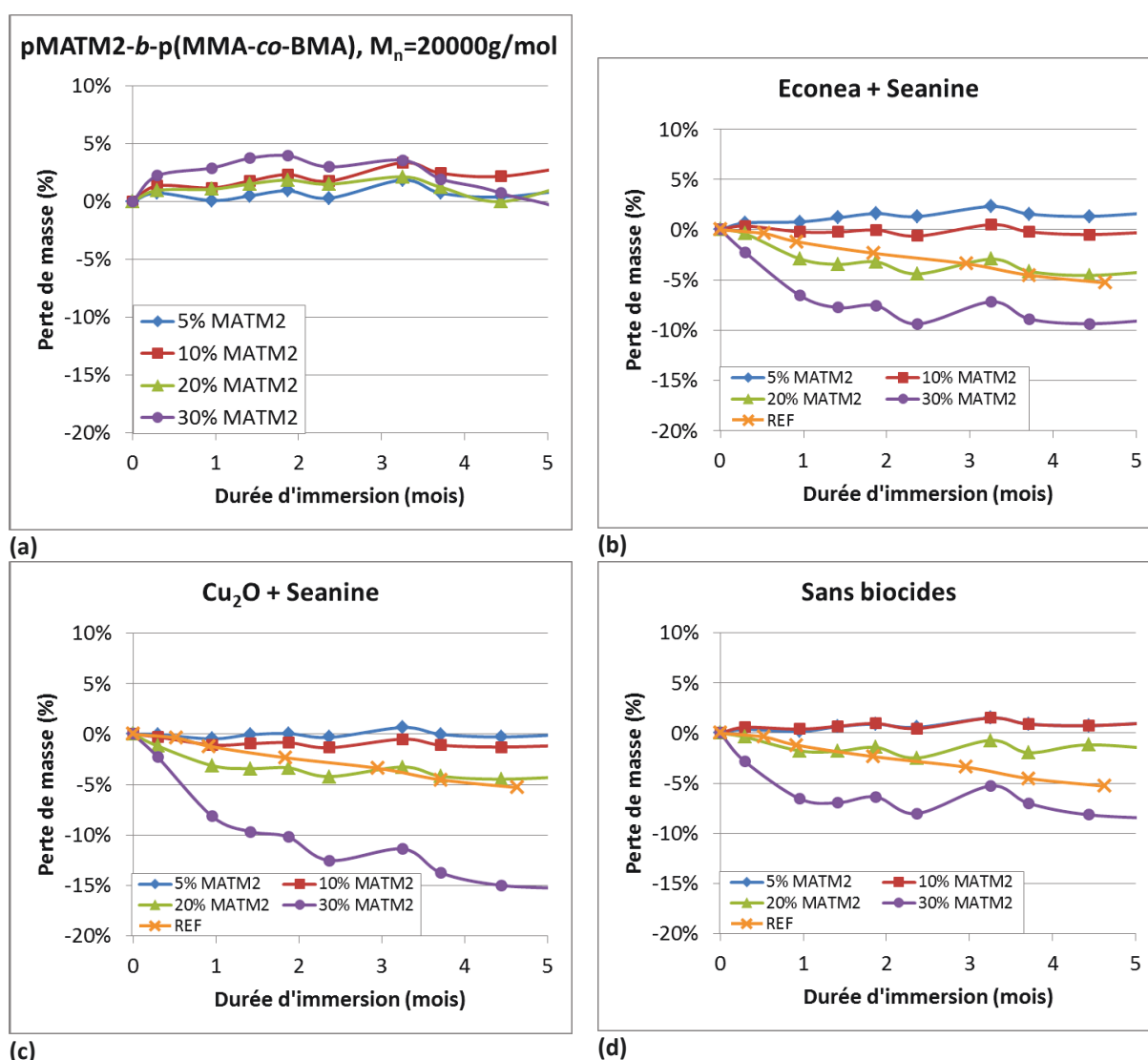


Figure V-3 : Évolution de la perte de masse en immersion statique en laboratoire, dans de l'eau de mer artificielle des revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$, avec une composition molaire en MATM2 de $\blacklozenge$ 5%, $\blacksquare$ 10%, $\blacktriangle$ 20% et $\bullet$ 30%, (a) liants polymères seuls, (b) formulés avec 2%_{mass} Ecomea + 2%_{mass} Seanine, (c) formulés avec 20%_{mass} de Cu_2O + 2%_{mass} de Seanine, (d) formulés sans biocides ; $\times$ peinture SPC de référence.

Ces prises de masse peuvent être expliquées par une hydratation du film polymère lors de l'immersion. La prise en eau du film polymère peut être due à plusieurs phénomènes : la diffusion de Fick (sans interaction de l'eau avec les groupements chimiques) et l'absorption d'eau par des interactions entre l'eau et le polymère.¹⁵ Le taux d'eau absorbée à saturation dépend de la proportion en fonctions hydrophiles capables d'interagir avec les molécules d'eau. En effet, comme évoqué dans la partie V.4.2.1., les copolymères à base de MATM2 s'hydrolysent rapidement dans l'eau de mer formant ainsi des groupements COO^- en surface. La surface hydrophile formée peut alors facilement absorber des molécules d'eau et gonfler.

Les copolymères diblocs à base de MATM2, sous forme de liants non formulés, ne semblent donc pas présenter de propriétés d'érosion (perte de masse) en immersion statique dans de l'eau de

mer artificielle. Néanmoins, un phénomène d'érosion peut se produire simultanément au phénomène de gonflement sans être observé par mesure de perte de masse s'il a lieu dans une moindre mesure en comparaison avec le gonflement du polymère par absorption d'eau.

Concernant les revêtements formulés, quels que soient le type de copolymère et le type de formulation, plus la proportion en MATM2 dans le copolymère est élevée et plus la perte de masse au cours de l'immersion est importante, donc plus l'érosion du revêtement est importante (Figure V-1 à V-3).

Comme le montre la Figure V-1(b), dans le cas des formulations à base de Cu_2O + Seanine, les revêtements à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$ et contenant entre 20 et 50%_{mol} de MATM2 s'érodent plus rapidement que la peinture SPC de référence. La vitesse de perte de masse au cours de l'immersion de ces copolymères n'est pas constante en comparaison à la peinture de référence. La perte de masse est plus rapide au cours du premier mois d'immersion puis semble se stabiliser, ce qui laisserait à penser que le revêtement ne s'érode plus ou en tous cas beaucoup moins vite après 1 mois d'immersion. Ce phénomène est observé quel que soit le type de formulation (Figure V-2).

Pour une proportion en MATM2 donnée de 20%_{mol}, la perte de masse est plus importante pour la formulation à base de Cu_2O + Seanine, que celle à base d'Econea + Seanine et que celle sans biocides (Figure V-2). Il n'est pas possible de conclure quant à une érosion plus ou moins importante en fonction du type de formulation, car la perte de masse est influencée à la fois par l'érosion et par la masse des charges et biocides qui peuvent être dissouts ou libérés dans le milieu. Le Cu_2O est en particulier plus dense que les autres charges et biocides d'où une perte de masse plus importante que les autres formulations même si l'érosion était similaire.

Pour les peintures à base de pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$, le comportement de perte de masse dépend largement de la proportion en MATM2 dans le copolymère. Ainsi, pour 5 et 10%_{mol} de MATM2, aucune perte de masse n'est observée, le revêtement a même tendance à absorber de l'eau (gain en masse) pour 5%_{mol} en MATM2 (Figure V-3 (b-d)). Pour 30%_{mol} en MATM2, la perte de masse est beaucoup plus importante. Dans le cas des formulations à base de Cu_2O , elle est même supérieure à la perte de masse associée au copolymère pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$ contenant 50%_{mol} de MATM2. Par contre, le revêtement à base de pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$, contenant 20%_{mol} de MATM2 présente une évolution de perte de masse intéressante puisqu'elle est similaire à celle de la peinture SPC de référence.

Comme observé précédemment, les peintures à base de Cu_2O présentent une perte de masse plus importante que les autres types de formulation. Ceci semblerait être dû principalement à

la dissolution de Cu_2O , charge de densité plus élevée par rapport aux autres charges, pigments et biocides présents dans les formulations, plutôt qu'à une érosion plus importante du revêtement.

Ainsi, alors que les liants polymères non formulés ne présentent aucune perte de masse donc aucune érosion au cours de leur immersion dans de l'eau de mer artificielle, une perte de masse est observée pour la plupart des peintures formulées. Cette perte de masse est associée à une érosion du revêtement, favorisée probablement par la dissolution des charges. Il est à noter que des phénomènes d'érosion et de gonflement peuvent avoir lieu simultanément et que les mesures de perte de masse ne permettent d'apprécier que la résultante globale de ces deux phénomènes qui engendrent des comportements opposés en termes de perte de masse.

Il a pu être mis en évidence que les revêtements formulés à base du copolymère dibloc pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$, contenant 20%_{mol} en MATM2, présentent un comportement d'érosion en immersion similaire à la peinture SPC de référence.

4.1.2. Copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA

Les résultats présentés concernent uniquement les polymères greffés diblocs et statistiques à base de TBDMSiMA et de PDMSMA, composés de 50%_{mass} de PDMSMA1k ou 5k (Figure V-4). Les liants polymères et les revêtements formulés contenant des copolymères greffés à base de TBDMSiMA, de MMA et de PDMSMA n'ont pas été étudiés par mesures de perte de masse en immersion.

Une prise en masse est observée notamment au cours du premier mois d'immersion pour tous les copolymères. Comme pour les copolymères à base de MATM2, ils semblent absorber de l'eau durant le premier mois. Par contre une phase de perte de masse s'amorce par la suite. Elle pourrait être due à une érosion du revêtement suite à l'hydrolyse des unités TBDMSiMA. Néanmoins, pour le moment, l'étude n'a pas pu être réalisée sur une assez longue durée d'immersion pour pouvoir conclure précisément sur cette perte de masse.

Il n'y a pas de différence notable dans le comportement des copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA en fonction de la longueur de chaîne des PDMSMA, de la masse molaire totale du copolymère ou de l'architecture du copolymère (dibloc ou statistique).

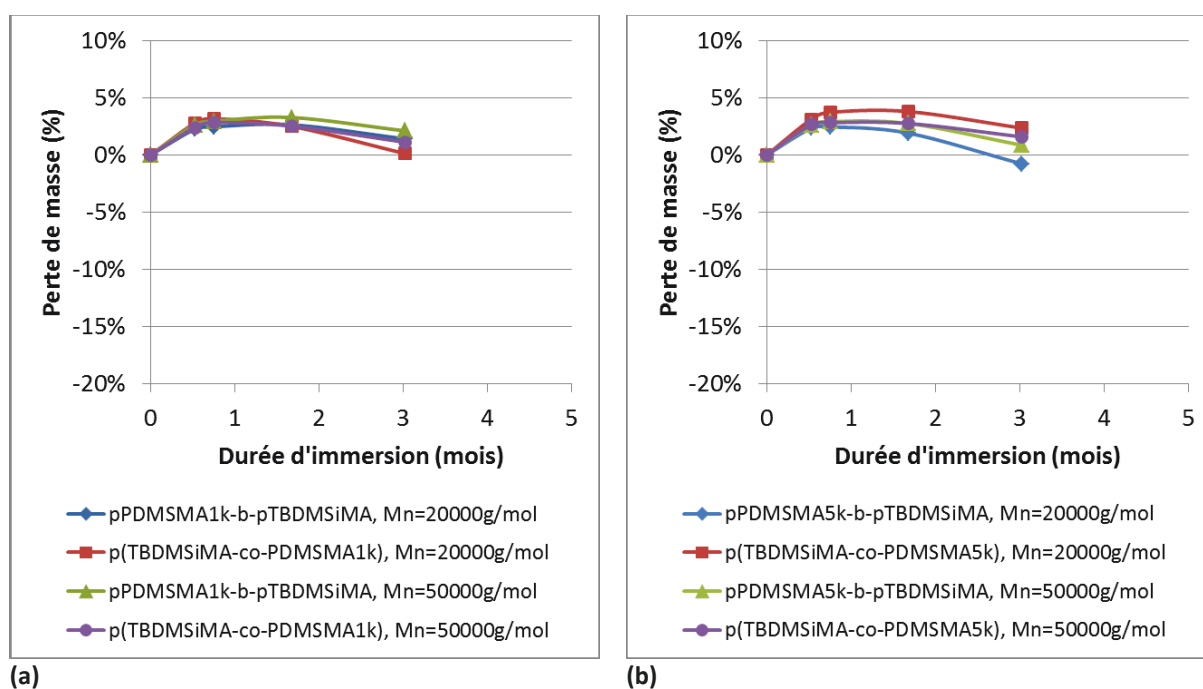


Figure V-4 : Évolution de la perte de masse en immersion statique en laboratoire, dans de l'eau de mer artificielle des copolymères à base de TBDMSiMA et (a) de PDMSMA1k, et (b) de PDMSMA5k ; ◆dibloc, $M_n=20000$ g/mol, ■statistique, $M_n=20000$ g/mol, ▲dibloc, $M_n=50000$ g/mol, et ●statistique, $M_n=50000$ g/mol.

4.2. Évolution de l'hydrophobie des surfaces en immersion statique en eau de mer artificielle

Afin d'étudier l'évolution de l'hydrophobie des surfaces des revêtements au cours de leur immersion statique en eau de mer artificielle, des mesures d'angles de contact statiques et dynamiques obtenues avec de l'eau déionisée ont été réalisées à différents temps d'immersion. Le protocole expérimental est détaillé dans le Chapitre VI. Brièvement, les liants seuls et les revêtements formulés, appliqués sur plaques de PVC, sont immergés dans un bain d'eau de mer artificielle. Périodiquement, les plaques sont retirées du milieu, rincées et séchées puis des mesures d'angles de contact statiques et dynamiques avec des gouttes d'eau sont effectuées.

4.2.1. Liants et revêtements formulés contenant des copolymères à base de MATM2

Cette étude a été réalisée sur les copolymères seuls et revêtements formulés à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol et pMATM2-*b*-(MMA-co-BMA), $M_n=20000$ g/mol.

4.2.1.1. Angles de contact statiques

Dès leur immersion dans de l'eau de mer artificielle, les copolymères à base de MATM2 et les revêtements formulés avec ces copolymères voient leur angle de contact avec l'eau (θ_{eau}) diminuer de manière significative. Alors que les valeurs initiales de θ_{eau} sur ces revêtements étaient proches ou supérieures à 100° avant immersion, après immersion elles sont inférieures à 60°.

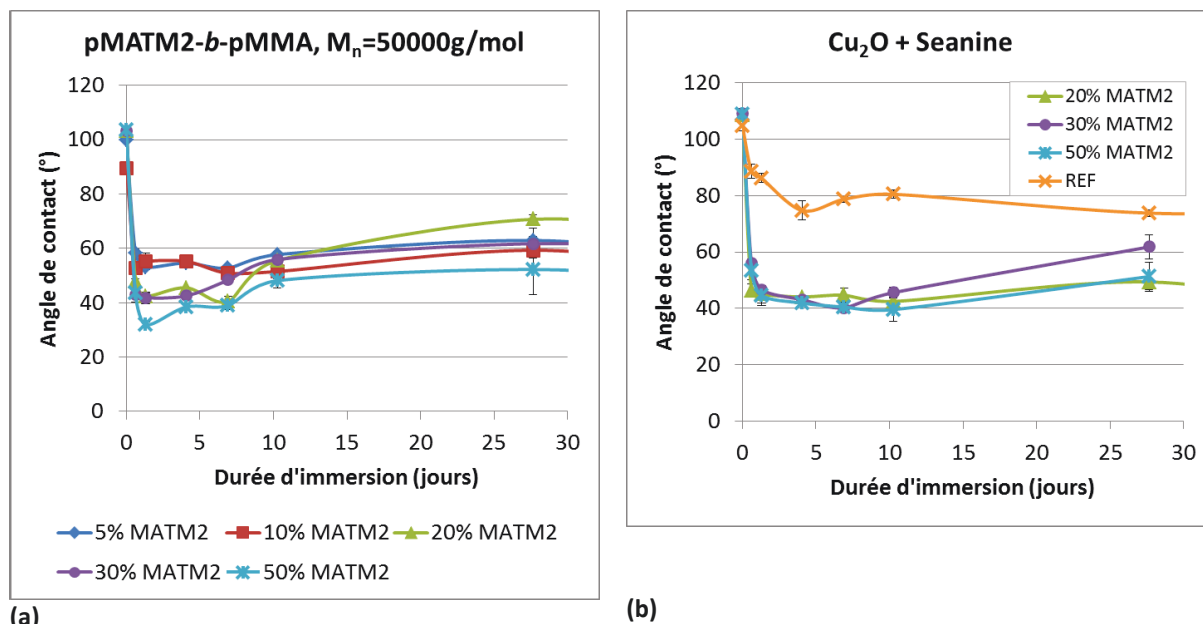


Figure V-5 : Évolution au cours de l'immersion en eau de mer artificielle de l'angle de contact statique de l'eau sur les revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$, contenant 5, 10, 20, 30 et 50%_{mol} de MATM2, sous forme de (a) liants polymères non formulés et (b) formulés avec 20%_{mass} de Cu_2O + 2%_{mass} de Seanine; × peinture SPC de référence.

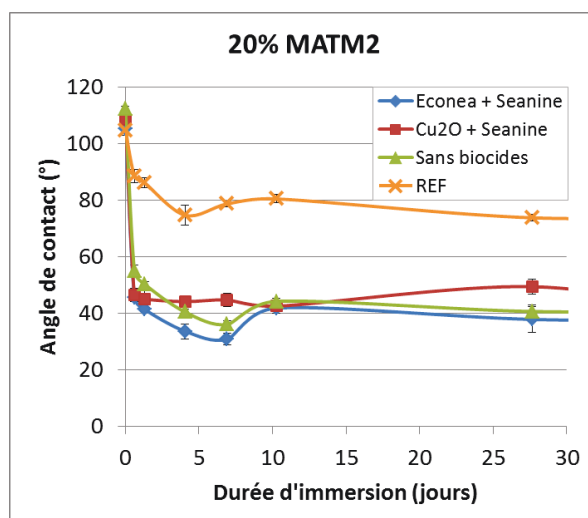


Figure V-6 : Évolution au cours de l'immersion en eau de mer artificielle de l'angle de contact statique de l'eau sur les revêtements à base du copolymère dibloc pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$ contenant 20%_{mol} de MATM2, formulés avec 2%_{mass} Econe + 2%_{mass} Seanine, 20%_{mass} de Cu_2O + 2%_{mass} de Seanine, et sans biocides ; × peinture SPC de référence.

Pour les liants seuls et les revêtements formulés à base pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol, la chute de la valeur θ_{eau} est très rapide (en moins de 2 jours d'immersion) (Figures V-5 et V-6). Pour les liants seuls, des valeurs minimales de θ_{eau} atteintes varient de 60 à 30° quand la proportion en MATM2 augmente de 5 à 50%_{mol}. Après cette chute initiale, les valeurs de θ_{eau} se stabilisent et ré-augmentent au cours de l'immersion laissant supposer une modification de la composition chimique de la surface.

Pour les revêtements formulés, le même comportement est observé mais une valeur minimale de θ_{eau} de l'ordre de 40° est atteinte quelle que soit la proportion en MATM2 dans le copolymère (Figure V-5 (b)). Peu de différences sont observées suivant le type de formulation pour une composition en MATM2 donnée (Figure V-6).

Pour les copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA), $M_n=20000$ g/mol, la chute de la valeur de θ_{eau} est moins rapide (Figure V-7 (a)) et les valeurs minimales atteintes sont inférieures à celles obtenues pour les copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol, à même composition en MATM2. Les valeurs de θ_{eau} se stabilisent après 5 à 10 jours d'immersion et restent ensuite relativement constantes au cours de l'immersion (sauf pour 30%_{mol} en MATM2, pour lequel θ_{eau} augmente de nouveau). Les valeurs seuil de θ_{eau} sont comprises entre 20 et 50° suivant la proportion en MATM2. Le même comportement est observé pour les revêtements formulés. (Figure V-7). D'une manière générale, plus la proportion initiale en MATM2 dans le copolymère est importante et plus la valeur seuil de θ_{eau} est faible. Ce phénomène est particulièrement marqué pour les polymères seuls et pour les revêtements formulés sans biocides. Il semble donc y avoir un effet de l'incorporation de biocides sur le comportement des revêtements.

Une diminution de θ_{eau} dès l'immersion dans l'eau de mer artificielle est également observée pour la peinture SPC de référence mais dans une moindre mesure puisque la valeur de θ_{eau} se stabilise après environ 5 jours à $\theta_{\text{eau}} \approx 75^\circ$.

Cette diminution de θ_{eau} au cours de l'immersion pour les copolymères à base de MATM2 est pour les revêtements formulés peut s'expliquer par un réarrangement de la surface induite par l'environnement et/ou par l'hydrolyse des groupements MATM2 en surface.

Un réarrangement de la surface consisterait en une migration des groupements MATM2 qui portent une courte chaîne silicone de la surface vers le cœur du revêtement et un enrichissement de l'interface polymère-air par des groupements moins hydrophobes de type ester d'alkyle afin de minimiser l'énergie interfaciale. Ce réarrangement en surface induit thermodynamiquement a déjà

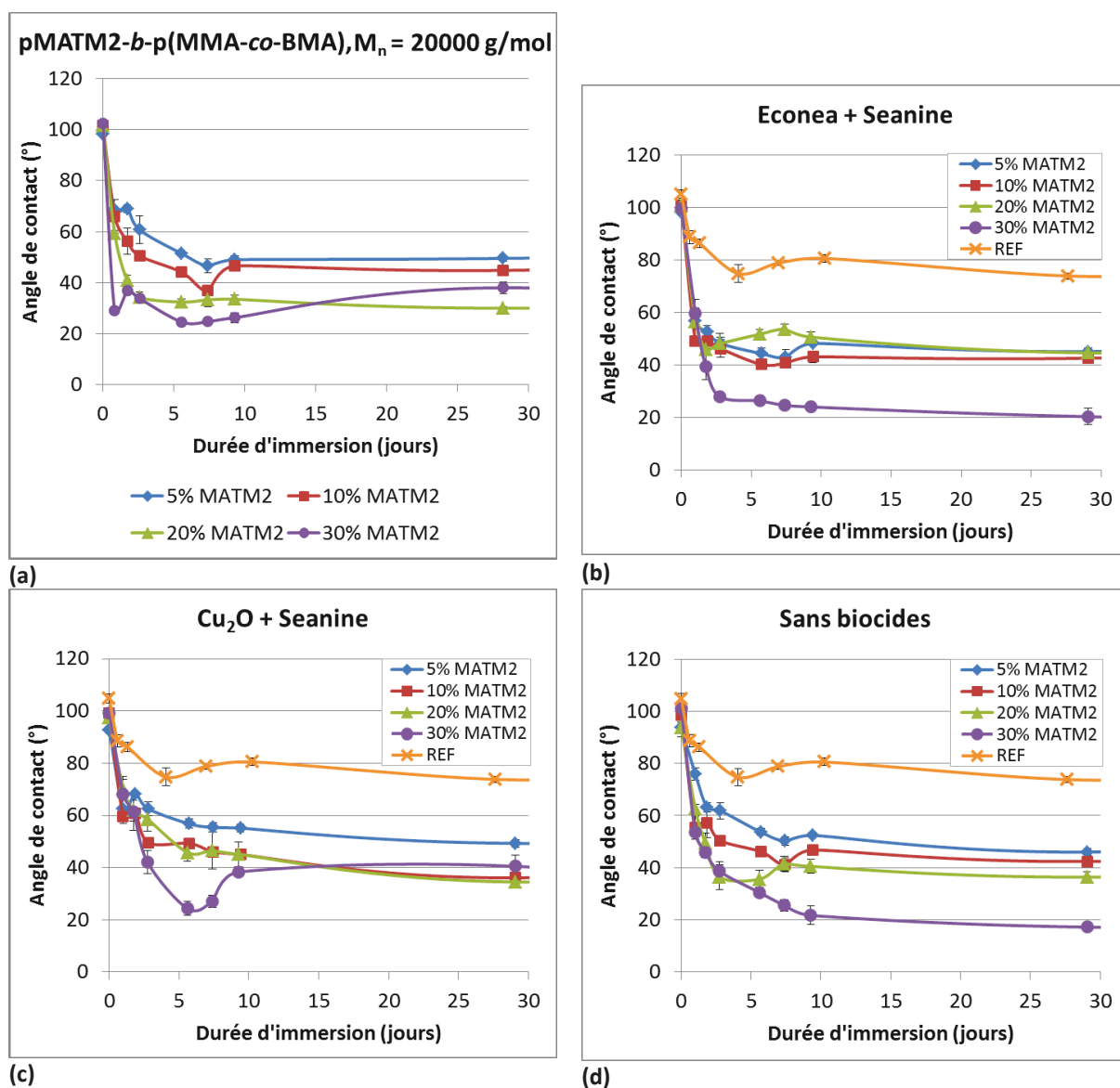


Figure V-7 : Évolution au cours de l'immersion en eau de mer artificielle de l'angle de contact statique de l'eau sur les revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-b-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000$ g/mol, contenant $\blacklozenge$ 5, $\blacksquare$ 10, $\blacktriangle$ 20 et $\bullet$ 30%_{mol} en MATM2, sous forme de liants polymères non formulés, et formulés avec (b) 2%_{mass} d'Econe + 2%_{mass} de Seanine, (c) 20%_{mass} de Cu_2O + 2%_{mass} de Seanine, et (d) sans biocides ; $\times$ peinture SPC de référence.

été observé pour des systèmes FRC à base de silicone^{16–19} ou de polymères fluorés^{17,20,21} et est un des défauts observés sur les revêtements de type FRC (cf. Chapitre I). Dans le cas des copolymères à base de MATM2, les groupements MATM2 porteurs d'une courte chaîne silicone migreraient donc vers le cœur du revêtement et la surface serait alors composée principalement de MMA ou de MMA/BMA. Or, l'angle de contact de l'eau sur un pMMA est de l'ordre de 70° et de 90° pour un pBMA²², donc bien plus élevé que les valeurs d'angles de contact rencontrées ici.

L'hypothèse privilégiée est donc celle d'une hydrolyse des groupements MATM2 en surface. Au cours de l'immersion, la surface des revêtements est rapidement hydrolysée et devient donc riche

en groupements carboxylates de sodium COO^-Na^+ . La surface est alors beaucoup plus hydrophile d'où la diminution de la valeur de l'angle de contact de l'eau sur ces revêtements hydrolysés.

L'augmentation progressive après la chute rapide de l'angle de contact, notamment pour les copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol, pourrait s'expliquer par un renouvellement de la surface grâce à une légère érosion du revêtement et l'apparition de groupements siloxanes à la surface du revêtement. Dans ce cas, l'absence d'évolution de composition de surface pour la plupart des revêtements, formulés ou non, à base de copolymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA) serait alors être dictée par l'absence d'érosion de ces revêtements en statique sur 1 mois d'immersion. De plus, les plus faibles valeurs d'angles de contact obtenues avec cette série de copolymères peuvent être expliquées par une proportion plus importante de fonctions hydrolysées en surface. Ce dernier point pourrait être expliqué par une morphologie différente entre les deux séries de copolymères ou une plus faible érosion permettant un taux d'hydrolyse plus important avant le renouvellement de la surface.

La plus faible diminution de l'angle de contact au cours de l'immersion pour la peinture SPC de référence peut s'expliquer par une hydrolyse plus lente du liant polymère de cette peinture par rapport aux polymères à base de MATM2.

Ainsi, les revêtements, formulés ou non, à base de copolymères contenant du MATM2 perdent très rapidement leur hydrophobie lors de leur immersion en eau de mer artificielle. Plus la proportion initiale en MATM2 dans les copolymères est importante et plus le revêtement devient hydrophile au cours de l'immersion.

4.2.1.2. Angles de contact dynamiques

Les valeurs d'angles de contact obtenues avec l'eau à l'avancée (θ_{adv}) suivent la même évolution que les valeurs d'angles de contact statiques observées précédemment (V.4.2.1.1.) : (i) diminution rapide puis légère augmentation pour les revêtements, formulés ou non, à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol (Figures V-8 et V-9), (ii) diminution plus lente puis stabilisation pour les revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000$ g/mol (Figures V-10 et V-11), (iii) valeurs minimales, comprises entre 60° et 40° , en relation avec la proportion en MATM2 pour les revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000$ g/mol uniquement.

Par contre, l'évolution des valeurs des angles de contact obtenus avec l'eau au retrait (θ_{rec}) est différente. Pour tous les revêtements, formulés ou non, quels que soient le type de copolymères et la composition en MATM2, les valeurs de θ_{rec} , initialement proches de 80° , diminuent

radicalement dès le premier jour d'immersion pour atteindre des valeurs proches de 20°, valeurs qui restent ensuite relativement stables au cours de l'immersion.

Pour le revêtement SPC de référence, l'angle de contact à l'avancée diminue légèrement au cours de l'immersion jusqu'à ~80°, alors que l'angle au retrait diminue dès l'immersion pour atteindre des valeurs similaires aux valeurs obtenues pour les revêtements à base de MATM2, soit une hystérèse de ~50-60° qui est plus élevée que pour nos revêtements (20-50°).

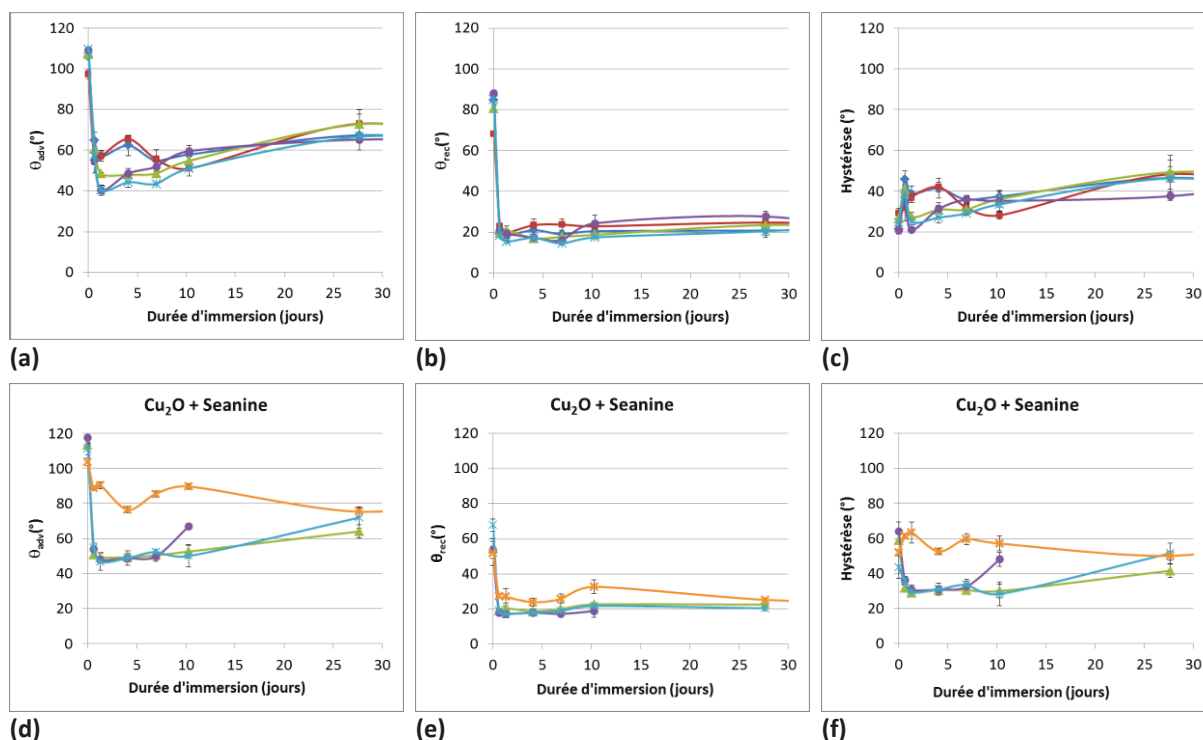


Figure V-8 : Évolution de l'angle de contact de l'eau (a, d) à l'avancée, (b, e) au retrait et (c, f) de l'hystérèse lors de l'immersion en eau de mer artificielle, de revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol, contenant 5, 10, 20, 30 et 50%_{mol} de MATM2, sous forme de (a,b,c)liants polymères non formulés et (d,e,f) formulés avec 20%_{mass} de Cu₂O + 2%_{mass} de Seanine; ✕ peinture SPC de référence.

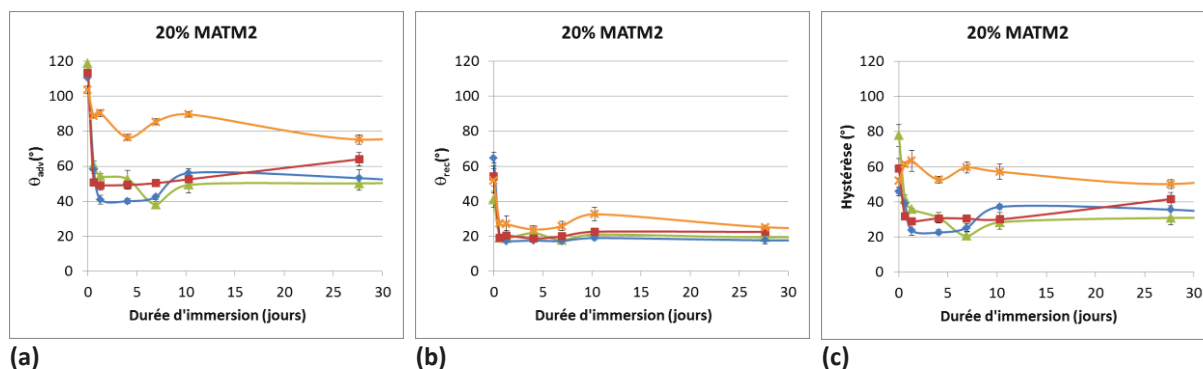


Figure V-9 : Évolution de l'angle de contact de l'eau (a) à l'avancée, (b) au retrait et (c) de l'hystérèse au cours de l'immersion en eau de mer artificielle, des revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol, contenant 20%_{mol} en MATM2, formulés avec 2%_{mass} d'Ecomea + 2%_{mass} de Seanine, 20%_{mass} de Cu₂O + 2%_{mass} de Seanine et sans biocides; ✕ peinture SPC de référence.

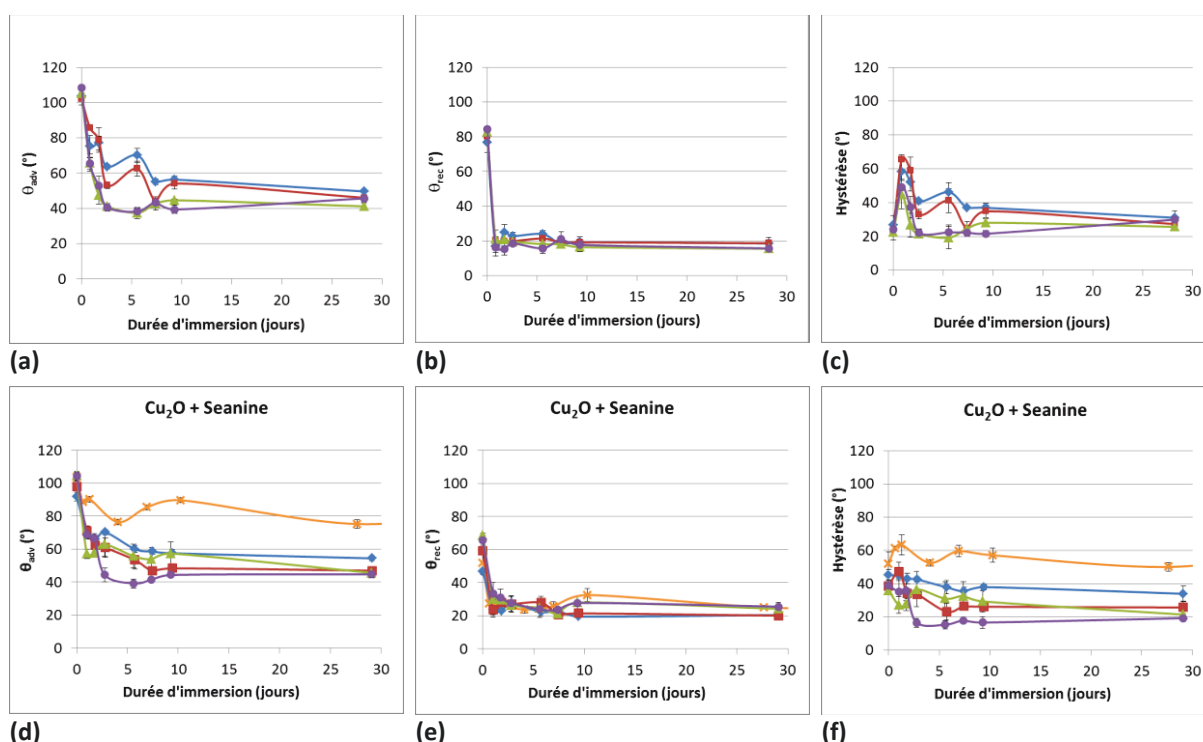


Figure V-10 : Évolution de l'angle de contact de l'eau (a, d) à l'avancée, (b, e) au retrait et (c, f) de l'hystérèse lors de l'immersion en eau de mer artificielle, de revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$, contenant 5, 10, 20, 30 et 50_{mol} de MATM2, sous forme de (a,b,c)liants polymères non formulés et (d,e,f) formulés avec 20_{mass} de Cu_2O + 2_{mass} de Seanine; ✕ peinture SPC de référence.

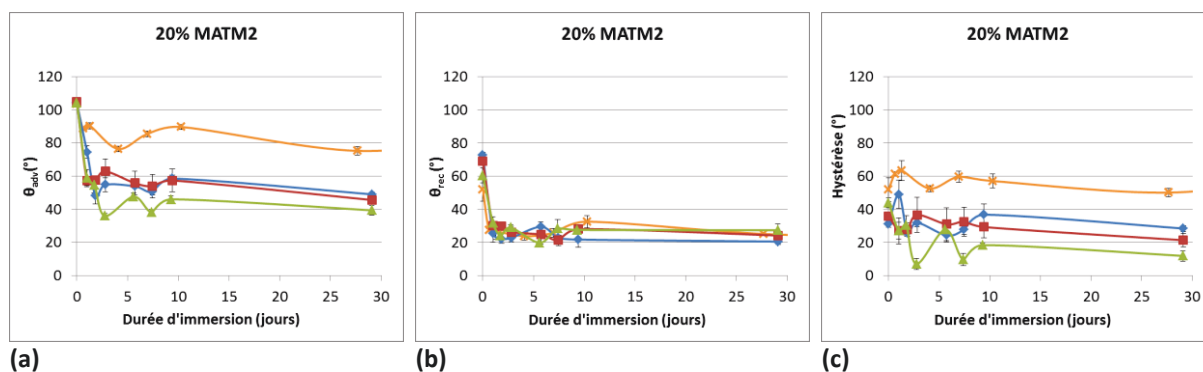


Figure V-11 : Évolution de l'angle de contact de l'eau (a) à l'avancée, (b) au retrait et (c) de l'hystérèse au cours de l'immersion en eau de mer artificielle, des revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$, contenant 20_{mol} en MATM2, formulés avec 2_{mass} d'Econe + 2_{mass} de Seanine, 20_{mass} de Cu_2O + 2_{mass} de Seanine et sans biocides; ✕ peinture SPC de référence.

La diminution de θ_{adv} confirme que l'hydrophilie de la surface des revêtements augmente au cours de l'immersion principalement due à l'hydrolyse des groupements MATM2 en surface et à la formation de groupements hydrophiles de type carboxylate de sodium COO^-Na^+ .

Quant à la diminution radicale de la valeur de θ_{rec} dès l'immersion dans l'eau de mer et sa stabilité au cours de l'immersion, elles pourraient être attribuées à la pénétration du liquide de

mesure et au gonflement de la surface par l'eau déionisée²³⁻²⁵ rendant la surface encore plus hydrophile lors de la mesure de l'angle de contact au retrait.

Ainsi, contrairement à ce qui était espéré, les revêtements, formulés ou non, à base de copolymères contenant du MATM2, initialement hydrophobes et de faible énergie de surface, perdent très rapidement leur hydrophobie et deviennent très hydrophiles, lors de leur immersion en eau de mer artificielle. De plus, plus la proportion initiale en MATM2 dans les copolymères est importante, plus les revêtements sont hydrophobes initialement, mais plus ils deviennent hydrophiles au cours de l'immersion.

Il semble donc que l'érosion des revêtements ne soit pas suffisante pour permettre un renouvellement de la surface et l'apparition en surface de nouvelles fonctions siloxanes, portées par les unités MATM2 non-hydrolysées, qui permettraient de maintenir l'hydrophobie et la faible énergie de surface de ces revêtements. Une autre hypothèse est que malgré une érosion et un renouvellement suffisant de la surface, les unités monomères MATM2 sont trop hydrolysables et perdent leur groupement siloxane dès leur mise en contact avec de l'eau de mer.

4.2.2. Copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA

4.2.2.1. Angles de contact statiques

L'évolution des valeurs de θ_{eau} obtenues pour les copolymères diblocs et statistiques à base de PDMSMA et de TBDMSiMA, de masse molaire $M_n=20000\text{g/mol}$ et 50000g/mol , au cours de l'immersion en eau de mer artificielle, est présentée sur la Figure V-12.

D'une manière générale, tous les polymères présentent une légère diminution de θ_{eau} de l'ordre de maximum 20° après 24 jours d'immersion en eau de mer artificielle. Contrairement aux copolymères à base de MATM2, les copolymères à base de PDMSMA et de TBDMSiMA ne présentent pas de chute rapide de θ_{eau} une fois immergés dans l'eau de mer artificielle et restent relativement hydrophobes ($\theta_{\text{eau}} > 75^\circ$).

Cette différence peut s'expliquer notamment par (i) la présence de longues chaînes PDMS non hydrolysables dans les copolymères qui apportent de l'hydrophobie aux revêtements et (ii) une cinétique d'hydrolyse des unités monomères TBDMSiMA plus lente que celle des unités monomères MATM2 (cf. Chapitre IV.), et ceci pour une proportion en groupements hydrolysables TBDMSiMA beaucoup plus importante (83 à 96%_{mol}).

Il ne semble pas y avoir d'effet particulier de l'architecture (dibloc, statistique) ou de la masse molaire totale des copolymères sur l'évolution de θ_{eau} au cours de l'immersion.

La diminution de θ_{eau} semble légèrement plus importante pour les copolymères à base de PDMSMA1k que pour les PDMSMA5k. Ceci peut s'expliquer par la présence d'une plus grande proportion de PDMSMA résiduels dans les copolymères à base de PDMSMA5k. Les PDMSMA résiduels peuvent migrer en surface du revêtement et maintenir l'hydrophobie de la surface comme c'est le cas pour les huiles silicones utilisées généralement dans la formulation des revêtements FRC commerciaux (cf. Chapitre I).

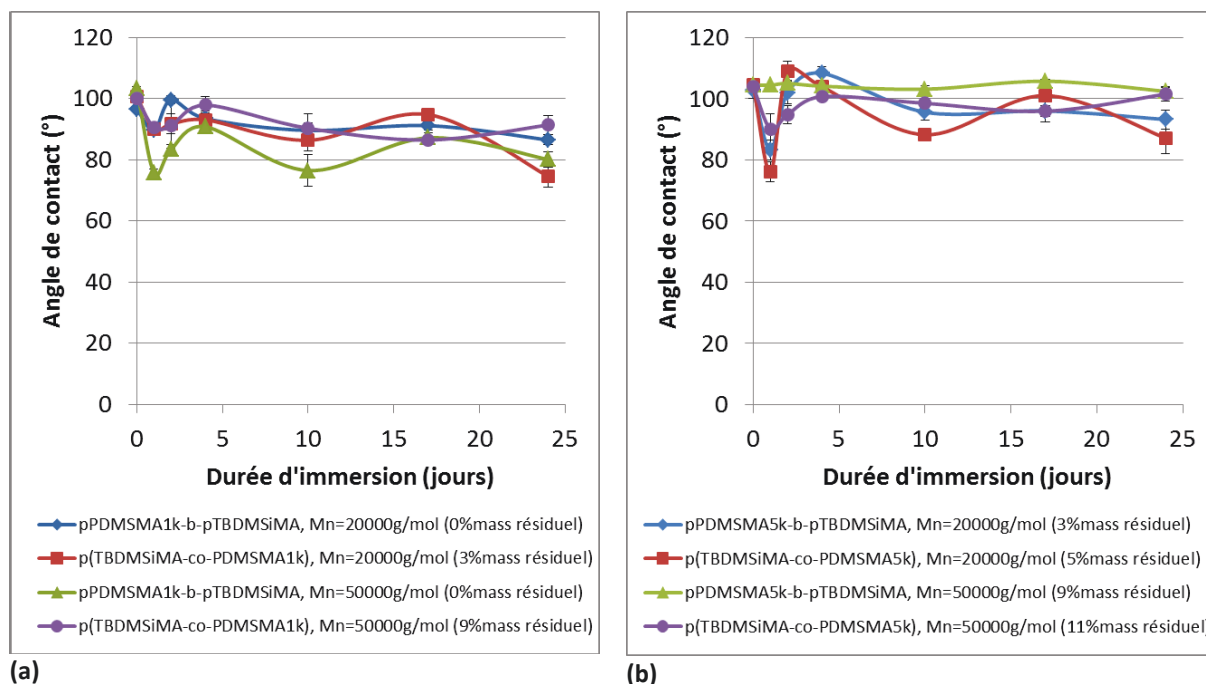


Figure V-12 : Évolution au cours de l'immersion en eau de mer artificielle de l'angle de contact θ_{eau} statique obtenu sur les copolymères à base de TBDMSiMA et (a) de PDMSMA1k ou (b) de PDMSMA5k ; $\diamond$ dibloc, $M_n=20000\text{g/mol}$, $\blacksquare$ statistique, $M_n=20000\text{g/mol}$, $\blacktriangle$ dibloc, $M_n=50000\text{g/mol}$, et $\bullet$ statistique, $M_n=50000\text{g/mol}$.

4.2.2.2. Angles de contact dynamiques

Les valeurs de θ_{adv} et de θ_{rec} présentent un comportement en immersion différent de celui observé pour les copolymères à base de MATM2. Quels que soient le type de PDMSMA (1k ou 5k), la masse molaire du copolymère et son architecture (diblocs, statistique), les valeurs de θ_{adv} restent relativement constantes au cours de l'immersion, avec des valeurs proches de 100° . À contrario, les valeurs de θ_{rec} diminuent rapidement dès l'immersion. Initialement comprises entre 60° et 90° , elles chutent dès le premier jour d'immersion pour atteindre des valeurs comprises entre 20° et 40° puis se stabilisent, soit une hystérèse de $60\text{-}80^\circ$. Un comportement plus oscillant est observé pour le

pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n=50000\text{g/mol}$, car la surface était légèrement craquelée rendant les mesures d'angles de contact plus difficiles à réaliser.

La stabilité de θ_{adv} peut s'expliquer par la présence constante des chaînes de PDMS du copolymère en surface du revêtement même pendant l'immersion. La diminution des valeurs de θ_{rec} pourrait s'expliquer par une hétérogénéité croissante de la surface ou par une mobilité facilitée des groupes hydrophiles créés au cours de l'immersion par l'hydrolyse des groupements TBDMSiMA, ainsi que par la pénétration de liquide et un gonflement de la surface.

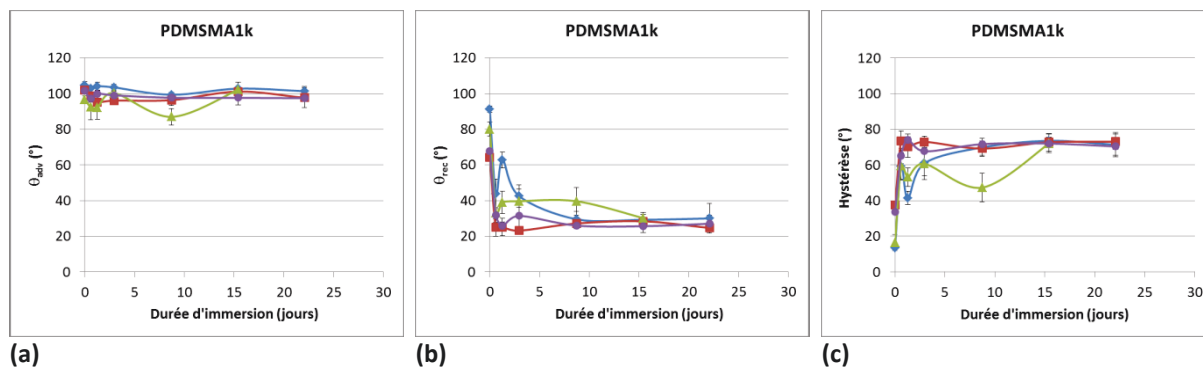


Figure V-13 : Évolution de l'angle de contact de l'eau (a) à l'avancée, (b) au retrait et (c) de l'hystérèse lors de l'immersion en eau de mer artificielle, des copolymères : ◆ pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n=20000\text{g/mol}$ (0%_{mass} résiduel), ■ p(TBDMSiMA-co-PDMSMA1k), $M_n=20000\text{g/mol}$ (3%_{mass} résiduel), ▲ pPDMSMA1k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n=50000\text{g/mol}$ (0%_{mass} résiduel) et ● p(TBDMSiMA-co-PDMSMA1k), $M_n=50000\text{g/mol}$ (9%_{mass} résiduel).

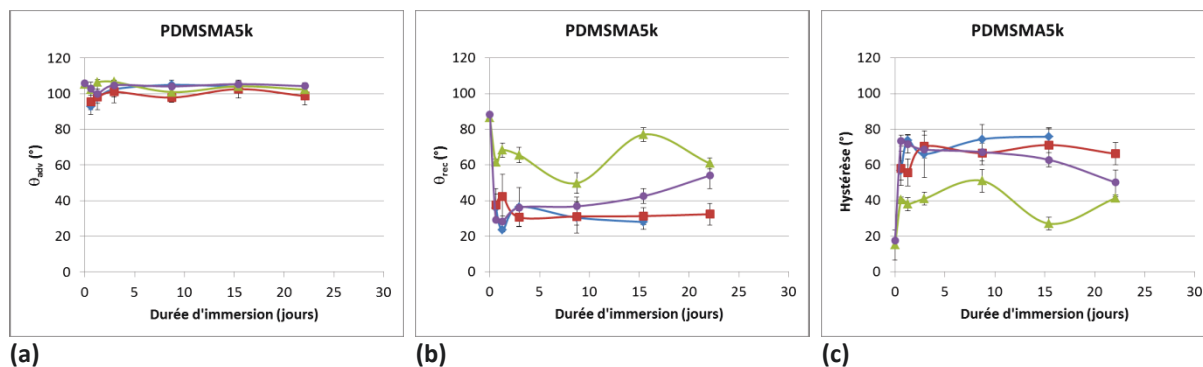


Figure V-14 : Évolution de l'angle de contact de l'eau (a) à l'avancée, (b) au retrait et (c) de l'hystérèse lors de l'immersion en eau de mer artificielle, des copolymères : ◆ pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n=20000\text{g/mol}$ (3%_{mass} résiduel), ■ p(TBDMSiMA-co-PDMSMA5k), $M_n=20000\text{g/mol}$ (5%_{mass} résiduel), ▲ pPDMSMA5k-*b*-pTBDMSiMA, $M_n=50000\text{g/mol}$ (9%_{mass} résiduel) et ● p(TBDMSiMA-co-PDMSMA5k), $M_n=50000\text{g/mol}$ (11%_{mass} résiduel).

Ainsi, les copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA ont un comportement en immersion dans l'eau de mer différent de celui des copolymères à base de MATM2 puisqu'ils maintiennent leur hydrophobie au cours de l'immersion. Ceci peut être dû à une vitesse d'hydrolyse des unités TBDMSiMA plus lente que pour les unités MATM2 ainsi qu'à la présence des chaînes de PDMSMA sur le copolymère qui permettent de maintenir l'hydrophobie de la surface malgré l'hydrolyse des groupements TBDMSiMA.

4.3. Évolution des activités anti-salissures marines des revêtements en immersion statique *in situ*

Les essais d'immersion en milieu naturel ont été réalisés dans la rade de Toulon. Le développement des salissures marines est estimé en utilisant un facteur d'intensité I et un facteur de gravité G selon une adaptation de la norme NF T 34-552 (Sept. 1996).²⁶ L'activité anti-salissures marines est évaluée par un facteur d'efficacité N , tel que $N = \sum I \times G$. Suivant le retour d'expériences de notre laboratoire, une peinture anti-salissures marines est considérée comme efficace si $N \leq N_{tarage}^{max}/3 \cong 13$, où N_{tarage}^{max} est la valeur maximale obtenue pour une plaque témoin de PVC vierge immergée simultanément. Cette plaque sert de tarage, c'est-à-dire qu'elle permet de mettre en évidence la biodiversité des macro-organismes marins qui peuvent coloniser des surfaces neutres dans cette zone côtière.

Des inspections régulières ont été réalisées comprenant des relevés des salissures présentes, du pourcentage de surface recouverte et des défauts mécaniques constatés. Des photographies des plaques ont également été réalisées ainsi qu'une estimation visuelle de l'érosion relative du revêtement à l'aide d'un coton-tige (échelle de 0 à 4). Le dispositif d'immersion et le protocole d'inspection sont détaillés dans la partie expérimentale (Chapitre VI).

4.3.1. Formulations contenant des polymères à base de MATM2

4.3.1.1. Évolution du comportement des revêtements au cours de l'immersion

Les revêtements ont été immergés en août 2010 pour ceux à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000\text{g/mol}$, en août 2011 pour ceux à base de copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$ et en décembre 2011 pour ceux à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$. Les photographies des revêtements sont présentées en annexes après 7 mois et 13 ou 14 mois d'immersion pour les deux premières campagnes d'immersion.

➤ Durée d'efficacité anti-salissures marines

Les Figures V-15 à V-17 présentent l'évolution des facteurs d'efficacité des revêtements en fonction de la durée d'immersion.

Pour les revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000\text{g/mol}$, les revêtements formulés avec Econeal+Seanine présentent une activité anti-salissures marines similaire

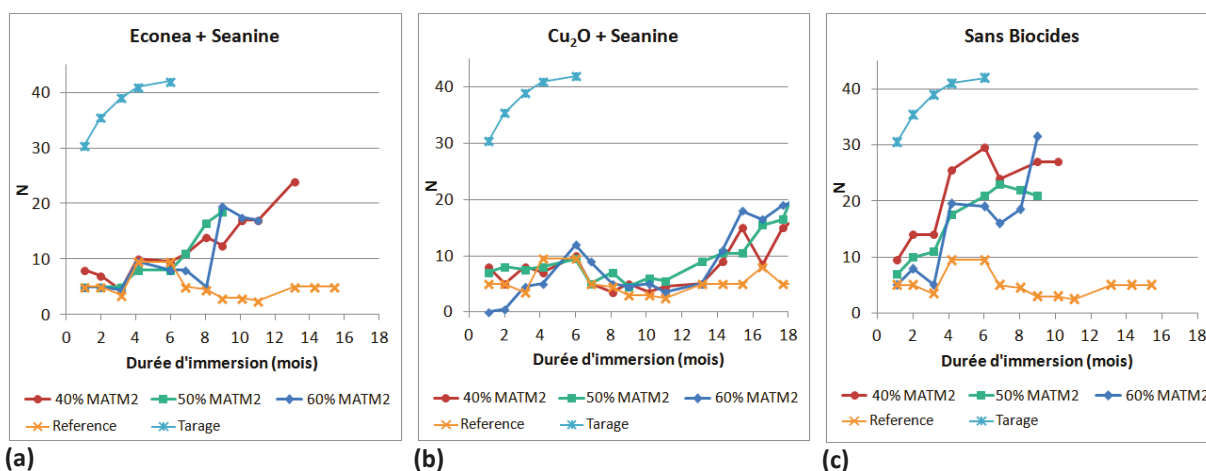


Figure V-15 : Évolution du facteur d'efficacité anti-salissures marines (N) au cours du temps pour les revêtements à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000\text{g/mol}$ avec une composition molaire en MATM2 de ● 40%, ■ 50%, et ◆ 60% ; formulées avec (a) 2%_{mass} Ecomea + 2%_{mass} Seanine, (b) 20%_{mass} de Cu_2O + 2%_{mass} de Seanine, et (c) sans biocides. ✕ revêtement SPC de référence, * tarage (PVC sablé vierge).

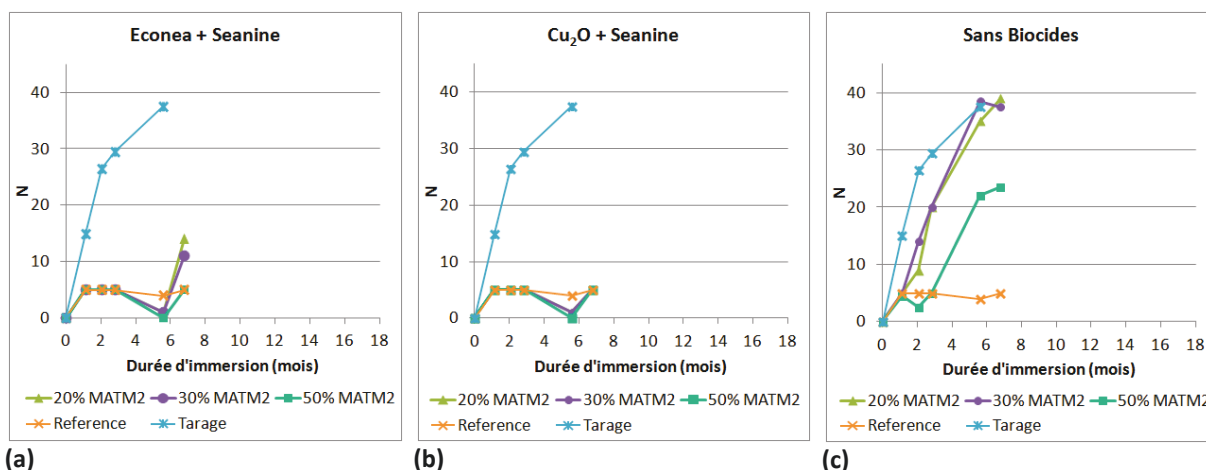


Figure V-16 : Évolution du facteur d'efficacité anti-salissures marines (N) au cours du temps pour les revêtements à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$, avec une composition molaire en MATM2 de ▲ 20%, ● 30%, et ■ 50% ; formulées avec (a) 2%_{mass} Ecomea + 2%_{mass} Seanine, (b) 20%_{mass} de Cu_2O + 2%_{mass} de Seanine, et (c) sans biocides. ✕ revêtement SPC de référence, * tarage (PVC sablé vierge).

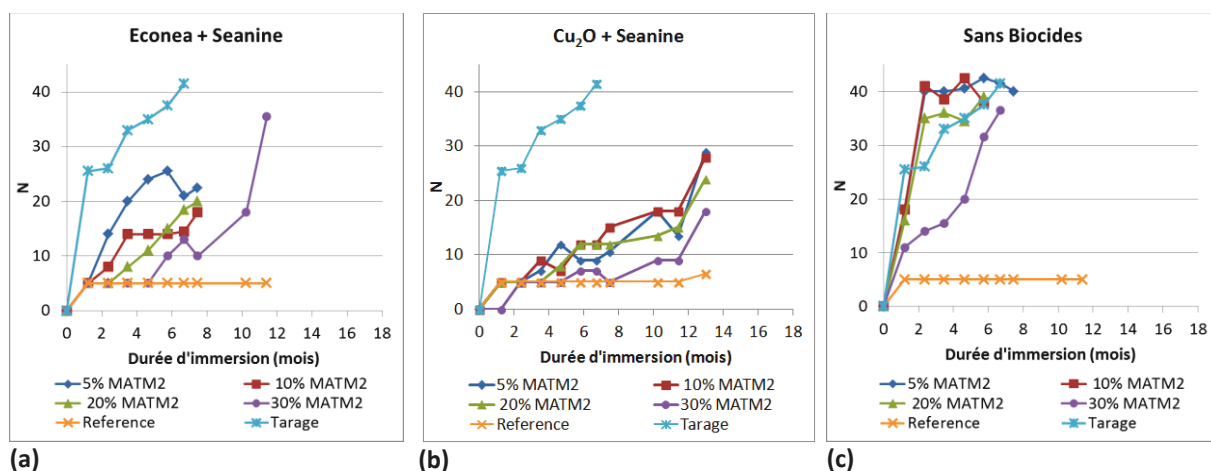


Figure V-17 : Évolution du facteur d'efficacité anti-salissures marines (N) au cours du temps pour les revêtements à base de pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$, avec une composition molaire en MATM2 de ◆ 5%, ■ 10%, ▲ 20%, et ● 30% ; formulées avec (a) 2%_{mass} Ecomea + 2%_{mass} Seanine, (b) 20%_{mass} de Cu_2O + 2%_{mass} de Seanine, et (c) sans biocides. ✕ revêtement SPC de référence, * tarage (PVC sablé vierge).

au revêtement SPC de référence jusqu'à 7 mois d'immersion puis leur efficacité diminue sensiblement (Figure V-15). Une durée d'efficacité anti-salissures marines de 14 mois est obtenue pour les peintures à base de Cu_2O +Seanine. Par contre, les revêtements sans biocides présentent une activité anti-salissures marines inférieure à 3 mois.

Pour les revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$, ceux formulés avec Ecomea+Seanine et Cu_2O +Seanine présentent une bonne activité anti-salissures marines jusqu'à 7 mois au moins d'immersion naturelle quelle que soit la composition en MATM2 dans le copolymère (Figure V-16). Par contre, les revêtements sans biocides à base de copolymères contenant 20 et 30 %_{mol} de MATM2 n'ont pas d'efficacité anti-salissures marines puisque l'évolution de leur facteur d'efficacité est similaire à celle du tarage. Le revêtement sans biocides avec 50%_{mol} de MATM2 présente une efficacité légèrement supérieure avec une durée d'efficacité limitée, environ 4 mois.

Pour les revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$, ceux à base d'Ecomea+Seanine ont une durée d'efficacité dépendante de la composition en MATM2 dans le copolymère soit 1, 2, 6 et 7 mois pour respectivement 5, 10, 20 et 30%_{mol} en MATM2 dans le copolymère (Figure V-17). Les peintures à base de Cu_2O +Seanine présentent une bonne activité anti-salissures marines jusqu'à 7 mois d'immersion pour les compositions en MATM2 dans le copolymère de 5 à 20%_{mol}, et 12 mois pour 30%_{mol}. Par contre, les revêtements sans biocides de composition 5, 10 et 20 %_{mol} en MATM2 sont particulièrement inefficaces ($N > N_{\text{tarage}}$). Avec 30%_{mol} en MATM2, l'efficacité anti-salissures marines est inférieure à 2 mois.

➤ Érosion des revêtements au cours de l'immersion *in situ*

Une évaluation de l'érosion relative des revêtements (notée de 0 à 4, où 0=pas d'érosion et 4=très forte érosion) a été effectuée au cours de leur immersion *in situ* (Figures V-18 à V-20). Le protocole d'évaluation est présenté dans le Chapitre VI.

Tous les revêtements présentent généralement une érosion constante au cours du temps. Les revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000\text{g/mol}$, contenant entre 40 à 60%_{mol} de MATM2, présentent une érosion très forte, bien plus élevée que celle de la peinture SPC de référence (Figure V-18). Une érosion plus faible est observée pour les revêtements à base de

Cu₂O+Seanine. Ce résultat peut être dû à un effet du cuivre sur la diffusion de l'eau de mer dans le revêtement ou sur l'hydrolyse du liant polymère.

Pour les revêtements à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$, contenant de 20 à 50%_{mol} de MATM2, l'érosion est d'autant plus élevée que la proportion en MATM2 augmente (Figure V-19). Les revêtements avec 50%_{mol} de MATM2 présentent une érosion similaire à celle des revêtements à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000\text{g/mol}$, montrant que la masse molaire du polymère influence peu la vitesse d'érosion des revêtements.

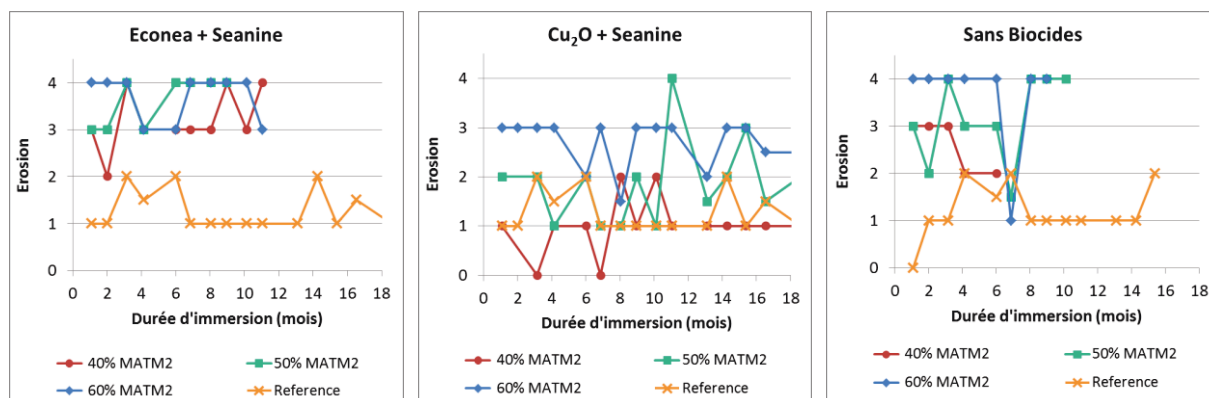
Globalement, les revêtements à base de pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$, avec une composition molaire en MATM2 de 5, 10 et 20% ne s'érodent pas en immersion (Figure V-20). Ceux contenant 30%_{mol} de MATM2 présentent une érosion relativement faible, notamment plus faible que pour les revêtements à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$ avec 30%_{mol} en MATM2.

➤ Évolution des propriétés mécaniques au cours de l'immersion *in situ*

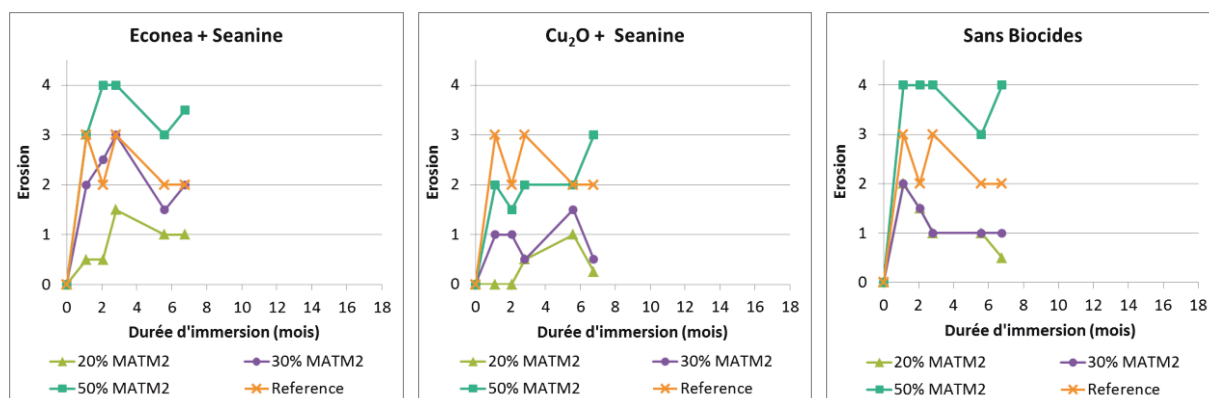
L'érosion trop importante des revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000\text{g/mol}$ engendre une mise à nu progressive du PVC pour les revêtements formulés avec Econe+Seanine et sans biocides. Ce phénomène est visible dans un premier temps pour les revêtements contenant 60%_{mol} de MATM2 (Tableau V-5 en annexes) puis pour ceux contenant 50%_{mol} de MATM2 (Tableau V-8 en annexes).

Quel que soit le type de formulation, les revêtements à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$ avec 30 et 50%_{mol} de MATM2 souffrent de problèmes mécaniques de type craquelures dans un premier temps (après 3-4 mois) puis d'écaillage (à partir de 7 mois) avec mise à nu du PVC en particulier pour les formulations avec 50%_{mol} de MATM2 (Tableau V-6, en annexe).

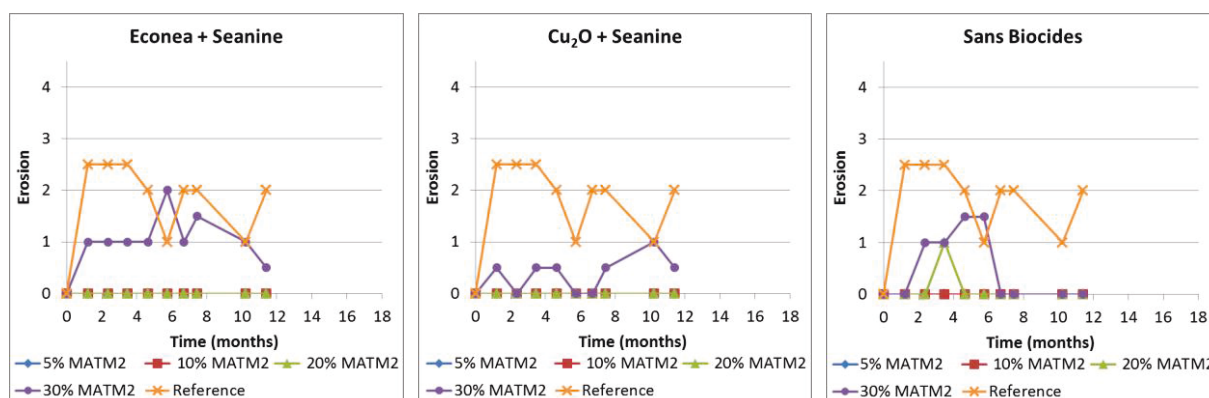
Les revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA) ne souffrent d'aucun problème mécanique au cours de l'immersion du fait en particulier de leur faible érosion.



(a) (b) (c)
 Figure V-18 : Évolution de l'érosion relative au cours du temps pour les revêtements à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000\text{g/mol}$, avec une composition molaire en MATM2 de ● 40%, ■ 50%, et ◆ 60% ; formulées avec (a) 2%_{mass} Econea + 2%_{mass} Seanine, (b) 20%_{mass} de Cu₂O + 2%_{mass} de Seanine, et (c) sans biocides ; × revêtement SPC de référence.



(a) (b) (c)
 Figure V-19 : Évolution de l'érosion relative au cours du temps pour les revêtements à base de pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$, avec une composition molaire en MATM2 de ▲ 20%, ● 30%, et ■ 50% ; formulées avec (a) 2%_{mass} Econea + 2%_{mass} Seanine, (b) 20%_{mass} de Cu₂O + 2%_{mass} de Seanine, et (c) sans biocides ; × revêtement SPC de référence.



(a) (b) (c)
 Figure V-20 : Évolution de l'érosion relative au cours du temps pour les revêtements à base de pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$ avec une composition molaire en MATM2 de ◆ 5%, ■ 10%, ▲ 20%, et ● 30% ; formulées avec (a) 2%_{mass} Econea + 2%_{mass} Seanine, (b) 20%_{mass} de Cu₂O + 2%_{mass} de Seanine, et (c) sans biocides ; × revêtement SPC de référence.

4.3.1.2. Identification des types de salissures marines et de leur pourcentage de recouvrement

Les pourcentages de recouvrement des plaques par les différents groupes d'organismes marins après 7 mois d'immersion sont présentés sur les Figures V-21 à V-23.

Dans un premier temps, il est possible d'observer que le type de salissures marines et leur pourcentage de recouvrement n'est pas identique sur les tarages de chaque campagne. Cette différence s'explique par le fait que les plaques ont été immergées à des saisons différentes et par le fait que les conditions de l'eau de mer (température, pH, salinité, conductivité) sont variables d'une année à l'autre (cf. Figure V-27 en annexes). Ces facteurs (saisonnalité, conditions de l'eau de mer) ont une influence sur la colonisation des salissures marines comme évoqué au Chapitre I.

Pour chaque type de polymères, après 7 mois d'immersion, les revêtements à base d'Econea+Seanine et de Cu_2O +Seanine, ainsi que la référence SPC sont majoritairement recouverts d'un simple biofilm.

Pour les revêtements sans biocides, le recouvrement des plaques dépend du type de polymère et de la proportion en MATM2 dans le polymère.

Pour les revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000\text{g/mol}$, d'une composition de 60%_{mol} en MATM2, la surface est principalement recouverte de biofilm (Figure V-21). Ensuite, plus la composition en MATM2 diminue, plus la surface est recouverte d'algues brunes, voire d'algues rouges, de spirorbes et de tubes de vers pour une composition de 40%_{mol} en MATM2.

Pour les revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$, de composition 50%_{mol} en MATM2, la surface est recouverte en majorité d'un biofilm mais également d'algues vertes et brunes ainsi que de quelques spirorbes et bryozoaires (Figure V-22). Les revêtements sans biocides contenant 20 et 30%_{mol} en MATM2 sont principalement recouverts de bryozoaires encroûtants, de spirorbes ainsi que d'algues brunes.

Pour les revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$, sans biocides, contenant entre 5 et 30%_{mol} en MATM2, leur surface est recouverte d'une quantité plus élevée d'organismes que le tarage (Figure V-23). Elles sont principalement recouvertes de spirorbes, bryozoaires encroûtants et tubes de vers.

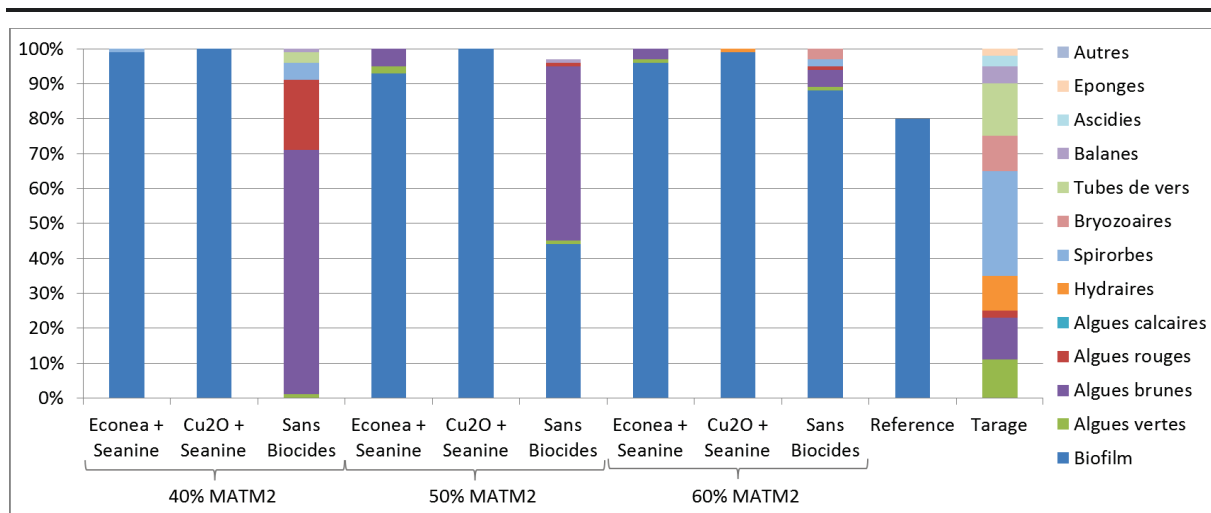


Figure V-21 : Pourcentage de recouvrement exprimé par type d'organismes marins présents sur les plaques revêtues de peintures à base de pMATM2-*b*-pMMA, M_n=20000g/mol, après 7 mois d'immersion.

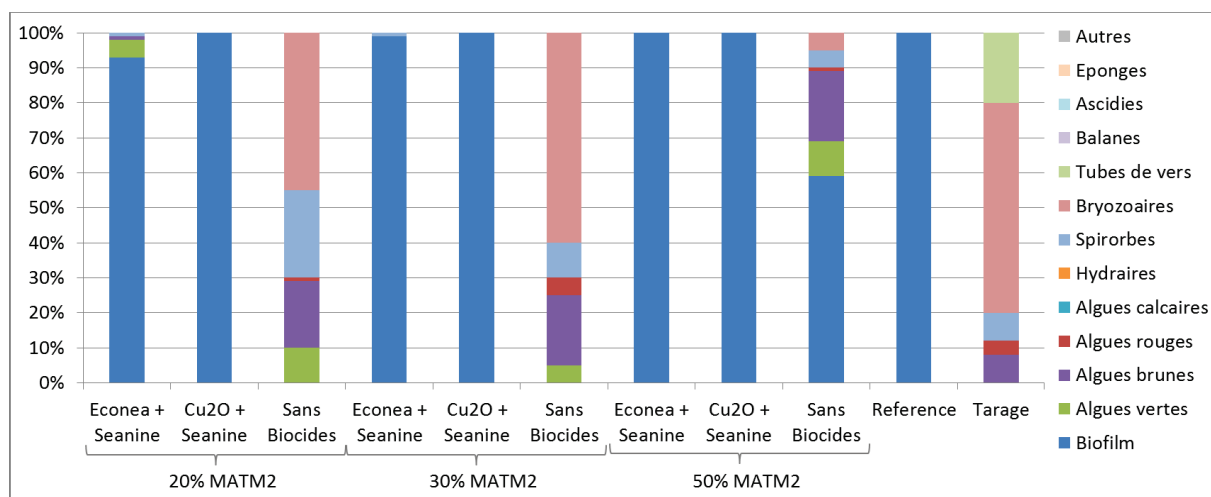


Figure V-22 : Pourcentage de recouvrement exprimé par type d'organismes marins présents sur les plaques revêtues de peintures à base de pMATM2-*b*-pMMA, M_n=50000g/mol, après 7 mois d'immersion.

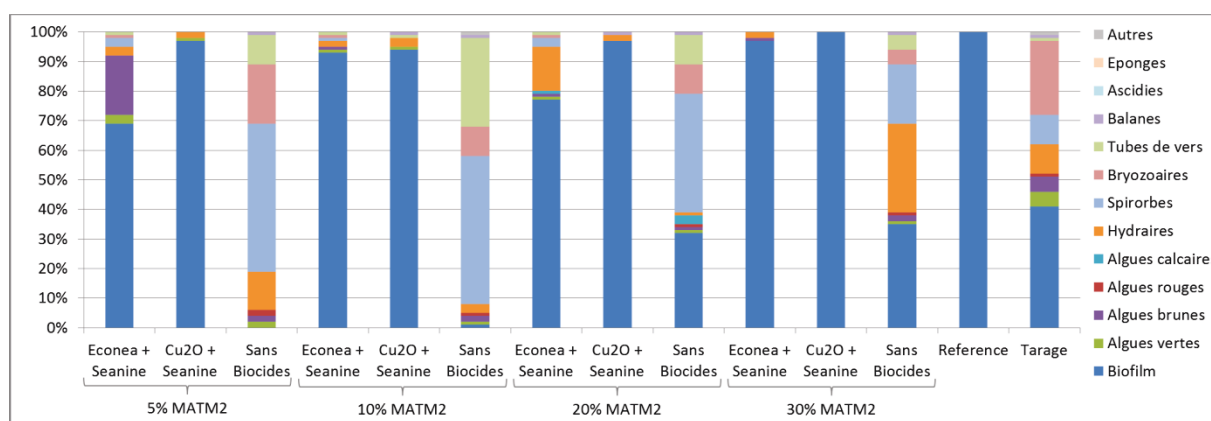


Figure V-23 : Pourcentage de recouvrement exprimé par type d'organismes marins présents sur les plaques revêtues de peintures à base de pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), M_n=20000g/mol après 7 mois d'immersion.

4.3.1.3. Mise en évidence des paramètres influençant l'activité anti-salissures marines.

Afin de pouvoir comparer des données multi-sites et multi-saisons, le paramètre N/N_{tarage} est généralement étudié afin de s'affranchir des variations de communautés de salissures marines.

➤ Influence de la masse molaire du copolymère

Peu de différences sont observées entre les valeurs de N/N_{tarage} après 7 mois d'immersion pour les revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA contenant 50%_{mol} de MATM2 et de masse molaire $M_n=20000$ et 50000 g/mol, pour un type de formulation donné (Figure V-24 (a)). L'efficacité plus faible observée pour la formulation à base d'Econea+Seanine pour $M_n=20000$ g/mol, s'explique par une mise à nu partielle du PVC sur ce revêtement, d'où une colonisation plus importante. La masse molaire des copolymères ne semble donc pas influencer l'efficacité anti-salissures marines des revêtements. Elle n'influence également peu l'érosion relative des revêtements (Figure V-24 (b)).

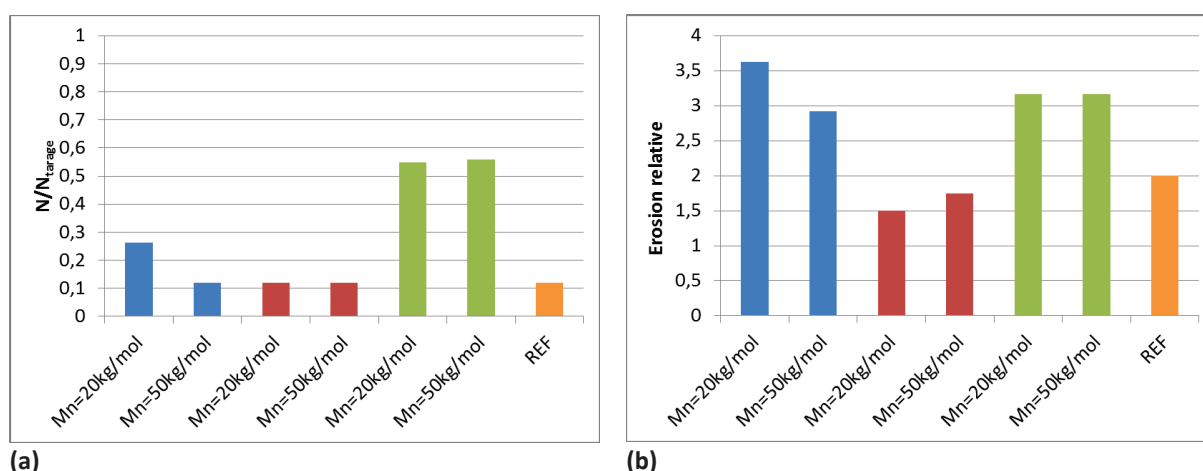


Figure V-24 : Comparaison (a) des valeurs de N/N_{tarage} et de la valeur moyenne de l'érosion relative, après 7 mois d'immersion, des revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA contenant 50%_{mol} de MATM2 et de masse molaire $M_n=20000$ et 50000 g/mol, formulés avec ■ 2%_{mass} Econea + 2%_{mass} Seanine, ■ 20%_{mass} de Cu_2O + 2%_{mass} de Seanine, et ■ sans biocides ; ■ revêtement SPC de référence.

➤ Influence de l'incorporation du co-monomère BMA

La masse molaire des copolymères n'influençant pas les performances des revêtements, les copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000$ g/mol (« sans BMA ») et pMATM2-*b*-p(MMA-*co*-BMA), $M_n=20000$ g/mol (« avec BMA »), contenant 20%_{mol} en MATM2, ont été comparés afin de mettre en évidence l'effet de l'introduction d'un co-monomère BMA.

Les revêtements contenant du BMA présentent des efficacités anti-salissures marines plus faibles que les revêtements sans BMA (Figure V-25). De plus, ils ne s'érodent pas alors que les revêtements sans BMA s'érodent légèrement. Les revêtements avec ou sans BMA ayant des énergies de surface similaires en immersion (cf. V.4.2.1.), cette différence d'efficacité s'explique par l'érosion plus élevée des revêtements sans BMA, qui engendre une libération plus rapide des biocides ainsi qu'un renouvellement plus rapide de la surface, d'où une efficacité anti-salissures plus élevée même pour les formulations sans biocides.

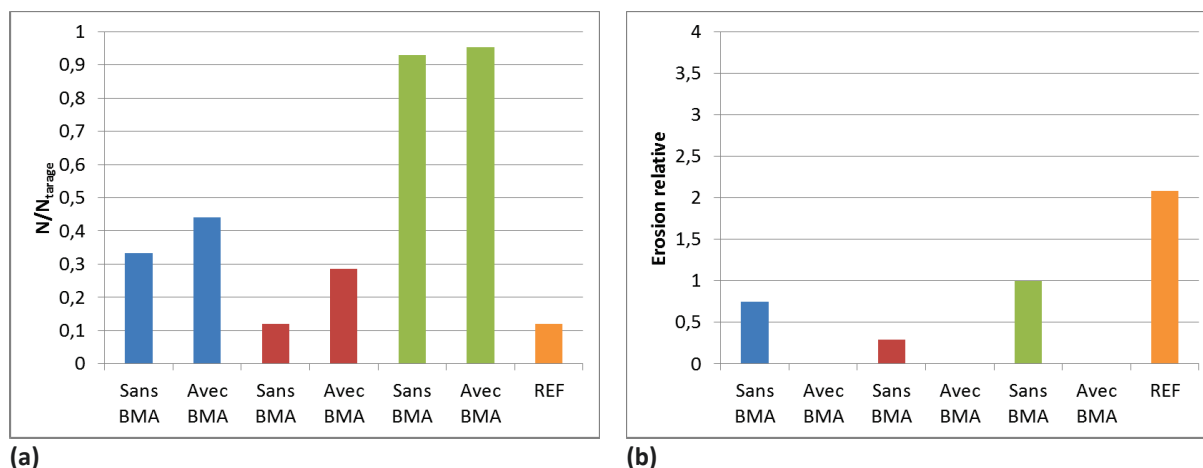


Figure V-25 : Comparaison (a) des valeurs de N/N_{tarage} et de la valeur moyenne de l'érosion relative, après 7 mois d'immersion, des revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000g/mol$ (« sans BMA ») et pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000g/mol$ (« avec BMA ») contenant 20% $_{mol}$ en MATM2, formulés avec 2% $_{mass}$ Econe + 2% $_{mass}$ Seanine, 20% $_{mass}$ de Cu_2O + 2% $_{mass}$ de Seanine, et sans biocides ; revêtement SPC de référence.

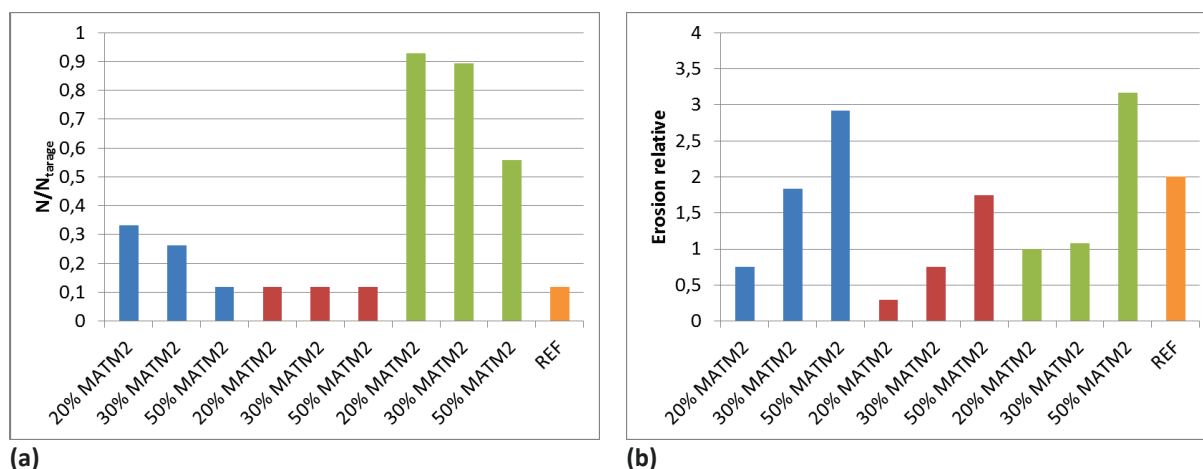
➤ Influence de la proportion en MATM2

L'influence de la proportion de MATM2 dans les copolymères sur les performances des revêtements a été mise en évidence sur les copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=50000g/mol$ contenant entre 20 et 50% $_{mol}$ de MATM2.

Comme le montre la Figure V-26, plus le copolymère contient de groupements MATM2, plus l'efficacité anti-salissures marines et l'érosion des revêtements sont élevées. Cet effet est moins visible pour les formulations à base de Cu_2O +Seanine qui sont très efficaces quelle que soit la proportion en MATM2, grâce à la présence de Cu_2O . Cette érosion plus importante quand la proportion en MATM2 augmente dans le copolymère confirme les résultats obtenus dans les études de perte de masse en eau de mer artificielle.

Pour les revêtements sans biocides, l'amélioration de l'efficacité anti-salissures est attribuée à l'érosion plus élevée due à l'hydrolyse d'un plus grand nombre d'unités MATM2, qui engendre un renouvellement plus rapide de la surface et le retrait des salissures marine qui auraient pu la

coloniser. Pour les revêtements formulés avec Ecomea+Seanine, l'effet de renouvellement de la surface est couplé à une libération des biocides plus rapides quand l'érosion augmente d'où de meilleures efficacités anti-salissures marines quand la proportion en MATM2 augmente.



(a) Figure V-26 : Comparaison (a) des valeurs de N/N_{tarage} et de la valeur moyenne de l'érosion relative, après 7 mois d'immersion, des revêtements à base de copolymères diblocs pMATM2-b-pMMA, $M_n=50000\text{g/mol}$ contenant 20, 30 ou 50%_{mol} de MATM2, formulés avec 2%_{mass} Ecomea + 2%_{mass} Seanine, 20%_{mass} de Cu_2O + 2%_{mass} de Seanine, et sans biocides ; revêtement SPC de référence.

➤ Influence du type de formulation

Comme observé dans les Figures V-24 à V-26, les revêtements à base de 20%_{mass} de Cu_2O + 2%_{mass} de Seanine sont plus efficaces que les revêtements à base de 2%_{mass} Ecomea + 2%_{mass} Seanine. Ceci est dû en particulier à la quantité plus élevée de biocides et la présence de Cu_2O qui est connu pour avoir un spectre large d'activité.

Les revêtements sans biocides ont des efficacités anti-salissures marines bien plus faibles que les peintures avec biocides. Leur efficacité est basée sur l'érosion de la surface en immersion statique, qui permet de retirer les salissures marines qui auraient pu s'y installer.

Comme tous les revêtements à base de MATM2 perdent leur hydrophobie dès leur l'immersion dans de l'eau de mer (cf. V.4.2.1.), il n'est pas possible d'attribuer leur efficacité anti-salissures marines à leur faible énergie de surface initiale avant immersion.

4.3.2. Formulations contenant des copolymères à base de TBDMSiMA, MMA et PDMSMA

Les revêtements ont été immergés en août 2012. Après 1 mois d'immersion, les formulations à base de cuivre ne sont colonisées par aucune salissure marine, de même que la référence SPC. Les revêtements sans biocides ont un facteur d'efficacité anti-salissures marines N compris entre 6 et 9. La plaque de tarage est recouverte principalement de spirorbes et d'hydrires, soit $N=41$ (Tableau V-

11 en annexes). Les formulations sans biocides sont donc moins efficaces que les peintures à base de Cu_2O +Seanine mais elles se révèlent avoir une bonne efficacité anti-salissures par rapport à la plaque de tarage qui a été rapidement colonisée par des organismes encroûtants.

Les revêtements ont tous des érosions relatives moyennes comprises entre 1 et 2, similaires à la peinture SPC de référence.

Ces revêtements sont donc prometteurs en tant que revêtements anti-salissures marines puisqu'ils allient une érosion moyenne du revêtement en immersion *in situ* et une surface qui reste hydrophobe après un mois d'immersion dans l'eau de mer artificielle (cf. V.4.2.2), qui pourrait permettre de limiter l'adhésion d'organismes marins sur leur surface.

5. CONCLUSIONS

Dans ce chapitre, l'évolution des propriétés des liants polymères hydrolysables et à faible énergie de surface à base de MATM2 ou bien de PDMSMA et de TBDMSiMA a été étudiée au cours de leur immersion statique en eau de mer artificielle ou en immersion *in situ* en Mer Méditerranée. L'ensemble des résultats a été comparé aux revêtements formulés correspondants.

Les surfaces des trois types de revêtements, formulés avec ou sans biocides, se sont révélées être hydrophobes et présenter de faibles énergies de surface similaires aux valeurs rapportées dans la littérature pour les revêtements de type FRC.

La capacité à s'éroder des liants polymères seuls et des revêtements formulés a été évaluée par des mesures de perte de masse en immersion statique en eau de mer artificielle. Aucune érosion après 5 mois d'immersion n'a été observée pour les liants polymères seuls à base de MATM2. Une tendance à absorber de l'eau et à gonfler a été mise en évidence. La capacité à s'éroder des revêtements formulés à partir des polymères à base de MATM2 a été démontrée et est généralement dépendante de la proportion en MATM2 dans les polymères. À faible proportion en MATM2 (5-10%_{mol}), les revêtements ne s'érodent pas, voire gonflent même après 5 mois d'immersion en eau de mer artificielle. Pour des proportions supérieures à 10%_{mol} la perte de masse ou l'érosion des revêtements est d'autant plus élevée que la proportion en MATM2 augmente. Les polymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA gonflent également une fois immergés mais

semblent amorcer une érosion à partir d'1 mois d'immersion. Les revêtements formulés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA n'ont pas été caractérisés par mesures de perte de masse.

L'évolution des propriétés d'hydrophobie des revêtements a été évaluée par des mesures d'angles de contact obtenus avec de l'eau déionisée au cours de leur immersion en eau de mer artificielle. Pour les polymères à base de MATM2, les liants polymères seuls et les revêtements formulés, initialement hydrophobes et de faibles énergies de surface, perdent leur hydrophobie et deviennent très hydrophiles une fois immergés dans l'eau de mer artificielle. Cette conversion est d'autant plus rapide et plus élevée que la proportion initiale en MATM2 dans le copolymère est importante. Cette perte d'hydrophobie a été attribuée à une hydrolyse très rapide des unités MATM2. Les polymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA ont un comportement différent puisqu'ils voient leur hydrophobie légèrement diminuer en un mois d'immersion mais ils maintiennent leur caractère hydrophobe au cours de l'immersion grâce la présence de chaînes PDMS non-hydrolysables et probablement à une hydrolyse moins rapide des unités TBDMSiMA par rapport aux unités MATM2. Les revêtements formulés n'ont pas été étudiés mais un comportement similaire aux polymères seuls est attendu.

Finalement, les différents revêtements formulés ont été testés en immersion statique *in situ* dans la Rade de Toulon, pendant 7 à 18 mois pour les peintures à base de MATM2 et 1 mois pour celles à base de TBDMSiMA et de PDMSMA.

Pour les revêtements à base de MATM2, ceux contenant 20%_{mass} de Cu₂O+2%_{mass} de Seanine (taux en Cu₂O deux fois plus faibles que la plupart des peintures commerciales) présentent les meilleures efficacités anti-salissures marines avec de bonnes propriétés maintenues jusqu'à 12 mois minimum d'immersion. Les revêtements à base de 2%_{mass} d'Econea + 2%_{mass} de Seanine présentent de moins bonnes propriétés anti-salissures marines. Quant aux revêtements sans biocides, leur potentielle efficacité reposait sur une faible énergie de surface et une érosion de la surface. Or ces revêtements perdent leur hydrophobie rapidement en immersion et le paramètre érosion ne permet pas d'allier efficacité anti-salissures marines, nécessitant une forte érosion, et longévité du revêtement, incompatible avec une forte érosion.

Pour les revêtements à base de TBDMSiMA et de PDMSMA, après 1 mois d'immersion, les formulations avec 20%_{mass} de Cu₂O+2%_{mass} de Seanine n'ont pas été colonisées. Les formulations sans biocides présentent une efficacité anti-salissures marines moindre mais qui n'est pas négligeable en comparaison avec une plaque non revêtue entièrement colonisée. Ces revêtements sont prometteurs en tant que revêtements anti-salissures marines hybrides FRC/SPC puisqu'ils allient une érosion moyenne du revêtement et une surface qui reste hydrophobe après un mois d'immersion dans l'eau de mer artificielle.

6. RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- (1) Kiil, S.; Weinell, C. E.; Yebra, D. M.; Dam-Johansen, K. In *Chemical Product Design: Toward a Perspective through Case Studies*; 2007; pp. 181–238.
- (2) Bressy, C.; Margaillan, A. *Prog. Org. Coat.* **2009**, 66, 400–405.
- (3) Bressy, C.; NGuyen, M. N.; Tanguy, B.; Ngo, V. G.; Margaillan, A. *Polym. Degrad. Stab.* **2010**, 95, 1260–1268.
- (4) Xie, L.; Hong, F.; He, C.; Ma, C.; Liu, J.; Zhang, G.; Wu, C. *Polymer* **2011**, 52, 3738–3744.
- (5) Itoh, M.; Fukuda, S.; Kawakami, Y.; Matsubara, Y.; Kawamura, Y.; Masuoka, S.; Honda, Y. Coating composition - EP0802243 **1997**.
- (6) Tsuboi, M.; Yoshikawa, E.; Arimura, H.; Hamazu, F.; Nakamura, N.; Hikiji, Y.; Oya, M.; Hiyoshi, S.; Kozono, Y. Silyl (meth) acrylate copolymers, processes for preparing the same, antifouling paint compositions containing the silyl (meth) acrylate copolymers, antifouling coating films formed from the antifouling paint compositions, antifouling methods using the antifouling paint compositions, and hulls or underwater structures coated with the antifouling coating films - US6458878 **2002**.
- (7) Oya, M.; Nakamura, N.; Tsuboi, M. Antifouling coating composition, coating film therefrom, base material covered with the coating film and antifouling method - US6916860 **2005**.
- (8) Finnie, A. A. Silyl ester copolymer compositions - US7691938 **2010**.
- (9) Dahling, M. Branched polymer and antifouling coating composition comprising the polymer - WO/2009/007276 **2009**.
- (10) Dahling, M.; Hansen, T.; Johnsen, H.; Risberg, E. Antifouling composition - EP2348077 **2011**.
- (11) Codolar, S. A.; Elbro, H. S.; Pedersen, M. S.; Gladwin, T. S.; Buchwald, F. Self-polishing marine antifouling paint composition comprising silicon-containing co-polymers and fibres - WO/2000/077102 **2000**.
- (12) Nakamura, N.; Hikiji, Y.; Kiseki, Y.; Tsuboi, M. Antifouling paint composition, coating film made from the composition, antifouling method using the composition, and hulls or submarine structures covered with the coating film - EP0775733 **2002**.
- (13) Gillard, M.; Vos, M.; Prinsen, J. Marine paint compositions - EP1127925 **2001**.
- (14) Masuoka, S.; Matsubara, Y.; Mori, K.; Oka, M. Antifouling coating material, antifouling coating film, submerged structure, and antifouling method - EP1277816 **2004**.
- (15) Verdu, J. *Action de l'eau sur les plastiques*; Ed. Techniques Ingénieur, 2000.
- (16) Bullock, S.; Johnston, E. E.; Willson, T.; Gatenholm, P.; Wynne, K. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1999**, 210, 18–36.

- (17) Estarlich, F. F.; Lewey, S.; Nevell, T.; Thorpe, A.; Tsibouklis, J.; Upton, A. *Biofouling* **2000**, *16*, 263–275.
- (18) Nevell, T. G.; Edwards, D. P.; Davis, A. J.; Pullin, R. A. *Biofouling* **1996**, *10*, 199–212.
- (19) Pike, J. K.; Ho, T.; Wynne, K. J. *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 856–860.
- (20) Pullin, R. A.; Nevell, T. G.; Tsibouklis, J. *Mater. Lett.* **1999**, *39*, 142–148.
- (21) Schmidt, D. L.; Brady; Lam, K.; Schmidt, D. C.; Chaudhury, M. K. *Langmuir* **2004**, *20*, 2830–2836.
- (22) Kwok, D. Y.; Neumann, A. W. *Colloids Surf., A* **2000**, *161*, 31–48.
- (23) Lam, C. N. .; Wu, R.; Li, D.; Hair, M. .; Neumann, A. . *Adv. Colloid Interface Sci.* **2002**, *96*, 169–191.
- (24) Sedev, R. V.; Petrov, J. G.; Neumann, A. W. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, *180*, 36–42.
- (25) Sedev, R. V.; Budziak, C. J.; Petrov, J. G.; Neumann, A. W. *Journal of Colloid and Interface Science* **1993**, *159*, 392–399.
- (26) NF T34-552 Septembre 1996, Peintures et vernis - Systèmes de peintures pour la protection des ouvrages en acier - Essai d’immersion au radeau en eau de mer vive **1996**.

7. ANNEXES

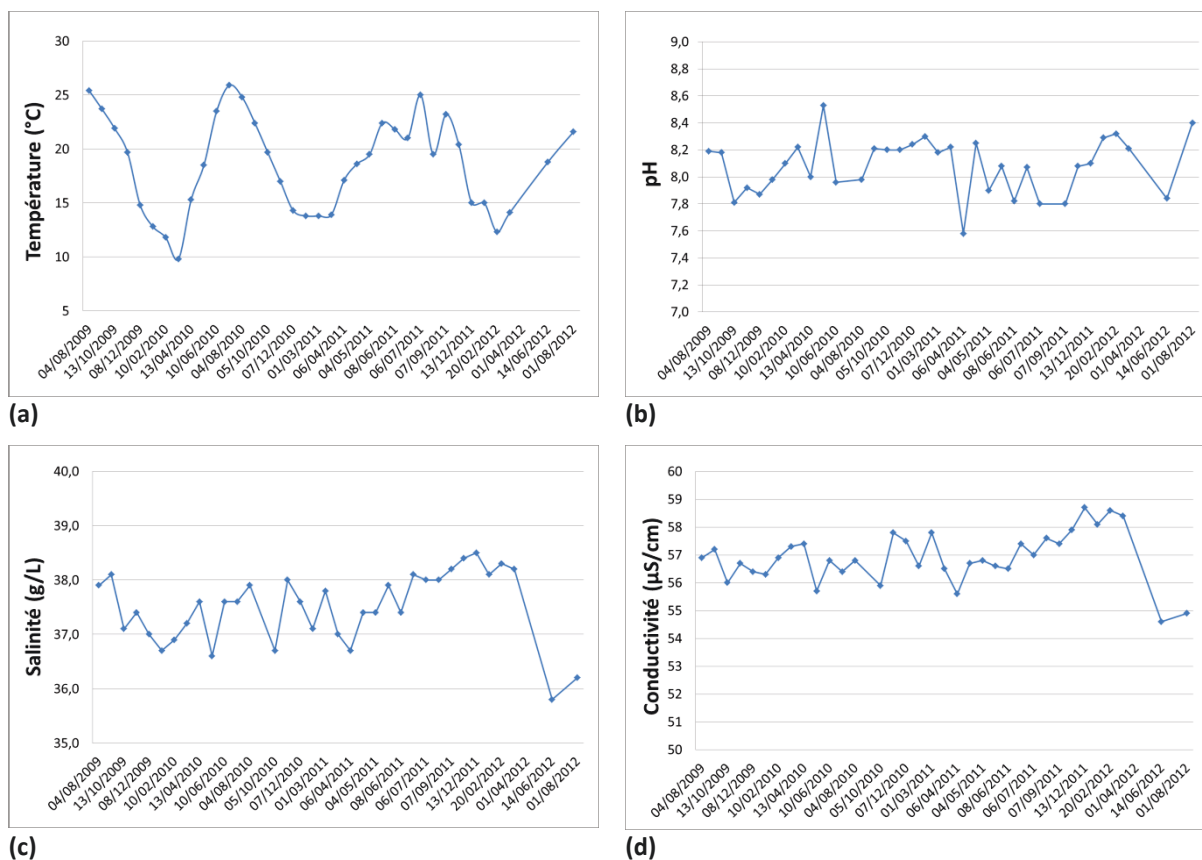


Figure V-27 : Évolution des paramètres de l'eau de mer (température, pH, salinité, conductivité), sur le site d'immersion du Mourillon, Toulon, entre août 2009 et août 2012.

Tableau V-2 : Photographies des revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, M_n=20000g/mol, avant immersion.

Plaque de PVC vierge	pMATM2- <i>b</i> -pMMA (40% MATM2)			pMATM2- <i>b</i> -pMMA (50% MATM2)		
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
						
Ref SPC	pMATM2- <i>b</i> -pMMA (60% MATM2)					
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides			
						

Tableau V-3 : Photographies des revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, M_n=50000g/mol, avant immersion.

Plaques de PVC vierge	pMATM2- <i>b</i> -pMMA (20% MATM2)			pMATM2- <i>b</i> -pMMA (30% MATM2)		
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
						
Ref SPC	pMATM2- <i>b</i> -pMMA (50% MATM2)					
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides			
						

Tableau V-4 : Photographies des revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), M_n=20000g/mol, avant immersion.

Plaque de PVC vierge	pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (5% MATM2)			pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (10% MATM2)		
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
						
Ref SPC	pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (20% MATM2)			pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (30% MATM2)		
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
						

Chapitre V – PROPRIÉTÉS EN IMMERSION DES LIANTS POLYMÈRES ET DES PEINTURES FORMULÉES

Tableau V-5 : Photographies des revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000\text{g/mol}$, après 7 mois d'immersion

Plaque de PVC vierge	pMATM2- <i>b</i> -pMMA (40% MATM2)			pMATM2- <i>b</i> -pMMA (50% MATM2)		
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
						
N>40	N=11	N=5	N=26	N=8	N=5	N=24
Ref SPC	pMATM2- <i>b</i> -pMMA (60% MATM2)					
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides			
						
N=5	N=8	N=4	N=18			

Tableau V-6 : Photographies des revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, M_n=50000g/mol, après 7 mois d’immersion.

Plaque de PVC vierge	pMATM2- <i>b</i> -pMMA (20% MATM2)			pMATM2- <i>b</i> -pMMA (30% MATM2)		
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
						
N=37,5	N=14	N=5	N=39	N=11	N=5	N=37,5
Ref SPC	pMATM2- <i>b</i> -pMMA (50% MATM2)					
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides			
						
N=5	N=5	N=5	N=23,5			

Tableau V-7 : Photographies des revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n=20000\text{g/mol}$, après 7 mois d'immersion.

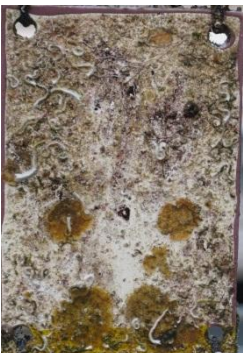
Plaque de PVC vierge	pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (5% MATM2)			pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (10% MATM2)		
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
						
N>40	N=21	N=9	N=41,5	N=14,5	N=12	N>40
Ref SPC	pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (20% MATM2)			pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (30% MATM2)		
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
						
N=5	N=18,5	N=12	N>40	N=13	N=7	N=36,5

Tableau V-8 : Photographies des revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-pMMA, $M_n=20000\text{g/mol}$, après 14 mois d'immersion

Plaque de PVC vierge	pMATM2- <i>b</i> -pMMA (40% MATM2)			pMATM2- <i>b</i> -pMMA (50% MATM2)		
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
						
N>40	N>20	N=9	N>20	N>20	N=9	N>20
Ref SPC	pMATM2- <i>b</i> -pMMA (60% MATM2)					
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides			
						
N=5	N>20	N=8	N>20			

Tableau V-9 : Photographies des revêtements à base de copolymères pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), M_n=20000g/mol, après 13 mois d’immersion

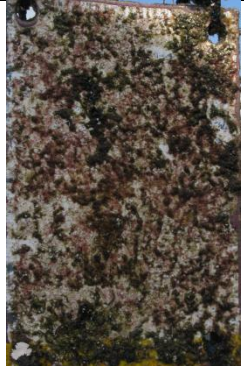
Plaque de PVC vierge	pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (5% MATM2)			pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (10% MATM2)		
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
						
N>40	N>40	N=29	N>40	N>40	N=28	N>40
Ref SPC	pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (20% MATM2)			pMATM2- <i>b</i> -p(MMA-co-BMA) (30% MATM2)		
	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Econea + Seanine	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
						
N=5	N>40	N=24	N>40	N>40	N=18	N>40

Tableau V-10 : Photographies des revêtements contenant des copolymères à base de TBDMSiMA, de MMA et de PDMSMA, avant immersion.

Plaquette de PVC vierge	pPDMSMA1k- <i>b</i> -p(TBDMSiMA- <i>co</i> -MMA), M _n =20000g/mol		pPDMSMA5k- <i>b</i> -p(TBDMSiMA- <i>co</i> -MMA), M _n =20000g/mol	
	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
				
Ref SPC	p(PDMSMA1k- <i>co</i> -TBDMSiMA- <i>co</i> -MMA), M _n =50000g/mol		p(PDMSMA5k- <i>co</i> -TBDMSiMA- <i>co</i> -MMA), M _n =50000g/mol	
	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
				

Tableau V-11 : Photographies des revêtements contenant des copolymères à base de TBDMSiMA, de MMA et de PDMSMA, après 1 mois d'immersion.

Plaques de PVC vierge	pPDMSMA1k- <i>b</i> -p(TBDMSiMA- <i>co</i> -MMA), $M_n=20000\text{g/mol}$		pPDMSMA5k- <i>b</i> -p(TBDMSiMA- <i>co</i> -MMA), $M_n=20000\text{g/mol}$	
	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
				
N=41	N=0	N=9	N=0	N=9
Ref SPC	p(PDMSMA1k- <i>co</i> -TBDMSiMA- <i>co</i> -MMA), $M_n=50000\text{g/mol}$		p(PDMSMA5k- <i>co</i> -TBDMSiMA- <i>co</i> -MMA), $M_n=50000\text{g/mol}$	
	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides	Cu ₂ O + Seanine	Sans biocides
				
N=0	N=0	N=6	N=0	N=9

Chapitre VI

PARTIE EXPÉRIMENTALE

SOMMAIRE

1.	Protocoles de synthèse	265
1.1.	Purification des réactifs.....	265
1.2.	Polymères à base de MAD3M et MATM2	265
1.2.1.	Synthèse d'homopolymères, $M_n^{\text{th}}=10000$ g/mol	265
1.2.2.	Synthèse de copolymères diblocs	266
1.2.2.1.	Copolymères à base de MAD3M	266
1.2.2.2.	Copolymères à base de MATM2.....	267
1.2.3.	Synthèse de copolymères statistiques	269
1.3.	Polymères à base de monomères de méthacrylate de tri-alkylsilyle et de PDMSMA	271
1.3.1.	Synthèse d'homopolymères.....	271
1.3.1.1.	Synthèse d'homopolymères à base de méthacrylate tri-alkylsilyle, $M_n^{\text{th}}=10000$ g/mol	271
1.3.1.2.	Synthèse d'homopolymères pPDMSMA, $M_n^{\text{th}}=10000$ g/mol	272
1.3.2.	Synthèse de copolymères diblocs à base de TBDMSiMA et de PDMSMA	272
1.3.2.1.	Synthèse de copolymères diblocs pTBDMSiMA- <i>b</i> -pPDMSMA	272
1.3.2.2.	Synthèse de copolymères diblocs pPDMSMA- <i>b</i> -pTBDMSiMA	272
1.3.3.	Synthèse de copolymères statistiques à base de TBDMSiMA et de PDMSMA	273
1.3.3.1.	Détermination des rapports de réactivités par la méthode Jaacks.....	273
1.3.3.2.	Synthèse de copolymères statistiques p(TBDMSiMA- <i>co</i> -PDMSMA).....	274
2.	Formulation de peintures et propriétés antisalissures des revêtements	275
2.1.	Formulation	275
2.1.1.	Protocole de formulation	275

2.1.2.	Application des peintures.....	276
2.2.	Immersion des revêtements en milieu naturel	277
2.2.1.	Site d'immersion.....	277
2.2.2.	Protocole d'inspection.....	278
3.	Techniques de caractérisation	279
3.1.	Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire	279
3.1.1.	Appareillage.....	279
3.1.2.	Caractérisation des monomères	279
3.1.3.	Détermination de la conversion en monomère et caractérisation des polymères	280
3.1.4.	Détermination de la proportion en groupements silylés non-hydrolysés lors des suivis de cinétique d'hydrolyse d'homopolymères silylés en RMN- ¹ H	281
3.2.	Chromatographie d'exclusion stérique	284
3.3.	Calorimétrie différentielle à balayage	285
3.4.	Analyse thermogravimétrique	285
3.5.	Immersion statique en eau de mer artificielle	286
3.6.	Mesures d'angles de contact et détermination des énergies de surface	286
3.7.	Microscopie à Force Atomique	287
3.8.	Diffusion des rayons X aux petits angles	288
3.9.	Mesure de perte de masse.....	289

1. PROTOCOLES DE SYNTHÈSE

1.1. Purification des réactifs

Les monomères MAD3M, MATM2 (PPG), TBSiMA et TiPSiMA (YukiGosei KoGyo) ont été purifiés par distillation sous pression réduite et conservés sous argon avant utilisation. Le TBDMSiMA a été synthétisé comme décrit dans la publication de Nguyen et al.¹, distillé sous pression réduite puis stocké sous argon avant utilisation. Le MMA et le BMA (Sigma-Aldrich) ont également été purifiés par distillation sous pression réduite. Les monomères α -butyldiméthylsiloxyl- ω -(3-méthacryloxypropyl)poly(diméthylsiloxane) de masses molaires 1000 g/mol (PDMSMA1k) et 5000g/mol (PDMSMA5k) (ABCR Gelest) ont été lavés trois fois dans le méthanol et séchés sous vide.

Le CPDB, le CTA-0610 (Strem) et le CTA-DB (Arkema) ont été utilisés sans purification supplémentaire. L'AIBN (Sigma-Aldrich) a été purifié par recristallisation dans le méthanol. Le xylène (Acros) a été distillé sous pression réduite avec du CaH₂ et stocké sous argon.

L'oxyde de cuivre (Kolorian), l'Econea (Janssen PMP), le SeaNine 211 (noté Seanine, Rohm and Hass), le disperbyk 180 (Byk Chemie), l'Aerosil 200 (Evonik Industries), le dioxyde de titane (Kronos), le carbonate de calcium (Solvay), le talc (Luzenac) et le ZnO (Silar SAS) ont été utilisés sans purification supplémentaire.

1.2. Polymères à base de MAD3M et MATM2

1.2.1. Synthèse d'homopolymères, $M_n^{th}=10000$ g/mol

➤ Synthèse par polymérisation radicalaire contrôlée par le procédé RAFT

Dans un ballon de 100 mL, équipé d'un barreau magnétique, le monomère (1,5 mol/L), le CTA et l'AIBN sont dissouts dans du xylène et le volume de la solution est ajusté à 30 mL. Les quantités introduites sont présentées dans le Tableau VI-1. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 24h. Au cours de la polymérisation, des prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue remplie d'argon pour les analyses RMN¹H et TD-SEC (2 x 50 μ L). Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 48h à température ambiante.

Tableau VI-1 : Quantités de produits introduites pour l'homopolymérisation du MAD3M et du MATM2.

	Monomère	AIBN	CTA		
			CPDB	CTA-0610	CTA-DB
MAD3M	17,1 g	58 mg	387 mg	612 mg	
	45 mmol	0,35 mmol	1,8 mmol	1,8 mmol	
MATM2	13,8 g	47 mg	312 mg	493 mg	412 mg
	45 mmol	0,29 mmol	1,4 mmol	1,4 mmol	1,4 mmol

➤ **Synthèse par polymérisation radicalaire conventionnelle**

Le même protocole expérimental est utilisé mais sans l'ajout de CTA.

1.2.2. Synthèse de copolymères diblocs

1.2.2.1. Copolymères à base de MAD3M

➤ **Synthèse d'un copolymère dibloc pMAD3M-*b*-pMMA, $M_n^{th} = 20000$ g/mol**

Dans un ballon de 250 mL, équipé d'un barreau magnétique, le MAD3M (11,4 g, 30 mmol), le CTA-0610 (412 mg, 1,2 mmol) et l'AIBN (39 mg, 0,2 mmol) sont dissouts dans du xylène et le volume de la solution est ajusté à 20 mL. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 24h. Une solution de 60 mL de MMA (12,0 g, 120 mmol) et d'AIBN (39 mg, 0,2 mmol) dans du xylène, préalablement dégazée, est alors ajoutée au mélange réactionnel. La concentration en MMA dans le milieu est calculée de sorte que l'extrait sec de la solution polymère en fin de polymérisation soit de 40%_{mass}. La polymérisation est poursuivie pendant 28 h supplémentaires. Au cours de la polymérisation, des prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue remplie d'argon pour les analyses RMN¹H et TD-SEC (2 x 50 µL). Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 48h à température ambiante.

1.2.2.2. Copolymères à base de MATM2

➤ Série de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=20000\text{g/mol}$

Dans un ballon de 250 mL, équipé d'un barreau magnétique, le MATM2, le CPDB et l'AIBN sont dissouts dans du xylène distillé et le volume de la solution est ajusté à V_{b1} . Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 24h. Une solution de volume V_{b2} de MMA et d'AIBN dans du xylène, préalablement dégazée, est alors ajoutée au mélange réactionnel. La concentration en MMA dans le milieu est calculée de sorte que l'extrait sec de la solution polymère en fin de polymérisation soit de 40%_{mass}. La polymérisation est poursuivie pendant 48h supplémentaires. Un prélèvement à l'aide d'une seringue remplie d'argon est effectué avant l'introduction de la solution du 2^{ème} bloc et à la fin de la réaction pour les analyses RMN¹H et TD-SEC (2 x 50µL). Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol (à l'exception du copolymère contenant 10%_{mol} de MATM2 qui est précipité dans le pentane), filtré et séché sous vide pendant 48h à température ambiante.

Les quantités de produits utilisées pour la série de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=20000\text{g/mol}$ sont présentées dans le Tableau VI-2.

Tableau VI-2 : Quantités introduites lors de la synthèse d'une série de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=20000\text{g/mol}$

% _{mol} MATM2	Solution du 1 ^{er} bloc pMATM2				Solution du 2 ^{ème} bloc		
	V_{b1} (mL)	MATM2	CPDB	AIBN	V_{b2} (mL)	MMA	AIBN
10%	15	6,9 g (23 mmol)	304 mg (1,4 mmol)	45 mg (0,3 mmol)	62	20,3 g (203 mmol)	45 mg (0,3 mmol)
20%	25	11,5 g (38 mmol)	296 mg (1,3 mmol)	44 mg (0,3 mmol)	50	15,0 g (150 mmol)	44 mg (0,3 mmol)
30%	30	13,8 g (45 mmol)	272 mg (1,2 mmol)	40 mg (0,2 mmol)	40	10,5 g (105 mmol)	40 mg (0,2 mmol)
40%	70	32,1 g (105 mmol)	536 mg (2,4 mmol)	80 mg (0,5 mmol)	60	15,8 g (158 mmol)	80 mg (0,5 mmol)
50%	40	18,4 g (60 mmol)	273 mg (1,2 mmol)	40 mg (0,2 mmol)	30	6,0 g (60 mmol)	40 mg (0,2 mmol)
60%	85	39,0 g (128 mmol)	532 mg (2,4 mmol)	79 mg (0,5 mmol)	40	8,5 g (85mmol)	79 mg (0,5 mmol)

➤ Série de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=50000$ g/mol

Le même protocole expérimental que celui utilisé pour les copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=20000$ g/mol, est utilisé sauf que le premier bloc est polymérisé pendant 48h au lieu de 24h. Tous les polymères sont précipités dans le méthanol.

Les quantités de produits utilisées pour la série de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=50000$ g/mol sont présentées dans le Tableau VI-3.

Tableau VI-3 : Quantités introduites lors de la synthèse d'une série de copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=50000$ g/mol

%mol MATM2	Solution du 1 ^{er} bloc pMATM2				Solution du 2 ^{ème} bloc		
	V _{b1} (mL)	MATM2	CPDB	AIBN	V _{b2} (mL)	MMA	AIBN
5%	16	7,3 g (24 mmol)	235 mg (1,1 mmol)	35 mg (0,2 mmol)	134	45,6 g (456 mmol)	35 mg (0,2 mmol)
10%	30	13,8 g (45 mmol)	241 mg (1,1 mmol)	36 mg (0,2 mmol)	123	40,5 g (405 mmol)	36 mg (0,2 mmol)
20%	50	23,0 g (75 mmol)	235 mg (1,1 mmol)	35 mg (0,2 mmol)	100	30,0 g (300 mmol)	35 mg (0,2 mmol)
30%	65	29,8 g (98 mmol)	234 g (1,1 mmol)	35 mg (0,2 mmol)	85	22,8 g (228 mmol)	35 mg (0,2 mmol)
50%	85	39,0 g (128 mmol)	230 mg (1,0 mmol)	34 mg (0,2 mmol)	65	12,8 g (128 mmol)	34 mg (0,2 mmol)

➤ Série de copolymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n^{th}=20000$ g/mol

Le même protocole expérimental que celui utilisé pour les copolymères diblocs pMATM2-*b*-pMMA, $M_n^{th}=20000$ g/mol est utilisé sauf que le premier bloc est polymérisé pendant 48h au lieu de 24h et qu'un mélange de MMA et BMA est utilisé pour le deuxième bloc. Les polymères sont ensuite précipités dans le méthanol (à l'exception du polymère contenant 5% de MATM2 qui est précipité dans le pentane), filtrés et séchés sous vide pendant 48h à température ambiante.

Les quantités de produits utilisées pour la série de copolymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n^{th}=20000$ g/mol sont présentées dans le Tableau VI-4.

Tableau VI-4 : Quantités introduites lors de la synthèse d'une série de copolymères diblocs pMATM2-*b*-p(MMA-co-BMA), $M_n^{th}=20000$ g/mol

%mol MATM2	Solution du 1 ^{er} bloc pMATM2				Solution du 2 ^{ème} bloc			
	V _{b1} (mL)	MATM2	CPDB	AIBN	V _{b2} (mL)	MMA	BMA	AIBN
5%	10	4,6 g (15 mmol)	438 mg (2,0 mmol)	65 mg (0,4 mmol)	100	14,3 g (143 mmol)	20,3 g (143 mmol)	65 mg (0,4 mmol)
10%	20	9,2 g (30 mmol)	467 mg (2,1 mmol)	70 mg (0,4 mmol)	100	13,5 g (135 mmol)	19,2 g (135 mmol)	70 mg (0,4 mmol)
20%	35	16,1 g (53 mmol)	464 mg (2,1 mmol)	69 mg (0,4 mmol)	85	10,5 g (105 mmol)	14,9 g (105 mmol)	69 mg (0,4 mmol)
30%	45	20,7 g (68 mmol)	445 mg (2,0 mmol)	66 mg (0,4 mmol)	70	7,8 g (78 mmol)	11,2 g (78 mmol)	66 mg (0,4 mmol)
50%	40	18,4 g (60 mmol)	287 mg (1,3 mmol)	43 mg (0,3 mmol)	35	3,0 g (30 mmol)	4,3 g (30 mmol)	43 mg (0,3 mmol)

1.2.3. Synthèse de copolymères statistiques

➤ Détermination des rapports de réactivité du MATM2 et du MMA

Des solutions mères de MATM2 (1,5 mol/L), MMA (1,5 mol/L), CPDB (1,05 mol/L) et AIBN (60 mmol/L) sont préalablement préparées dans du xylène distillé. Différents volumes de ces solutions sont alors introduits dans des tubes cylindriques de 10mL, à l'aide de micropipettes. Les volumes introduits sont répertoriés dans le Tableau VI-5. Les tubes sont dégazés par bullage d'argon dans le milieu réactionnel, scellés et placés simultanément dans un bain d'huile thermostaté à 70°C, pendant 90 min. Les polymérisations sont stoppées par refroidissement dans de l'azote liquide et ouverture des tubes à l'air. La conversion et le rapport molaire en unités monomères dans les copolymères formés sont déterminés en RMN-¹H. Des conversions de l'ordre de 10% sont obtenues. Les valeurs expérimentales de f_{MATM2} et F_{MATM2} sont données dans le Tableau VI-6.

Les rapports de réactivité ont été déterminés par la méthode des moindres carrées en déterminant les valeurs de r_{MATM2} et r_{MMA} qui minimisent la somme des carrés des différences entre les valeurs expérimentales de F_{MATM2} et les valeurs déterminées par l'équation de Mayo-Lewis (Eq II-14).

Tableau VI-5 : Volumes des différentes solutions prélevés pour la détermination des rapports de réactivité du couple de monomères MATM2/MMA

N° tube	1	2	3	4	5	6
f_{MATM2}	0,10	0,26	0,42	0,58	0,74	0,90
$V_{\text{MATM2}} (\mu\text{L})$	474	1233	1992	2751	3510	4268
$V_{\text{MMA}} (\mu\text{L})$	4268	3510	2751	1992	1233	474
$V_{\text{CPDB}} (\mu\text{L})$	57	57	57	57	57	57
$V_{\text{AIBN}} (\mu\text{L})$	200	200	200	200	200	200

Tableau VI-6 : Valeurs expérimentales de f_{MATM2} et F_{MATM2}

	f_{MATM2}	F_{MATM2}
1	0,10	0,13
2	0,27	0,37
3	0,42	0,52
4	0,59	0,65
5	0,75	0,81
6	0,91	0,93

➤ Synthèse d'une série de copolymères statistiques p(MATM2-co-MMA), $M_n^{\text{th}}=20000 \text{ g/mol}$

Dans un ballon de 250 mL équipé d'un barreau magnétique, le MATM2, le MMA, le CPDB et l'AIBN sont dissous dans du xylène et le volume de la solution est ajusté à 70 mL. Les concentrations en monomères sont déterminées de sorte que l'extrait sec de la solution polymère en fin de polymérisation soit de 40%_{mass}. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 48h. Les polymères sont ensuite précipités dans un non-solvant, filtrés et séchés sous vide pendant 48h à température ambiante. Si aucun solvant ne permet de précipiter les polymères, le milieu réactionnel est utilisé tel quel pour les applications.

Les quantités de produits utilisées pour la série de copolymères statistiques sont présentées dans le Tableau VI-7.

Tableau VI-7 : Quantités introduites lors de la synthèse d'une série de copolymères statistiques p(MATM2-co-MMA), $M_n^{th}=20000$ g/mol

% _{mol} MATM2	MATM2	MMA	CPDB	AIBN	Solvant de précipitation
10%	6,3 g (21 mmol)	18,5 g (185 mmol)	277 mg (1,3 mmol)	41 mg (0,3 mmol)	Pentane
20%	10,7 g (35 mmol)	14,0 g (140 mmol)	276 mg (1,2 mmol)	41 mg (0,3 mmol)	Méthanol/Pentane (90/10 v/v)
30%	13,9 g (46 mmol)	10,6 g (106 mmol)	275 mg (1,2 mmol)	41 mg (0,3 mmol)	Aucun
50%	18,4 g (60 mmol)	6,0 g (60 mmol)	274 mg (1,2 mmol)	41 mg (0,3 mmol)	Aucun

1.3. Polymères à base de monomères de méthacrylate de tri-alkylsilyle et de PDMSMA

1.3.1. Synthèse d'homopolymères

1.3.1.1. Synthèse d'homopolymères à base de méthacrylate tri-alkylsilyle, $M_n^{th}=10000$ g/mol

Dans un ballon de 100mL, équipé d'un barreau magnétique, le monomère silylé, le CPDB et l'AIBN sont dissouts dans du xylène et le volume de la solution est ajusté à V_{tot} . Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 24h. Au cours de la polymérisation, des prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue remplie d'argon pour les analyses RMN¹H et TD-SEC (2 x 50 µL). Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 48h à température ambiante.

Les quantités de produits utilisées pour la série d'homopolymères de méthacrylate tri-alkylsilyle, $M_n^{th}=10000$ g/mol sont présentées dans le Tableau VI-8.

Tableau VI-8 : Quantités de produits utilisées lors de la synthèse d'homopolymères à base de méthacrylate de tri-alkylsilyle, $M_n^{th}=10000$ g/mol

	Monomère	CPDB	AIBN	V_{tot}
pTBDMSiMA	6,00 g (30 mmol)	0,1358 g (0,61 mmol)	20,2 mg (0,12 mmol)	20 mL
pTBSiMA	8,52 g (30 mmol)	0,1929 g (0,87 mmol)	28,6 mg (0,17mmol)	20 mL
pTiPSiMA	5,4549 g (22,5 mmol)	0,1235 g (0,56 mmol)	18,3 mg (0,11 mmol)	15 mL

1.3.1.2. Synthèse d'homopolymères pPDMSMA, $M_n^{th}=10000$ g/mol

Dans un ballon de 100mL, équipé d'un barreau magnétique, le PDMSMA (3,3 g soit 3,3 mmol pour le PDMSMA1k et 0,7 mmol pour le PDMSMA5k), le CPDB (76 mg, 0,3 mmol) et l'AIBN (11 mg, 0,07 mmol) sont dissouts dans du xylène et le volume de la solution est ajusté à 8 mL. La concentration en PDMSMA est calculée de sorte que l'extrait sec final du milieu soit de 40%_{mass}. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 24h. Au cours de la polymérisation, des prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue remplie d'argon pour les analyses RMN¹H et TD-SEC (2 x 50 µL). Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 48h à température ambiante.

1.3.2. Synthèse de copolymères diblocs à base de TBDMSiMA et de PDMSMA

1.3.2.1. Synthèse de copolymères diblocs pTBDMSiMA-*b*-pPDMSMA

Dans un ballon de 250 mL, équipé d'un barreau magnétique, le TBDMSiMA (4,5g, 22,5 mmol), le CPDB (102 mg, 0,5 mmol) et l'AIBN (15 mg, 0,1 mmol) sont dissouts dans du xylène distillé et le volume de la solution est ajusté à 15 mL. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 24h. Alors, une solution de volume 15 mL, de PDMSMA (4,6 mg soit 53 mmol pour le PDMSMA1k et 0,1 mmol pour le PDMSMA5k) et d'AIBN (15 mg, 0,1 mmol) dans du xylène, préalablement dégazée, est ajoutée au mélange réactionnel. La polymérisation est poursuivie pendant 48h supplémentaires. Un prélèvement à l'aide d'une seringue remplie d'argon est effectué avant l'introduction de la solution du 2^{ème} bloc et à la fin de la réaction pour les analyses RMN¹H et TD-SEC (2 x 50µL). Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 48h à température ambiante.

1.3.2.2. Synthèse de copolymères diblocs pPDMSMA-*b*-pTBDMSiMA

Dans un ballon de 250 mL, équipé d'un barreau magnétique, le PDMSMA, le CPDB et l'AIBN sont dissouts dans du xylène distillé et le volume de la solution est ajusté à V_{b1} . Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 48h. Alors, une solution de volume V_{b2} de TBDMSiMA et d'AIBN dans du xylène, préalablement dégazée, est ajoutée au mélange réactionnel. Les concentrations en monomères sont calculées de sorte que l'extrait sec de la solution polymère soit de 40%_{mass}. La polymérisation est

poursuivie pendant 48h supplémentaires. Un prélèvement à l'aide d'une seringue remplie d'argon est effectué avant l'introduction de la solution du 2^{ème} bloc et à la fin de la réaction pour les analyses RMN¹H et en TD-SEC (2 x 50µL). Le polymère est ensuite précipité dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 48h à température ambiante.

Les quantités de produits utilisées pour la série de copolymères diblocs pPDMSMA-*b*-pTBDMSiMA sont présentées dans le Tableau VI-9.

Tableau VI-9 : Quantités de produits utilisées lors de la synthèse de copolymères statistiques pPDMSMA-*b*-pTBDMSiMA

M _n (PDMSMA) (g/mol)	M _n th (g/mol)	1 ^{er} bloc pPDMSMA				2 ^{ème} bloc pTBDMSiMA		
		V _{b1} (mL)	PDMSMA	CPDB	AIBN	V _{b2} (mL)	TBDMSiMA	AIBN
1000	20000	12	5,0 g (5 mmol)	112 mg (0,5 mmol)	17 mg (0,1 mmol)	16	5,0 g (25 mmol)	17 mg (0,1 mmol)
	50000	12	5,0 g (5 mmol)	45 mg (0,2 mmol)	7 mg (0,04 mmol)	16	5,0 g (25 mmol)	7 mg (0,04 mmol)
5000	20000	12	5,0 g (1 mmol)	112 mg (0,5 mmol)	17 mg (0,1 mmol)	16	5,0 g (25 mmol)	17 mg (0,1 mmol)
	50000	12	5,0 g (1 mmol)	45 mg (0,2 mmol)	7 mg (0,04 mmol)	16	5,0 g (25 mmol)	7 mg (0,04 mmol)

1.3.3. Synthèse de copolymères statistiques à base de TBDMSiMA et de PDMSMA

1.3.3.1. Détermination des rapports de réactivités par la méthode Jaacks

Dans un ballon de 100 mL équipé d'un barreau magnétique, le TBDMSiMA, le PDMSMA1k ou le PDMSMA5k, le CPDB et l'AIBN sont dissouts dans du xylène et le volume de la solution est ajusté à V_{tot}. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 24h. Au cours de la polymérisation, des prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue remplie d'argon pour les analyses RMN¹H.

Les quantités de produits utilisées sont présentées dans le Tableau VI-10.

Tableau VI-10 : Quantités de produits utilisées pour déterminer les rapports de réactivité du TBDMSiMA et du PDMSMA par la méthode de Jaacks.

M_n (PDMSMA) (g/mol)	TBDMSiMA	PDMSMA	CPDB	AIBN	V_{tot}
1000	4,75 g (23,7 mmol)	1,25 g (1,3 mmol)	103 mg (0,5 mmol)	15 mg (0,1 mmol)	17 mL
5000	3,0 g (15 mmol)	3,0 g (0,6 mmol)	67 mg (0,3 mmol)	10 mg (0,1 mmol)	14 mL

1.3.3.2. Synthèse de copolymères statistiques p(TBDMSiMA-co-PDMSMA)

Dans un ballon de 250 mL équipé d'un barreau magnétique, le TBDMSiMA, le PDMSMA, le CPDB et l'AIBN sont dissouts dans du xylène et le volume de la solution est ajusté à 23 mL. Les concentrations en monomères sont calculées de sorte que l'extrait sec de la solution polymère soit de 40%_{mass}. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par bullage d'argon, scellé et placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 48h. Les polymères sont ensuite précipités dans du méthanol, filtrés et séchés sous vide pendant 48h à température ambiante.

Les quantités de produits utilisées pour la série de copolymères statistiques p(TBDMSiMA-co-PDMSMA) sont présentées dans le Tableau VI-11.

Tableau VI-11 : Quantités de produits utilisées lors de la synthèse de copolymères statistiques p(TBDMSiMA-co-PDMSMA)

M_n (PDMSMA) (g/mol)	M_n^{th} (g/mol)	TBDMSiMA	PDMSMA	CPDB	AIBN
1000	11200	5,0 g (25 mmol)	5,0 g (5 mmol)	201 mg (0,9 mmol)	30 mg (0,2 mmol)
	20000	5,0 g (25 mmol)	5,0 g (5 mmol)	112 mg (0,5 mmol)	17 mg (0,1 mmol)
	27900	5,0 g (25 mmol)	5,0 g (5 mmol)	80 mg (0,4 mmol)	12 mg (0,01 mmol)
	50000	5,0 g (25 mmol)	5,0 g (5 mmol)	45 mg (0,2 mmol)	7 mg (0,004 mmol)
5000	20000	5,0 g (25 mmol)	5,0 g (1 mmol)	112 mg (0,5 mmol)	17 mg (0,1 mmol)
	50000	5,0 g (25 mmol)	5,0 g (1 mmol)	45 mg (0,2 mmol)	7 mg (0,004 mmol)

2. FORMULATION DE PEINTURES ET PROPRIÉTÉS ANTISALISSURES DES REVÊTEMENTS

2.1. Formulation

2.1.1. Protocole de formulation

Trois types de formulations ont été étudiés :

- Formulation 1 : 2%_{mass} d'Econea + 2%_{mass} de Seanine
- Formulation 2 : 20%_{mass} d'oxyde de cuivre + 2%_{mass} de Seanine
- Formulation 3 : Sans biocides

Les quantités de chaque composant introduit dans les formulations, leur fonction et l'ordre d'addition sont présentés dans le Tableau VI-12.

Le disperseur utilisé pour la fabrication des peintures est un Dispermat® AE01-C commercialisé par la société Brant Industrie.

Dans un premier temps, le liant en poudre est solubilisé avec une partie du solvant (xylène) à 500t/min. Ensuite, l'agent dispersant est introduit à 300t/min, puis les pulvérulents (charges, biocides en poudre et épaississant) sont ajoutés dans l'ordre inverse des prises en huile. La vitesse est augmentée à 1500t/min pendant 30min pour disperser efficacement les poudres. À la fin de l'empâtage, les biocides liquides sont ajoutés le cas échéant ainsi que la quantité restante de xylène.

Les peintures ont été initialement formulées avec un extrait sec d'environ 63%. Cependant la quantité de xylène a dû être réduite pour obtenir une viscosité adéquate et les formulations finales ont des extraits secs proches de 70% généralement (voire 80% pour les formulations à base de pMATM2-b-pMMA 20000 g/mol).

Formulation 1 Econea + Seanine			
Produit	Fonction	% _{mass}	Ordre
Xylène	<i>Solvant</i>	37	1
Polymère	<i>Liant</i>	20	2
Disperbyk 180	<i>Dispersant</i>	0,5	3
Econea	<i>Biocide</i>	2	6
Seanine	<i>Biocide</i>	2	10
TiO ₂	<i>Pigment</i>	5	7
ZnO	<i>Charge</i>	11	4
Talc	<i>Charge</i>	11	5
CaCO ₃	<i>Charge</i>	11	8
Aérosil 200	<i>Épaississant</i>	0,5	9
		CPV	41,74
a)		ES	63% _{mass}

Formulation 2 Cu ₂ O + Seanine			
Produit	Fonction	% _{mass}	Ordre
Xylène	<i>Solvant</i>	36	1
Polymère	<i>Liant</i>	17	2
Disperbyk 180	<i>Dispersant</i>	0,5	3
Cu ₂ O	<i>Biocide</i>	20	8
Seanine	<i>Biocide</i>	2	10
TiO ₂	<i>Pigment</i>	5	6
ZnO	<i>Charge</i>	6,33	4
Talc	<i>Charge</i>	6,33	5
CaCO ₃	<i>Charge</i>	6,33	7
Aérosil 200	<i>Épaississant</i>	0,5	9
		CPV	41,77
b)		ES	63% _{mass}

Formulation 3 Sans biocides			
Produit	Fonction	% _{mass}	Ordre
Xylène	<i>Solvant</i>	36	1
Polymère	<i>Liant</i>	18,75	2
Disperbyk 180	<i>Dispersant</i>	0,5	3
TiO ₂	<i>Pigment</i>	5	6
ZnO	<i>Charge</i>	13	4
Talc	<i>Charge</i>	13	5
CaCO ₃	<i>Charge</i>	13	7
Aérosil 200	<i>Épaississant</i>	0,5	8
		CPV	41,73
c)		ES	63% _{mass}

Tableau VI-12 : Quantités de produits introduites pour les formulations a) à base d'Econea et de Seanine, b) de Cu₂O et de Seanine et c) sans biocides.

2.1.2. Application des peintures

Chaque peinture formulée a été appliquée sur deux plaques de PVC, de dimension A6 (105x148x8 mm), préalablement sablées au Corindon (ABC80, Arena), dégraissées à l'eau savonneuse puis rincées à l'eau et à l'éthanol. Les peintures ont été appliquées à l'aide d'une tige filetée (bar-coater) de 150 ou 200 µm afin d'obtenir des films secs d'une épaisseur d'environ 120 µm. Une peinture anti-salissures marines commerciale a été appliquée sur les tranches et le verso de

chaque plaque afin d'éviter la colonisation du PVC par les organismes marins et de limiter les effets de bord où la colonisation est généralement plus importante.

Pour les mesures d'angles de contact, les copolymères p(PDMSMA1k-*b*-TBDMSiMA) $M_n=20000$ et 50000 g/mol et p(PDMSMA5k-*b*-TBDMSiMA) $M_n=20000$ g/mol, ont été appliqués sur plaques de silicone plus souples que le PVC pour éviter la formation de craquelures.

2.2. Immersion des revêtements en milieu naturel

2.2.1. Site d'immersion

Les immersions *in situ* ont été réalisées dans la rade de Toulon sur le site de la DGA au Mourillon (coordonnées GPS :43°06'25''N ; 5°55'41''E). Les plaques sont disposées sur des râteliers comme le montre la Figure VI-1 et sont immergées à des profondeurs se situant entre 1 et 1,4 m.

Chaque formulation est immergée en duplicats. Une plaque de PVC sablée vierge et une plaque revêtue d'une peinture anti-salissures marines de référence sont également immergées en duplicats à chaque début de campagne d'immersion. La peinture de référence utilisée est une peinture de type SPC à base de Cu_2O , l'Intersmooth 360 (International Paint, Akzo Nobel).



Figure VI-1 : Vue d'ensemble du radeau d'immersion et d'un râtelier sur lequel les plaques de peintures sont disposées.

2.2.2. Protocole d'inspection

Le développement des salissures marines est estimé en utilisant un facteur d'intensité I et un facteur de gravité G selon une adaptation de la norme NF T 34-552 (Sept. 1996)². L'activité anti-salissures est évaluée par un facteur d'efficacité N , tel que $N = \sum I \times G$.

Le facteur d'intensité I est relié au pourcentage de recouvrement de la plaque par les salissures marines et le facteur de gravité G est relié au type d'organismes marins installés comme indiqué dans le Tableau VI-13. Un facteur d'efficacité faible est associé à une performance anti-salissures élevée.

Tableau VI-13 : Détermination du facteur d'intensité I en fonction du pourcentage de recouvrement des plaques et b) détermination du facteur de gravité G en fonction du type d'organismes colonisant la surface.

a)

% de recouvrement	Facteur d'intensité I
0%	0
$0 < \% \leq 10$	1
$10 < \% \leq 20$	2
$20 < \% \leq 40$	3
$40 < \% \leq 60$	4
$60 < \% \leq 100$	5

b)

Type d'organismes marins	Facteur de gravité G
Biofilm	1
Algues (brunes, vertes, rouges)	3
Espèces non-encroûtantes (tunicates, ascidies, hydraires, éponges, bryozoaires chevelus)	4
Espèces encroûtantes (balanes, bryozoaires, spirorbes, tubes de verre)	6

À chaque inspection, les plaques sont sorties de l'eau, photographiées et la quantité de biofilm est déterminée. Ensuite, les plaques sont rincées à l'aide d'un jet d'eau, photographiées et l'inspection détaillée des plaques est réalisée. Ce rinçage léger permet de retirer la boue pouvant gêner l'inspection.

Une fois les plaques inspectées, l'érosion relative des peintures est déterminée qualitativement. La procédure consiste à frotter chaque plaque à l'aide d'un coton humide et à déterminer le niveau d'érosion entre 0 et 4, où 0 correspond à une plaque dont la peinture ne s'érode pas et 4 à une plaque dont la peinture peut être totalement retirée.

3. TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

3.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire

3.1.1. Appareillage

Les analyses en spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN-¹H) sont réalisées à l'aide d'un spectromètre de marque Brüker Avance 400 (400 MHz). Le chloroforme deutéré (CDCl₃) est utilisé en tant que solvant. Les lettres s, d, t et m désignent respectivement la présence de signaux sous la forme de singulet, doublet, triplet et multiplet.

3.1.2. Caractérisation des monomères

- RMN-¹H MAD3M, (CDCl₃) δ (ppm): 6,1 (s, 1H, CHH=), 5,6 (s, 1H, CHH=), 1,9 (s, 3H, CH₂=C-CH₃), 0,4 (s, 6H, -CO-O-Si(CH₃)₂-), 0,1 (s, 6H, (-O-Si(CH₃)₂-O-), 0,09 (s, 9H, -O-Si(CH₃)₃), 0,05 (s, 6H, (-O-Si(CH₃)₂-O-))
- RMN-¹H MATM2, (CDCl₃) δ (ppm): 6,1 (s, 1H, CHH=), 5,6 (s, 1H, CHH=), 1,9 (s, 3H, CH₂=C-CH₃), 0,3 (s, 3H, -O₃-Si-CH₃), 0,1 (s, 18H, ([-O-Si(CH₃)₃]₂))
- RMN-¹H TBDMSiMA, (CDCl₃) δ (ppm): 6,1 (s, 1H, CHH=), 5,6 (s, 1H, CHH=), 1,9 (s, 3H, CH₂=C-CH₃), 1,0 (s, 9H, -C(CH₃)₃), 0,34 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-)
- RMN-¹H TiPSiMA, (CDCl₃) δ (ppm): 6,1 (s, 1H, CHH=), 5,6 (s, 1H, CHH=), 1,9 (s, 3H, CH₂=C-CH₃), 1,3 (m, 3H, -[CH-(CH₃)₂]₃), 1,1 (d, 18H, -[CH-(CH₃)₂]₃)
- RMN-¹H TBSiMA, (CDCl₃) δ (ppm): 6,1 (s, 1H, CHH=), 5,6 (s, 1H, CHH=), 1,9 (s, 3H, CH₂=C-CH₃), 1,3 (m, 12H, -[CH₂-(CH₂)₂-CH₃]₃), 0,9 (t, 9H, -[CH₂-(CH₂)₂-CH₃]₃), 0,8 (t, 6H, -[CH₂-(CH₂)₂-CH₃]₃)
- RMN-¹H PDMSMA, (CDCl₃) δ (ppm): 6,1 (s, 1H, CHH=), 5,4 (s, 1H, CHH=), 4,1 (t, 2H, -OCH₂-), 1,9 (s, 3H, CH₂=C-CH₃), 1,7 (m, 2H, -OCH₂-CH₂-), 1,3 (m, 4H, CH₃-(CH₂)₂-), 0,9 (t, 3H, CH₃-(CH₂)₂-), 0,5 (m, 4H, -CH₂-Si-), 0,07 (m, 6H x degré de polymérisation (DP_n), -O-Si(CH₃)₂-O-)

3.1.3. Détermination de la conversion en monomère et caractérisation des polymères

Soient, $I_{x\text{ ppm}}^m$, l'intégration du pic à x ppm relatif au proton dans le monomère, $I_{x\text{ ppm}}^p$, l'intégration du pic à x ppm relatif au proton dans le polymère et $I_{x\text{ ppm}}^{m+p} = I_{x\text{ ppm}}^m + I_{x\text{ ppm}}^p$.

➤ MAD3M :

$$\text{Conv (MAD3M)} = \frac{I_{5,6\text{ ppm}}^m/1 - I_{0,4-0,3\text{ ppm}}^{m+p}/6}{I_{0,4-0,3\text{ ppm}}^{m+p}/6} \quad (\text{Eq. VI-1})$$

RMN-¹H pMAD3M, (CDCl₃) δ (ppm) : 2,2-1,5 (pic large, 2H, -CH₂-C(CH₃)-), 1,5-0,8 (pic large, 3H, -CH₂-C(CH₃)-), 0,3 (s, 6H, -CO-O-Si(CH₃)₂-), 0,1 (s, 21H, (-O-Si(CH₃)₂-O-) et -O-Si(CH₃)₃)

➤ MATM2 :

$$\text{Conv (MATM2)} = \frac{I_{5,6\text{ ppm}}^m/1 - I_{0,3-0,2\text{ ppm}}^{m+p}/3}{I_{0,3-0,2\text{ ppm}}^{m+p}/3} \quad (\text{Eq. VI-2})$$

RMN-¹H pMATM2, (CDCl₃) δ (ppm) : 2,2-1,5 (pic large, 2H, -CH₂-C(CH₃)-), 1,5-0,8 (pic large, 3H, -CH₂-C(CH₃)-), 0,2 (s, 3H, -O₃-Si-CH₃), 0,1 (s, 18H, ([-O-Si(CH₃)₃]₂))

➤ TBDMSiMA :

$$\text{Conv (TBDMSiMA)} = \frac{I_{5,6\text{ ppm}}^m/1 - I_{0,3\text{ ppm}}^{m+p}/6}{I_{0,3\text{ ppm}}^{m+p}/6} \quad (\text{Eq. VI-3})$$

RMN-¹H pTBDMSiMA, (CDCl₃) δ (ppm) : 2,2-1,5 (pic large, 2H, -CH₂-C(CH₃)-), 1,2-0,8 (pic large, 3H, -CH₂-C(CH₃)-), 1,0 (s, 9H, -C-(CH₃)₃), 0,29 (s, 6H, -Si(CH₃)₂-)

➤ TBSiMA :

$$\text{Conv (TBSiMA)} = \frac{I_{1,5-0,8\text{ ppm}}^{m+p} - I_{5,6\text{ ppm}}^m \times I_{1,5-0,8\text{ ppm}}^{m+p}(t = 0)}{3 \times I_{5,6\text{ ppm}}^m + I_{1,5-0,8\text{ ppm}}^{m+p}} \quad (\text{Eq. VI-4})$$

RMN-¹H pTBSiMA, (CDCl₃) δ (ppm) : 2,2-1,5 (pic large, 2H, -CH₂-C(CH₃)-), 1,2-0,8 (pic large 3H, -CH₂-C(CH₃)-), 1,3 (m, 12H, -[CH₂-(CH₂)₂-CH₃]₃), 0,9 (t, 9H, -[CH₂-(CH₂)₂-CH₃]₃), 0,8 (t, 6H, -[CH₂-(CH₂)₂-CH₃]₃)

➤ TiPSiMA :

$$\text{Conv (TiPSiMA)} = \frac{I_{1,5-0,8\text{ ppm}}^{m+p} - I_{5,6\text{ ppm}}^m \times I_{1,5-0,8\text{ ppm}}^{m+p}(t = 0)}{3 \times I_{5,6\text{ ppm}}^m + I_{1,5-0,8\text{ ppm}}^{m+p}} \quad (\text{Eq. VI-5})$$

RMN-¹H pTiPSiMA, (CDCl₃) δ (ppm) : 2,2-1,5 (pic large, 2H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1,2-0,8 (pic large, 3H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1,3 (m, 3H, $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$), 1,1 (d, 18H, $-\text{CH}-(\text{CH}_3)_2$)

➤ **PDMSMA :**

$$\text{Conv (TBDMSiMA)} = \frac{I_{5,6 \text{ ppm}}^m / 1 - I_{3,9 \text{ ppm}}^{m+p} / 2}{I_{3,9 \text{ ppm}}^{m+p} / 2} \quad (\text{Eq. VI-6})$$

RMN-¹H pPDMSMA, (CDCl₃) δ (ppm) : 3,9 (pic large, 2H, $-\text{OCH}_2-\text{CH}_2-$), 2,2-1,5 (pic large, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1,5-0,8 (pic large, 3H, $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$), 1,3 (m, 4H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-$), 0,9 (t, 3H, $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_2-$), 0,5 (m, 4H, $-\text{CH}_2-\text{Si}-$), 0,07 (m, 6H x degré de polymérisation (DP_n), $-\text{O}-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{O}-$)

Remarque : Pour le pTBSiMA et le pTiPSiMA, la conversion est calculée avec une formule différente qui tient compte du fait que le pic relatif aux protons $-\text{CH}_2-\text{C}(\text{CH}_3)-$ dans le polymère se déplace par rapport aux protons dans le monomère et se superpose aux pics relatifs aux protons des groupements tri-n-butyle et isopropyle respectivement.

3.1.4. Détermination de la proportion en groupements silylés non-hydrolysés lors des suivis de cinétique d'hydrolyse d'homopolymères silylés en RMN-¹H

Les cinétiques d'hydrolyse des homopolymères silylés sont réalisées par suivi en RMN-¹H d'une solution de polymère à 15 mg/mL préparée dans du THF-d₈ à laquelle sont ajoutés 10μL d'une solution aqueuse tamponnée à pH=10.

La proportion en groupements silylés non-hydrolysés est calculée de manière différente en fonction de l'unité monomère. Elle est généralement calculée à partir des pics relatifs aux protons de l'homopolymère non-hydrolysé et des protons du produit d'hydrolyse sous forme disiloxane.

➤ Cas du pMAD3M

La proportion en groupements silylés non-hydrolysés lors du suivi de cinétique d'hydrolyse en RMN-¹H est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Proportion en groupements silylés non - hydrolysés} = \frac{I_c^t}{I_c^{t=0}} \quad (\text{Eq. VI-7})$$

où I_c^t et $I_c^{t=0}$ sont les valeurs des intégrations du pic relatif aux protons -COO-Si(CH₃)₂- respectivement au temps t et au temps initial t=0, en fixant la valeur de l'intégration des protons -CH₂-C(CH₃)- à 3.

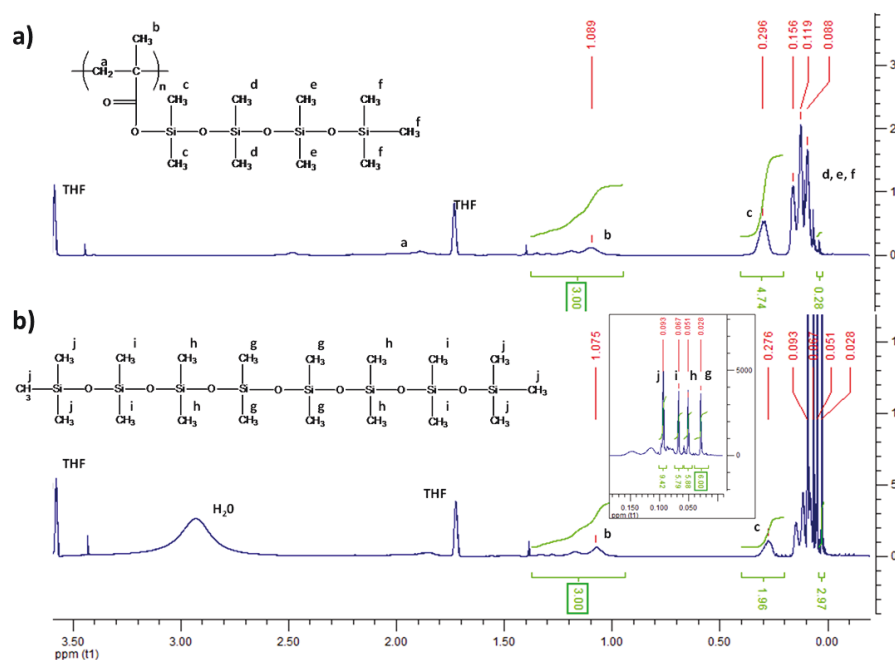


Figure VI-2 : Spectre RMN-¹H d'un homopolymère pMAD3M a) avant hydrolyse et b) au cours du suivi de l'hydrolyse en solution dans du THF-d₈, à pH=10.

➤ Cas du pMATM2

La proportion en groupements silylés non-hydrolysés lors du suivi de cinétique d'hydrolyse en RMN-¹H est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Proportion en groupements silylés non - hydrolysés} = \frac{I_b/18}{I_b/18 + I_d/36} \quad (\text{Eq. VI-8})$$

où I_b est la valeur de l'intégration du pic relatif aux protons -Si(CH₃)₃ du polymère non-hydrolysé et I_d celle des protons -Si(CH₃)₃ du produit d'hydrolyse.

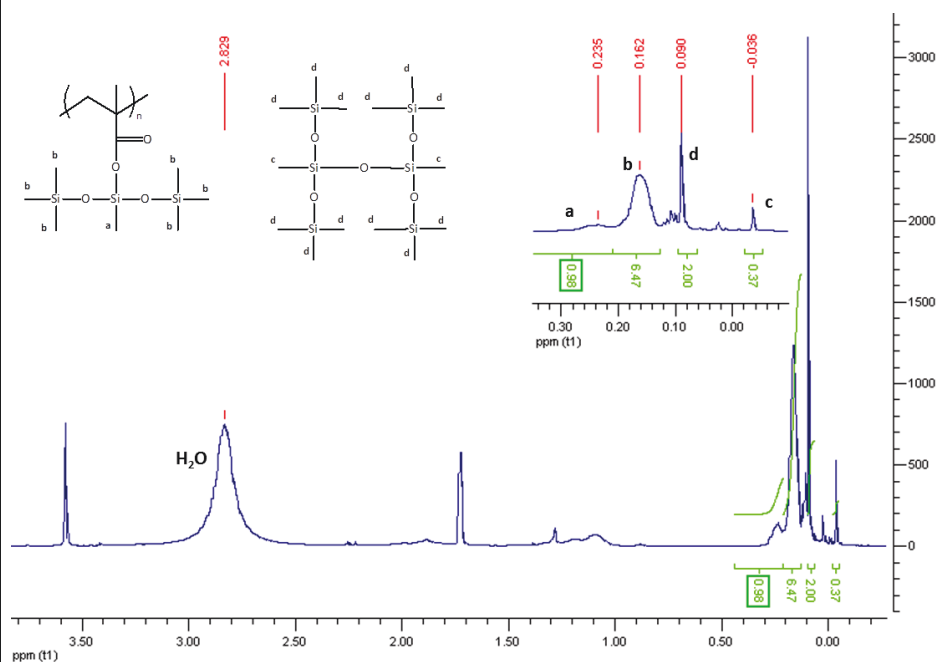


Figure VI-3 : Spectre RMN-¹H d'un homopolymère pMATM2 au cours du suivi de l'hydrolyse en solution dans du THF-d₈, à pH=10.

➤ Cas du pTBDMSiMA et du pTBDMSiA

La proportion en groupements silylés non-hydrolysés lors du suivi de cinétique d'hydrolyse en RMN-¹H est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Proportion en groupements silylés non - hydrolysés} = \frac{I_a/6}{I_a/6 + I_c/12} \quad (\text{Eq. VI-9})$$

où I_a est la valeur de l'intégration du pic relatif aux protons $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ du polymère non-hydrolysé et I_c celle des protons $-\text{Si}(\text{CH}_3)_2-\text{C}(\text{CH}_3)_3$ du produit d'hydrolyse.

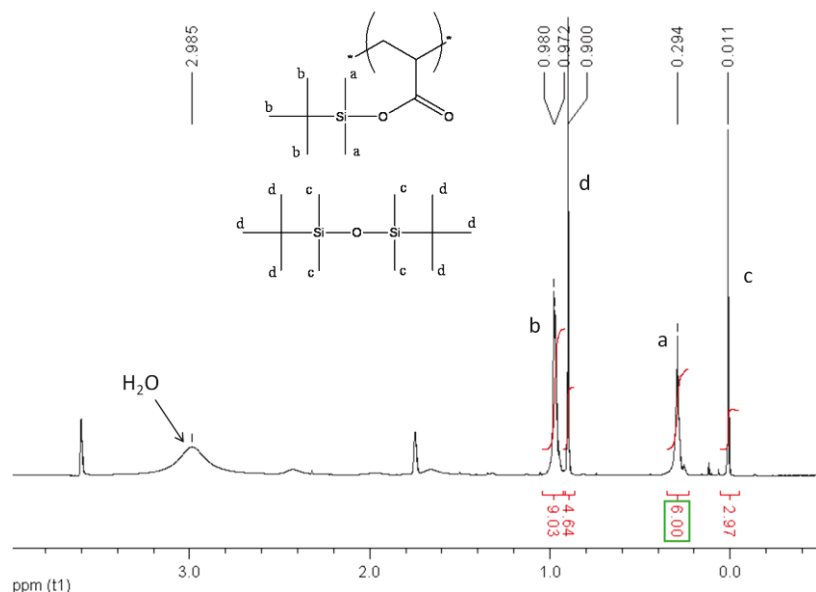


Figure VI-4 : Spectre RMN-¹H d'un homopolymère pTBDMSiA au cours du suivi de l'hydrolyse en solution dans du THF-d₈, à pH=10.

➤ Cas du pTBSiMA

La proportion en groupements silylés non-hydrolysés lors du suivi de cinétique d'hydrolyse en RMN-¹H est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Proportion en groupements silylés non - hydrolysés} = \frac{I_c/6}{I_c/6 + I_f/12} \quad (\text{Eq. VI-10})$$

où I_c est la valeur de l'intégration du pic relatif aux protons $-\text{Si}[\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3]_3$ du polymère non-hydrolysé et I_f celle des protons $-\text{Si}[\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_2-\text{CH}_3]_3$ du produit d'hydrolyse.

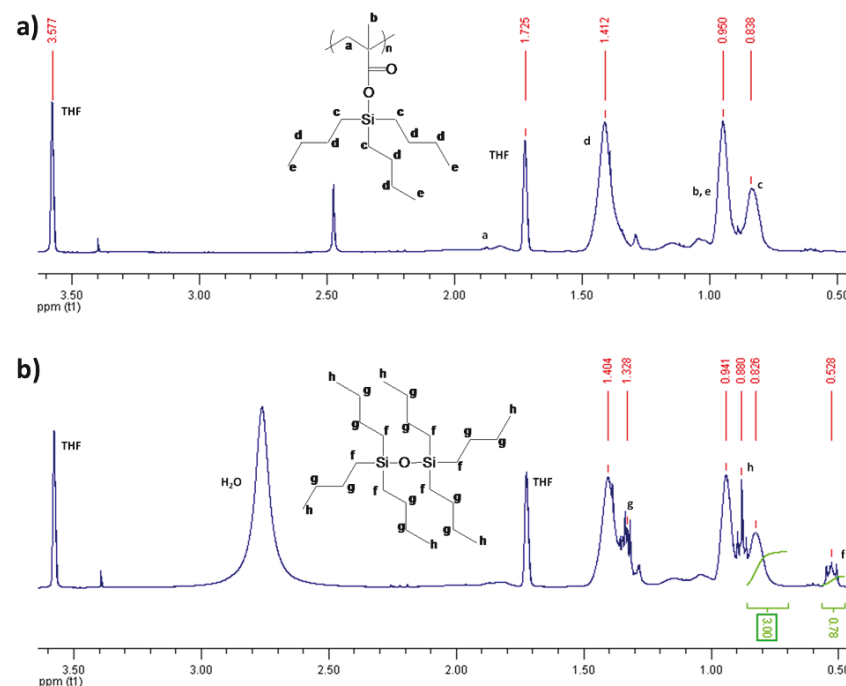


Figure VI-5 : Spectre RMN-¹H d'un homopolymère pTBSiMA a) avant hydrolyse et b) au cours du suivi de l'hydrolyse en solution dans du THF-d₈, à pH=10.

➤ Cas du pTiPSiMA et du pTiPSiA

La proportion en groupements silylés non-hydrolysés lors du suivi de cinétique d'hydrolyse en RMN-¹H est calculée par l'équation suivante :

$$\text{Proportion en groupements silylés non - hydrolysés} = \frac{I_b/18}{I_b/18 + I_c/36} \quad (\text{Eq. VI-11})$$

où I_b est la valeur de l'intégration du pic relatif aux protons $-\text{Si}[\text{CH}-(\text{CH}_3)_2]_3$ du polymère non-hydrolysé et I_c celle des protons $-\text{Si}[\text{CH}-(\text{CH}_3)_2]_3$ du produit d'hydrolyse.

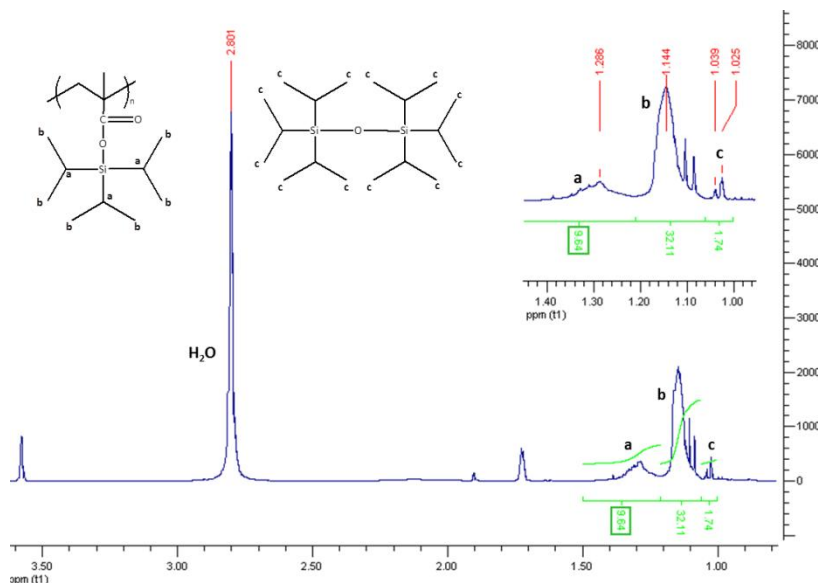


Figure VI-6 : Spectre RMN-¹H d'un homopolymère pTiPSiMA au cours du suivi de l'hydrolyse en solution dans du THF-d₈, à pH=10.

3.2. Chromatographie d'exclusion stérique

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et l'indice de polymolécularité (I_p) des différents polymères sont déterminés par chromatographie d'exclusion stérique triple-détection (TD-SEC). L'instrument utilisé est un Viscotek TDA modèle 302 comportant trois colonnes linéaires (Polymer Laboratories, deux colonnes Mixed-C de 5 μ m et une colonne linéaire de 100 $\text{\AA}$, 5 μ m), un réfractomètre (RI), un détecteur de diffusion de la lumière (DDL ; $\lambda = 670 \text{ nm}$, 3 mW, angle de diffusion 90°) et un viscosimètre (VI). Le THF est utilisé comme éluant à un débit de 1 mL.min⁻¹ et une température de 30°C.

Pour chaque polymère purifié, la valeur de l'incrément d'indice de réfraction dn/dc est déterminée, par le logiciel OmniSec, en introduisant une solution de polymère dans le THF de concentration connue (de l'ordre de 10 mg/mL). Quand la valeur de dn/dc ne peut pas être

déterminée, une calibration conditionnelle à partir d'échantillons de pMMA (gamme d'étalons de 600 à 70000 g/mol) est utilisée pour déterminer les valeurs de M_n et I_p .

3.3. Calorimétrie différentielle à balayage

Les températures de transition vitreuse (T_g) des polymères ont été mesurées par calorimétrie différentielle à balayage (DSC, Differential Scanning Calorimetry) avec un appareil Q10 (TA Instruments) calibré avec de l'indium. Des capsules hermétiques sont utilisées, car elles permettent d'analyser une quantité plus importante de produits (environ 20 mg) et ainsi d'observer plus facilement les transitions vitreuses des polymères silylés caractérisées par une faible capacité calorifique. Les valeurs de T_g sont déterminées au point d'inflexion entre le début et la fin du processus de transition en utilisant le logiciel TA Instruments Universal Analysis 2000. Elles sont déterminées sur le signal du 2^{ème} cycle de chauffe (cycle 3).

➤ Procédure utilisée pour les polymères à base de MAD3M et de MATM2 :

- Cycle 1 : rampe à 20°C/min de -50°C à 150°C
- Cycle 2 : rampe à 20°C/min de 150°C à -50°C
- Cycle 3 : rampe à 20°C/min de -50°C à 150°C

➤ Procédure utilisée pour les polymères à base de PDMSMA :

- Cycle 1 : rampe à 20°C/min de T_{amb} jusqu'à 160°C
- Cycle 2 : rampe à 10°C/min de 160°C à -160°C (par apport régulier d'azote liquide)
- Cycle 3 : rampe à 20°C/min de -160°C à 160°C

3.4. Analyse thermogravimétrique

Les propriétés de dégradation thermique des polymères ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG) (Q600, TA Instruments). Les analyses sont effectuées sur 10-20 mg de produit, sous conditions dynamiques, à une vitesse de chauffe constante de 20°C/min jusqu'à 800°C sous flux d'air ou d'azote (100 mL/min). Les courbes de perte de masse (%) et de dérivée de perte de masse (%/°C) en fonction de la température sont analysées à l'aide du logiciel TA Instruments Universal Analysis 2000.

3.5. Immersion statique en eau de mer artificielle

Les revêtements (liants seuls ou peintures formulées) sont appliqués sur des plaques de PVC, préalablement sablées, dégraissées à l'eau savonneuse puis rincées à l'eau et à l'éthanol, de dimensions 25 x 50 x 3 mm environ. Les applications sont réalisées à l'aide d'un bar-coater de 150, 200 ou 300 μm suivant l'extrait-sec de la solution préparée afin d'obtenir un film sec de 100-120 μm d'épaisseur. Trois plaques sont préparées pour chaque système afin d'effectuer des mesures d'angles de contact et d'érosion.

Les plaques sont immergées dans un bain de 10 L d'eau de mer artificielle (salinité 32, conductivité=50mS/cm, pH=8,2), à $T=20^\circ\text{C}$. Les plaques sont retirées régulièrement pour effectuer les mesures d'angles de contact et de perte de masse.

3.6. Mesures d'angles de contact et détermination des énergies de surface

Les mesures d'angles de contact ont été réalisées à $T=20^\circ\text{C}$, à l'aide d'un appareil Digidrop (GBX) équipé d'une seringue et d'une aiguille à bout plat. Cinq gouttes de 1 μL sont déposées pour trois liquides différents : eau déionisée (θ_w), glycérol (θ_{gly}) et diiodométhane ($\theta_{\text{CH}_2\text{I}_2}$). Les valeurs moyennes sont présentées, associées à leur écart-type (σ).

À partir des valeurs d'angles de contact et des composantes des tensions de surface des trois liquides (Tableau VI-14), les composantes polaires (γ_s^p) et dispersives (γ_s^d) de l'énergie de surface γ_s ont été calculées par la méthode d'Owens Wendt.³ Les composantes de Lifshitz-van der Waals (γ_s^{LW}), acide (γ_s^+), basique (γ_s^-) et acide-base (γ_s^{AB}) de l'énergie de surface ont été calculées par la méthode de Van Oss.⁴⁻⁶

Tableau VI-14 : Tensions de surface des liquides déposés et leurs composantes.

	Owens-Wendt			Van-Oss			
	γ	γ^d	γ^p	γ	γ^{LW}	γ^+	γ^-
Eau	72,8	21,8	51	72,8	21,8	25,5	25,5
Glycérol	64	34	30	64	34	3,92	57,4
Diiodométhane	50,8	50,8	0	50,8	50,8	0	0

Les angles de contact dynamiques ont été mesurés par dépôt d'une goutte d'eau déionisée sur la surface du revêtement en maintenant la seringue immergée. Le volume de la goutte est

augmenté pour déterminer l'angle de contact à l'avancée (θ_{adv}) puis diminué par aspiration pour déterminer l'angle de contact au retrait (θ_{rec}). L'hystérèse ($\Delta\theta$) est égale à ($\theta_{adv}-\theta_{rec}$). Les valeurs θ_{adv} , θ_{rec} et $\Delta\theta$ sont déterminées automatiquement par le logiciel Digidrop. Les valeurs indiquées sont une moyenne de quatre mesures prises sur plusieurs zones du revêtement.

Des mesures d'angles de contact ont été réalisées sur des revêtements références, tels que l'Intersleek 700 (International Paints, Akzo Nobel), un revêtement de type FRC, l'Intersmooth 360 (International Paints, Akzo Nobel) un revêtement de type SPC et la Biomet (Arkema), un liant de type SPC.

Les angles de contact statiques et dynamiques obtenus avec de l'eau déionisée ont également été mesurés sur des revêtements immergés en eau de mer artificielle. Pour cela, les revêtements sont sortis du bain d'immersion, rincés abondamment avec de l'eau déionisée, séchés légèrement avec de l'air comprimé, puis séchés à l'air ambiant pendant 3 heures avant d'effectuer les mesures.

3.7. Microscopie à Force Atomique

Le microscope à force atomique (AFM) est un type de microscope à sonde locale permettant de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. L'appareillage est composé d'un micro-levier au bout duquel est taillé une fine pointe en silicium ou nitrure de silicium ayant un rayon de courbure de l'ordre de quelques nanomètres. Le micro-levier balaye une zone de quelques microns à la surface de l'échantillon. Un laser est préalablement réglé sur le levier puis est réfléchi sur une photodiode afin d'enregistrer les déflexions du levier. Lorsque la pointe est extrêmement proche de la surface de l'échantillon, les forces d'interactions qui s'exercent sur la pointe font défléchir le levier. En mode « contact intermittent » ou « tapping mode », utilisé généralement pour ne pas endommager les matériaux mous comme les polymères, la pointe est en perpétuelle oscillation, A_0 , dite libre lorsqu'elle n'est pas en interaction avec l'échantillon. L'amplitude d'oscillation varie une fois la pointe en interaction avec l'échantillon et le déphasage entre les deux signaux donne une image dite de contraste de phase permettant de visualiser les morphologies. Le déphasage est provoqué par une différence de propriétés entre les zones de ségrégation (température de transition vitreuse, module, énergie de surface). L'ajustement perpétuel du piézoélectrique lors du scan aboutit à l'image de topographie. En fonction de l'amplitude d'oscillation de la pointe choisie, dite « amplitude set-

point », A_{sp} , la pointe peut entrer en interaction plus ou moins forte avec l'échantillon : tapping léger quand $A_{sp}/A_0 \geq 0,8$, tapping modéré quand $0,4 \leq A_{sp}/A_0 \leq 0,8$ et tapping fort quand $A_{sp}/A_0 \leq 0,4$.

L'échantillon étudié a été préparé à partir d'une solution à 2 mg/mL de copolymère solubilisé le THF et déposée sur wafer de silicium ($\sim 1\text{cm}^2$) par spin-coating. L'évaporation brutale du solvant fige le film dans un état thermodynamiquement instable. Afin de favoriser la mobilité des chaînes et ainsi l'arrangement d'un bloc par rapport à l'autre et l'observation de morphologies, les films ont été mis sous atmosphère saturée en vapeurs de THF pendant 5 jours.

Les images, présentées au Chapitre IV, ont été obtenues sur un AFM Dimultimode V (Veeco), en mode tapping modéré. Les pointes de silicium utilisées sont de type RTESP (Veeco), dont la constante de raideur est de 20-80 N/m et la fréquence de résonance de $\sim 380\text{kHz}$. Les paramètres utilisés sont $A_{sp}/A_0 = 0,67$, dimensions $1 \times 1\mu\text{m}$, résolution 896.

3.8. Diffusion des rayons X aux petits angles

La diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, Small Angle X-rays Scattering) permet d'étudier les propriétés structurales des matériaux à une échelle allant de 1 à 100 nm. Un rayonnement incident est envoyé sur l'échantillon. Il est alors diffusé avec une intensité I qui est fonction du vecteur de diffusion q (en nm^{-1}) défini par :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \quad (\text{Eq. VI-12})$$

où θ est l'angle de diffusion et λ la longueur d'onde du faisceau incident. En SAXS, un faisceau de rayons X est envoyé sur l'échantillon et un détecteur, ici une caméra CCD, permet de mesurer le rayonnement diffusé à des valeurs d'angles très faibles, très proches du faisceau direct qui traverse l'échantillon sans déviation.

Les mesures en SAXS ont été réalisées sur un montage « SAXSess mc² » (Anton Paar), composé de :

- un générateur de rayons X (tube PANalytical, $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 0,1542\text{ nm}$; paramètres de fonctionnement : 40 kV, 50 mA)
- un miroir, utilisé pour convertir le faisceau polychromatique divergent à la sortie du tube en un faisceau linéaire convergent arrivant sur l'échantillon,
- une chambre de mesure sous vide à 20°C (contrôleur de température à effet Peltier) où est introduite la cellule contenant l'échantillon retenu entre deux feuilles de Kapton[®],
- une caméra CCD (charged-couple device) avec une distance échantillon – détecteur de 309 mm.

Grâce au logiciel SAXSQuant (Anton Paar), un diffractogramme représentant l'intensité diffusée à une dimension $I(q)$ en fonction du vecteur d'onde q est obtenu après intégration des images 2D obtenues par la caméra CCD. Toutes les données sont collectées dans une gamme de mesure de 0,1 à 3 nm⁻¹ et corrigées de la contribution du Kapton®, puis de la linéarité du faisceau par une procédure de « desmearing » (logiciel SAXSQuant).

Les échantillons ont été préparés à partir de solutions à ~50%_{mass} de copolymères solubilisés dans le xylène ou le THF et appliquées sur un support en silicone à l'aide d'un bar-coater. Ils ont ensuite été soumis à des vapeurs de xylène ou de THF, respectivement, ou bien recuits en température à 100°C pendant une semaine. Les échantillons étudiés en SAXS sont sous forme de films libres, détachés des supports silicone.

3.9. Mesure de perte de masse

L'évaluation de l'érosion en mode statique en immersion en laboratoire s'effectue par une mesure de perte de masse du revêtement appliqué sur plaque PVC et immergé dans de l'eau de mer artificielle, à T=20°C.

Les plaques sont pesées sur balance de précision avant application, puis après séchage. Elles sont ensuite immergées dans un bain d'eau de mer. Périodiquement, les plaques sont retirées du bain, rincées abondamment à l'eau déionisée, séchées légèrement avec de l'air comprimé, puis pendant 8h à l'air ambiant. La perte de masse au cours de temps est déterminée par l'équation (Eq. VI-13).

$$\text{Perte de masse (\%)} = \frac{m_t - m_{sec}}{m_{sec} - m_{plaque}} \quad (\text{Eq. VI-13})$$

où m_{sec} est la masse de la plaque peinte avant immersion, m_t la masse de la plaque peinte après une durée d'immersion t , m_{plaque} la masse de la plaque vierge.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le but de ce travail était de développer des revêtements anti-salissures marines, « hybrides FRC/SPC », plus respectueux de l'environnement. Ces revêtements devaient combiner les propriétés d'érosion des revêtements de type SPC et les propriétés d'hydrophobie des revêtements de type FRC. Pour arriver à cet objectif, la synthèse de liants polymères hydrolysables et à faible énergie de surface a été réalisée.

Dans le premier chapitre, une étude bibliographique sur les différentes technologies actuelles de revêtements anti-salissures marines a permis de mettre en évidence l'émergence de nouveaux revêtements dits « hybrides ». Ces derniers associent des matrices silicones réticulées à d'autres matériaux tels que des nanotubes de carbone, d'autres polymères de type polyuréthanes et époxydes ou l'adjonction de biocides greffés. Aucun revêtement alliant les propriétés d'hydrophobie des revêtements de type FRC et les propriétés d'érosion des revêtements SPC n'a encore été étudié.

Dans le Chapitre II, une première stratégie de synthèse de liants polymères a été abordée. Des polymères linéaires ont été synthétisés à partir de monomères hydrolysables (type SPC) portant un groupement siloxane (type FRC) : le MAD3M et le MATM2.

Dans un premier temps, le contrôle de leur homopolymérisation par le procédé RAFT a été mis en évidence en présence d'un CTA dithiobenzoate, le CPDB, et d'un CTA trithiocarbonate, le CTA-0610. La capacité de ces homopolymères pMAD3M-CTA et pMATM2-CTA à former des copolymères diblocs avec du MMA a été démontrée. Plusieurs séries de copolymères diblocs et statistiques à base de MATM2 et de MMA, voire d'un co-monomère BMA, ont été synthétisées par le procédé RAFT en présence de CPDB. Les copolymères ainsi préparés ont été obtenus avec un bon contrôle des masses molaires et de faibles indices de polymolécularité.

Dans le Chapitre III, une seconde stratégie de synthèse de liants polymères a été étudiée avec l'obtention de polymères greffés. Ces polymères ont été préparés par copolymérisation de monomères de type méthacrylate de tri-alkylsilyle hydrolysables en milieu basique (type SPC) avec des monomères méthacryliques non-hydrolysables contenant une longue chaîne PDMS (type FRC).

Dans un premier temps, les homopolymérisations du TBSiMA, du TiPSiMA et du TBDMSiMA ont été étudiées par le procédé RAFT en présence de CPDB comme agent de transfert de chaîne. Il a été mis en évidence qu'une conversion limitée et une cinétique plus lente sont obtenues pour le TiPSiMA, attribuées à l'encombrement stérique des groupements isopropyles. Ensuite, le contrôle de l'homopolymérisation du PDMSMA1k et du PDMSMA5k par le procédé RAFT a été démontré, dans le xylène et à 70°C. Différents copolymères greffés diblocs et statistiques ont alors été synthétisés à base de PDMSMA (1k ou 5k) et de TBDMSiMA, voire d'un co-monomère MMA.

Dans les chapitres II et III, le contrôle des masses molaires et l'obtention de polymères d'indices de polymolécularité inférieurs à 1,3 ont permis de confirmer l'intérêt industriel du procédé RAFT dans la synthèse d'une large gamme de polymères méthacryliques.

Dans le Chapitre IV, les deux familles de polymères synthétisés précédemment ont été caractérisées. Dans un premier temps, il a été mis en évidence l'influence des groupes latéraux sur la cinétique d'hydrolyse en milieu basique d'homopolymères à base d'unités MAD3M, MATM2 et de méthacrylate de tri-alkylsilyle. L'étude réalisée par RMN-¹H *in situ* a permis de mettre en évidence les effets d'encombrement stérique du groupe latéral et du groupe méthyle en α des méthacryliques sur le caractère hydrolysable des homopolymères. L'homopolymère le plus sensible à l'hydrolyse en milieu basique est le pMAD3M. L'homopolymère le plus stable est le pTiPSiMA. Une cinétique d'hydrolyse plus rapide pour les polymères acryliques a été mise en évidence par rapport aux polymères méthacryliques correspondants.

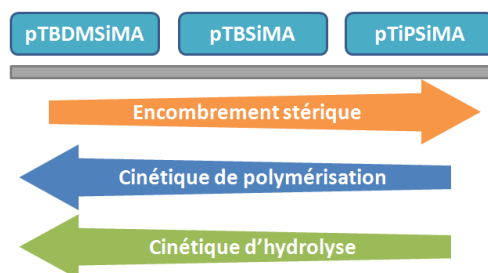
Dans un second temps, il a été mis en évidence l'influence de la nature des groupements terminaux (dithiobenzoates ou trithiocarbonates) et de la nature des unités monomères sur les propriétés de dégradation thermique des polymères. La stabilité thermique des copolymères greffés a également été étudiée.

Par la suite, la ou les température(s) de transition vitreuse des homopolymères et des copolymères a (ont) été étudiée(s). La présence de deux transitions vitreuses pour les copolymères diblocs à base de MATM2 et pour les copolymères greffés, diblocs et statistiques, à base de TBDMSiMA et de PDMSMA a permis de mettre en évidence une séparation de phases dans ces copolymères.

Par des mesures d'angles de contact, il a été démontré que tous les copolymères formés sont hydrophobes et présentent de faibles énergies de surface, similaires aux valeurs rapportées dans la littérature pour les revêtements de type FRC. Il a notamment été mis en évidence que les copolymères diblocs à base de MATM2 présentent des énergies de surface plus faibles que les copolymères statistiques, montrant ainsi l'effet de l'architecture dibloc et de la séparation de phases

dans ces copolymères sur leurs propriétés de surface. Les études préliminaires menées en AFM et en SAXS n'ont pas permis de mettre en évidence de morphologies spécifiques pour les copolymères.

Des différentes caractérisations réalisées sur les homopolymères à base de méthacrylates de tri-alkylsilyle, il a pu être mis en évidence l'effet prépondérant de l'encombrement stérique des substituants de l'atome de silicium à la fois sur la cinétique de polymérisation, la stabilité thermique et la cinétique d'hydrolyse des homopolymères comme le montre notamment la figure ci-dessous :



Le Chapitre V a porté sur l'application des copolymères diblocs à base de MATM2 et des copolymères greffés à base de TBDMSiMA et de PDMSMA en tant que liants pour peintures anti-salissures marines. Les propriétés d'érosion et d'hydrophobie des polymères seuls et des peintures formulées ont été évaluées lors de leur immersion en eau de mer artificielle.

Il a été montré que les deux types de polymères ont tendance à absorber de l'eau quand ils ne sont pas formulés alors que les revêtements formulés s'érodent. Ils s'érodent d'autant plus que la proportion en unités monomères hydrolysables est élevée.

Les revêtements à base de MATM2, initialement hydrophobes et de faible énergie de surface, deviennent très hydrophiles dès leur immersion. Ce phénomène est d'autant plus marqué que la proportion en MATM2 dans le copolymère est élevée, et a été attribué à une hydrolyse trop rapide des unités MATM2. Au contraire, les revêtements à base de TBDMSiMA et de PDMSMA restent hydrophobes au cours de l'immersion grâce à une hydrolyse moins rapide des unités TBDMSiMA et à la présence de longues chaînes hydrophobes de PDMS greffées sur les copolymères.

Enfin, l'efficacité anti-salissures marines des peintures formulées a été examinée au cours de leur immersion *in situ* en Mer Méditerranée. Les revêtements contenant des copolymères à base de MATM2 formulés sans biocides ont une efficacité anti-salissures marines basée principalement sur l'érosion du revêtement. Cette érosion permet de retirer les organismes qui colonisent la surface. Puisque ces revêtements deviennent hydrophiles dès leur immersion en eau de mer, leurs propriétés hydrophobes ne semblent pas dicter leur efficacité. Malheureusement, il n'est pas possible de combiner une efficacité anti-salissures marines élevée, basée sur une érosion importante, avec une longévité du revêtement dans le temps. Toutefois, une efficacité anti-salissures marines a été mise en évidence sur les revêtements formulés avec un taux réduit de biocides jusqu'à 12 mois minimum

d'immersion (20%_{mass} de Cu₂O + 2%_{mass} de Seanine). Cette efficacité est comparable à une peinture commerciale de type SPC contenant 25-50%_{mass} de Cu₂O + 2,5-10%_{mass} de co-biocides.

Les revêtements contenant des copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMSMA ont montré une efficacité comparable à la peinture commerciale de type SPC après 1 mois d'immersion. Le maintien de leurs propriétés hydrophobes et une érosion moyenne du revêtement au cours de l'immersion laissent présager de meilleures propriétés anti-salissures marines que pour les revêtements contenant des copolymères à base de MATM2. Ceci notamment pour les formulations sans biocides puisque le maintien de l'hydrophobie de leur surface doit permettre de limiter l'adhésion des organismes marins.

Un prolongement logique de ce travail de thèse consisterait à caractériser l'efficacité anti-salissures marines des revêtements lors d'expérimentations *in situ* en dynamique. Ces dernières permettraient de vérifier la capacité des revêtements à décrocher les salissures marines qui auraient colonisé leur surface pendant une phase d'immersion statique, à la manière des revêtements de type FRC. Les propriétés des revêtements telles que leur module élastique et leur rugosité pourraient également être déterminées. Ces deux paramètres sont connus pour influencer l'efficacité des revêtements de type FRC. Il serait également intéressant d'effectuer des analyses en microscopie électronique à balayage afin de mettre en évidence l'apparition d'une couche lixiviée au cours de l'immersion, caractéristique des revêtements de type SPC actifs par relargage de biocides.

Une étude plus complète est à réaliser concernant la mise en évidence de la morphologie des films ou revêtements issus des copolymères synthétisés. Notamment, l'influence de différents paramètres de traitement tels que le type de solvant pour la mise en solution et pour le traitement sous vapeurs, la durée du traitement et la température de traitement thermique reste à étudier.

Concernant la synthèse de polymères, il serait intéressant d'analyser l'effet de la concentration en monomère, de la nature et des concentrations en CTA et en amorceur, de la température et du solvant sur la conversion des PDMSMA en polymérisation RAFT qui n'est pas totale dans ces travaux.

Des revêtements partiellement réticulés pourraient être élaborés en introduisant de faibles quantités de méthacrylate de triméthoxysilylpropyle comme co-monomère lors de la synthèse des polymères. Ces revêtements auraient un comportement plus proche des FRCs qui sont à base de matrice silicone réticulée tout en gardant une certaine capacité à s'hydrolyser par la présence d'unités monomères hydrolysables silylées.

Enfin, une étude comparative sera menée sur l'influence de l'architecture des copolymères à base de TBDMSiMA et de PDMS (greffés ou linéaires) avec les travaux de thèse de The Hy Duong portant sur la synthèse de copolymères diblocs et triblocs à partir de macro-CTA de PDMS linéaires.

Synthèse de copolymères diblocs par le procédé RAFT.

Application pour revêtements anti-salissures marines hybrides FRC/SPC.

Actuellement, il existe deux types de peintures anti-salissures marines sur le marché :

- Les Self-Polishing Coatings (SPC), revêtements auto-polissants à base de liants polymères hydrolysables, efficaces par relargage de biocides dans le milieu marin mais toxiques pour l'environnement ;
- Les Fouling Release Coatings (FRC), revêtements hydrophobes à base de silicone, sans biocides, qui limitent la force d'adhésion des salissures mais ne sont pas efficaces en mode statique.

L'objectif de cette étude est d'élaborer des peintures anti-salissures marines hybrides FRC/SPC. Pour ce faire, des polymères diblocs à la fois hydrolysables et présentant une faible énergie de surface ont été synthétisés et caractérisés puis utilisés en tant que liants dans la formulation de peintures anti-salissures marines.

Le procédé de polymérisation RAFT a été employé afin de synthétiser des polymères avec une architecture et une masse molaire contrôlée. Deux approches ont été abordées :

- Des polymères ont été synthétisés à base de monomères de faible énergie de surface et hydrolysables (le méthacrylate de (heptaméthyl-trisiloxy)diméthylsilyle et le méthacrylate de bis(triméthylsilyloxy)méthylsilyle) avec un co-monomère méthacrylate de méthyle ou méthacrylate de butyle. Il a notamment pu être montré que les copolymères de structure dibloc présentent une énergie de surface plus faible que les copolymères statistiques.
- Des polymères ont été synthétisés à partir de monomères hydrolysables tel que le méthacrylate de *tert*-butyldiméthylsilyle et de monomères de faible énergie de surface tel que le méthacrylate de poly(diméthyl-siloxane).

Les propriétés d'érosion (type SPC) et d'énergie de surface (type FRC) ont été étudiées pour les liants seuls et les peintures formulées, avant et pendant leur immersion en eau de mer artificielle. L'efficacité anti-salissures marines des peintures formulées a été évaluée lors de leur immersion *in-situ* en Mer Méditerranée.

Mots-clés : polymères diblocs, polymérisation RAFT, peintures anti-salissures marines hybrides FRC/SPC.

Synthesis of diblock copolymers by the RAFT process.

Application for FRC/SPC hybrid marine antifouling coatings.

Two main types of antifouling coatings are present on the market:

- The Self-Polishing Coatings (SPC): they are based on hydrolysable polymer binders and their antifouling efficiency relies on the release of biocides in the marine surrounding. Unfortunately, they are toxic for the marine environment
- The Fouling Release Coatings (FRC): these hydrophobic silicone-based coatings limit the adhesion strength of fouling organisms and are biocide-free. Nevertheless, they are not efficient during idle periods.

The aim of this study is to develop FRC/SPC hybrid antifouling coatings. Thus, diblock polymers both hydrolysable and with a low surface energy have been synthesized and characterized, then used as binders for the formulation of antifouling coatings.

Polymerization by the RAFT process has been used to synthesize well-architected polymers with controlled molecular weights. Two different approaches have been considered:

- Polymers have been synthesized from low surface energy and hydrolysable monomers ((heptamethyl-trisiloxy)dimethylsilyl methacrylate and bis(trimethylsilyloxy)methylsilyl methacrylate) and a co-monomer of methyl or butyl methacrylate. It has been demonstrated that the diblock copolymers exhibit a lower surface energy than the statistical copolymers.
- Polymers have been synthesized from hydrolysable monomers (*tert*-butyldimethylsilyl methacrylate) and low surface energy monomers (poly(dimethylsiloxane) methacrylate).

The erosion properties (SPC-type) and the hydrophobicity (FRC-type) have been studied for both the binders and the formulated coatings, before and during their immersion in artificial seawater. The antifouling efficiency of the formulated coatings has been evaluated during their *in-situ* immersion in the Mediterranean Sea.

Keywords : diblock polymers, RAFT polymerization, FRC/SPC hybrid antifouling coatings.