



HAL
open science

Auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles induit par la polymérisation : vers des édifices polymères à architecture, morphologie et propriétés contrôlées

Wenjing Zhang

► To cite this version:

Wenjing Zhang. Auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles induit par la polymérisation : vers des édifices polymères à architecture, morphologie et propriétés contrôlées. Polymères. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10222 . tel-01131314

HAL Id: tel-01131314

<https://theses.hal.science/tel-01131314v1>

Submitted on 13 Mar 2015

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

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



N° d'ordre : 222-2013



Année 2013

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole doctorale de chimie (ED206)

Spécialité : Chimie

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

Soutenue publiquement le 6 Novembre 2013 par :

Mlle. Wenjing ZHANG

AUTO-ASSEMBLAGE DE COPOLYMERES A BLOCS AMPHIPHILES INDUIT PAR LA POLYMERISATION : VERS DES EDIFICES POLYMERES A ARCHITECTURE, MORPHOLOGIE ET PROPRIETES CONTROLEES

Directrice de thèse : Bernadette CHARLEUX

Soutenue devant le jury composé de :

Pr. Philippe CASSAGNAU	Université Claude Bernard, Lyon 1	Président
Pr. Bernadette CHARLEUX	Université Claude Bernard, Lyon 1	Directrice de thèse
Dr. Ilias ILIOPOULOS	Arkema	Rapporteur
Dr. Maud SAVE	Université de Pau	Rapporteur
Dr. Rosangela PIRRI	Arkema	Examineur
Dr. Franck D'AGOSTO	Université Claude Bernard, Lyon 1	Co-encadrant
Dr. Jutta RIEGER	Université Paris VI	Invitée

En souvenir de ma grand-mère paternelle,

A mes parents,

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

Vice-président du Conseil d'Administration
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie
Universitaire
Vice-président du Conseil Scientifique
Directeur Général des Services

M. François-Noël GILLY

M. le Professeur Hamda BEN HADID
M. le Professeur Philippe LALLE
M. le Professeur Germain GILLET
M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles
Mérieux
Faculté d'Odontologie
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation
Département de formation et Centre de Recherche en
Biologie Humaine

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Directeur : Mme la Professeure C.
BURILLON
Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Directeur : Mme la Professeure C.
VINCIGUERRA
Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Directeur : M. le Professeur P. FARGE

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies
Département Biologie
Département Chimie Biochimie
Département GEP
Département Informatique
Département Mathématiques
Département Mécanique
Département Physique
Département Sciences de la Terre
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et
Sportives
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon
Polytech Lyon
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1
Institut Universitaire de Formation des Maîtres
Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. le Professeur F. DE MARCHI
Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Directeur : Mme le Professeur H. PARROT
Directeur : M. N. SIAUVE
Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN
Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Directeur : Mme S. FLECK
Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL
Directeur : M. C. COLLIGNON
Directeur : M. B. GUIDERDONI
Directeur : M. P. FOURNIER
Directeur : M. G. PIGNAULT
Directeur : M. C. VITON
Directeur : M. A. MOUGNIOTTE
Administrateur provisoire : M. N.
LEBOISNE

REMERCIEMENTS

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2-UMR5265) sous la direction du Professeur Bernadette Charleux.

Que le Professeur Bernadette Charleux trouve ici l'expression de ma plus sincère gratitude qu'il m'est extrêmement difficile de condenser en quelques lignes. Bernadette, on se connaît depuis 2006, et c'est toi et toi seul qui a su m'orienter sur le chemin de la recherche. Avant de commencer, je disais à tout le monde : je fais une thèse si et seulement si la directrice de thèse est Bernadette. Ta rigueur scientifique, ta passion pour la science et le travail m'ont complètement métamorphosée. Je ne pourrai jamais oublier quand, chaque soir après 19h30, on rentrait ensemble en marchant ou en courant pour rattraper le tramway T1 (même si tu cours plus lentement que moi). Je ne pourrai pas non plus oublier notre petite histoire de chatons. En réalité, j'ai fait cette thèse pour moi mais également pour toi. Encore merci pour tout ce que tu as fait pour moi...

Je tiens tout spécialement à remercier le Professeur Philippe Cassagnau pour avoir accepté de présider mon jury de thèse et pour tous ses conseils précieux en rhéologie. Philippe, même s'il est vrai que l'on se connaît surtout grâce à mes jolies nano-fibres, tu as toujours été là pour moi, pour des discussions scientifiques mais aussi pour rigoler. Grâce à toi, j'ai vraiment appris beaucoup de choses qui m'ont permis d'étoffer mes connaissances qui se limitaient auparavant à la synthèse. Et ces choses me seront certainement plus utiles lorsque je vais commencer ma carrière dans l'industrie. Ça a vraiment été un super grand plaisir de travailler (et rigoler) avec toi. Tu sais combien je te remercie.

Je remercie aussi particulièrement le Docteur Franck D'Agosto. Franck, au cours de cette thèse, tu m'a appris vraiment beaucoup de choses non seulement en science mais aussi dans la manière de travailler avec les autres. Tes idées sont toujours très intéressantes, et, comme je le disais, elles sont souvent dignes d'un prix Nobel ;-). J'ai vraiment la chance d'avoir été encadrée par toi. Je suis sûre que l'on restera en contact. N'oublie pas de venir me voir en Chine !

Je tiens aussi à remercier le Docteur Jutta Rieger. Depuis que l'on se connaît, en 2009, tu m'as appris tellement de choses ! Que ce soit la polymérisation par RAFT (ce qui m'a été tout de même été un petit peu utile par la suite 😊), ou encore à faire les figures et les tableaux pour les rapports et les articles, mais ce ne sont que quelques exemples parmi tant d'autres ! Une fois que je suis arrivée à Lyon, il nous arrivait souvent de discuter au téléphone pendant la journée ou la nuit. Je dois avouer que si j'ai fait cette thèse c'est également parce que je pouvais continuer de travailler avec toi.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance envers le Docteur Maud Save et le Professeur Ilias Iliopoulos qui, malgré leurs lourdes responsabilités, m'ont fait l'honneur de juger ce travail en qualité de rapporteurs. Je les remercie sincèrement d'avoir consenti avec patience à la lecture attentive et critique de ce manuscrit. Maud, tu a été ma première maîtresse de stage au LCP à Paris en 2007. C'est toi qui m'as montré pour la première fois les manipulations de « gel dégel » et de polymérisation, encore merci.

Je remercie également le Docteur Rosangela Pirri d'avoir accepté de juger ce travail. J'espère qu'on pourra continuer à travailler ensemble lorsque je serai chez Arkema à KOP aux Etats-Unis.

De nombreuses personnes ont collaboré à ce travail et ont contribué à le rendre agréable et enrichissant. Je remercie particulièrement mes chefs d'Arkema : Dr. Philippe Hajji et Dr. Fabien Debaud. Philippe, c'est grâce à toi que j'ai commencé à faire de la recherche industrielle. Tous tes conseils pendant mon stage de 2009 m'ont été très utiles tout au long de ma thèse. Fabien, je te remercie sincèrement pour ton accueil lors de mon stage chez vous et pour m'avoir orienté sur le chemin de la recherche dans l'industrie chez Arkema. Je remercie le Dr. Tristan Doussineau, le Dr. Rodolphe Antoine et Congyu Bao pour les analyses de spectrométrie de masse (CDMS), le Pr. Bruno Grassl pour les analyses d'A4F, et le Pr. Rinaldo Poli pour les analyses de RMN DOSY ¹H. Je remercie aussi le Dr. Laura Autin pour les analyses rhéologiques.

Merci aux différentes personnes du laboratoire C2P2 qui ont contribué à ce travail. Je remercie Pierre-Yves Dugas pour les analyses de Cryo-MET et MEB. Pierre-Yves, on a bien rigolé pendant ces 3 ans. C'est vrai que tu arrivais facilement de te moquer de moi, alors que moi je n'y arrivais pas ! Par contre, tu sais que je fais très bien la cuisine. Je remercie Olivier Boyron pour les analyses de CES DMF et CES aqueuse. Olivier, je te suis également reconnaissant de m'avoir corrigé la partie CES dans mon manuscrit. Je remercie également Christine Lucas pour les analyses de RMN liquide.

Un grand merci à l'équipe du LCPP de manière générale et à toutes les personnes qui rendent ce labo sympathique : permanents, thésards, post-docs et stagiaires !

Je remercie Muriel pour ses conseils et ses discussions scientifiques ou non (montre et vêtement, par exemple). Je remercie tonton Vincent pour ses conseils et pour toutes ses blagues (sur moi le plus souvent). Je remercie Nathalie pour son aide avec toute la paperasse administrative (tu sais que je déteste m'occuper de tout ça, d'autant plus que je n'y connais absolument rien !!). Je remercie Jean-Pierre d'avoir été là dès que j'avais un souci de bricolage. Merci également d'avoir assisté ma soutenance de thèse alors que tu étais déjà parti à la retraite. Merci à Jean pour ses conseils quand je m'occupais du Visa pour aller aux Etats-Unis. Je remercie également les autres permanents, Elodie, Sébastien, Christophe, Fabrice et Roger.

Je remercie bien sûr mes amis et mes collègues qui m'ont soutenue pendant cette thèse. Julien, je te remercie tout particulièrement pour la 1^{ère} correction de mon manuscrit (tu dois également me corriger les remerciements ☺). Tu m'aides vraiment beaucoup pendant ces 3 ans. Je n'oublierai pas tous les moments qu'on a passé ensemble : diner, café, bar, ciné, dessert etc... Isabelle, ma chère Prof Chaduc, merci de m'avoir appris la synthèse d'agent RAFT dès la première semaine de ma thèse. Tu sais combien je suis contente d'avoir une amie comme toi. Merci aussi d'apprécier mon niveau de cuisine (car tu ne cuisines pas bien, hihi). Ton joli sourire va rester dans ma tête pendant toute ma vie ! Xuewei, mon grand frère, merci pour tous tes conseils scientifiques et tes plats chinois (en fait, si tu n'avais pas été là, j'aurais été la plus forte en cuisine chinoise dans notre labo !!). Ana, tu es toujours gentille, calme et sympa (finalement, tu aurais du t'appeler Wenjing : gentille et calme). Merci à toi pour ton aide précieuse, notamment pour les emails *in English*. Linn, ma chère « fille », merci d'être venue pour ma soutenance, et encore merci pour nous avoir accueilli à Stockholm ; quelle équipe de choc ! Nancy, je suis contente de t'avoir connu dans ce labo. On a vraiment passé des moments inoubliables ! Keran, merci également à toi pour ton aide. Bon courage pour la suite ! Laura, je suis sûre que ta thèse sera une grande réussite. Ton humour m'a toujours fait beaucoup rire ! Céline, je suis contente qu'on se soit cotoyé dans le même bureau pendant 3 ans. Cédric, Benoit, Guilhem, merci à vous pour toutes les fois que vous avez organisé des repas ou des soirées cinés. Je remercie également les autres thésards et post-docs, Delphine, Aurélie, Sandra, Leyla, Amélie, Thomas, Emilie V, Emilie G, Arash, Manel, Geoffroy, Elena...

Je remercie bien sûr mes amis qui m'ont soutenue depuis un certain temps déjà dans les études puis pendant cette thèse : Céline Lam, Sarine, Anahi, Chunlin et Elodie Rolland. Merci à vous de m'avoir accompagné pendant les trois ans de licence, je n'aurais pas pu avoir de bonnes notes sans vous ! Liuli et Laofeng, merci à vous deux pour avoir su m'écouter et me supporter pendant les moments les plus difficiles. Cécile, ma chère « camarade Ma », merci pour ta compagnie pendant mes deux premières années en France, et tu sais que ce n'était vraiment pas facile à l'époque ! Je remercie également tout particulièrement mon Xinlei pour tout ce qu'il a fait pour moi.

Enfin, merci à mes parents. Pendant ces 10 années passées en France, vous avez toujours été là pour me soutenir et me supporter même si j'étais loin de vous. Vous n'êtes pas du tout comme les autres parents chinois qui adorent forcer leur enfant à faire ce qu'ils veulent ! Vous m'avez laissé la liberté de faire tout ce que je voulais pendant ma vie, et maintenant je suis « Dr. Zhang » et j'espère que vous êtes fières de moi !

Résumé : L'objectif principal de ce travail de thèse est de synthétiser par polymérisation RAFT en milieux homogène et hétérogène des copolymères à blocs amphiphiles de structure bien contrôlée. Un procédé simplifié, « ont pot » a donc été développé pour synthétiser ces copolymères et les auto-assembler en particules dans l'eau. Cette méthode dite de « l'auto-assemblage induit par la polymérisation » (PISA) permet de synthétiser en quantité des copolymères à blocs amphiphiles en milieux aqueux sans aucune étape de purification intermédiaire. Dans ce procédé, deux étapes successives sont effectuées dans le même réacteur. La 1^{ère} étape a pour but de synthétiser des agents RAFT macromoléculaires hydrophiles (macroRAFTs) par polymérisation en solution dans l'eau. Ces macroRAFTs fonctionnalisés par un groupement trithiocarbonate sont ensuite utilisés dans le même réacteur comme agents de contrôle et précurseurs de stabilisants pour la polymérisation en émulsion du monomère hydrophobe directement dans l'eau. Lors de cette 2^{nde} étape, des copolymères à blocs amphiphiles sont formés et s'auto-assemblent sous forme de particules aux morphologies variées (sphères, filaments et vésicules). Nous avons alors étudiés les différents paramètres (pH, température de polymérisation en émulsion, nature des monomères hydrophobe et hydrophile, taux de solide, masses molaires des blocs hydrophobe et hydrophile, etc) gouvernant la formation de morphologies spécifiques. Un objectif supplémentaire a été l'étude du comportement viscoélastique linéaire des suspensions de ces nano-fibres polymère à une température inférieure (25°C) ou supérieure (130°C) à la température de transition vitreuse (T_g) du cœur polystyrène des nano-fibres. A $T < T_g$, les nano-fibres sont parfaitement rigides et obéissent à une dynamique brownienne de bâtonnets. En effet, les lois d'échelles déduites du comportement viscoélastique de ces suspensions obéissent aux lois prédites par Doi-Edwards. En revanche, ces nano-fibres sont flexibles pour $T > T_g$ et ont une dynamique Brownienne de chaînes polymères en solution.

Mots-clés : polymérisation radicalaire contrôlée, émulsion, RAFT, auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA), copolymères à blocs amphiphiles, one pot, viscoélasticité.

Abstract : The aim of this work was synthesis of well-defined amphiphilic block copolymers in homogenous and heterogenous media using RAFT polymerization (Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer) and to study their self-assemblies in water. A one-pot process in water was developed for the synthesis of amphiphilic block copolymers that simultaneously to their growth self-assembled into nano-particles. This method called "polymerization-induced self-assembly" (PISA) allows the synthesis of large quantities of amphiphilic block copolymers in aqueous media without any intermediate purification step. During this process, two successive polymerization steps are performed in the same reactor. The first step consists in the synthesis of the hydrophilic macromolecular RAFT agents (macroRAFT agents) possessing a trithiocarbonate reactive group via RAFT in water. Without purification, these macroRAFT agents are reactivated for the polymerization of a hydrophobic monomer in the same reactor via RAFT emulsion polymerization. The resulting amphiphilic block copolymers self-assembled into nano-objects with various morphologies (spherical micelles, nanofibers and vesicles). Different parameters (pH, temperature, nature of hydrophilic and hydrophobic monomers, solids contents, molar masse of hydrophilic and hydrophobic blocks, etc) control these morphologies. Besides, the viscoelastic properties of polymeric nanofibers suspensions were studied as a function of the temperature. Below the T_g of polystyrene core at 25°C, the scaling law from viscoelastic behavior of these nanofiber suspensions the Doi-Edwards theory on the Brownian dynamics of rigid rods. Above T_g at 130°C, the nanofibers are flexible and it observed that their dynamics obey the power laws for polymer chains in solution.

Keywords : controlled/living radical polymerization, emulsion, RAFT, polymerization-induced self-assembly (PISA), amphiphilic block copolymer, one pot, viscoelasticity

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ABREVIATIONS.....	1
INTRODUCTION GENERALE	5
CHAPITRE 1 – ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	
1.1 Introduction	13
1.2 Synthèse de copolymères hydrophiles constitués de monomère de type (méth)acrylate de méthoxy poly(éthylène glycol) et acide (méth)acrylique par la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)	13
1.2.1 Introduction : la polymérisation radicalaire contrôlée	13
1.2.2 Généralités sur la RAFT	15
1.2.3 Synthèse de copolymères hydrophiles constitués de monomères de type A(M)A et (M)APEG	19
1.2.4 Propriétés particulières aux copolymères hydrophiles constitués d’unités OE et A(M)A.....	21
1.3 La polymérisation en émulsion aqueuse	22
1.3.1 Généralités	22
1.3.2 La polymérisation en émulsion aqueuse en présence d’un agent RAFT macromoléculaire hydrophile ou amphiphile	26
1.4 Assemblage de copolymères à blocs amphiphiles	30
1.4.1 Généralités sur l’assemblage	30
1.4.2 Méthodes d’assemblage	33
1.4.3 Morphologie des assemblages de copolymères à blocs amphiphiles comportant des unités oxyde d’éthylène et/ou acide (méth)acrylique	36
1.5 L’auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA : <i>Polymerization-Induced Self-Assembly</i>)	39
1.5.1 Généralité sur la méthode PISA	39
1.5.2 PISA en dispersion : vers de nouvelles morphologies de particules	40
1.5.3 PISA en émulsion : vers de nouvelles morphologies de particules.....	47
1.6 Conclusion	50

CHAPITRE 2 – COPOLYMERISATION DE L'ACIDE METHACRYLIQUE ET DU METHACRYLATE DE METHOXY POLY(ETHYLENE GLYCOL) EN SOLUTION

2.1	Introduction	61
2.2	Caractéristiques de la copolymérisation de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de méthoxy poly(éthylène glycol) en présence de PTTCA en solution.....	61
2.3	Synthèses et caractéristiques des macroRAFTs : polymérisation en solution dans le 1,4-dioxane	69
2.4	Synthèses et caractéristiques des macroRAFTs : polymérisation en solution dans l'eau	70
2.4.1	Synthèses des macroRAFTs dans l'eau	70
2.4.2	Caractéristique des macroRAFTs dans l'eau	71
2.5	Conclusion	73

CHAPITRE 3 – POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE DU STYRENE EN EMULSION AQUEUSE A PH 3,5 EN PRESENCE D'UN AGENT RAFT MACROMOLECULAIRE : VERS L'OBTENTION DE PARTICULES SPHERIQUES

3.1	Introduction	79
3.2	Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 3,5 par voie « two pot ».....	82
3.3	Polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau à pH 3,5 en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC par voie « one pot ».....	87
3.3.1	Influence du rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA-co-MAPEG)-TTC}]_0$	87
3.3.2	Influence du procédé	106
3.3.3	Influence de la température	110
3.4	Synthèse de nanogels par voie « one pot ».....	113
3.4.1	Addition du réticulant au début de la polymérisation en émulsion	115
3.4.2	Addition du réticulant au cours de la polymérisation en émulsion.....	117
3.4.3	Comparaison des nanogels obtenus selon les trois méthodes de réticulation	124
3.4.4	Analyse par RMN DOSY	126
3.5	Détermination de la masse molaire d'une particule sphérique en utilisant la spectrométrie de masse avec détection de charge	128
3.5.1	Principe de l'analyse CDMS.....	129
3.5.2	Résultats et discussions	130
3.6	Conclusion	132

CHAPITRE 4 – POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE DU STYRENE EN EMULSION AQUEUSE A PH 5 EN PRESENCE D'UN AGENT RAFT MACROMOLECULAIRE : VERS L'OBTENTION DE PARTICULES A MORPHOLOGIE VARIEE

4.1	Introduction	139
4.2	Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 5 par voie « two pot »	140
4.3	Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse à pH 5 en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC par voie « one-pot»	144
4.3.1	Influence du degré de polymérisation moyen des blocs hydrophile et hydrophobe.....	146
4.3.2	Suivi de la formation des nano-objets	158
4.3.3	Influence du taux de solide	163
4.3.4	Réticulation des nano-fibres	166
4.3.5	Détermination de la longueur de nano-fibres par un système de Fractionnement Asymétrique par Flux – Force (A4F)	170
4.4	Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse à pH 7 en présence de l'agent RAFT macromoléculaire P(AMA-co-MAPEG)-TTC par voie « one-pot»	175
4.5	Conclusion	178

CHAPITRE 5 – POLYMERISATION RADICALEE CONTROLEE D'AUTRES MONOMERES HYDROPHOBES EN EMULSION AQUEUSE EN PRESENCE D'UN AGENT RAFT MACROMOLECULAIRE

5.1	Introduction	185
5.2	Polymérisation radicalaire contrôlée du méthacrylate de méthyle par RAFT en émulsion aqueuse en présence d'un agent RAFT macromoléculaire par voie « one pot »	186
5.2.1	Polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA _{50%} -CO-MAPEG _{50%})-TTC à différents pH et à 80°C	188
5.2.2	Copolymérisation du méthacrylate de méthyle et du styrène à pH 3,5 et à 80°C	197
5.2.3	Polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA _{50%} -CO-MAPEG _{50%})-TTC à pH 3,5 et à 70°C	202
5.3	Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de <i>n</i> -butyle par RAFT en émulsion aqueuse en présence d'un agent RAFT macromoléculaire par voie « one pot »	205
5.3.1	Influence de la température	206
5.3.2	Influence du pH.....	209

5.3.3	Influence du rapport $[ABu]_0/[P(AMA_{67\%}-CO-MAPEG_{33\%})-TTC]_0$	212
5.3.4	Copolymérisation de l'acrylate de <i>n</i> -butyle et du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT $P(AMA_{67\%}-CO-MAPEG_{33\%})-TTC$	216
5.3.5	Copolymérisation de l'acrylate de <i>n</i> -butyle et du méthacrylate de méthyle en émulsion en présence de macroRAFTs $P(AMA_{67\%}-CO-MAPEG_{33\%})-TTC$	220
5.4	Conclusion : Bilan et interprétation.....	223

CHAPITRE 6 – ETUDE DU COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DES SUSPENSIONS DE NANO-FIBRES POLYMERES

6.1	Introduction	231
6.2	Partie expérimentale	237
6.2.1	Les suspensions de nano-fibres de polymère	237
6.2.2	Rhéométrie dynamique	239
6.2.3	Etude expérimentale.....	242
6.3	Comportement viscoélastique des nano-fibres de polymère en suspension à température ambiante ($T < T_g$).....	244
6.3.1	Observations générales.....	244
6.3.2	Détermination de la longueur des nano-fibres.....	247
6.3.3	Diffusion et Lois d'échelle	248
6.4	Comportement viscoélastique des nano-fibres de polymère en suspension dans le PEG ₄₀₀ à haute température ($T > T_g$).....	251
6.4.1	Etude des modules dynamiques complexes	251
6.4.2	Diffusion et lois d'échelle.....	251
6.4.3	Principe de Superposition Temps-Température.....	256
6.5	Etude du comportement universel des nano-fibres	259
6.6	Conclusion	264

CONCLUSION GENERALE.....267

ANNEXES

A.	PARTIE EXPERIMENTALE : MATERIELS & METHODES	273
A.1	Réactif commerciaux.....	273
A.2	Mode opératoires.....	274

A.2.1	Synthèses d'agent de transfert moléculaire.....	274
A.2.2	Synthèse et purification d'agents de transfert macromoléculaire en milieu homogène.....	276
A.2.3	Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles en milieu hétérogène.....	276
A.2.4	Méthylation des polymères.....	278
A.3	Caractérisation et appareillage.....	278
A.3.1	Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL).....	278
A.3.2	Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES).....	279
A.3.3	Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	281
A.3.4	Gravimétrie.....	281
A.3.5	Microscopie électronique en transmission (MET).....	282
A.3.6	Cryomicroscopie électronique en transmission (Cryo-MET).....	282
A.3.7	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	283
A.3.8	pH-métrie.....	283
A.3.9	Spectroscopie UV – Visible.....	283
A.3.10	Spectrométrie de masse à détection de charge (CDMS).....	284
A.3.11	Fractionnement Asymétrique par Flux – Force (A4F).....	285
A.3.12	Rhéologie des suspensions de nano-fibres.....	286
B.	PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES.....	287
B.1	Macromolecules 2010, 43, 6302-6310.....	287
B.2	Macromolecules 2011, 44, 4149-4158.....	288
B.3	Macromolecular Rapid Communications 2011, 32, 1270-1276.....	289
B.4	Macromolecules 2011, 44, 7584-7593.....	290
B.5	Macromolecules 2012, 45, 4075-4084.....	291
B.6	Macromolecules 2012, 45, 5273-5280.....	292
B.7	ACS Macro Letters 2012, 1, 414-417.....	293
B.8	Polymer 2013, 54, 2011-2019.....	294
B.9	Soft Matter 2013, 9, 2197-2205.....	295
B.10	Rheologica Acta 2013, 52, 815-822.....	296
B.11	Rhéologie 2013, 23, 16-32.....	297
B.12	Chemphyschem 2013, 14, 603-609.....	298

LISTE DES ABREVIATIONS

η	viscosité de la suspension / Pa.s
η_0	viscosité newtonienne / Pa.s
$[\eta]$	viscosité intrinsèque / sans unité
η_r	viscosité relative / sans unité
η_m	viscosité du fluide / Pa.s
ϕ	concentration volumique des particules / sans unité
ω	pulsation / rad.s^{-1}
γ	déformation / sans unité
$\dot{\gamma}$	vitesse de cisaillement / s^{-1}
τ	taux de solides théorique et/ou expérimental / g.L^{-1}
A4F	fractionnement Asymétrique par Flux-Force
AA	acide acrylique
ABu	acrylate de <i>n</i> -butyle
ACPA	acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque)
AMA	acide méthacrylique
ATRP	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome
CDMS	spectrométrie de masse à détection de charge
CES	chromatographie d'exclusion stérique
Conv.	conversion en monomère
C_{tr1}	constante de transfert lors du pré-équilibre d'une polymérisation RAFT
C_{tr2}	constante de transfert lors de l'équilibre d'une polymérisation RAFT
D_0	coefficient de diffusion en régime diluée / $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
DDL	diffusion dynamique de la lumière
DMF	<i>N,N'</i> -diméthylformamide

D_n	diamètre moyen en nombre déterminé par MET / nm
dn/dc	incrément d'indice de réfraction / $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$
DP_n	degré de polymérisation moyen en nombre
D_r	coefficient de diffusion de rotation / s^{-1}
D_z	diamètre moyen en z déterminé par DDL / nm
G_0	module de Coulomb ou de cisaillement / Pa
G'	module de conservation / Pa
G''	module de perte / Pa
k_p	constante de vitesse de propagation / $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$[P\cdot]$	concentration apparente en radicaux / $\text{mol} \cdot \text{L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$
$[M]_p$	concentration en monomère dans les particules / $\text{mol} \cdot \text{L}_{\text{particule}}^{-1}$
MAPEG	méthacrylate de méthoxy poly(éthylène glycol)
MEB	microscopie électronique à balayage
MET	microscopie électronique à transmission
MM	masse molaire
MMA	méthacrylate de méthyle
$M_{\text{H}_2\text{O}}$	concentration rapportée au volume de phase aqueuse / $\text{mol} \cdot \text{L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$
M_n	masse molaire moyenne en nombre
M_w	masse molaire moyenne en massique
M_w/M_n	indice de polymolécularité d'une distribution de masses molaires
\bar{n}	le nombre moyen de radicaux par particule / sans unité
N_a	le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
NMP	polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
N_p	nombre de particules par unité de volume de la phase aqueuse
OE	oxyde d'éthylène
$\text{p}K_a$	négatif du logarithme décimal de la constante d'équilibre K_a
PAMA	poly(acide méthacrylique)

P(AMA- <i>co</i> -MAPEG)-TTC	poly(acide méthacrylique-co-méthacrylate de méthoxy poly(éthylène glycol)) fonctionnalisé trithiocarbonate
PABu	poly(acrylate <i>n</i> -butyle)
PISA	polymerization-Induced Self-Assembly
PEG	poly(éthylène glycol)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
PS	polystyrène
PTTCA	acide 4-cyano-4-(propylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanoïque
RAFT	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
RI	indice de réfraction
RMN	résonance magnétique nucléaire
S	styrène
t	temps / h, min ou s
T	température / °C
T _g	température de transition vitreuse / °C
THF	tétrahydrofurane
V _p	vitesse de polymérisation / mol.L _{H2O} ⁻¹ .s ⁻¹
w _x	fraction massique du monomère x dans le mélange de comonomères

INTRODUCTION GENERALE

Les techniques de polymérisation à caractère vivant sont à l'origine de la très grande diversité des architectures macromoléculaires actuellement accessibles ainsi que des propriétés variées des matériaux polymères obtenus. Parmi toutes ces méthodes, la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) s'est fait une place de choix lors des vingt dernières années. En effet, en tirant avantage des meilleurs attributs de la polymérisation radicalaire, les différentes méthodes de PRC telles que la NMP, la RAFT et l'ATRP ont conduit à de très grandes avancées dans le domaine de la synthèse macromoléculaire en autorisant l'élaboration d'une variété d'architectures nouvelles et parfois complexes avec une haute maîtrise des différentes étapes de la polymérisation. Ces aspects sont combinés à tous les avantages que procurent la polymérisation radicalaire classique, en particulier la diversité des monomères pouvant être polymérisés de cette manière et la liberté qu'elle offre en termes de procédés et de conditions expérimentales.

Parmi les différentes architectures polymères, les copolymères à blocs présentent un grand intérêt, notamment quand ils sont composés de segments incompatibles permettant une séparation de phase, que ce soit en masse ou en solution dans un solvant sélectif. En particulier, l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles dans des solvants sélectifs fait l'objet d'un grand intérêt. Des particules aux morphologies variées telles que des micelles sphériques, des filaments, des vésicules, des bâtonnets, ou encore d'autres plus exotiques ont pu être formées. Leur taille varie de quelques nanomètres à plusieurs microns. Ces nano-objets représentent de bons candidats pour plusieurs grands domaines d'application incluant la biomédecine et les matériaux.

La méthode d'assemblage de ce type de copolymère à blocs la plus anciennement et largement utilisée est la méthode des « co-solvants » inventée par Eisenberg. Dans cette méthode, les copolymères à blocs amphiphiles sont d'abord solubilisés dans un bon solvant organique non sélectif miscible avec l'eau, puis, l'assemblage est provoqué par addition d'eau. Enfin, le solvant non sélectif est éliminé par évaporation ou par dialyse. Le protocole expérimental est relativement compliqué, il implique un nombre important de paramètres qui peuvent affecter l'auto-assemblage. Cette méthode possède les inconvénients d'être multi-étapes et nécessite l'utilisation d'un solvant organique. De plus, les nano-objets finaux ne peuvent être obtenus qu'à de très faibles

concentrations ($\leq 1\%$ en poids). Il est donc nécessaire de chercher d'autres méthodes qui permettraient de développer et d'améliorer les processus de formation de nano-objets.

Très récemment, une nouvelle méthode dite de « l'auto-assemblage induit par la polymérisation » a été découverte et permet la formation de nano-particules aux morphologies variées. Il s'agit de synthétiser des copolymères à blocs dans un solvant sélectif de l'un des blocs pour que la synthèse et l'auto-assemblage se fassent de manière simultanée. Les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée en milieu hétérogène sont généralement mises en œuvre. *A priori*, la synthèse et l'assemblage simultanés des copolymères à blocs mène généralement à la formation de particules sphériques. Cependant, la formation de vésicules et de cylindres a été observée en 2009 par l'équipe de B. Charleux *via* un procédé de polymérisation en émulsion par voie NMP. L'équipe de C. Pan en Chine, puis l'équipe de S. Armes en Angleterre ont décrit des procédés de polymérisation en dispersion (aqueux ou non) par voie RAFT permettant également la formation d'objets aux morphologies non sphériques.

La méthode PISA est apparue comme étant une très bonne alternative à la méthode des « co-solvants ». Elle possède de nombreux avantages tels que le contrôle et la reproductibilité de la formation des nano-particules, des taux de solide élevés (souvent supérieurs à 20%), la diminution du nombre d'étapes, etc... Néanmoins, la coexistence de différentes morphologies a très souvent été observée en utilisant cette méthode. Plusieurs paramètres tels que la nature des monomères hydrophiles et hydrophobes, le pH, le rapport des masses molaires $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$, le taux de solide et la concentration en sels sont capables d'influencer la formation des nano-particules au cours de la polymérisation. De plus, dans la plupart des cas, la synthèse des macroRAFTs a été effectuée dans un solvant organique, qui sera forcément moins respectueux de l'environnement que l'eau.

L'objectif de cette thèse était donc de synthétiser des copolymères à blocs amphiphiles de manière à limiter le nombre d'étapes, d'améliorer l'homogénéité de la formation de nano-objets ainsi que de mieux comprendre les paramètres capables d'influencer l'assemblage. Par ailleurs, l'étude du comportement rhéologique des latex contenant des particules non sphériques s'est également avérée particulièrement intéressante. Nous avons choisi d'étudier la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles en milieu hétérogène (émulsion aqueuse) à partir d'agents de transfert macromoléculaires (macroRAFTs) hydrophiles et leur assemblage simultané. Nous avons également choisi de simplifier le système en proposant un nouveau procédé « one pot », dans lequel les deux

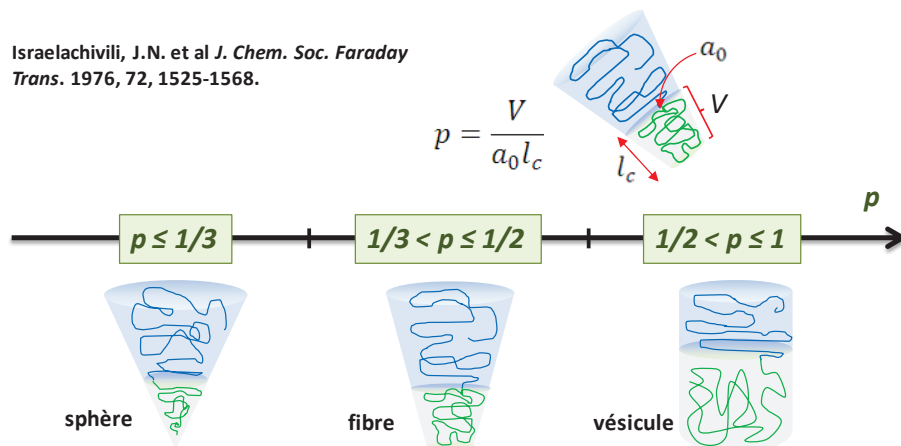
étapes sont réalisées successivement dans le même réacteur, dans l'eau. Dans la première étape, le macroRAFT hydrophile est synthétisé *via* la polymérisation RAFT en solution dans l'eau. Ensuite, le macroRAFT est utilisé directement pour la polymérisation en émulsion aqueuse du monomère hydrophobe sans purification préalable.

Afin de rendre la lecture de ce manuscrit aisée et agréable, nous proposons la présentation suivante. Le premier chapitre est dédié à l'étude bibliographique et décrit la synthèse de polymères hydrophiles ou amphiphiles *via* la PRC par RAFT en milieu homogène ou hétérogène. Nous détaillerons notamment les travaux réalisés sur les monomères employés dans le cadre de cette thèse. Le principe et les différentes méthodes d'assemblage sont également présentés. Parmi ces différentes méthodes, nous nous sommes concentrés sur l'étude de la formation des particules non sphériques *via* la méthode PISA. Dans le deuxième chapitre, nous présentons la synthèse de macroRAFTs à base d'acide méthacrylique (AMA) et de méthacrylate de méthoxy poly(éthylène glycol)(MAPEG) en solution dans un solvant organique ou dans l'eau. L'étude de la cinétique de polymérisation et les caractéristiques des macroRAFTs finaux seront détaillées. Les troisième et quatrième chapitres présentent la formation de morphologies de particules variées *via* la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence de ces macroRAFTs hydrophiles par le procédé « one pot ». Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de la formation de nano-objets non sphériques par l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles à base de différents monomères hydrophobes de manière à comprendre les facteurs principaux et les conditions expérimentales qui permettent d'influencer et de contrôler les morphologies obtenues. Pour cela, des blocs hydrophobes de poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) et de poly(acrylate de *n*-butyle) (PABu), ainsi que les copolymères de ces monomères ont été synthétisés. Enfin, dans le sixième chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement viscoélastique linéaire des suspensions de nano-fibres de polymère. Pour ce faire, nous avons d'abord étudié des nano-fibres en suspension à température ambiante. Ensuite, le comportement viscoélastique des suspensions de nano-fibres à haute température a été examiné. Un comportement universel des nano-fibres est démontré à la fin du chapitre par comparaison avec les résultats de la littérature.

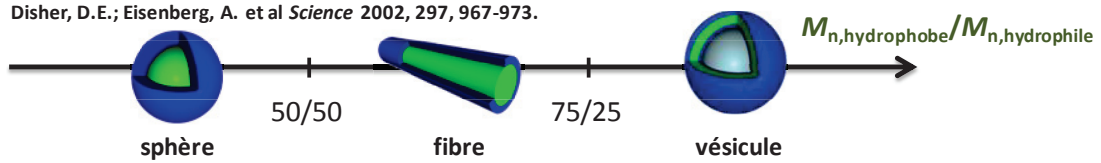
CHAPITRE 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Israelachvili, J.N. et al *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1976, 72, 1525-1568.



Disher, D.E.; Eisenberg, A. et al *Science* 2002, 297, 967-973.



Sommaire du chapitre

1.1	Introduction.....	13
1.2	Synthèse de copolymères hydrophiles constitués de monomère de type (méth)acrylate de méthoxy poly(éthylène glycol) et acide (méth)acrylique par la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)	13
1.2.1	Introduction : la polymérisation radicalaire contrôlée	13
1.2.2	Généralités sur la RAFT.....	15
1.2.3	Synthèse de copolymères hydrophiles constitués de monomères de type A(M)A et (M)APEG	19
1.2.4	Propriétés particulières aux copolymères hydrophiles constitués d'unités OE et A(M)A	21
1.3	La polymérisation en émulsion aqueuse	22
1.3.1	Généralités	22
1.3.2	La polymérisation en émulsion aqueuse en présence d'un agent RAFT macromoléculaire hydrophile ou amphiphile	26
1.4	Assemblage de copolymères à blocs amphiphiles	30
1.4.1	Généralités sur l'assemblage.....	30
1.4.2	Méthodes d'assemblage	33
1.4.3	Morphologie des assemblages de copolymères à blocs amphiphiles comportant des unités oxyde d'éthylène et/ou acide (méth)acrylique	36
1.5	L'auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA : <i>Polymerization-Induced Self-Assembly</i>).	39
1.5.1	Généralité sur la méthode PISA	39
1.5.2	PISA en dispersion : vers de nouvelles morphologies de particules	40
1.5.3	PISA en émulsion : vers de nouvelles morphologies de particules	47
1.6	Conclusion	50

1.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous nous proposons de préciser le cadre de travail du sujet de thèse à travers une présentation détaillée de thèmes fondamentaux : d'une part, la synthèse des copolymères à blocs amphiphiles, et d'autre part, l'étude de l'assemblage et des propriétés de copolymères à blocs amphiphiles.

Nous présenterons donc la polymérisation radicalaire contrôlée par Transfert de Chaîne Réversible par Addition-Fragmentation (RAFT). L'application de cette technique à la polymérisation en milieu homogène favorise l'obtention de polymères hydrosolubles fonctionnalisés en leur extrémité. Plus précisément, nous nous sommes intéressés à la synthèse de copolymères hydrophiles constitués de monomère de type (méth)acrylate de méthoxy poly(éthylène glycol) et acide (méth)acrylique, qui seront ensuite employés dans le cadre de cette thèse. La polymérisation en émulsion aqueuse sera ensuite détaillée au niveau de ses caractéristiques, de sa mise en œuvre, ainsi que d'un point de vue mécanistique et cinétique. Dans ce cas, nous focaliserons plus particulièrement notre étude sur la polymérisation en émulsion sans tensio-actif en présence d'un agent RAFT macromoléculaire hydrophile ou amphiphile (macroRAFT). Enfin, nous étudierons l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles ainsi que l'auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA : *polymerization-induced self-assembly*).

1.2 Synthèse de copolymères hydrophiles constitués de monomère de type (méth)acrylate de méthoxy poly(éthylène glycol) et acide (méth)acrylique par la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

1.2.1 Introduction : la polymérisation radicalaire contrôlée

Parmi les différentes techniques de polymérisation, la polymérisation radicalaire conventionnelle¹ est la plus utilisée dans l'industrie. Sa facilité de mise en œuvre (polymérisation en masse, en solvant ou en milieu aqueux dispersé), ses conditions modérées en termes de température et de pression, son adaptabilité à une très large gamme de monomères et son moindre coût en font un outil parfaitement adapté aux exigences industrielles. C'est pourquoi plus de 50% des polymères produits dans le monde sont synthétisés à partir de cette technique de polymérisation. Néanmoins, l'inconvénient majeur de la polymérisation radicalaire conventionnelle est évidemment l'absence de

contrôle sur les masses molaires des polymères, sur la distribution des masses molaires, sur les fonctionnalités en extrémité de chaînes ainsi que sur les architectures macromoléculaires. En effet, à cause des réactions de terminaison et des réactions de transfert à l'amorceur, au solvant, au monomère ou au polymère, la polymérisation radicalaire conventionnelle ne permet pas, dans sa plus simple forme, d'obtenir un contrôle de la structure macromoléculaire. Les masses molaires des polymères ne peuvent pas être contrôlées ni prédites de façon simple. Dès le début des années 80, Otsu et al² ont proposé un nouveau mécanisme de polymérisation radicalaire, permettant dans les années suivantes, le développement de la Polymérisation Radicalaire Contrôlée (PRC).

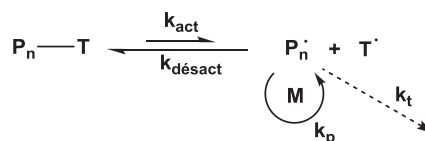
Le principe initialement envisagé de la polymérisation radicalaire contrôlée est généralement basé sur l'introduction dans le milieu d'une entité capable de piéger de manière réversible les macro-radicaux en croissance et donc d'établir un équilibre d'activation/désactivation entre les espèces propageantes et des chaînes dormantes. Le terme exact retenu en 2010 par l'IUPAC est celui de « polymérisation radicalaire par désactivation réversible » (*Reversible-deactivation radical polymerization*)³. Concernant le mécanisme de polymérisation, deux méthodes majeures ont été développées sur les principes de terminaison réversible, ou de transfert de chaîne dégénératif ou réversible. Les chaînes mortes issues des réactions de désactivation irréversibles ne représentent que quelques pourcents du total des chaînes de polymères dans le milieu.

Les trois principales méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée sont (Figure 1.1):

- La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)^{4,5}
- La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP)^{6,7}
- La polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) et par transfert d'iode (ITP)⁸⁻¹³

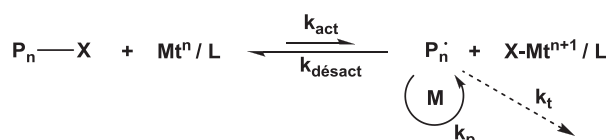
Désactivation réversible par couplage

NMP : T = Nitroxyde



Désactivation réversible par transfert d'atome

ATRP : M_t = Cu, L = amines, phosphines



Désactivation réversible par transfert dégénératif

RAFT : X = S(C=S)Z
ITP : X = I

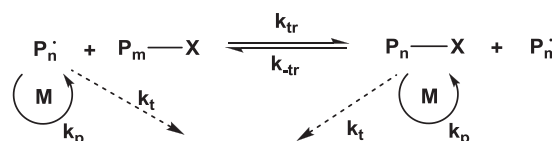


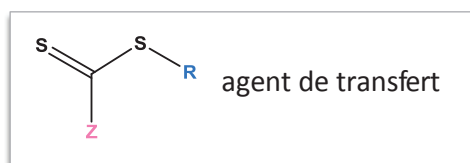
Figure 1.1 – Mécanisme général des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée

1.2.2 Généralités sur la RAFT

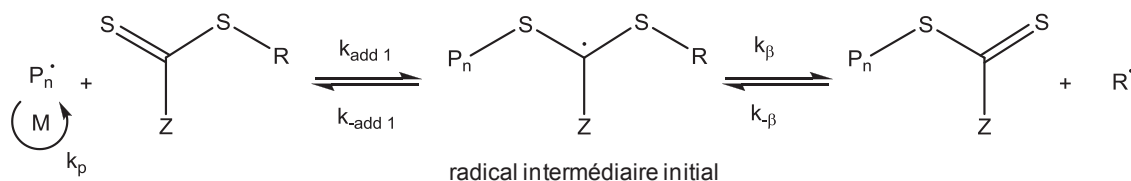
- Mécanisme

La polymérisation RAFT fut mise au point par l'équipe de Rizzardo et Moad^{10-12, 14, 15} et parallèlement par un groupe français sous le nom de MADIX (MAcromolecular Design *via* the Interchange of Xanthates)^{16, 17}. Cette technique est basée sur une réaction réversible d'addition-fragmentation sur une entité thiocarbonyl thio (S=C-S) d'un agent de transfert (Figure 1.2). Les agents de transfert (agent RAFT) possèdent un groupement dit activateur (communément noté Z), qui agit sur l'étape d'addition et sur la stabilité du radical intermédiaire donc aussi sur l'étape de fragmentation, ainsi qu'un groupement dit partant (communément noté R), qui agit sur l'étape de fragmentation puis celle de réamorçage.

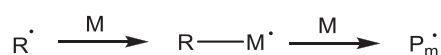
Amorçage



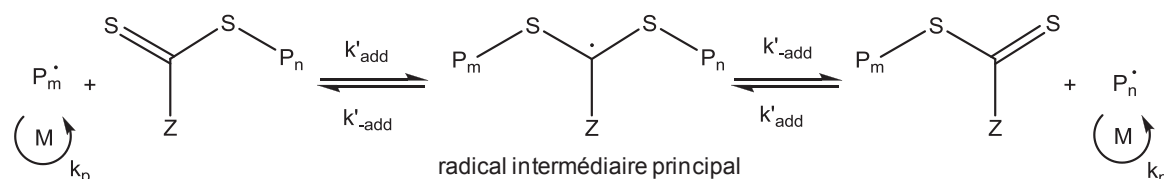
a) Transfert de chaîne à l'agent RAFT



Réamorçage



b) Équilibre entre les chaînes en croissance



Terminaison

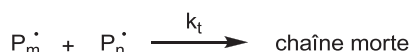


Figure 1.2 – Schéma général d'une polymérisation RAFT¹⁰. I[•] représente le radical formé à partir de l'amorceur, M, le monomère, P_n[•] et P_m[•], les macro-radicaux en croissance. k_{add 1}, k_β, et k'_{add} d'une part, et k_{-add 1} et k_β et k'_{-add} d'autre part représentent respectivement les constantes de vitesse d'addition et de fragmentation de chacun des équilibres mis en jeu. k_t est la constante de vitesse de terminaison.

La Figure 1.2 représente le mécanisme général d'une polymérisation RAFT. L'étape d'amorçage permet la formation d'une espèce radicalaire. Celle-ci s'additionne d'abord sur l'agent de transfert pour former un radical intermédiaire qui se fragmente ensuite (Figure 1.2 – a : transfert de chaîne à l'agent RAFT). Une fois l'agent de transfert consommé, les réactions d'addition-fragmentation mettent en jeu un agent macromoléculaire (Figure 1.2 – b : équilibre entre les chaînes en croissance). Le groupe partant devient ainsi lui-même une espèce macromoléculaire. Ce sont les réactions de transfert réversibles qui permettent de diminuer l'impact des réactions de terminaison et de transfert irréversibles et donc de conduire au contrôle de la polymérisation. Néanmoins, il existe dans le milieu une certaine fraction de chaînes mortes.

La constante de transfert de l'agent RAFT détermine principalement la fréquence des transferts et donc la vitesse de création des chaînes macromoléculaires dormantes. Müller et Litvinenko¹⁸ ont développé un modèle permettant de prédire l'évolution des grandeurs macromoléculaires au cours de la polymérisation en fonction des valeurs des constantes de transfert (Figure 1.3). Deux constantes de transferts sont en effet distinguées au cours de la polymérisation RAFT :

- La constante de transfert lors du pré-équilibre d'une polymérisation RAFT (C_{tr1}) relative au couple agent RAFT moléculaire/monomère ($C_{tr1} = k_{tr1}/k_p$, Figure 1.2 – a). La constante C_{tr1} joue sur le degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) et sur son évolution en fonction de la conversion (linéarité) (Figure 1.3 – gauche). De manière idéale, C_{tr1} doit être largement supérieure à 1 pour que l'agent RAFT soit entièrement consommé avant la fin de la polymérisation (i.e. consommation complète du monomère) et que toutes les extrémités de chaîne soient fonctionnalisées.
- La constante de transfert lors de l'équilibre principal d'une polymérisation RAFT (C_{tr2}) relative au couple agent RAFT macromoléculaire/monomère ($C_{tr2} = k_{tr2}/k_p$, Figure 1.2 – b). La constante C_{tr2} influe quant à elle sur la vitesse d'échange et conditionne donc la distribution des masses molaires (Figure 1.3 – droite).

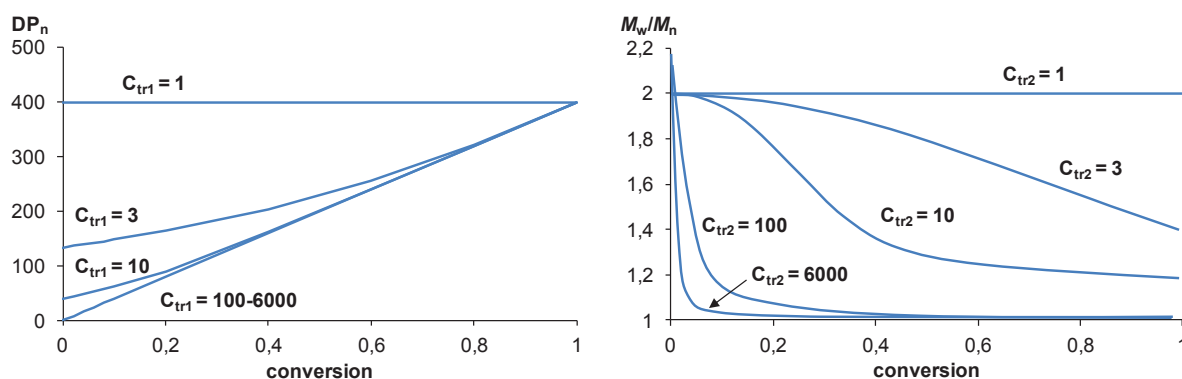


Figure 1.3 – Evolution théorique des grandeurs macromoléculaires (DP_n et M_w/M_n) en fonction de la conversion pour différentes valeurs de C_{tr1} et C_{tr2} .

En outre, contrairement aux autres techniques de polymérisation radicalaire contrôlée telles que la NMP et l'ATRP, la présence d'un amorceur radicalaire conventionnel est nécessaire au déroulement de la polymérisation RAFT. Le rapport des concentrations initiales $[amorceur]_0/[agent\ RAFT]_0$ détermine la proportion de chaînes qui seront amorcées par l'amorceur plutôt que par le groupement R issu de l'agent RAFT. Il est donc nécessaire de minimiser ce rapport, car il conditionne directement la proportion de chaînes mortes.

Lorsqu'une polymérisation RAFT se déroule de manière idéale, la masse molaire moyenne en nombre croît linéairement avec la conversion en monomère. Autrement dit, la masse molaire moyenne en nombre dépend essentiellement du rapport des concentrations initiales $[monomère]_0/[agent\ RAFT]_0$ et de la conversion en monomère. Le calcul de la masse molaire moyenne en nombre théorique est donné par l'Equation (1.1).

$$M_{n,th} = M_n(agent\ RAFT) + \frac{[monomère]_0}{[agent\ RAFT]_0} \times MM(monomère) \times Conv./100 \quad (1.1)$$

avec	$M_n(agent\ RAFT)$ ou	masse molaire de l'agent RAFT / $g.mol^{-1}$ ou masse molaire moyenne
	$M_n(macroRAFT)$	en nombre de l'agent RAFT (dans le cas d'un agent RAFT macromoléculaire) / $g.mol^{-1}$
	$[monomère]_0$	concentration initiale en monomère / $mol.L^{-1}$
	$[macroRAFT]_0$	concentration initiale en agent RAFT / $mol.L^{-1}$
	$MM(monomère)$	masse molaire du monomère / $g.mol^{-1}$
	Conv.	conversion en monomère à l'instant t / sans unité

- *Les agents RAFT*

Le choix judicieux de l'agent RAFT est un aspect important dans la polymérisation RAFT pour assurer le bon contrôle de la polymérisation. Il existe à ce jour plusieurs familles d'agents de transfert selon la nature chimique des groupements R et Z. Quatre familles principales d'agent RAFT sont classées selon leur groupement Z : les dithioesters (ils comprennent les dithiobenzoates), les dithiocarbonates ou xanthates, les trithiocarbonates et les dithiocarbamates. La Figure 1.4 montre un classement établi dans le but d'associer un agent de transfert approprié à un monomère ou à une famille de monomères^{10, 19}.

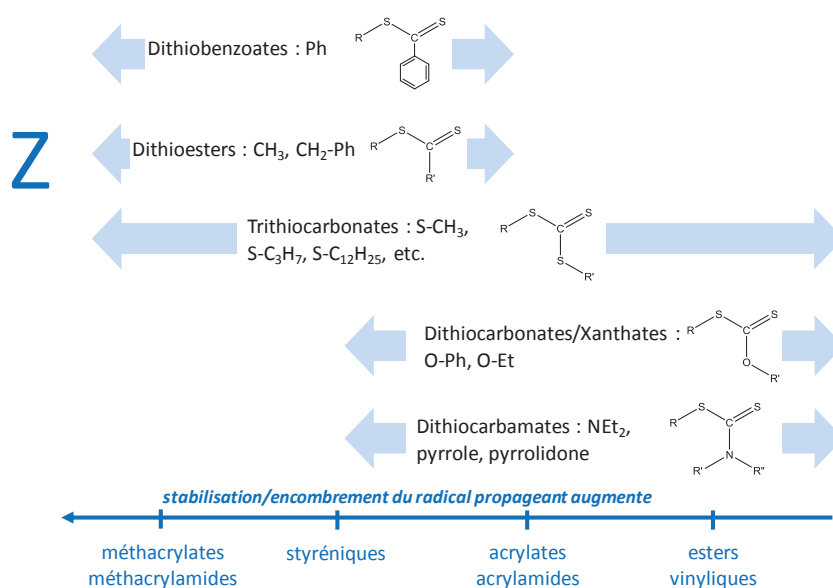


Figure 1.4 – Schéma faisant apparaître les types d'agents RAFT (selon la nature des groupements R et Z) adaptés aux grandes familles de monomères.

Le groupement Z^{20} doit être choisi en tant qu'activateur de la double liaison C=S. En effet, l'efficacité de l'agent RAFT vis-à-vis d'un monomère choisi dépend essentiellement de son groupement Z qui intervient dans la stabilisation des radicaux intermédiaires. Pour une espèce radicalaire très stable, telle que dans les cas des méthacrylates et des méthacrylamides, le groupement Z est choisi pour favoriser l'étape d'addition. A ce stade, les groupements électro-attracteurs de type dithiobenzoate, dithioester aliphatique ou trithiocarbonate ont cette faculté. En revanche, lorsque l'espèce radicalaire est peu stabilisée, tel que dans le cas des esters vinyliques, la vitesse d'addition est élevée et le groupement Z doit donc être choisi pour déstabiliser les radicaux intermédiaires. Par conséquent, des groupements électro-donneurs tels que des xanthates et des dithiocarbamates sont appropriés. Au regard de la littérature, les dithioesters (en particulier les dithiobenzoates) et les trithiocarbonates sont généralement utilisés dans la polymérisation RAFT des monomères de type méthacrylates^{14, 21, 22}, méthacrylamides²³, acryliques²⁴⁻²⁶, acrylamides^{27, 28} et styréniques^{15, 20, 22}. Les xanthates et les dithiocarbamates sont plutôt utilisés pour contrôler la polymérisation de monomères moins activés tels que les esters vinyliques^{16, 29, 30} ou les lactames vinyliques³¹ (Figure 1.4 : groupement Z).

Le groupement R doit être un bon groupe partant par rapport à l'oligoradical propageant. Il dépend donc également du monomère utilisé. Lorsque le monomère mis en jeu est un acrylate, les groupements R donnant lieu à des radicaux secondaires ou des radicaux tertiaires sont de bons groupes partants. Pour les monomères de type méthacrylate, il vaut mieux des groupes partant donnant des radicaux tertiaires stabilisés par un substituant cyano.

1.2.3 Synthèse de copolymères hydrophiles constitués de monomères de type A(M)A et (M)APEG

Dans la littérature, les copolymères constitués d'unités (méth)acrylate de méthoxy poly(éthylène glycol) ((M)APEG) et d'acide (méth)acrylique (A(M)A) possédant une architecture en peigne sont, pour la plupart, des copolymères statistiques, à gradient de composition ou encore à blocs (Figure 1.5). Ces copolymères peuvent être synthétisés par différentes techniques de PRC telles que l'ATRP^{32, 33}, la NMP³⁴ et surtout la RAFT³⁵⁻⁴².

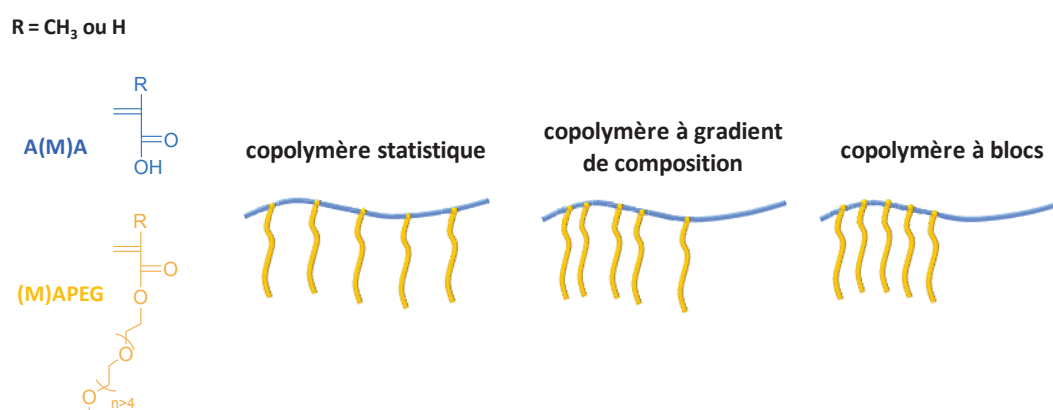


Figure 1.5 – Structure de l'acide (méth)acrylique, du (méth)acrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène) et représentations schématiques des copolymères.

- *Synthèse par voie ATRP ou NMP*

En effet, la mise en œuvre de techniques de PRC telles que l'ATRP ou la NMP pour la synthèse de copolymères constitués de monomères de type A(M)A et de (M)APEG demeure rare. La copolymérisation du MAPEG (9 à 10 unités OE) et du méthacrylate de *tert*-butyle par voie ATRP, suivie d'une hydrolyse des esters à base de *tert*-butyle en milieu acide a été décrite par Lutz et al³³. Dans le cas de la NMP, la terpolymérisation de l'AMA, du MAPEG (4 à 5 unités OE) et de quelques pourcents de styrène a été réalisée par Dire et al³⁴. Quel que soit le rapport molaire AMA/MAPEG (90/10 ou 50/50), les terpolymérisations sont bien contrôlées.

- *Synthèse par voie RAFT*

Il existe de nombreux exemples dans la littérature de copolymères constitués d'A(M)A et de (M)APEG synthétisés par voie RAFT. La copolymérisation directe de l'AA et de différents macromonomères MAPEG (11 ou 45 unités OE) a été réalisée dans le butanol en présence d'un agent RAFT symétrique de type trithiocarbonate par Khouakoun et al⁴¹. Becer et al⁴² ont synthétisé une série de copolymères dont la composition molaire en AMA et en MAPEG (8 à 9 unités OE ou 22

unités OE) varie d'un extrême à un autre. Ces copolymérisations sont mises en œuvre en milieu organique en présence d'agents de transfert de type dithiobenzoate. En outre, Rinaldi et al⁴⁰ ont montré que la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG peut être non seulement réalisée en solution organique mais aussi en solution aqueuse. Les résultats en termes de cinétique et de contrôle des masses molaires sont meilleurs en solution aqueuse qu'en milieu organique. Nous allons les détailler dans la partie suivante. Plus récemment, S. Boissé⁴³ a étudié durant sa thèse la synthèse de copolymères statistiques hydrophiles constitués d'unités (A(M)A) et (M)APEG (7 à 8 unités OE), notés ainsi P(AA-co-APEG) et P(AMA-co-MAPEG). Ces copolymères hydrophiles sont synthétisés *via* la polymérisation RAFT en solution dans le 1,4-dioxane en présence d'agents RAFT de type trithiocarbonate.

Dans le cas de la copolymérisation statistique de l'A(M)A et du MAPEG, il est très intéressant d'étudier la microstructure des chaînes macromoléculaires. Khouahoun et al⁴¹ ont étudié la copolymérisation de l'AA et du MAPEG (11 ou 45 unités OE) en solution dans le butanol en présence d'un agent RAFT symétrique de type trithiocarbonate. Le rapport de réactivité de l'AA est inférieur à 1 et celui du MAPEG est supérieur à 1 ($r_{AA} < 1$ et $r_{MAPEG} > 1$), les chaînes présenteront donc une évolution de leur microstructure avec la conversion (Tableau 1.1). Les copolymères finaux présentent une structure proche de celle d'un tribloc, avec un bloc central riche en PAA et deux blocs PMAPEG aux extrémités. Par ailleurs, la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG (5 ou 45 unités OE) est réalisée en solution dans un mélange de solvant eau/1,4-dioxane (30/70 v/v) en présence d'un agent RAFT de type dithiobenzoate par Krivoratova et al³⁶. Etant donné que les rapports de réactivité des monomères MAPEG et AMA sont tous les deux inférieurs à 1, la formation de copolymères à enchaînements alternés est favorisée (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 – Les rapports de réactivité des monomères

Monomère ₁	Monomère ₂	r ₁	r ₂	Référence
MA(PEG) ₁₁	AA	2,81	0,36	Khouahoun et al ⁴¹
MA(PEG) ₄₅	AA	2,02	0,49	
MA(PEG) ₅	AMA	0,59	0,68	Krivoratova et al ³⁶
MA(PEG) ₄₅	AMA	0,40	0,87	

Enfin, Rinaldi et al⁴⁰ ont présenté la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG (22 unités OE) en solution dans l'eau ou dans le 1,4-dioxane en présence d'un agent RAFT de type dithiobenzoate. Ils ont prouvé qu'il est préférable de synthétiser ces copolymères P(AMA-co-MAPEG) en solution dans l'eau plutôt que dans le 1,4-dioxane. Dans le cas de 1,4-dioxane, des indices de polymolécularité

(M_w/M_n) compris entre 1,3 et 1,4 ont été obtenus tandis que les M_w/M_n étaient inférieurs à 1,3 dans l'eau. De plus, la copolymérisation en milieu aqueux s'est montrée plus rapide qu'en milieu organique. Ceci est dû probablement à des interactions physiques, et en particulier à la création de liaisons hydrogènes dans l'eau à pH acide entre la fonction acide de l'AMA et la fonction éther de la chaîne latérale du MAPEG (Figure 1.6). La formation de zones hydrophobes générées par ces interactions entre l'AMA et le MAPEG en milieu aqueux entraîne une polymérisation dans cette zone où la concentration en monomères est plus élevée (Figure 1.6) et donc une vitesse de polymérisation plus grande. L'utilisation d'un agent de contrôle plutôt hydrophobe (ici, l'agent RAFT est le cyanoisopropyle dithiobenzoate (CPDB)) est même permise. Une étude de l'évolution des conversions en AMA et en MAPEG en fonction du temps a également été effectuée par Rinaldi et al⁴⁰. Quel que soit le solvant utilisé (eau ou 1,4-dioxane), les conversions individuelles de l'AMA et du MAPEG se superposent parfaitement. Ceci signifie que les deux monomères se polymérisent à la même vitesse et que la conversion molaire globale est équivalente à chaque conversion individuelle.

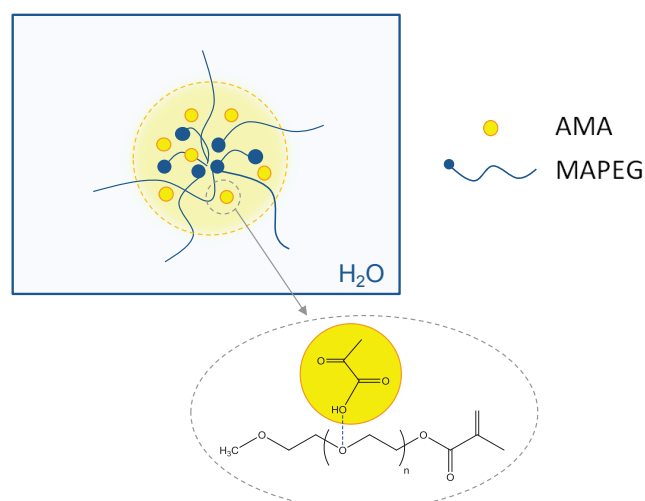


Figure 1.6 – Représentation des domaines hydrophobes formés durant la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en milieu aqueux à 85°C.

1.2.4 Propriétés particulières aux copolymères hydrophiles constitués d'unités OE et A(M)A

Les copolymères constitués à la fois d'unités OE et A(M)A possèdent des propriétés particulières lorsqu'ils sont dispersés dans l'eau. De manière générale, ces copolymères sont hydrophiles. Cependant, la solubilité dans l'eau de ces copolymères dépend du pH et pourrait être diminuée par la formation d'interactions particulières entre les unités OE et les fonctions acide carboxylique. Il s'agit de liaisons hydrogène pouvant se créer intrachaîne et interchaîne entre l'oxygène des unités OE et le proton situé sur l'acide dans des conditions de pH favorables^{41, 44}. Par exemple, Gu et al³² ont étudié

l'assemblage de copolymères greffés PMAPEG-*g*-PAMA (8 à 9 unités OE) à différents pH en milieu aqueux. Les pK_a du PAA et du PAMA sont égaux respectivement à 6,16⁴⁵ et 4,36⁴⁶. A $pH < 3$, les interactions entre les fonctions acide et les unités OE sont très importantes, ce qui entraîne une précipitation sous forme d'agrégats. Lorsque le pH est compris entre 3 et 7, une partie des fonctions carboxyliques est déprotonée et par conséquent des particules cœur-écorce (*core-shell*) sont formées. Enfin, ces copolymères greffés sont totalement solubles dans l'eau basique ($pH > 7$). Khouakoun et al⁴¹ ont observé un phénomène similaire pour l'assemblage de copolymères PMAPEG-*b*-PAA-*b*-PMAPEG (11 ou 47 unités OE). C'est-à-dire, pour un pH inférieur à 5, les copolymères constitués de MAPEG et d'AA sont insolubles dans l'eau à cause des fortes liaisons hydrogène. Cependant, pour des pH compris entre 5 et 8, des particules dont le diamètre moyen est d'environ 100 nm ont pu être observées. Lorsque le pH est supérieur à 8, les fonctions acide se trouvent sous leur forme déprotonée, ces interactions n'existent plus et aucun assemblage ne peut avoir lieu. Par ailleurs, ces copolymères à base de macromonomères de POE et d'A(M)A sont également sensibles à la température. Becer et al⁴² ont montré que, pour un copolymères P(AMA-*co*-MAPEG) (8 à 9 unités OE) dont la composition molaire équivaut à 50/50, la LCST est de 60°C à pH 2 et de 65°C à pH 4.

1.3 La polymérisation en émulsion aqueuse

1.3.1 Généralités

La polymérisation en émulsion s'est développée à grande échelle pour la production de latex synthétiques depuis sa première exploitation à l'échelle industrielle dans les années 1920⁴⁷. Cette technique de polymérisation présente de nombreux avantages : i) l'eau est un solvant abondant, peu onéreux et non polluant, ii) les vitesses de polymérisation et les degrés de polymérisation sont plus élevés qu'en solution ou en masse, iii) la viscosité des produits obtenus est plus faible même à concentration élevée en polymère, iv) les produits sont utilisés dans de nombreux domaines (peintures, caoutchoucs synthétiques, adhésifs, biotechnologies, cosmétiques, etc).

Dans une polymérisation en émulsion, le milieu initial est une émulsion instable. Il est constitué d'une phase continue aqueuse dans laquelle le monomère est faiblement soluble et est dispersé sous forme de gouttelettes (diamètre moyen compris entre 1 et 10 μm). Dans le cas où la concentration en tensioactif est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC), des micelles se forment

dans la phase continue. Le diamètre moyen de ces micelles est de l'ordre de 5 à 10 nm (Figure 1.7 – gauche). La formation des radicaux et l'amorçage ont lieu dans la phase aqueuse, puis la polymérisation se déplace naturellement de la phase aqueuse vers la phase organique ou vers les micelles grâce à la formation d'oligoradicaux insolubles dans l'eau. A la fin de la polymérisation, des particules dont la taille est comprise entre 50 et 500 nm sont formées. Dans le cas idéal, la distribution des tailles de particules est très étroite (Figure 1.7 – droite).

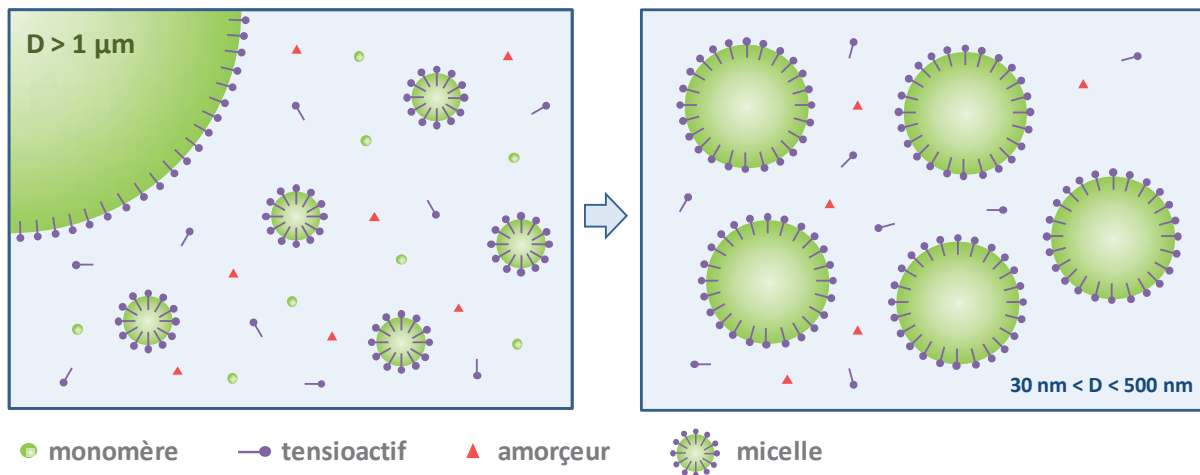


Figure 1.7 – Représentation schématique de la polymérisation en émulsion dans le cas où la concentration en tensioactif est supérieure à la CMC. (Gauche : état initial. Droite : état final)

- *Cinétique et mécanisme de la polymérisation en émulsion*

La cinétique et les mécanismes de la polymérisation en émulsion sont relativement complexes (Figure 1.8). La cinétique comporte généralement trois intervalles au cours de la polymérisation : la nucléation (intervalle I), l'état stationnaire (intervalle II) et la fin de la polymérisation (intervalle III).

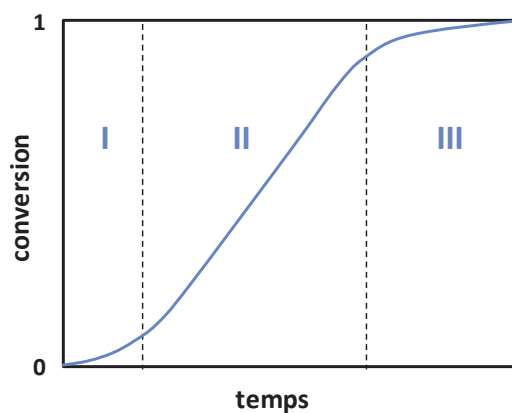


Figure 1.8 – Représentation schématique des trois intervalles caractéristiques d'une polymérisation en émulsion. Nucléation (I), état stationnaire (II) et fin de la polymérisation (III).

○ Intervalle I : nucléation des particules

Cette étape correspond à la création des particules. Durant cette étape, le nombre de particules (N_p) croît avec le temps entraînant une augmentation de la vitesse de polymérisation. Il existe deux mécanismes de nucléation selon la solubilité du monomère dans la phase aqueuse et la concentration en tensioactif (Figure 1.9).

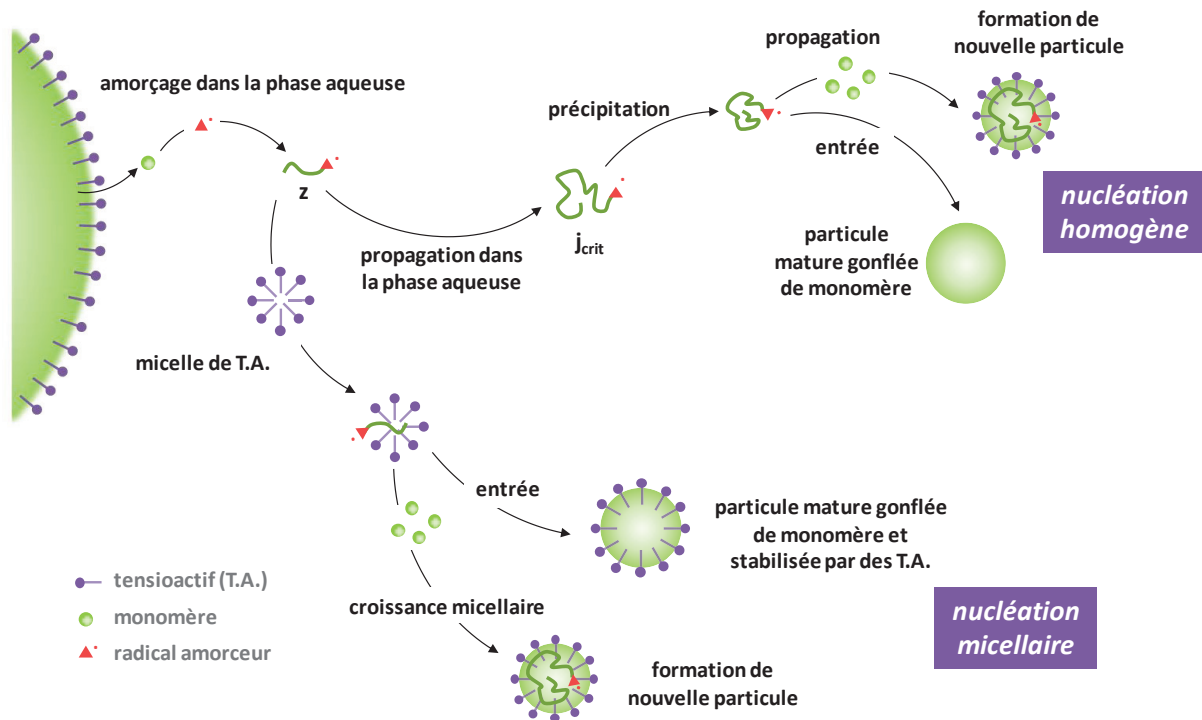


Figure 1.9 – Représentation schématique des mécanismes de l'étape de nucléation.

La nucléation homogène⁴⁸ : dans ce type de nucléation, la concentration en tensioactif est inférieure à sa concentration micellaire critique (CMC) et préférentiellement la solubilité des monomères dans l'eau n'est pas négligeable. Selon ce modèle (Figure 1.9 – nucléation homogène), les radicaux réagissent avec le monomère dans l'eau donnant ainsi des oligoradicaux. Ceux-ci continuent à propager dans la phase aqueuse jusqu'à ce que leur degré de polymérisation atteigne une valeur critique (j_{crit}). Ils deviennent insolubles et donc précipitent pour former des précurseurs. Ensuite, ils peuvent soit entrer dans une particule mature, soit former une nouvelle particule gonflée par le monomère et stabilisée par le tensioactif (à condition qu'il soit présent dans le milieu réactionnel).

La nucléation micellaire⁴⁹ : elle intervient lorsque la concentration en tensioactif est supérieure à sa concentration micellaire critique (CMC) et la solubilité du monomère dans la phase aqueuse est faible. Au début de la polymérisation, les oligoradicaux sont toujours formés dans la phase aqueuse. Lorsqu'ils atteignent un degré de polymérisation (z) à partir duquel ils possèdent un caractère

tensioactif, ils ont tendance à entrer dans une micelle déjà formée pour créer une nouvelle particule (Figure 1.9 – nucléation micellaire). En même temps, ils peuvent également entrer directement dans une particule mature.

○ Intervalle II : état stationnaire

Durant l'Intervalle II, la taille des particules de polymère augmente tandis que celle des gouttelettes de monomère diminue. Cependant, le nombre de particules (N_p) et la vitesse de polymérisation (V_p) sont constants. Les particules grossissent par propagation du monomère alimenté par diffusion depuis les gouttelettes. L'intervalle II s'achève lorsque les gouttelettes de monomère ont disparu.

$$N_p = \frac{6 \times \tau}{\pi \times D^3 \times d_p} \quad (1.2)$$

avec	N_p	le nombre de particules / $L_{H_2O}^{-1}$
	τ	le taux de polymère / $g \cdot L_{H_2O}^{-1}$
	D	le diamètre moyen des particules / cm
	d_p	la densité du polymère / $g \cdot cm^{-3}$

Expérimentalement, le diamètre moyen des particules de polymère peut être déterminé par différentes méthodes telles que la microscopie électronique en transmission (MET) et la diffusion dynamique de la lumière (DDL).

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [P \cdot] [M]_p = k_p \frac{N_p \times \bar{n}}{N_a} [M]_p \quad (1.3)$$

avec	V_p	la vitesse de polymérisation / $mol \cdot L_{H_2O}^{-1} \cdot s^{-1}$
	$[M]$	la concentration apparente en monomère dans le latex / $mol \cdot L_{H_2O}^{-1}$
	t	le temps / s
	k_p	la constante de vitesse de propagation / $L_{particule} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$
	$[P \cdot]$	la concentration globale apparente dans le latex en radicaux / $mol \cdot L_{H_2O}^{-1}$
	$[M]_p$	la concentration en monomère dans les particules / $mol \cdot L_{particule}^{-1}$
	N_p	le nombre de particules par unité de volume / $L_{H_2O}^{-1}$
	N_a	le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$)
\bar{n}	le nombre moyen de radicaux par particule / sans unité	

Il faut noter que le nombre moyen de radicaux par particule (\bar{n}) est le paramètre déterminant de la cinétique de polymérisation à l'état stationnaire. Smith et Ewart⁵⁰ ont développé une théorie pour la décrire selon la valeur de \bar{n} :

- i) Les radicaux peuvent entrer puis sortir des particules de multiples fois par des réactions de transfert au monomère ou au tensio-actif. Les radicaux ne sont plus considérés comme ségrégués et la vitesse de polymérisation est donc indépendante du nombre de particules. Si la vitesse de sortie est plus grande que la vitesse d'entrée alors $\bar{n} \ll 0,5$
- ii) La vitesse de sortie des radicaux est négligeable et l'entrée d'un nouveau radical dans une particule active entraîne instantanément une réaction de terminaison entre les deux radicaux présents. Cela veut dire qu'il y a soit zéro soit un radical par particule et par conséquent le modèle zéro-un s'applique ici. La vitesse de polymérisation est directement liée au nombre de particules (N_p). $\Rightarrow \bar{n} = 0,5$
- iii) Dans le cas où les particules sont suffisamment grandes et/ou la viscosité est suffisamment importante, deux radicaux ou même plus, peuvent coexister au sein d'une même particule sans subir immédiatement une réaction de terminaison et la cinétique est similaire à celle d'une polymérisation en masse. $\Rightarrow \bar{n} \gg 0,5$

○ Intervalle III : Fin de la polymérisation

Les gouttelettes réservoir ont disparu. La polymérisation se poursuit dans les particules gonflées de monomère jusqu'à ce que tout le monomère ait réagi. Le nombre de particules reste constant, cependant la vitesse de polymérisation décroît. Par ailleurs, nous pouvons observer de temps en temps une augmentation brutale de cette vitesse à forte conversion à cause de l'effet de gel ou effet Trommsdorff¹ (par exemple : dans le cas de la polymérisation du méthacrylate de méthyle (MMA) en émulsion).

1.3.2 La polymérisation en émulsion aqueuse en présence d'un agent RAFT macromoléculaire hydrophile ou amphiphile

De manière générale, la mise en œuvre d'un procédé de polymérisation en émulsion nécessite l'utilisation de stabilisants afin d'assurer la stabilité colloïdale des particules formés *in situ*. Ces stabilisants sont souvent des tensio-actifs. Néanmoins, de nombreux problèmes sont apparus lors de

la formation de films à partir de latex. Les tensio-actifs sont très mobiles et peuvent se concentrer en agrégats et donc augmenter la sensibilité du film à l'eau⁵¹. Ces tensio-actifs peuvent également migrer aux interfaces air-film et film-substrat, ce qui donne de mauvaises propriétés de surface ou d'adhérence⁵². Pour résoudre ces problèmes liés à la mobilité, il faut soit remplacer les tensio-actifs moléculaires par des stabilisants macromoléculaires⁵³, soit établir une liaison covalente entre les particules et les stabilisants. La combinaison de ces deux propositions s'est révélée encore plus intéressante. Pour la réaliser, une nouvelle solution concerne l'utilisation des techniques de polymérisation radicalaire contrôlée en milieu hétérogène en présence de macro-amorceurs (NMP⁵⁴ et ATRP⁵⁵) ou de macroRAFTs hydrophiles ou amphiphiles. Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés à la méthode RAFT. En général, dans le cas de la polymérisation en émulsion en présence d'un agent RAFT macromoléculaire hydrophile ou amphiphile (macroRAFT), nous n'avons pas besoin d'ajouter de tensio-actifs, car ces macroRAFTs pourront jouer le rôle de stabilisants en même temps que leur rôle d'agents de contrôle au cours de la polymérisation en émulsion. Ces stabilisants macromoléculaires vont permettre non seulement de façonner et de fonctionnaliser la surface des particules mais également de contrôler l'architecture des chaînes de polymère.

Le Figure 1.10 représente schématiquement une polymérisation en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT hydrophile. Au début de la polymérisation, l'amorçage de la polymérisation s'effectue en phase aqueuse. Ensuite, la propagation et le transfert sont également réalisés dans l'eau, ce qui entraîne la formation de copolymères à blocs amphiphiles. Lorsque ces copolymères à blocs amphiphiles atteignent une certaine longueur critique, ils commencent à s'auto-assembler pour former directement des micelles. Ces micelles continuent à grossir par gonflement par le monomère et propagation ou par adsorption d'autres copolymères à blocs amphiphiles.

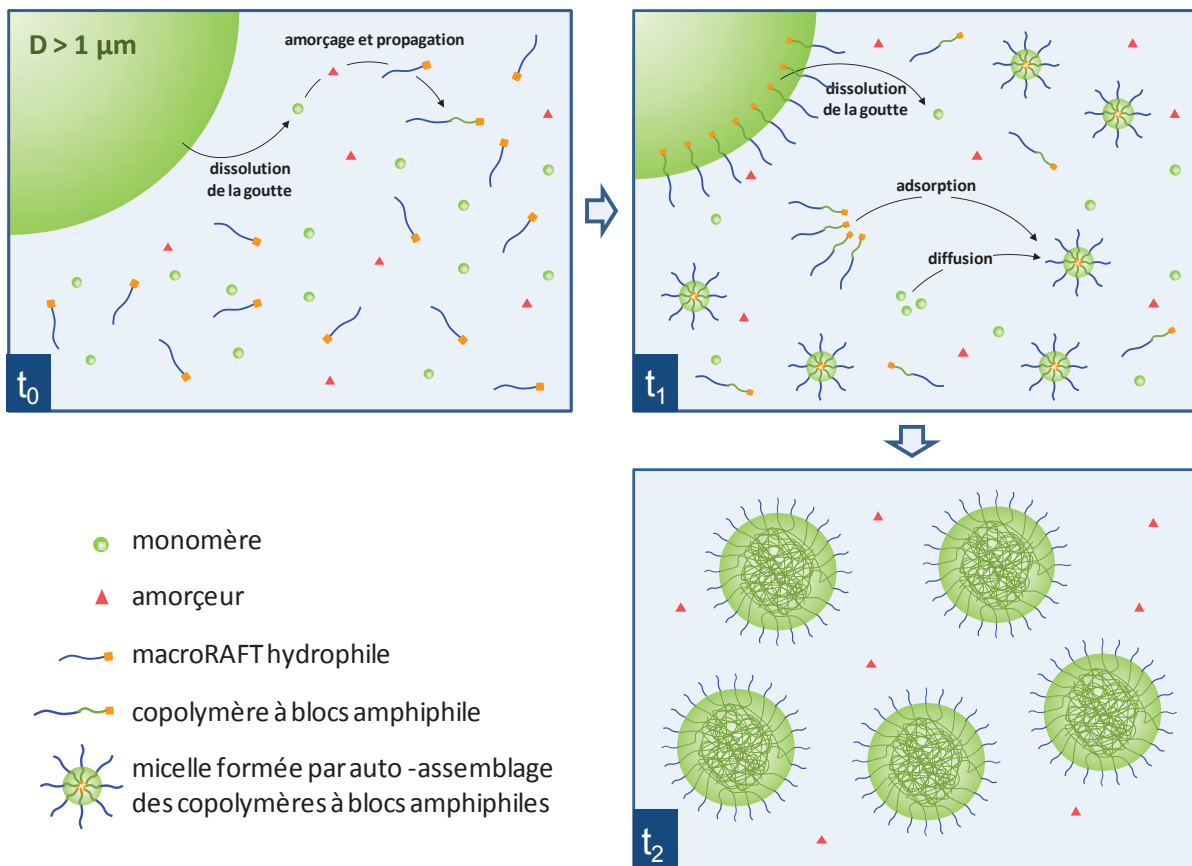


Figure 1.10 – Représentation schématique d'une polymérisation en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT hydrophile.

L'utilisation d'un macroRAFT hydrophile comme précurseur d'un copolymère à blocs amphiphile en polymérisation en milieu dispersé est un sujet de recherche novateur qui a commencé à être exploré depuis quelques années seulement. Le potentiel de cette technique est considérable : il ne s'agit pas seulement de former des particules de latex mais de contrôler leur structure interne et de les fonctionnaliser en surface. Elle permet d'obtenir des objets parfaitement définis du point de vue colloïdal et macromoléculaire, pouvant éventuellement conduire à de nouveaux matériaux. Néanmoins, il est encore difficile d'obtenir à la fois un bon contrôle de la polymérisation et une bonne stabilité colloïdale par la polymérisation en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT.

La polymérisation en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT hydrophile sans tensio-actif a été réalisée pour la première fois par Ferguson^{56, 57}. En 2002, Ferguson et al⁵⁶ ont utilisé un macroRAFT de type PAA contenant cinq unités de répétition et fonctionnalisé en son extrémité par un groupement trithiocarbonate pour la polymérisation dans l'eau de l'acrylate de *n*-butyle (ABu). L'ABu est ajouté de façon continue (*procédé semi-continu*) afin d'éviter la formation de gouttelettes de monomères, qui a souvent été à l'origine de problèmes dans l'application de la polymérisation RAFT en émulsion. Des copolymères à blocs amphiphiles PAA-*b*-PABu ont ainsi été formés *in situ* et

se sont assemblés sous forme de particules sphériques de type cœur-écorce. Un tel procédé a pu également être employé en présence de macroRAFTs poly(4-vinyl pyridine) (P4VP-TTC)⁵⁸ et de poly(acide acrylique)-*b*-polystyrène (PAA-*b*-PS-TTC)⁵⁹ tous fonctionnalisés par un groupement trithiocarbonate pour la polymérisation d'un mélange de styrène et d'acrylonitrile ou du styrène seul.

Récemment, Rieger et al^{60, 61} ont réussi pour la première fois la polymérisation RAFT en émulsion aqueuse *ab initio* en l'absence de tensio-actifs et en ajoutant la totalité du monomère dès le début de la polymérisation (procédé *batch*). Ils ont pour cela utilisé un macroRAFT amphiphile POE fonctionnalisé trithiocarbonate (POE-TTC₁₂H₂₅) possédant une chaîne alkyle de type C₁₂H₂₅. Ces macroRAFTs ont d'abord été utilisés dans la polymérisation du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle⁶⁰, puis dans la copolymérisation de l'ABu et du méthacrylate de méthyle (MMA)⁶¹. Dans l'ensemble des cas, des copolymères à blocs amphiphiles POE-*b*-PS, POE-*b*-PABu et POE-*b*-P(MMA-*co*-ABu) ont été synthétisés de manière contrôlée. Tous les latex obtenus étaient stables et aucun coagulum n'a été détecté. L'inconvénient majeur reste la synthèse du POE-TTC qui ne permet pas de faire varier la masse molaire du POE. Rieger et al²⁷ ont ensuite utilisé la polymérisation RAFT en solution pour synthétiser d'autres macroRAFTs hydrophiles ou amphiphiles de type poly(*N,N*-diméthylacrylamide) (PDMAAm) fonctionnalisés par un groupement trithiocarbonate. Ces macroRAFTs ont ensuite été employés pour les polymérisations de l'ABu ou du styrène. D'autres macroRAFTs neutres ont également été employés. Bernard et al⁶² ont utilisé un macroRAFT à base de dextrane fonctionnalisé en son extrémité par un xanthate pour la polymérisation de l'acétate de vinyle en émulsion dans l'eau. La synthèse des copolymères amphiphiles n'est pas contrôlée alors que les latex sont très stables. Une autre étude réalisée sur la polymérisation du styrène en émulsion à partir d'un polyacrylamide fonctionnalisé par un groupement trithiocarbonate ne donne que peu d'information sur le contrôle de la polymérisation, cependant l'utilisation d'ultra-sons favorise l'obtention un latex stable⁶³.

Par ailleurs, nous nous sommes intéressés particulièrement aux macroRAFTs à base de PA(M)A. Certaines études ont montré une influence du pH sur le contrôle de la polymérisation en émulsion en présence d'un macroRAFT contenant des unités acide. En 2009, Zhu et al⁶⁴ ont présenté l'effet du pH sur le contrôle de la polymérisation mais aussi sur la stabilité colloïdale du système pour la polymérisation en émulsion du styrène en présence d'un macroRAFT amphiphile PAA₂₇-*b*-PS₅ fonctionnalisé trithiocarbonate. Dans ces études, si le système est acide (pH = 2,8, pH < pK_a), la stabilité colloïdale est parfaite et la distribution de taille des particules est plus étroite. Cependant, lorsque l'on augmente le pH (pH = 6,29, pH > pK_a), une partie des fonctions acide est déprotonée. La distribution en taille des particules est relativement plus large que dans le cas d'un pH 2,8 et l'indice

de polymolécularité des copolymères à blocs amphiphiles synthétisés *in situ* est élevé. Ils ont expliqué ce phénomène par l'augmentation de la durée de nucléation due à la présence des charges sur le copolymère. Plus récemment dans notre équipe, Chaduc et al⁶⁵ ont réalisé la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT hydrophile de type PAMA⁶⁵ ou PAA⁶⁶ fonctionnalisé par un groupement trithiocarbonate. Dans le cas d'un macroRAFT à base de PAMA, la polymérisation a été réalisée à différents pH (pH = 3,4 ; 5 ; 6,5 et 8). Ils ont montré que la période d'inhibition est plus longue lorsque le pH du milieu réactionnel est augmenté. La polymérisation est bien contrôlée et la taille des particules est homogène lorsque le pH est inférieur au pK_a du PAMA (pK_a = 4,36). Ceci est dû au changement de conformation de chaînes de PAMA et à une hydrolyse de l'extrémité trithiocarbonate avec le pH. Très récemment, la formation de morphologies non sphériques a été réalisée au sein de notre équipe par S.Boissé^{37,43} *via* un procédé de polymérisation en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT hydrophile. Nous allons détailler cette étude dans la partie 1.5. En outre, Chenal et al⁶⁷ ont travaillé sur la polymérisation de l'ABu en émulsion en présence d'un macroRAFT hydrophile de type PAA fonctionnalisé par un groupement trithiocarbonate possédant une chaîne alkyle de type C₁₂H₂₅. Dans leur système, la polymérisation en émulsion est réalisée à différents pH (3, 5,4 et 6,7). Les auteurs ont montré que le contrôle de la polymérisation et la stabilité colloïdale du système sont relativement meilleurs lorsque la polymérisation est effectuée à pH 5,4.

1.4 Assemblage de copolymères à blocs amphiphiles

1.4.1 Généralités sur l'assemblage

Depuis plusieurs années, l'assemblage des copolymères à blocs en solvants sélectifs conduit à la formation d'objets de forme et de taille bien définies et contrôlées. Selon les unités monomères de natures chimiques différentes, les copolymères à blocs peuvent être considérés comme « flexibles », « rigides » ou « flexible – rigides ». Une grande majorité des études a concerné des copolymères linéaires dont les blocs « flexibles » ou « semi-flexibles » possèdent des structures conformationnelles similaires où chaque bloc peut adopter une conformation de type pelote statistique^{68,69}. Dans les cas des copolymères « flexible – rigides », la différence de rigidité entre le bloc rigide (sous forme de « bâtonnet rigide ») et le bloc flexible (conformation en pelote statistique) favorise la formation des microdomaines orientés, ordonnés, voire cristallins. Un certain nombre de

copolymères diblocs et triblocs de type « flexible – rigides », ainsi que leurs structures supramoléculaires et leurs propriétés innovantes ont été décrits dans la littérature⁷⁰⁻⁷³.

Nous nous intéressons ici aux copolymères à blocs amphiphiles « flexibles » contenant un bloc hydrophobe et un bloc hydrophile. En général, l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles permet de former des particules en solution, le plus souvent généré par l'effet hydrophobe. Deux forces opposées sont responsables de la formation des particules. La première est une force d'attraction entre les blocs hydrophobes qui favorise leur agrégation, tandis que la deuxième est une force de répulsion entre les blocs hydrophiles conduisant à une limitation des tailles des particules formées. L'équilibre entre ces deux forces est influencé par plusieurs paramètres tels que l'étirement des blocs hydrophobes, la tension de surface à l'interface entre les parties hydrophobe et hydrophile, la force des interactions entre les blocs (représentée par le paramètre de Flory-Huggins, χ), la masse molaire des blocs hydrophile et hydrophobe, la fraction volumique des deux blocs, etc... En conséquence, des nano-objets aux morphologies variées (sphère, fibre, vésicule, bâtonnet, membrane, etc..) peuvent être formés en fonction de l'état d'équilibre entre ces deux forces opposées.

Il existe une méthode basée sur de simples modèles géométriques qui permet de prédire la morphologie des assemblages. Cette théorie développée par Israelachvili⁷⁴ pour les tensio-actifs moléculaires est parfaitement cohérente avec l'estimation des morphologies obtenues par auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles. La Figure 1.11 illustre schématiquement son principe. Lorsque les forces attractives entre les blocs hydrophobes sont prédominantes, l'aire interfaciale a_0 entre les parties hydrophobe et hydrophile va diminuer. A l'inverse, si les forces répulsives sont plus importantes, l'aire de l'interface a_0 va augmenter. La formule d'Israelachvili prend en compte trois paramètres : l'aire de l'interface a_0 , le volume V occupé par les chaînes hydrophobes et leur longueur maximale l_c . Elle s'exprime par la relation : $p = V/a_0 l_c$ avec p , le paramètre d'empilement qui permet de prédire la structure finale de l'auto-assemblage (Figure 1.11). En général, si la valeur de p est inférieure ou égale à $1/3$, des particules sphériques seront formées préférentiellement. Si p est compris entre $1/3$ et $1/2$, la formation des particules cylindriques est favorisée alors que si p est supérieur à $1/2$ et inférieur à 1 , des vésicules ou des lamelles (bicouches planes) seront les morphologies les plus probablement observées. Enfin lorsque p est égal à 1 , seules des lamelles sont formées (Figure 1.11).

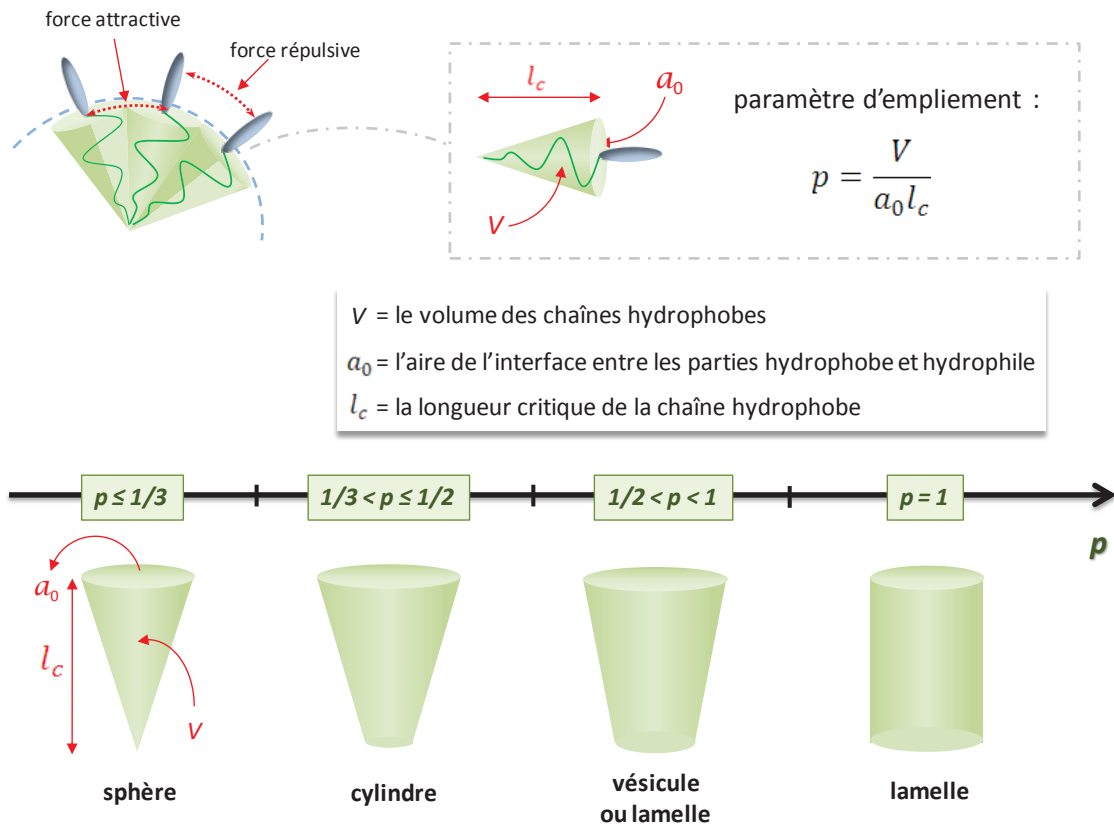


Figure 1.11 – Illustration des différentes morphologies obtenues via l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles selon la valeur du paramètre d'empilement, p , selon Israelachvili⁷⁴.

Plus récemment, Discher et Eisenberg⁷⁵ ont regroupé les nombreux résultats expérimentaux obtenus sur les études de l'assemblage des copolymères à blocs amphiphiles. Ils proposent une relation entre la morphologie des objets formés et le rapport massique entre les blocs hydrophobe et hydrophile, $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$ (Figure 1.12). De manière générale, l'augmentation du rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$ favorise le passage de particules sphériques aux cylindres puis aux vésicules.

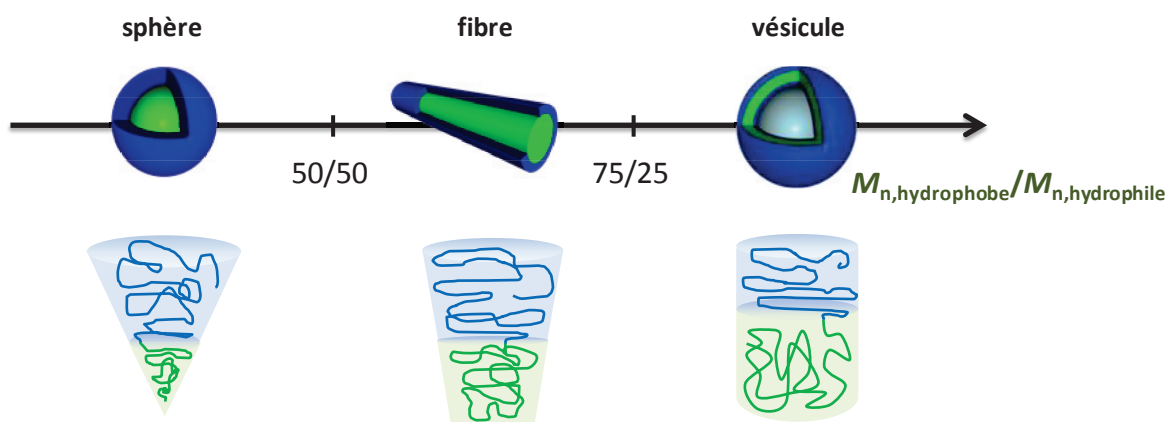


Figure 1.12 – Morphologies attendues pour un copolymère à blocs amphiphile auto-assemblé dans l'eau en fonction du rapport massique entre les blocs hydrophobe et hydrophile, $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$, selon Discher et Eisenberg⁷⁵.

Même si *a priori* les théories décrites précédemment permettent de prédire que la morphologie des assemblages, la compréhension et la prévision du phénomène d'assemblage dans les systèmes de copolymères en solvant sélectif n'est pas triviale. Il existe plusieurs paramètres capables d'influer sur l'assemblage. Ces paramètres peuvent être regroupés selon deux catégories :

- 1) **Paramètres intrinsèques** : il s'agit des propriétés chimiques des copolymères telles que la nature chimique des unités monomères, l'architecture, les masses molaires des blocs hydrophobe et hydrophile, etc...
- 2) **Paramètres extrinsèques** : ce sont les conditions expérimentales pour lesquelles l'assemblage est réalisé : la concentration en polymère, la nature du solvant, le pH, la température, la présence d'additifs (ions, tensio-actifs...), le procédé employé, etc...

Jusqu'à présent, les assemblages sous forme de vésicules se sont révélés d'un grand intérêt. Les vésicules constituées de copolymères à blocs amphiphiles présentent de nombreux avantages en termes de stabilité, de propriétés mécaniques⁷⁶ et physico-chimiques⁷⁷, et possèdent des sensibilités à certains stimuli⁷⁸. Elles peuvent être utilisées comme nano-réacteurs ou nano-vecteurs dans des domaines biomédical et cosmétique⁷⁹. Ces dernières années, les assemblages sous forme de nano-fibres sont devenus de nouveaux centres d'intérêt grâce à leurs propriétés intéressantes dans les domaines biomédical^{80, 81} et mécanique⁸²⁻⁸⁴. Dreiss et al⁸⁵ ont étudié pour la première fois le comportement viscoélastique des nano-fibres. Ils ont essayé de déterminer la viscosité newtonienne et la longueur moyenne des nano-fibres. Liu et Hillmyer⁸² ont étudié le durcissement des résines époxydes dans lesquelles ils ont incorporé des nano-fibres à base de copolymères à blocs, poly(éthylène-co-propylène)-*b*-poly(oxyde d'éthylène) (PEP-*b*-PEO). Ils ont montré que la ténacité à la rupture des matériaux s'améliore sensiblement si l'on ajoute seulement 5 % en masse de nano-fibres.

1.4.2 Méthodes d'assemblage

La méthode de préparation des nano-objets est un facteur clé pour contrôler les mécanismes (cinétiques et thermodynamiques) du processus d'auto-assemblage des copolymères à blocs. Diverses méthodes d'assemblage ont été développées et continuent à être améliorées et diversifiées pour accéder à l'assemblage de différents copolymères en solvant sélectif.

- *La dissolution directe du copolymère en solution aqueuse*

Cette technique consiste à solubiliser les copolymères à blocs amphiphiles directement dans l'eau. L'assemblage a lieu progressivement sous agitation jusqu'à ce que l'équilibre thermodynamique soit atteint⁷⁶. La cinétique et le mécanisme d'assemblage dépendent des paramètres intrinsèques et extrinsèques. Il est parfois nécessaire de procéder à la dissolution des copolymères dans l'eau à une température supérieure à la T_g des blocs hydrophobes pour leur donner une plus grande flexibilité.

- *La méthode d'auto-assemblage indirecte (méthode des « co-solvants » ou « dissolution indirecte »)*

La méthode des « co-solvants » développée par Eisenberg⁸⁶ est la plus utilisée pour former des particules aux morphologies particulières. Cette méthode présente principalement trois étapes (Figure 1.13). Dans un premier temps, le copolymère à blocs est solubilisé dans un solvant organique non sélectif (bon solvant des deux blocs). Ensuite, un non-solvant de l'un des deux blocs (par exemple : l'eau) est ajouté lentement sous agitation. La dernière étape de dialyse (ou parfois de distillation) est indispensable pour éliminer le solvant organique. Pour les assemblages en dispersion aqueuse, le bon solvant organique doit être miscible à l'eau. Plus la concentration et la masse molaire du polymère sont élevées, plus la quantité d'eau nécessaire est faible. Il faut noter que la concentration en copolymère est généralement très faible (inférieure à quelques pourcents). Par ailleurs, cette méthode présente des problèmes de reproductibilité à cause de la mise en œuvre (vitesse d'ajout du solvant sélectif, etc...). La coexistence de différentes morphologies au sein d'une même dispersion est souvent observée. L'étape de dialyse dure généralement plus de 48 heures, ce qui rend le procédé peu économique et augmente les possibilités de modification de la morphologie.

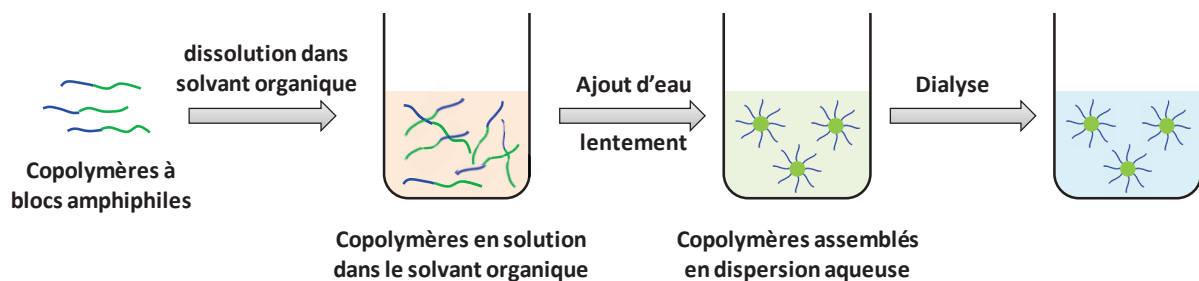


Figure 1.13 – Préparation des nano-particules par la méthode des « co-solvants ».

- *La méthode de l'émulsification et évaporation de solvant*

Ce processus consiste à solubiliser le copolymère dans un bon solvant organique (volatil) du copolymère qui est non miscible avec l'eau. Les copolymères à blocs en solution vont ainsi être dispersés sous forme de gouttes micrométriques ou nanométriques au sein d'une émulsion aqueuse. Il est important d'agiter fortement le milieu pour obtenir une parfaite dispersion de la phase organique dans la phase aqueuse. L'utilisation des ultrasons ou des homogénéisateurs est souvent requise afin d'optimiser cette dispersion. Les nano-particules se retrouvent finalement dispersés dans l'eau après l'évaporation du solvant organique. Un des avantages majeurs réside dans la possibilité d'encapsuler des substances hydrophobes et même des polymères⁸⁷.

- *La méthode de réhydratation de film*

Cette méthode consiste à solubiliser le copolymère dans un solvant sélectif organique volatil pas nécessairement miscible avec l'eau. Les copolymères à blocs vont d'abord s'auto-assembler en solution, dû à l'incompatibilité des deux blocs, et donc former un film très fin par évaporation du solvant organique. Ensuite, l'eau ajoutée provoque l'hydratation progressive du film induisant la formation de structures auto-assemblées dans la phase aqueuse. Il s'agit d'une méthode courante pour la préparation de vésicules lipidiques ou de polymersomes⁸⁸. Hillmyer⁸⁹ et Discher⁹⁰ ont utilisé cette méthode pour la préparation de vésicules par auto-assemblage de copolymères à blocs de poly(oxyde d'éthylène)-*b*-polycaprolactone (POE-*b*-PCL).

- *La méthode dite de « l'auto-assemblage induit par la polymérisation » (PISA : polymerization-induced self-assembly)*

Plus récemment, une nouvelle méthode dite de « l'auto-assemblage induit par la polymérisation » a été découverte et permet la formation de nano-particules aux morphologies variées. Il s'agit de synthétiser des copolymères à blocs dans un solvant sélectif de l'un des blocs pour que la synthèse et l'auto-assemblage se fassent de manière simultanée. Les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée en milieu hétérogène sont généralement mises en œuvre. *A priori*, la synthèse et l'assemblage simultanés des copolymères à blocs mène généralement à la formation de particules sphériques. Cependant, la formation de vésicules et de cylindres a été observée en 2009 par l'équipe de B. Charleux⁹¹ via un procédé de polymérisation en émulsion par voie NMP. Ensuite, l'équipe de C. Pan en Chine, puis l'équipe de S. Armes en Angleterre ont décrit des procédés de polymérisation en

dispersion (aqueux ou non) permettant également la formation d'objets aux morphologies non sphériques.

1.4.3 Morphologie des assemblages de copolymères à blocs amphiphiles comportant des unités oxyde d'éthylène et/ou acide (méth)acrylique

Il existe dans la littérature un très grand nombre d'études qui décrivent l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles linéaires dont le bloc hydrophile est constitué d'unités acide (méth)acrylique (PAA ou PAMA) et/ou d'unités OE. Par exemple, l'assemblage de copolymères tels que le poly(méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène))-*b*-poly(méthacrylate de benzyle) (POE-*b*-PBzMA)⁹², le poly(méthacrylate de glycidyle)-*b*-poly(méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène)) (PGMA-*b*-PMAPOE)⁹³, le poly(acrylate de *n*-butyle)-*b*-poly(acrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène)) (PABu-*b*-PAPOE)⁹⁴ ou le poly(méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène))-*b*-poly(para fluoro styrène) (PMAPOE-*b*-PPFS)⁹⁵ a été effectué.

Cependant, les assemblages de copolymères à blocs amphiphiles dont le bloc hydrophile est constitué de POE greffé sur une chaîne principale de PAA ou de PAMA sont très rares. L'objectif de cette étude bibliographique n'est pas de recenser de manière exhaustive l'ensemble des cas d'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles, mais plutôt d'étudier la morphologie des assemblages de copolymères à blocs amphiphiles dont le bloc hydrophile est constituée d'unités A(M)A et/ou OE.

- *Influence du rapport de la masse molaire entre les blocs hydrophobe et hydrophile*

La première étude concernant l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles par la méthode des « co-solvants » est réalisée par Zhang et Eisenberg⁸⁶ en 1995. Ils ont étudié l'influence du rapport de la masse molaire entre les blocs hydrophobe et hydrophile. Dans leur travail, des particules sphériques formées par auto-assemblage des copolymères PS₂₀₀-*b*-PAA₂₁ ont été observées. Cependant, lorsque la masse molaire du bloc hydrophile PAA diminue, sans modification de la masse molaire du bloc hydrophobe PS, des nano-fibres (PS₂₀₀-*b*-PAA₁₅), des vésicules (PS₂₀₀-*b*-PAA₈) et des micelles multi-compartmentées (PS₂₀₀-*b*-PAA₄) ont pu être observées. De manière similaire, ils ont obtenu le même type de morphologies pour des copolymères PS-*b*-POE^{96, 97} et poly(oxyde d'éthylène)-*b*-polybutadiène (POE-*b*-PBd)^{98, 99}.

- *Influence du pH*

Les copolymères comportant un bloc hydrophile constitué d'unités A(M)A sont sensibles au pH. L'addition de sels, d'acides ou de bases influence l'état d'ionisation des chaînes contenant des unités carboxyliques et par conséquent la répulsion au sein des chaînes hydrophiles formant la couronne des particules dans la phase aqueuse¹⁰⁰. La Figure 1.14 illustre le changement d'état conformationnel du copolymère à blocs amphiphile à base de PA(M)A par l'introduction d'additifs selon Discher et al¹⁰¹.

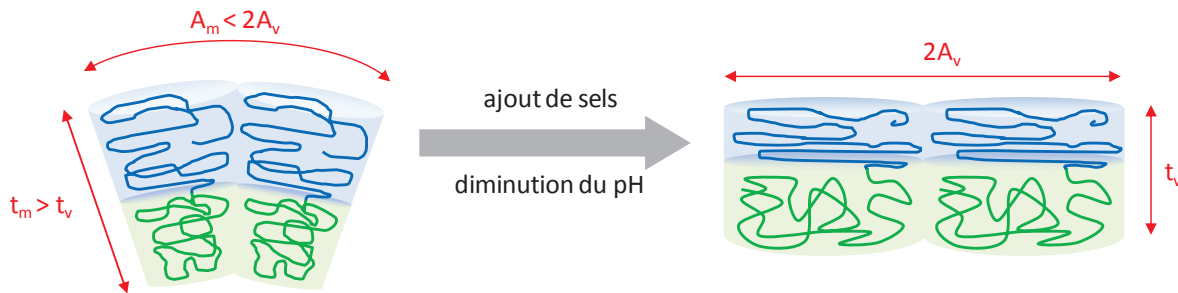


Figure 1.14 – Représentation du changement de conformation en fonction de la présence d'électrolytes. t est l'épaisseur de la couronne et du cœur. A représente l'aire du copolymère. Les indices v et m se rapportent respectivement à la vésicule et la micelle selon Discher et al¹⁰¹.

Dans ces cas, l'assemblage des copolymères à blocs amphiphiles PAA₇₅-*b*-PBd₁₀₃ est réalisé par la méthode de réhydratation de film. Pour ce faire, ces copolymères ont été d'abord auto-assemblés dans le chloroforme. Un film très fin a été ainsi obtenu par l'évaporation du solvant. Puis, une quantité connue de sels, d'acide ou de base en solution aqueuse a été ajoutée. L'échantillon a été mélangé à 60°C pendant une nuit, ce qui provoque la formation de structure auto-assemblée dans la phase aqueuse. En effet, l'addition de sels a pour conséquence d'écranter les charges des chaînes hydrophiles constituées d'unités A(M)A déprotonées. Ceci entraîne une diminution des phénomènes de répulsion et réduit donc l'aire occupée par le bloc hydrophile. Par conséquent, l'augmentation de la concentration en sel favorise le passage de particules sphériques aux fibres puis aux vésicules. L'équipe d'Eisenberg¹⁰² a étudié l'influence de sels sur l'assemblage de copolymères PS₄₁₀-*b*-PAA₂₅. En l'absence de sels des particules sphériques de 29 nm ont été formées. Cependant, des nano-fibres ont été observés pour une concentration en NaCl de 3,2 mM, et lorsque la concentration en NaCl atteint 16 mM, de grosses vésicules sont obtenues. Enfin, pour une concentration en NaCl de 21 mM, de grosses vésicules compartimentées sont formées. Cette évolution des morphologies avec l'ajout de sels (NaCl ou CaCl₂) a été également observée par le groupe de Discher¹⁰¹.

L'augmentation du pH entraîne une augmentation des phénomènes de répulsion et donc favorise la formation des particules sphériques. L'introduction du HCl¹⁰² dans un système contenant des copolymères PS₄₁₀-*b*-PAA₁₃ conduit à des résultats similaires à ceux observés en présence de sels. A

l'inverse, une augmentation du pH de 4,4 à 7,4 par l'introduction de NaOH dans un système contenant des copolymères PAA₇₅-*b*-PBd₁₀₃ entraîne une transition de filament à sphère¹⁰¹.

- *Influence de la concentration en copolymères*

La concentration en copolymères permet d'influencer la formation des particules aux morphologies variées. Une étude s'est intéressée à l'assemblage de copolymères PS₁₉₀-*b*-PAA₂₀ dans un mélange DMF/eau *via* la méthode des « co-solvants »¹⁰³. La transition de sphères vers des filaments a été observée par une augmentation de la concentration en copolymères (Figure 1.15).

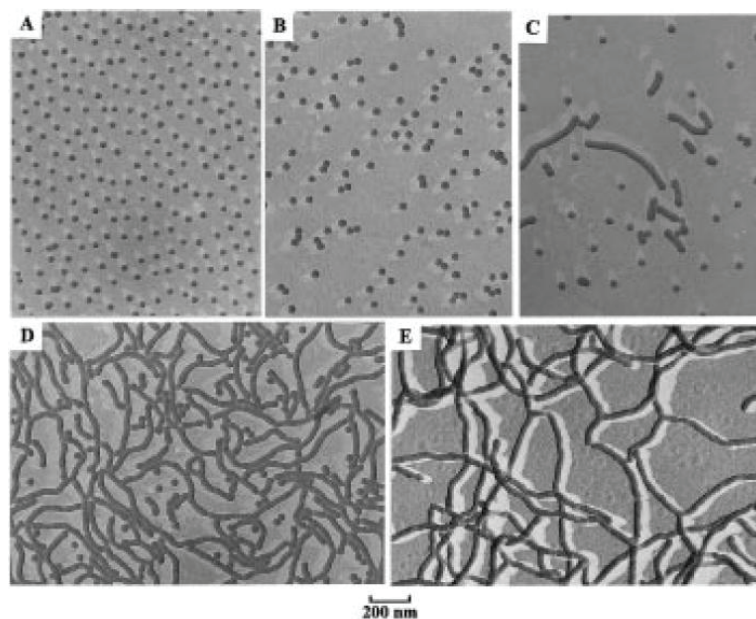


Figure 1.15 – Suivi de l'évolution des morphologies sous l'effet d'une augmentation de la concentration en copolymères : l'assemblage de copolymères PS₁₉₀-*b*-PAA₂₀ passe de sphères à filaments. (A : 1 wt%, B : 2 wt%, C : 2,5 wt%, D : 3 wt%, E : 3,5 wt%). (Reprinted with permission from reference ¹⁰³. Copyright 1999 American Chemical society.)

Par ailleurs, une étude a été réalisée sur l'assemblage de copolymères PS₃₁₀-*b*-PAA₅₂ dans un mélange 1,4-dioxane/eau¹⁰⁴. Dans cette étude, la transition entre des objets allant des micelles sphériques vers des nano-fibres courtes puis plus longues et enfin des vésicules, a été obtenue par l'augmentation de la proportion massique d'eau dans le mélange 1,4-dioxane/eau. Un diagramme de phase a été établi en fonction de la quantité d'eau ajoutée (et donc de la composition du mélange) et en fonction de la concentration en polymère (taux de solide).

- *Influence de la température*

Enfin, la température joue un rôle important dans les mécanismes d'assemblage et influence donc les morphologies obtenues. L'équipe d'Eisenberg a étudié le changement de la température d'assemblage pour la méthode des « co-solvants ». L'assemblage de copolymères PS-*b*-POE à une température de 0°C, pour laquelle l'aire occupée entre les blocs hydrophobe et hydrophile est modifiée par rapport à la température ambiante, a permis d'accéder à la formation de vésicules⁹⁶. Par ailleurs, les assemblages des copolymères PS₃₈₆-*b*-PAA₇₉ en solution dans différents alcools (méthanol, éthanol...) ont été réalisées à très haute température avant d'être refroidis¹⁰⁵. Selon le type de solvant et la température, des objets aux morphologies différentes ont été obtenus après refroidissement. Cette approche constitue un bon moyen de contrôler l'accès à des morphologies variées.

1.5 L'auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA : *Polymerization-Induced Self-Assembly*)

1.5.1 Généralité sur la méthode PISA

Depuis une dizaine d'années la polymérisation radicalaire contrôlée en milieu hétérogène (polymérisation en émulsion ou en dispersion) en présence de macro-amorceur ou de macro-agent de transfert (sans tensio-actifs) permet la synthèse et l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles. Le principe de la polymérisation en émulsion a été détaillé dans la partie 1.3. La polymérisation en dispersion est souvent utilisée dans le but d'obtenir de grosses particules très uniformes (200 nm – 10 µm). Contrairement à la polymérisation en émulsion, le milieu réactionnel est homogène au début de la polymérisation en dispersion, tous les réactifs y compris le monomère sont solubles dans la phase continue. Il faut noter que la phase continue pourra être un solvant organique (milieu organique) ou l'eau (milieu aqueux). Cependant, le polymère formé est incompatible avec cette phase continue et donc précipite pour former des particules de polymère. Depuis ces cinq dernières années, les PRC en milieu hétérogène sont connues non seulement pour conduire à la formation de particules sphériques mais aussi à des nano-particules aux morphologies variées telles que des nano-fibres, des vésicules, des lamelles, des bâtonnets, etc... En 2011, cette

nouvelle méthode a été nommée « l'auto-assemblage induit par la polymérisation » (PISA : *Polymerization-Induced Self-Assembly*) par S. Armes^{106,107}.

En réalité, la formation de vésicules et de cylindres en suspension aqueuse a été observée pour la première fois en 2009 par G. Delaittre⁹¹ dans l'équipe de B. Charleux *via* un procédé de polymérisation en émulsion par voie NMP. L'équipe a ensuite travaillé sur la polymérisation RAFT en émulsion (ou en dispersion) en présence de différents macro-agents de transfert. Ceci a permis également de former des morphologies non sphériques sous certaines conditions^{35, 37, 39, 43, 108-110}. En outre, les équipes de C. Pan¹¹¹⁻¹¹⁶ et S. Armes^{106, 107, 117-131} ont employé des procédés de polymérisation RAFT en dispersion (aqueuse ou non) pour la formation d'objets aux morphologies particulières.

Cette nouvelle méthode est apparue comme étant une très bonne alternative à la méthode des « co-solvants ». Elle possède de nombreux avantages tels que le contrôle et la reproductibilité de la formation des nano-particules, les taux de solide élevés (souvent supérieur à 20%), la diminution du nombre d'étapes, etc...

1.5.2 PISA en dispersion : vers de nouvelles morphologies de particules

Cette partie concerne la formation de particules aux morphologies variées par l'assemblage de copolymères à blocs amphiphiles synthétisés *via* la PRC en dispersion. L'équipe de C. Pan était la première à étudier la polymérisation RAFT en dispersion dans un solvant organique pour la formation de morphologies non sphériques^{112,113} (Figure 1.16). Ils ont notamment étudié la polymérisation du styrène en dispersion dans le méthanol à partir de macroRAFTs tels que poly(4-vinylpyridine) (P4VP)^{114,115}, PAA¹³² ou poly(méthacrylate de 2-(diméthyl amino) éthyle) (PMADAME)¹¹¹.

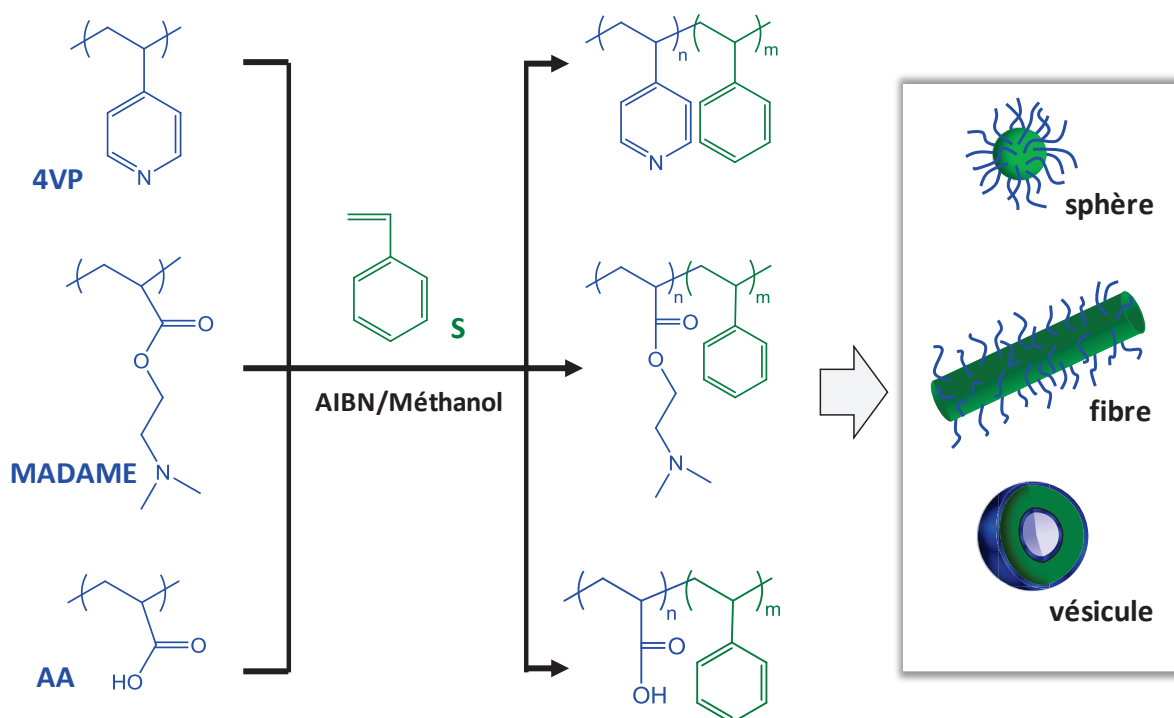


Figure 1.16 – Schéma réactionnel de la polymérisation en dispersion dans le méthanol en présence de macroRAFTs hydrophiles : résumé des études réalisées par l'équipe de C. Pan.

Wan et al^{115, 116} ont utilisé le macroRAFT de type P4VP fonctionnalisé en son extrémité par un groupement trithiocarbonate (TTC) pour la polymérisation du styrène (S) en dispersion dans le méthanol. L'amorceur employé était l'AIBN. Dans l'ensemble des cas, des copolymères diblocs P4VP-*b*-PS ont été formés de manière contrôlée et les indices de polymolécularité étaient généralement inférieurs à 1,25. Cependant les conversions atteintes n'ont pas été précisées. Les suivis d'évolution de la morphologie des objets au cours de la polymérisation sont présentés dans la Figure 1.17. Pour le système basé sur un ratio molaire P4VP-TTC/S/AIBN = 10/100000/1¹¹⁵, des particules sphériques ont été observées à partir de 2 heures de polymérisation, ce qui correspond à la formation d'un copolymère à blocs P4VP₉₉-*b*-PS₃₉₄ (Figure 1.17 – a **A**). Ces sphères ont commencé à fusionner et à se réorganiser à partir de 4 heures de polymérisation (P4VP₉₉-*b*-PS₂₀₄₀) (Figure 1.17 – a **C**). Après 12 heures, les copolymères P4VP₉₉-*b*-PS₃₈₀₀ se sont assemblés pour former des vésicules (Figure 1.17 – a **E**) et **F**). Wan et al¹¹⁶ ont proposé un mécanisme similaire pour la formation des filaments pour le système P4VP-TTC/S/AIBN = 10/50000/1 (rapport molaire). Des particules sphériques sont d'abord observées pour des copolymères P4VP₉₉-*b*-PS₃₇₅ (Figure 1.17 – b **A**), puis ces particules sphériques fusionnent pour former des filaments courts (P4VP₉₉-*b*-PS₇₇₀, Figure 1.17 – b **B**). Enfin de longs filaments sont obtenus après 12 heures de polymérisation (P4VP₉₉-*b*-PS₁₁₅₀, Figure 1.17 – b **C**) et **D**). Selon Wan et al^{115, 116}, la formation des morphologies non sphériques (filament ou vésicule) est liée à la fusion des particules sphériques qui se déstabilisent au cours de la polymérisation.

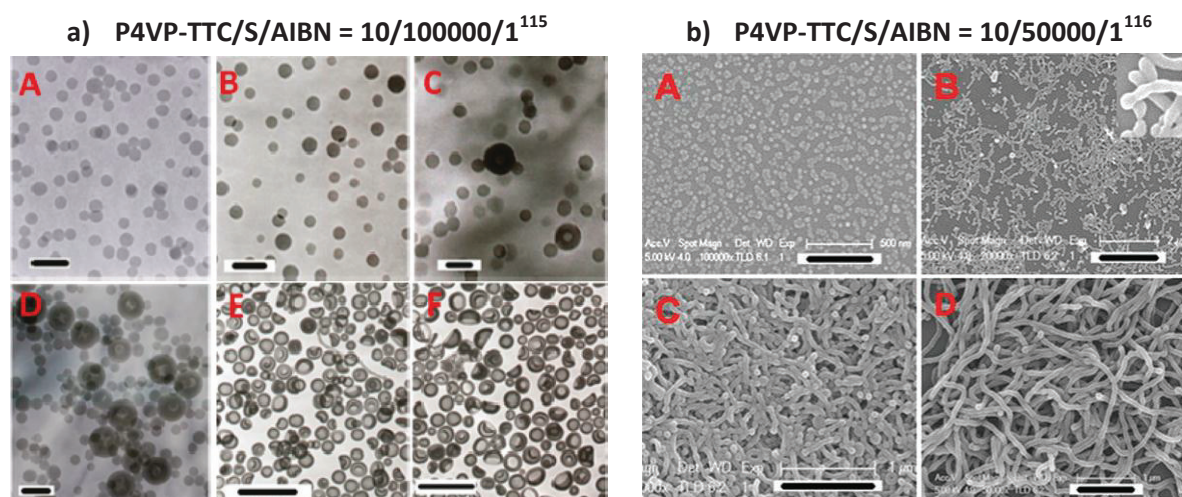


Figure 1.17 – a) Images MET de la polymérisation P4VP-TTC/S/AIBN : 10/100000/1 à différents temps : A) 2h (100 nm) ; B), C) et D) : 3, 4 et 6h (200 nm) ; E) et F) : 12 et 24h (1 μ m). b) Images MEB de la polymérisation P4VP-TTC/S/AIBN : 10/50000/1 à différents temps : A) 3h (500 nm), B) 4h (2 μ m), C) 12h (1 μ m), D) 24h (1 μ m). (Reprinted with permission from reference ¹¹⁵. Copyright 2009 American Chemical society. Reprinted with permission from reference ¹¹⁶. Copyright 2009 Royal Society of Chemistry)

He et al¹³² ont étudié l'influence de la masse molaire du bloc hydrophobe sur la morphologie des objets formés pour un même bloc hydrophile à une concentration donnée. Pour ce faire, la polymérisation du styrène en dispersion dans le méthanol est effectuée à 80°C en présence d'un macroRAFT PAA fonctionnalisé par un groupement trithiocarbonate (PAA-TTC) possédant une chaîne alkyle de type C₁₂H₂₅. Les rapports [S]₀/[PAA-TTC]₀ (correspondent au degrés de polymérisation du bloc PS) visés sont : 250, 500, 750, 1000, 1250. La Figure 1.18 montre les différentes morphologies obtenues en fonction du rapport [S]₀/[PAA-TTC]₀. Lorsque le rapport [S]₀/[PAA-TTC]₀ est de 250, des particules sphériques et des filaments courts sont observés (Figure 1.18 : **A**). Pour un rapport [S]₀/[PAA-TTC]₀ de 500, seules des vésicules sont obtenues à la fin de la polymérisation (Figure 1.18 : **B**). Les vésicules commencent à fusionner si le rapport [S]₀/[PAA-TTC]₀ continue à augmenter (Figure 1.18 : **C**) et **D**). Enfin pour un rapport [S]₀/[PAA-TTC]₀ de 1250, des vésicules multi-compartimentées sont formées (Figure 1.18 : **E**). Il faut noter que, dans tous les cas, des copolymères à blocs sont formés de manière contrôlée. Ceci permet de confirmer encore une fois que la formation des morphologies non sphériques est influencée par le rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$. Cependant, il est important de préciser que les conversions n'atteignent pas 100% à la fin de la polymérisation. Quel que soit le rapport [S]₀/[PAA-TTC]₀ visé, la conversion en styrène est inférieure à 80% après 20 heures de polymérisation.

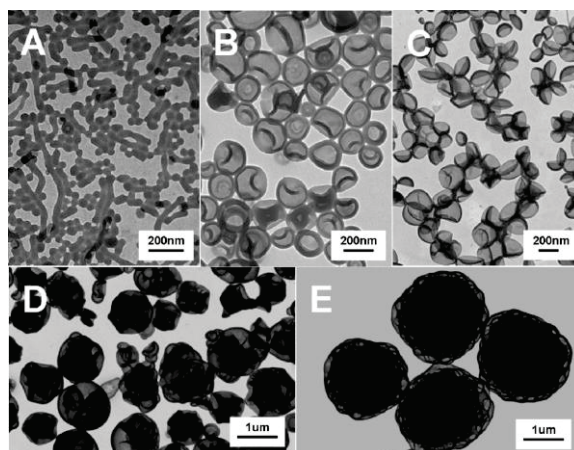


Figure 1.18 – images de MET issues des polymérisations du styrène en dispersion dans le méthanol en présence du macroRAFT PAA-TTC₁₂H₂₅. Rapports $[S]_0/[PAA-TTC]_0 =$ A) 250, B) 500, C) 750, D) 1000, E) 1250. (Reprinted with permission from reference¹³². Copyright 2011 American Chemical society.)

Plus récemment, d'autres études ont été réalisées dans l'équipe de S. Armes pour montrer la formation de morphologies non sphériques par polymérisation en dispersion (aqueuse ou non) du méthacrylate de 2-hydroxypropyle (HPMA) ou du méthacrylate de benzyle (BzMA) en présence de différents macroRAFTs Figure 1.19). Au cours de ces travaux, des macroRAFTs avec différents types de monomères, tels que l'AMA¹⁰⁷, le méthacrylate de glycérol (GMA)^{118-120, 125, 131}, le méthacrylate de 2-(diméthyl amino) éthyle (MADAME)¹²³, le méthacrylate de lauryle (LMA)¹²², le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA)¹³⁰ ou encore le 2-(méthacryloyloxy) éthyl phosphorylcholine (MPC)¹⁰⁶ (Figure 1.19), sont utilisés.

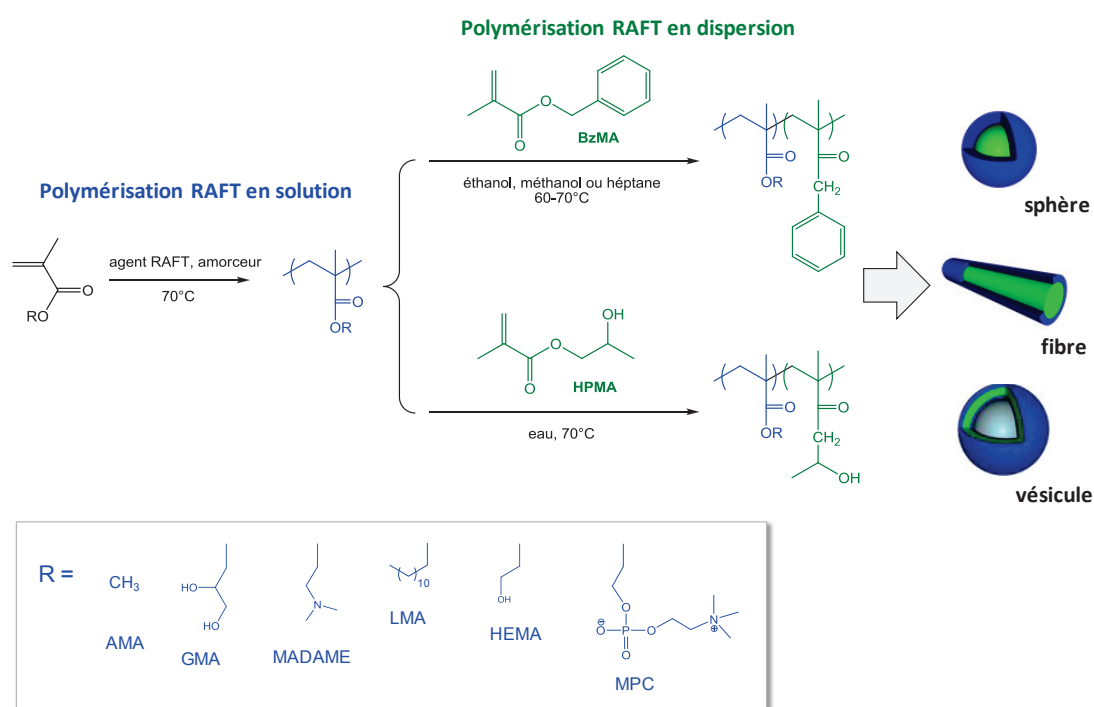


Figure 1.19 – Schéma réactionnel de la polymérisation en dispersion du BzMA ou du HPMA en présence de macroRAFTs hydrophiles : résumé des études réalisées par l'équipe de S. Armes.

Li et al¹³¹ ont montré la formation de vésicules *via* la polymérisation du HPMA en dispersion aqueuse en présence de macroRAFTs de type PGMA fonctionnalisés par un groupement dithiobenzoate. Ces vésicules ont été obtenues avec des copolymères PGMA₆₅-*b*-PHPMA₃₀₀ synthétisés et auto-assemblés simultanément pour un taux de solide de 20%. Dans le cas de ces copolymères, Blanazs et al¹¹⁹ ont établi des diagrammes de phases pour mieux appréhender les trois paramètres suivants : la concentration en copolymères, le DP_n du bloc hydrophobe (PHPMA) et le DP_n du bloc hydrophile (PGMA). D'une part, lorsque le DP_n du bloc hydrophile est fixé, l'augmentation de la masse molaire du bloc hydrophobe et/ou de la concentration en copolymères favorise le passage de particules sphériques à des nano-fibres puis à des vésicules (Figure 1.20). D'autre part, pour une concentration en copolymères donnée, plus le DP_n du bloc hydrophile est faible, plus la formation des morphologies non sphériques (fibre ou vésicule) est favorable. Dans tous les cas, lors de la synthèse des copolymères à blocs PGMA-*b*-PHPMA^{118, 119, 131}, la polymérisation du GMA en solution dans l'éthanol ainsi que la polymérisation du HPMA en dispersion aqueuse sont bien contrôlées. Les indices de polymolécularité sont inférieurs à 1,5. Une étude similaire a été réalisée par Sugihara et al¹⁰⁶ sur la polymérisation du HPMA en dispersion aqueuse en présence d'un macroRAFT du type PMPC fonctionnalisé par un groupement dithiobenzoate. Ils ont également montré que la longueur du bloc PHPMA et la concentration en monomère sont deux paramètres déterminants dans l'assemblage des copolymères à blocs amphiphiles.

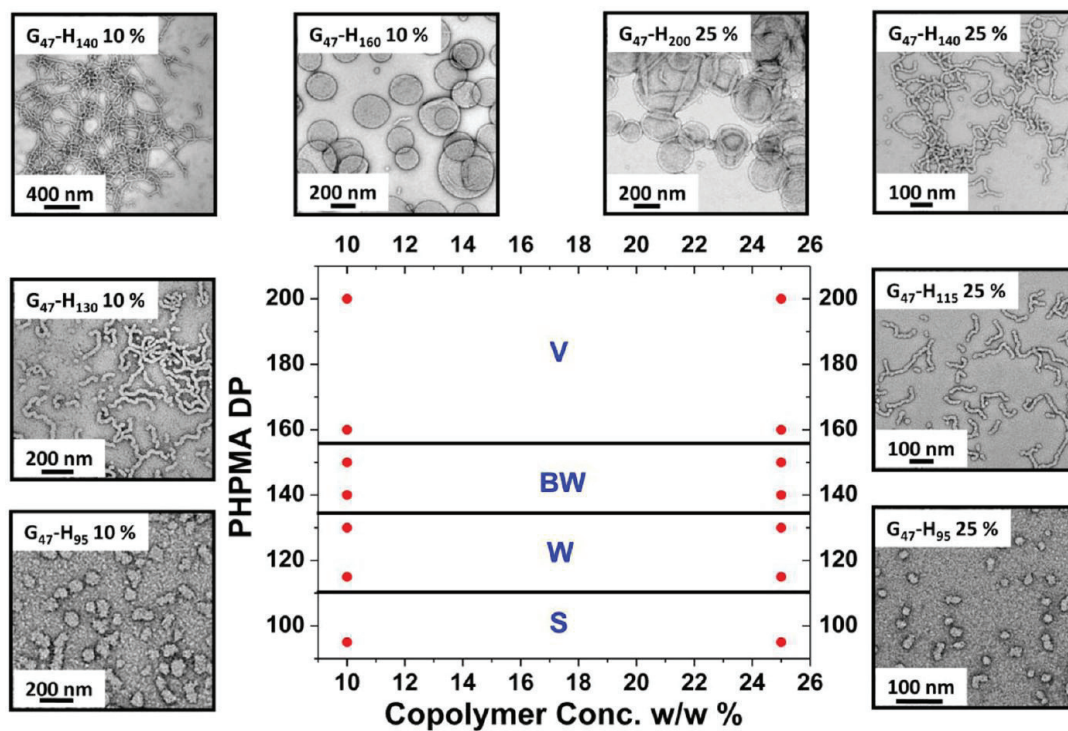


Figure 1.20 – La diagramme de phase et les clichés réalisés par MET des morphologies obtenues par auto-assemblage des copolymères PGMA₇₈-*b*-PHPMA_x synthétisés par la polymérisation RAFT en dispersion aqueuse (S : sphère, W : fibre, BW : fibre branchée, V : vésicule). (Reprinted with permission from reference ¹¹⁹. Copyright 2012 American Chemical society.)

Une étude très intéressante a été effectuée par Blanazs et al¹¹⁸ pour présenter l'évolution de la morphologie des particules en fonction du temps et de la conversion en monomère. Cette étude a permis de proposer un mécanisme de la formation des vésicules par l'assemblage des copolymères PGMA₄₇-*b*-PHPMA_x (Figure 1.21). Au début de la polymérisation du HPMA (Conv. ≤ 55%), seules des particules sphériques sont observées. Après 78 minutes de polymérisation (Conv. = 68%, PGMA₄₇-*b*-PHPMA₁₃₁), des filaments courts sont observables, ceux-ci fusionnant pour former des filaments « branchés » (Figure 1.21 : **A**). Au fur et à mesure, de plus en plus de filaments fusionnent puis se réorganisent de sorte que le nœud liant les filaments grossit (Conv. = 72%, PGMA₄₇-*b*-PHPMA₁₄₄, Figure 1.21 : **B**) puis s'allonge (Conv. = 72%, PGMA₄₇-*b*-PHPMA₁₅₀, Figure 1.21 : **C**). Lorsque la conversion en HPMA atteint 78% (PGMA₄₇-*b*-PHPMA₁₅₆, Figure 1.21 : **D**), des nano-objets sous forme de « méduses » sont observés, favorisant la formation de vésicules en fin de polymérisation (PGMA₄₇-*b*-PHPMA₂₀₀, Figure 1.21 : **E**).

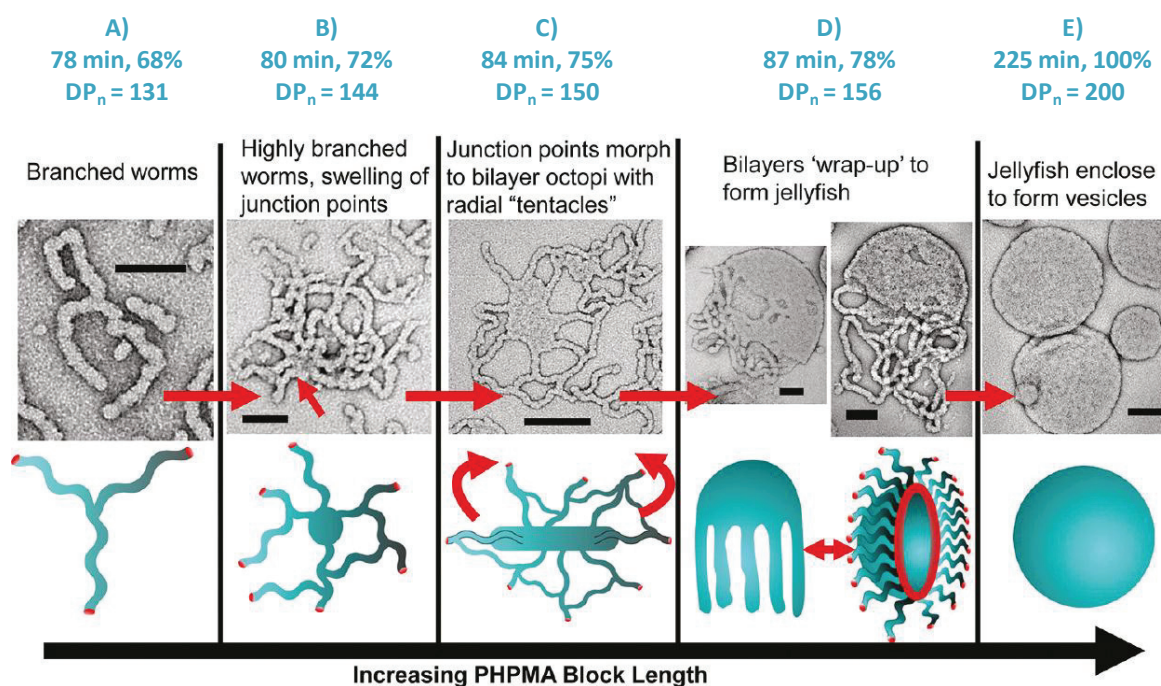


Figure 1.21 – Clichés réalisés par MET (barres d'échelle : 200 nm) sur les latex séchés montrant l'évolution des morphologies formées en fonction du temps et de la conversion en HPMA lors la polymérisation du HPMA en dispersion aqueuse en présence d'un macroRAFT de type PGMA fonctionnalisé par un groupement dithiobenzoate. (Reprinted with permission from reference¹¹⁸. Copyright 2011 American Chemical society.)

Blanazs et al¹²⁰ ont également montré que les nano-fibres formées par auto-assemblage des copolymères PGMA₅₄-*b*-PHPMA₁₄₀ dans l'eau sont des objets thermosensibles, ce qui est lié à la nature particulière des copolymères mis en jeu. A 21°C, ces copolymères à blocs amphiphiles s'auto-assemblent sous forme de nano-fibres. Lorsque la température est diminuée jusqu'à 4°C, la

transition des nano-fibres vers des particules sphériques est observée par MET (Figure 1.22). Les analyses de RMN dans l'eau deutérée (D_2O) ont montré que les signaux RMN 1H correspondant aux protons du groupement méthyle situé sur le bloc PHPMA (Figure 1.22 : couleur rouge) sont plus intenses lorsque la température d'analyse est plus faible. Ils ont constaté que les chaînes hydrophobes du bloc PHPMA étaient plus mobiles à faible température et que la tension interfaciale entre les blocs hydrophile et hydrophobe était plus faible. Ceci favorise une augmentation de l'aire interfaciale entre les parties hydrophobe et hydrophile et donc entraîne un passage réversible des fibres aux sphères.

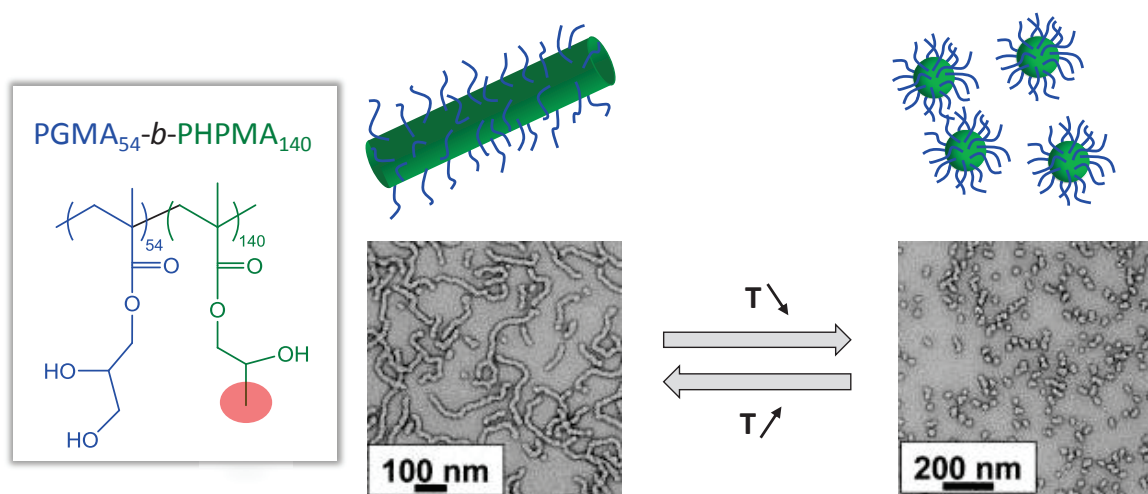


Figure 1.22 – Clichés réalisés par MET de la transition réversible fibre – sphère par auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles $PGMA_{54}$ - b - $PHPMA_{140}$ à 21°C (fibre) et à 4°C (sphère). (Reprinted with permission from reference ¹²⁰. Copyright 2012 American Chemical society.)

Au sein du groupe de S. Armes, la polymérisation du méthacrylate de benzyle (BzMA) en dispersion dans l'éthanol (64°C) ou le méthanol (70°C) en présence de différents macroRAFTs hydrophiles¹⁰⁷ a également été étudiée. De manière similaire, les conditions expérimentales telles que la concentration en copolymères et le rapport $M_{n,hydrophobe}/M_{n,hydrophile}$ ont été confirmées comme des éléments déterminants dans le contrôle de la formation de morphologies non sphériques.

Par ailleurs, dans notre équipe, X. Zhang et al¹³³ ont étudié la formation des nano-objets *via* la polymérisation du BzMA en dispersion (éthanol/eau ou 1,4-dioxane/eau) en présence d'un macroRAFT $P(AMA_{50\%}-co-MAPEG_{50\%})$ fonctionnalisé par un groupement trithiocarbonate. Ils ont constaté que la formation de filaments est favorisée lorsque le rapport volumique solvant organique/eau augmente (Figure 1.23). En effet, l'introduction d'un bon solvant organique dans la phase aqueuse (phase continue) a pour effet d'améliorer la solubilité du bloc hydrophile dans la

phase continue en conditions acides, ce qui entraîne une bonne ségrégation entre le bloc hydrophile et le bloc hydrophobe. De plus, le cœur des particules plastifié par le solvant organique favorise la fusion entre des particules sphériques au cours de la polymérisation. La formation des filaments a été observée dans le cas de la polymérisation du BzMA en dispersion.

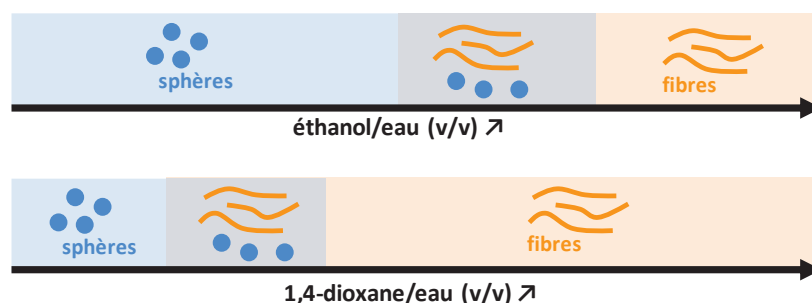


Figure 1.23 – Influence de la composition du solvant (éthanol/eau ou 1,4-dioxane/eau) sur la morphologie obtenue via la polymérisation du BzMA en dispersion en présence du macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%}).

1.5.3 PISA en émulsion : vers de nouvelles morphologies de particules

Jusqu'à présent, la plupart des études concernant l'auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA) est consacrée à la PRC en dispersion. Au démarrage de mes travaux de thèse, peu d'études avaient été réalisées par polymérisation en émulsion. Dans l'état actuel de nos connaissances, seule l'équipe de B. Charleux a étudié la PRC telles que NMP et RAFT en émulsion pour la formation d'objets non sphériques.

En 2009, Delaittre et al⁹¹ ont réussi pour la première fois à former des particules non sphériques par la méthode PISA. Pour ce faire, la polymérisation en émulsion aqueuse de la 4VP en présence d'une macro-alcoxyamine hydrophile de poly(acrylate de sodium) fonctionnalisée SG1 a été réalisée à pH 11 et à 120°C sous une pression de 3 bars (Figure 1.24). Il est intéressant de noter que le bloc P4VP est insoluble à pH 11 (ajout de NaOH) tandis que le bloc PAA est soluble sous la forme PNaA. Pour la première fois, la formation de nano-particules aux morphologies variées par auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles PNaA-*b*-P4VP a été rapportée *via* la méthode PISA. Dans ce système, les valeurs des masses molaires moyennes en nombre expérimentales des copolymères à blocs sont plus élevées que celles attendues théoriquement à cause d'une faible efficacité de réamorçage du PAA-SG1 dans ces conditions. Pour un rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$ de 98/2, des nano-objets sous forme de vésicules ont été observés à pH 11 (Figure 1.24). Ces vésicules peuvent

être détruites lorsque le pH du milieu est diminué (pH = 2), puisque dans ce cas le bloc P4VP devient soluble dans le milieu, toutefois la situation n'est pas réversible car une augmentation du pH n'a pas permis de revenir à des objets non sphériques

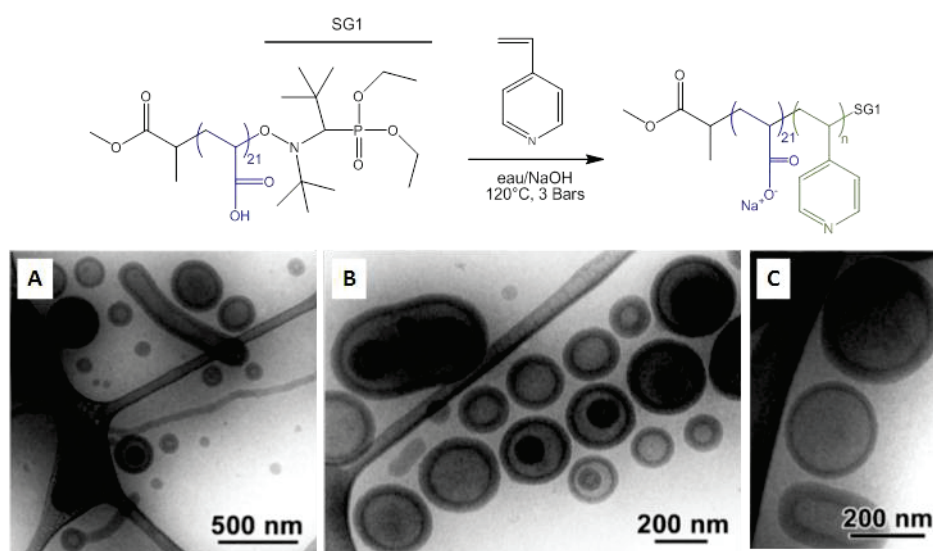


Figure 1.24 – Schéma réactionnel de la polymérisation en émulsion aqueuse de la 4VP à partir d'une macro-alcoxyamine de poly(acrylate de sodium) fonctionnalisée par un groupement SG1 (PNaA-SG1) ; clichés obtenus par Cryo-MET de la dispersion finale constituée de copolymères PNaA₂₁-b-P4VP₈₈₀ à pH 11. (issu de la référence *Reprinted with permission from reference*⁹¹. Copyright 2009 Royal Society of Chemistry.)

Plus récemment, E. Groison et S. Brusseau¹³⁴ ont réussi à obtenir des nano-particules avec différentes morphologies par l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles *via* la NMP en émulsion. Une macro-alcoxyamine à base d'acide méthacrylique et de styrène sulfonate de sodium (SS) (P(AMA-co-SS)-SG1 : $M_{n,exp} = 5600 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1,4$) a été utilisée pour la polymérisation en émulsion aqueuse du MMA en présence d'une faible fraction de styrène à 90°C sous une pression de 3 bars (Figure 1.25). Des copolymères à blocs amphiphiles sont synthétisés de manière contrôlée avec des indices de polymolécularité (M_w/M_n) inférieurs à 1,5. Les clichés de MET dans la Figure 1.25 montrent que des particules sphériques sont formées pour une masse molaire du copolymère de 24570 g.mol^{-1} ($M_w/M_n = 1,2$). Lorsque les masses molaies augmentent à 34300 ($M_w/M_n = 1,3$) et à 46300 g.mol^{-1} ($M_w/M_n = 1,4$), des fibres et des vésicules sont obtenues respectivement. Cela sous-entend que, pour un même bloc hydrophile P(AMA-co-SS)-SG1, le changement de morphologie (sphère, fibre puis vésicule) est provoqué par une augmentation de la masse molaire du bloc hydrophobe (Figure 1.25). Cette tendance correspond ainsi aux observations précédentes faites lorsque la méthode RAFT était employée. De plus, Qiao et al¹³⁵ ont également montré la formation de particules aux morphologies variées par copolymérisation du styrène et du méthacrylate de *n*-butyle (MABu) en émulsion aqueuse en présence d'une macro-alcoxyamine P(MAPEG-co-S)-SG1 à 78°C.

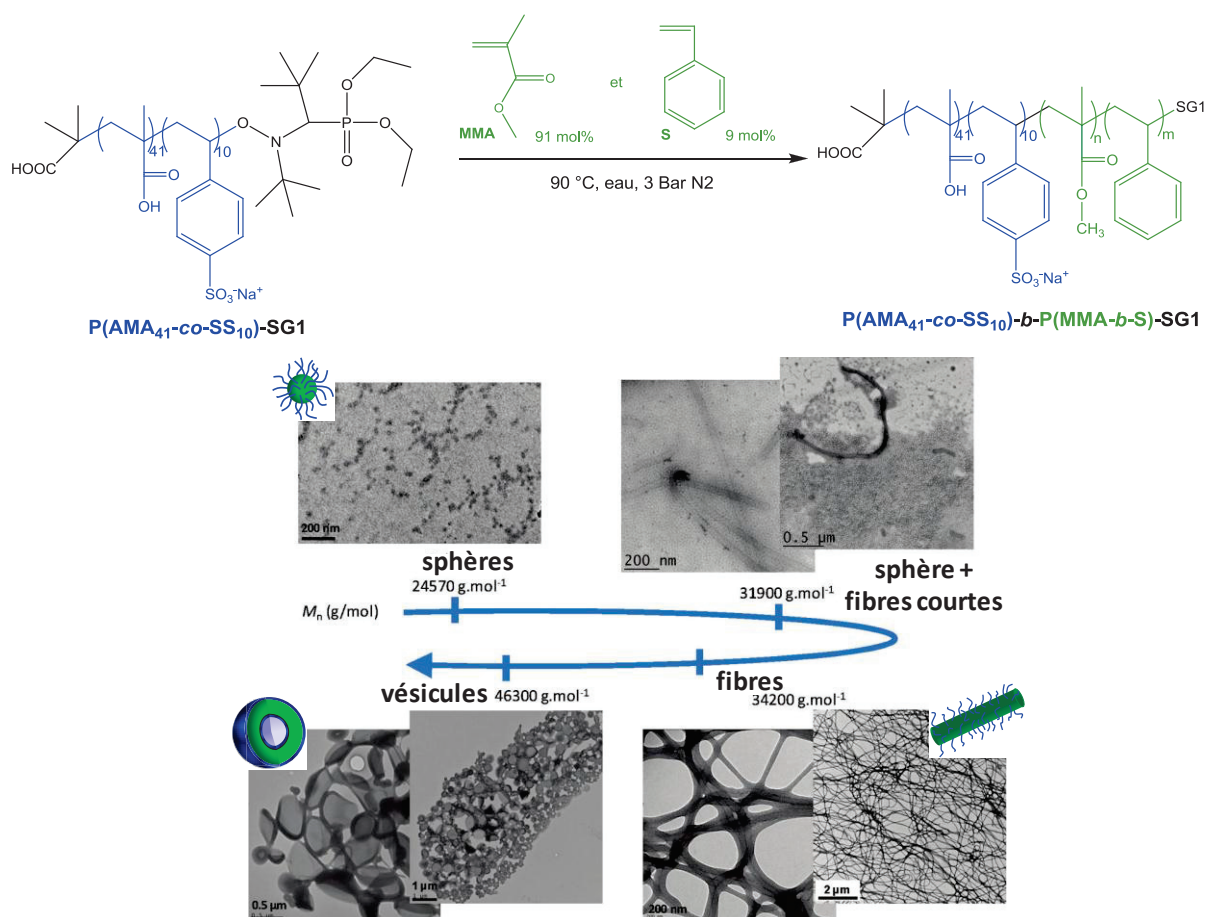


Figure 1.25 – Schéma réactionnel de la polymérisation en émulsion aqueuse du MMA et du styrène à partir d’une macro-alkoxyamine $\text{P(AMA}_{41}\text{-co-SS}_{10}\text{)}$ fonctionnalisée par un groupement SG1 ($\text{P(AMA}_{41}\text{-co-SS}_{10}\text{)-SG1}$) ; clichés obtenus par MET de la dispersion finale constitué de copolymères $\text{P(AMA}_{41}\text{-co-SS}_{10}\text{)-b-P(MMA}_n\text{-co-S}_m\text{)}$.

Dans le cadre de la thèse de S. Boissé⁴³ (Equipe de B. Charleux), la polymérisation du styrène en émulsion dans l’eau a été réalisée en présence de macro-agents RAFT P(AA-co-APEG) (APEG : 7 ou 8 unités OE) de différentes compositions et masses molaires, et de macroRAFTs $\text{P(AMA}_{50}\text{-co-MAPEG}_{50}\text{)}$ (MAPEG : 7 ou 8 unités OE). Des copolymères $\text{P(AA-co-APEG)-b-PS}$ et $\text{P(AMA}_{50}\text{-co-MAPEG}_{50}\text{)-b-PS}$ ont ainsi été synthétisés et assemblés simultanément. Différents paramètres (pH de la polymérisation en émulsion³⁵, concentration en sels³⁸, rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ ³⁷, rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$ ^{35, 37}, vitesse d’agitation³⁸...) sont alors apparus comme déterminants pour la formation des particules sphériques, des filaments ou des vésicules (et autres objets membranaires). Les auteurs ont observé que la diminution du pH ainsi qu’une augmentation de la concentration en sel favorise la formation des morphologies non sphériques. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus par Geng et Discher¹⁰¹ dans le cas de l’assemblage des copolymères PAA-b-PS via la méthode des « co-solvants ». Ils ont également prouvé que le changement de morphologie s’opère de sphère à fibre puis à vésicule lorsque le rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$ est de plus en plus élevé (Figure 1.26). La formation de différentes

morphologies est par ailleurs influencée par la vitesse d'agitation. Si la vitesse d'agitation est trop faible, les collisions entre les sphères ne peuvent sans doute pas avoir lieu de manière suffisamment efficace et les filaments ne sont pas formés. En revanche, si la vitesse d'agitation est trop élevée, les filaments formés sont probablement détruits et apparaissent en quantité bien moindre.

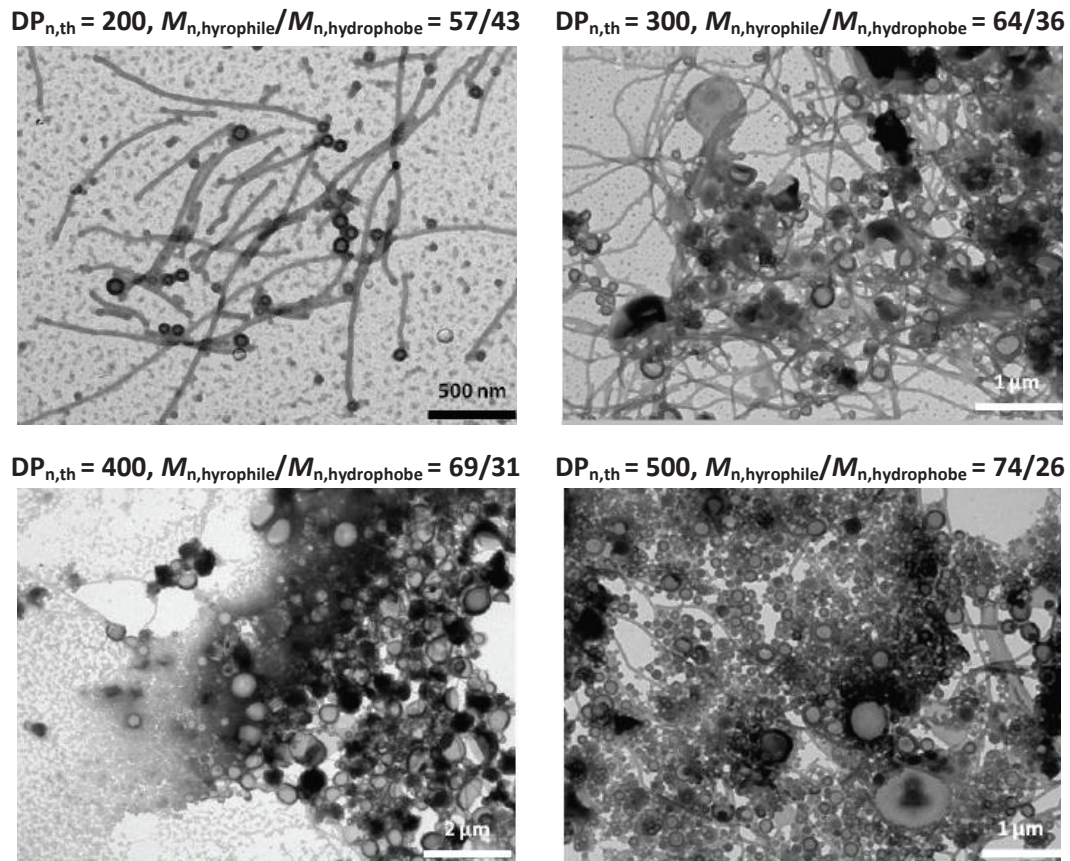


Figure 1.26 – Clichés réalisés par MET sur les latex fins séchés obtenus à l'issue de la polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau en présence de macro-agents RAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%}) à pH 5 et concentration en NaHCO₃ de 0,004 M à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports [styrène]₀/[P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})₀] fixés (issus de la thèse de S. Boissé⁴³).

1.6 Conclusion

La méthode « d'auto-assemblage induite par la polymérisation » (PISA) est une méthode récente et originale pour former des particules aux morphologies variées. Au sein de notre équipe, la synthèse et l'assemblage simultanés de copolymères à blocs amphiphiles sont réalisés par polymérisation RAFT ou NMP en milieu hétérogène (émulsion aqueuse ou dispersion). La formation des nano-objets non sphériques tels que les filaments et les vésicules est observée pour différents procédés de synthèse (NMP ou RAFT, émulsion ou dispersion). Ces résultats sont préliminaires mais restent

néanmoins très prometteurs et encourageants dans le sens où notre objectif est de développer cette technique en présence de monomères variés, apportant ainsi de nouvelles propriétés aux nano-objets. La coexistence de différentes morphologies ayant été constatée dans la majorité des cas, l'amélioration ainsi que le développement de méthodes d'assemblage de copolymères dans le but de simplifier l'obtention des morphologies de nano-objets et d'homogénéiser les assemblages sont primordiaux. Par ailleurs, de nouveaux paramètres capables d'influencer et de contrôler la formation de certains nano-objets restent à explorer.

Références bibliographiques

1. Odian, G. G., Principles of polymerization; 3rd ed. In John Wiley & Sons: New York, **1994**.
2. Otsu, T.; Yoshida, M. *Makromolekulare Chemie-Rapid Communications* **1982**, 3, (2), 127-132.
3. Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G. *Pure and Applied Chemistry* **2010**, 82, (2), 483-491.
4. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (12), 3661-3688.
5. Studer, A.; Schulte, T. *Chemical Record* **2005**, 5, (1), 27-35.
6. Matyjaszewski, K.; Xia, J. H. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (9), 2921-2990.
7. Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (12), 3689-3745.
8. Barner-Kowollik, C., Handbook of RAFT Polymerization. In *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: **2008**.
9. Barner-Kowollik, C.; Buback, M.; Charleux, B.; Coote, M. L.; Drache, M.; Fukuda, T.; Goto, A.; Klumperman, B.; Lowe, A. B.; McLeary, J. B.; Moad, G.; Monteiro, M. J.; Sanderson, R. D.; Tonge, M. P.; Vana, P. *Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry* **2006**, 44, (20), 5809-5831.
10. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Australian Journal of Chemistry* **2005**, 58, (6), 379-410.
11. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Australian Journal of Chemistry* **2006**, 59, (10), 669-692.
12. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Accounts of Chemical Research* **2008**, 41, (9), 1133-1142.
13. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Int. Pat.* 9801478. 1998.
14. Moad, G.; Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecular Symposia* **2002**, 182, 65-80.
15. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Int. Pat.* 9801478. **1998**; Vol. 9801478.
16. Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G. *Macromolecular Symposia* **2000**, 150, 23-32.
17. Corpart, P.; Charmot, D.; Zard, S.; Franck, X.; Bouhadir, G. WO9935177. **1999**.
18. Muller, A. H. E.; Yan, D. Y.; Litvinenko, G.; Zhuang, R. G.; Dong, H. *Macromolecules* **1995**, 28, (22), 7335-7338.
19. Favier, A.; Charreyre, M. T. *Macromolecular Rapid Communications* **2006**, 27, (9), 653-692.
20. Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, 36, (7), 2273-2283.

21. Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, *36*, (7), 2256-2272.
22. Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Krstina, J.; Moad, G.; Postma, A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2000**, *33*, (2), 243-245.
23. Subr, V.; Kostka, L.; Strohmalm, J.; Etrych, T.; Ulbrich, K. *Macromolecules* **2013**, *46*, (6), 2100-2108.
24. Perrier, S.; Barner-Kowollik, C.; Quinn, J. F.; Vana, P.; Davis, T. P. *Macromolecules* **2002**, *35*, (22), 8300-8306.
25. Farmer, S. C.; Patten, T. E. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2002**, *40*, (4), 555-563.
26. Llauro, M. F.; Loiseau, J.; Boisson, F.; Delolme, F.; Ladaviere, C.; Claverie, J. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, *42*, (21), 5439-5462.
27. Rieger, J.; Zhang, W.; Stoffelbach, F.; Charleux, B. *Macromolecules* **2010**, *43*, (15), 6302-6310.
28. Ray, B.; Isobe, Y.; Matsumoto, K.; Habaue, S.; Okamoto, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2004**, *37*, (5), 1702-1710.
29. Destarac, M.; Charmot, D.; Franck, X.; Zard, S. Z. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21*, (15), 1035-1039.
30. Favier, A.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, *205*, (7), 925-936.
31. Jeong, N. S.; Redhead, M.; Bosquillon, C.; Alexander, C.; Kelland, M.; O'Reilly, R. K. *Macromolecules* **2011**, *44*, (4), 886-893.
32. Gu, L. N.; Shen, Z.; Feng, C.; Li, Y. G.; Lu, G. L.; Huang, X. Y. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, *46*, (12), 4056-4069.
33. Lutz, J. F.; Stiller, S.; Hoth, A.; Kaufner, L.; Pison, U.; Cartier, R. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, (11), 3132-3138.
34. Dire, C.; Nicolas, J.; Brusseau, S.; Charleux, B.; Magnet, S.; Couvreur, L. *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in Raft, Dt, Nmp & Omp* **2009**, *1024*, 303-318.
35. Zhang, X.; Boisse, S.; Zhang, W.; Beaunier, P.; D'Agosto, F.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, (11), 4149-4158.
36. Krivorotova, T.; Vareikis, A.; Gromadzki, D.; Netopilik, M.; Makuska, R. *European Polymer Journal* **2010**, *46*, (3), 546-556.
37. Boisse, S.; Rieger, J.; Belal, K.; Di-Cicco, A.; Beaunier, P.; Li, M. H.; Charleux, B. *Chemical Communications* **2010**, *46*, (11), 1950-1952.
38. Boisse, S.; Rieger, J.; Pembouong, G.; Beaunier, P.; Charleux, B. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2011**, *49*, (15), 3346-3354.
39. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, (19), 7584-7593.
40. Rinaldi, D.; Hamaide, T.; Graillat, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Georges, S.; Mosquet, M.; Maitresse, P. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2009**, *47*, (12), 3045-3055.
41. Khouzakoun, E.; Gohy, J. F.; Jerome, R. *Polymer* **2004**, *45*, (25), 8303-8310.
42. Becer, C. R.; Hahn, S.; Fijten, M. W. M.; Thijs, H. M. L.; Hoogenboom, R.; Schubert, U. S. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, *46*, (21), 7138-7147.
43. Boisse, S., *Thèse de doctorat*. Université Pierre et Marie Curie: **2010**.
44. Permyakova, N. M.; Zheltonozhskaya, T. B.; Oboznova, N. V. *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **2008**, *497*, 639-647.

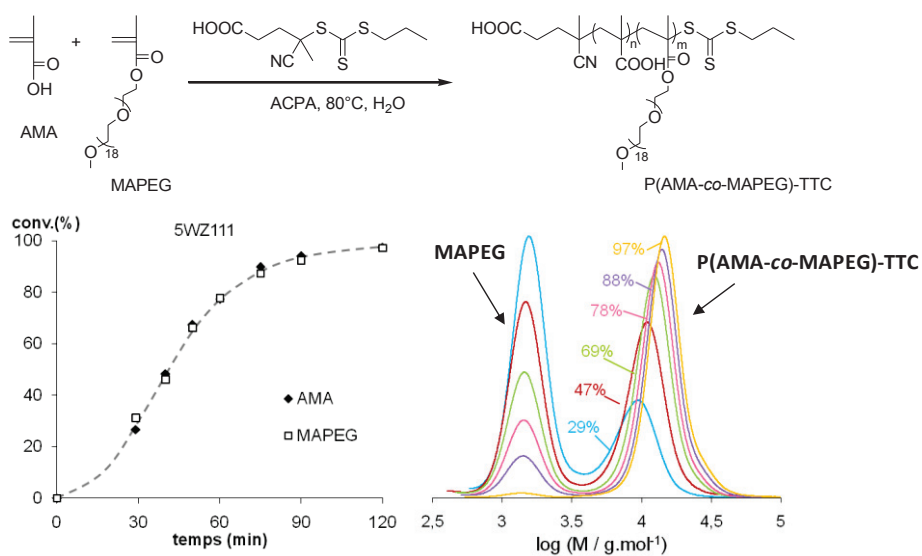
45. Burguière, C., *Thèse de doctorat*. Université Pierre et Marie Curie: **2010**.
46. Katchalsky, A.; Blauer, G. *Transactions of the Faraday Society* **1951**, 47, (12), 1360-1370.
47. Gilbert, R. G., *Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach*. John Wiley & Sons, Ltd.: London, **1995**.
48. Priest, W. J. *Journal of Physical Chemistry* **1952**, 56, (9), 1077-1082.
49. Harkins, W. D. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69, (6), 1428-&.
50. Smith, W. V.; Ewart, R. H. *Journal of Chemical Physics* **1948**, 16, (6), 592-599.
51. Roulstone, B. J.; Wilkinson, M. C.; Hearn, J. *Polymer International* **1992**, 27, (1), 43-50.
52. Juhue, D.; Wang, Y. C.; Lang, J.; Leung, O. M.; Goh, M. C.; Winnik, M. A. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1995**, 33, (7), 1123-1133.
53. Save, M.; Manguian, M.; Chassenieux, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2005**, 38, (2), 280-289.
54. Delaittre, G.; Nicolas, J.; Lefay, C.; Save, M.; Charleux, B. *Chemical Communications* **2005**, (5), 614-616.
55. Stoffelbach, F.; Belardi, B.; Santos, J.; Tessier, L.; Matyjaszewski, K.; Charleux, B. *Macromolecules* **2007**, 40, (25), 8813-8816.
56. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Nguyen, D.; Pham, B. T. T.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H.; Hawke, B. S. *Macromolecules* **2005**, 38, (6), 2191-2204.
57. Ferguson, C. J.; Russell, G. T.; Gilbert, R. G. *Polymer* **2002**, 43, (17), 4557-4570.
58. Bozovic-Vukic, J.; Manon, H. T.; Meuldijk, J.; Koning, C.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2007**, 40, (20), 7132-7139.
59. Ganeva, D. E.; Sprong, E.; de Bruyn, H.; Warr, G. G.; Such, C. H.; Hawke, B. S. *Macromolecules* **2007**, 40, (17), 6181-6189.
60. Rieger, J.; Stoffelbach, F.; Bui, C.; Alaimo, D.; Jerome, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2008**, 41, (12), 4065-4068.
61. Rieger, J.; Osterwinter, G.; Bui, C.; Stoffelbach, F. o.; Charleux, B. *Macromolecules* **2009**, 42, (15), 5518-5525.
62. Bernard, J.; Save, M.; Arathoon, B.; Charleux, B. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, 46, (8), 2845-2857.
63. Ji, J.; Yan, L. F.; Xie, D. H. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2008**, 46, (9), 3098-3107.
64. Wang, X. G.; Luo, Y. W.; Li, B. G.; Zhu, S. P. *Macromolecules* **2009**, 42, (17), 6414-6421.
65. Chaduc, I.; Girod, M.; Antoine, R.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Lansalot, M. *Macromolecules* **2012**, 45, (15), 5881-5893.
66. Chaduc, I.; Crepet, A. s.; Boyron, O.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Lansalot, M. *Macromolecules* **2013**, 46, (15), 6013-6023.
67. Chenal, M.; Bouteiller, L.; Rieger, J. *Polymer Chemistry* **2013**, 4, (3), 752-762.
68. Leibler, L. *Macromolecules* **1980**, 13, (6), 1602-1617.
69. Matsen, M. W.; Bates, F. S. *Macromolecules* **1996**, 29, (4), 1091-1098.
70. Klok, H. A.; Lecommandoux, S. *Advanced Materials* **2001**, 13, (16), 1217-1229.
71. Lee, M.; Cho, B. K.; Zin, W. C. *Chemical Reviews* **2001**, 101, (12), 3869-3892.
72. Stupp, S. I. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **1998**, 3, (1), 20-26.
73. Schlaad, H.; Antonietti, M. *European Physical Journal E* **2003**, 10, (1), 17-23.
74. Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions II* **1976**, 72, 1525-1568.

75. Discher, D. E.; Eisenberg, A. *Science* **2002**, 297, (5583), 967-973.
76. Discher, B. M.; Won, Y. Y.; Ege, D. S.; Lee, J. C. M.; Bates, F. S.; Discher, D. E.; Hammer, D. A. *Science* **1999**, 284, (5417), 1143-1146.
77. LoPresti, C.; Lomas, H.; Massignani, M.; Smart, T.; Battaglia, G. *Journal of Materials Chemistry* **2009**, 19, (22), 3576-3590.
78. Du, J. Z.; O'Reilly, R. K. *Soft Matter* **2009**, 5, (19), 3544-3561.
79. Mai, Y. Y.; Eisenberg, A. *Chemical Society Reviews* **2012**, 41, (18), 5969-5985.
80. Dalhaimer, P.; Engler, A. J.; Parthasarathy, R.; Discher, D. E. *Biomacromolecules* **2004**, 5, (5), 1714-1719.
81. Geng, Y.; Dalhaimer, P.; Cai, S. S.; Tsai, R.; Tewari, M.; Minko, T.; Discher, D. E. *Nature Nanotechnology* **2007**, 2, (4), 249-255.
82. Liu, J.; Thompson, Z. J.; Sue, H. J.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A.; Dettloff, M.; Jacob, G.; Verghese, N.; Pham, H. *Macromolecules* **2010**, 43, (17), 7238-7243.
83. Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Macromolecules* **2012**, 45, (12), 5273-5280.
84. Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Soft Matter* **2013**, 9, (7), 2197-2205.
85. Dreiss, C. A. *Soft Matter* **2007**, 3, (8), 956-970.
86. Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, 268, (5218), 1728-1731.
87. Desgouilles, S.; Vauthier, C.; Bazile, D.; Vacus, J.; Grossiord, J. L.; Veillard, M.; Couvreur, P. *Langmuir* **2003**, 19, (22), 9504-9510.
88. Dimova, R.; Aranda, S.; Bezlyepkina, N.; Nikolov, V.; Riske, K. A.; Lipowsky, R. *Journal of Physics-Condensed Matter* **2006**, 18, (28), S1151-S1176.
89. Zupancich, J. A.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A. *Macromolecules* **2006**, 39, (13), 4286-4288.
90. Geng, Y.; Discher, D. E. *Journal of the American Chemical Society* **2005**, 127, (37), 12780-12781.
91. Delaittre, G.; Dire, C.; Rieger, J.; Putaux, J. L.; Charleux, B. *Chemical Communications* **2009**, (20), 2887-2889.
92. Bes, L.; Angot, S.; Limer, A.; Haddleton, D. M. *Macromolecules* **2003**, 36, (7), 2493-2499.
93. Cheng, Z. P.; Zhu, X. L.; Kang, E. T.; Neoh, K. G. *Langmuir* **2005**, 21, (16), 7180-7185.
94. Garnier, S.; Laschewsky, A. *Macromolecules* **2005**, 38, (18), 7580-7592.
95. Tan, B. H.; Hussain, H.; Liu, Y.; He, C. B.; Davis, T. P. *Langmuir* **2010**, 26, (4), 2361-2368.
96. Yu, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1998**, 31, (11), 3509-3518.
97. Yu, K.; Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Langmuir* **1996**, 12, (25), 5980-5984.
98. Jain, S.; Bates, F. S. *Science* **2003**, 300, (5618), 460-464.
99. Jain, S.; Bates, F. S. *Macromolecules* **2004**, 37, (4), 1511-1523.
100. Choucair, A.; Eisenberg, A. *European Physical Journal E* **2003**, 10, (1), 37-44.
101. Geng, Y.; Ahmed, F.; Bhasin, N.; Discher, D. E. *Journal of Physical Chemistry B* **2005**, 109, (9), 3772-3779.
102. Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1996**, 29, (27), 8805-8815.
103. Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1999**, 32, (7), 2239-2249.
104. Shen, H. W.; Eisenberg, A. *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, 103, (44), 9473-9487.
105. Desbaumes, L.; Eisenberg, A. *Langmuir* **1999**, 15, (1), 36-38.
106. Sugihara, S.; Blanazs, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J.; Lewis, A. L. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, (39), 15707-15713.
107. Semsarilar, M.; Jones, E. R.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Advanced Materials* **2012**, 24, (25), 3378-3382.

108. Charleux, B.; Delaittre, G.; Rieger, J.; D'Agosto, F. *Macromolecules* **2012**, 45, (17), 6753-6765.
109. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, 45, (10), 4075-4084.
110. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Dugas, P. Y.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polymer* **2013**, 54, (8), 2011-2019.
111. Cai, W. M.; Wan, W. M.; Hong, C. Y.; Huang, C. Q.; Pan, C. Y. *Soft Matter* **2010**, 6, (21), 5554-5561.
112. Sun, J. T.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *Soft Matter* **2012**, 8, (30), 7753-7767.
113. Sun, J. T.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *Polymer Chemistry* **2013**, 4, (4), 873-881.
114. Wan, W. M.; Pan, C. Y. *Macromolecules* **2010**, 43, (6), 2672-2675.
115. Wan, W.-M.; Sun, X.-L.; Pan, C.-Y. *Macromolecules* **2009**, 42, (14), 4950-4952.
116. Wan, W. M.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *Chemical Communications* **2009**, (39), 5883-5885.
117. Blanazs, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, (4-5), 267-277.
118. Blanazs, A.; Madsen, J.; Battaglia, G.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, (41), 16581-16587.
119. Blanazs, A.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2012**, 45, (12), 5099-5107.
120. Blanazs, A.; Verber, R.; Mykhaylyk, O. O.; Ryan, A. J.; Heath, J. Z.; Douglas, C. W. I.; Armes, S. P. *Journal of the American Chemical Society* **2012**, 134, (23), 9741-9748.
121. Chambon, P.; Blanazs, A.; Battaglia, G.; Armes, S. P. *Langmuir* **2012**, 28, (2), 1196-1205.
122. Fielding, L. A.; Derry, M. J.; Ladmiral, V.; Rosselgong, J.; Rodrigues, A. M.; Ratcliffe, L. P. D.; Sugihara, S.; Armes, S. P. *Chemical Science* **2013**, 4, (5), 2081-2087.
123. Jones, E. R.; Semsarilar, M.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2012**, 45, (12), 5091-5098.
124. Pearson, R. T.; Warren, N. J.; Lewis, A. L.; Armes, S. P.; Battaglia, G. *Macromolecules* **2013**, 46, (4), 1400-1407.
125. Ratcliffe, L. P. D.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2013**, 46, (3), 769-777.
126. Rosselgong, J.; Blanazs, A.; Chambon, P.; Williams, M.; Semsarilar, M.; Madsen, J.; Battaglia, G.; Armes, S. P. *ACS Macro Letters* **2012**, 1, (8), 1041-1045.
127. Semsarilar, M.; Ladmiral, V.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Langmuir* **2012**, 28, (1), 914-922.
128. Semsarilar, M.; Ladmiral, V.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Langmuir* **2013**, 29, (24), 7416-7424.
129. Tzokova, N.; Fernyhough, C. M.; Butler, M. F.; Armes, S. P.; Ryan, A. J.; Topham, P. D.; Adams, D. J. *Langmuir* **2009**, 25, (18), 11082-11089.
130. Zehm, D.; Ratcliffe, L. P. D.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2013**, 46, (1), 128-139.
131. Li, Y. T.; Armes, S. P. *Angewandte Chemie-International Edition* **2010**, 49, (24), 4042-4046.
132. He, W.-D.; Sun, X.-L.; Wan, W.-M.; Pan, C.-Y. *Macromolecules* **2011**, 44, (9), 3358-3365.
133. Zhang, X. W.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polymer Chemistry* **2012**, 3, (6), 1502-1509.
134. Groison, E.; Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Inoubli, R.; Couvreur, L.; Charleux, B. *ACS Macro Letters* **2012**, 1, (1), 47-51.
135. Qiao, X. G.; Lansalot, M.; Bourgeat-Lami, E.; Charleux, B. *Macromolecules* **2013**, 46, (11), 4285-4295.

CHAPITRE 2

COPOLYMERISATION DE L'ACIDE METHACRYLIQUE ET DU METHACRYLATE DE METHOXY POLY(ETHYLENE GLYCOL) EN SOLUTION



Sommaire du chapitre

2.1	Introduction.....	61
2.2	Caractéristiques de la copolymérisation de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de méthoxy poly(éthylène glycol) en présence de PTTCA en solution	61
2.3	Synthèses et caractéristiques des macroRAFTs : polymérisation en solution dans le 1,4-dioxane	69
2.4	Synthèses et caractéristiques des macroRAFTs : polymérisation en solution dans l'eau.....	70
2.4.1	Synthèses des macroRAFTs dans l'eau.....	70
2.4.2	Caractéristiques des macroRAFTs dans l'eau.....	71
2.5	Conclusion	73

2.1 Introduction

Un des objectifs principaux de cette thèse est de synthétiser par RAFT des copolymères à blocs amphiphiles bien définis en milieu hétérogène, en présence d'agents RAFT macromoléculaires hydrophiles (macroRAFTs). Afin de réaliser cet objectif, il faut dans un premier temps synthétiser les macroRAFTs. Dans ce chapitre, nous nous proposons donc d'étudier la synthèse des macroRAFTs hydrophiles dans l'eau ou en milieu organique. Il s'agit de copolymères hydrophiles à base de méthacrylate de méthoxy poly(éthylène glycol) (MAPEG) comportant en moyenne 19 unités d'oxyde éthylène ($M_n = 950 \text{ g.mol}^{-1}$) et d'acide méthacrylique (AMA). Ce chapitre présente tout d'abord les caractéristiques de la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en présence d'un agent RAFT (partie 2.2). Ensuite, la synthèse et les caractéristiques de macroRAFTs dans différents solvants sont détaillées dans les parties 2.3 et 2.4.

2.2 Caractéristiques de la copolymérisation de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de méthoxy poly(éthylène glycol) en présence de PTTCa en solution

Nous avons choisi d'utiliser l'acide méthacrylique (AMA) et le méthacrylate de méthoxy poly(éthylène glycol) (MAPEG) comme motifs de répétition de notre macroRAFT hydrosoluble (Figure 2.1), le MAPEG étant un monomère hydrophile comportant une séquence de poly(éthylène glycol) (19 unités OE, $M_n = 950 \text{ g.mol}^{-1}$). L'objectif est ici d'utiliser ces macroRAFTs pour la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles en émulsion aqueuse et d'étudier leur l'auto-assemblage simultané. Un mélange de MAPEG et d'AMA permet de construire des copolymères de type neutre-ionique. Ce caractère polyélectrolyte de type acide faible confère un caractère pH sensible à nos systèmes. Un agent RAFT, l'acide 4-cyano-4-(propylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanoïque (Figure 2.1), noté PTTCa a été choisi. Son efficacité a déjà été démontrée pour la polymérisation de monomères du type méthacrylate¹.

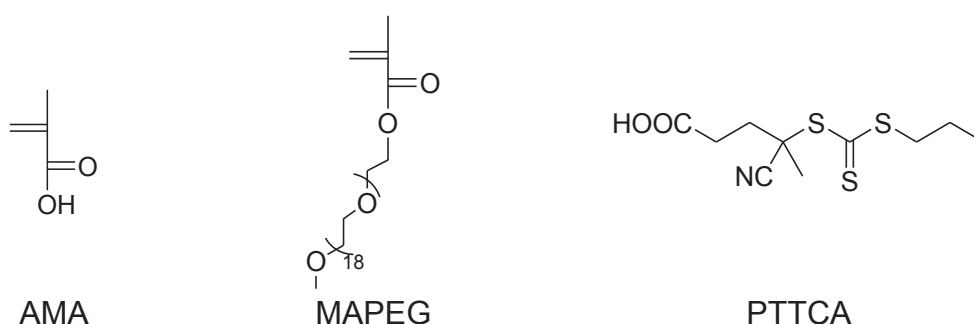


Figure 2.1 – Structure de l'acide méthacrylique, du méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène) (MAPEG) et de l'acide 4-cyano-4-(propylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanoïque (PTTCa).

La copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en présence de PTTCA a été conduite en solution dans l'eau ou dans le 1,4-dioxane à 80°C et amorcée par l'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque) (ACPA) (Figure 2.2). Des macroRAFTs hydrophiles constitués d'AMA et de MAPEG dans des proportions molaires 50/50 et 67/33 (mol%/mol%) ont été synthétisés. Le 1,3,5-trioxane (noté souvent trioxane) est ajouté comme référence interne pour la détermination de la conversion par Résonance Magnétique Nucléaire du proton (RMN ¹H). Les conditions expérimentales et les résultats obtenus pour les copolymérisations dans l'eau ou dans le 1,4-dioxane sont rassemblés dans le Tableau 2.1 et dans le Tableau 2.2.

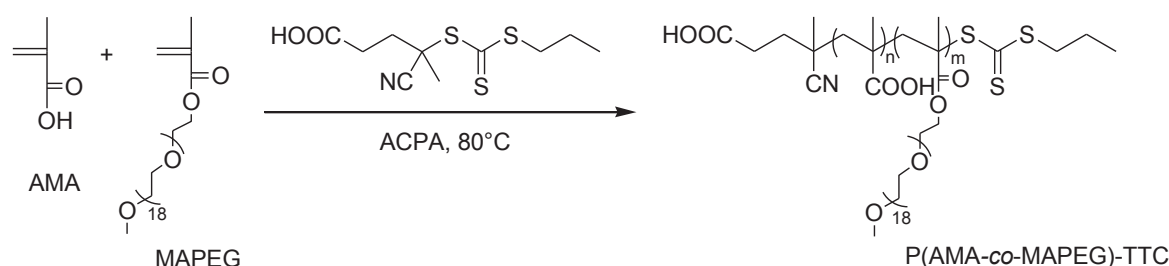


Figure 2.2 – Schéma de la synthèse de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC (le rapport molaire AMA/MAPEG = 50/50 ou 67/33 mol%/mol%)

Tableau 2.1 – Conditions expérimentales pour les copolymérisations de l'AMA et du MAPEG en présence du PTTCA à 80°C et amorcées par l'ACPA. (polymérisation dans 1,4-dioxane: [PTTCA]₀/[ACPA]₀ = 10, polymérisation dans l'eau: [PTTCA]₀/[ACPA]₀ = 5)

Exp.	Solvant	Rapport molaire AMA/MAPEG (mol%/mol%)	[AMA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[MAPEG] ₀ (mol.L ⁻¹)	[PTTCA] ₀ (mol.L ⁻¹)	[AMA+MAPEG] ₀ / [PTTCA] ₀
WZ20	1,4-dioxane	50/50	0,5	0,5	3,33×10 ⁻²	30
1WZ92		67/33	1	0,5	4,99×10 ⁻²	30
WZ34	eau pH = 3,5	50/50	0,5	0,5	3,42×10 ⁻²	30
5WZ111		50/50	0,2	0,2	1,33×10 ⁻²	30
WZ37		67/33	0,7	0,3	3,27×10 ⁻²	32
5WZ113		67/33	0,4	0,2	1,43×10 ⁻²	42

Tableau 2.2 – Résultats obtenus pour les copolymérisations de l'AMA et du MAPEG en présence du PTTCA à 80°C dans 1,4-dioxane et amorcées par l'ACPA. (polymérisation dans le 1,4-dioxane: $[PTTCA]_0/[ACPA]_0 = 10$, polymérisation dans l'eau: $[PTTCA]_0/[ACPA]_0 = 5$)

Exp.	t (min)	Conv. ^a (%)	$M_{n,th}^b$ (kg.mol ⁻¹)	$M_{n,exp}^c$ (kg.mol ⁻¹)	M_w/M_n^c
WZ20	460	67	10,2	11,1	1,13
1WZ92	275	85	9,6	10	1,12
WZ34	180	100	15,6	18,6	1,14
5WZ111	120	97	15,5	14,5	1,16
WZ37	180	100	12,2	14,1	1,14
5WZ113	120	96	15,4	15,0	1,15

^a La conversion molaire globale a été déterminée par RMN ¹H dans CDCl₃ pour la polymérisation dans le 1,4-dioxane et dans D₂O pour la polymérisation dans l'eau. ^b La masse molaire moyenne en nombre théorique à une conversion donnée est calculée à partir de l'équation : $M_{n,th} = ([AMA]_0/[PTTCA]_0 \times MM(AMA) + [MAPEG]_0/[PTTCA]_0 \times MM(MAPEG)) \times Conv./100 + MM(PTTCA)$. ^c Les masses molaires moyennes en nombre expérimentale, $M_{n,exp}$, et l'indice de polymolécularité, M_w/M_n , sont issus d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA. Il s'agit de valeurs correspondant aux polymères sous leurs formes méthylés.

La Figure 2.3 – a montre un exemple de l'évolution des conversions individuelles en fonction du temps pour l'expérience WZ20. Nous avons observé que les conversions individuelles en AMA et en MAPEG sont strictement identiques. Cela veut dire que la conversion massique globale est similaire à la conversion individuelle de chaque monomère, ainsi qu'à la conversion molaire globale. Dans la suite de ce chapitre, nous avons donc utilisé la conversion molaire globale en monomères.

La Figure 2.3 – b montre les suivis cinétiques des copolymérisations de l'AMA et du MAPEG dans les proportions molaires 50/50 (WZ20) et 67/33 (1WZ92). Les conversions molaires globales en monomères en fonction du temps ont été déterminées par RMN ¹H (300 MHz) dans CDCl₃. La conversion est calculée par intégration des pics correspondant aux protons vinyliques des monomères AMA et MAPEG (5,7 et 6,2 ppm) à l'aide du trioxane (5,2 ppm). Nous avons observé que la vitesse de polymérisation est plus grande pour l'expérience WZ20, sans doute car la vitesse de polymérisation augmente avec la concentration initiale en monomères et que la concentration initiale en amorceur est augmentée en parallèle. Toutefois, ces réactions sont relativement lentes et les conversions molaires globales des deux monomères n'atteignent pas 100%.

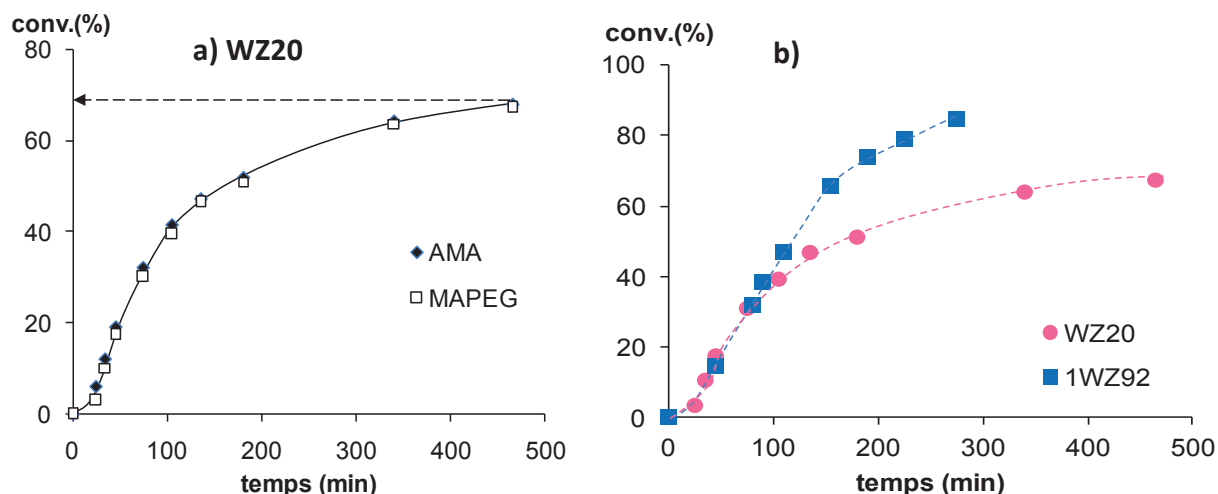


Figure 2.3 – a) Evolution des conversions molaires individuelles de chaque monomère en fonction du temps pour la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG dans le 1,4-dioxane à 80°C et amorcée par l'ACPA (expérience WZ20). b) Evolution de la conversion molaire globale en monomères en fonction du temps pour les expériences WZ20 et 1WZ92 : copolymérisations (différents rapports molaires) de l'AMA et du MAPEG (WZ20 : AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%, 1WZ92 : AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%) en présence du PTCA dans le 1,4-dioxane à 80°C.

Afin d'analyser les polymères possédant une ou plusieurs fonction(s) acide carboxylique par CES dans le THF, il est nécessaire de les transformer en fonction ester pour éliminer les interactions entre les fonctions acide et la phase stationnaire des colonnes. Cette méthode de méthylation est détaillée dans la partie expérimentale. Dans l'ensemble des cas, les valeurs de M_w/M_n issues d'analyses par CES dans le THF sont très faibles puisque inférieures à 1,2 (Figure 2.4). Les masses molaires moyennes en nombre obtenues croissent toujours linéairement avec la conversion quelle que soit la proportion molaire de l'AMA et du MAPEG démontrant le caractère contrôlé de la polymérisation. Néanmoins, les masses molaires du copolymère P(AMA-*co*-MAPEG)-TTC déterminées par CES dans le THF à l'aide d'une calibration PS sont toutes supérieures à celles calculées à partir des conversions déterminées par RMN ^1H . La calibration PMMA et la calibration PS sont toutes deux probablement inadaptées pour déterminer les masses molaires des copolymères P(AMA-*co*-MAPEG), notamment. Ces copolymères possèdent une architecture en peigne qui en solution ont un volume hydrodynamique différent des étalons utilisés.

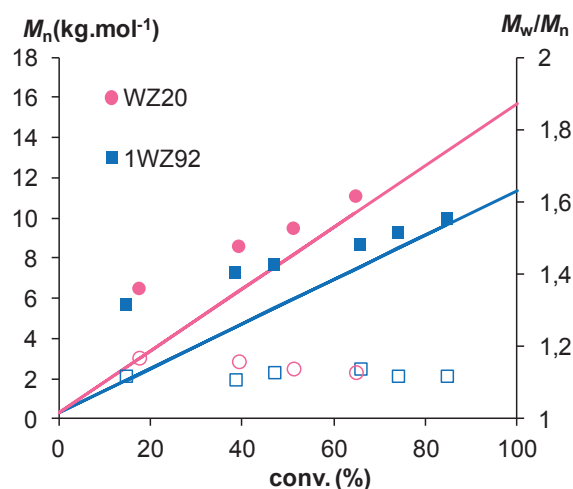


Figure 2.4 – Copolymérisations (différents rapports molaires) de l'AMA et du MAPEG (WZ20 : AMA/MAPEG=50/50, 1WZ92 : AMA/MAPEG=67/33) en présence du PTCA dans le 1,4-dioxane à 80°C. Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins) ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion moyenne en AMA et en MAPEG.

Dans la Figure 2.5, l'ensemble des chromatogrammes présentent deux pics, le premier pic correspondant au monomère MAPEG ($M_n = 950 \text{ g.mol}^{-1}$). Le second, qui représente le copolymère P(AMA-co-MAPEG), se déplace vers les masses molaires plus élevées avec la conversion molaire globale en monomères.

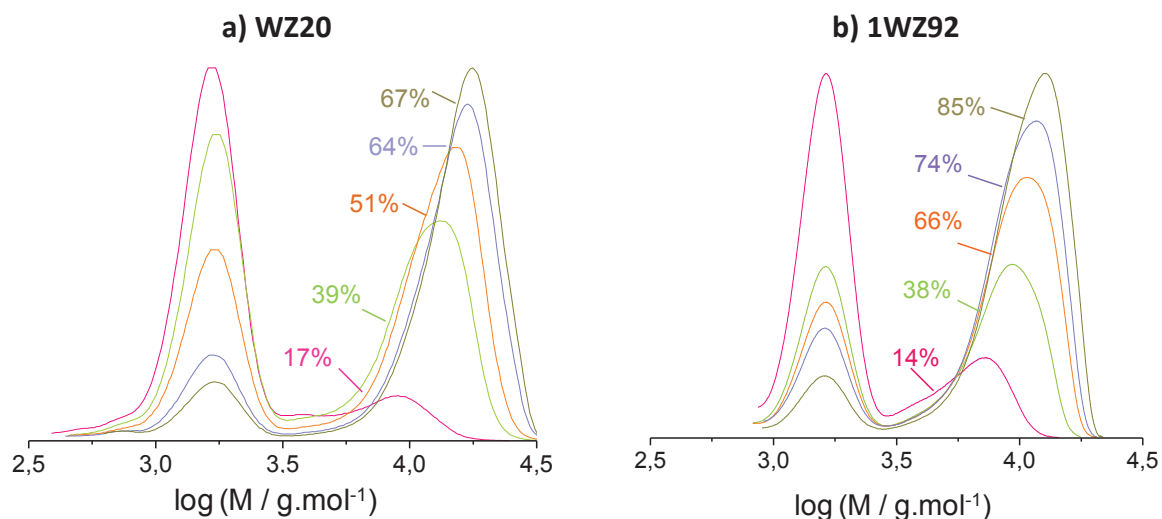


Figure 2.5 – a) Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion molaire globale en monomères pour l'expérience WZ20. b) Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion en monomères pour l'expérience 1WZ92.

La copolymérisation de l'AMA et du MAPEG dans l'eau est beaucoup plus rapide que celle dans le 1,4-dioxane. Quels que soient le rapport molaire AMA/MAPEG et la concentration initiale en monomères, les 100% de conversion sont atteints en 2 heures (Figure 2.6). Ce phénomène est dû à

des interactions physiques, et en particulier à la création de liaisons hydrogène dans l'eau à pH acide entre la fonction acide de l'AMA et la fonction éther de la chaîne latérale du MAPEG². L'existence de zones hydrophobes générées par ces interactions entre l'AMA et le MAPEG en milieu aqueux entraîne une polymérisation dans cette zone de plus forte concentration où la vitesse est plus grande. Autrement dit, nous pouvons considérer que l'AMA se polymérise dans « une matrice du MAPEG ». Pour étudier plus spécifiquement l'évolution de la cinétique des copolymérisations de l'AMA et du MAPEG, il nous faut donc déterminer la conversion de chaque monomère.

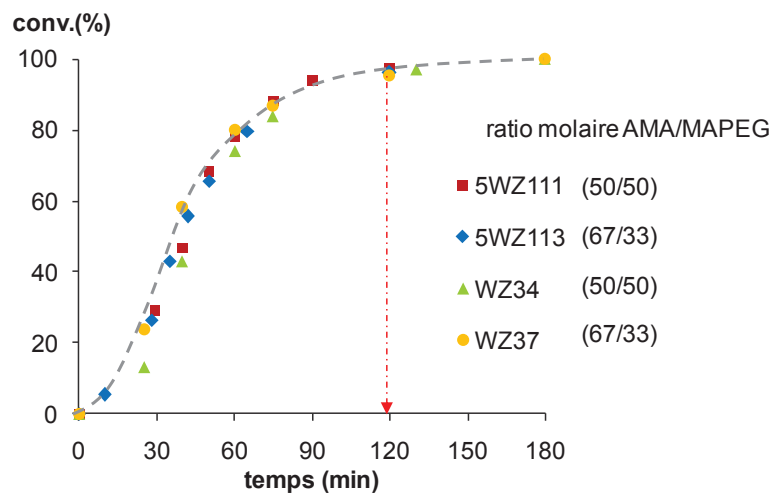


Figure 2.6 – Evolution de la conversion molaire globale en monomères en fonction du temps pour les expériences WZ34, WZ37, 5WZ111 et 5WZ113. Copolymérisations (différents rapports molaires) et différentes concentrations initiales des monomères) de l'AMA et du MAPEG (WZ34 et 5WZ111 : AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%, WZ37 et 5WZ113 : AMA/MAPEG = 67/33mol%/mol%) en présence du PTCA dans l'eau à 80°C.

De manière générale, pour la représentation de M_n en fonction de la conversion, lorsque les conversions molaires individuelles de chaque monomère dans une copolymérisation sont différentes et que les masses molaires des monomères sont également très différentes, il faut déterminer la conversion massique globale en utilisant la relation : $Conv_{wt} = Conv_{M_1} \times w_{M_1} + Conv_{M_2} \times w_{M_2}$ (avec $Conv_{wt}$ la conversion massique globale, $Conv_{M_1}$ et $Conv_{M_2}$, la conversion individuelle de chaque monomère, w_{M_1} et w_{M_2} , la fraction massique de chacun des monomères dans le mélange initial). Grâce à des déplacements chimiques suffisamment différents entre les protons vinyliques des deux monomères, les conversions individuelles de chaque monomère ont été déterminées par RMN ¹H (300 MHz) dans l'eau deutérée (D₂O).

D'après la Figure 2.7, les déplacements chimiques des protons éthyléniques des deux monomères sont assez différents pour permettre de suivre facilement la conversion individuelle des deux monomères. Les suivis cinétiques sont reportés dans la Figure 2.8. Quelle que soit la proportion molaire d'AMA et de MAPEG, les conversions individuelles se superposent parfaitement (Figure 2.8 –

a et b). Ceci veut dire que les deux monomères se polymérisent à la même vitesse relative et que la conversion molaire globale est équivalente à chaque conversion individuelle. Ainsi, à la fin de la polymérisation, nous obtenons des copolymères statistiques.

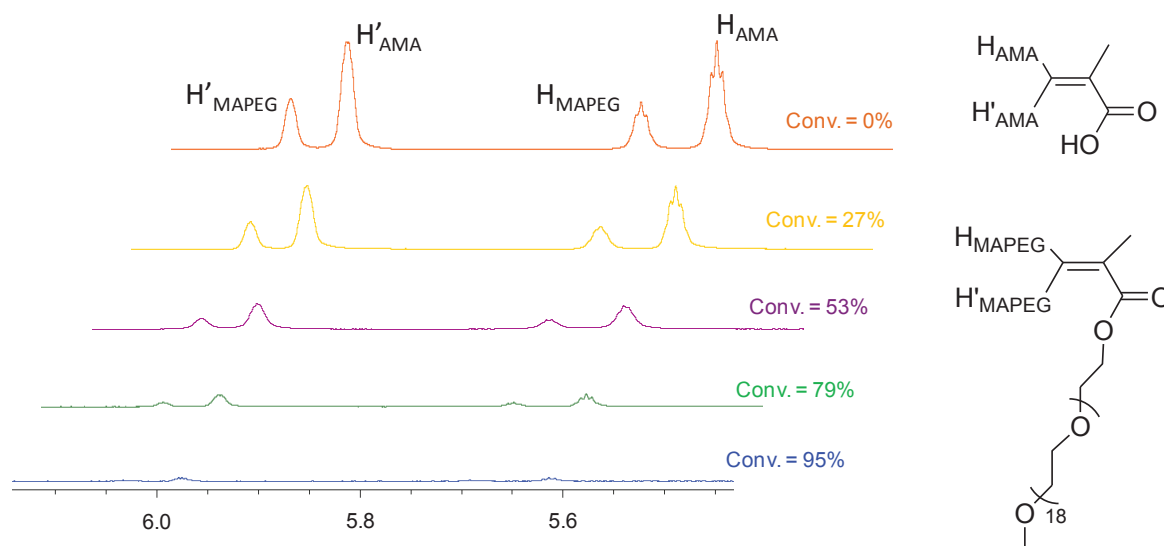


Figure 2.7–Evolution des spectres RMN ^1H à 300 MHz dans le D_2O dans la zone des protons vinyliques des monomères AMA et MAPEG avec la conversion globale pour l'expérience 5WZ113.

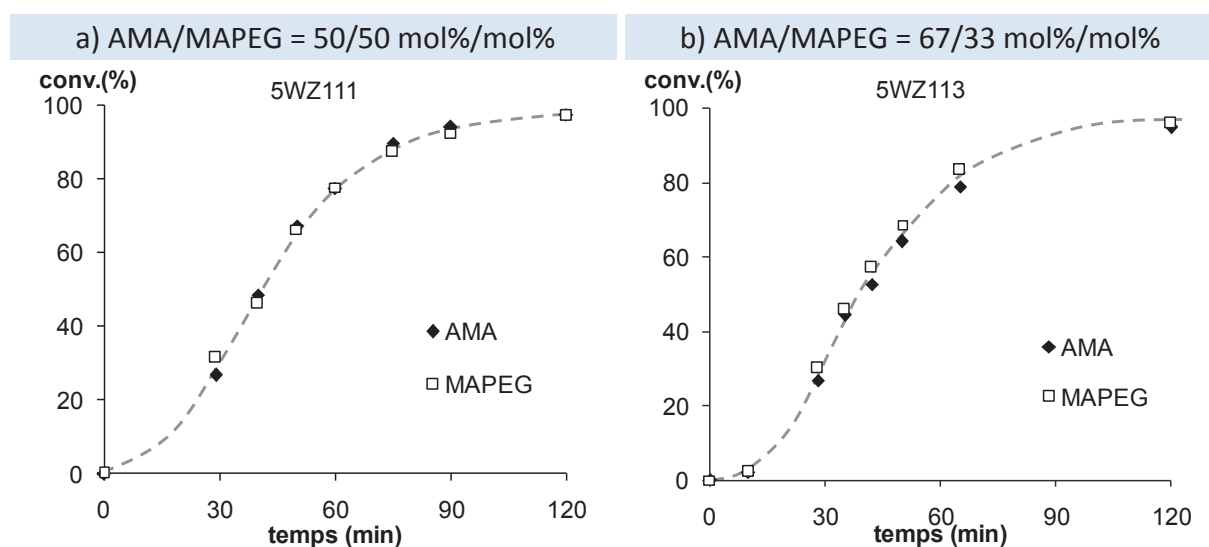


Figure 2.8 – Evolution des conversions molaires en AMA et en MAPEG en fonction du temps pour les expériences 5WZ111 (a) et 5WZ113 (b). Copolymérisations (différents rapports molaires) de l'AMA et du MAPEG (5WZ111: AMA/MAPEG = 50/50, 5WZ113 : AMA/MAPEG = 67/33) en présence du PTCA dans l'eau à 80°C.

Pour toutes les polymérisations dans l'eau, les masses molaires moyennes augmentent linéairement avec la conversion globale (Figure 2.9). Comme nous avons déjà pu l'observer pour les polymérisations dans le 1,4-dioxane, les masses molaires moyennes en nombre expérimentales du copolymère P(AMA-co-MAPEG) déterminées par CES dans le THF sont différentes des valeurs

théoriques calculées à partir des conversions données par RMN¹H. Cependant, les indices de polymolécularité (M_w/M_n) sont tous inférieurs à 1,2.

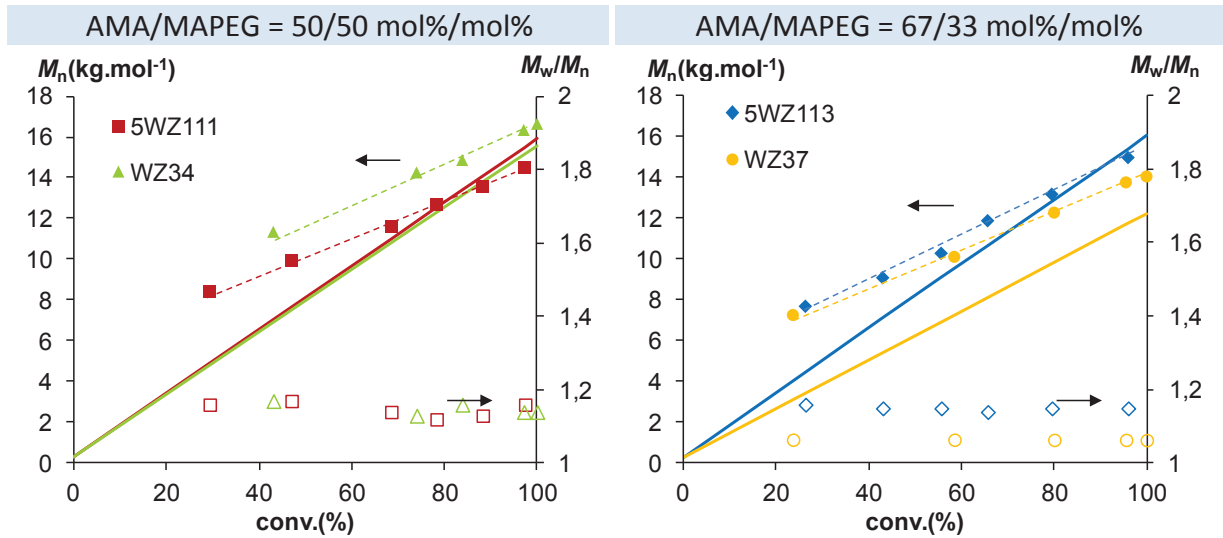


Figure 2.9 – Copolymérisation de l’AMA et du MAPEG en proportion 50/50 (gauche) et 67/33 (droite) en solution dans l’eau à 80°C en présence du PTCCA et amorcée par l’ACPA. Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins) ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion globale en monomères.

Comme le démontrent les chromatogrammes d’exclusion stérique (Figure 2.10), les distributions des masses molaires restent toujours très étroites et les pics représentant le copolymère se déplacent systématiquement vers les masses molaires plus élevées. Il faut noter que le pic représentant le monomère MAPEG n’est plus visible lorsque la conversion globale déterminée par RMN ¹H est supérieure à 95%.

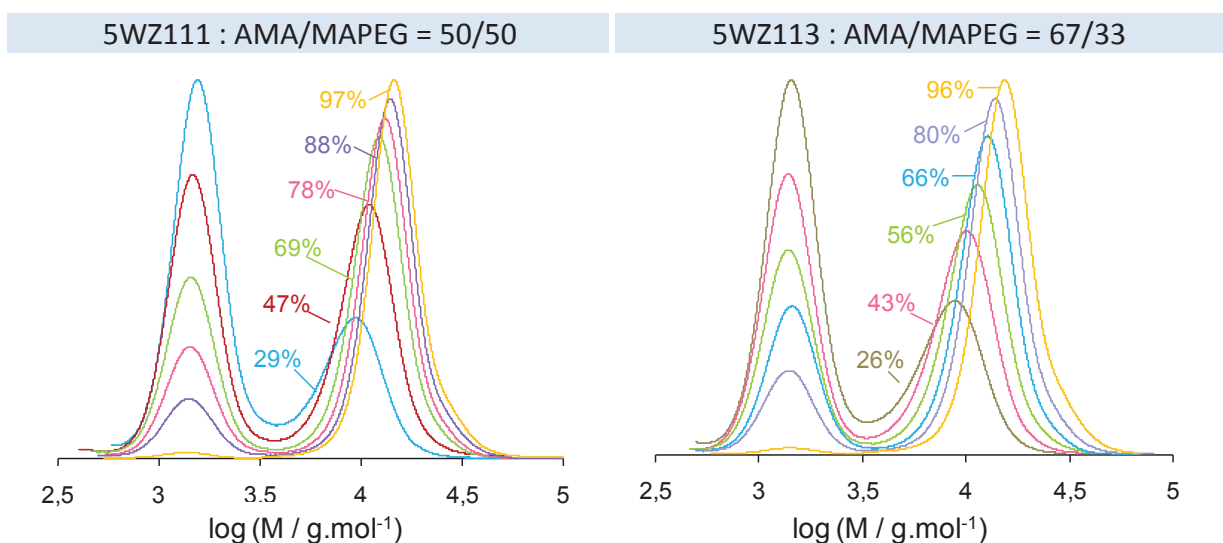


Figure 2.10 – Evolution des chromatogrammes d’exclusion stérique en fonction de la conversion globale en monomères pour les copolymérisations de l’AMA et du MAPEG dans des proportions molaires 50/50 mol%/mol% (5WZ111) et 67/33 mol%/mol% (5WZ113) en solution dans l’eau à 80°C.

2.3 Synthèses et caractéristiques des macroRAFTs : polymérisation en solution dans le 1,4-dioxane

D'après les études cinétiques réalisées précédemment, nous avons pu synthétiser différents macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC en déterminant le temps nécessaire pour lequel la conversion en monomères correspond au degré de polymérisation moyen en nombre du polymère (DP_n) que nous visons. Les macroRAFTs sont ensuite précipités dans le diéthyl éther à 15°C puis séchés sous vide pendant 12h. Ils sont alors méthylés, puis analysés par CES dans le THF. Les caractéristiques des polymérisations et des polymères sont rassemblées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3 – Résultats obtenus pour la synthèse des macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC par copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en solution dans le 1,4-dioxane à 80°C et amorcée par l'ACPA.

Exp.	Rapport molaire AMA/MAPEG	t	Conv. ^a	$M_{n,th}$ ^b	M_n^{LSc}	M_w/M_n^{PSd}	dn/dc
	(mol%/mol%)	(min)	(%)	($kg.mol^{-1}$)	($kg.mol^{-1}$)		($cm^3.g^{-1}$)
WZ25PP [§]	67/33	90	36	4,4	8,7	1,06	0,062
WZ28PP [#]	50/50	135	45	7,4	11,7	1,08	0,066

[§] Les conditions expérimentales de l'expérience WZ25PP sont issues de l'étude cinétique de l'expérience 1WZ92. [#] Les conditions expérimentales de l'expérience WZ28PP sont issues de l'étude cinétique de l'expérience WZ20. ^a La conversion molaire globale en monomères a été déterminée par RMN ¹H. ^b Les masses molaires moyennes en nombre théoriques ont été calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = (m_{AMA} + m_{MAPEG})/n_{PTTCA} \times Conv./100 + MM(PTTCA)$. ^c Les valeurs de M_n^{LS} sont issues d'une analyses par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière et ont été recalculées de manière à correspondre aux polymères sous leur forme non méthylée. ^d Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'analyses par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons PS.

Pour ces deux macroRAFTs, l'indice de polymolécularité (M_w/M_n^{PS}) est inférieur à 1,1. Les masses molaires moyennes expérimentales sont déterminées par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière (M_n^{LS}). Pour ce faire, il nous faut d'abord déterminer l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) pour des copolymères AMA/MAPEG de différentes compositions molaires. Pour la proportion molaire AMA/MAPEG = 50/50, l'indice de réfraction est de $0,062 \text{ cm}^3.g^{-1}$; pour la proportion molaire AMA/MAPEG = 67/33, il est de $0,066 \text{ cm}^3.g^{-1}$. Ces valeurs de dn/dc sont cohérentes avec la valeur du PEG linéaire ($dn/dc = 0,068 \text{ cm}^3.g^{-1}$) trouvée dans la littérature³. Malgré l'utilisation d'une technique de détermination des masses molaires absolues, les valeurs de M_n^{LS} , sont supérieures aux valeurs théoriques. Pour mieux comprendre cette différence entre les masses molaires moyennes en nombre théorique et expérimentales, nous avons analysé certains macroRAFTs par d'autres types de CES (CES dans l'eau et CES dans le DMF); les résultats sont détaillés dans la partie suivante.

2.4 Synthèses et caractéristiques des macroRAFTs : polymérisation en solution dans l'eau

2.4.1 Synthèses des macroRAFTs dans l'eau

Au cours de cette thèse, les macroRAFTs sont synthétisés non seulement par polymérisation en solution dans le 1,4-dioxane, mais aussi par polymérisation en solution dans l'eau. Dans le chapitre 3, nous présenterons le procédé « one pot » et les procédés « pseudo-one pot » dans lesquels la 1^{ère} étape présente la synthèse de macroRAFTs hydrophiles P(AMA-co-MAPEG)-TTC *via* la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en solution dans l'eau à 80°C. Dans cette partie, nous montrerons simplement certains exemples de macroRAFTs synthétisés par la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG dans l'eau à 80°C. Les caractéristiques des différents macroRAFTs seront détaillées dans les chapitres suivants au moment opportun.

La cinétique de copolymérisation dans l'eau étant établie, la synthèse de macroRAFTs sera par la suite toujours réalisée dans les mêmes conditions, c'est-à-dire dans l'eau à 80°C. La concentration initiale des deux monomères est égale à 0,4 mol.L⁻¹ pour le rapport molaire AMA/AMEPG = 50/50 et à 0,6 mol.L⁻¹ pour le rapport molaire AMA/AMEPG = 67/33. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2.4. Quels que soient la proportion molaire de AMA/MAPEG et le rapport $[AMA+MAPEG]_0/[PTTCA]_0$, la polymérisation est stoppée au bout de 2h avec des conversions globales supérieures à 95%. Tous les macroRAFTs possèdent un indice de polymolécularité (M_w/M_n) inférieur à 1,25. Ces expériences témoignent de l'excellente reproductibilité de la synthèse des macroRAFTs dans l'eau. Néanmoins, nous avons encore observé que dans tous les cas la valeur de la M_n déterminée par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière est supérieure à la valeur théorique.

Tableau 2.4 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la synthèse des macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC par copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en solution dans l'eau à 80°C et amorcée par l'ACPA. $[\text{agent RAFT}]_0/[\text{ACPA}]_0 = 5$, $[\text{AMA}+\text{MAPEG}]_0 = 0,4 \text{ mol.L}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%, $[\text{AMA}+\text{MAPEG}]_0 = 0,6 \text{ mol.L}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%.

Exp.	$[\text{ACPA}]_0$ (mmol.L ⁻¹)	$[\text{AMA}]_0/$ $[\text{PTTCA}]_0$	$[\text{MAPEG}]_0/$ $[\text{PTTCA}]_0$	Conv. ^a (%)	$M_{n,\text{th}}^b$ (kg.mol ⁻¹)	$M_n^{\text{LS}c}$ (kg.mol ⁻¹)	$M_w/M_n^{\text{PS}d}$	Référence
AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%								
1WZ191-1	1,33	8	7	98	8,0	13,4	1,12	Chapitre 4
2WZ176-1	3,70	12	11	96	11,9	19,9	1,21	Chapitre 4
WZ79-1	2,75	15	15	97	15,7	20,5	1,09	Chapitre 3
3WZ185-1	2,79	15	15	100	15,9	26,0	1,17	Chapitre 5
AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%								
1WZ186-1	5,90	13	7	98	7,7	12,0	1,17	Chapitre 4
2WZ184-1	3,79	20	10	98	11,4	20,4	1,25	Chapitre 4
1WZ66-1	2,90	28	14	97	15,6	23,1	1,13	Chapitre 3
4WZ47-1	2,81	28	14	100	15,9	25,8	1,18	Chapitre 4
5WZ22-1	2,80	28	14	99	16,0	24,6	1,14	Chapitre 5

^a La conversion molaire en globale a été déterminée par RMN ¹H. ^b Les masses molaires théoriques ont été calculées à partir de l'expression suivante : $M_{n,\text{th}} = (m_{\text{AMA}} + m_{\text{MAPEG}})/n_{\text{PTTCA}} + \text{MM}(\text{PTTCA})$. ^c Les valeurs de M_n^{LS} sont issues d'une analyse par CES munie d'une détection par diffusion de la lumière et ont été recalculées de manière à correspondre aux polymères sous leur forme non méthylée. ($dn/dc = 0,062 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%, $dn/dc = 0,066 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%). ^d Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'analyses par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons PS.

2.4.2 Caractéristiques des macroRAFTs dans l'eau

Dans cette partie, trois macroRAFTs de différents rapports molaires AMA/MAPEG et de différents rapports $[\text{AMA}+\text{MAPEG}]_0/[\text{PTTCA}]_0$ ont été analysés par différentes méthodes de CES munies d'une détection par diffusion de la lumière de manière à confronter les masses molaires « vraies » (M_n^{LS}) entre elles et à la masse molaire moyenne en nombre théorique. Les conditions expérimentales pour la synthèse des macroRAFTs ont été présentées dans la partie précédente (Tableau 2.4). Trois méthodes de CES ont été utilisées : CES dans le THF, CES dans l'eau et CES dans le DMF. Il faut noter que les macroRAFTs sont d'abord méthylés pour être analysés par CES dans le THF, tandis qu'ils sont directement analysés par les deux autres CES sans méthylation. Il faut donc noter aussi que, dans le cas des analyses par CES dans le THF, les valeurs de M_n^{LS} ont été recalculées de manière à correspondre aux polymères sous leur forme non méthylée.

Pour déterminer les masses molaires M_n^{LS} , l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) des espèces analysées a été déterminé « en ligne ». La méthode de détermination est détaillée dans la partie expérimentale. Les différents dn/dc sont obtenus en fonction du rapport molaire AMA/MAPEG et de la méthode de CES (Tableau 2.5).

Tableau 2.5 – Valeurs de l'indice de réfraction déterminées par différentes méthodes de Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES).

ratio molaire AMA/MAPEG	dn/dc (cm ³ .g ⁻¹)		
	CES dans le THF	CES dans l'eau ^a	CES dans le DMF/LiBr
50/50	0,062	0,135	0,051
67/33	0,066	0,130	0,055

^a Les mesures sont effectuées dans une solution aqueuse de Na₂HPO₄ à une concentration de 0,1 mol.L⁻¹ avec 200 ppm de NaNO₃. (Voir annexes : partie expérimentale)

Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre (M_n^{LS}) et des indices de polymolécularité (M_w/M_n) issues des analyses par différentes CES munie d'une détection par diffusion de la lumière sont rassemblées dans le Tableau 2.6. Quelle que soit la CES utilisée, les valeurs de M_n^{LS} des macroRAFTs sont supérieures à celles du M_n théorique. Ce phénomène a déjà été observé par S. Boissé¹ au cours de sa thèse dans le cas des macroRAFTs constitués des monomères (M)APEG (7 ou 8 unités de OE). Dans notre cas, les masses molaires moyennes en nombre M_n^{LS} déterminées par CES dans l'eau ou dans le DMF sont relativement plus proches de M_n théoriques (Tableau 2.6). M_n^{LS} obtenues par CES dans le THF semble être la plus éloignée de la réalité. C'est par ailleurs la seule valeur qui est déterminée après méthylation des copolymères. Cette dernière pourrait être à l'origine des différences observées entre le CES dans le THF d'une part et le CES dans l'eau ou dans le DMF d'autre part. Une analyse des macroRAFTs après méthylation par CES dans le DMF pourrait être envisagée dans le but de comparer les résultats avec ceux obtenus par CES dans le DMF sans méthylation. Néanmoins, pour des raisons expérimentales qui seront expliquées plus tard, nous avons choisi d'utiliser la CES dans le THF dans les chapitres suivants.

Tableau 2.6 – Détermination des masses molaires moyennes en nombre et des indices de polymolécularité des macroRAFTs.

Exp.	RMN ^1H	CES dans le THF		CES dans l'eau		CES dans le DMF/LiBr	
	$M_{n,\text{th}}^{\text{a}}$	M_n^{LSb}	M_w/M_n^{PSc}	M_n^{LSd}	M_w/M_n^{d}	M_n^{LSe}	M_w/M_n^{e}
	($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)		($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)		($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	
2WZ176-1	11,9	19,9	1,21	14,5	1,01	13,7	1,18
2WZ184-1	11,4	20,4	1,25	16,1	1,03	16,7	1,08
5WZ22-1	16,0	24,6	1,14	20,4	1,17	18,8	1,08

^a Les masses molaires moyennes en nombre théoriques ont été calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,\text{th}} = (m_{\text{AMA}} + m_{\text{MAPEG}})/n_{\text{PTTCA}} \times \text{Conv.}/100 + \text{MM}(\text{PTTCA})$, avec la conversion molaire globale en monomères (Conv.) déterminée par RMN ^1H . ^b Les valeurs de M_n^{LS} sont issues d'une analyses par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière et ont été recalculées de manière à correspondre aux polymères sous leur forme non méthylée. ^c Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'analyses par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^d Les valeurs de M_n^{LS} et M_w/M_n sont issues d'une analyses par CES dans l'eau munie d'une détection par diffusion de la lumière. ^e Les valeurs de M_n^{LS} et M_w/M_n sont issues d'une analyses par CES dans le DMF munie d'une détection par diffusion de la lumière.

2.5 Conclusion

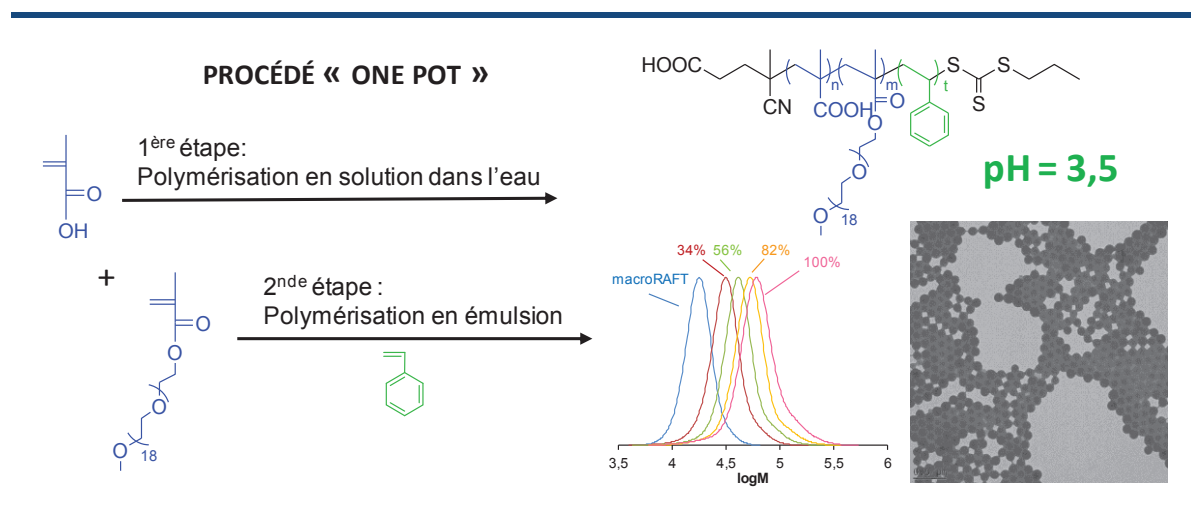
En conclusion, les macroRAFTs hydrophiles P(AMA-co-MAPEG)-TTC de différentes compositions et de différentes masses molaires ont été synthétisés de manière contrôlée par RAFT et analysés précisément. Ces macroRAFTs peuvent être synthétisés à la fois dans le 1,4-dioxane et dans l'eau. Il est intéressant de noter que la synthèse de P(AMA-co-MAPEG)-TTC dans l'eau est plus rapide que celle dans le 1,4-dioxane. De plus, la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG dans l'eau est reproductible. Quels que soient la composition molaire AMA/MAPEG et le rapport $[\text{AMA}+\text{MAPEG}]_0/[\text{agent RAFT}]_0$, la conversion molaire globale en monomères est proche de 100% après 2 heures de polymérisation. Cependant, des problèmes de détermination des masses molaires moyennes en nombre expérimentales (M_n^{LS}) ont été rencontrés. Nous avons utilisé plusieurs types de CES munies d'une détection par diffusion de la lumière pour mesurer la masse molaire M_n^{LS} . Toutes les masses molaires déterminées par CES (M_n^{LS}) sont supérieures aux M_n théoriques. Ces macroRAFTs vont par la suite être utilisés pour la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles en milieu hétérogène.

Références bibliographiques

1. Boisse, S., *Thèse de doctorat*. Université Pierre et Marie Curie: **2010**.
2. Rinaldi, D.; Hamaide, T.; Graillat, C.; D'Agosto, F.; Spitz, R.; Georges, S.; Mosquet, M.; Maitresse, P. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2009**, 47, (12), 3045-3055.
3. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; Bloch, D., *Polymer Handbook 4th Edition*. John Wiley & Sons: **2005**.

CHAPITRE 3

POLYMERISATION RADICALE CONTROLEE DU STYRENE EN EMULSION AQUEUSE A PH 3,5 EN PRESENCE D'UN AGENT RAFT MACROMOLECULAIRE : VERS L'OBTENTION DE PARTICULES SPHERIQUES



Sommaire du chapitre

3.1	Introduction.....	79
3.2	Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 3,5 par voie « two pot »	82
3.3	Polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau à pH 3,5 en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC par voie « one pot »	87
3.3.1	Influence du rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA-co-MAPEG)-TTC}]_0$	87
3.3.2	Influence du procédé.....	106
3.3.3	Influence de la température.....	110
3.4	Synthèse de nanogels par voie « one pot »	113
3.4.1	Addition du réticulant au début de la polymérisation en émulsion	115
3.4.2	Addition du réticulant au cours de la polymérisation en émulsion	117
3.4.3	Comparaison des nanogels obtenus selon les trois méthodes de réticulation	124
3.4.4	Analyse par RMN DOSY ^1H	126
3.5	Détermination de la masse molaire d'une particule sphérique en utilisant la spectrométrie de masse avec détection de charge	128
3.5.1	Principe de l'analyse CDMS	129
3.5.2	Résultats et discussions.....	130
3.6	Conclusion	132

3.1 Introduction

La polymérisation radicalaire contrôlée de monomères hydrophobes en présence d'un agent RAFT macromoléculaire en milieu hétérogène sans tensioactif est une technique possédant plusieurs avantages. Elle permet non seulement de former des particules de latex mais aussi de contrôler leur structure interne et de les fonctionnaliser en surface. Elle permet ainsi d'obtenir des objets parfaitement définis des points de vue colloïdal et macromoléculaire, pouvant éventuellement conduire à de nouveaux matériaux. Cependant il est difficile d'obtenir un bon contrôle des masses molaires en même temps qu'une bonne stabilité colloïdale.

Plusieurs études ont été effectuées par le passé au sein de notre équipe. Rieger et al¹ ont réussi pour la première fois à contrôler la polymérisation radicalaire en émulsion batch du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle en présence d'un macroRAFT amphiphile de type acide 2-(dodécylthiocarbonothioylthio)-2-méthylpropanoïque (TTC-C₁₂H₂₅) comportant un segment hydrophile de poly(éthylène glycol) (PEG). Ces mêmes auteurs ont ensuite développé leur système en utilisant différents macroRAFTs à base de poly(*N,N'*-diméthylacrylamide) (PDMAAm)². Plus récemment, Boissé et al³ ont étudié la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence de différents macroRAFTs constitués d'unités acide (méth)acrylique (A(M)A) et de chaînes pendantes poly(éthylène glycol) (PEG), notés ainsi P(AA-*co*-APEG) et P(AMA-*co*-MAPEG). Il faut préciser que les monomères APEG et MAPEG utilisés possédaient 7 à 8 unités oxyde d'éthylène (OE). Durant la thèse de S. Boissé³, la méthode alliant à la fois la synthèse des copolymères à blocs amphiphiles et leur assemblage par polymérisation RAFT en émulsion a permis pour la première fois d'obtenir des nanoparticules non sphériques.

Dans les chapitres suivants, nous présenterons le travail effectué sur le développement et la compréhension de l'assemblage de copolymères sous différentes formes (chapitres 4 et 5). Au cours de cette thèse, notre étude consacrée à la synthèse et à l'assemblage dans l'eau de copolymères à blocs amphiphiles a débuté par la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence de macroRAFTs P(AMA-*co*-MAPEG)-TTC de différentes compositions à pH 3,5.

En général, la synthèse d'un macroRAFT se fait par polymérisation en solution dans un solvant organique (Figure 3.1). Il est préférable de se limiter à des conversions faibles pour éviter la création de chaînes mortes due à différentes réactions secondaires de terminaison et de transferts

irréversibles (en particulier le transfert au solvant). Après une étape de purification, les macroRAFTs peuvent être employés dans la polymérisation en émulsion. Il s'agit donc d'une polymérisation en émulsion aqueuse sans tensio-actifs en présence d'un macroRAFT hydrosoluble. Nous l'appelons ici système « two pot » (voir le schéma de la Figure 3.1).

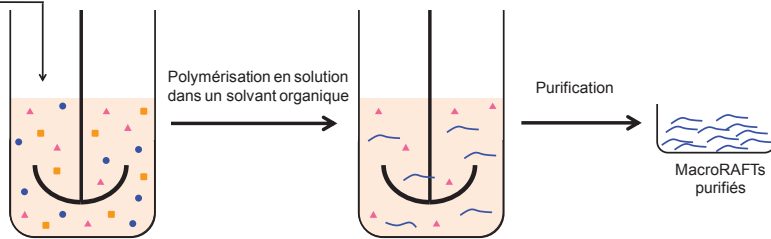
Afin de simplifier la synthèse, nous avons exploité le procédé « one pot ». L'avantage de ce procédé est qu'il permet de synthétiser en gros volume des copolymères à blocs amphiphiles en milieu aqueux sans aucune étape de purification intermédiaire. Dans ce procédé, deux étapes successives sont effectuées dans le même réacteur (Figure 3.1). La 1^{ère} étape représente la synthèse de macroRAFTs par la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en solution dans l'eau à 80°C. Après 2h de polymérisation, la conversion en monomères est proche de 100%. Ces copolymères hydrophiles fonctionnalisés par un groupement trithiocarbonate, nommés macroRAFTs (P(AMA-co-MAPEG)-TTC), sont ensuite utilisés comme agents de contrôle dans la 2^{nde} étape de polymérisation en émulsion. La synthèse et l'auto-assemblage simultanés de copolymères à blocs amphiphiles sont réalisés lors de cette 2^{nde} étape *via* la polymérisation d'un monomère hydrophobe en émulsion aqueuse. Au cours de cette thèse, dans le but de différencier ces deux étapes dans une même expérience, la 1^{ère} étape de l'expérience « X » sera notée « X-1 », et la 2^{nde} étape de la même expérience sera notée « X ».

Dans ce chapitre, nous présenterons dans un premier temps la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT par le procédé « two-pot ». Dans la seconde partie, nous nous intéresserons au procédé simplifié, « one pot », pour synthétiser des copolymères à blocs amphiphiles. Dans la troisième partie, nous présenterons la réticulation des nano-particules *via* le même procédé « one pot ». Enfin, la quatrième et dernière partie traitera de la détermination de la masse molaire d'une particule sphérique en utilisant une technique non conventionnelle pour ce type d'objet : la spectrométrie de masse.

« TWO POT »

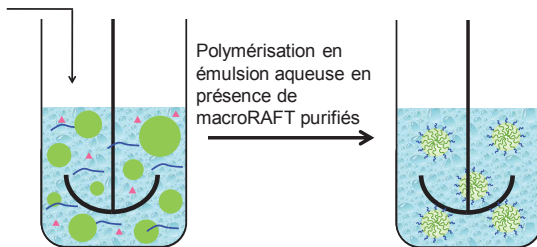
amorçeur
monomère hydrophile
agent RAFT,
solvant organique

Synthèse de macroRAFTs



macroRAFT purifié
monomère hydrophobe
amorçeur, sel, eau

Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles



	amorçeur
	monomère hydrophile
	agent RAFT
	macroRAFT formé dans la 1 ^{ère} étape
	gouttelette de monomère hydrophobe
	nanoparticule
	solvant organique
	eau

« ONE POT »

amorçeur
monomère hydrophile
agent RAFT,
solvant organique

monomère hydrophobe
amorçeur, sel, eau

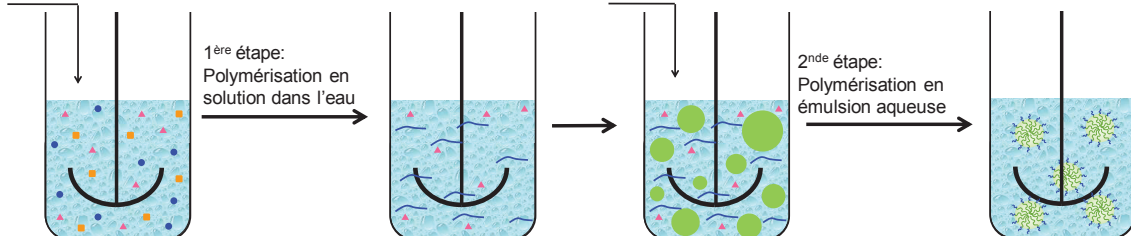


Figure 3.1 – Représentation schématique des méthodes « two pot » et « one pot ».

3.2 Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 3,5 par voie « two pot »

Une partie des résultats suivants a fait l'objet d'une publication⁴ :

Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, 7584-7593.

Dans le chapitre 2, un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC de masse molaire moyenne en nombre (M_n^{LS}) 11,7 kg.mol⁻¹ déterminée par CES dans le THF, avec un indice de polymolécularité (M_w/M_n) de 1,08, a été décrit (partie 2.3). Afin de pouvoir comparer avec le procédé « one-pot » présenté dans la partie suivante, une étude préliminaire a consisté à utiliser ce macroRAFT lors de la polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau à pH 3,5 et à 80°C (Figure 3.2). Trois expériences ont été réalisées en fixant la concentration initiale du styrène à 2,0 mol.L_{H2O}⁻¹. Les rapports molaires [styrène]₀/[P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC]₀ déterminant le DP_n théorique du bloc polystyrène à conversion totale ont été fixés respectivement à 340, 600 et 790. Le Tableau 3.1 rassemble les conditions expérimentales et les résultats obtenus pour ces trois expériences.

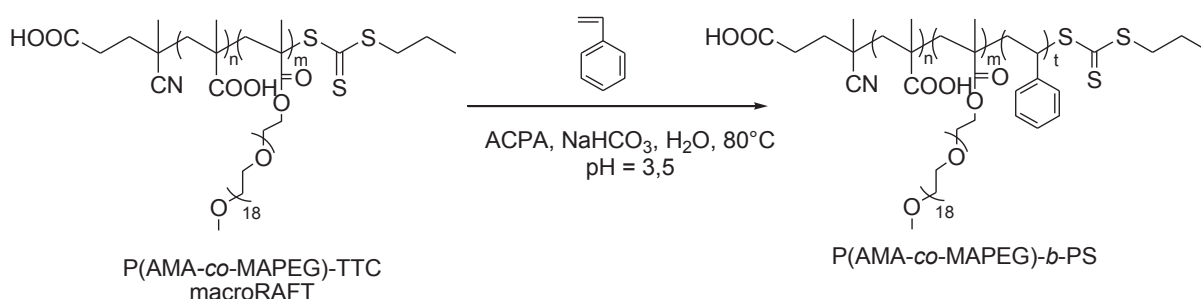


Figure 3.2 – Schéma de synthèse des copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-b-PS par polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et à 80°C.

Tableau 3.1 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_n^{LS} = 11,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_w/M_n = 1,08$) et amorcée par l'ACPA à 80°C pour différents rapports [styrène]₀/[P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC]₀. [styrène]₀ = 2 M_{H₂O}, pH = 3,5, [NaHCO₃]₀/[ACPA]₀ = 3,5.

Exp.	[ACPA] ₀	[macroRAFT] ₀	[S] ₀	τ ^a	t	Conv. ^b	M _{n,th} ^c	M _n ^{LS,d}	M _w /M _n ^{PS,e}	dn/dc ^f	D _z ^g	σ ^g
	(mM _{H₂O})	(mM _{H₂O})	(mM _{H₂O})	(%)	(min)	(%)	(kg.mol ⁻¹)	(kg.mol ⁻¹)	(cm ³ .g ⁻¹)	(nm)		
WZ59	1,03	5,84	340		85	50	32,2	32,5	1,32	0,136	80	0,17
					90	76	41,3	42,3	1,26	0,148	82	0,23
				27,8	180	98	49,2	48,1	1,23	0,154	82	0,27
WZ87	0,70	3,34	600		80	61	52,0	50,4	1,29	0,156	97	0,24
					85	74	60,1	57,1	1,27	0,160	101	0,20
				24,8	300	98	75,6	74,3	1,24	0,165	100	0,21
WZ90	0,52	2,51	790		75	66	68,9	64,1	1,67	0,163	80	0,08
					85	88	87,0	78,3	1,73	0,168	94	0,17
				23,8	180	99	96,3	93,0	1,65	0,170	95	0,16

^a Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^b La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^c Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = [\text{styrène}]_0 / [\text{macroRAFT}]_0 \times \text{Conv.} / (100 + M_n^{LS}(\text{macroRAFT}))$. ^d Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière. ^e Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^f $dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,062 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et w_y est la fraction massique du PS ($(dn/dc)_y = 0,185 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). ^g Le diamètre moyen en intensité (D_z) et la polydispersité de la dispersion (σ) sont déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

- *Cinétique de polymérisation et contrôle des masses molaires*

La Figure 3.3 présente l'évolution de la conversion en monomère en fonction du temps pour ces expériences. Les trois cinétiques de polymérisation apparaissent identiques et rapides. Une période d'inhibition de 50 minutes est observée, et des conversions proches de 100% sont atteintes en environ 3h. Il est donc évident que la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 3,5 par voie « two pot » est rapide et efficace.

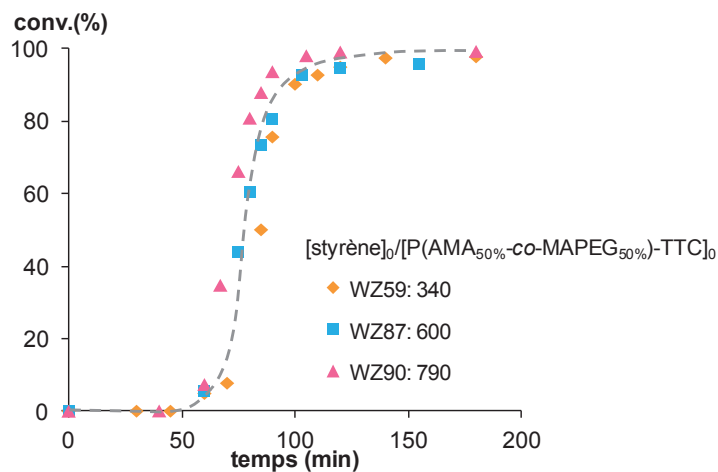


Figure 3.3 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour les polymérisations du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC (macroRAFT WZ28PP : $M_n^{LS} = 11,7 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1,08$) à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports molaires $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA}_{50\%}\text{-co-MAPEG}_{50\%})\text{-TTC}]_0$. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 3.1.

Sur la Figure 3.4 – a sont reportées, en fonction de la conversion, les masses molaires moyennes en nombre et les indices de polymolécularité des copolymères à blocs amphiphiles. Les trois droites représentent les valeurs théoriques des masses molaires moyennes en nombre attendues dans le cas d'un contrôle idéal de la polymérisation. L'équation de la droite s'écrit comme suit :

$$M_{n,th} = M_n^{LS}(\text{macroRAFT}) + \frac{[\text{monomère}]_0}{[\text{macroRAFT}]_0} \times MM(\text{monomère}) \times \text{Conv.}/100 \quad (3.1)$$

avec	$M_n^{LS}(\text{macroRAFT})$	masse molaire moyenne en nombre expérimentale du macroRAFT déterminée par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($M_n^{LS} = 11,7 \text{ kg.mol}^{-1}$)
	$[\text{monomère}]_0$	concentration initiale apparente en monomère / $\text{mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$
	$[\text{macroRAFT}]_0$	concentration initiale en macroRAFT / $\text{mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$
	$MM(\text{styrène})$	masse molaire du monomère ($104,15 \text{ g.mol}^{-1}$)
	Conv.	conversion en monomère à l'instant t / sans unité

Au cours de cette thèse, pour tous les polymères contenant le MAPEG ($M_n \approx 950 \text{ g.mol}^{-1}$), il est à noter que les masses molaires ont dû être déterminées par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière étant donné qu'une calibration réalisée à partir de d'étalons de PS ou de PMMA n'est absolument pas adaptée en raison de l'architecture et des paramètres de Mark-Houwink qui diffèrent. Pour ce faire, il est indispensable de tout d'abord déterminer l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) des polymères. Pour les macroRAFTs, les valeurs de dn/dc sont déterminées directement par CES. Pour nos copolymères à blocs amphiphiles, les valeurs de dn/dc peuvent être estimées à partir de la relation suivante :

$$dn/dc_{\text{copolymère}} = dn/dc_{\text{bloc hydrophile}} \times w_{\text{bloc hydrophile}} + dn/dc_{\text{bloc hydrophobe}} \times w_{\text{bloc hydrophobe}} \quad (3.2)$$

où w représente la fraction massique des blocs hydrophile ou hydrophobe, déterminée à partir de la conversion. Les valeurs de dn/dc pour les trois expériences en fonction de la conversion ainsi que les masses molaires moyennes expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 3.1.

D'autre part, avant de passer aux analyses de nos copolymères par CES dans le THF, les fonctions acide contenues dans le copolymère doivent être modifiées par un agent de méthylation, le trimethylsilyldiazomethane⁵. Cette transformation des unités acide carboxylique en unités ester (voir la partie expérimentale) empêche toute interaction entre les chaînes macromoléculaires et les colonnes d'exclusion stérique lors de l'analyse et améliore la solubilité du polymère dans le THF. Cette technique a été appliquée pour tous les polymères contenant des unités acide carboxylique.

Nous avons observé que, indépendamment de la durée de la polymérisation, les masses molaires moyennes en nombre expérimentales augmentent en fonction de la conversion en monomère en bon accord avec la droite théorique (Figure 3.4 – a et Tableau 3.1). De faibles indices de polymolécularité (M_w/M_n), bien inférieurs à 1,5, sont également observés pour les expériences WZ59 et WZ87 dans lesquelles le rapport $[\text{monomère}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ est relativement faible. Cependant, les indices de polymolécularité pour l'expérience WZ90 sont légèrement plus grands. Par ailleurs, un exemple de la superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion en monomère montre un déplacement quasi complet des pics vers des masses molaires plus élevées (Figure 3.4 – b). Néanmoins une petite trainée sur les faibles masses molaires correspondant au pic de macroRAFT résiduel a été observée lorsque la conversion en monomère est faible.

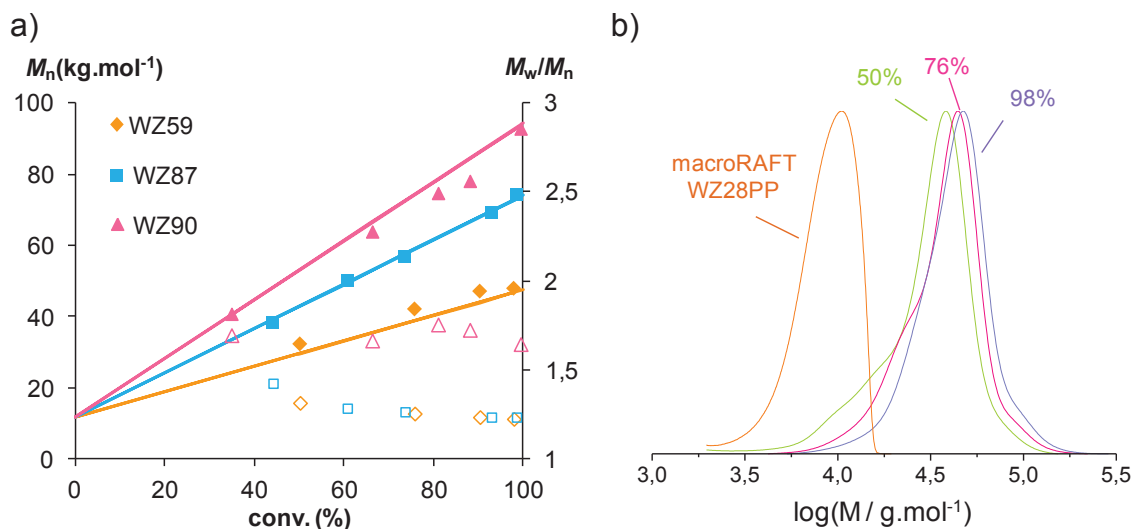


Figure 3.4 – Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_n = 11,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_w/M_n = 1,08$) à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA}_{50\%}\text{-co-MAPEG}_{50\%})\text{-TTC}]_0$. a) Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins) ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion en monomère. b) Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique du macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC (WZ28PP) et des copolymères P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-b-PS pour l'expérience WZ59. Les Conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 3.1.

- *Caractéristiques colloïdales*

Après 5 heures de polymérisation, nous avons obtenu des latex blancs et opaques. Ces latex sont stables et ne présentent pas de coagulum. Les échantillons de la dispersion de copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-b-PS ont été analysés par diffusion dynamique de la lumière (DDL) à différentes conversions. Tout d'abord, nous avons remarqué que, quels que soient le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ et la concentration initiale en macroRAFT, les particules sont sphériques et globalement de même diamètre, compris entre 80 et 100 nm. La taille des particules augmente légèrement avec la conversion. Rappelons que dans une dispersion idéale la polydispersité (σ) est inférieure à 0,1. Dans notre cas, les polydispersités des latex (σ) sont comprises entre 0,16 et 0,27. Néanmoins, les clichés de MET effectués sur les latex finaux (Figure 3.5) montrent des tailles de particules assez homogènes. D'un point de vue général, les analyses montrent que les dispersions finales sont stables et ne présentent qu'une seule population de particules sphériques.

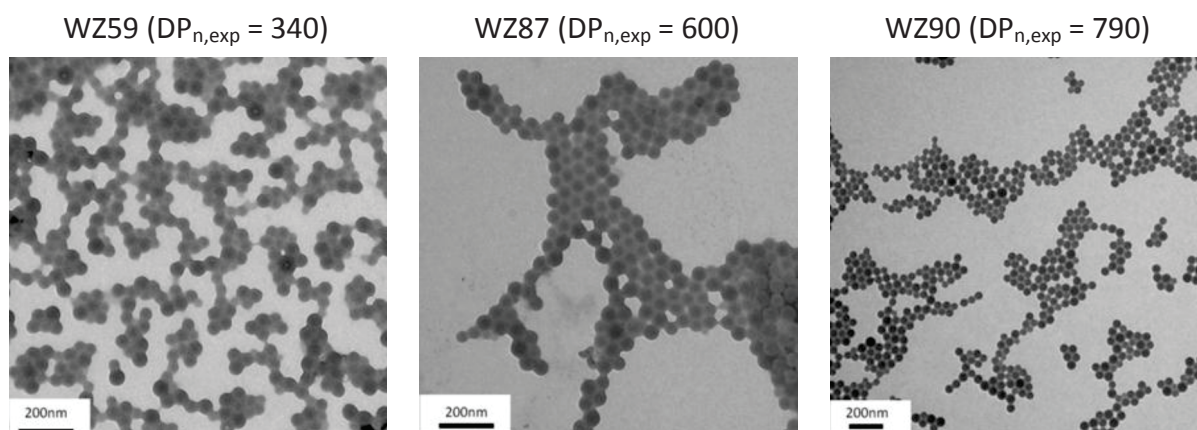


Figure 3.5 – Clichés réalisés par MET sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC (WZ28PP) à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports [styrène]₀/[P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC]₀.

3.3 Polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau à pH 3,5 en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC par voie «one pot»

Une partie des résultats suivants a fait l'objet d'une publication⁴ :

Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, 7584-7593.

3.3.1 Influence du rapport [styrène]₀/[P(AMA-co-MAPEG)-TTC]₀

La Figure 3.6 présente le schéma de synthèse de copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PS par voie «one pot». La 1^{ère} étape, correspondant à la synthèse du macroRAFT par polymérisation en solution dans l'eau, a été décrite dans le chapitre 2. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus pour la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG sont rassemblés dans le Tableau 3.2. Quelle que soit la proportion molaire de l'AMA et du MAPEG, la masse molaire moyenne théorique du macroRAFT visée est d'environ 16 kg.mol⁻¹. Il est à noter que la conversion en monomères est proche de 100% au bout de 2 heures de polymérisation pour toutes les expériences et que les indices de polymolécularité sont tous très faibles (< 1,15).

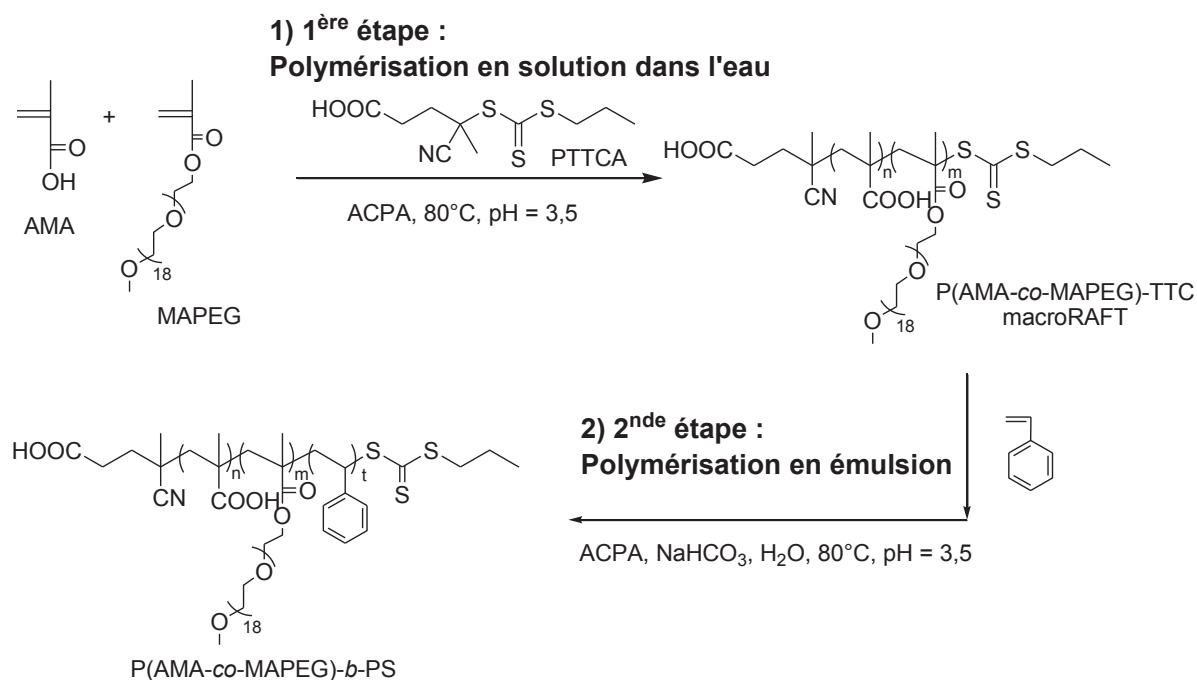


Figure 3.6 – Schéma de la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-b-PS par voie « one pot ».

Tableau 3.2 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour les copolymérisations de l'AMA et du MAPEG en présence du PTTCa à 80°C, à pH 3,5 dans l'eau, et amorcées par l'ACPA pendant la 1^{ère} étape de la voie « one pot », $[\text{PTTCa}]_0/[\text{ACPA}]_0 = 5$.

Exp.	$[\text{AMA} + \text{MAPEG}]_0$ (mol.L ⁻¹)	$[\text{AMA}]_0/[\text{PTTCa}]_0$	$[\text{MAPEG}]_0/[\text{PTTCa}]_0$	Conv. ^a (%)	$M_{n,\text{th}}^b$ (kg.mol ⁻¹)	$M_n^{\text{LS}c}$ (kg.mol ⁻¹)	$M_w/M_n^{\text{PS}d}$
Série I : AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%							
1WZ78-1		16	15	97	15,9	20,4	1,13
WZ62-1		16	15	96	15,7	20,6	1,08
WZ75-1	0,4	16	15	98	16,3	23,0	1,09
WZ79-1		15	15	97	15,7	20,5	1,09
WZ83-1		16	15	96	16,2	22,4	1,09
Série II : AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%							
1WZ66-1		28	14	97	15,6	23,1	1,13
1WZ40-1		28	14	98	15,6	23,0	1,14
WZ170-1	0,6	29	14	98	15,8	23,8	1,12
WZ109-1		28	14	97	15,7	21,0	1,14
1WZ44-1		29	14	98	15,8	22,4	1,10

^a La conversion molaire globale a été déterminée par RMN ¹H. ^b Les masses molaires moyennes en nombre théoriques ont été calculées à la conversion de 100% à partir de l'expression suivante: $M_{n,\text{th}} = (m_{\text{AMA}} + m_{\text{MAPEG}})/n_{\text{PTTCa}} + \text{MM}(\text{PTTCa})$ ^c Les valeurs de M_n^{LS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière et ont été recalculées de manière à correspondre aux polymères sous leur forme non méthylée. ($dn/dc = 0,062 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 50/50, $dn/dc = 0,066 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 67/33). ^d Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'analyses par CES dans le THF, à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS.

- *Détermination de la masse molaire moyenne en nombre théorique*

Avant d'interpréter les résultats des masses molaires moyennes en nombre expérimentales déterminées par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière, il faut d'abord déterminer les valeurs attendues, c'est-à-dire l'équation de la droite théorique représentant $M_{n,th}$ en fonction de la conversion. De manière générale, $M_{n,th}$ dans le cas d'un copolymère dibloc est calculée selon l'équation suivante :

$$M_{n,th} = M_n(\text{macroRAFT}) + \frac{[\text{monomère}]_0}{[\text{macroRAFT}]_0} \times MM(\text{monomère}) \times \text{Conv.}/100$$

Dans notre cas, on peut considérer diverses méthodes de calcul suivant les valeurs que l'on prend pour $[\text{macroRAFT}]_0$ et pour $M_n(\text{macroRAFT})$ (valeurs théoriques ou valeurs expérimentales). Elles devraient normalement donner le même résultat si la valeur de M_n des copolymères hydrophiles précurseurs avait pu être établie avec précision ; ce n'est malheureusement pas le cas. Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2, la détermination expérimentale de la M_n du macroRAFT est délicate. Bien que des évolutions linéaires avec la conversion et de faibles indices de polymolécularité ont été obtenus, les valeurs de M_n expérimentales restent légèrement différentes des valeurs de M_n théoriques. Ainsi, il est important de considérer avec soin les valeurs des masses molaires de macroRAFTs à utiliser ici pour suivre l'évolution des masses molaires, et donc le contrôle de la synthèse des copolymères à blocs amphiphiles.

Dans la logique d'une réaction « one-pot » (c'est-à-dire, sans isolation ni purification du macroRAFT), il nous a paru approprié de considérer pour $[\text{macroRAFT}]_0$ la valeur de la concentration initiale en agent RAFT puisque c'est la molécule réellement introduite dans le milieu réactionnel et à partir de laquelle les copolymères à blocs vont se construire. En ce qui concerne $M_n(\text{macroRAFT})$, compte-tenu de la méthode d'analyse des M_n des copolymères à blocs par CES dans le THF, nous avons opté pour la valeur expérimentale, elle aussi déterminée par CES dans le THF avec une détection par diffusion de la lumière.

En conclusion, pour déterminer la valeur de M_n théorique d'un copolymère à blocs amphiphile synthétisé par voie « one pot », il nous a paru plus logique d'utiliser le calcul donné par l'équation suivante :

$$M_{n,th} = M_n^{LS}(\text{macroRAFT}) + \frac{[\text{monomère}]_0}{[\text{agent RAFT}]_0} \times MM(\text{monomère}) \times \text{Conv.}/100 \quad (3.3)$$

où	$M_{n,th}$	masse molaire moyenne en nombre théorique des copolymères à blocs amphiphiles / g.mol^{-1}
	$M_n^{LS}(\text{macroRAFT})$	masse molaire moyenne en nombre expérimentale du macroRAFT déterminée par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière / g.mol^{-1}
	$[\text{agent RAFT}]_0$	concentration initiale en agent RAFT calculée sur l'ensemble du volume d'eau introduite (1 ^{ère} étape + 2 ^{nde} étape) / $\text{mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$

Il faut noter que, dans tous les cas du procédé « one pot », les concentrations sont calculées sur l'ensemble du volume d'eau introduite (1^{ère} étape + 2^{nde} étape).

La Figure 3.7 nous donne d'abord un exemple comparatif de masses molaires moyennes en nombre expérimentales avec trois droites représentant des masses molaires moyennes en nombre théoriques calculées de trois manières différentes :

- Méthode 1 ($M_{n,th 1}$) : $[\text{macroRAFT}]_0 = [\text{agent RAFT}]_0$ et $M_n(\text{macroRAFT}) =$ valeur théorique.
- Méthode 2 ($M_{n,th 2}$) : $[\text{macroRAFT}]_0 = \frac{m(\text{macroRAFT})/M_n^{LS}(\text{macroRAFT})}{V_{\text{H}_2\text{O}}}$ (c'est-à-dire la valeur de $[\text{macroRAFT}]_0$ est calculée à partir de la masse molaire expérimentale du macroRAFT) et $M_n^{LS}(\text{macroRAFT}) =$ valeur expérimentale déterminée par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière.
- Méthode 3 ($M_{n,th 3}$) : méthode retenue dans ce travail.

On note que, parmi ces trois droites théoriques, seule la méthode 3 donne des valeurs qui sont identiques aux valeurs expérimentales. Un écart entre les valeurs pourra signifier que l'agent RAFT PTTCA n'a pas été efficace dans la 1^{ère} étape, mais ne permettra pas de conclure quant à l'efficacité de réamorçage par le macroRAFT. Ceci reste logique puisque les valeurs de M_n expérimentales prennent en compte l'ensemble du pic chromatographique, incluant les potentielles chaînes hydrophiles résiduelles.

D'autre part, la quantité d'ACPA ajoutée dans les deux étapes est assez importante, nous pouvons donc considérer la 4^{ème} méthode de calcul en prenant en compte le nombre de chaînes créées par l'ACPA, en considérant un facteur d'efficacité (f) égale à 1 :

$$M_{n,th 4} = M_n^{LS}(\text{macroRAFT}) + \frac{[\text{monomère}]_0}{[\text{agent RAFT}]_0 + f[\text{ACPA}]_0(1 - e^{-k_d t})} \times MM(\text{monomère}) \times \text{Conv.}/100$$

où	[agent RAFT] ₀	concentration initiale en agent RAFT calculée sur l'ensemble du volume d'eau introduite (1 ^{ère} étape + 2 ^{nde} étape) / mol.L _{H2O} ⁻¹
	[ACPA] ₀	concentration initiale en ACPA calculée sur l'ensemble du volume d'eau introduite (1 ^{ère} étape + 2 ^{nde} étape) / mol.L _{H2O} ⁻¹
	k _d	constante de vitesse de la réaction de décomposition thermique de l'amorceur ACPA dans l'eau à 80°C / 9 × 10 ⁻⁵ s ⁻¹

On remarque que les courbes $M_{n,th 3}$ et $M_{n,th 4}$ sont quasiment identiques (Figure 3.7). Le facteur d'efficacité ayant été majoré à 1, on peut conclure que la contribution des chaînes issues de l'amorceur a impact négligeable sur les valeurs de masses molaires déterminées dans ce cas.

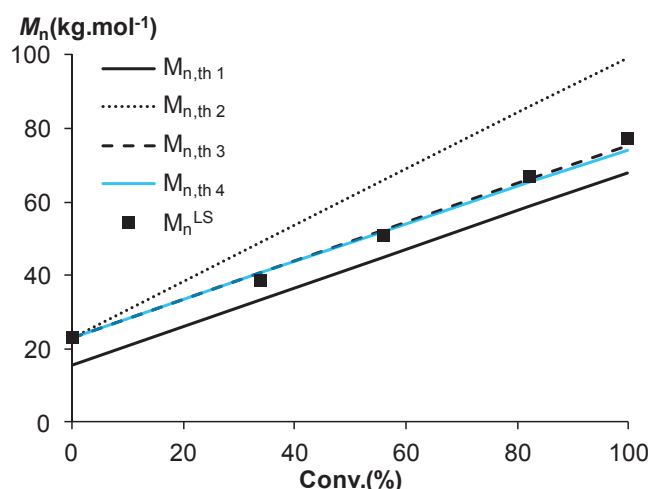


Figure 3.7 – Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques calculées à partir de différentes méthodes et masses molaires moyennes en nombre expérimentales (symboles pleins) en fonction de la conversion en monomère pour l'expérience WZ109 (polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-CO-MAPEG_{33%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 80°C).

Il faut donc noter que, dans les chapitres suivants, la concentration initiale en macroRAFT ([macroRAFT]₀) sera toujours calculée à partir de la concentration initiale en agent RAFT dans les cas du procédé « one pot ».

Tableau 3.3 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT de P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pendant la 2^{nde} étape. [styrène]₀ = 2 M_{H₂O}, [NaHCO₃]₀/[ACPA]₀ = 3,5 ; ACPA ajouté dans 2^{nde} étape : [PTTCA]₀/[ACPA]₀ = 5 ; ACPA total ajouté : [PTTCA]₀/[ACPA]₀ = 2,5

Exp.	[macroRAFT] ₀ ^a (mM _{H₂O})	[S] ₀ / [macroRAFT] ₀	τ ^b (%)	t (min)	Conv. ^c (%)	M _{n,th} ^d (kg.mol ⁻¹)	M _n ^{LS,e} (kg.mol ⁻¹)	M _w /M _n ^{PS,f}	dn/dc (cm ³ .g ⁻¹)	D _z ^g (nm)	σ ^g
1WZ78	13,3	150	25,1	67	71	31,5	32,5	1,18	0,113	35	0,23
			27,5	75	87	34,1	34,7	1,17	0,119	37	0,24
			29,4	270	98	35,7	35,9	1,15	0,123	37	0,24
WZ62	6,24	330	19,1	70	75	46,8	46,1	1,23	0,137	74	0,08
			21,6	85	91	52,4	51,9	1,21	0,143	75	0,08
			22,5	180	97	54,4	54,8	1,19	0,144	76	0,07
WZ75	3,33	590	14,5	70	62	61,1	86,0	1,21	0,149	105	0,05
			17,5	90	80	72,1	103,0	1,23	0,155	108	0,06
			18,2	210	90	78,5	106,8	1,20	0,158	110	0,07
WZ79	2,46	790	11,9	90	53	64,4	68,8	1,14	0,153	144	0,04
			16,3	120	80	86,2	94,2	1,14	0,162	151	0,02
			19,2	200	97	100,4	107,1	1,16	0,165	156	0,03
WZ83	2,00	970	11,9	120	55	78,1	78,1	1,13	0,158	152	0,04
			14,8	150	72	95,3	100,2	1,20	0,163	160	0,02
			17,8	300	90	113,4	117,2	1,18	0,168	166	0,02

^a La concentration [macroRAFT]₀ a été calculée à partir de la concentration [agent RAFT]₀ (l'agent RAFT est utilisé pour synthétiser le macroRAFT pendant la 1^{ère} étape). ^b Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^c La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^d Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = [\text{styrène}]_0 / [\text{macroRAFT}]_0 \times \text{MIM}(\text{styrène}) \times \text{Conv.} / 100 + M_n^{LS}$ (macroRAFT). ^e Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,062 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 50/50) et w_y est la fraction massique du PS ($(dn/dc)_y = 0,185 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). ^f Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de polystyrène. ^g Le diamètre moyen en intensité (D_z) et la polydispersité de la dispersion (σ) sont déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

Tableau 3.4 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pendant la 2^{nde} étape. [styrène]₀ = 2 M_{H₂O}, [NaHCO₃]₀/[ACPA]₀ = 3,5 ; ACPA ajouté dans 2^{nde} étape : [PTTCA]₀/[ACPA]₀ = 5 ; ACPA total ajouté : [PTTCA]₀/[ACPA]₀ = 2,5

Exp.	[macroRAFT] ₀ ^a (mM _{H₂O})	[S] ₀ / [macroRAFT] ₀	τ ^b (%)	t (min)	Conv. ^c (%)	M _{n,th} ^d (kg.mol ⁻¹)	M _n ^{LS,e} (kg.mol ⁻¹)	M _w /M _n ^{PS,f}	dn/dc (cm ³ .g ⁻¹)	D _z ^g (nm)	σ ^g
1WZ66	13,3	150	25,6	66	76	34,9	30,1	1,18	0,118	64	0,24
			28,4	90	95	37,8	38,2	1,20	0,125	66	0,21
			28,9	300	98	38,3	39,7	1,24	0,125	67	0,21
1WZ40	6,67	300	17,6	68	61	42,0	40,8	1,23	0,132	128	0,04
			20,0	78	76	46,7	45,9	1,27	0,138	128	0,03
			22,8	210	94	52,4	58,9	1,35	0,144	131	0,05
WZ170	5,00	400	15,9	70	60	48,6	47,8	1,24	0,139	126	0,07
			19,0	85	79	56,5	58,0	1,26	0,147	133	0,04
			21,4	180	94	62,4	68,8	1,32	0,151	130	0,03
WZ109	4,00	500	14,1	70	56	52,2	50,9	1,37	0,144	123	0,05
			18,4	90	82	66,0	66,9	1,26	0,154	132	0,01
			21,4	230	100	75,3	77,4	1,31	0,158	135	0,01
1WZ44	3,33	600	13,5	95	56	57,2	58,8	1,26	0,149	156	0,02
			18,4	150	85	75,6	79,8	1,30	0,158	168	0,01
			20,0	210	95	81,5	83,9	1,32	0,161	174	0,005

^a La concentration [macroRAFT]₀ a été calculée à partir de la concentration [agent RAFT]₀ (l'agent RAFT est utilisé pour synthétiser le macroRAFT pendant la 1^{ère} étape). ^b Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^c La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^d Les valeurs des masses molaires moyennes en nombre théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = [\text{styrène}]_0 / [\text{macroRAFT}]_0 \times \text{MM}(\text{styrène}) \times \text{Conv.} / 100 + M_n^{LS}(\text{macroRAFT})$. ^e Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT (dn/dc) = 0,066 cm³.g⁻¹ pour AMA/MAPEG = 67/33) et w_y est la fraction massique du PS (dn/dc) = 0,185 cm³.g⁻¹). ^f Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^g Le diamètre moyen en intensité (D_z) et la polydispersité de la dispersion (σ) sont déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

- *Contrôle des masses molaires*

Le Tableau 3.3 et le Tableau 3.4 présentent les conditions expérimentales et les résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 3,5 et à 80°C. Deux séries d'expériences sont distinguées en fonction de la composition molaire en AMA et MAPEG (Série I : AMA/MAPEG = 50/50 et Série II : AMA/MAPEG = 67/33). La concentration initiale apparente en styrène ($[\text{styrène}]_0$) est fixée à $2 \text{ mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$. Nous avons choisi de modifier le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{agent RAFT}]_0$ qui détermine le DP_n théorique du bloc polystyrène. Une évolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques et expérimentales, ainsi que des indices de polymolécularité avec la conversion en monomère est observée sur la Figure 3.8. Pour toutes les expériences (sauf WZ75), les masses molaires expérimentales augmentent linéairement en fonction de la conversion en monomère et sont très proches de la droite théorique. Les indices de polymolécularité sont très faibles ($M_w/M_n \approx 1,2$) pour une composition molaire en AMA et MAPEG de 50/50. Les valeurs de M_w/M_n sont légèrement plus grandes ($M_w/M_n \approx 1,2-1,4$) pour une composition molaire en AMA et MAPEG de 67/33. Pour les deux séries d'expériences, la superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion en monomère montre un déplacement des pics vers des masses molaires plus élevées (Figure 3.9). Les pics des macroRAFTs et des copolymères P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PS sont tous symétriques et relativement fins. La polymérisation en émulsion dans la 2^{nde} étape du procédé « one pot » est donc efficace et bien contrôlée prouvant ainsi la synthèse *in situ* de copolymères à blocs amphiphiles.

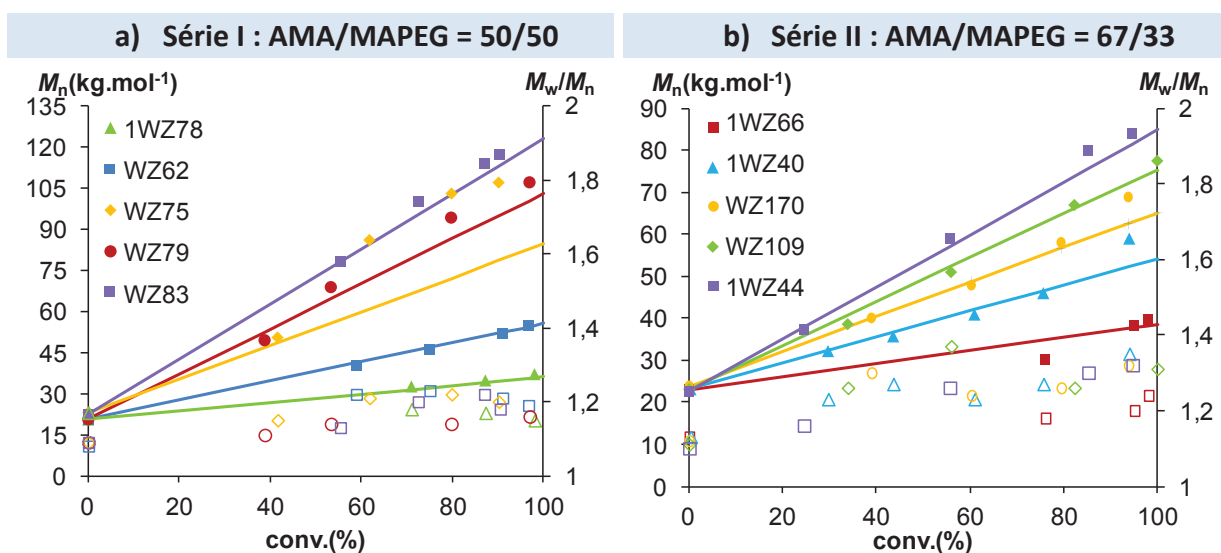


Figure 3.8 – Polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs de différentes compositions molaires en AMA et MAPEG à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$. Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins), ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion en monomère. a) La composition molaire en AMA et MAPEG des macroRAFTs est 50/50. b) La composition molaire en AMA et MAPEG des macroRAFTs est 67/33.

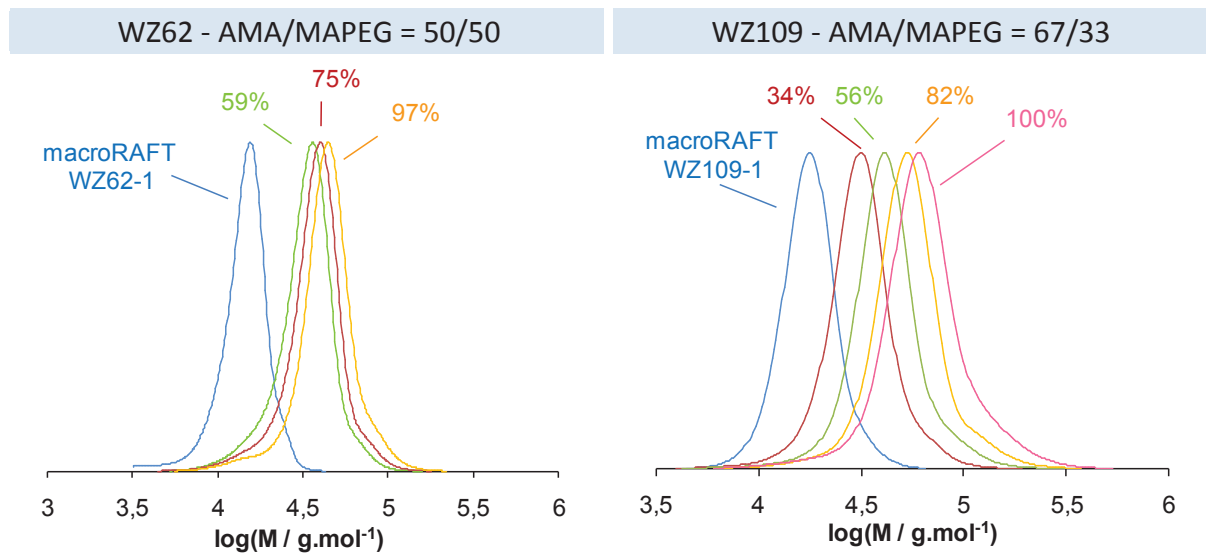


Figure 3.9 – Polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs de différentes compositions molaires en AMA et MAPEG à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA. (a) Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique du macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC et des copolymères P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-b-PS pour l'expérience WZ62. (b) Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique du macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC et des copolymères P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-b-PS pour l'expérience WZ109. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 3.3 et le Tableau 3.4.

- *Caractéristiques colloïdales*

Après environ 3 heures de polymérisation, tous les latex obtenus sont stables et aucun coagulum n'est détectable. Les analyses par MET effectuées sur chacun des latex finaux séchés sont rassemblées dans la Figure 3.11. Les latex 1WZ78 ($DP_{n,exp} = 150$) et 1WZ66 ($DP_{n,exp} = 150$), translucides, jaunâtres et non visqueux contiennent des particules sphériques de petite taille. Les autres latex sont blancs, opaques et non visqueux, et contiennent des particules sphériques de taille moyenne. Pour toutes les expériences, sauf 1WZ78 et 1WZ66, les indices de polydispersité (σ) des latex donnés par diffusion de la lumière (DDL) sont faibles puisque inférieurs à 0,1 (Tableau 3.3 et Tableau 3.4). En général, la distribution de taille des particules est plus étroite lorsque le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ augmente. Par exemple, le latex de l'expérience 1WZ44 présente des particules sphériques dont la taille est très homogène (Figure 3.10). Une première remarque s'impose : quels que soient le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA-co-MAPEG)-TTC}]_0$ et la composition molaire en AMA et MAPEG, seules des particules sphériques sont observées à la fin de la polymérisation.

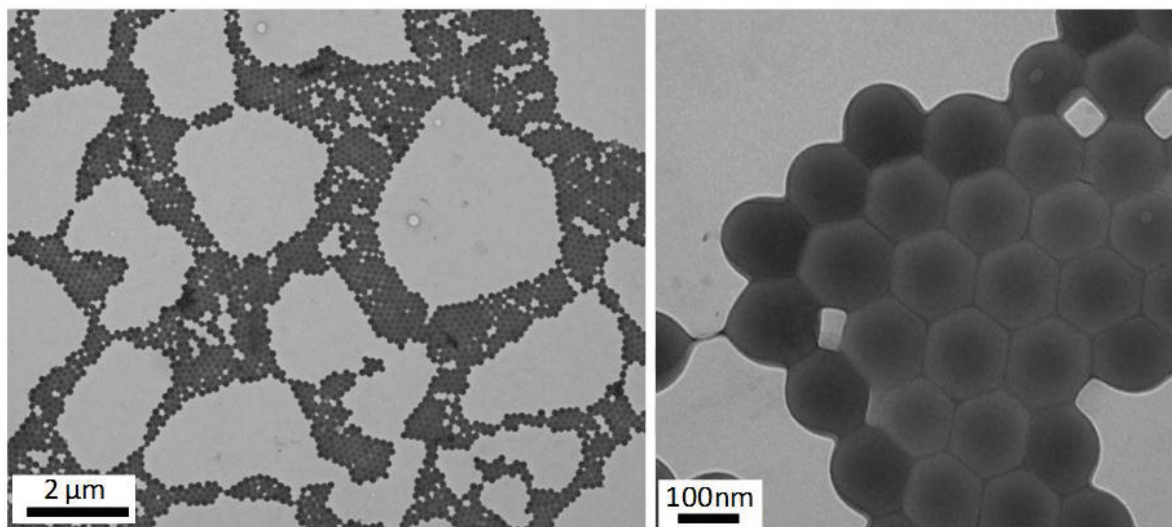
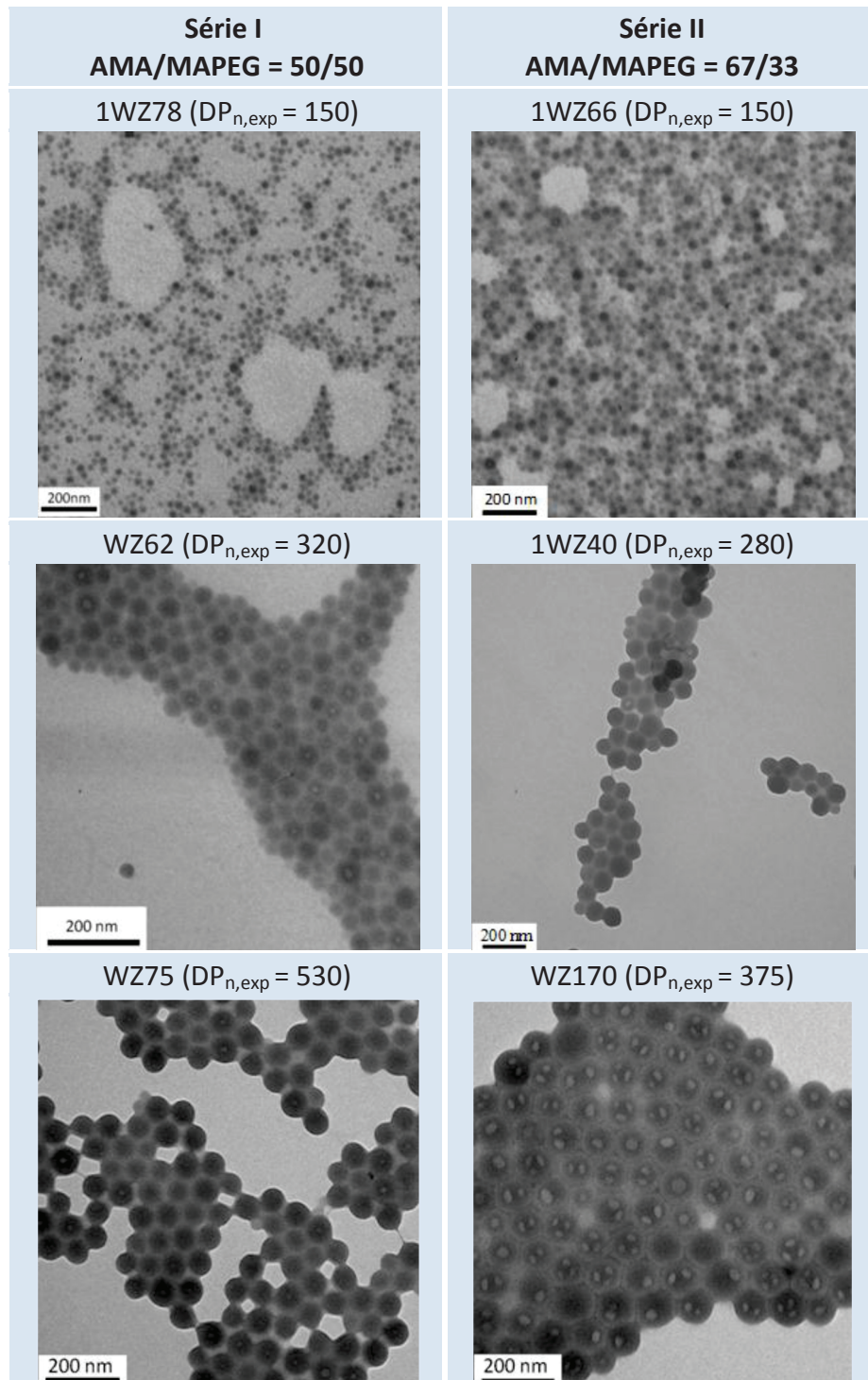


Figure 3.10 – Clichés réalisés par MET effectués sur le latex final de l'expérience 1WZ44.

Les analyses par MET (Figure 3.11) sont cohérentes avec les résultats obtenus par DDL. C'est-à-dire que plus le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ est élevé, plus le diamètre des particules est grand et plus les latex sont isométriques en taille. Par exemple, l'analyse par DDL donne un diamètre moyen final de 37 nm pour l'expérience 1WZ78 ($DP_n = 150$) et 166 nm pour l'expérience WZ83 ($DP_n = 970$). En outre, la taille des particules dépend aussi de la composition molaire en AMA et MAPEG. Dans notre cas, pour un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ donné, le diamètre moyen des particules mesuré par DDL (D_z) est plus petit pour la série I (AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%) que pour la série II (AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%) (Tableau 3.3 vs. Tableau 3.4 : 1WZ78 vs. 1WZ66, WZ62 vs. 1WZ40, WZ75 vs. 1WZ44). Le nombre de particules est donc plus faible lorsque la polymérisation du styrène en émulsion se fait en présence du macroRAFT de la série II. Autrement dit, la surface totale des particules est donc moins importante pour les latex de la série II et par conséquent, en considérant qu'aucun copolymère à blocs amphiphile n'est enterré, la surface moyenne stabilisée par chaîne de macroRAFT dans une particule ($A_{\text{macroRAFT}}$) devrait être plus petite. En effet, comparé aux macroRAFTs dans la série I, une unité MAPEG contenant une chaîne macromoléculaire de PEG, a été remplacée par 12 ou 13 unités AMA dans le cas de la série II (Tableau 3.2). Il est surprenant que cette différence modifie autant le pouvoir stabilisant de macroRAFTs.

De plus, nous avons observé sur les clichés de MET (Figure 3.11) des cavités à l'intérieur des particules de polystyrène pour certaines expériences (par exemple, WZ170, WZ109 et WZ83). En effet, les fonctions acide dans les macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC sont toutes protonées à pH 3,5, ce qui favorise les liaisons hydrogène entre les unités acide et les unités OE conduisant à des complexes hydrophobes⁶. Par conséquent, ces macroRAFTs présentent un caractère relativement

hydrophobe à pH 3,5 (d'autant plus que les macroRAFTs sont plus riches en AMA) et certaines chaînes peuvent être enterrées dans le cœur des particules. Les macroRAFTs qui se retrouvent à l'intérieur des particules de PS hydrophobe pourrait piéger des molécules d'eau par liaisons hydrogènes. Lorsqu'on sèche les latex, l'eau s'évapore et laisse place à des cavités au sein de la matrice vitreuse de PS. Les explications seront détaillées lors de l'étude cinétique présentée dans le paragraphe suivant.



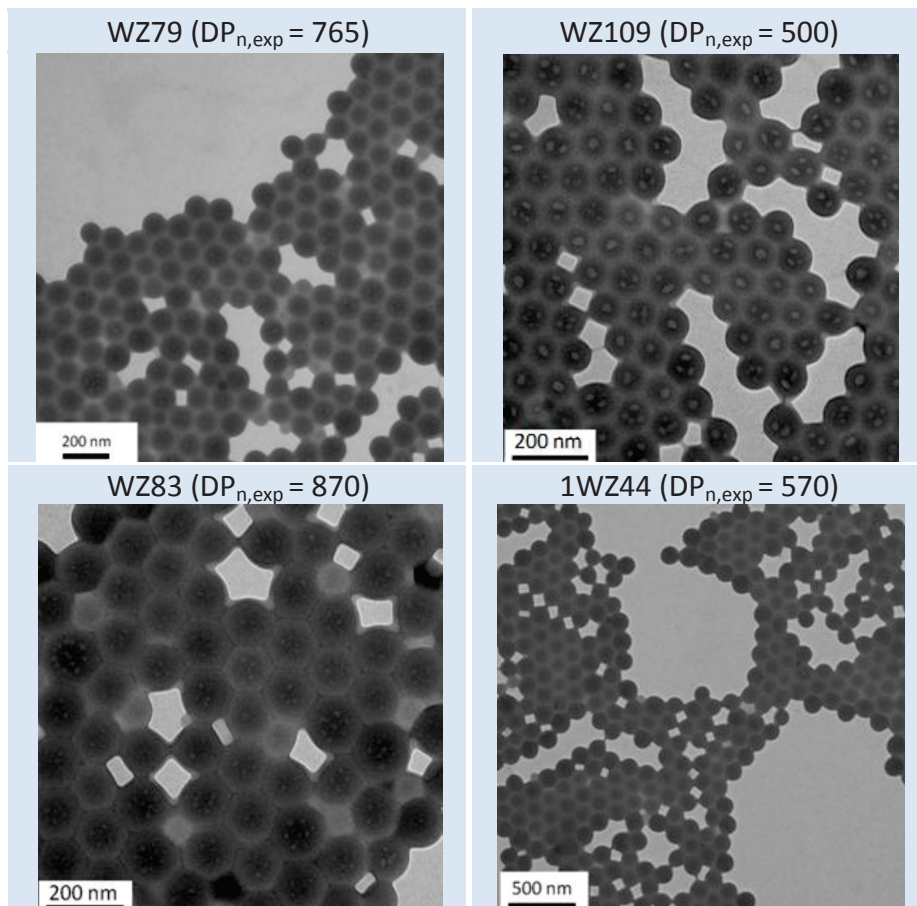


Figure 3.11 – Clichés réalisés par MET sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs de différentes compositions molaires en AMA et MAPEG (gauche : 50/50 et droite : 67/33) à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$.

- *Etude cinétique*

Dans un premier temps, pour toutes les expériences, la conversion en monomère est proche de 100% après 3h de polymérisation (Figure 3.12). Le suivi cinétique des différentes polymérisations a montré une période d'inhibition d'une durée équivalente à 50 minutes. Cette période d'inhibition correspond au temps nécessaire pour que le bloc hydrophobe en croissance atteigne une longueur suffisamment grande pour pouvoir commencer l'étape de nucléation. Nous avons ensuite observé une augmentation de la vitesse de polymérisation avec la diminution du rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA-co-MAPEG)-TTC}]_0$. Plus précisément, la pente $d(\text{Conv.})/dt$ dans l'état stationnaire (Intervalle II) diminue considérablement lorsque le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA-co-MAPEG)-TTC}]_0$ est augmenté. Cependant, nous rappelons que la pente $d(\text{Conv.})/dt$ reste constante dans le cas où les polymérisations du styrène en émulsion sont réalisées par voie « two pot » (Partie 3.2). Afin de mieux comprendre le phénomène de diminution de la pente $d(\text{Conv.})/dt$, une étude cinétique approfondie, concernant les mécanismes mis en jeu dans la 2^{nde} étape du procédé « one pot » (polymérisation RAFT en émulsion), est présentée dans la suite.

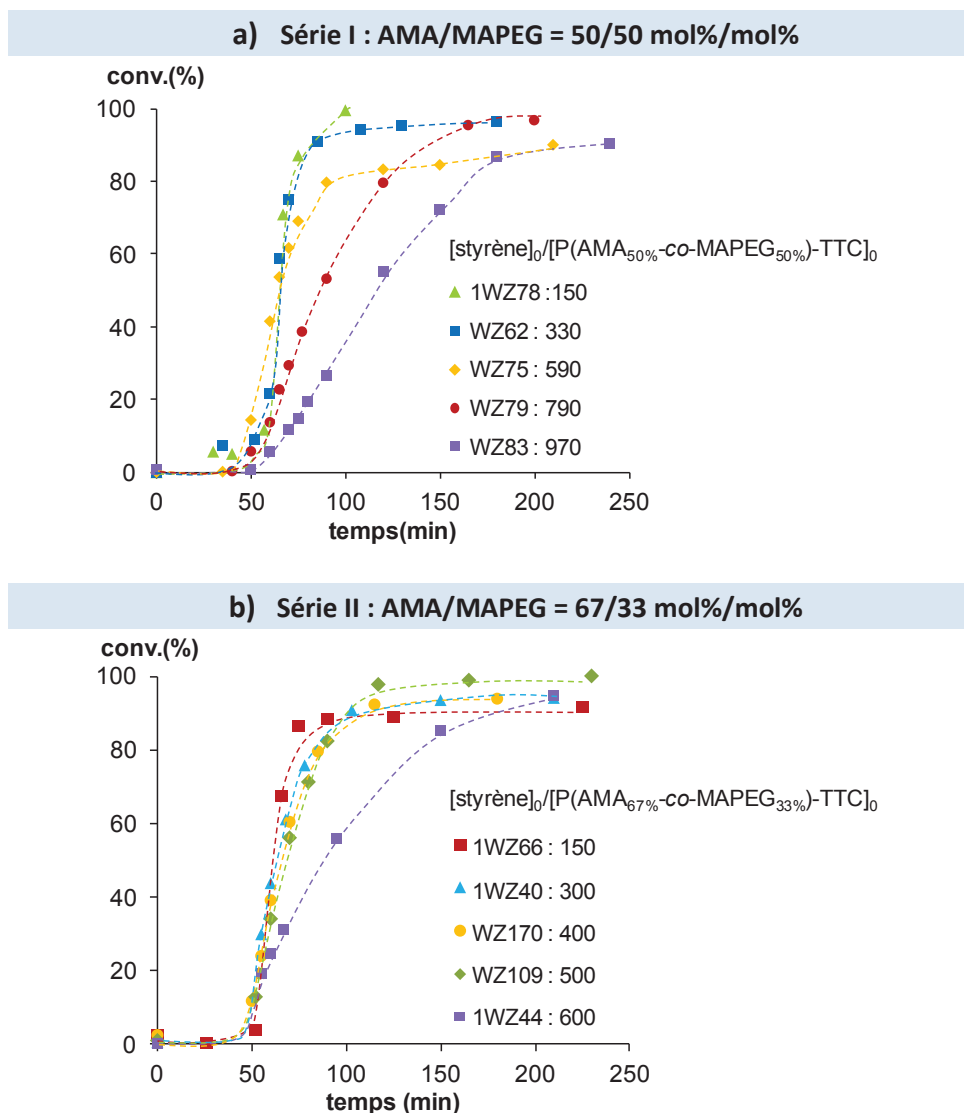


Figure 3.12 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs de différentes compositions molaires en AMA et MAPEG à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{P}(\text{AMA-co-MAPEG})\text{-TTC}]_0$. a) La composition molaire en AMA et MAPEG des macroRAFTs est 50/50 mol%/mol%. b) La composition molaire en AMA et MAPEG des macroRAFTs est 67/33 mol%/mol%. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 3.3 et le Tableau 3.4.

- Proposition d'un mécanisme pour la polymérisation en émulsion dans le procédé « one pot »

Dans les parties précédentes, nous avons observé que, pour les polymérisations du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs par voie « one pot », la taille des particules et la pente $d(\text{Conv.})/dt$ varient en fonction de la concentration initiale en macroRAFT, c'est-à-dire en fonction du DP_n visé du PS. Cependant, dans le cas du procédé « two pot », la taille des particules ainsi que la vitesse de polymérisation sont indépendantes de la concentration initiale en macroRAFT. Nous avons déjà montré dans le chapitre 1 partie 1.3 que la cinétique et les mécanismes mis en jeu dans une

polymérisation en émulsion sont en général relativement complexes. Dans le but de mieux comprendre le mécanisme du procédé « one pot », il faut étudier dans le détail la cinétique de polymérisation ainsi que la croissance des particules. Pour ce faire, nous devons d'abord accéder à un certain nombre d'informations, telles que le nombre de particules, le nombre moyen de radicaux par particule, le nombre moyen de macroRAFTs par particule ainsi que la surface moyenne stabilisée par chaîne de macroRAFT. Ces informations expérimentales nous permettent de proposer un mécanisme pour la polymérisation en émulsion dans le procédé « one pot ». Certaines équations importantes sont rappelées ci-dessous afin d'effectuer facilement les calculs.

Le nombre de particules par unité de volume de la phase aqueuse (N_p) est calculé à partir du diamètre moyen des particules mesuré par MET :

$$N_p = \frac{6 \times \tau}{\pi \times D_n^3 \times d_p} \quad (3.4)$$

avec		N_p	le nombre de particules par unité de volume de la phase aqueuse / $L_{H_2O}^{-1}$
		τ	le taux de polymère / $g \cdot L_{H_2O}^{-1}$
		D_n	le diamètre moyen en nombre des particules mesuré par MET / cm
		d_p	la densité du polymère / $g \cdot cm^{-3}$ ($d_p = 1,05 g \cdot cm^{-3}$ pour le polystyrène à 25°C)

La vitesse de polymérisation à l'état stationnaire (intervalle II) s'exprime généralement par :

$$V_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [P \cdot] [M]_p = k_p \frac{N_p \times \bar{n}}{N_a} [M]_p \quad (3.5)$$

avec		V_p	la vitesse de polymérisation / $mol \cdot L_{H_2O}^{-1} \cdot s^{-1}$
		$[M]$	la concentration apparente en monomère dans le latex / $mol \cdot L_{H_2O}^{-1}$
		t	le temps / s
		k_p	la constante de vitesse de propagation / $L_{particule} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ $(k_p = A e^{-E_A/RT} = 662 L_{particule} \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ à 80°C pour le styrène avec $A = 4,27 \times 10^7$, $E_A = 32,5 kJ \cdot mol^{-1}$) ⁷
		$[P \cdot]$	la concentration apparente en radicaux / $mol \cdot L_{H_2O}^{-1}$
		$[M]_p$	la concentration en monomère dans les particules / $mol \cdot L_{particule}^{-1}$ (5,5 $mol \cdot L_{particule}^{-1}$ à 50 °C pour le styrène) ⁸
		N_p	le nombre de particules par unité de volume / $L_{H_2O}^{-1}$
		N_a	le nombre d'Avogadro ($6,02 \times 10^{23} mol^{-1}$)
		\bar{n}	le nombre moyen de radicaux par particule / sans unité

Nous savons déjà que la pente $d(\text{Conv.})/dt$ est reliée à la vitesse de polymérisation, selon l'équation suivante :

$$\text{pente} = \frac{d(\text{Conv.})}{dt} = -\frac{d[M]}{dt} \times \frac{1}{[M]_0} \quad (3.6)$$

$$\left| \begin{array}{l} [M]_0 \quad \text{la concentration initiale apparente en monomère dans le latex, dans notre cas,} \\ [sty\grave{r}ene]_0 \text{ est fixée à } 2 \text{ mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}. \end{array} \right.$$

En combinant les deux équations précédentes, nous pouvons trouver une relation entre la pente $d(\text{Conv.})/dt$ et le nombre de particules, qui permet ainsi de déterminer la valeur du nombre moyen de radicaux par particule (\bar{n}) :

$$\text{pente} = \frac{d(\text{Conv.})}{dt} = k_p \frac{N_p \times \bar{n} [M]_p}{N_a [M]_0} \quad (3.7)$$

Afin de mesurer la surface moyenne stabilisée par chaîne de macroRAFT ($A_{\text{macroRAFT}}$), il faut d'abord déterminer le nombre moyen de macroRAFTs par particule qui est donné par l'équation suivante :

$$N_{\text{macroRAFT}} = \frac{[\text{macroRAFT}]_0 \times N_a}{N_p} \quad (3.8)$$

$$\text{avec } \left| \begin{array}{l} N_{\text{macroRAFT}} \quad \text{le nombre moyen de macroRAFT par particule / sans unité} \\ [\text{macroRAFT}]_0 \quad \text{la concentration initiale en macroRAFT dans le latex, qui est calcul e à partir} \\ \quad \text{de la concentration initiale en agent RAFT / mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1} \end{array} \right.$$

Nous pouvons donc déterminer $A_{\text{macroRAFT}}$ par la relation :

$$A_{\text{macroRAFT}} = \frac{\pi \times D_n^2}{N_{\text{macroRAFT}}} \quad (3.9)$$

$$\text{avec } \left| \begin{array}{l} A_{\text{macroRAFT}} \quad \text{la surface moyenne stabilisée par chaîne de macroRAFT / nm}^2 \end{array} \right.$$

Il faut noter que ce calcul sous-estime $A_{\text{macroRAFT}}$ car il considère que toutes les chaînes sont localis es à la surface des particules.

Les donn es nécessaires pour effectuer les calculs et les résultats sont rassembl es dans le Tableau 3.5.

Tableau 3.5 – Caractéristiques colloïdales et paramètres cinétiques pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs de différentes compositions molaires en AMA et MAPEG à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pendant la 2^{nde} étape.

Exp.	[macroRAFT] ₀ ^a (mM _{H2O})	DP _n ^b (nm)	D _n ^c (nm)	pente ^d (10 ⁻⁴ s ⁻¹)	τ ^e (g.L _{H2O} ⁻¹)	N _p ^f (10 ¹⁷ L _{H2O} ⁻¹)	ñ ^g	A _{macroRAFT} ^h (nm ²)	N _{macroRAFT} / Particule ⁱ
Série I : AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%									
1WZ78	13,3	150	26	9,9	401	410	0,01	11	190
WZ62	6,24	320	45	6,5	293	58	0,04	10	600
WZ75	3,33	530	78	3,7	243	9,3	0,13	9	2200
WZ79	2,46	765	122	1,8	238	2,4	0,25	7	6300
WZ83	2,00	870	133	1,3	222	1,7	0,25	8	7300
Série II : AMA/AMEPG = 67/33 mol%/mol%									
1WZ66	13,3	150	31	7,6	393	240	0,01	9	330
1WZ40	6,67	280	94	4,0	300	6,6	0,20	5	6100
WZ170	5,00	375	93	4,1	276	6,2	0,22	6	4900
WZ109	4,00	500	96	3,5	272	5,6	0,21	7	4300
1WZ44	3,33	570	143	1,5	252	1,9	0,26	5	10600

^a [macroRAFT]₀ est calculée à partir de la concentration [agent RAFT]₀. ^b DP_n expérimentales du bloc PS. ^c Diamètres moyens en nombre (D_n) obtenus par MET. ^d La pente correspond à d(Conv.)/dt qui est déterminé dans la région linéaire du conversion vs. temps. ^e Taux de solide expérimental: $\tau = [m(\text{styrène}) \times \text{Conv.}/100 + m(\text{macroRAFT})]/m(\text{eau}) \times 100$. ^f Le nombre de particules N_p est calculé selon l'Eq (3.4). ^g Le nombre moyen de radicaux par particule, ñ, est calculé selon l'Eq (3.7). ^h La surface moyenne stabilisée par chaîne de macroRAFT dans une particule, A_{macroRAFT}, est calculée selon l'Eq (3.9). ⁱ Le nombre moyen du macroRAFT par particule, N_{macroRAFT}/Particule, est calculé selon l'Eq (3.8).

D'après le Tableau 3.5, il est évident que la vitesse de polymérisation décrite par la pente d(Conv.)/dt est directement dépendante du nombre de particules (N_p) et donc des concentrations en macroRAFTs ([macroRAFT]₀). En effet, plus la concentration initiale en macroRAFT est grande, plus le nombre de particules est important, et la vitesse de polymérisation est donc plus élevée. Ce résultat peut être complété par la valeur du nombre moyen de radicaux par particule (ñ ≈ 0,01 – 0,26). Nous avons aussi remarqué que la valeur de ñ augmente avec le diamètre des particules. Ces valeurs indiquent que notre système suit le modèle zéro-un qui est adapté à la majorité des systèmes pour lesquels les particules formées sont de petite taille (Chapitre 1). Cela veut dire qu'il ne peut y avoir qu'un ou zéro radical par particule et que l'entrée d'un autre radical dans cette particule entraîne immédiatement une réaction de terminaison. D'autre part, il apparaît que le nombre moyen de macroRAFTs par particule (N_{macroRAFT}) augmente considérablement lorsque la concentration initiale en macroRAFT diminue. Cependant, la surface moyenne stabilisée par chaîne de macroRAFT varie assez peu (A_{macroRAFT} ≈ 5 – 11 nm²) (dans la gamme d'erreur du calcul). De façon plus précise, on note une légère diminution de A_{macroRAFT} avec la concentration initiale en macroRAFT. De plus, la valeur de A_{macroRAFT} est

légèrement plus grande pour la série I. Si on suppose que la valeur de $A_{\text{macroRAFT}}$ reste constante dans chaque série, nous obtenons donc $N_p \propto [\text{macroRAFT}]_0 / D_n^2$ en combinant les équations (3.8) et (3.9). D'après l'équation (3.4), il est évident que $D_n \propto N_p^{-1/3}$. Par conséquent, on obtient $N_p \propto [\text{macroRAFT}]_0^3$. Ce calcul théorique est cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus dans la Figure 3.13. Ceci signifie que, dans la 2^{nde} étape du procédé « one pot », le nombre de particules (N_p) est essentiellement contrôlé par l'aire interfaciale entre la particule et la phase aqueuse. En revanche, dans le cas du procédé « two pot », le diamètre des particules (D_n) reste constant quelle que soit la concentration initiale en macroRAFTs ($[\text{macroRAFT}]_0$). En combinant les équations (3.8) et (3.9), nous obtenons donc $N_p \propto [\text{macroRAFT}]_0$. Néanmoins, dans l'état actuel de nos connaissances, il n'est malheureusement pas possible de donner une explication claire sur les différences que nous avons observées pour les procédés « one pot » et « two pot ». De plus, les M_n des macroRAFTs dans les deux procédés ne sont pas les mêmes. A la vue de ces résultats, une question s'est toutefois rapidement posée : pourquoi le diamètre de particule (D_n) est-il influencé par la concentration initiale en macroRAFTs ($[\text{macroRAFT}]_0$) dans le cas du procédé « one pot », et reste constant dans le cas du procédé « two pot » ? Nous allons essayer de répondre à cette question dans la partie suivante.

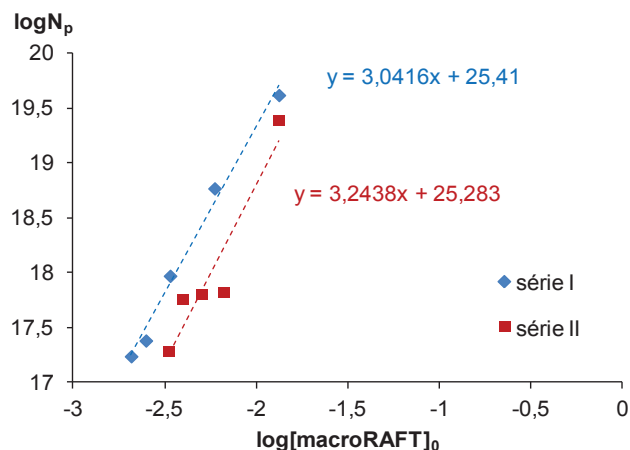


Figure 3.13 – Evolution de nombre de particule ($\log N_p$) en fonction de la concentration initiale en macroRAFTs ($\log[\text{macroRAFT}]_0$) pour les deux séries d'expériences.

Finalement, nous pouvons conclure que : i) L'étape de nucléation est la même dans tous les cas pour la 2^{nde} étape du procédé « one pot ». Autrement dit, au début de la polymérisation, des micelles sphériques sont formées par auto-assemblage du même nombre de copolymères à blocs amphiphiles. En conséquence, plus la concentration initiale en macroRAFT ($[\text{macroRAFT}]_0$) augmente, plus le nombre de particules (N_p) est élevé, ii) Lorsque les particules grossissent, elles s'agrègent entre elles pour diminuer et donc maintenir l'aire interfaciale. Ceci conduit à la perte d'une partie des chaînes hydrophiles au cœur hydrophobe des particules, ce qui en parallèle assure une géométrie sphérique.

Au regard de l'ensemble des résultats obtenus, un mécanisme de croissance des chaînes de copolymères à blocs amphiphiles et de formation des particules est proposé dans la Figure 3.14 pour la polymérisation en émulsion en présence d'un macroRAFT hydrophile (2^{nde} étape du procédé « one pot »).

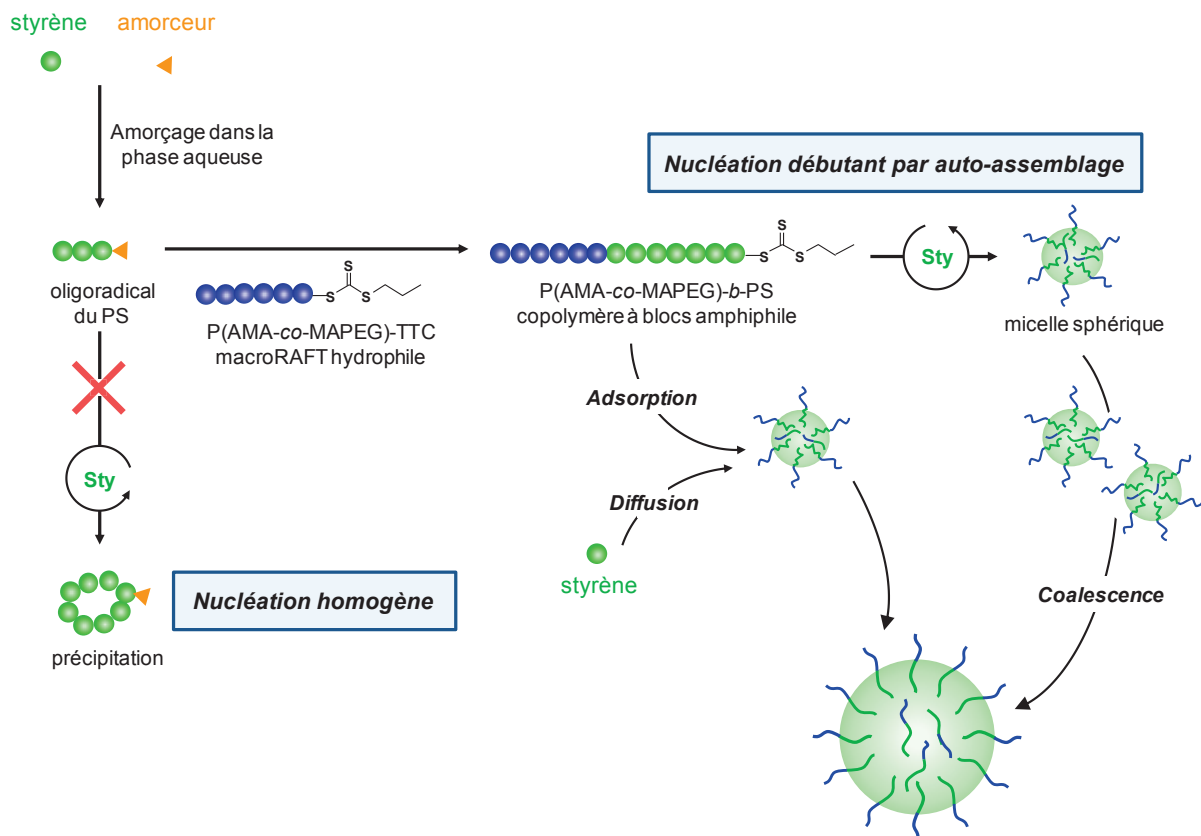


Figure 3.14 – Mécanisme de formation des particules lors la polymérisation du styrène en émulsion à pH 3,5 dans la 2^{nde} étape du procédé « one pot ».

Le système initial de polymérisation est un milieu biphasique et instable composé de styrène et d'eau en tant que phase continue. Dans cet état initial, le monomère styrène présent en phase aqueuse possède une concentration de saturation très faible ($[\text{styrène}]_{\text{H}_2\text{O}} = 5,6 \times 10^{-3} \text{ mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ à 70°C)⁸. Il est essentiellement présent sous la forme de grosses gouttelettes instables formées par l'agitation mécanique. Grâce à la présence de styrène dans l'eau, l'étape de nucléation s'effectue par l'amorçage de la polymérisation en phase aqueuse. Ensuite, la propagation et le transfert, qui permettent de former des macroradicaux sous forme de copolymères à blocs amphiphiles, ont également lieu dans la phase aqueuse. Néanmoins, la propagation en phase aqueuse est lente à cause de la très faible concentration en styrène. Lorsque ces copolymères à blocs amphiphiles atteignent une certaine longueur critique, ils commencent à s'auto-assembler afin de former directement des micelles. Ces micelles grossissent par gonflement et propagation avec le styrène ou

par floculation avec d'autres copolymères à blocs amphiphiles. Il s'agit donc d'une nucléation débutant par auto-assemblage (Figure 3.14).

Par la suite, les particules continuent à grossir, la surface des particules est de plus en plus grande. Il faut donc plus de copolymères à blocs amphiphiles en tant que tensio-actifs pour stabiliser ces particules. Deux mécanismes sont proposés ici pour maintenir la stabilité des particules : i) adsorption d'autres copolymères à blocs amphiphiles qui atteignent une longueur critique, ii) coagulation-coalescence limitée des particules formées (Figure 3.14). Le deuxième mécanisme semble confirmé par l'évolution du nombre de particule (N_p) en fonction de la conversion en monomère (Figure 3.15). Pour les expériences WZ79 et WZ83, une diminution du N_p est observée au moment où la conversion en monomère est inférieure à 20%. Malheureusement, nous n'avons pas assez de données aux faibles conversions car il est difficile de faire des prélèvements à des temps précis dans la période de l'intervalle II où la polymérisation est très rapide. Le phénomène de coalescence est favorisé lorsque la polymérisation du styrène en présence du macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC est réalisée à pH 3,5. En effet, les macroRAFTs sont plus ou moins hydrophobes à pH 3,5, ce qui entraîne une mauvaise ségrégation entre le bloc hydrophile et le bloc hydrophobe situés dans une chaîne de copolymère à blocs amphiphile. Des chaînes de copolymères à blocs amphiphiles pourraient ainsi se retrouver au cœur des particules.

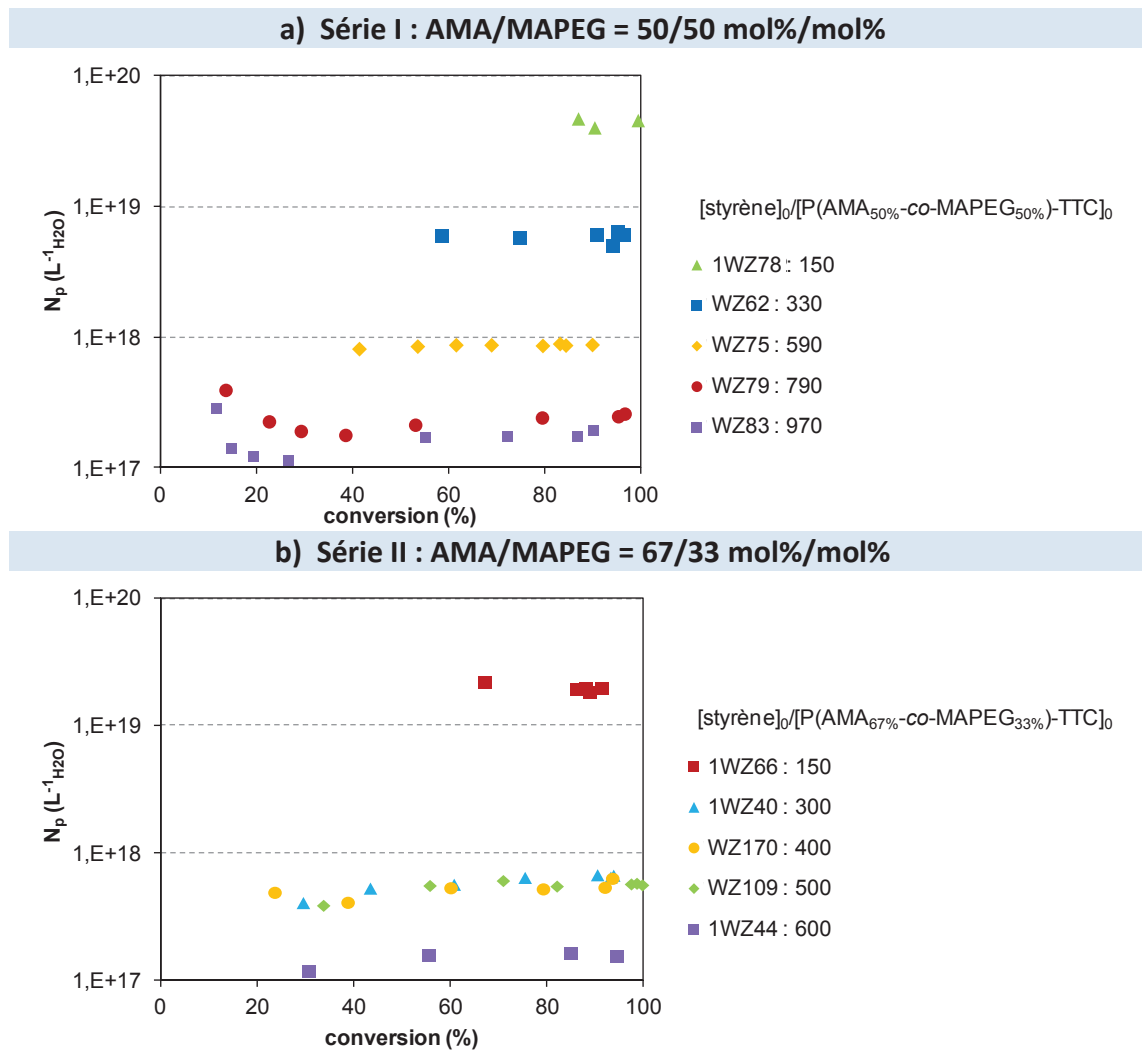


Figure 3.15 – Polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs de différentes compositions molaires en AMA et MAPEG à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$. Evolution du nombre de particules par unité de volume d'eau en fonction de la conversion en monomère. a) La composition molaire en AMA et MAPEG d'un macroRAFT est 50/50 mol%/mol%. b) La composition molaire en AMA et MAPEG d'un macroRAFT est 67/33 mol%/mol%. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 3.3 et le Tableau 3.4.

3.3.2 Influence du procédé

Dans la partie précédente, nous avons remarqué que, dans le cas du procédé « one pot », le diamètre des particules (D_n mesuré par MET et D_z mesuré par DDL) augmente avec la diminution de la concentration initiale en macroRAFTs ($[\text{macroRAFT}]_0$). Cependant, le diamètre des particules reste constant dans le cas du procédé « two pot ». La différence principale entre ces deux procédés est la synthèse du macroRAFT. Deux différences principales sont remarquées entre ces deux procédés : i) le mode de synthèse et l'éventuelle purification, ii) la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (« one pot » : $M_n^{\text{LS}} = 20 - 23 \text{ kg.mol}^{-1}$, « two pot » : $M_n^{\text{LS}} = 11,7 \text{ kg.mol}^{-1}$). Le procédé « two pot » est une méthode classique dans laquelle le macroRAFT est généralement synthétisé dans un solvant organique, puis subit une étape de purification. Dans notre cas, le macroRAFT P(AMA-co-

MAPEG)-TTC est purifié par précipitation dans le diéther. En revanche, le procédé « one pot » est plus simple. Le macroRAFT est synthétisé dans l'eau puis employé dans la polymérisation en émulsion sans purification. Une question importante se pose : Y-a-t-il une influence de la méthode de synthèse du macroRAFT ou de sa purification sur le mécanisme de la polymérisation en émulsion aqueuse?

Pour répondre à cette question, deux macroRAFTs P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC de même masse molaire moyenne en nombre théorique ($M_{n,th} = 15,8 \text{ kg.mol}^{-1}$) sont synthétisés dans l'eau. Le macroRAFT 5WZ150 ($M_n^{LS} = 25,8 \text{ kg.mol}^{-1}$) est isolé par une étape de lyophilisation et le macroRAFT 5WZ158 ($M_n^{LS} = 25,7 \text{ kg.mol}^{-1}$) est purifié par précipitation dans le diéther puis séché. Le procédé dit « pseudo-one pot : lyophilisation » correspond aux polymérisations du styrène en émulsion en présence du macroRAFT 5WZ150. Le procédé dit « pseudo-one pot : précipitation » présente les polymérisations du styrène en émulsion en présence du macroRAFT 5WZ158. Les conditions expérimentales sont similaires à celles du procédé « one pot ». C'est-à-dire que la concentration initiale en styrène est fixée à $2 \text{ mol.L}_{H_2O}^{-1}$ et que la polymérisation en émulsion est réalisée à pH 3,5 et à 80°C. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 80°C. $[\text{styrène}]_0 = 2 \text{ M}_{H_2O}$, $[\text{NaHCO}_3]_0/[\text{ACPA}]_0 = 3,5$.

Exp.	$[\text{ACPA}]_0$ (mM _{H₂O})	$[\text{macroRAFT}]_0$ (mM _{H₂O})	$[\text{S}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$	τ^a (%)	t (min)	Conv. ^b (%)	$M_{n,th}^c$ (kg.mol ⁻¹)	M_n^{LSd} (kg.mol ⁻¹)	M_w/M_n^{PSe}	D_z^f (nm)
« pseudo-one pot : lyophilisation » : macroRAFT utilisé (5WZ150 : $M_n^{LS} = 25,8 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_w/M_n^{PS} = 1,15$)										
5WZ152	1,19	5,88	340	23,3	120	100	61,0	60,2	1,20	81
5WZ154	0,68	3,33	600	20,8	180	100	88,1	89,9	1,24	102
5WZ156	0,52	2,54	790	20,2	210	97	105,3	107,8	1,25	144
« pseudo-one pot : précipitation » : macroRAFT utilisé (5WZ158 : $M_n^{LS} = 25,7 \text{ kg.mol}^{-1}$, $M_w/M_n^{PS} = 1,18$)										
5WZ162	1,18	5,89	340	23,1	150	97	59,8	57,3	1,21	83
5WZ164	0,68	3,35	597	20,8	150	94	84,1	83,6	1,30	103
5WZ160	0,51	2,53	790	19,9	180	97	104,6	107,9	1,28	111

^a Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^b La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^c Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = [\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0 \times \text{MM}(\text{styrène}) \times \text{Conv.}/100 + M_n^{LS}(\text{macroRAFT})$. ^d Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière. ^e Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^f Le diamètre moyen en intensité (D_z) et la polydispersité de la dispersion (σ) sont déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

Quel que soit le procédé utilisé, la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse est bien contrôlée. Les indices de polymolécularité (M_w/M_n) sont tous inférieurs à 1,5. Les vitesses de polymérisation sont également assez élevées. La conversion en monomère est proche de 100% après 3 heures de polymérisation. Cependant, une différence en terme de taille des particules est observée entre les quatre différents procédés. La Figure 3.16 rassemble les clichés obtenus par MET des particules sphériques formées par les deux procédés « pseudo-one pot ».

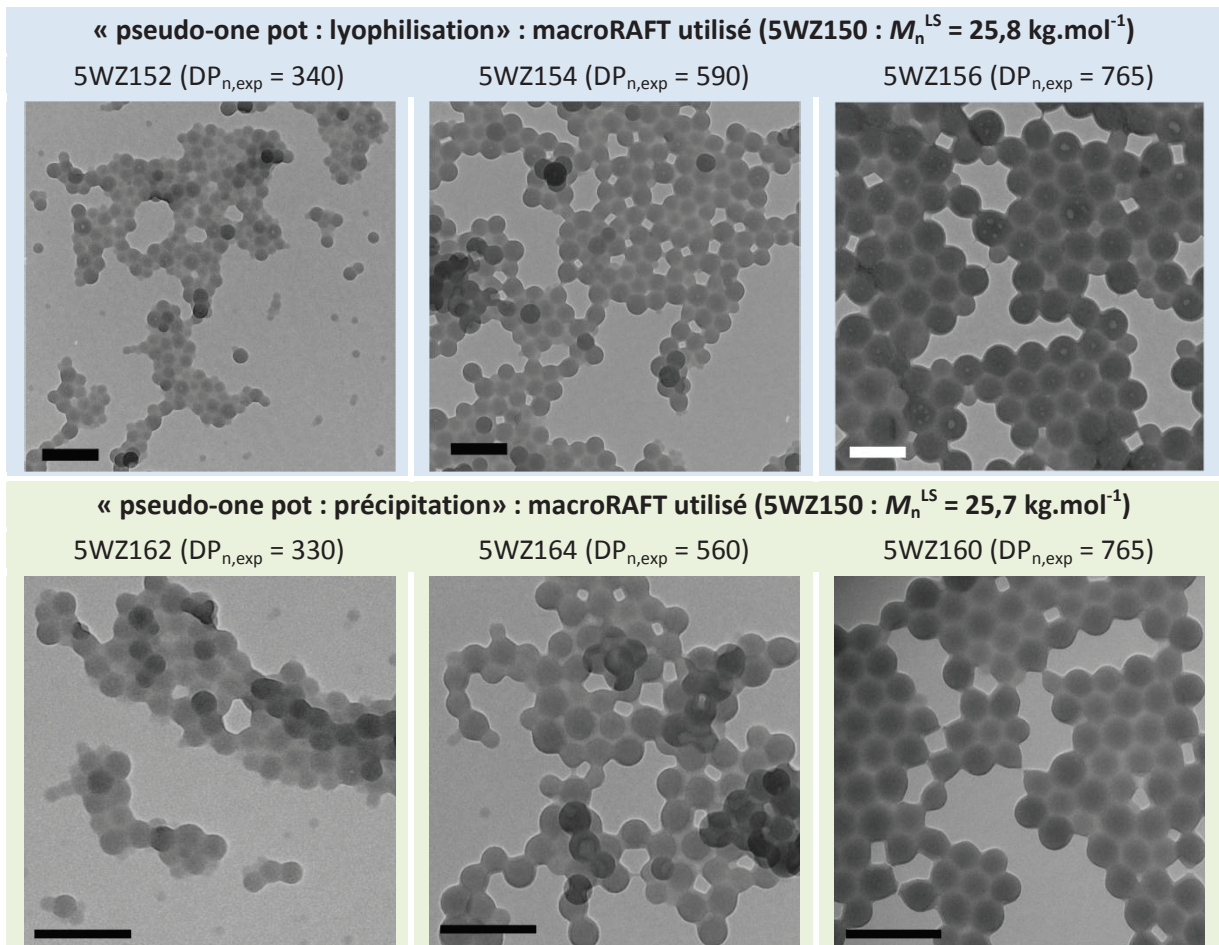


Figure 3.16 – Clichés réalisés par MET des six latex finaux pour les polymérisations du styrène en émulsion à pH 5 et à 80°C en présence du macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC (barres d'échelle : 200 nm).

Dans un premier temps, nous avons remarqué que dans le procédé « pseudo-one pot : lyophilisation », le diamètre des particules (D_n) augmente lorsque la concentration initiale en macroRAFTs ($[macroRAFT]_0$) est diminuée. Autrement dit, le diamètre D_n augmente avec le $DP_{n,exp}$ du bloc PS. Pour le latex 5WZ152 ($DP_{n,exp} = 340$), le diamètre moyen en nombre obtenu par MET (D_n) est environ 49 nm, tandis que D_n est égal à 113 nm dans le cas du latex 5WZ156 ($DP_{n,exp} = 765$). Ces résultats en terme de diamètre moyen des particules sont cohérents avec ceux obtenus *via* le

procédé « one pot » (par exemple, Tableau 3.7 : 5WZ156 vs. WZ79). De plus, dans les clichés de MET, nous avons observé des cavités à l'intérieur des particules de PS pour ces latex (en particulier pour le latex 5WZ156). En revanche, lorsque la polymérisation du styrène en émulsion est réalisée en présence d'un macroRAFT synthétisé dans l'eau puis précipité dans le diéthyl éther (procédé « pseudo-one pot : précipitation»), les tailles de particules sont assez homogènes quel que soit le $DP_{n,exp}$ du bloc PS. Il est par ailleurs intéressant de noter l'absence des cavités dans les particules de PS (Figure 3.16). En comparant les résultats obtenus en termes de l'évolution du diamètre des particules en fonction de la concentration initiale en macroRAFT et des clichés de MET, les procédés « pseudo-one pot : précipitation» et « two pot » (Figure 3.5 : clichés MET) sont assez similaires.

Tableau 3.7 – Détermination du diamètre moyen en nombre obtenu par MET (D_n) pour les polymérisations du styrène en émulsion à pH 5 et à 80°C en présence du macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC.

Procédé	M_n^{LS} macroRAFT (kg.mol ⁻¹)	Exp.	[macroRAFT] ₀ (mM _{H2O})	DP_n^a	D_n^b (nm)	$A_{macroRAFT}^c$ (nm ²)	$N_{macroRAFT}/$ Particule ^d
« pseudo-one pot : lyophilisation»	25,8	5WZ152	5,88	340	49	10	760
		5WZ154	3,33	590	72	11	1500
		5WZ156	2,54	765	113	8	5000
« pseudo-one pot : précipitation»	25,7	5WZ162	5,89	330	47	10	690
		5WZ164	3,35	560	60	11	990
		5WZ160	2,53	765	68	13	1100
« one pot »	21 – 23	WZ62	5,91	290	45	10	600
		WZ75	3,38	530	78	9	2200
		WZ79	2,49	765	122	7	6300
« two pot »	11,7	WZ59	4,78	330	40	13	372
		WZ87	2,73	590	48	18	410
		WZ90	2,05	780	49	22	341

^a DP_n expérimentales du bloc PS. ^b Diamètres moyens en nombre (D_n) obtenus par MET. ^c La surface moyenne stabilisée par chaîne de macroRAFT dans une particule, $A_{macroRAFT}$, est calculée selon l'Eq (3.9). ^d Le nombre moyen du macroRAFT par particule, $N_{macroRAFT}/Particule$, est calculé selon l'Eq (3.8).

Au regard de l'ensemble des résultats obtenus en terme de caractéristiques colloïdales pour ces quatre procédés (« two pot », « one pot », et deux types de « pseudo-one pot »), il semblerait que la précipitation de macroRAFTs dans le diéthyl éther soit un des paramètres clé qui influence la formation des particules de polystyrène lors de la polymérisation en émulsion aqueuse. Néanmoins, dans l'état actuel de nos connaissances, il est très difficile de trouver la relation entre la précipitation de macroRAFTs et la formation des particules. Pour résoudre ce problème de manière à comparer ces quatre procédés, il faudrait d'abord que les masses molaires de macroRAFTs soient identiques.

Plusieurs études^{2, 9, 10} ont montré que la longueur du bloc hydrophile influence le diamètre des particules dans le cas de la polymérisation en émulsion en présence d'un macroRAFT hydrophile. Par ailleurs, une étude de la cinétique de polymérisation pour les procédés « pseudo-one pot » et « two pot » permettrait de mieux comprendre la formation des particules par l'auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles. On peut cependant noter que le nombre moyen de chaînes par particule (Tableau 3.7) reste relativement constant dans le procédé « two pot » alors qu'il augmente fortement dans les procédés « one pot » et « pseudo-one pot : lyophilisation » et se situe dans une situation intermédiaire dans le procédé « pseudo-one pot : précipitation ». Les phénomènes de coagulation – coalescence des micelles semblent donc influencés par les conditions de synthèse du macroRAFT, indiquant un impact sur son hydrophilie. On peut imaginer que les liaisons hydrogène entre les solvants éther et les fonctions acide entraînent le maintien de molécules hydrophobes dans la structure et modifient leur comportement.

3.3.3 Influence de la température

Un autre paramètre à ajuster est la température de polymérisation en émulsion dans la 2^{nde} étape du procédé « one pot ». Afin de pouvoir comparer les polymérisations en émulsion s'effectuant à 70°C avec celles s'effectuant à 80°C, deux expériences sont réalisées, WZ143 et WZ139, avec des rapports $[S]_0/[macroRAFT]_0$ de 300 et 400. La concentration initiale en styrène est toujours fixée à 2 mol.L_{H2O}⁻¹. La composition molaire en AMA et MAPEG du macroRAFT choisie est 67/33, avec une masse molaire théorique de 16 kg.mol⁻¹. Il faut noter que la synthèse du macroRAFT dans la 1^{ère} étape se fait toujours à 80°C. Les expériences WZ143 et WZ139 peuvent donc être comparées à leurs homologues réalisées à 80°C (Tableau 3.4 : 1WZ40 et WZ170 dans la partie 3.3.1). Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.8.

Tableau 3.8 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 70°C. [styrène]₀ = 2 M_{H₂O}, [NaHCO₃]₀/[ACPA]₀ = 3,5, ACPA ajouté dans 2^{nde} étape : [macroRAFT]₀/[ACPA]₀ = 5.

Exp.	[macroRAFT] ₀ ^a (mM _{H₂O})	[S] ₀ /[macroRAFT] ₀	τ ^b (%)	t (min)	Conv. ^c (%)	M _{n,th} ^d (kg.mol ⁻¹)	M _n ^{LS} ^e (kg.mol ⁻¹)	M _w /M _n ^{PS} ^f	D _z ^g (nm)	σ ^g	D _n ^h (nm)
WZ143	6,67	300	23,9	300	98	56,6	55,6	1,24	81	0,12	47
WZ139	5,11	400	22,7	300	98	66,8	69,4	1,23	86	0,15	55

^a [macroRAFT]₀ a été calculée à partir de la concentration initiale de l'agent RAFT PTTCa (l'agent RAFT est utilisé pour synthétiser le macroRAFT pendant la 1^{ère} étape). ^b Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^c La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^d Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = [\text{styrène}]_0 / [\text{agent RAFT}]_0 \times \text{MM}(\text{styrène}) \times \text{Conv.}/100 + M_n^{LS}(\text{macroRAFT})$. ^e Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,066 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et w_y est la fraction massique du PS ($(dn/dc)_y = 0,185 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). ^f Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^g Le diamètre moyen en intensité (D_z) et la polydispersité de la dispersion (σ) sont déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL). ^h Diamètres moyens en nombre (D_n) obtenus par MET.

- *Etude cinétique*

Les cinétiques de polymérisation pour les expériences WZ143 et WZ139 sont relativement identiques, que le rapport [styrène]₀/[agent RAFT]₀ soit de 300 ou de 400. Les conversions en monomère sont proches de 100% après 4 heures de polymérisation. Cependant, une période d'inhibition de 100 minutes a été observée à 70°C contre 50 minutes à 80°C.

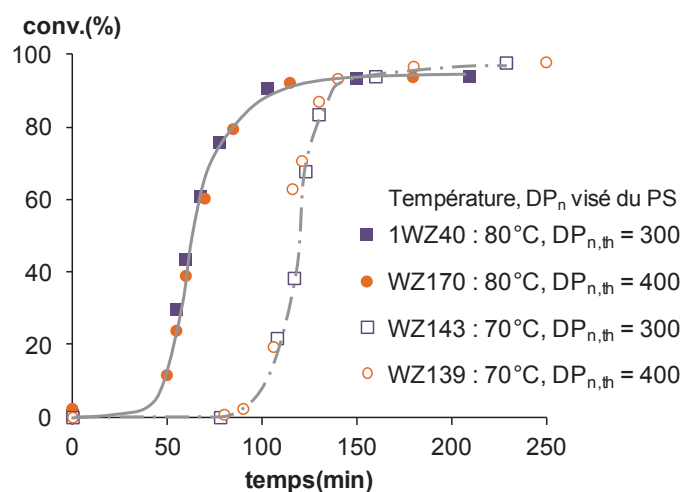


Figure 3.17 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA aux différentes températures (70°C ou 80°C) pour différents rapports [styrène]₀/[P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC]₀.

- *Contrôle des masses molaires*

En ce qui concerne le contrôle des masses molaires, les valeurs expérimentales suivent la droite théorique et sont similaires à celles des expériences réalisées à 80°C 1WZ40 et WZ170 (Figure 3.18 – a). Le caractère contrôlé de la polymérisation est également bien démontré par le déplacement continu des chromatogrammes d'exclusion stérique vers des masses molaires plus élevées (Figure 3.18 – b). Les pics sont également beaucoup plus symétriques et quasi fins lorsque la polymérisation est réalisée à 70°C.

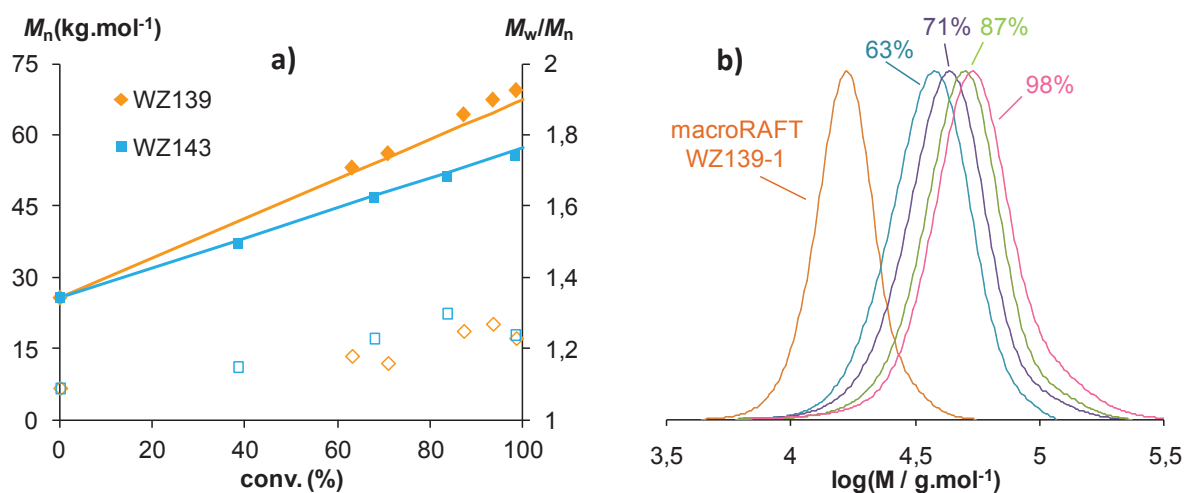


Figure 3.18 – Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 70°C. a) Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins), ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion en monomère. b) Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC et des copolymères P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-b-PS pour l'expérience WZ139.

- *Caractéristiques colloïdales*

Nous avons, encore une fois, obtenu des particules sphériques (Figure 3.19). Les latex finaux sont toujours blancs, opaques et non visqueux. Cependant, la taille des particules est inférieure à celle précédemment obtenue pour la polymérisation du styrène en émulsion à 80°C (WZ143 : $D_n = 39$ nm et WZ139 : $D_n = 55$ nm). De plus, l'indice de polydispersité (σ), déterminé par DDL, est plus élevé, ce qui est confirmé par l'étude des clichés de MET. Dans la Figure 3.19, nous observons que la taille des particules est relativement hétérogène. Par conséquent, pour obtenir des particules de taille homogène, la polymérisation du styrène en émulsion dans la 2^{nde} étape doit se faire à 80°C.

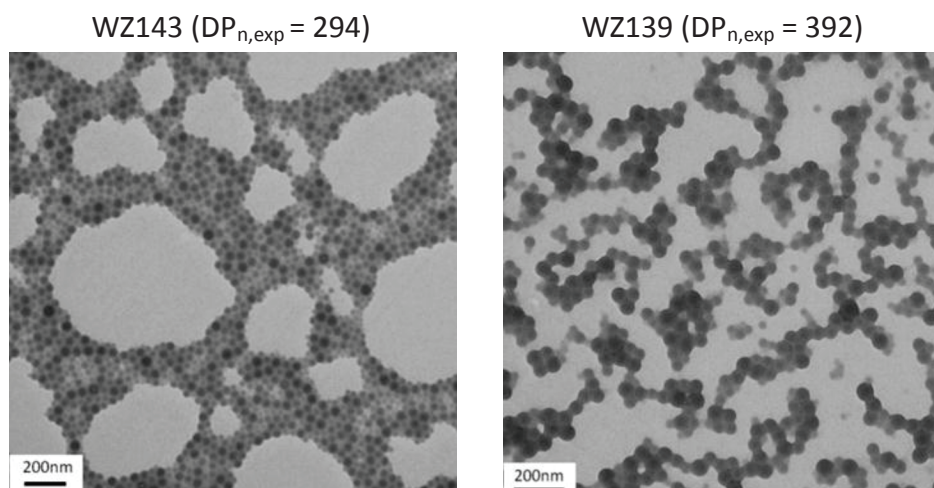


Figure 3.19 – Clichés réalisés par MET effectués sur les latex finaux séchés issues de la polymérisation du styrène en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 70°C pendant la 2nde étape.

En conclusion, le procédé « one pot » permet de synthétiser facilement et de manière contrôlée des copolymères à blocs amphiphiles. Les macroRAFTs puis les copolymères à blocs amphiphiles sont synthétisés successivement en milieu aqueux. Ces conditions de polymérisation, sans étape de purification et de séchage des macroRAFTs, simplifient le procédé de polymérisation. La copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en solution dans l'eau lors la 1^{ère} étape ainsi que la polymérisation du styrène en émulsion lors la 2nde étape sont efficaces et rapides. A la fin de la 2nde étape, des particules sphériques de tailles homogènes sont obtenues lorsque la polymérisation du styrène en émulsion s'effectue à pH 3,5. Grâce aux nombreux avantages du procédé « one pot », nous continuerons d'utiliser ce procédé dans les chapitres suivants.

3.4 Synthèse de nanogels par voie « one pot »

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse de nanogels par réticulation du cœur des particules pendant la synthèse en utilisant le procédé « one pot ». Les nanogels présentent beaucoup d'intérêt à la fois comme particules colloïdales modèles, mais aussi pour leurs applications potentielles, notamment dans la délivrance de médicaments, l'élaboration de biomatériaux, etc... Pour notre étude, nous avons décidé de synthétiser des nanogels réticulés au cœur des particules dans le but de les utiliser comme nano-réacteurs dans le domaine de la catalyse en milieu biphasique. Cette étape n'est que la première d'un processus qui comprendra ultérieurement l'introduction de monomères porteurs de ligands (post-doc Xuewei Zhang). Cette partie du travail a été réalisée en collaboration avec le Laboratoire de Génie Chimique (LGC – UMR5503) et le

Laboratoire de Chimie de Coordination (LCC – UPR8241) de Toulouse dans le cadre d'un projet ANR – BIPHASNANOCAT.

La 1^{ère} étape du procédé « one pot » correspond à la synthèse des macroRAFTs par copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en solution dans l'eau à 80°C. Les rapports $[AMA]_0/[PTTCA]_0$ et $[MAPEG]_0/[PTTCA]_0$ sont fixés à 15, ce qui correspond à une masse molaire théorique du macroRAFT de 16 kg.mol⁻¹. Lors de la 2^{nde} étape, nous avons utilisé trois méthodes différentes pour réticuler le « cœur » des particules. Dans la méthode 1, le réticulant est ajouté au début de la polymérisation en émulsion du styrène ce qui permet de réticuler entièrement la partie hydrophobe des particules. Dans les méthodes 2 et 3, le réticulant est ajouté au cours de la polymérisation du styrène. Nous obtenons donc des particules dont la partie hydrophobe possède une partie externe de PS non réticulée et une partie interne réticulée. La Figure 3.20 ci-dessous montre schématiquement ces différentes méthodes de réticulation. Pour notre étude, deux réticulants (Figure 3.20), le divinylbenzène (DVB) et le diméthacrylate de di(éthylène glycol) (DEGDMA), ont été choisis pour la synthèse des nanogels.

Etapes de la polymérisation en émulsion pour la synthèse de nanogels

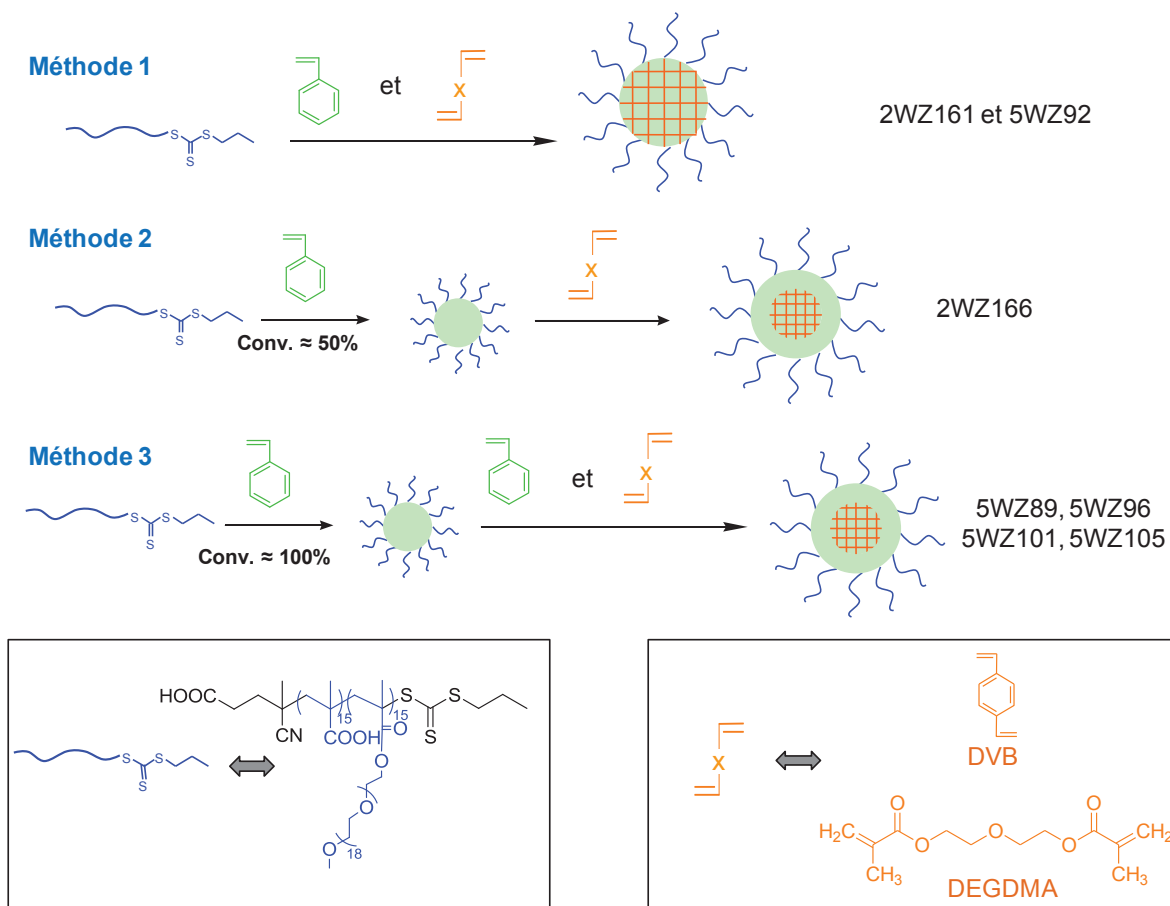


Figure 3.20 – Représentation schématique idéale de la synthèse de particules réticulées par auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-b-PS pendant la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5.

3.4.1 Addition du réticulant au début de la polymérisation en émulsion

Dans la méthode 1, le styrène et le réticulant sont ajoutés ensemble au début de la polymérisation en émulsion. Le rapport $[\text{styrène+réticulant}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ a été fixé à 400 afin d'étudier l'effet de la nature du réticulant ainsi que celui de sa concentration, la proportion relative en réticulant par rapport à l'ensemble des monomères ayant été modifiée. Les conditions et résultats expérimentaux sont réunis dans le Tableau 3.9 et le Tableau 3.10.

Tableau 3.9 - Conditions expérimentales pour la copolymérisation du styrène et du réticulant en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 80°C en utilisant la méthode 1. $[\text{styrène} + \text{réticulant}]_0 = 2 \text{ M}_{\text{H}_2\text{O}}$, $[\text{NaHCO}_3]_0/[\text{ACPA}]_0 = 3,5$, ACPA ajouté dans 2^{nde} étape: $[\text{macroRAFT}]_0/[\text{ACPA}]_0 = 5$.

Méthode 1					
Exp.	Réticulant	$[\text{macroRAFT}]_0^a$ (mM _{H₂O})	$[\text{S}]_0/$ $[\text{macroRAFT}]_0$	$[\text{réticulant}]_0/$ $[\text{macroRAFT}]_0$	mol% Réticulant ^b (%)
2WZ161	DVB	5,1	392	8	2
2WZ156	DVB	5,1	380	20	5
2WZ160	DVB	5,0	360	40	10
5WZ92	DEGDMA	5,0	392	8	2

^a La concentration $[\text{macroRAFT}]_0$ a été calculée à partir de la concentration initiale en agent RAFT PTTCA. ^b Le pourcentage molaire de réticulant est calculé à partir de l'équation : $\text{mol\% réticulant} = [\text{réticulant}]_0/([\text{réticulant}]_0 + [\text{styrène}]_0) \times 100$.

Tableau 3.10 – Résultats obtenus pour la copolymérisation du styrène et du réticulant en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 80°C en utilisant la méthode 1.

Méthode 1					
Exp.	τ^a (%)	t (min)	Conv. ^b (%)	D_z^c (nm)	σ^c
2WZ161	22,1	130	97	94	0,13
2WZ156	22,0	--	--	--	--
2WZ160	21,5	--	--	--	--
5WZ92	22,1	120	96	94	0,09

^a Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^b La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^c Le diamètre moyen en intensité (D_z) et la polydispersité de la dispersion (σ) sont déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

- *Etude cinétique*

La Figure 3.21 présente l'évolution de la conversion en monomères en fonction du temps lors de la copolymérisation du styrène et du réticulant pour les expériences 2WZ161 ($[\text{styrène}]_0/[\text{DVB}]_0 = 98/2$) et 5WZ92 ($[\text{styrène}]_0/[\text{DVB}]_0 = 98/2$). Quel que soit le réticulant utilisé, les conversions globales augmentent très rapidement jusqu'à des valeurs proches de 100% après seulement 90 minutes de polymérisation. Une période d'inhibition de 40 minutes est observée.

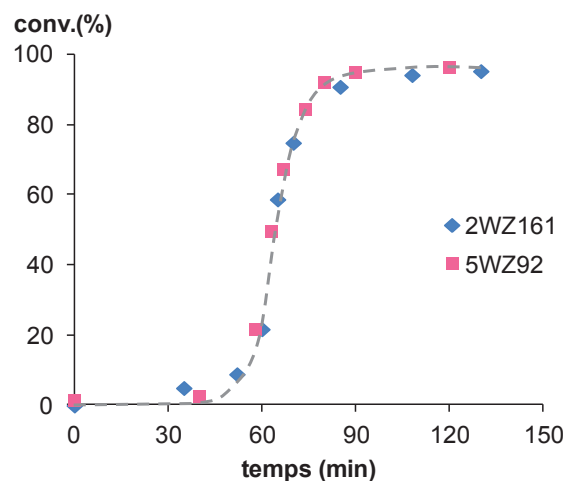


Figure 3.21 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène et du réticulant en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par ACPA en utilisant la méthode 1.

- *Caractéristiques colloïdales*

Lorsque le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{DVB}]_0$ est trop élevé (2WZ160 : $[\text{styrène}]_0/[\text{DVB}]_0 = 90/10$), la formation de macrogel est très rapide. Après 40 minutes de polymérisation le milieu réactionnel devient totalement solide. Nous avons donc diminué la quantité de DVB pour avoir un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{DVB}]_0$ de 95/5 mol%/mol%. Cette fois le latex s'est révélé instable durant la polymérisation avec la formation de petites quantités de macrogels sous forme d'agrégats. Pour les deux expériences dont la teneur en réticulant est de 2 mol%, nous obtenons une dispersion stable de particules réticulées. On note donc la formation disparate de macrogels au sein d'une dispersion stable pour une teneur en réticulant de 2 mol% (Tableau 3.9). Quel que soit le réticulant, la taille des particules reste relativement homogène. Le diamètre moyen des particules analysé par DDL est d'environ 94 nm pour les deux expériences (Tableau 3.10). L'indice de polydispersité (σ) est légèrement plus élevé pour l'expérience 2WZ161, ce qui est cohérent avec l'observation par MET. Le

diamètre moyen en nombre des particules mesuré par MET est autour de 60 nm pour ces deux expériences. Cependant, nous observons de nombreuses particules présentant une cavité dans le cas de l'expérience 2WZ161 en présence du réticulant DVB.

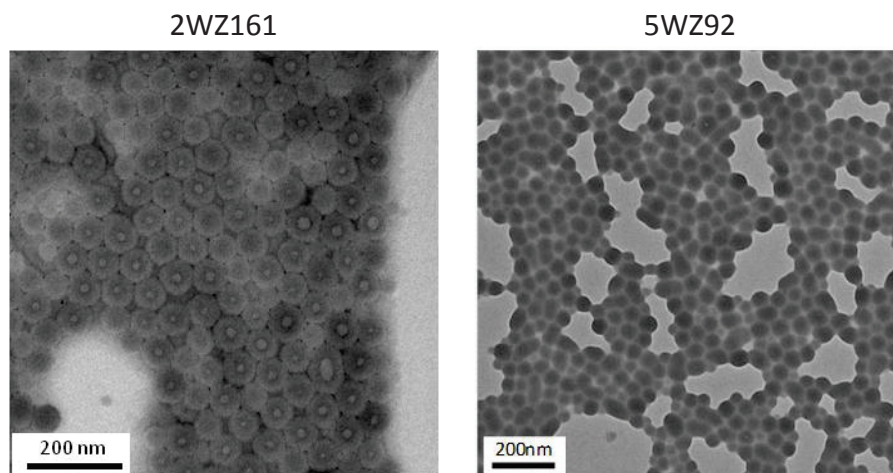


Figure 3.22 – Clichés de MET effectués sur les latex finaux séchés issues de la copolymérisation en émulsion du styrène et réticulant pour les expériences 2WZ161 et 5WZ92.

3.4.2 Addition du réticulant au cours de la polymérisation en émulsion

Pour avoir une couronne de PS non réticulée entre le « cœur » réticulé et l'écorce hydrophile et pour limiter la formation de macrogels, nous avons utilisé deux méthodes qui permettent d'ajouter le réticulant au cours de la polymérisation du styrène en émulsion.

Dans la méthode 2, la polymérisation du styrène en émulsion est d'abord réalisée à 80°C et à pH 3,5. La concentration initiale en styrène est fixée à $1,96 \text{ mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ pour que la concentration totale apparente en monomère soit égale à $2 \text{ mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ après l'ajout du réticulant. Après 65 minutes de polymérisation, le milieu réactionnel est devenu blanc et opaque, et la conversion en monomère est proche de 50%. A ce stade, le réticulant DVB est introduit directement dans le milieu réactionnel (Figure 3.20). Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.11 et le Tableau 3.12.

Dans la méthode 3, des particules de PS non réticulées sont tout d’abord synthétisées (étape « non réticulée »). Ensuite, le styrène, le réticulant et une certaine quantité d’eau sont introduits dans le milieu réactionnel pour que la concentration globale en monomère hydrophobe ([styrène dans l’étape non réticulée + styrène dans l’étape réticulée + réticulant]) reste toujours fixée à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$. Avant de commencer l’étape de réticulation, le milieu réactionnel est désoxygéné dans un bain d’eau glacé par bullage d’azote pendant 1 heure sous agitation magnétique. Après une heure d’agitation, les particules formées dans l’étape « non réticulée » sont gonflées avec les monomères ajoutés. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 3.13 et Tableau 3.14.

Tableau 3.11 – Conditions expérimentales pour la copolymérisation du styrène et du réticulant en émulsion en présence d’un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l’ACPA à 80°C en utilisant la méthode 2. [styrène + réticulant]₀ = 2 M_{H₂O}, [NaHCO₃]₀/[ACPA]₀ = 3,5, ACPA ajouté dans 2^{nde} étape: [macroRAFT]₀/[ACPA]₀ = 5.

Méthode 2					
Exp.	réticulant	[macroRAFT] ₀ ^a (mM _{H₂O})	[S] ₀ / [macroRAFT] ₀	[réticulant] ₀ / [macroRAFT] ₀	mol% réticulant ^b
2WZ166	DVB	5,2	392	8	2

^a La concentration [macroRAFT]₀ a été calculée à partir de la concentration initiale en agent RAFT PTTCA. ^b Le pourcentage molaire de réticulant est calculé à partir de l’équation : $\text{mol\% réticulant} = \frac{[\text{réticulant}]_0}{([\text{réticulant}]_0 + [\text{styrène}]_0)} \times 100$.

Tableau 3.12 – Résultats obtenus pour la copolymérisation du styrène et du réticulant en émulsion en présence d’un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l’ACPA à 80°C en utilisant la méthode 2. [styrène + réticulant]₀ = 2 M_{H₂O}, [NaHCO₃]₀/[ACPA]₀ = 3,5, ACPA ajouté dans 2^{nde} étape: [macroRAFT]₀/[ACPA]₀ = 5.

Méthode 2					
Exp.	τ ^a (%)	t (min)	Conv. ^b (%)	D _z ^c (nm)	σ ^c
2WZ166	22,1	110	95	101	0,06

^a Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^b La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^c Le diamètre moyen en intensité (D_z) et la polydispersité de la dispersion (σ) sont déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

Tableau 3.13 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 80°C en utilisant la méthode 3 pendant l'étape non réticulée. $[\text{styrène}]_0 = 2 M_{\text{H}_2\text{O}}$, $[\text{NaHCO}_3]_0/[\text{ACPA}]_0 = 3,5$, ACPA ajouté dans 2^{nde} étape : $[\text{agent RAFT}]_0/[\text{ACPA}]_0 = 5$.

Méthode 3 – Etape « non réticulée »										
Exp.	$[\text{macroRAFT}]_0^a$ (mM _{H₂O})	$[\text{S}]_0/$ $[\text{macroRAFT}]_0$	τ^b (%)	t (min)	Conv. ^c (%)	$M_{n,\text{th}}^d$ (kg.mol ⁻¹)	$M_n^{\text{LS}e}$ (kg.mol ⁻¹)	$M_w/M_n^{\text{PS}f}$	D_z^g (nm)	σ^g
5WZ89-NR	9,96	200	26,9	71	53	32,1	33,4	1,27	46	0,23
4WZ19-NR	6,66	300	24,0	73	75	36,2	35,2	1,26	51	0,17
				120	97	41,0	41,2	1,28	59	0,11
				64	39	34,2	34,0	1,27	55	0,19
				73	75	45,4	45,3	1,28	65	0,10
5WZ101-NR	9,98	200	26,9	105	99	52,0	51,1	1,29	70	0,12
				66	61	34,2	34,9	1,25	54	0,22
				71	89	40,2	39,1	1,25	56	0,16
4WZ23-NR	6,79	300	24,3	110	94	42,5	43,7	1,31	60	0,12
				69	40	33,2	34,2	1,22	61	0,16
				74	73	43,4	43,4	1,29	71	0,14
				110	94	50,1	51,7	1,30	72	0,10

^a La concentration $[\text{macroRAFT}]_0$ a été calculée à partir de la concentration initiale en agent RAFT PTTCA. ^b Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^c La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^d Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,\text{th}} = [\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0 \times \text{Conv.}/100 + M_n^{\text{LS}}$ (macroRAFT). ^e Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , est issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,062 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 50/50) et w_y est la fraction massique du PS ($(dn/dc)_y = 0,185 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). ^f Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de polystyrène. ^g Le diamètre moyen en intensité (D_z) et la polydispersité de la dispersion (σ) sont déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

Tableau 3.14 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la copolymérisation du styrène et du réticulant en émulsion en présence d'un copolymère à bloc amphiphile P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-*b*-PS formé pendant l'étape non réticulée à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 80°C en utilisant la méthode 3 pendant l'étape réticulée. [styrène de l'étape non réticulée + styrène de l'étape réticulé + réticulant]₀ = 2 M_{H₂O}, [NaHCO₃]₀/[ACPA]₀ = 3,5, ACPA ajouté dans l'étape « réticulée »: [macroRAFT]₀/[ACPA]₀ = 5.

Méthode 3 – Etape « réticulée »												
Exp.	Réticulant	[macroRAFT] ₀ ^a	[S] ₀ ^b / [macroRAFT] ₀	[réticulant] ₀ / [macroRAFT] ₀	[S] ₀ / [réticulant] ₀	mol% réticulant ^c	mol% réticulant total ^d	τ ^e (%)	t (min)	Conv. ^f (%)	D _z ^g (nm)	σ ^h
5WZ89-R	DVB	5,1	192	8	192/8	4	2		10	45	70	0,21
4WZ19-R	DVB	5,0	93	8	93/8	8	2	22,4	13	74	76	0,22
5WZ101-R	DEGDMA	4,9	193	8	193/8	4	2	22,5	40	100	80	0,22
4WZ23-R	DEGDMA	4,9	93	8	93/8	8	2	22,4	10	56	76	0,18
									14	84	79	0,18
									60	100	82	0,20
									8	28	76	0,09
									13	69	77	0,08
									52	94	81	0,09

^a La concentration [macroRAFT]₀ a été calculée à partir de la concentration initiale en agent RAFT PTCA. ^b [S]₀ est la concentration initiale en styrène introduit dans l'étape « réticulée ». ^c Le pourcentage molaire de réticulant est calculé à partir de l'équation : mol% réticulant = [réticulant]₀/([réticulant]₀ + [styrène de l'étape réticulée]₀) × 100. ^d Le pourcentage molaire total de réticulant est calculé à partir de l'équation : mol% réticulant = [réticulant]₀/([réticulant]₀ + [styrène de l'étape non réticulée]₀ + [styrène de l'étape réticulée]₀) × 100. ^e Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^f La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^g Le diamètre moyen en intensité (D_z) et la polydispersité de la dispersion (σ) sont déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

- *Etude cinétique*

La Figure 3.23 compare la cinétique de polymérisation de l'expérience 2WZ166 (méthode 2) avec celle de l'expérience 2WZ161 (méthode 1). Afin de ne pas modifier le volume et la composition du milieu réactionnel, le prélèvement est effectué juste avant l'ajout du réticulant. Nous avons observé que les cinétiques de polymérisation pour les expériences 2WZ166 et 2WZ161 sont strictement identiques, la quantité de réticulant ajoutée étant trop faible pour influencer la cinétique.

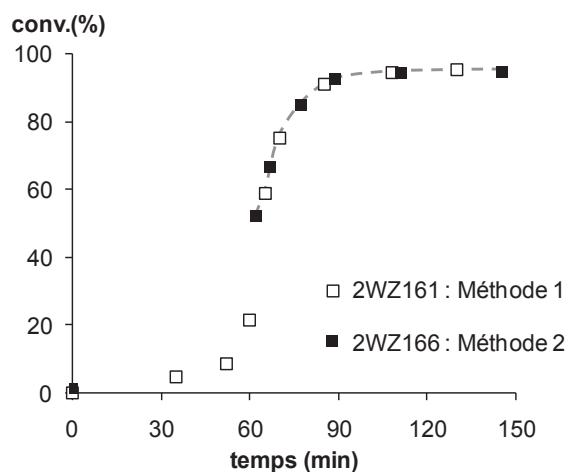


Figure 3.23 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène et du DVB en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA en utilisant la méthode 2, et comparaison avec la méthode 1.

Les cinétiques de polymérisation dans les différentes étapes (étapes non réticulée et réticulée) sont présentées dans la Figure 3.24. Nous avons déjà étudié la cinétique de l'étape « non réticulée » dans la partie 3.3. Ceci montre encore une fois que la polymérisation du styrène en émulsion à pH 3,5 est rapide et que la conversion en monomère est proche de 100% après 2 heures de polymérisation (Figure 3.24 – a). Ensuite, dans la 2^{ème} étape (Figure 3.24 – b) une période d'inhibition de moins de 5 minutes est observée, ce qui correspond sans doute au temps nécessaire pour atteindre une température à laquelle l'amorceur se décompose.

Par ailleurs, nous avons observé deux évolutions différentes de la conversion en monomères en fonction du temps, cette différence étant dépendante du rapport molaire $[S]_0/[réticulant]_0$ dans l'étape « réticulée ». Pour les expériences 5WZ89-R et 5WZ101-R (rapport molaire $[S]_0/[réticulant]_0$ des expériences = 192/8), quel que soit le réticulant, la polymérisation est rapide et efficace. La conversion en monomère atteint les 100% en 30 minutes. Pour les deux autres expériences (4WZ19-R et 4WZ23-R : $[S]_0/[réticulant]_0$ des expériences = 93/8), les polymérisations sont également rapides. Cependant, un ralentissement est observé après 70% de conversion. Les 100% de conversion sont donc difficiles à atteindre.

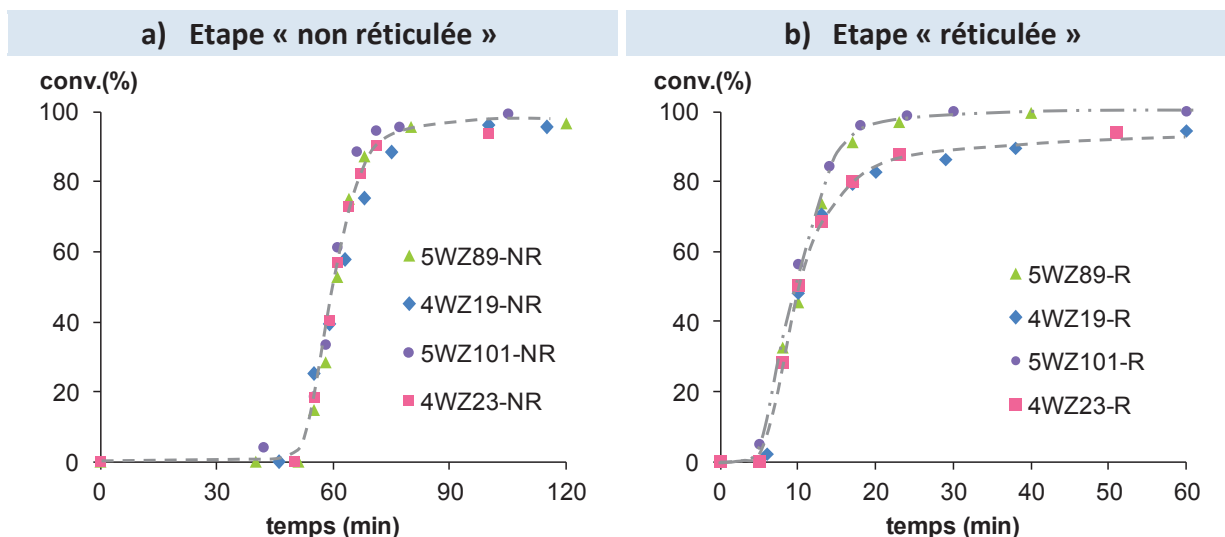


Figure 3.24 – a) Etape « non réticulée » : évolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA. b) Etape « réticulée » : évolution de la conversion en fonction du temps pour la copolymérisation du styrène et du réticulant en émulsion en présence de copolymère à blocs amphiphile P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-b-PS formé pendant l'étape « non réticulée » à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA.

- *Contrôle des masses molaires et caractéristiques colloïdales*

En terme de contrôle macromoléculaire, nous avons observé encore une fois que les masses molaires augmentent linéairement avec la conversion et suivent bien la droite théorique pour les quatre expériences dans l'étape « non réticulée » (Figure 3.25). Deux exemples de la superposition des CES en fonction de la conversion en monomère montrent un déplacement des pics vers des masses molaires plus élevées (Figure 3.26).

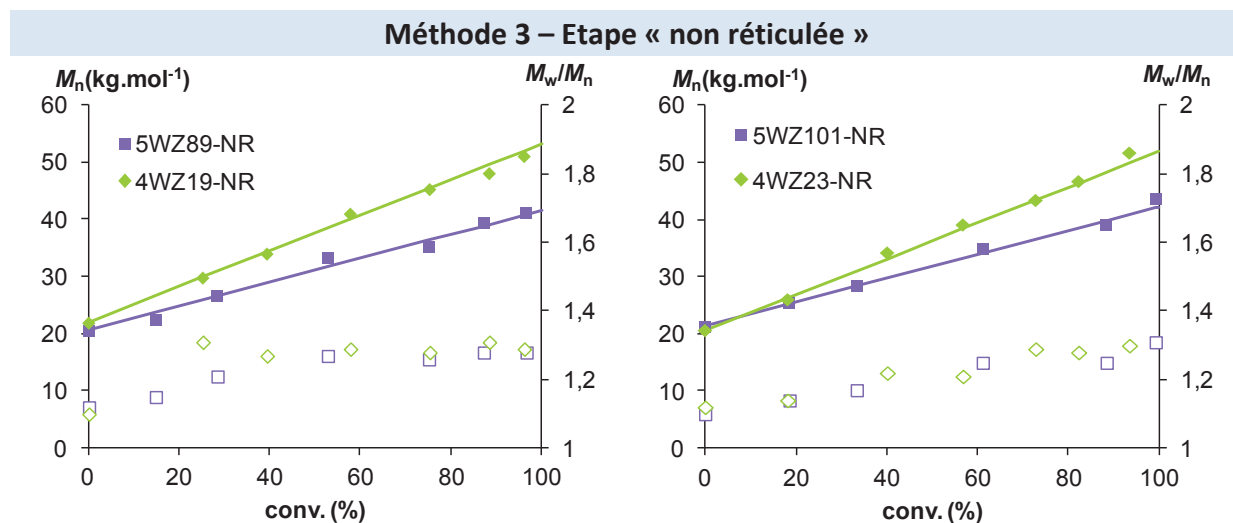


Figure 3.25 – Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins), ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion en monomère pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 80°C en utilisant la méthode 3 pendant l'étape « non réticulée ».

Méthode 3 – Etape « non réticulée »

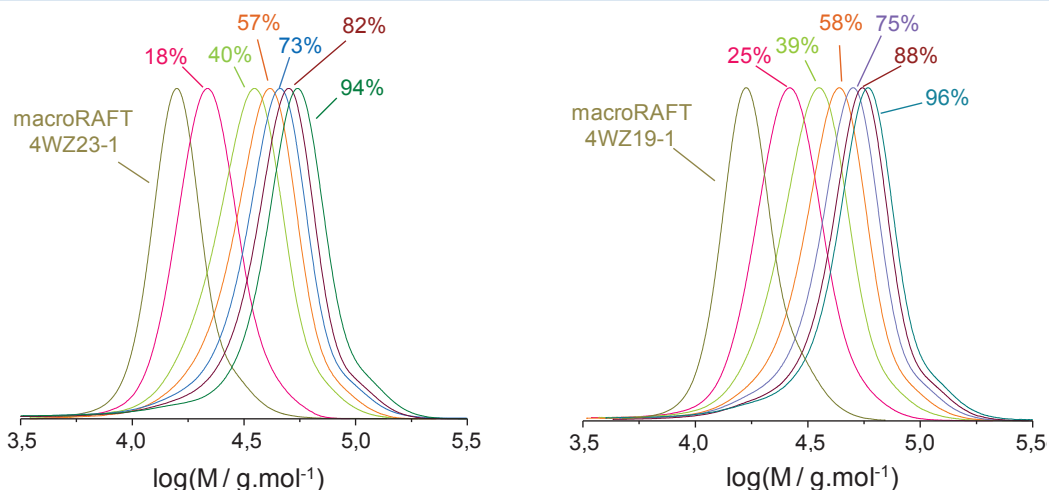


Figure 3.26 – Superposition des chromatogrammes d’exclusion stérique des macroRAFTs $P(AMA_{67\%}\text{-}co\text{-}MAPEG_{33\%})\text{-TTC}$ et des copolymères $P(AMA_{67\%}\text{-}co\text{-}MAPEG_{33\%})\text{-}b\text{-}PS$ pour la copolymérisation du styrène et du réticulant en émulsion en présence d’un macroRAFT $P(AMA_{50\%}\text{-}co\text{-}MAPEG_{50\%})\text{-TTC}$ à pH 3,5 et amorcée par l’ACPA à 80°C en utilisant la méthode 3 pendant l’étape « non réticulée ».

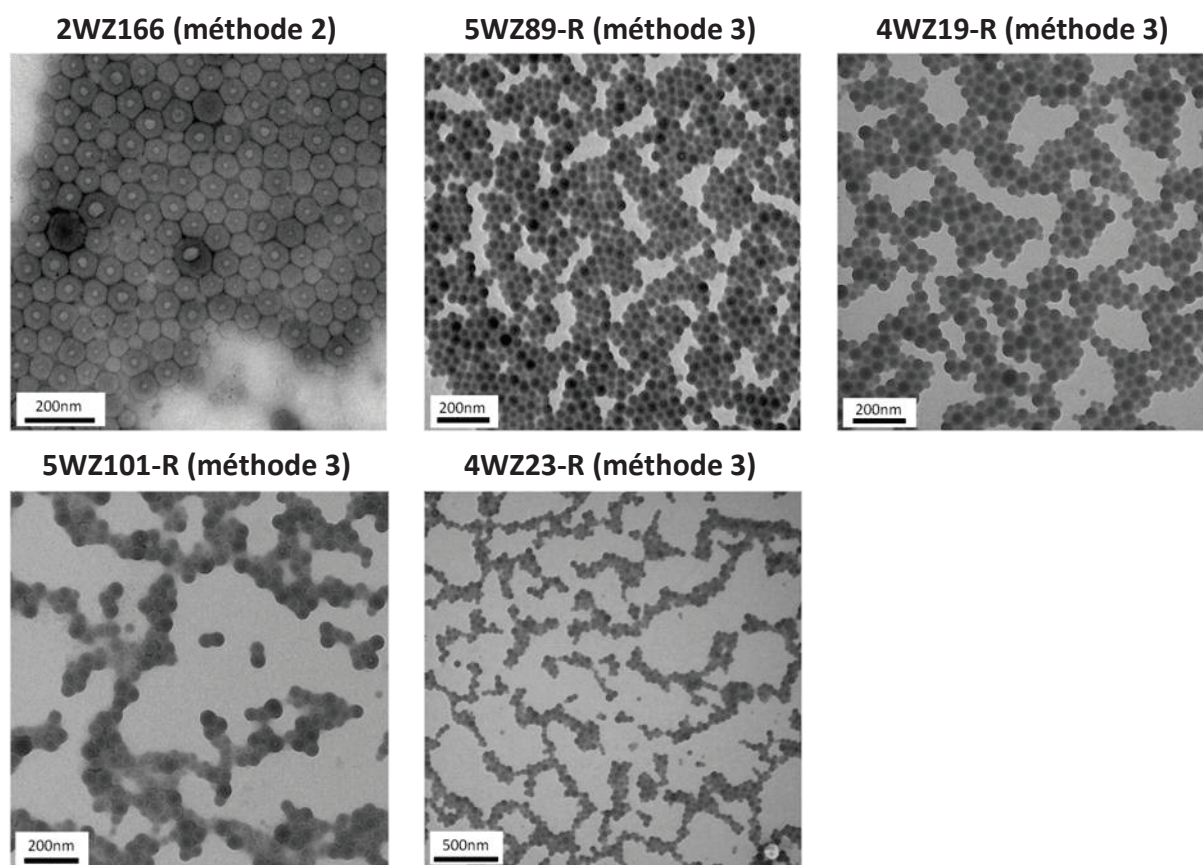


Figure 3.27 – Clichés de MET effectués sur les latex finaux séchés issues de la copolymérisation en émulsion du styrène et réticulant.

Pour toutes les expériences réalisées par les méthodes 2 et 3, les latex finaux sont stables et ne présentent pas de déstabilisation ni de coagulum au cours du temps. Les clichés de microscopie électronique en transmission pour tous les latex sont présentés dans la Figure 3.27. La distribution en taille des particules est assez étroite. L'indice de polydispersité analysé par DDL est compris entre 0,1 et 0,2. Le diamètre des particules est légèrement plus grand pour le latex 2WZ116 en utilisant la méthode 2 ($D_z = 101$ nm et $D_n = 76$ nm). Cependant, la taille des particules est identique pour les quatre expériences en utilisant la méthode 3 ($D_z \approx 80$ nm et $D_n \approx 40$ nm).

3.4.3 Comparaison des nanogels obtenus selon les trois méthodes de réticulation

Les trois méthodes de réticulation permettent d'obtenir deux structures différentes de nanogels : i) la partie hydrophobe est entièrement réticulée, ii) la partie hydrophobe possède une partie externe de PS non réticulée et une partie interne réticulée (Figure 3.20). Cependant, le mécanisme de formation de particules présenté dans la partie 3.3 montre que la coalescence de micelles peut parfois avoir lieu et donner lieu à des particules de tailles de l'ordre de 100 nm incorporant des segments PEG enterrés. Si ce mécanisme devait avoir lieu ici, les structures décrites dans la Figure 3.20 seraient difficilement obtenues. Les résultats précédents (cliché MET et analyses DDL) montrent que dans le cas de l'utilisation d'un réticulant, il existe des conditions qui permettent de réticuler efficacement les micelles de copolymères à blocs amphiphiles qui se forment initialement et de conduire aux structures de particules réticulées dessinées et présentées dans la Figure 3.20.

Afin de confirmer ces différentes structures de nanogels obtenues, nous avons choisi la technique RMN ^1H qui permet de déterminer le rapport de l'intégration $I_{H(\text{aromatique})}/I_{H(\text{PEG})}$ pour tous les nanogels. Pour ce faire, le latex final est d'abord séché afin d'éliminer l'eau et les traces de monomère résiduel. Ensuite, les produits secs sont dissous dans le chloroforme deutéré (CDCl_3). Pour des particules contenant la même quantité de styrène, le rapport $I_{H(\text{aromatique})}/I_{H(\text{PEG})}$ donne une indication de la proportion de chaînes de PS non réticulées car visibles par RMN ^1H . L'intégrale $I_{H(\text{PEG})}$ étant utilisée référence interne, un rapport $I_{H(\text{aromatique})}/I_{H(\text{PEG})}$ qui augmente traduit une réticulation moins dense et une mobilité des motifs styrène plus grande. Un exemple de calcul du rapport $I_{H(\text{aromatique})}/I_{H(\text{PEG})}$ pour l'expérience 2WZ166 est donné dans la Figure 3.28.

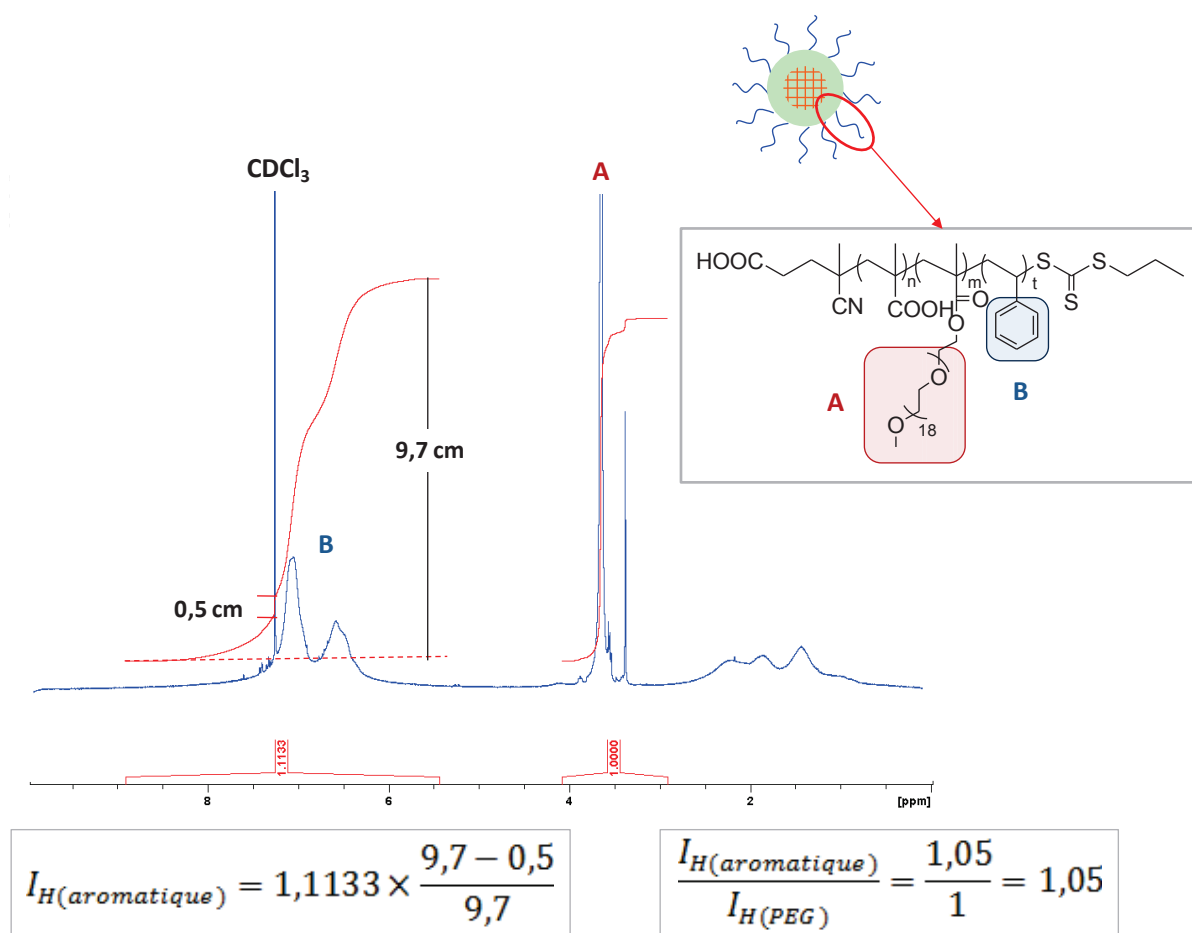


Figure 3.28 – Un exemple du spectre RMN ^1H dans le chloroforme deutéré du latex 2WZ166 pour calculer le rapport d'intégrale de protons

Le Tableau 3.15 présente les valeurs du rapport des intégrations $I_{H(\text{aromatique})}/I_{H(\text{PEG})}$ pour les particules réticulées par différentes méthodes. La valeur du rapport $I_{H(\text{aromatique})}/I_{H(\text{PEG})}$ est la plus importante lorsque la réticulation est réalisée par la méthode 3. Cela veut dire que l'intégrale $I_{H(\text{aromatique})}$ est plus grande et donc que la proportion de chaînes de PS non réticulées est également plus grande dans le cas de la méthode 3. De plus, parmi les quatre expériences de la méthode 3, la valeur du rapport $I_{H(\text{aromatique})}/I_{H(\text{PEG})}$ est plus grande dans le cas des expériences 4WZ19 et 4WZ23. On peut donc envisager que la zone de réticulation est plus petite dans ces particules. Ce résultat est cohérent avec les conditions expérimentales de l'étape « réticulée » (Tableau 3.15 : 4WZ19-R et 4WZ23-R : $DP_{n,\text{th}}$ partie réticulée = 100, 5WZ89-R et 5WZ101-R : $DP_{n,\text{th}}$ partie réticulée = 200). En revanche, pour les particules réticulées par la méthode 1, le rapport $I_{H(\text{aromatique})}/I_{H(\text{PEG})}$ est relativement plus faible, en bon accord avec une réticulation de l'ensemble du volume du cœur hydrophobe.

Tableau 3.15 – Les résultats obtenus par RMN ^1H des particules réticulées synthétisées par les trois méthodes.

Exp.	Réticulant	DP _{n,th} partie non réticulée	DP _{n,th} partie réticulée	$\frac{I_{H(\text{aromatique})}}{I_{H(\text{PEG})}}$
Méthode 1				
2WZ161	DVB	0	400	0,839
5WZ92	DEGDMA	0	400	1,003
Méthode 2				
2WZ166	DVB	Le réticulant est ajouté lors de la polymérisation.		1,056
Méthode 3				
5WZ89	DVB	200	200	1,348
4WZ19	DVB	300	100	1,420
5WZ101	DEGDMA	200	200	1,320
4WZ23	DEGDMA	300	100	1,499

3.4.4 Analyse par RMN DOSY ^1H

La RMN DOSY ^1H est une méthode de RMN ^1H à deux dimensions qui donne les coefficients de diffusion des espèces en solution. Elle permet d'obtenir non seulement des informations structurales par sa dimension RMN conventionnelle mais aussi des informations physico-chimiques telles que la taille des molécules ou encore la formation de particules, de polymères, de complexes, etc. En effet, le mouvement translationnel aléatoire des molécules ou des ions est conduit par l'énergie interne du système et dépend notamment de la taille du diffusant et de la température. Il peut être caractérisé par le coefficient de diffusion selon l'équation de Stokes-Einstein ($D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H}$ avec k la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité dynamique, R_H le rayon hydrodynamique). De manière générale, plus l'objet est grand, plus le coefficient de diffusion est faible. Dans nos études, la technique RMN DOSY ^1H nous permet d'analyser des chaînes de copolymères à blocs amphiphiles et donner plus d'information sur la formation de particules. Il s'agit également d'une analyse importante dans le projet ANR – BIPHASNANOCAT.

Pour faire les analyses par RMN DOSY ^1H , le latex 4WZ19 est d'abord dilué dans l'eau (H_2O). Le lock de RMN a été réalisé sur capillaire contenant du D_2O introduit dans le tube. La Figure 3.29 présente le spectre RMN DOSY ^1H pour le latex 4WZ19, lequel montre seulement deux zones de signaux :

- i) La 1^{ère} zone : le coefficient de diffusion est compris entre $0,16$ et $1,26 \times 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, les signaux RMN ^1H correspondent aux chaînes de PEG greffées sur les particules de latex.
- ii) La 2^{nde} zone : le coefficient de diffusion est compris entre $0,6$ et $1,6 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, le signal RMN ^1H correspond à la molécule d'eau.

La 2^{nde} zone représente la petite molécule libre qui est la molécule d'eau dans notre cas. La 1^{ère} zone correspond aux chaînes de PEG qui sont liées à des objets plus grands. Par ailleurs, nous n'avons observé aucun signal (entre la 1^{ère} zone et la 2^{nde} zone) correspondant aux chaînes de PEG avec un coefficient de diffusion élevé. Nous pouvons donc envisager que la 1^{ère} zone représente les chaînes de PEG qui sont attachées sur des particules réticulées. Il faut noter que tous les signaux de ce spectre RMN DOSY ^1H sont assez larges. Il faut donc optimiser certains paramètres expérimentaux pour améliorer la quantité de l'analyse par RMN DOSY ^1H de manière à obtenir des signaux bien définis. Par ailleurs, une analyse de RMN DOSY ^1H en solvant organique aurait permis de voir l'effet de la réticulation.

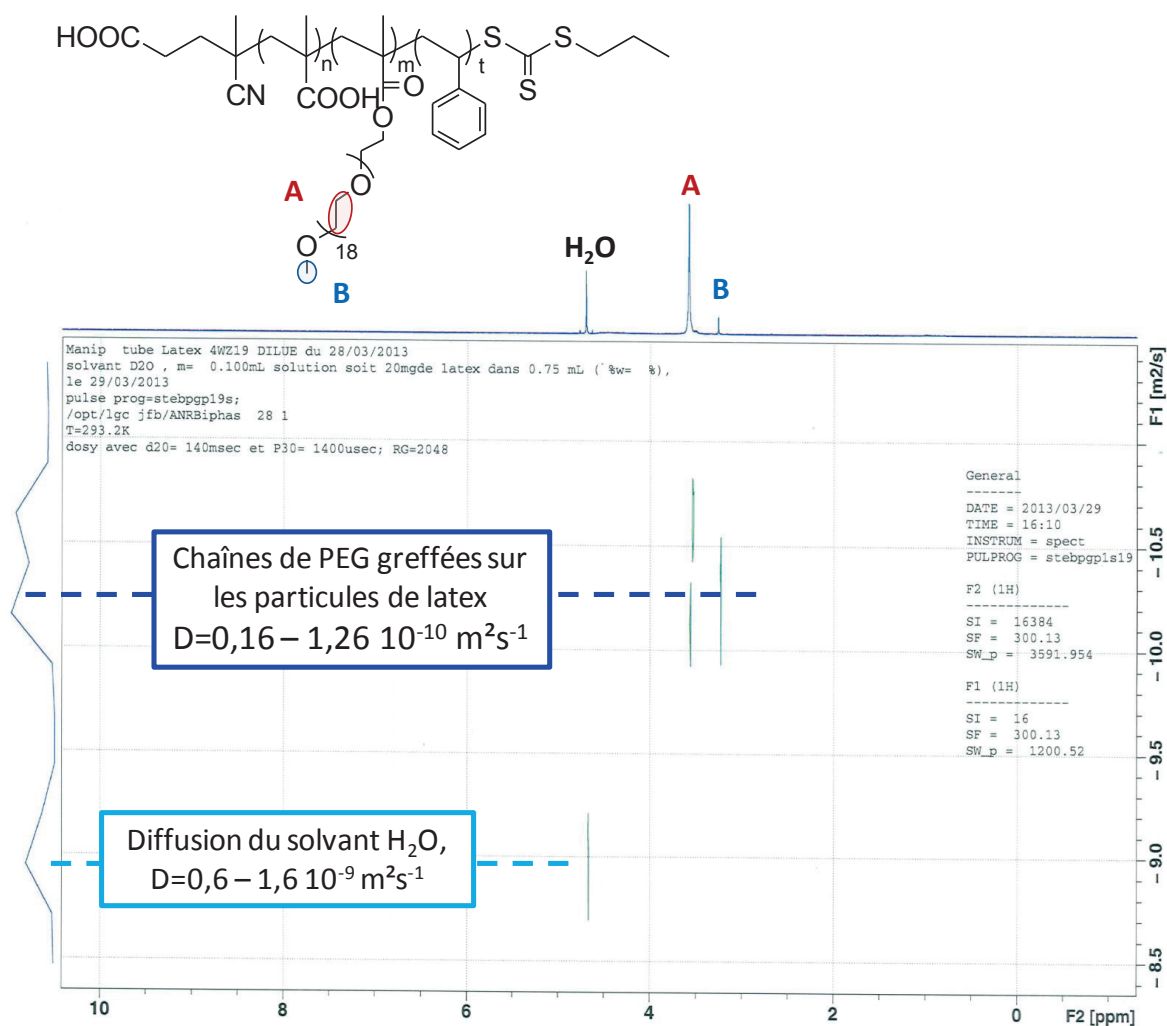


Figure 3.29 – Spectre RMN DOSY ^1H pour le latex 4WZ19 dilué dans l'eau en présence d'un capillaire de D_2O introduit dans le tube, réalisé au Laboratoire de Génie Chimique (LGC) de Toulouse.

En conclusion, les particules sphériques auto-assemblées à base des copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PS sont bien réticulées par voie « one pot ». Pour éviter la formation des macrogels, le taux de réticulant doit être inférieur à 5 mol%. Les trois méthodes permettent de former des particules réticulées stables. Pour un taux de réticulant donné, le diamètre des particules est lié essentiellement à la méthode de réticulation. La méthode 3 de réticulation est probablement la plus attractive car elle permet de fonctionnaliser la couronne hydrophobe de manière précise, critère d'importance dans le cadre du projet BIPHASNANOCAT dans lequel s'inscrit cette partie des travaux.

3.5 Détermination de la masse molaire d'une particule sphérique en utilisant la spectrométrie de masse avec détection de charge

Les résultats suivants peuvent être retrouvés dans la publication¹¹ :

Doussineau, T.; Bao, C. Y.; Antoine, R.; Dugourd, P.; Zhang, W. J.; D'Agosto, F.; Charleux, B. *ACS Macro Letters* **2012**, 1, 414-417.

Dans la dernière partie de ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la détermination de la masse molaire des particules sphériques synthétisées dans la partie 3.3 par spectrométrie de masse avec détection de charge (CDMS)^{12, 13}. Afin de réaliser ces analyses, nous avons collaboré avec le laboratoire de spectrométrie ionique et moléculaire (ILM). Récemment, Doussineau et al¹² ont montré que la technique CDMS permet de mesurer directement la masse d'objets de grandes dimensions tels que les poly(oxyde d'éthylène) ($M_w = 1 - 7$ MDa). Dans notre cas, la masse des particules sphériques de copolymères à blocs amphiphiles auto-assemblés a été mesurée pour la première fois par spectrométrie de masse avec détection de charge. Cette technique innovante de spectrométrie de masse, basée sur les mesures simultanées de temps de vol et de charge, est adaptée à l'étude d'objets dits « mégadalton ». Ce sont des objets ayant une taille nanométrique, dotés d'une masse et d'une charge globale très importantes, tels que des virus, des complexes protéiques ou encore des polymères synthétiques.

3.5.1 Principe de l'analyse CDMS

L'instrument de CDMS se compose de trois parties : une source d'ionisation électrospray, une partie de l'interface sous vide et un système de détection de charges et de temps de vol (voir la partie expérimentale). L'ionisation par électrospray (ESI) s'effectue en général à la pression atmosphérique et permet de produire des ions multichargés à partir de composés « mégadalton » présents en solution. La partie de l'interface sous vide sert à accélérer les ions à partir d'un potentiel électrostatique connu. De plus, elle guide le trajet des ions pour qu'ils puissent être introduits efficacement dans le détecteur de charge. Enfin, le système de détection nous permet de mesurer simultanément la charge (z) des ions et leur rapport masse sur charge (m/z), ce qui donne directement la valeur de la masse de chaque particule.

Nous avons choisi cinq échantillons de la partie 3.3. Les conditions expérimentales des cinq échantillons sont rassemblées dans le Tableau 3.3. Tous les échantillons sont au moins dilués à 0,005% w/v dans un mélange méthanol : eau = 50 : 50 (v/v). Au moins 10 000 points ont été enregistrés pour chaque échantillon. Il faut noter que le temps nécessaire pour enregistrer 10 000 traces est très court (environ 2 minutes). La Figure 3.30 présente la charge z en fonction du rapport m/z pour les 10 000 points enregistrés dans le cas de l'échantillon 1WZ44. Sur ce graphe, chaque point correspond à une particule individuelle ce qui permet de remonter à la masse molaire moyenne en nombre (M_n) et à la masse molaire moyenne en masse (M_w) à partir des équations $M_n = \frac{\sum n_i m_i}{\sum n_i}$ et $M_w = \frac{\sum n_i m_i^2}{\sum n_i m_i}$ avec $\sum n_i \geq 10\,000$. La technique CDMS permet d'analyser des milliers de particules individuelles en quelques minutes, ce qui permet de construire des courbes de distribution en masse des particules et donc en taille des particules si leur densité est connue.

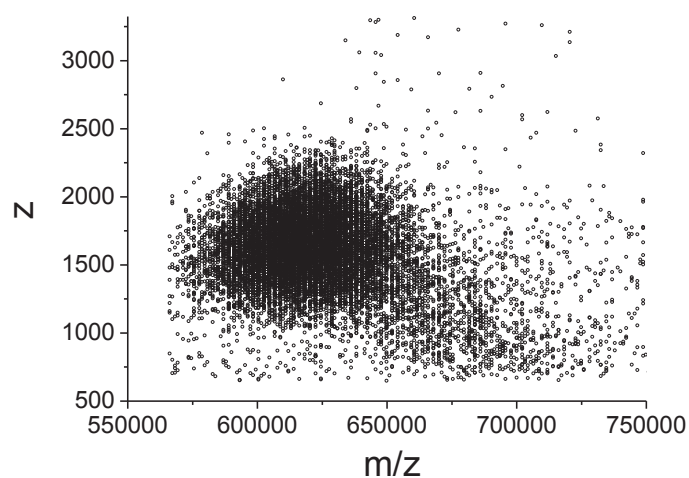


Figure 3.30 – La charge z en fonction du rapport m/z pour les 10 000 particules analysées dans le cas de l'échantillon 1WZ44.

3.5.2 Résultats et discussions

Pour la première fois, les masses molaires moyennes en nombre et en masse de particules sphériques à base de copolymères à blocs amphiphiles (P(AMA-co-MAPEG)-b-PS) ont été mesurées par spectrométrie de masse avec détection de charge. Le Tableau 3.16 rassemble les résultats obtenus par CDMS. Nous avons observé que les masses molaires moyennes en nombre sont comprises entre 300 et 1000 MDa pour les cinq échantillons (Figure 3.31). L'indice de polydispersité (PDI) calculé par CDMS est très faible pour tous les échantillons, ce qui permet de conclure que la distribution en masse des particules et donc en taille des particules est très étroite. Ces résultats sont également confirmés par les distributions de masse molaire des particules ainsi que par les clichés MET de la Figure 3.31.

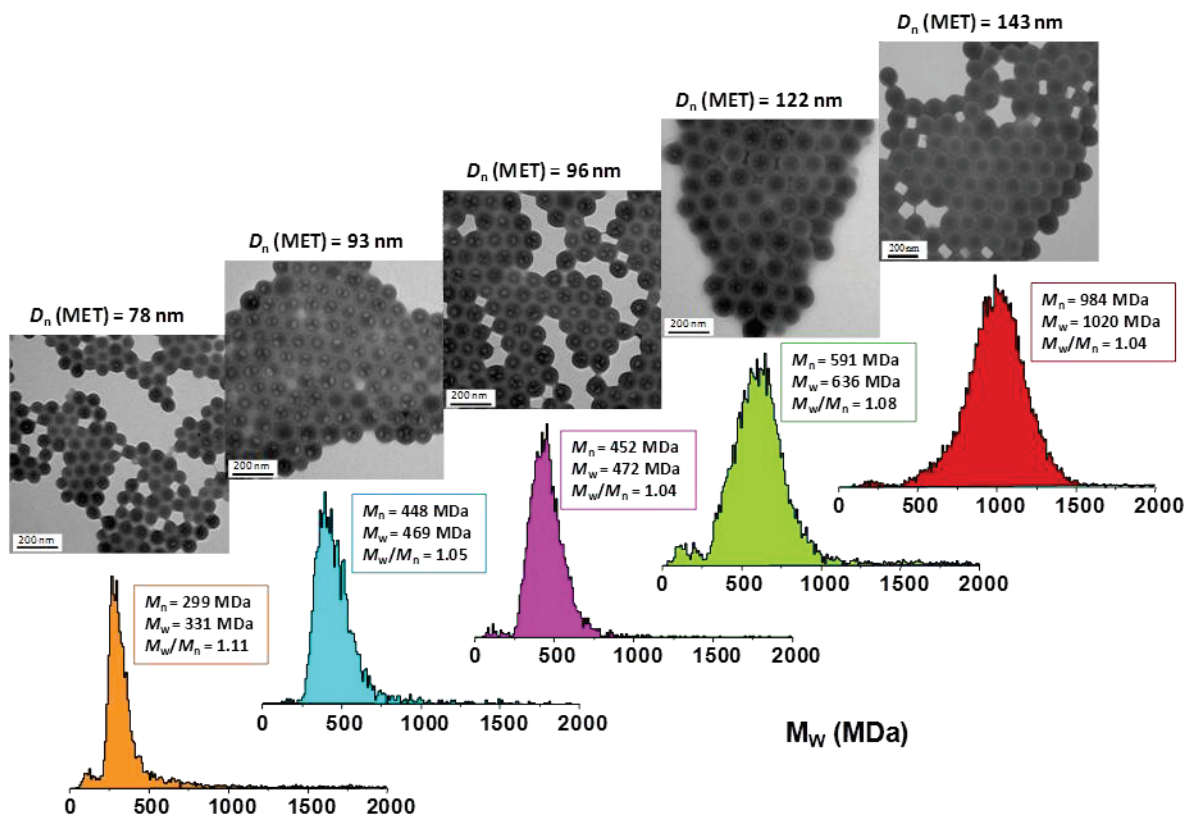


Figure 3.31 – Histogramme de la distribution des masses molaires de particules pour les cinq échantillons.

Tableau 3.16 – Résultats obtenus par analyse CDMS.

Exp	M_n^a	M_w^b	PDI ^c
	(MDa)	(MDa)	
WZ75	299	331	1,11
WZ170	448	469	1,05
WZ109	452	472	1,04
WZ79	591	636	1,08
1WZ44	984	1020	1,04

^a Masses molaires moyennes en nombre déterminées directement par CDMS. ^b Masses molaires moyennes en masse déterminées directement par CDMS. ^c Indice de polydispersité, $PDI = M_w/M_n$.

D'autre part, on suppose que les particules sont parfaitement sphériques et que leur densité est de 1 g.cm³. Les masses molaires moyennes en nombre de particules sphériques peuvent donc être calculées à partir du diamètre moyen mesuré par DDL ou MET. Il est intéressant de comparer ces résultats avec les résultats obtenus par CDMS (Tableau 3.17). Nous avons remarqué que la valeur de la masse molaire des particules mesurée par CDMS est inférieure à celle calculée par DDL et supérieure à celle calculée par MET. En effet, le diamètre moyen des particules mesuré par MET correspond à la taille de la partie hydrophobe des particules, ce qui entraîne une sous-estimation de valeur. Cependant, le diamètre moyen des particules déterminé par DDL présente le rayon hydrodynamique de particule qui contient la partie hydrophile et la partie hydrophobe, ce qui conduirait à une surestimation du diamètre moyen.

Tableau 3.17 – Résultats obtenus sur les masses molaires moyennes en nombre des particules déterminées par analyses DDL, MET et CDMS.

Exp.	M_n (MDa)		
	DDL ^a	MET ^b	CDMS
WZ75	420	150	299
WZ170	693	254	448
WZ109	776	279	452
WZ79	1129	572	591
1WZ44	1660	922	984

^a Masses molaires moyennes en nombre sont calculées à partir du D_z mesuré par DDL. Les résultats de D_z sont présentés dans le Tableau 3.3 et le Tableau 3.4. ^b Masses molaires moyennes en nombre sont calculées à partir du D_n mesuré par MET. Les résultats de D_n sont présentés dans le Tableau 3.5.

En conclusion, l'application de la spectrométrie de masse avec détection de charge pour mesurer directement la masse molaire de particules sphériques constituées de copolymères à blocs

amphiphiles est un grand succès. La technique CDMS a démontré son applicabilité, sa performance et sa rapidité d'analyse. La charge (z) des ions et leur rapport masse sur charge (m/z) ont été mesurées simultanément par cet appareil. De ces mesures, les masses molaires moyennes en nombre et en masse de particules ainsi que l'indice de polydispersité ont pu être déduits. Les résultats obtenus par CDMS sont comparables avec ceux obtenus par les autres techniques plus conventionnelles telles que la MET et la DDL.

3.6 Conclusion

Au cours de ce chapitre, la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PS et leur auto-assemblage simultané par voie de polymérisation en émulsion « one pot » ont été décrits. Dans un premier temps, les macroRAFTs synthétisés dans un solvant organique ont été utilisés comme précurseurs de stabilisants et agents de contrôle dans une polymérisation du styrène en émulsion. Il s'agit du procédé « two pot », qui est utilisé dans le cas le plus général.

Nous avons ensuite présenté une autre méthode qui permet de simplifier la synthèse des copolymères à blocs amphiphiles. Ce procédé se fait en deux étapes : dans la 1^{ère} étape, les macroRAFTs sont synthétisés dans l'eau. Ils sont ensuite directement utilisés dans la 2^{nde} étape de polymérisation en émulsion sans passer par l'étape de purification. Autrement dit, les macroRAFTs et les copolymères sont synthétisés successivement dans un même réacteur. Ce procédé nommé « one pot » possède plusieurs avantages : i) Les cinétiques de polymérisation dans la 1^{ère} étape et la 2^{nde} étape sont rapides. ii) En terme de contrôle macromoléculaire, les polymérisations dans les deux étapes sont toutes bien contrôlées. L'indice de polymolécularité est inférieur à 1,15 pour la 1^{ère} étape et inférieur à 1,4 pour la 2^{nde} étape. iii) Des particules sphériques stables sont obtenues lorsque la polymérisation en émulsion est réalisée à pH 3,5. La taille des particules est très homogène et augmente régulièrement avec le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{agent RAFT}]_0$.

Grâce au succès du procédé « one pot », nous avons décidé de réticuler le « cœur » des particules en utilisant ce même procédé. Deux réticulants, DVB et DEGDMA, ont été choisis pour cette étude. Des nanogels avec des diamètres inférieurs à 100 nm ont été obtenus, avec une grande efficacité de réticulation.

Dans la dernière partie, la spectrométrie de masse avec détection de charge a été utilisée pour mesurer directement la masse molaire moyenne des particules sphériques composées de

copolymères à blocs amphiphiles ainsi que la distribution des masses. Nous avons constaté que les résultats obtenus par CDMS sont comparables avec ceux obtenus par les autres techniques telles que la MET et la DDL, permettant aussi de valider la méthode.

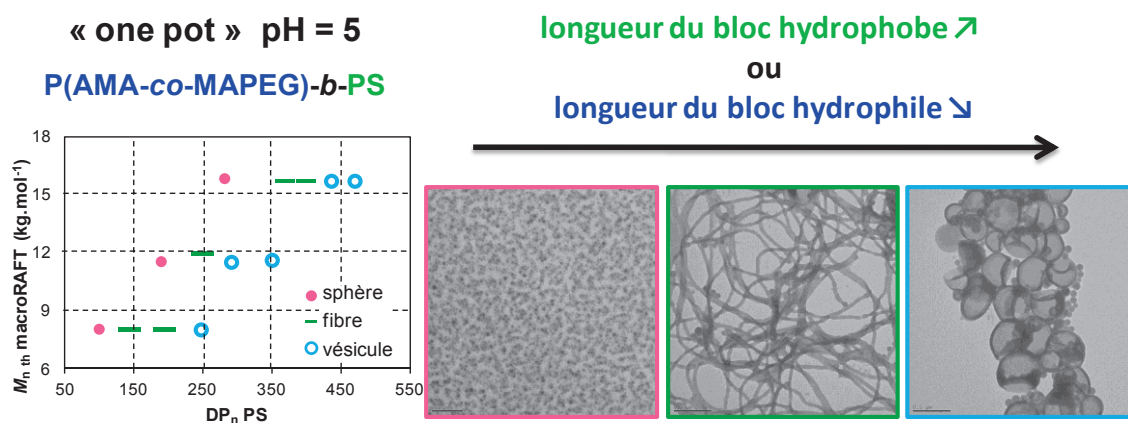
L'objectif du chapitre suivant est d'utiliser le procédé « one pot », dans d'autres conditions de pH, afin d'obtenir des particules non sphériques.

Références bibliographiques

1. Rieger, J.; Stoffelbach, F.; Bui, C.; Alaimo, D.; Jerome, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2008**, *41*, (12), 4065-4068.
2. Rieger, J.; Zhang, W.; Stoffelbach, F.; Charleux, B. *Macromolecules* **2010**, *43*, (15), 6302-6310.
3. Boisse, S., *Thèse de doctorat*. Université Pierre et Marie Curie: **2010**.
4. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, (19), 7584-7593.
5. Couvreur, L.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2003**, *204*, (17), 2055-2063.
6. Khoussakoun, E.; Gohy, J. F.; Jerome, R. *Polymer* **2004**, *45*, (25), 8303-8310.
7. Buback, M.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Klumperman, B.; Kuchta, F. D.; Manders, B. G.; Odriscoll, K. F.; Russell, G. T.; Schweer, J. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1995**, *196*, (10), 3267-3280.
8. Gilbert, R. G., *Emulsion Polymerization, A Mechanistic Approach*. John Wiley & Sons, Ltd.: London, **1995**.
9. Chaduc, I.; Girod, M.; Antoine, R.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Lansalot, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, (15), 5881-5893.
10. Chenal, M.; Bouteiller, L.; Rieger, J. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, (3), 752-762.
11. Doussineau, T.; Bao, C. Y.; Antoine, R.; Dugourd, P.; Zhang, W. J.; D'Agosto, F.; Charleux, B. *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, (3), 414-417.
12. Doussineau, T.; Kerleroux, M.; Dagany, X.; Clavier, C.; Barbaire, M.; Maurelli, J.; Antoine, R.; Dugourd, P. *Rapid Communications in Mass Spectrometry* **2011**, *25*, (5), 617-623.
13. Doussineau, T.; Bao, C. Y.; Clavier, C.; Dagany, X.; Kerleroux, M.; Antoine, R.; Dugourd, P. *Review of Scientific Instruments* **2011**, *82*, (8).

CHAPITRE 4

POLYMERISATION RADICALE CONTROLEE DU STYRENE EN EMULSION AQUEUSE A PH5 EN PRESENCE D'UN AGENT RAFT MACROMOLECULAIRE : VERS L'OBTENTION DE PARTICULES A MORPHOLOGIE VARIEE



Sommaire du chapitre

4.1	Introduction.....	139
4.2	Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 5 par voie « two pot »	140
4.3	Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse à pH 5 en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC par voie «one-pot»	144
4.3.1	Influence du degré de polymérisation moyen des blocs hydrophile et hydrophobe	146
4.3.2	Suivi de la formation des nano-objets.....	158
4.3.3	Influence du taux de solide	163
4.3.4	Réticulation des nano-fibres	166
4.3.5	Détermination de la longueur de nano-fibres par un système de Fractionnement Asymétrique par Flux – Force (A4F)	170
4.4	Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse à pH 7 en présence de l’agent RAFT macromoléculaire P(AMA-co-MAPEG)-TTC par voie «one-pot».....	175
4.5	Conclusion	178

4.1 Introduction

L'assemblage des copolymères à blocs amphiphiles en solvant sélectif conduit à la formation d'agrégats micellaires de différentes morphologies dont la taille varie de quelques nanomètres à plusieurs microns. La méthode d'assemblage de ce type de copolymère à blocs la plus anciennement et largement utilisée est la méthode dite des « co-solvants » (ou par « déplacement de solvant ») inventée par Eisenberg^{1,2}. Tout d'abord, les copolymères à blocs amphiphiles sont solubilisés dans un solvant organique non sélectif miscible avec l'eau, puis, l'assemblage est provoqué par addition lente d'eau. Enfin, le solvant non sélectif est éliminé par évaporation ou par dialyse. Cependant, cette méthode possède quelques inconvénients parmi lesquels la nécessité d'utiliser un solvant organique et les faibles concentrations en nano-objets. Ainsi, nous avons recherché d'autres méthodes qui permettraient de développer et d'améliorer les processus de formation de nano-objets.

En 2009, des morphologies non sphériques ont été obtenues au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères (UMR7610) *via* un procédé de polymérisation RAFT en émulsion aqueuse (thèse de S. Boissé³, 2010). Boissé et al.^{4,5} ont montré qu'il était possible de synthétiser des copolymères à blocs amphiphiles (P(AMA-*co*-MAPEG)-*b*-PS ou P(AA-*co*-APEG)-*b*-PS) et dans un même temps de former des nano-objets lors de la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse. Plus récemment, des études réalisées au sein de l'équipe de Armes⁶⁻⁹ ont aussi démontré qu'il était possible d'obtenir une grande variété de morphologies par voie RAFT sous certaines conditions expérimentales. Lors de ces travaux, différentes natures de polymères hydrophiles ont été synthétisées *via* la polymérisation RAFT en solution organique en présence d'agents RAFT de type dithiobenzoates ou de type trithiocarbonates. Ces macroRAFTs ont ensuite été utilisés pour la polymérisation en dispersion dans l'eau du méthacrylate de (2-hydroxypropyle) (HPMA). Différents types de morphologies ont été obtenus suivant la concentration massique et la masse molaire du bloc hydrophobe. De manière similaire, d'autres études ont été réalisées par polymérisation radicalaire contrôlée de type NMP en émulsion aqueuse^{10,11} pour la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles qui s'auto-assemblent *in situ*, conduisant aussi à la formation de nano-particules variées.

En comparant avec la méthode des « co-solvants », le développement de la méthode dite d'auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA : *polymerization-induced self-assembly*) permet de simplifier le procédé d'assemblage et en même temps d'augmenter la concentration en nano-particules. Dans la plupart des cas, la synthèse des macroRAFTs hydrophiles a été effectuée en solution dans un solvant organique, ce qui n'est pas favorable à une application industrielle. Ainsi, le procédé de synthèse reste relativement compliqué car il nécessite plusieurs étapes. L'objectif de ce

chapitre est donc d'homogénéiser la formation de nano-objets, de limiter le nombre d'étapes et de mieux comprendre les paramètres capables d'influer sur l'auto-assemblage.

Tout d'abord, une étude préliminaire a été faite par polymérisation du styrène en émulsion aqueuse à pH 5 par le procédé « two pot ». Ensuite, pour simplifier la méthode de synthèse, le procédé « one pot » est effectué, dans lequel la 2nde étape de la polymérisation du styrène en émulsion est réalisée à pH 5. Plusieurs conditions expérimentales ont été étudiées afin de mieux contrôler la morphologie des particules formées, le but étant de mieux comprendre le mécanisme de l'auto-assemblage au cours de la polymérisation. Un diagramme de phases a ainsi été établi. Afin d'étudier le comportement viscoélastique des nano-fibres à température élevée, la réticulation des nano-fibres *via* le procédé « one pot » va être aussi présentée dans cette partie. De plus, nous avons utilisé une technique de Fractionnement Asymétrique par Flux – Force (A4F) pour déterminer la distribution en longueur des nano-fibres. La dernière partie présente la 2nde étape du procédé « one pot », c'est-à-dire la polymérisation du styrène en émulsion à pH 7.

4.2 Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 5 par voie « two pot »

Ces résultats peuvent être retrouvés dans l'article¹² :

Zhang, X.; Boisse, S.; Zhang, W.; Beaunier, P.; D'Agosto, F.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, 4149-4158.

La polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau en présence de différents macroRAFTs hydrophiles (P(AMA-co-MAPEG)-TTC ou P(AA-co-APEG)-TTC) a été étudiée dans notre équipe par S. Boissé pour former des nano-particules non sphériques^{4, 5}. Parmi de nombreuses conditions expérimentales (pH, température de polymérisation, nature des monomères hydrophobes et hydrophiles, vitesse d'agitation, taux de solide...), le pH de la phase aqueuse de l'émulsion est un paramètre fondamental permettant l'obtention des nano-particules variées. Dans le cadre de la thèse de S. Boissé³, il a été démontré que la polymérisation effectuée à pH 5 favorise la formation de différentes morphologies. De plus, nous avons montré dans le chapitre 3 qu'à pH 3,5, la ségrégation entre le bloc hydrophile et le bloc hydrophobe n'était pas assez forte, car le bloc P(AMA-co-MAPEG) n'est pas suffisamment hydrophile à pH 3,5 à cause de la création des liaisons hydrogène entre les fonctions acide carboxylique et les unités OE. Ainsi, on a choisi d'augmenter le pH pour neutraliser une partie des unités acide. Par conséquent, la polymérisation du styrène en émulsion est effectuée à pH 5 dans cette partie.

- *Cinétique de polymérisation et contrôle des masses molaires*

Afin de pouvoir comparer les résultats avec ceux obtenus dans la partie 3.2, le choix c'est naturellement porté sur le même macroRAFT. Nous rappelons que ce macroRAFT P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC possède une masse molaire expérimentale (M_n^{LS}) de 11,7 kg.mol⁻¹ avec un indice de polymolécularité (M_w/M_n) de 1,08 (chapitre 2, partie 2.3, WZ28PP). La polymérisation du styrène en émulsion en présence de P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC se fait à pH 5. Trois expériences ont été réalisées en fixant une concentration initiale en macroRAFT de 6 mmol.L_{H2O}⁻¹. 0,2 g de solution de NaOH (1 mol.L⁻¹) a été introduit au début de la polymérisation pour obtenir une valeur de pH de 5. Le rapport [styrène]₀/[P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC]₀ a été fixé respectivement à 250, 300 et 400. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau 4.1.

Tableau 4.1 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC ($M_n^{LS} = 11,7$ kg.mol⁻¹ et $M_w/M_n = 1,08$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports [styrène]₀/[P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC]₀. [macroRAFT]₀ = 6 mM_{H2O}, [NaHCO₃]₀ = 4 mM_{H2O}, [ACPA]₀ = 1,2 mM_{H2O}

Exp.	[styrène] ₀ ^a (M _{H2O})	[S] ₀ / [macro RAFT] ₀	τ^b (%)	t (min)	Conv. ^c (%)	$M_{n,th}^d$ (kg.mol ⁻¹)	M_n^{LSe} (kg.mol ⁻¹)	M_w/M_n^{PSf}	Nano- objets formés ^g
WZ151	1,5	250	19	240	100	37,9	41,9	1,20	s+f
WZ165	1,8	300	20	180	93	40,8	45,5	1,20	f
WZ154	2,4	400	24	220	97	52,2	59,8	1,29	v

^a Les concentrations sont rapportées au volume de phase aqueuse. ^b Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^c La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^d Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante : $M_{n,th} = [\text{styrène}]_0 / [\text{macroRAFT}]_0 \times MM(\text{styrène}) \times \text{Conv.}/100 + M_n^{LS}(\text{macroRAFT})$. ^e Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,062$ cm³.g⁻¹) et w_y est la fraction massique du PS ($(dn/dc)_y = 0,185$ cm³.g⁻¹)). ^f Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^g Les lettres s, f et v symbolisent respectivement l'existence majoritaire de particules sphériques, de filaments et de vésicules à la fin de la polymérisation.

L'évolution de la conversion en monomère en fonction du temps pour l'expérience WZ165 montre que la polymérisation est relativement plus lente à pH 5 qu'à pH 3,5 (Figure 4.1 – a). Une période d'inhibition de 80 minutes a été observée à pH 5 contre 50 minutes à pH 3,5. La période d'inhibition correspond au temps nécessaire pour que le bloc hydrophobe en croissance devienne suffisamment long afin d'induire l'étape de nucléation. Nous savons déjà que les unités carboxylique composant les macroRAFTs sont partiellement déprotonées à pH 5, ce qui va être détaillé dans la partie suivante (partie 4.3). Cela veut dire que les macroRAFTs sont plus hydrophiles à pH 5 qu'à pH 3,5. La longueur

du bloc hydrophobe doit donc être plus grande à pH 5 pour que les copolymères à blocs amphiphiles puissent commencer à s'auto-assembler dans l'eau.

En terme de contrôle macromoléculaire, les masses molaires moyennes en nombre expérimentales augmentent linéairement en fonction de la conversion en monomère en suivant relativement bien la droite théorique (Figure 4.1 – b). Les indices de polymolécularité restent faibles. Ils sont compris entre 1,2 et 1,35. Un déplacement des chromatogrammes d'exclusion stérique vers les masses molaires plus élevées est observé. Le déplacement du pic du macroRAFT est quasi complet à conversion 93% pour l'expérience WZ165, mais on note une faible trainée résiduelle vers les faibles masses molaires (Figure 4.1 – c).

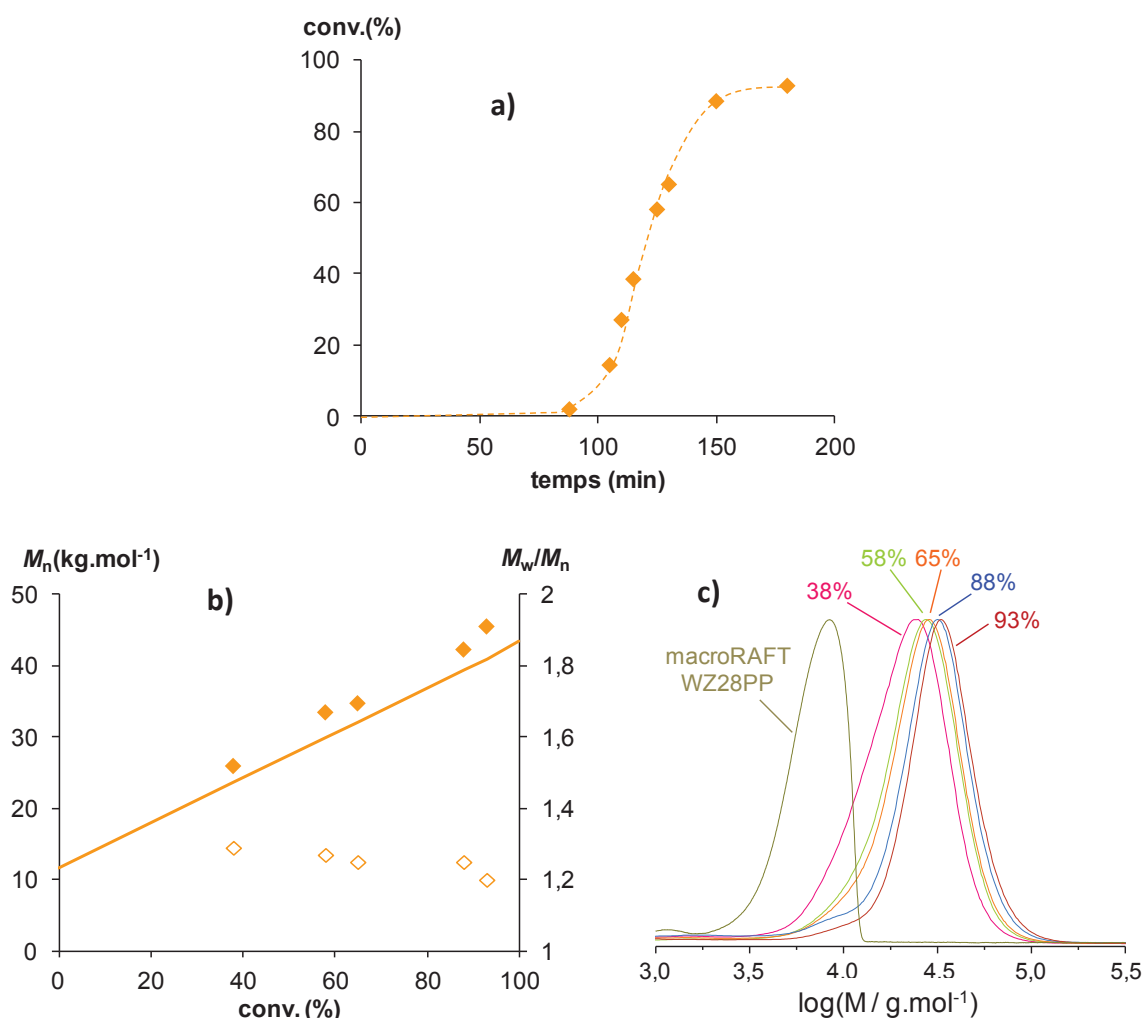


Figure 4.1 – Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_n^{LS} = 11,7 \text{ kg.mol}^{-1}$ et $M_w/M_n = 1,08$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA}_{50\%}\text{-co-MAPEG}_{50\%})\text{-TTC}]_0$ fixé à 300 (expérience: WZ165). a) Evolution de la conversion en fonction du temps. b) Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins) ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion en monomère. c) Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de macroRAFT et des copolymères pour expérience WZ165.

- *Formation des nano-objets de morphologies variés*

La synthèse de copolymères P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PS et leur auto-assemblage simultané par polymérisation en émulsion du styrène à pH 5 en suivant le procédé « two pot » conduisent à la formation de nano-particules non sphériques (Figure 4.2). Les trois latex sont blancs et opaques. La viscosité du milieu varie en fonction des conditions expérimentales.

La première remarque qui s'impose est que plusieurs morphologies coexistent au sein d'un même échantillon. Des particules sphériques et quelques nano-fibres sont présentes dans le latex final WZ151 ($DP_{n,exp} = 250$, latex peu visqueux). Dans les deux autres cas, de nombreuses nano-fibres et quelques vésicules sont observées dans le latex final WZ165 ($DP_{n,exp} = 290$, latex un peu visqueux) et de grosses vésicules et quelques nano-fibres sont visibles dans le latex final WZ154 ($DP_{n,exp} = 390$, latex visqueux). Parmi ces trois échantillons, le latex WZ154 contenant une majorité de nano-fibres est très visqueux, mais sans pour autant trop influencer l'agitation magnétique jusqu'à la fin de la polymérisation. Cette coexistence a été déjà montrée dans la thèse de S. Boissé en suivant les mêmes conditions expérimentales lors de la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC dont la chaîne latérale possédait 7 à 8 unités OE en moyenne. Cependant, certaines morphologies ont été formées de manière majoritaire pour un échantillon donné. Nous avons donc constaté que, pour un macroRAFT donné, la morphologie passait en majorité de sphères à fibres puis à vésicules lorsque le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ était augmenté.

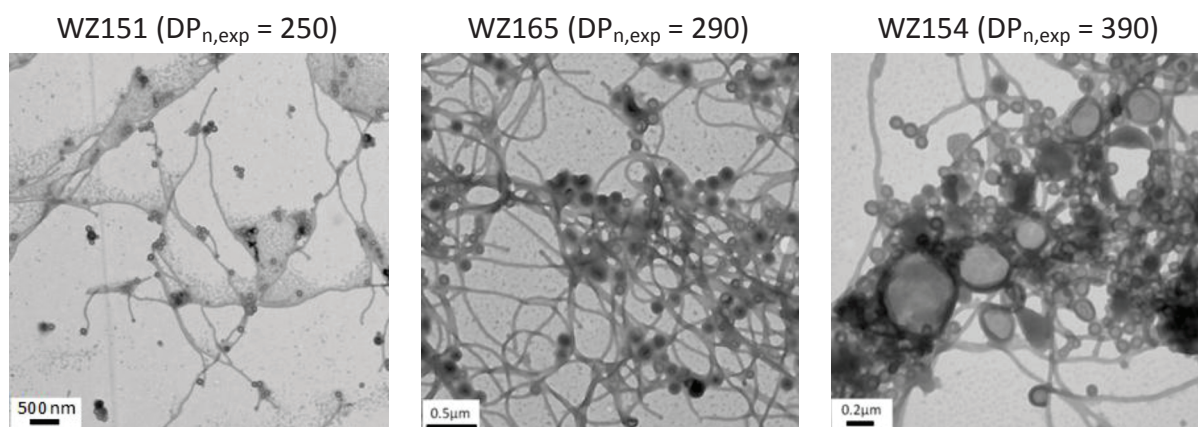


Figure 4.2 – Clichés réalisés par MET effectués sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA}_{50\%}\text{-co-MAPEG}_{50\%})\text{-TTC}]_0$ et différentes concentrations $[\text{styrène}]_0$.

Dans cette partie, nous avons montré que la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC à pH 5 conduit bien à la formation de nano-particules auto-stabilisées de tailles et morphologies variées (sphère, fibre et vésicule). La polymérisation est contrôlée et les particules sont donc composées de copolymères à blocs amphiphiles bien définis qui s'auto-assemblent simultanément à leur croissance. Même si la période d'inhibition est relativement plus longue à pH 5 qu'à pH 3,5, la conversion en monomère atteint 100% en 4 heures. Cependant, on note toujours la coexistence de différentes morphologies dans un même échantillon. De plus, la méthode de synthèse est relativement compliquée, celle-ci comprenant plusieurs étapes incluant la purification du macroRAFT entre les deux étapes de synthèse. L'objectif suivant est donc d'optimiser le procédé afin de simplifier la synthèse et dans un même temps essayer d'améliorer l'homogénéité des assemblages.

4.3 Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse à pH 5 en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC par voie «one-pot»

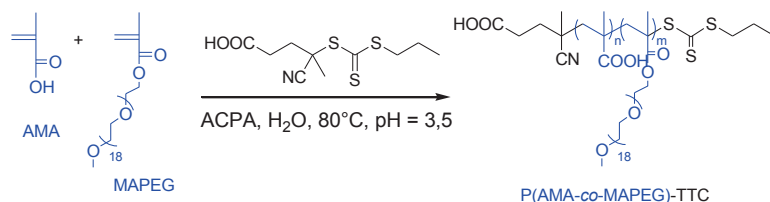
Une partie des résultats a permis l'écriture d'une publication¹³ :

Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, 45, 4075-4084. *Macromolecules* 2012, 45, 4075–4084.

Le procédé « one pot » a été déjà décrit dans le chapitre 3. Nous rappelons que dans ce chapitre des particules sphériques ont été obtenues lorsque la polymérisation du styrène en émulsion (2^{nde} étape) était réalisée à pH 3,5. Dans cette partie, le pH de la 2^{nde} étape va être fixé à 5. Cependant, la synthèse de macroRAFTs par copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en solution dans l'eau s'effectue toujours à 80°C et à pH 3,5. Le pH est fixé à 5 avant le début de la polymérisation en émulsion du styrène, permettant la formation de nano-particules variées (Figure 4.3). Durant la 1^{ère} étape de la copolymérisation de l'AMA et de MAPEG en solution dans l'eau, nous avons observé encore une fois que la conversion en monomère est proche de 100% au bout de 2 heures de polymérisation quels que soient le rapport $[AMA+MAPEG]_0/[PTTCA]_0$ et la composition molaire en AMA et MAPEG. Pour mieux appréhender les paramètres importants qui permettent de contrôler la morphologie des nano-objets, deux rapports molaires AMA/MAPEG, 50/50 et 67/33, ont été utilisés, et les masses molaires moyennes en nombre théoriques ($M_{n,th}$) des macroRAFTs sont fixées à 8, 12 et 16 kg.mol⁻¹. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.2. Les conditions expérimentales employées ainsi que les résultats obtenus pour la 2^{nde} étape de la synthèse des copolymères amphiphiles vont être détaillés dans le paragraphe suivant. Dans une

même expérience, la 1^{ère} étape de l'expérience « X » sera notée « X-1 » et la 2^{nde} étape de la même expérience sera simplement notée « X ».

1^{ère} étape : copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en solution dans l'eau à pH 3,5



2^{nde} étape : polymérisation du styrène en émulsion à pH 5

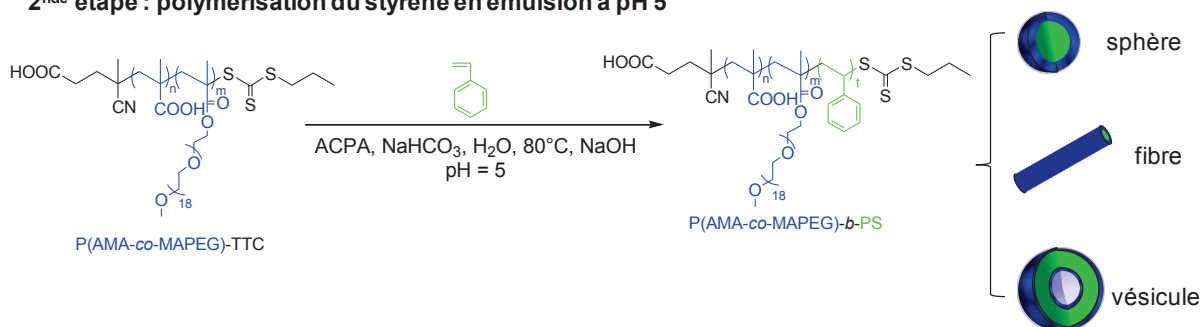


Figure 4.3 – Représentation schématique de la synthèse de nano-objets obtenus par auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-b-PS pendant la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 5 par voie « one pot ».

Tableau 4.2 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour les copolymérisations de l'AMA et du MAPEG en présence du PTTCa à 80°C, à pH 3,5 dans l'eau, et amorcées par l'ACPA pendant la 1^{ère} étape de la voie « one pot ». [agent RAFT]₀/[ACPA]₀ = 5, [AMA+MAPEG]₀ = 0,4 mol.L⁻¹ pour AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%, [AMA+MAPEG]₀ = 0,6 mol.L⁻¹ pour AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%.

Exp.	[ACPA] ₀	[AMA] ₀ / [PTTCa] ₀	[MAPEG] ₀ / [PTTCa] ₀	M _{n,th} ^a	M _n ^{LSb}	M _w /M _n ^{PS c}
	(mmol.L ⁻¹)			(kg.mol ⁻¹)	(kg.mol ⁻¹)	
AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%						
2WZ51-1	1,33	8	7	8,0	13,4	1,12
1WZ189-1	1,33	8	7	8,0	13,4	1,12
1WZ191-1	1,33	8	7	8,0	13,4	1,12
2WZ14-1	1,33	8	7	8,0	13,4	1,12
2WZ46-1	3,64	11	11	11,5	17,8	1,14
2WZ176-1	3,68	12	11	11,9	19,9	1,21
2WZ40-1	3,64	11	11	11,5	17,8	1,14
3WZ70-1	3,70	11	11	11,6	18,8	1,20
2WZ180-1	2,69	15	15	15,8	25,9	1,20
2WZ70-1	2,67	15	15	15,7	25,0	1,17
2WZ86-1	2,68	15	15	15,7	24,5	1,20
2WZ73-1	2,70	15	15	15,8	25,1	1,16
3WZ66-1	2,74	15	15	15,7	25,2	1,15

AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%						
3WZ49-1	5,82	14	7	7,7	13,0	1,20
1WZ186-1	5,90	13	7	7,7	12,0	1,17
1WZ194-1	5,90	13	7	7,7	12,0	1,17
1WZ197-1	5,92	13	7	7,7	11,9	1,14
3WZ41-1	3,90	20	10	11,4	19,9	1,23
2WZ184-1	3,79	20	10	11,4	20,4	1,25
2WZ20-1	3,98	20	10	11,4	18,4	1,22
2WZ172-1	3,79	20	10	11,5	18,2	1,27
3WZ37-1	2,90	28	14	15,6	24,3	1,20
3WZ61-1	2,83	28	14	15,7	25,0	1,16
2WZ98-1	2,80	28	14	15,7	25,1	1,20
4WZ47-1	2,81	28	14	15,9	25,8	1,18
4WZ77-1	2,80	28	14	15,8	25,6	1,24
2WZ153-1	2,90	28	14	15,9	26,2	1,24
3WZ154-1	2,97	29	14	15,8	25,4	1,14

^a Les masses molaires moyennes en nombre théoriques ont été calculées à la conversion 100% à partir de l'équation suivante : $M_{n,th} = (m_{AMA} + m_{MAPEG})/n_{PTTCA} + MM(PTTCA)$ ^b Les valeurs de M_n^{LS} sont issues d'une analyses par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière et ont été recalculées de manière à correspondre aux polymères sous leur forme non méthylée. ($dn/dc = 0,062 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 50/50, $dn/dc = 0,066 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 67/33). ^c Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'analyses par CES dans le THF, à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS.

4.3.1 Influence du degré de polymérisation moyen des blocs hydrophile et hydrophobe

L'objectif de cette étude est d'évaluer l'influence de la variation des masses molaires du bloc hydrophile et du bloc hydrophobe sur la morphologie des nano-objets formés. Pour ce faire, la polymérisation du styrène en émulsion est réalisée à pH 5 et à 80°C. La concentration initiale en styrène est fixée à $2 \text{ mol} \cdot \text{L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$. Le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ représentant le degré de polymérisation du bloc hydrophobe a été modifié. Deux séries d'expériences sont distinguées selon la composition molaire en AMA et MAPEG (série I : AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%, série II : AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%). Le pH est ajusté à 5 par addition d'une certaine quantité d'une solution aqueuse de NaOH ($1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$) : 0,5 g pour la série I et 0,8 g pour la série II. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.3 et le Tableau 4.4.

Tableau 4.3 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFTP(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA. [styrène]₀ = 2 M_{H₂O}, [macroRAFT]₀/[ACPA]₀ = 5, [NaHCO₃]₀/[ACPA]₀ = 3,5.

Exp.	M _{n,th} ^a (MacroRAFT)	[macroRAFT] ₀ ^b (mM _{H₂O})	[S] ₀ / [macroRAFT] ₀	τ ^c (%)	t (min)	Conv. ^d (%)	M _{n,th} ^e (kg.mol ⁻¹)	M _n ^{LSf}	M _w /M _n ^{PSg}	M _{n,hydrophobe} /M _{n,hydrophile}	Rapport ^h (%/%)	Nano-objets formés ⁱ
2WZ51	8,0	20,0	100	26,9	290	100	18,0	19,5	1,28		31/69	s
1WZ189	8,0	13,3	150	24,0	180	96	28,4	27,8	1,36		52/48	f+(s)
1WZ191	8,0	9,97	200	22,4	300	91	29,9	28,4	1,46		53/47	f
2WZ14	8,0	7,93	250	21,3	320	99	38,9	38,9	1,54		66/34	v
2WZ46	11,5	9,98	200	24,4	300	95	37,6	33,4	1,45		47/53	s+(f)
2WZ176	11,9	8,01	250	23,4	210	100	46,0	47,5	1,33		58/42	f+(v)
2WZ40	11,5	6,62	300	22,3	210	97	48,5	55,8	1,38		68/32	v+(f)
3WZ70	11,7	5,72	350	21,6	300	99	55,0	54,2	1,41		65/35	v
2WZ180	15,8	6,63	300	23,9	185	94	55,4	56,7	1,50		54/46	s+(f)
2WZ70	15,7	5,39	370	22,7	170	100	64,0	58,9	1,51		58/42	f+(s)
2WZ86	15,7	5,01	400	22,4	147	99	66,0	68,5	1,59		64/36	f
2WZ73	15,8	4,45	450	21,9	250	97	71,0	75,4	1,61		67/33	v+(f)
3WZ66	15,7	4,00	500	21,4	240	94	74,0	71,0	1,57		65/35	v

^a Les masses molaires moyennes en nombre théoriques ont été calculées à la conversion 100%. ^b La concentration [macroRAFT]₀ a été déterminée par la concentration initiale en agent RAFT PTTCA (l'agent RAFT est utilisé pour synthétiser le macroRAFT pendant la 1^{ère} étape). ^c Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^d La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^e Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: M_{n,th} = [styrène]₀/[macroRAFT]₀ × MIM(styrène) × Conv./100 + M_n^{LS} (macroRAFT). ^f Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS}, sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière (dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y, w_x est la fraction massique du macroRAFT ((dn/dc)_x = 0,062 cm³.g⁻¹ pour AMA/MAPEG = 50/50) et w_y est la fraction massique du PS ((dn/dc)_y = 0,185 cm³.g⁻¹). ^g Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^h Les rapports M_{n,hydrophobe}/M_{n,hydrophile} ont été déterminés à partir des M_n^{LS}. ⁱ Les lettres s, f et v symbolisent respectivement l'existence majoritaire de particules sphériques, de filaments et de vésicules à la fin de la polymérisation, la lettre entre parenthèses symbolise la seconde population des nano-particules formées.

Chapitre 4

Tableau 4.4 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFTP(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA. [styrène]₀ = 2 M_{H₂O}, [macroRAFT]₀/[ACPA]₀ = 5, [NaHCO₃]₀/[ACPA]₀ = 3,5.

Exp.	$M_{n,th}$ ^a (MacroRAFT)	$[\text{macroRAFT}]_0^b$ (mM _{H₂O})	$[\text{S}]_0/$ $[\text{macroRAFT}]_0$	τ^c (%)	t (min)	Conv. ^d (%)	$M_{n,th}^e$ (kg.mol ⁻¹)	M_n^{LSf} (kg.mol ⁻¹)	M_w/M_n^{PSg}	Rapport ^h $M_{n,hydrophobe}/M_{n,hydrophile}$	Nano-objets formés ⁱ
3WZ49	7,7	19,7	100	26,4	126	96	23,0	24,1	1,30	46/54	s
1WZ186	7,7	12,7	150	23,6	195	93	27,3	25,2	1,32	52/48	f
1WZ194	7,7	9,79	200	21,9	300	93	31,3	32,5	1,36	63/37	v+(f)
1WZ197	7,7	7,90	250	21,1	300	95	36,7	35,7	1,31	67/33	v
3WZ41	11,5	13,2	150	26,4	128	95	34,8	35,6	1,37	44/56	s
2WZ184	11,5	9,99	200	24,4	111	96	41,0	45,3	1,50	55/45	f
2WZ20	11,4	7,85	250	22,8	240	95	41,2	39,1	1,38	53/47	f+(v)
2WZ172	11,6	6,73	300	22,4	270	98	49,8	50,2	1,32	64/36	v
3WZ37	15,6	9,85	200	26,5	186	100	45,2	44,6	1,32	46/54	s
3WZ61	15,7	7,14	280	24,3	160	97	54,0	51,7	1,32	52/48	f+(s)
2WZ98	15,7	5,73	350	23,1	180	95	59,7	58,1	1,41	57/43	f
2WZ153	15,9	4,99	400	22,4	347	98	67,8	72,5	1,52	64/36	f+(v)
3WZ154	15,8	4,00	500	21,5	300	100	77,4	95,1	1,40	73/27	v

^a Les masses molaires moyennes en nombre théoriques ont été calculées à la conversion 100%. ^b La concentration [macroRAFT]₀ a été déterminée par la concentration initiale en agent RAFT PTCA (l'agent RAFT est utilisé pour synthétiser le macroRAFT pendant la 1^{ère} étape). ^c Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^d La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^e Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = [\text{styrène}]_0 / [\text{macroRAFT}]_0 \times \text{Conv.} / 100 + M_n^{LS}$ (macroRAFT). ^f Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($dn/dc)_x = 0,066 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 67/33) et w_y est la fraction massique du PS ($dn/dc)_y = 0,185 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). ^g Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^h Les rapports $M_{n,hydrophobe}/M_{n,hydrophile}$ ont été déterminés à partir des M_n^{LS} . Les lettres s, f et v symbolisent respectivement l'existence majoritaire de particules sphériques, de filaments et de vésicules à la fin de la polymérisation, la lettre entre parenthèses symbolise la seconde population des nano-particules formées.

- *Contrôle des masses molaires*

Dans l'ensemble des expériences, les masses molaires moyennes en nombre expérimentales augmentent linéairement en fonction de la conversion en monomère en suivant la droite théorique (Figure 4.5). Les indices de polymolécularité sont compris entre 1,2 et 1,6. Par ailleurs, nous avons remarqué que les indices de polymolécularité sont relativement plus élevés lorsque la polymérisation est réalisée à pH 5, par rapport à celle réalisée à pH 3,5 (chapitre 3, partie 3.3). Ceci peut être dû à la dégradation de la fonction trithiocarbonate (TTC) à pH 5 (Figure 4.4). La technique spectroscopie UV – Visible a été utilisée dans le but d'évaluer le taux de dégradation des fonctions TTC des macroRAFTs. Les macroRAFTs ont été d'abord dilués dans l'eau à une concentration de $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Ensuite, les analyses ont été réalisées sur un spectrophotomètre (JASCO V-530) en fixant la longueur d'onde au maximum d'absorption du TTC ($\lambda = 309 \text{ nm}$). D'après la Figure 4.4, environ 20% des fonctions TTC sont hydrolysées après une heure à pH 5 et à 80°C. Les macroRAFTs sont dégradés encore plus rapidement à pH 7. Un déplacement du chromatogramme d'exclusion stérique du précurseur hydrophile vers les masses molaires plus élevées est observé indiquant bien la formation de copolymères à blocs amphiphiles (Figure 4.6). Néanmoins, une faible trainée sur les faibles masses molaires reste visible quelle que soit la composition molaire en AMA et MAPEG.

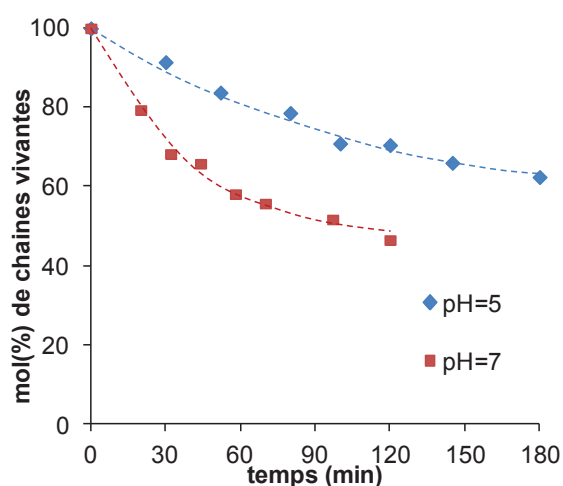


Figure 4.4 – Evolution du pourcentage molaire de macroRAFTs porteur d'un groupement TTC en fonction du temps pour un macroRAFT P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} = 15,8 \text{ kg.mol}^{-1}$) à 80°C pour pH = 5 et pH = 7 déterminé par spectroscopie UV – Visible en fixant la longueur d'onde à 309 nm.

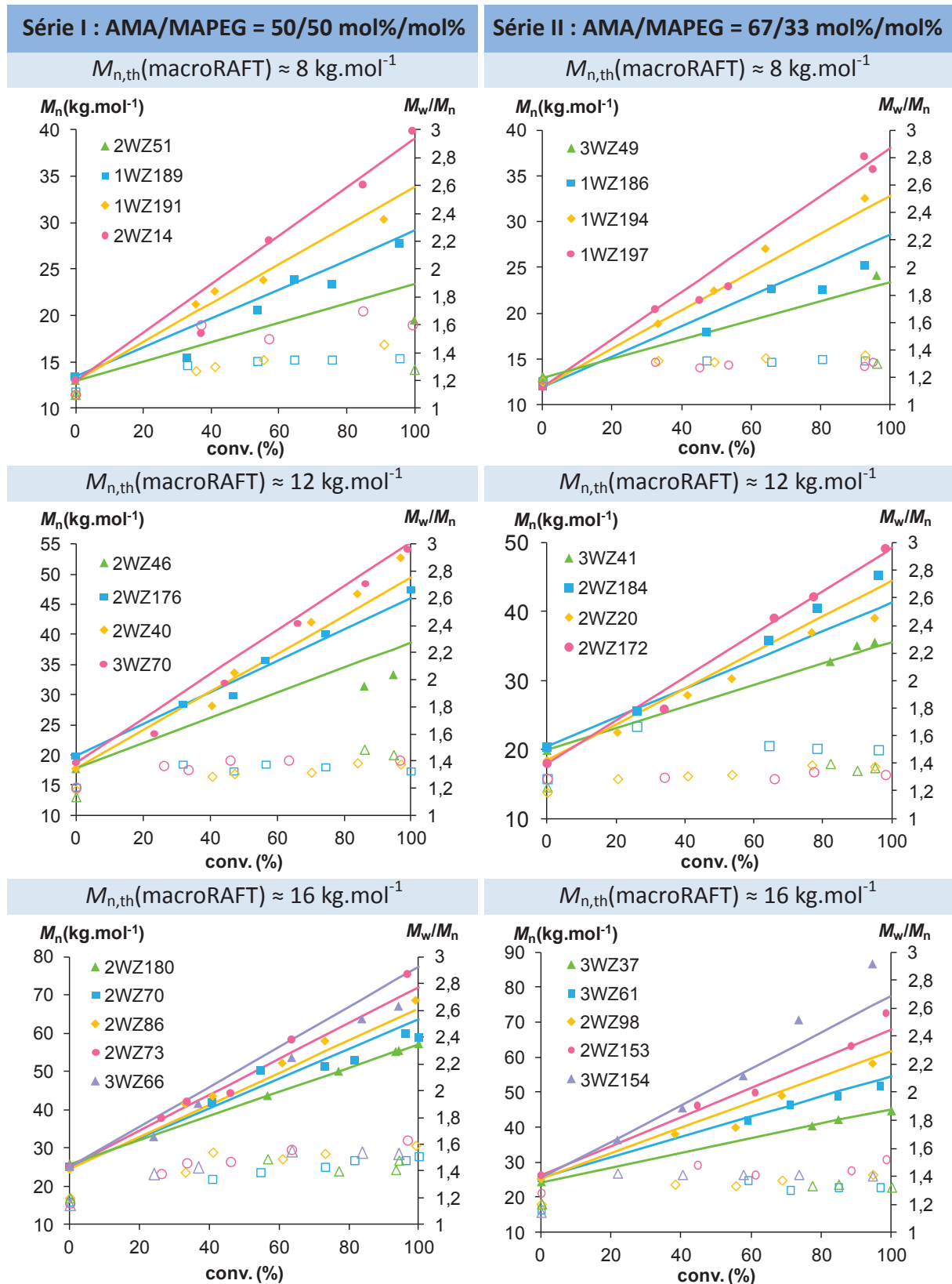


Figure 4.5 – Polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs de différentes compositions molaires en AMA et en MAPEG à pH 5, à 80°C et amorcée par l’ACPA pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$. Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins), ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion en monomère. Gauche : AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%. Droite : AMA/MAPEG = 67/33mol%/mol%.

2WZ176 AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%

2WZ98 AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%

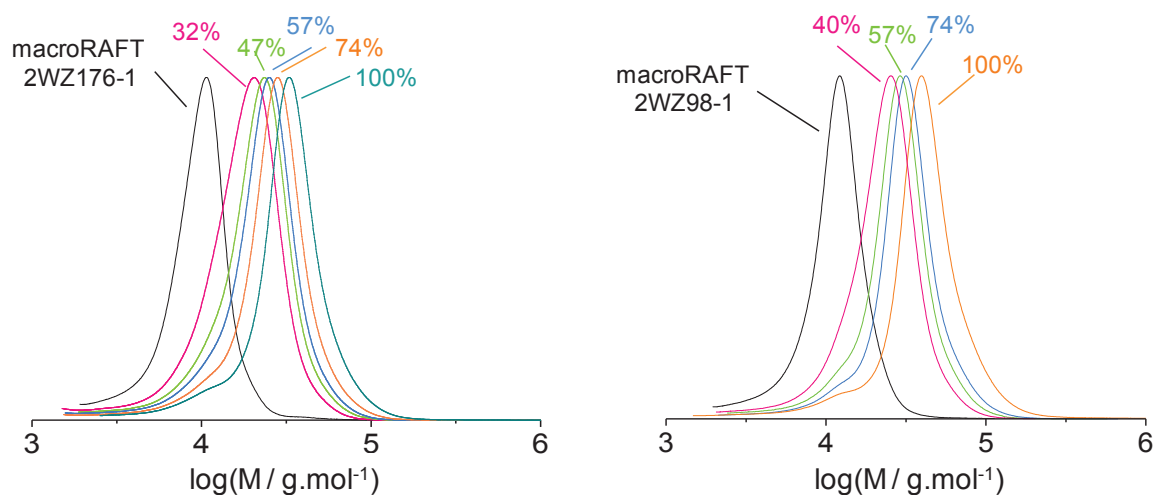


Figure 4.6 – Polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs de différentes compositions molaires en AMA et MAPEG à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA. Gauche : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique du macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC et des copolymères P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-b-PS pour l'expérience 2WZ176. Droite : Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique du macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC et des copolymères P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-b-PS pour l'expérience 2WZ98.

- *Cinétique de polymérisation*

La Figure 4.7 montre le suivi cinétique des polymérisations du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs de différentes masses molaires et de différentes compositions molaires en AMA et MAPEG à pH 5. Dans l'ensemble des expériences, pour un macroRAFT donné, la vitesse de polymérisation diminue lorsque le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ augmente, ce qui est cohérent avec les résultats obtenus dans le chapitre 3 pour la polymérisation du styrène en émulsion à pH 3,5.

Une période d'inhibition est observée pour toutes les expériences. Rappelons que la période d'inhibition correspond au temps nécessaire pour que le bloc hydrophobe en croissance atteigne une longueur suffisamment grande pour passer à l'étape de nucléation. En conséquence, il apparaît que plus les masses molaires des macroRAFTs sont faibles, plus cette période d'inhibition est longue et plus la polymérisation est lente. Ce phénomène a été observé par S. Boissé³ dans le cadre de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 5 (le MAPEG contenait 7 à 8 unités OE).

Par ailleurs, nous avons remarqué, pour certaines expériences, qu'il existe un changement de pente $d(\text{Conv.})/dt$ au cours de la polymérisation. Cette diminution de la pente est directement liée à la variation de la vitesse de la polymérisation en émulsion qui dépend du nombre de particules formées et du nombre moyen de radicalaux par particule. Nous allons détailler cette observation dans la partie 4.3.2.

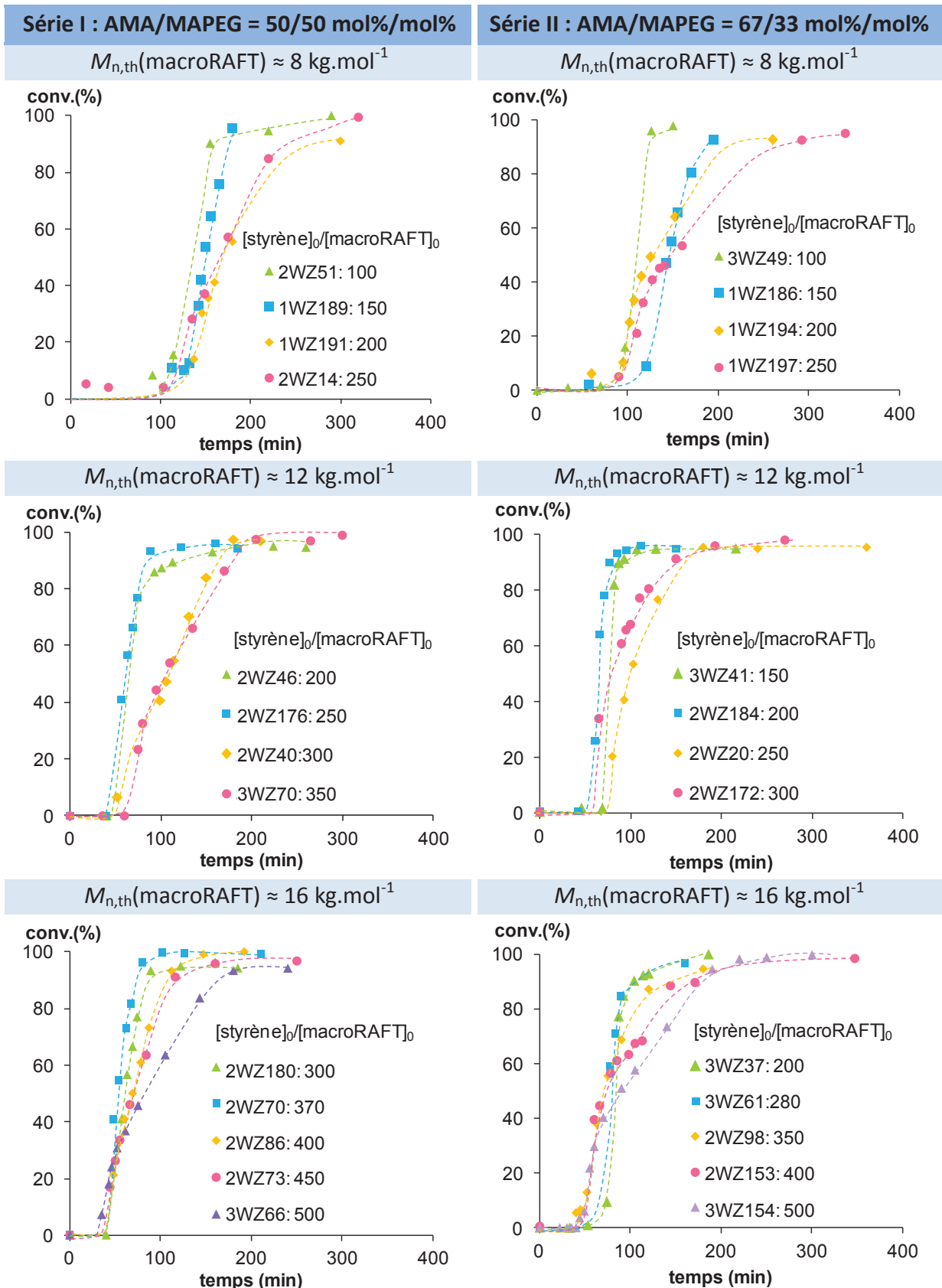


Figure 4.7 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence demacroRAFTs de différentes compositions molaires en AMA et MAPEG à pH 5 , à 80°C et amorcée par l’ACPA pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ et différentes masses molaires du macroRAFT. Gauche : La composition molaire en AMA et MAPEG d’un macroRAFT est de 50/50 mol%/mol%. Droite : La composition molaire en AMA et MAPEG d’un macroRAFT est de 67/33 mol%/mol%.

- *Formation de nano-objets de morphologies variées*

Des nano-particules aux morphologies particulières ont pu être obtenues à partir de l'auto-assemblage de ces copolymères lors de la polymérisation en émulsion. Ces différentes morphologies sont illustrées dans la Figure 4.9 et la Figure 4.10.

Pour l'ensemble des expériences, la morphologie des nano-objets formés dépend essentiellement des masses molaires du bloc hydrophile et du bloc hydrophobe. Pour un macroRAFT donné, l'augmentation de la masse molaire moyenne en nombre du bloc de polystyrène a permis de passer de particules sphériques de petite taille à des nano-fibres puis à des vésicules. Par exemple, la Figure 4.8 présente les photographies des latex ainsi que les clichés MET pour quatre échantillons. Les différentes morphologies sont obtenues avec un même macroRAFTs ($M_{n,th} = 8 \text{ kg.mol}^{-1}$, rapport molaire AMA/MAPEG = 50/50). Dans le cas du latex 2WZ51, le bloc hydrophobe est très court ($DP_{n,exp} = 100$), le latex obtenu est jaunâtre translucide et peu visqueux. Seules des particules sphériques (2WZ51 : $D_n = 17 \text{ nm}$) sont observées à la fin de la polymérisation. Lorsque le DP_n visé du bloc PS est augmenté, les latex obtenus sont blancs, opaques et visqueux, ce qui est lié à la présence d'une majorité de nano-fibres (1WZ189 : $DP_{n,exp} = 144$ et 1WZ191 : $DP_{n,exp} = 194$). Enfin, le latex 2WZ14 ($DP_{n,exp} = 247$) est blanc et peu visqueux. Une majorité de vésicules mêlées à quelques petites particules sphériques a été obtenue.

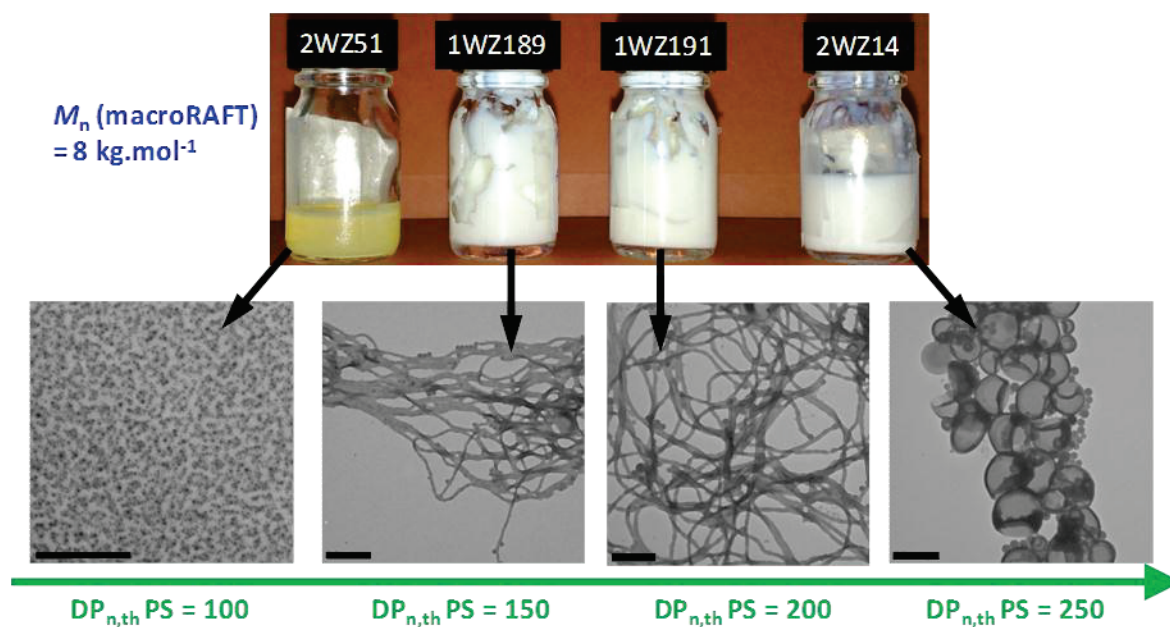


Figure 4.8 – Photographies et clichés réalisés par MET des quatre latex finaux pour les polymérisations du styrène en émulsion à pH 5 et à 80°C en présence du macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC avec $M_{n,th}(\text{macroRAFT}) = 8 \text{ kg.mol}^{-1}$ (barres d'échelle : 500 nm).

De manière similaire, lorsque les DP_n du bloc hydrophobe sont identiques, la diminution de la masse molaire du macroRAFT favorise le passage de particules sphériques à des nano-fibres puis à des vésicules. Dans le cas des latex 1WZ197 et 2WZ20 (rapport molaire AMA/MAPEG = 67/33, Figure 4.10), les DP_n expérimentaux du bloc PS sont identiques ($DP_{n,exp} = 240$). Néanmoins, nous avons observé la présence de grosses vésicules dans le latex 1WZ197 ($M_{n,th}(\text{macroRAFT}) = 7,7 \text{ kg.mol}^{-1}$) et de longues fibres dans le latex 2WZ20 ($M_{n,th}(\text{macroRAFT}) = 11,4 \text{ kg.mol}^{-1}$).

En conséquence, on peut en déduire qu'à pH = 5, les morphologies des particules ne sont plus uniquement sphériques. Ces morphologies sont liées essentiellement au rapport $M_{n,hydrophobe}/M_{n,hydrophile}$ ce qui est confirmé dans la littérature par Discher et Eisenberg¹⁴ dans le cas des assemblages traditionnels obtenus par déplacement de solvant. Deux diagrammes de phases ont été établis pour mieux appréhender les deux paramètres : la masse molaire du macroRAFT et le DP_n expérimental du bloc PS (Figure 4.11). Ces deux diagrammes de phases se distinguent par la composition molaire en AMA et MAPEG du macroRAFT : a) AMA/MAPEG = 50/50, b) AMA/MAPEG = 67/33. Pour toutes les expériences, une grande majorité des nano-fibres est formée pour des copolymères dont le rapport $M_{n,hydrophobe}/M_{n,hydrophile}$ est compris entre 52/48 et 64/36 (Tableau 4.4). Ceci est totalement cohérent avec les résultats obtenus par S. Boissé dans le cadre de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC à pH 5 et à 80°C (le MAPEG contenait 7 à 8 unités OE, $M_n(\text{macroRAFT}) = 15 \text{ kg.mol}^{-1}$)¹². Par ailleurs, les fibres présentent une longueur très importante, celle-ci étant souvent supérieure à 1 μm . Il est donc impossible de mesurer précisément cette longueur de nano-fibres par MET. Dans une autre partie (4.3.5) nous allons présenter une méthode permettant de déterminer la longueur des fibres. Il s'agit d'un système asymétrique de fractionnement par flux - champ de flux (A4F). Ce calcul de longueur de fibres a également été mené de manière indirecte à partir des données de viscosité des latex (voir chapitre 6).

Série I : AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%

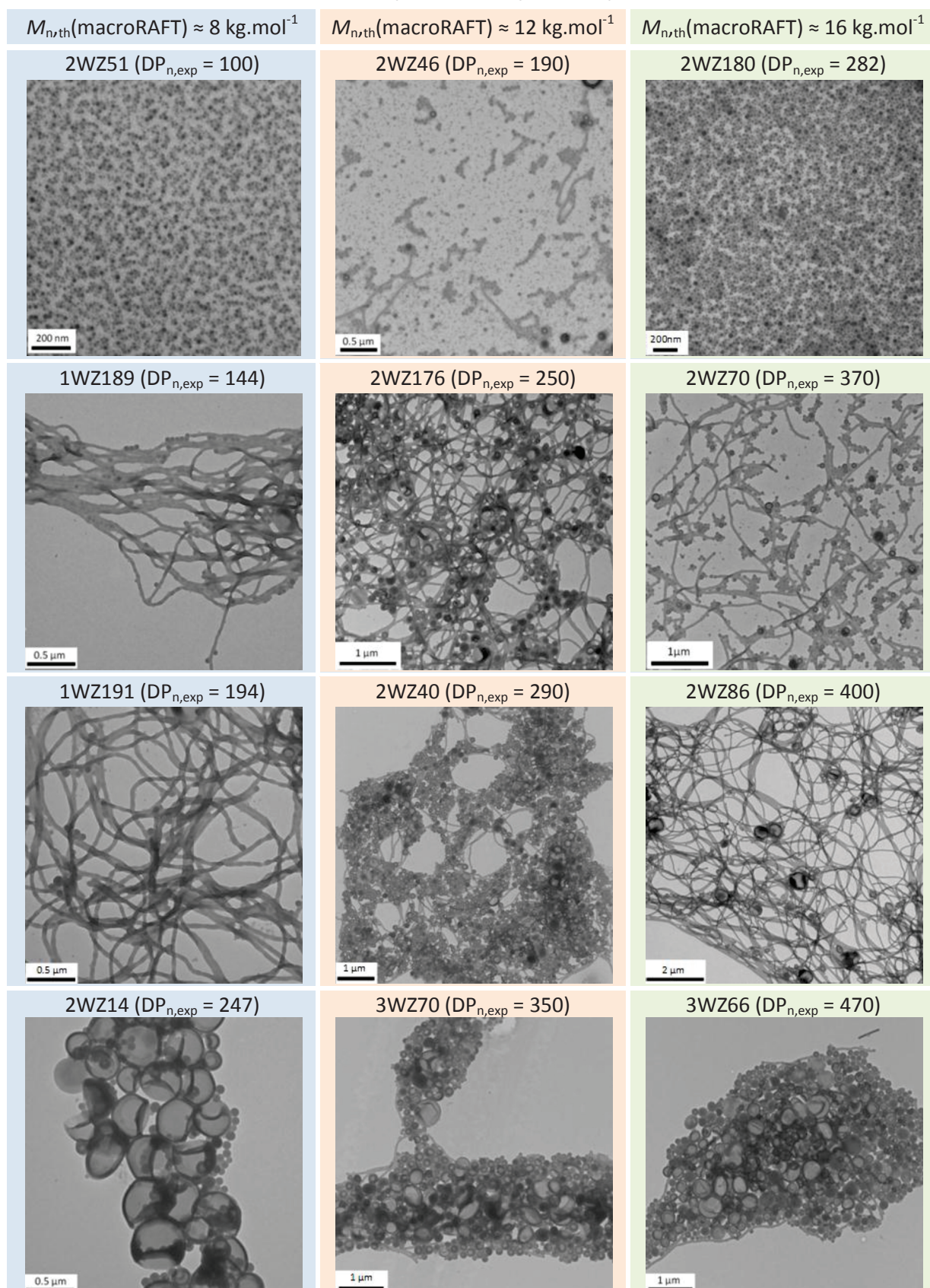


Figure 4.9 – Clichés réalisés par MET effectués sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFTP(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports [styrène]₀/[macroRAFT]₀ et différentes masses molaires de macroRAFTs.

Sériell : AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%

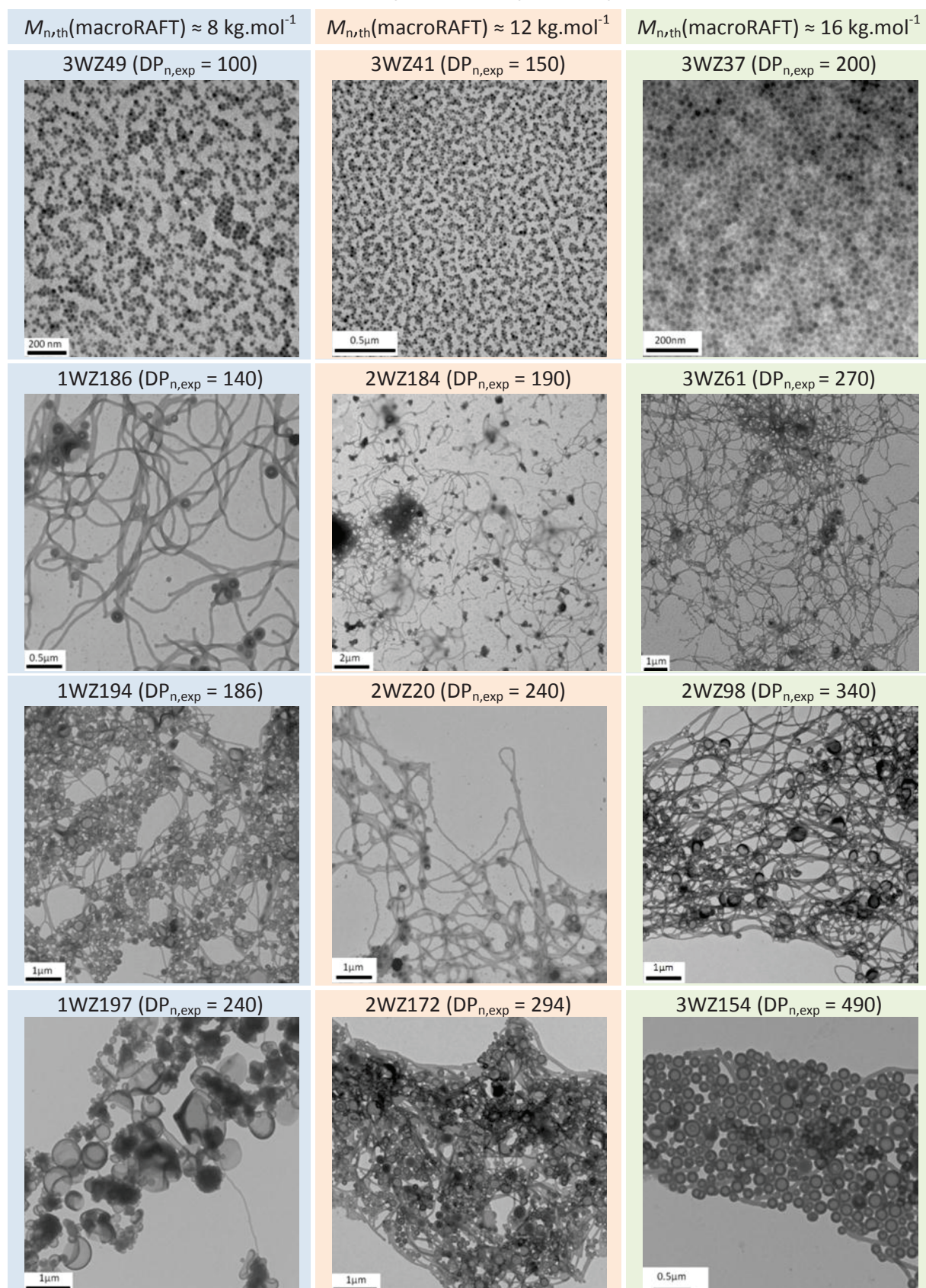


Figure 4.10 – Clichés réalisés par MET effectués sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFTP(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ et différentes masses molaires du macroRAFT.

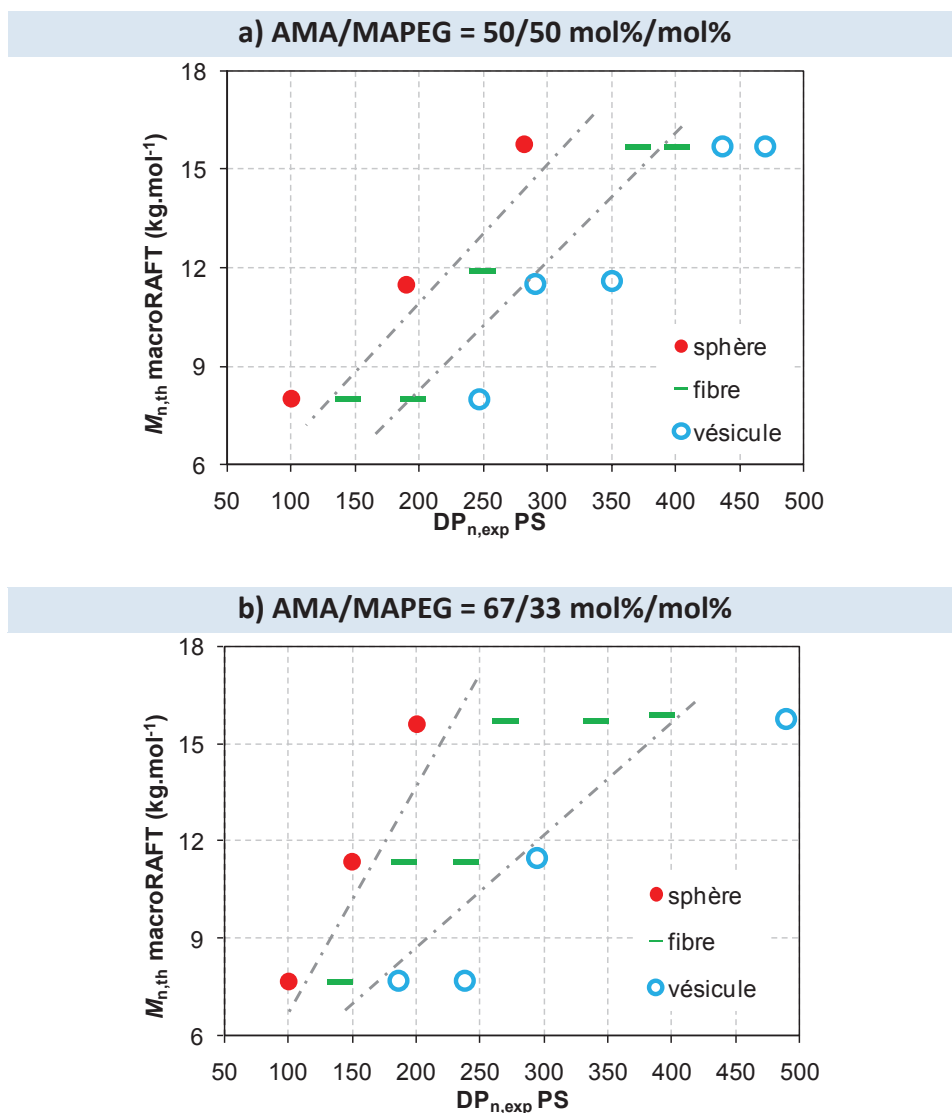


Figure 4.11 – Diagrammes de phase donnant les morphologies établies par la variation de masse molaire du macroRAFT et du $DP_{n,exp}$ du polystyrène pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA. a) La composition molaire en AMA et MAPEG demacroRAFTs est de 50/50 mol%/mol%. b) La composition molaire en AMA et MAPEG demacroRAFTs est de 67/33 mol%/mol%.

Il est intéressant de remarquer que les morphologies formées par le procédé « one pot » semblent plus homogènes que celles formées par le procédé « two pot ». En effet, ici, dans certains cas, les latex contiennent de façon très majoritaire des nano-fibres ou des vésicules. Par exemple, nous n'observons quasiment que des vésicules dans les latex 2WZ14 (rapport molaire AMA/AMEPG = 50/50, $M_{n,th}(\text{macroRAFT}) = 8 \text{ kg.mol}^{-1}$, $DP_{n,exp} = 247$, Figure 4.9) et 3WZ154 (rapport molaire AMA/AMEPG = 67/33, $M_{n,th}(\text{macroRAFT}) = 15,8 \text{ kg.mol}^{-1}$, $DP_{n,exp} = 490$, Figure 4.10). Dans les latex 2WZ98 (rapport molaire AMA/AMEPG = 67/33, $M_{n,th}(\text{macroRAFT}) = 15,7 \text{ kg.mol}^{-1}$, $DP_{n,exp} = 340$, Figure 4.10) et 2WZ86 (rapport molaire AMA/AMEPG = 50/50, $M_{n,th}(\text{macroRAFT}) = 15,8 \text{ kg.mol}^{-1}$, $DP_{n,exp} = 400$, Figure 4.9), une grande majorité d'objets sous forme de nano-fibres est observée. Le cliché de

microscopie électronique à balayage (MEB) confirme la présence majoritaire de nano-fibres pour le latex 2WZ98 (Figure 4.12). Lorsque les latex contiennent beaucoup de nano-fibres, le produit final se présente sous forme de pâte de couleur blanche très visqueuse (Figure 4.12 – photographie du latex). Il est possible de faire un prélèvement à l'aide d'une spatule et de le disperser dans l'eau sans aucune difficulté. Cependant, la grande viscosité du produit empêche de faire des prélèvements dans le ballon au cours de la polymérisation. En fait, il n'est plus possible de faire de prélèvements lorsque la conversion en monomère est supérieure à 80%. Avant de déterminer la conversion en monomère par gravimétrie, le produit final est d'abord séché sous vide à 40°C pendant au minimum 12 heures pour éliminer l'eau et le monomère résiduel.

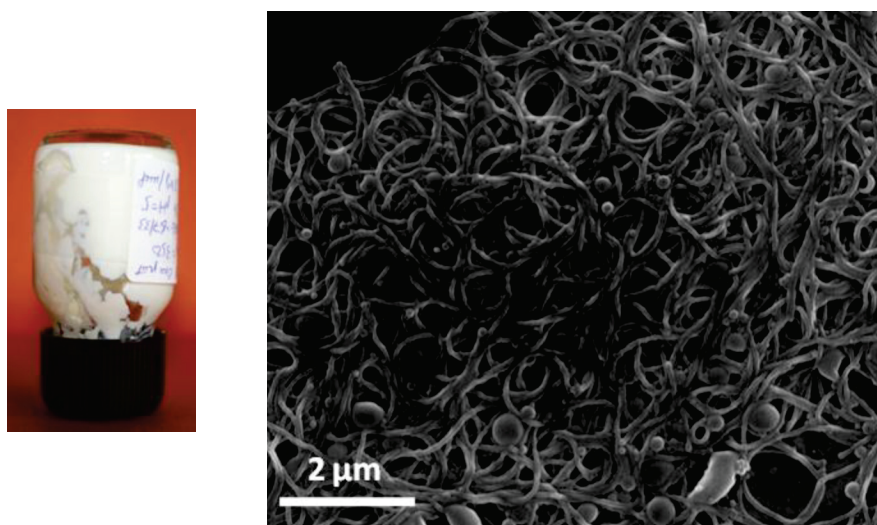


Figure 4.12 – Photographie et cliché réalisé par MEB du latex final 2WZ98. Expérience 2WZ98 : polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n, th} = 15,7 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA, le rapport [styrène]₀/[P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC]₀ étant fixé à 350.

4.3.2 Suivi de la formation des nano-objets

Depuis peu, certaines études^{6, 15} sont consacrées aux mécanismes de formation des filaments et des vésicules, et plus particulièrement aux transitions entre les différentes morphologies *via* la méthode d'auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA). Le principe de la méthode PISA a été détaillé dans le chapitre 1. Pan et al¹⁶ ont montré la formation de filaments et de vésicules par polymérisation du styrène en présence d'un macroRAFT de type poly(4-vinylpyridine) (P4VP) en dispersion dans le méthanol. Ils ont observé l'apparition successive de micelles sphériques, de fibres puis de vésicules lors d'une polymérisation. Ensuite, Blanazset al⁶ ont proposé un mécanisme pour la formation de vésicules par polymérisation du méthacrylate de (2-hydroxypropyle) (PHPMA) en dispersion dans l'eau en présence d'un macroRAFT de type poly(méthacrylate de glycérol) (PGMA).

De manière similaire, des petites particules sphériques sont formées à faible conversion en monomère, suivies de courts filaments. Au fur et à mesure, ces filaments fusionnent dans le milieu réactionnel. Ceci permet d'accélérer la formation des particules sous forme de « méduses ». Dans l'équipe de B. Charleux, S. Boissé⁴ a également proposé un mécanisme pour la formation de vésicules par polymérisation RAFT en émulsion; E. Groison¹¹ et S. Brusseau¹⁷ ont montré une évolution des morphologies dans ce type de système en utilisant la polymérisation de type NMP. A la fin de la polymérisation, les « méduses » se sont fermées pour former des vésicules. Afin de comprendre la formation et l'obtention des nano-particules non sphériques, notre objectif a été d'étudier l'évolution de la morphologie des particules en fonctions du temps et de la conversion en monomère lors de la polymérisation en émulsion du styrène à pH 5.

- *Suivi de la formation des nano-fibres*

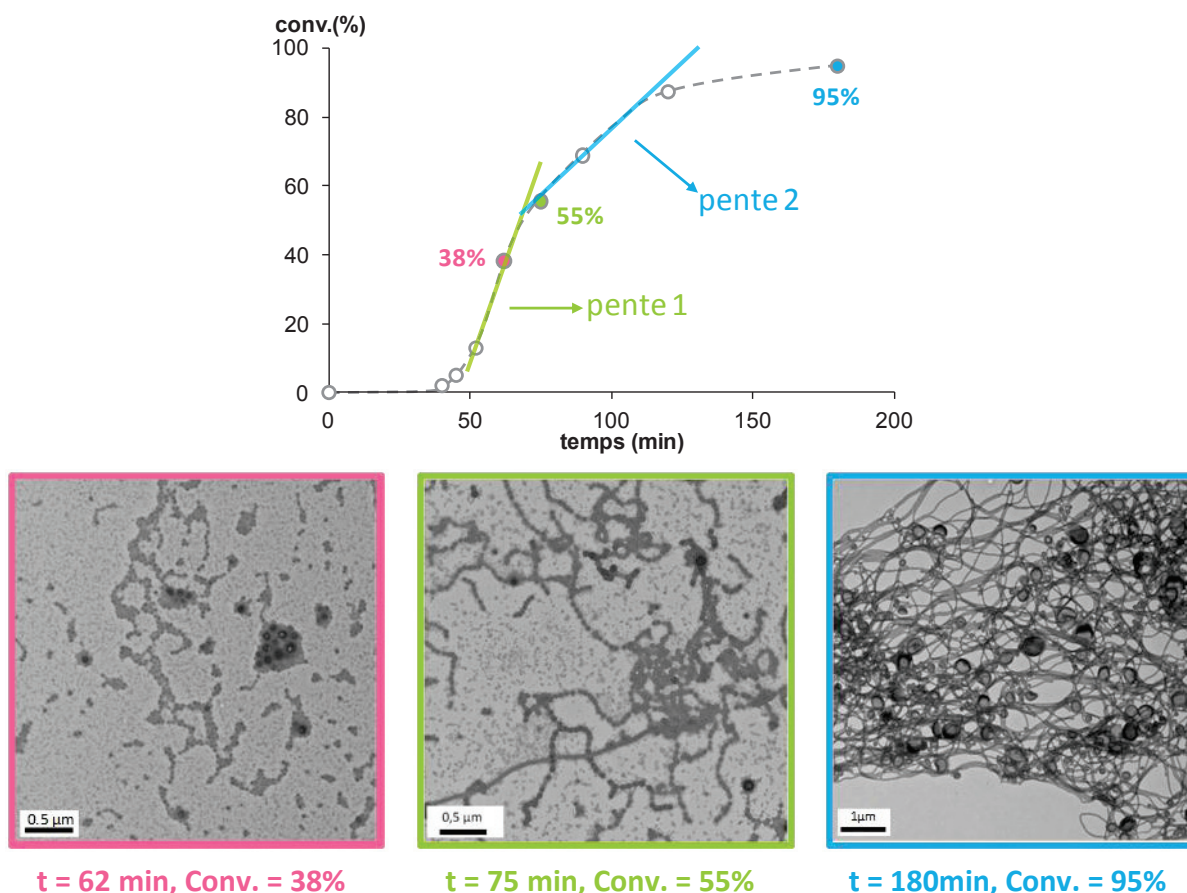


Figure 4.13 – Clichés réalisés par MET sur les latex séchés montrant l'évolution des morphologies formées en fonction du temps et de la conversion en styrène lors la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT $P(\text{AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}$ ($M_{n,\text{th}} = 15,7 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA, le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{P}(\text{AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0$ étant fixé à 300. (Expérience 2WZ98).

La Figure 4.13 présente les clichés de MET du latex 2WZ98 pour différentes conversions en monomère, ainsi que le suivi de la cinétique de polymérisation du styrène en émulsion à pH 5 en présence du macroRAFT P(AMA_{67%}-CO-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} = 15,7 \text{ kg.mol}^{-1}$). De manière générale, lors de l'état stationnaire d'une polymérisation en émulsion (intervalle II), le nombre de particules et la vitesse de polymérisation sont constants. En revanche, une diminution de la pente $d(\text{Conv.})/dt$ dans l'état stationnaire est observée dans le cas de 2WZ98. Ce phénomène particulier est influencé par la diminution du nombre de particules. A 55% de conversion en styrène, le milieu réactionnel est blanc et peu visqueux, ce qui est lié à la présence d'une majorité de particules sphériques de très petite taille. D'autres particules de tailles moyennes semblent « alignées ». Parmi ces dernières, quelques objets allongés sont déjà formés (Figure 4.13– vert). Le changement de pente est apparu après 55% de conversion, conversion à partir de laquelle une grande majorité de nano-fibres mêlées à des vésicules a été obtenue. Le latex final se présente sous la forme d'une seule phase blanche avec un caractère visqueux notable. La Figure 4.12 montre la photographie et le cliché MEB du latex final (2WZ98).

Cette étude par MET en fonction du temps et de la conversion en monomère permet de proposer un mécanisme de formation des nano-fibres (Figure 4.14). Lors de la polymérisation du styrène en émulsion à pH 5 en présence du macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC, de petites micelles sphériques sont d'abord formées et stabilisées par des chaînes macromoléculaires hydrophiles partiellement ionisées à conversion en styrène inférieure à 30 %. Au fur et à mesure de la polymérisation, la taille des micelles sphériques augmente par gonflement avec le styrène et propagation ou par adsorption d'autres copolymères à blocs amphiphiles. La couverture de surface par les blocs hydrophiles devient insuffisante pour bien stabiliser les objets dont le cœur et donc la surface augmentent continuellement. A ce stade, les particules deviennent instables et par conséquent elles commencent à se réarranger en fusionnant à conversion intermédiaire (Conv. \approx 50%). Les nano-fibres sont obtenues à la fin de la polymérisation. Ce mécanisme de formation de nano-fibres a été confirmé par S. Boissé dans le cadre de la polymérisation en émulsion du styrène en présence du macroRAFT de type poly(AA-co-APEG)⁴, ainsi que par S. Brusseau¹⁷ et E. Groison¹¹ avec le procédé NMP.

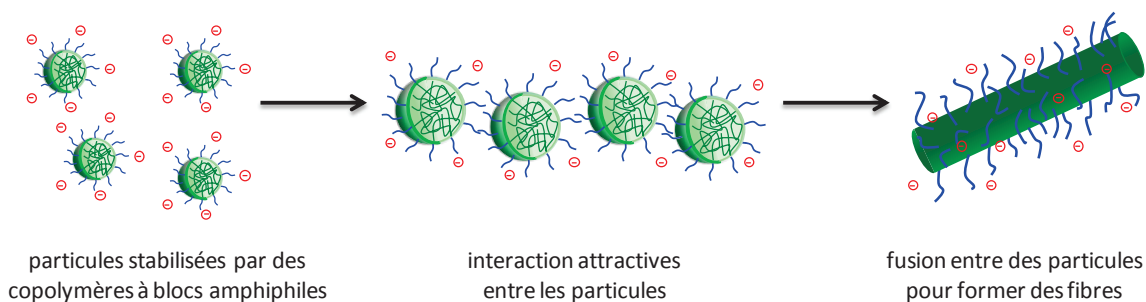
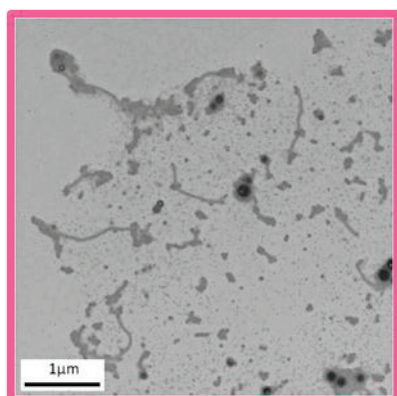
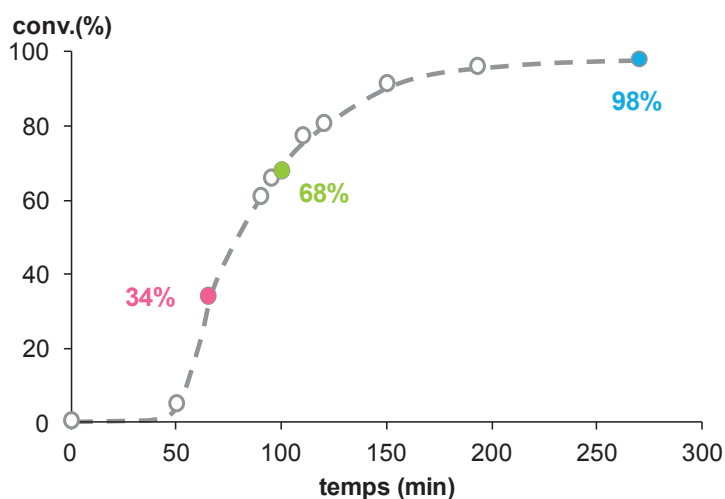


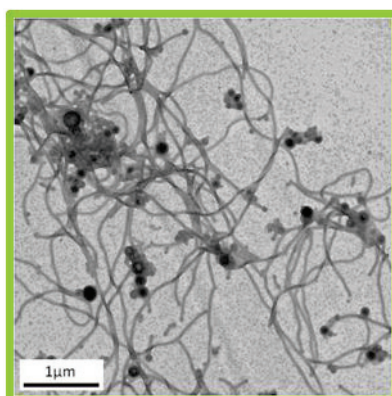
Figure 4.14 – Représentation schématique des particules auto-stabilisées par une couronne hydrophile.

- *Suivi de la formation de vésicules*

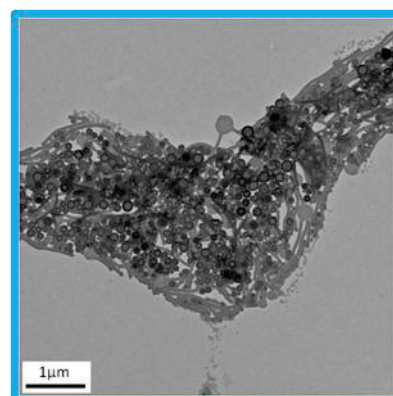
Après plusieurs études par MET en fonction de la conversion, il semblerait que la formation de vésicules passe soit par une étape intermédiaire de formation de nano-fibres (Figure 4.15), soit directement par le réarrangement des petites particules sphériques (Figure 4.16). Dans le cas de l'expérience 2WZ172, la polymérisation est réalisée en présence d'un macroRAFT dont la masse molaire moyenne en nombre théorique est de $11,6 \text{ kg.mol}^{-1}$. Le rapport molaire AMA/MAPEG est de 67/33 mol%/mol%. Le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ est fixé à 300. Tout d'abord, des particules sphériques mêlées à quelques fibres courtes ont été observées pour une faible conversion (Figure 4.15, 34% de conversion). A 68% de conversion en styrène, le milieu réactionnel devient un peu visqueux, ce qui correspond à la formation de nano-fibres au cours de la polymérisation. Au final, une majorité de vésicules de petite taille est formée. Une évolution similaire en terme de morphologie a déjà été observée par Blanazs et al⁶.



t = 65min, Conv. = 34%

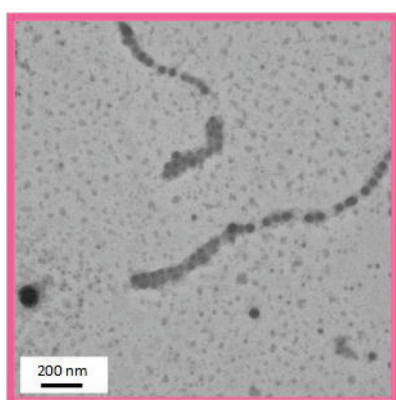
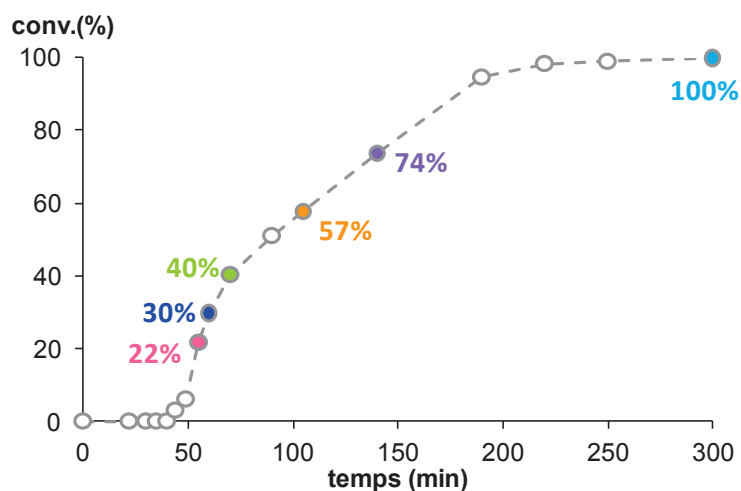


t = 100min, Conv. = 68%

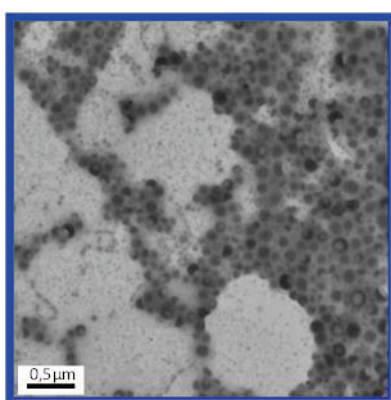


t = 300min, Conv. = 98%

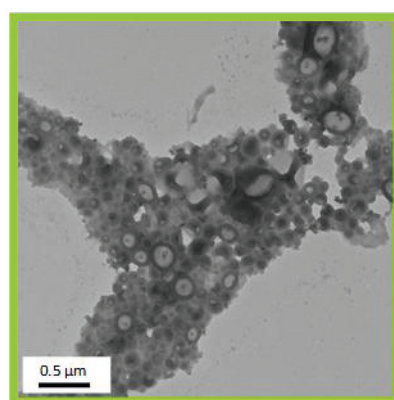
Figure 4.15 – Clichés réalisés par MET sur les latex séchés montrant l'évolution des morphologies formées en fonction du temps et de la conversion en styrène lors la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT $\text{P}(\text{AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}$ ($M_{n,\text{th}} = 11,6 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA, le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{P}(\text{AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0$ étant fixé à 300. (Expérience 2WZ172)



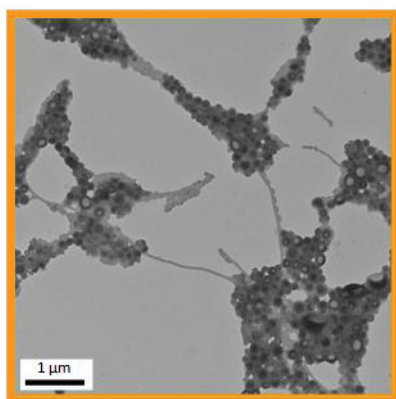
t = 55 min, Conv. = 22%



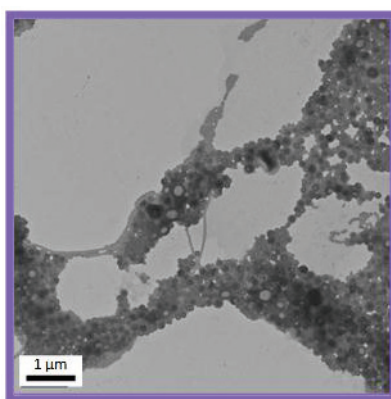
t = 60 min, Conv. = 30%



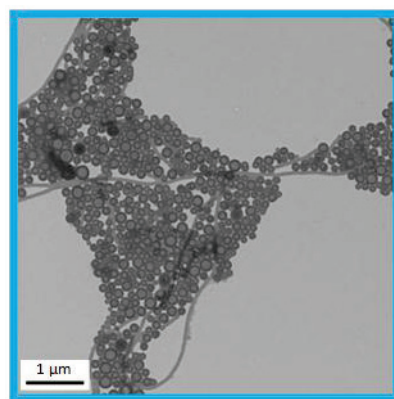
t = 70 min, Conv. = 40%



t = 105 min, Conv. = 57%



t = 140 min, Conv. = 74%



t = 300 min, Conv. = 100%

Figure 4.16 - Clichés réalisés par MET sur les latex séchés montrant l'évolution des morphologies formées en fonction du temps et de la conversion en styrène lors la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} = 15,8 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA, le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0$ étant fixé à 500. (Expérience 3WZ154)

Pour l'expérience 3WZ154, la masse molaire $M_{n,th}$ du macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC est de 15,8 kg.mol⁻¹. Le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ est fixé à 500. Le suivi de la cinétique montre une brusque diminution de la pente à 30% de conversion en monomère (Figure 4.16). Lorsque la

conversion en monomère est de 22%, de très petites particules sphériques ont de nouveau été observées. Ensuite, un mélange de particules sphériques et de petites vésicules est rapidement formé à 30% de conversion. Les vésicules continuent à grossir pour une conversion comprise entre 30% et 74%. A ce stade, quelques fibres sont apparues dans le milieu réactionnel. Cependant, nous n'avons pas observé la formation d'un grand nombre de fibres et le milieu réactionnel est toujours resté faiblement visqueux. Finalement, une grande majorité de vésicules dont la taille est inférieure à 500 nm ont été obtenues.

4.3.3 Influence du taux de solide

Le taux de solide des latex pourrait être également un paramètre important dans la formation des différentes morphologies. Pour un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ donné, la concentration initiale en macroRAFT est augmentée avec l'augmentation du taux de solide. Dans les trois expériences, (4WZ47, 4WZ77, et 2WZ98), le rapport entre les masses molaires du bloc hydrophobe et du bloc hydrophile reste constant. La masse molaire moyenne en nombre théorique du macro-agent est de $16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ est fixé à 350. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA. $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0 = 350$, $[\text{macroRAFT}]_0/[\text{ACPA}]_0 = 5$.

Exp.	$[\text{styrène}]_0^a$ ($\text{M}_{\text{H}_2\text{O}}$)	$[\text{macroRAFT}]_0^b$ ($\text{mM}_{\text{H}_2\text{O}}$)	τ^c (%)	t (min)	Conv. ^d (%)	$M_{n,\text{th}}^e$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_n^{\text{LS}f}$ ($\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_w/M_n^{\text{PS}g}$	Nano-objets Formés ^h
4WZ47	0,61	1,73	8,4	157	89	58,7	55,0	1,39	s+(f)
4WZ77	1,20	3,40	15,2	143	98	61,6	60,1	1,34	f+(s)
2WZ98	2,00	5,73	23,1	180	95	59,7	58,1	1,41	f

^a Les concentrations initiales en styrène sont rapportées au volume de phase aqueuse. ^b La concentration $[\text{macroRAFT}]_0$ a été déterminée par la concentration initiale en agent RAFT PTTCA (l'agent RAFT est utilisé pour synthétiser le macroRAFT pendant la 1^{ère} étape). ^c Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^d La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^e Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,\text{th}} = [\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0 \times \text{MM}(\text{styrène}) \times \text{Conv.}/100 + M_n^{\text{LS}}$ (macroRAFT). ^f Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,066 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG=67/33) et w_y est la fraction massique du PS ($(dn/dc)_y = 0,185 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). ^g Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^h Les lettres s et f symbolisent respectivement l'existence de particules sphériques ou de filaments à la fin de la polymérisation.

La variation du taux de solide n'a que peu d'influence sur les cinétiques de polymérisation et sur le contrôle des masses molaires. Les masses molaires expérimentales sont proches des masses molaires théoriques. Les indices de polymolécularité (M_w/M_n) sont autour de 1,4. Pour ces trois expériences, les polymérisations sont toutes rapides et efficaces. La conversion en monomère atteint 100% en 3 heures. Une légère différence est tout de même observée entre les cinétiques de polymérisation. Dans la Figure 4.17, une diminution légère de la pente avec l'augmentation du taux de solide a été obtenue dès 60% de la conversion en styrène. Ceci est lié probablement aux différentes morphologies obtenues lors des polymérisations.

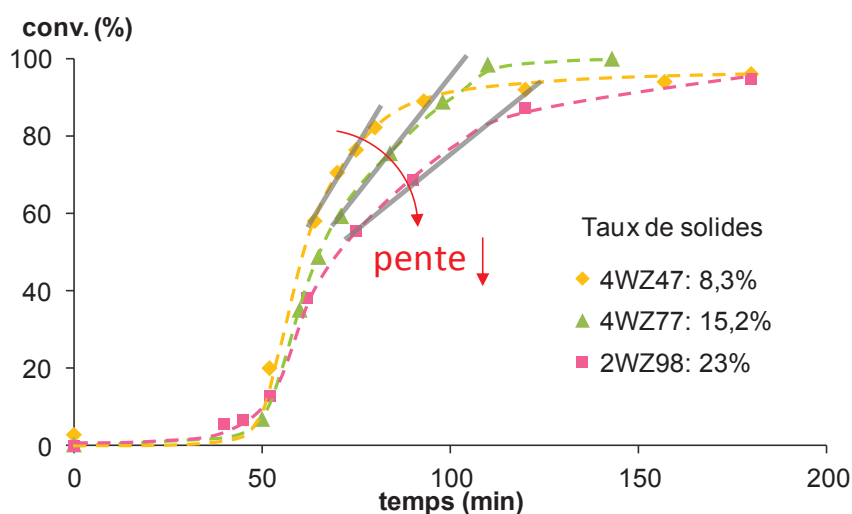


Figure 4.17 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau en présence de macroRAFTs P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ fixé à 350, avec de différents taux de solide.

En effet, les analyses par MET (Figure 4.16) pour les trois expériences permettent d'expliquer la diminution de la pente $d(\text{Conv.})/dt$ par la diminution du nombre de particules formées lors de la polymérisation. Les nano-particules formées sont différentes et dépendent fortement du taux de solide (Figure 4.18). Pour un très faible taux de solide (4WZ47 : $\tau = 8,3\%$), une majorité de particules sphériques ainsi qu'une faible quantité de nano-fibres sont obtenues à la fin de la polymérisation. Lorsque le taux de solide augmente, la quantité de particules sphériques diminue et en même temps le nombre de nano-fibres augmente. Pour le latex 4WZ77 ($\tau = 15,2\%$), la formation de particules sphériques est tout aussi importante que la formation de nano-fibres. Enfin, nous n'observons plus de particules sphériques dans le latex 2WZ98 ($\tau = 23\%$), une grande majorité de nano-fibres et quelques vésicules étant obtenues. Par ailleurs, nous avons observé que la viscosité est différente pour les trois latex finaux : le latex 4WZ47 est peu visqueux, le latex 4WZ77 est visqueux mais reste coulant, alors que le latex 2WZ98 (Figure 4.12) est très visqueux. Ces résultats sont cohérents avec la tendance observée de la diminution de la pente $d(\text{Conv.})/dt$ lorsque le taux de solide est augmenté.

D'après les études sur les suivis de la formation de nano-objets, il est évident que les nano-objets non sphériques tels que des fibres et des vésicules sont tous obtenus par fusion des petites micelles formées aux faibles conversions. L'augmentation du taux de solide, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en copolymères amphiphiles, permet d'augmenter le nombre de micelles formées au début de la polymérisation. Par conséquent, la probabilité pour que les petites particules sphériques s'agrègent et fusionnent est plus grande lorsque le taux de solide est augmenté. Les nano-objets non sphériques sont ensuite formés par fusion de ces petites particules sphériques.

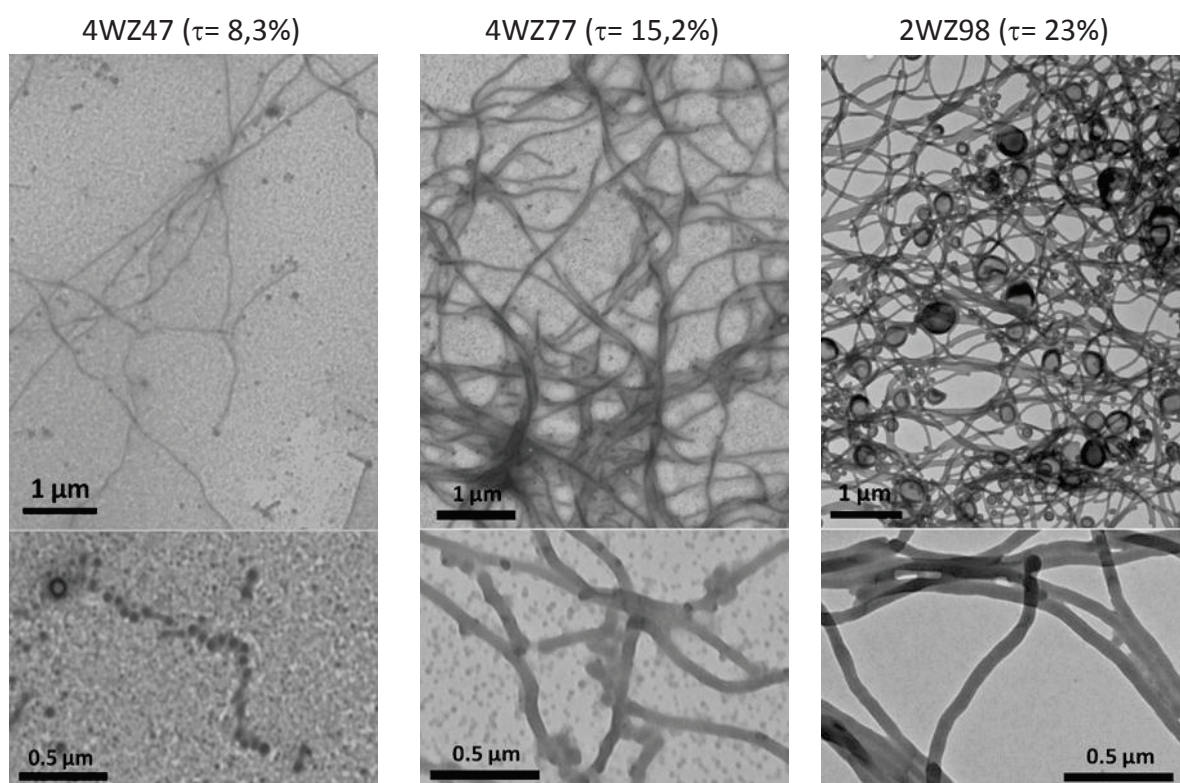


Figure 4.18 – Clichés réalisés par MET effectués sur les latex finaux séchés issues de la polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau en présence de macroRAFTs P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ fixé à 350, avec différentes concentrations initiales en styrène.

Dans cette partie, nous avons décrit la synthèse des copolymères à blocs amphiphiles et leur auto-assemblage simultané lors de la polymérisation en émulsion du styrène à pH 5 en présence du macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC par voie « one pot ». Contrairement aux résultats obtenus pour la polymérisation à pH 3,5, différentes morphologies telles que des nano-fibres et des vésicules sont obtenues. Plusieurs paramètres tels que le pH de l'émulsion, les masses molaires du bloc hydrophobe et du bloc hydrophile, la composition molaire en AMA et MAPEG dans des macroRAFTs,

le taux de solide, etc, lors du processus d'auto-assemblage des copolymères, peuvent influencer les assemblages et ainsi les morphologies obtenues. Parmi ces paramètres, la valeur du pH imposé au début de la polymérisation du styrène en émulsion est une condition très importante, qui va être expliquée à la fin de ce chapitre en comparant les résultats obtenus pour les polymérisations en émulsion réalisées aux trois différents pH (3,5, 5 et 7).

4.3.4 Réticulation des nano-fibres

Afin d'étudier le comportement viscoélastique des suspensions de nano-fibres à une température supérieure à la température de transition vitreuse du PS ($T_g \approx 95^\circ\text{C}$) (voir chapitre 6), il faut que les nano-fibres soient réticulées. Dans un premier temps, nous avons ajouté le réticulant au début de la polymérisation du styrène en émulsion pour essayer de synthétiser des nano-fibres réticulées. Les conditions retenues sont celles d'une polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 5 et à 80°C , le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ étant de 350 (expérience de référence : 2WZ98). Dans cette étude (3WZ58), le réticulant diméthacrylate de di(éthylène glycol) (DEGDMA) est introduit au début de la polymérisation du styrène en émulsion. Le rapport $[\text{DEGDMA}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ a été fixé à 10. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6– Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la copolymérisation du styrène et du DEGDMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{67%})-TTC à pH 5 et amorcée par l'ACPA à 80°C . $[\text{styrène}]_0 = 2 \text{ M}_{\text{H}_2\text{O}}$, $[\text{NaHCO}_3]_0/[\text{ACPA}]_0 = 3,5$, ACPA ajouté dans 2^{nde} étape : $[\text{macroRAFT}]_0/[\text{ACPA}]_0 = 5$.

Exp.	$[\text{macroRAFT}]_0^a$ ($\text{mM}_{\text{H}_2\text{O}}$)	$[\text{Styrène}]_0/$ $[\text{macroRAFT}]_0$	$[\text{DEGDMA}]_0/$ $[\text{macroRAFT}]_0$	mol%Réticu lant ^b (%)	t (min)	Conv. ^c (%)
3WZ58	5,5	350	10	2,8	110	96

^a La concentration $[\text{macroRAFT}]_0$ a été calculée à partir de la concentration initiale en agent RAFT PTTCA. ^b Le pourcentage molaire de réticulant est calculé à partir de l'équation : $\text{mol\% réticulant} = [\text{réticulant}]_0/([\text{réticulant}]_0 + [\text{styrène}]_0) \times 100$.

Nous avons observé que le latex final est blanc, opaque et fluide. Le suivi de la cinétique de la polymérisation (3WZ58) a montré un profil différent à celui de la polymérisation réalisée en l'absence de réticulant (2WZ98) (Figure 4.19). Le changement de pente $d(\text{Conv.})/dt$ n'est plus observé dans le cas de l'expérience 3WZ58. De plus, seules des particules sphériques dont le diamètre est inférieur à 20 nm ont été observé par MET (Figure 4.20). Cela permet de monter que le moment où on introduit le réticulant est très important dans le cas de la réticulation des nano-fibres.

L'introduction du réticulant dès le début de la réaction empêche la formation des filaments en défavorisant la réorganisation et la fusion des sphères en fibres ou en vésicules. Afin d'obtenir des nano-fibres réticulées, il faut essayer d'ajouter le réticulant au cours de la polymérisation après formation des fibres.

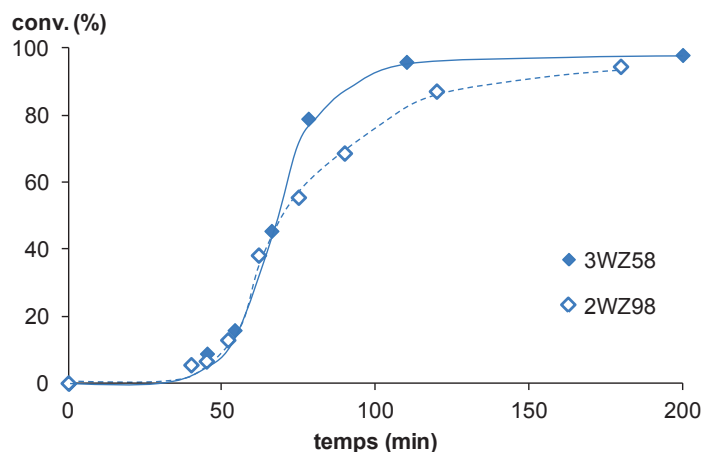


Figure 4.19 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau en présence de macroRAFTs P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ fixé à 350. 2WZ98 : sans réticulant. 3WZ58 : réticulé par DEGDMA ($[\text{DEGDMA}]_0/[\text{macroRAFT}]_0 = 10$).

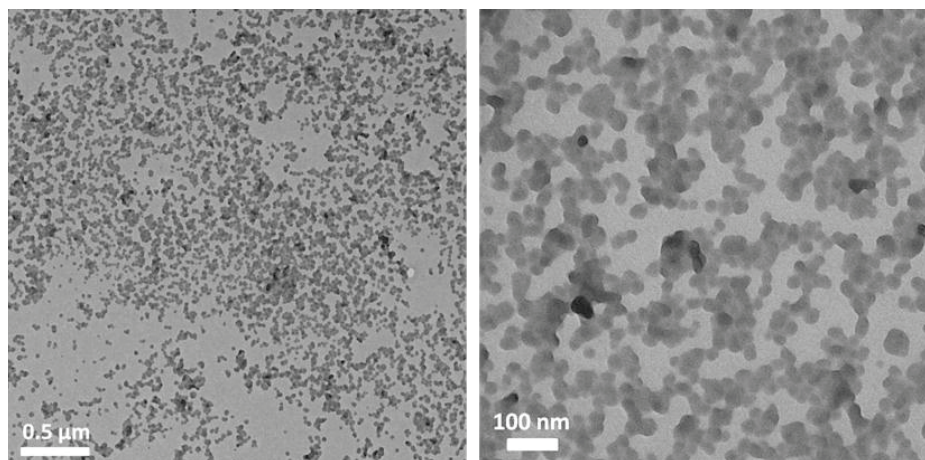


Figure 4.20 – Clichés réalisés par MET sur le latex final séché obtenu à issue de la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ fixé à 350, en présence du réticulant DEGDMA (3WZ58).

Dans la partie précédente, nous avons montré que la réticulation des nano-fibres est difficile d'un point de vue expérimental. Pour ce faire, la réticulation des nano-fibres est basée sur la polymérisation en émulsion du styrène en présence du macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} = 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5 avec un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ étant 350 (expérience 2WZ98). Le réticulant est ajouté au cours de la polymérisation. Néanmoins, le moment où on introduit le réticulant est très important dans le cas de la réticulation des nano-fibres. Rappelons qu'un latex

contenant une majorité de nano-fibres est très visqueux, ce qui empêche l'agitation magnétique à haute conversion en monomère. Par conséquent, le réticulant doit être ajouté lorsque l'augmentation de viscosité a été observée et que le milieu est toujours agité. D'après le suivi de la cinétique de polymérisation pour l'expérience 2WZ98, le milieu réactionnel est devenu très visqueux après 120 minutes de polymérisation. Nous avons donc choisi d'introduire les réticulants après 115 minutes de polymérisation, ce qui correspond à une conversion en styrène d'environ 85%. Pour l'expérience 4WZ112, le réticulant diméthacrylate de di(éthylène glycol) (DEGDMA) a été choisi. Le rapport $[DEGDMA]_0/[macroRAFT]_0$ a été fixé à 17 (Tableau 4.7 et Figure 4.21). A la fin de la polymérisation, le latex final a été séché. Un prélèvement effectué juste avant réticulation est également séché. Ces deux derniers résidus sont dissous dans le THF. Nous avons observé une insolubilité (pour les nano-fibres réticulées) et une redispersion (pour les nano-fibres non réticulées) du produit final dans le THF, ce qui montre que la réticulation a effectivement eu lieu (Figure 4.21).

Tableau 4.7 – Conditions expérimentales pour la copolymérisation du styrène et du DEGDMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-CO-MAPEG_{67%})-TTC à pH 5 et amorcée par l'ACPA à 80°C. $[styrène]_0 = 2 \text{ M}_{H_2O}$, $[NaHCO_3]_0/[ACPA]_0 = 3,5$, ACPA ajouté dans 2^{de} étape: $[macroRAFT]_0/[ACPA]_0 = 5$, le DEGDMA est ajouté après 115 minutes de polymérisation du styrène en émulsion.

Exp.	$[macroRAFT]_0^a$ (mM _{H₂O})	$[Styrène]_0/$ $[macroRAFT]_0$	$[DEGDMA]_0/$ $[macroRAFT]_0$	mol%Réticu lant ^b (%)
4WZ112	5,7	350	17	4,6

^a La concentration $[macroRAFT]_0$ a été calculée à partir de la concentration initiale en agent RAFT PTTCA. ^b Le pourcentage molaire de réticulant est calculé à partir de l'équation: mol% réticulant = $[réticulant]_0/([réticulant]_0 + [styrène]_0) \times 100$. ^c La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie.

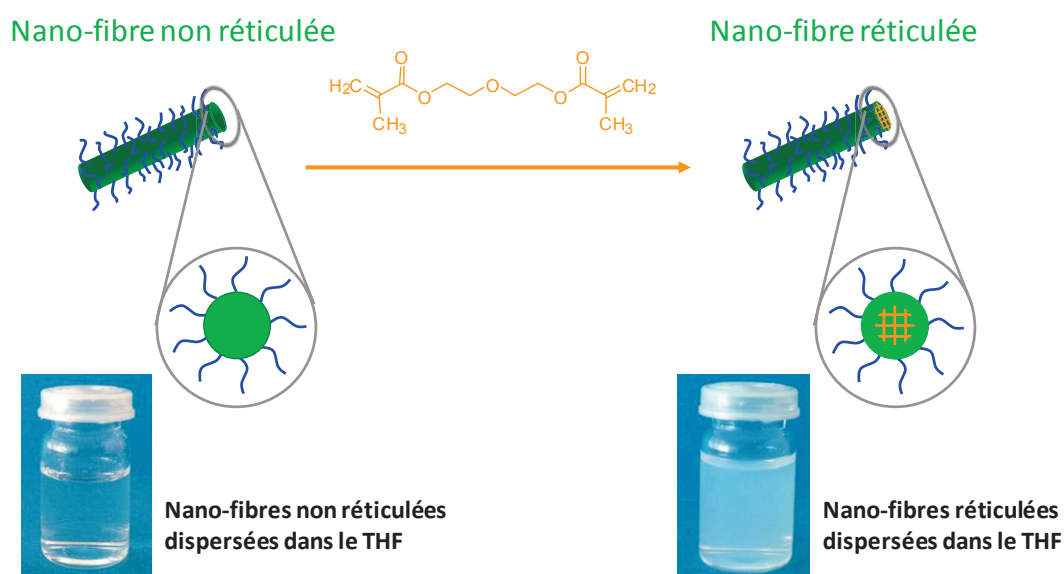


Figure 4.21 – Représentation schématique de la synthèse de nano-fibres réticulées et photographies des nano-fibres non réticulées et réticulées dispersées dans le THF.

Afin d'évaluer si la réticulation est efficace, des analyses par DDL et MET sont réalisées. Pour les analyses de DDL, le latex 2WZ98 contenant une majorité de nano-fibres sans réticulation et le latex 4WZ112 contenant une majorité de nano-fibres avec réticulation sont respectivement dilués dans l'eau et dans le THF. Les distributions moyennes en intensité des diamètres d'objets issues de ces mesures sont présentées dans la Figure 4.22. Que les nano-fibres soient non réticulées ou réticulées, les analyses par DDL des latex 2WZ98 et 4WZ112 dilués dans l'eau présentent plusieurs populations qui sont comprises entre 100 nm et 10 μm . Cependant, les analyses de DDL montrent une grande différence entre le latex 2WZ98 et le latex 4WZ112 lorsqu'ils sont dilués dans le THF. La distribution monomodale autour de 20 nm dans le cas du latex 2WZ98 dilué dans le THF révèle la présence d'objets isométriques dont la taille est très faible (Figure 4.22 – a). Les valeurs de diamètre moyen mesurées, qui sont nettement différentes de celles obtenues dans l'eau, témoignent de la dissolution des nano-fibres non réticulées dans le THF. Dans le cas du latex 4WZ112 contenant des nano-fibres réticulées diluées dans le THF, la distribution en intensité des diamètres hydrodynamiques est similaire à celle de l'échantillon dilué dans l'eau (Figure 4.22 – b). Ce résultat semble montrer que les nano-fibres réticulées conservent leur forme dans le THF.

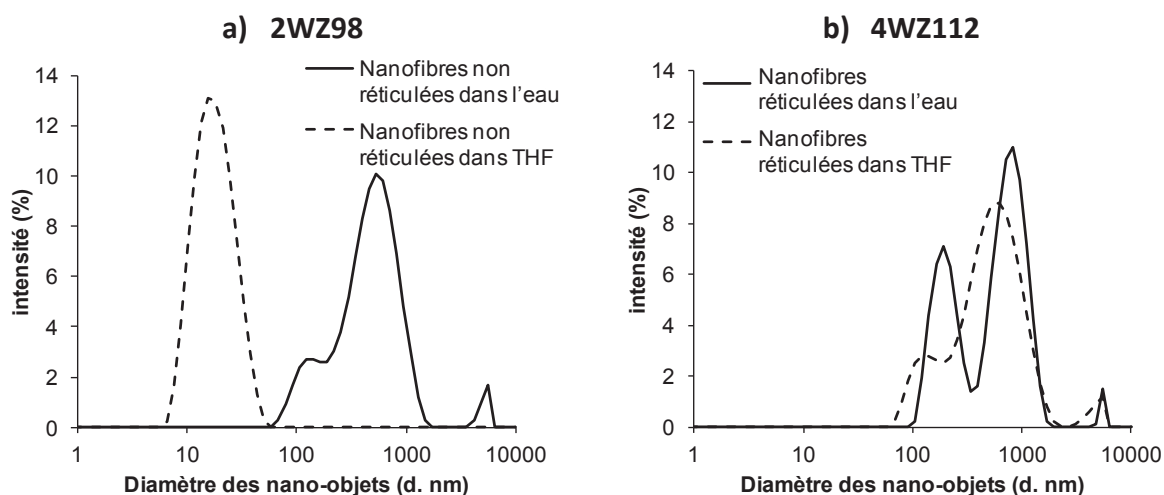


Figure 4.22 – Distribution en intensité des diamètres hydrodynamiques des nano-fibres analysées par diffusion dynamique de la lumière dans l'eau et dans le THF pour a) l'expérience 2WZ98 et b) l'expérience 4WZ112.

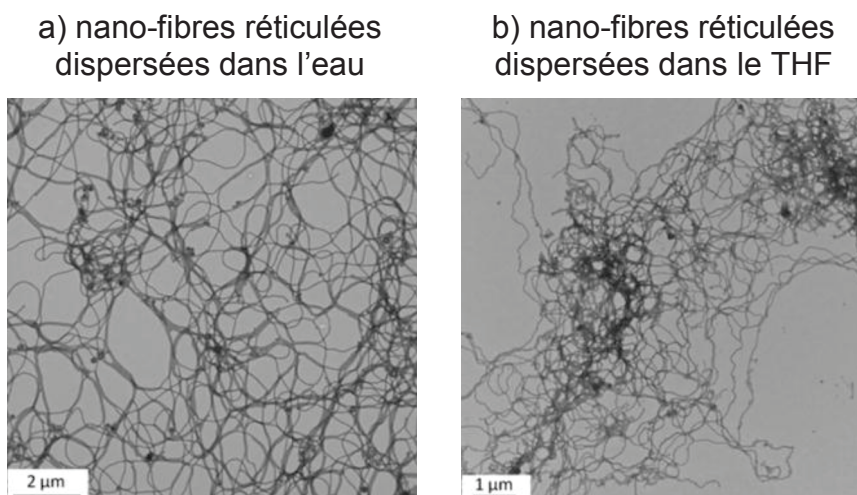


Figure 4.23 – Clichés réalisés par MET sur les nano-fibres séchées (expériences 4WZ112) issues de la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} = 15,8 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par ACPA, le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0$ étant fixé à 350. a) Nano-fibres dispersées dans l'eau. b) Nano-fibres dispersées dans le THF.

Les analyses MET confirment la réticulation des nano-fibres (Figure 4.23). Le latex 4WZ112 est dilué dans l'eau ou dans le THF puis déposé et séché sur une grille en cuivre recouverte d'un mince film de carbone. Dans le cas des nano-fibres dispersées dans l'eau, une grande majorité de nano-fibres est bien observée. Ces fibres présentent un diamètre est autour de 48 nm. Des nano-fibres sont également présentes en dispersion dans le THF avec un diamètre de l'ordre de 43 nm. Ces derniers résultats démontrent que la réticulation est efficace et qu'elle permet de geler les morphologies « fibres ». Des études du comportement viscoélastique des nano-fibres réticulées en suspension dans le PEG400 à haute température seront présentées dans le chapitre 6 (partie 6.4).

4.3.5 Détermination de la longueur de nano-fibres par un système de Fractionnement Asymétrique par Flux – Force (A4F)

- *Principe du Fractionnement Asymétrique par Flux – Force*

Dans les études précédentes, nous avons montré qu'une majorité de nano-fibres peut être formée lors de la polymérisation en émulsion du styrène sous certaines conditions expérimentales. Le diamètre moyen des nano-fibres est facilement déterminé par MET. Néanmoins, la longueur moyenne des nano-fibres est impossible à mesurer, que ce soit par MET ou par DDL. L'objectif de cette partie était donc d'utiliser une autre méthode pour mesurer la longueur moyenne des nano-fibres, impliquant une séparation préalable des objets afin d'obtenir des informations sur leur distribution à la fois en taille et en morphologie.

Nous avons choisi la méthode dite de Fractionnement Asymétrique par Flux Force (A4F : *Asymmetrical Flow Field Flow Fractionation*) qui permet de séparer et de caractériser des chaînes de polymères, des colloïdes, des émulsions, et des bioparticules (protéines et cellules) dont la taille varie de quelques nanomètres à des centaines de micromètres. Cette étude a été réalisée en collaboration avec le Prof. Bruno Grassl au Laboratoire IPREM – UMR 5254 de Pau. Le système de fractionnement par A4F est constitué d'une cellule de séparation asymétrique, dans laquelle un flux d'élution est appliqué. Le champ de force appliqué est un flux croisé perpendiculaire au flux d'élution.

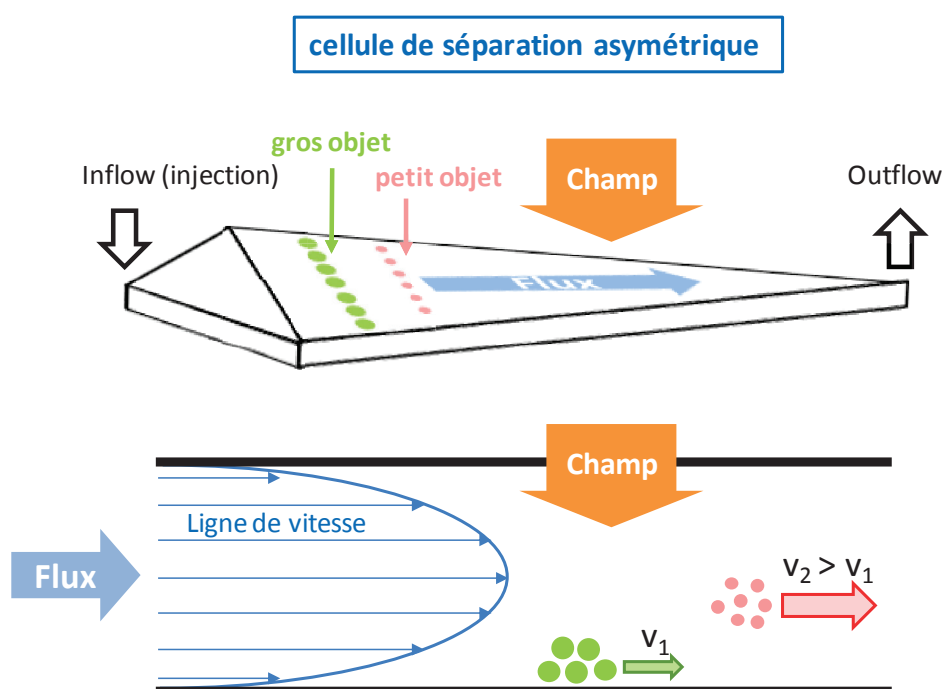


Figure 4.24 – Représentation schématique de la répartition des fractions de l'échantillon dans la cellule asymétrique.

La Figure 4.24 représente schématiquement la répartition des fractions de l'échantillon dans une cellule asymétrique. Le fractionnement des nano-particules suivant les différentes tailles est basé sur une séparation en fonction de leur rayon hydrodynamique. Lorsque l'échantillon est injecté dans la cellule qui est soumise au flux croisé, les particules sont focalisées au contact proche de la membrane. Les plus grosses particules possédant un plus petit coefficient de diffusion restent plus proches de la membrane (ligne de vitesse plus faible). En revanche, les petites particules ayant un coefficient de diffusion élevé s'éloignent de la membrane (ligne de vitesse plus grande). Par conséquent, les particules les plus petites sont éluées avant les particules les plus grosses. La détection est effectuée avec deux détecteurs : un détecteur UV (UV) à longueur d'onde variable fixée à $\lambda = 254 \text{ nm}$, un détecteur par diffusion de la lumière multiangle (MALS). Dans notre étude, les masses molaires et le rayon de giration (R_g) des particules sont suivis de manière quantitative par un détecteur UV-visible et de manière qualitative par un détecteur MALS.

• *Résultats et discussion*

Afin de mesurer la longueur des nano-fibres, nous avons choisi quatre échantillons (2WZ86, 2WZ98, 3WZ54 et 2WZ66) qui contiennent une majorité de nano-fibres. Le Tableau 4.8 résume les conditions expérimentales et les résultats obtenus pour ces échantillons.

Tableau 4.8 – Caractéristiques des copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-b-PS et P(AMA-co-MAPEG)-b-PMMA synthétisés par la voie RAFT en émulsion en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC.

Exp.	DP _n ^a visé du bloc hydrophile		Bloc hydrophobe	DP _n ^b visé du bloc hydrophobe	Conv. ^c (%)	τ ^d (%)
	AMA	MAPEG				
	2WZ86	15				
2WZ98	28	14	PS	350	95	23,1
3WZ54	28	14	PS	350	100	23,1
2WZ66	15	15	PMMA	400	99	21,3

^a Le rapport [AMA]₀/[agent RAFT]₀ et le rapport [MAPEG]₀/[agent RAFT]₀. ^b Le rapport [styrène]₀/[macroRAFT]₀ ou le rapport [MMA]₀/[macroRAFT]₀. ^c La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^d τ représente le taux de solide global (proportion de produits non volatils dans le milieu).

Dans un premier temps, la longueur moyenne des nano-fibres est calculée à partir du rayon de giration (R_g) mesuré par A4F-UV-MALS. Les rayons de giration obtenus sont issus d'une calibration conventionnelle basée sur un étalonnage réalisé avec un échantillon standard de poly(éthylène glycol) ($M_w = 2 \times 10^4 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_w/M_n = 1,05$, $dn/dc = 0,135 \text{ mL.g}^{-1}$). Pour des bâtonnets ou des fibres rigides de longueur L et de diamètre d , avec $L \gg d$, la relation entre le rayon de giration et la longueur de nano-fibres¹⁸ est : $R_g^2 = L^2/12$. La Figure 4.25 présente la superposition des fractogrammes à partir des quatre échantillons, avec le profil UV, ainsi que la courbe de calibration (la droite en pointillée). Nous avons remarqué qu'il existe deux zones de pic :

- Zone A : de 16 à 18 minutes, dans cette zone, le signal UV répond très peu. Ceci explique que ces quatre échantillons présentent des petites particules en très faible quantité. Il est très intéressant de noter que le pourcentage massique des petites particules est inférieur à 4 wt%. Grâce à la courbe de calibration, cette zone correspond aux objets dont la taille (L) est inférieure à 500 nm.
- Zone B : de 20 à 30 minutes, on observe un signal UV très intense. Ceci traduit la présence de particules de grande taille en grande quantité dans l'échantillon. Cette zone présente des grosses particules dont la taille (L) est comprise entre 1 et 3,5 μm.

Rappelons que les analyses par MET montrent une majorité de nano-fibres mêlées à quelques petites particules sphériques et petites vésicules dans ces quatre échantillons. On pourrait donc conclure que la zone A correspond aux petites particules telles que particules sphériques et vésicules, et que la zone B présente des nano-fibres dont la taille est beaucoup plus grande que celles des autres objets.

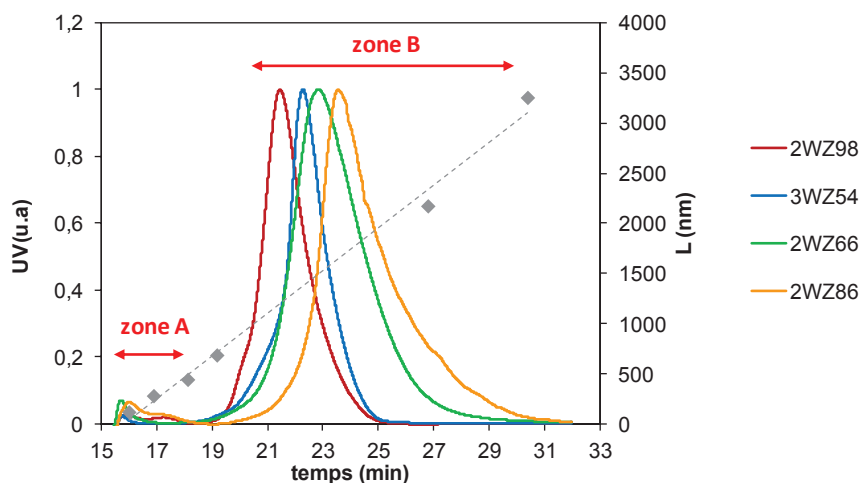


Figure 4.25 – Superposition des fractogrammes pour les échantillons 2WZ86, 2WZ66, 2WZ98 et 3WZ54.

La longueur moyenne en nombre des nano-fibres (L_n) et la longueur moyenne en masse des nano-fibres (L_w) sont calculées suivant les équations : $L_n = \frac{\sum w_i}{\sum w_i/L_i}$ et $L_w = \frac{\sum w_i L_i}{\sum w_i}$ avec w_i la fraction massique des nano-fibres. Le Tableau 4.9 résume les résultats obtenus pour les quatre échantillons. Pour ces quatre échantillons, les longueurs moyennes en masse sont comprises entre 1200 et 1900 nm. La Figure 4.26 montre les distributions en longueur des nano-fibres. Pour les échantillons 2WZ98 et 3WZ54, les longueurs des nano-fibres varient de 500 à 2000 nm. Pour les échantillons 2WZ86 et 2WZ66, les longueurs varient de 1000 à 3000 nm. Les longueurs mesurées par A4F (1200 -1900 nm) apparaissent plus faibles que celles observées par MET. Les indices de polydispersité (L_w/L_n) restent très faibles (inférieurs à 1,05).

La longueur moyenne des nano-fibres a également été déterminée par l'étude du comportement viscoélastique des suspensions de nano-fibres (chapitre 6). Nous remarquons que les valeurs des longueurs (L_n) sont relativement plus élevées. Cependant, les rapports L_w/L_n restent constants et égaux, à $2,0 \pm 0,1$.

Tableau 4.9 – Détermination de la longueur moyenne des nano-fibres.

Exp.	L_w^a (nm)	PDI ^b	L_η^c (nm)	L_w/L_η
2WZ86	1870	1,04	3800	2,04
2WZ98	1260	1,03	2400	1,90
3WZ54	1380	1,03	2800	2,02
2WZ66	1620	1,05	3500	2,16

^a Longueur moyenne en masse de nano-fibres déterminée par A4F. ^b Indice de polydispersité est déterminé par A4F, $PDI = L_w/L_n$. ^c Longueur moyenne des nano-fibres est calculée par étude du comportement viscoélastique des suspensions de nano-fibres (chapitre 6).

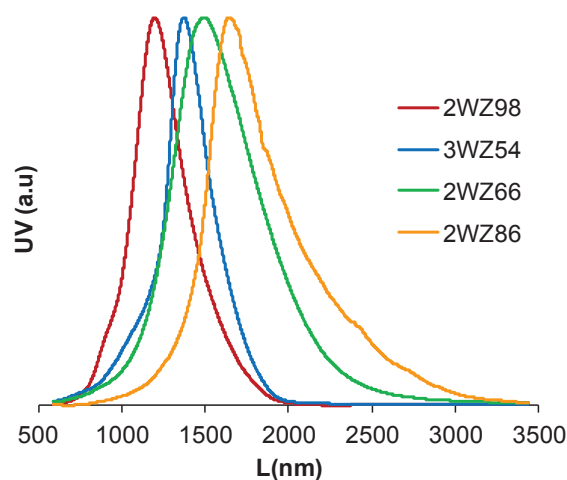


Figure 4.26 – Distributions des longueurs de nano-fibres pour les échantillons 2WZ86, 2WZ66, 2WZ98 et 3WZ54.

En conclusion, l'utilisation d'une technique comme l'A4F a permis d'avoir une meilleure estimation de la distribution en taille des nano-fibres contenues dans les latex du fait de la séparation préalable à l'analyse par des détections UV et MALS. La technique A4F permet de compléter les techniques déjà existantes (MET, DDL, CES) en apportant une vision plus globale de la répartition des différentes morphologies dans les latex.

4.4 Polymérisation du styrène en émulsion aqueuse à pH 7 en présence de l'agent RAFT macromoléculaire P(AMA-co-MAPEG)-TTC par voie «one-pot»

La polymérisation en émulsion du styrène en présence du macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC a également été réalisée à pH 7. La concentration initiale en styrène est toujours fixée à $2 \text{ mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$. Les masses molaires théoriques du macroRAFT sont de 16 kg.mol^{-1} . Le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ est égal à 400, 500 et 600. Le Tableau 4.10 résume les conditions expérimentales et les résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion à pH 7.

Tableau 4.10 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,\text{th}} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 7, à 80°C et amorcée par l'ACPA. $[\text{macroRAFT}]_0/[\text{ACPA}]_0 = 5$, $[\text{NaHCO}_3]_0/[\text{ACPA}]_0 = 3,5$.

Exp.	$[\text{S}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$	$[\text{macroRAFT}]_0^{\text{a}}$ ($\text{mM}_{\text{H}_2\text{O}}$)	τ^{b} (%)	t (min)	Conv. ^c (%)	$M_{n,\text{th}}^{\text{d}}$ (kg.mol^{-1})	$M_n^{\text{LS}^{\text{e}}}$ (kg.mol^{-1})	$M_w/M_n^{\text{PS}^{\text{f}}}$
2WZ102	400	4,98	22,1	162	100	63,2	178,9	2,28
4WZ101	500	4,00	21,4	187	98	76,8	195,1	2,31
4WZ105	600	3,33	20,4	190	96	87,5	252,7	2,59

^a $[\text{macroRAFT}]_0$ a été déterminée par la concentration initiale en agent RAFT PTTCa (l'agent RAFT est utilisé pour synthétiser le macroRAFT pendant la 1^{ère} étape). ^b Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^c La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^d Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,\text{th}} = [\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0 \times \text{MM}(\text{styrène}) \times \text{Conv.}/100 + M_n^{\text{LS}}$ (macroRAFT). ^e Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,062 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 50/50) et w_y est la fraction massique du PS ($(dn/dc)_y = 0,185 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$)). ^f Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS.

Dans un premier temps, nous avons remarqué que la période d'inhibition de la polymérisation du styrène en émulsion à pH 7 est plus grande que celles à pH 3,5 et à pH 5. Une période d'inhibition de 100 minutes est obtenue (Figure 4.27 – a). Contrairement aux polymérisations effectuées aux pH 3,5 et 5, celles réalisées à pH 7 ne permettent pas un bon contrôle de la polymérisation. Quel que soit le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$, les masses molaires expérimentales sont très supérieures aux masses molaires théoriques (Figure 4.27 – b). Les indices de polymolécularité sont assez élevés (Tableau 4.10). En effet, la dégradation de la fonction trithiocarbonate (TTC) dans les macroRAFTs est plus importante à pH 7 qu'à pH 5 (Figure 4.4). Une distribution multimodale est visible dans les chromatogrammes d'exclusion stérique des copolymères (Figure 4.27 – c). La présence de macroRAFT résiduel a été observée tout au long de la polymérisation.

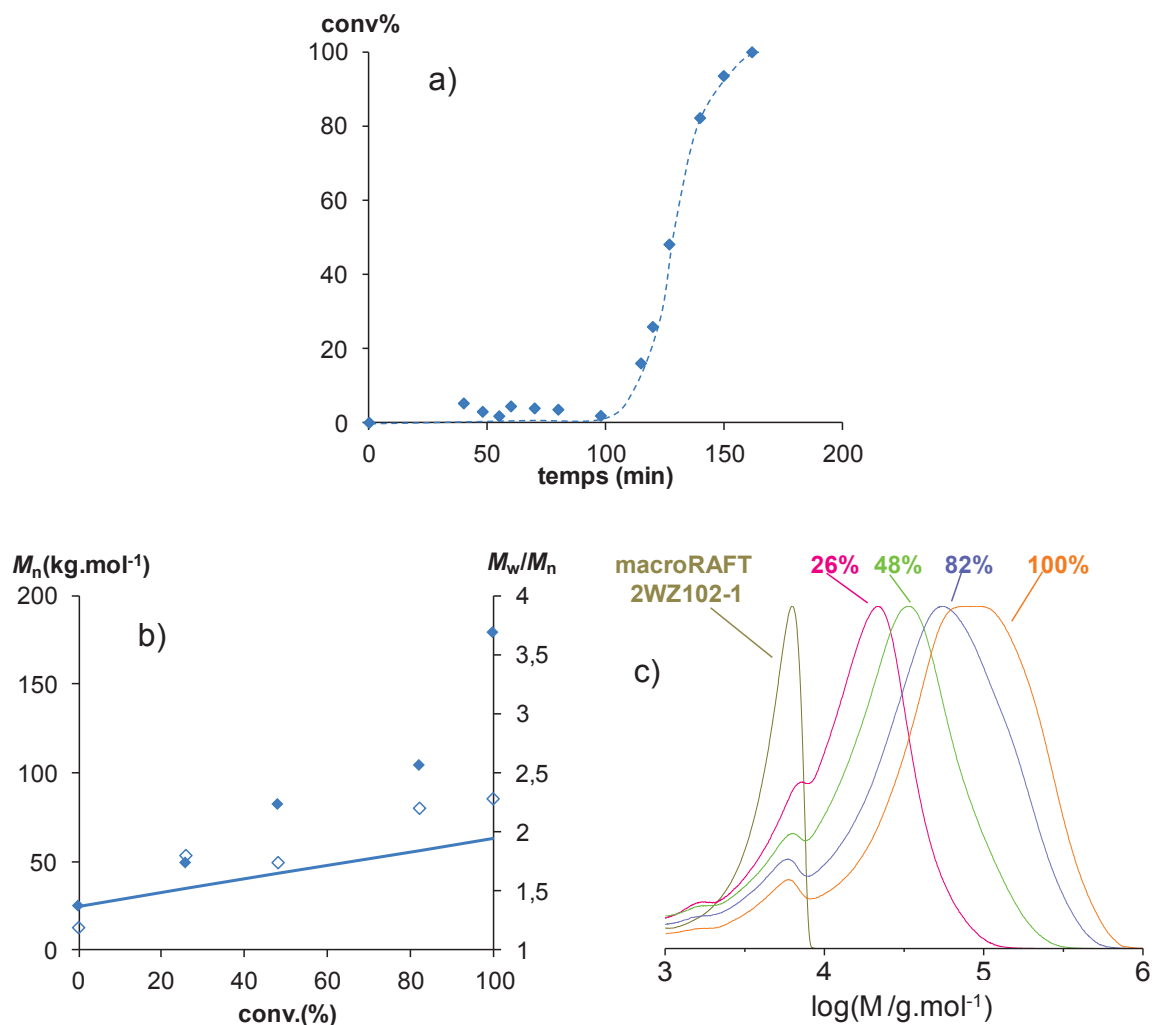


Figure 4.27 – Polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} = 15,8 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 7, à 80°C et amorcée par l'ACPA, le rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{P(AMA}_{50\%}\text{-co-MAPEG}_{50\%})\text{-TTC}]_0$ étant fixé à 400 (expérience 2WZ102). a) Evolution de la conversion en styrène. b) Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins), ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion en monomère. c) Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de macroRAFT et du copolymère.

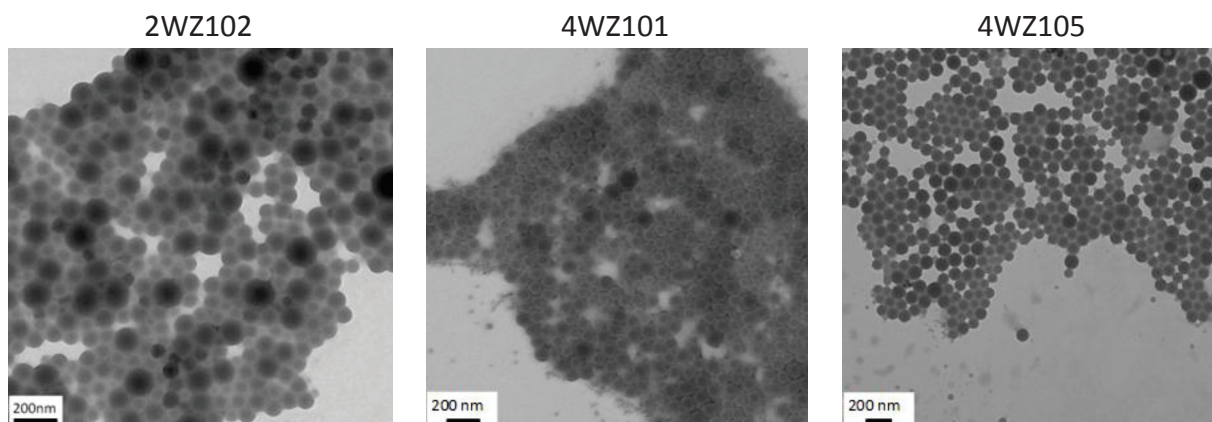


Figure 4.28 – Clichés réalisés par MET effectués sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau en présence de macroRAFTs P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 7, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$.

Les latex de polystyrène sont blancs, opaques, et ne présentent pas de coagulum ni de déstabilisation dans le temps. Il est intéressant de noter que seules des particules sphériques sont formées à ce pH. Cependant, les distributions en taille des particules sont assez larges pour ces trois expériences (Figure 4.28). Contrairement à la polymérisation du styrène en émulsion à pH 3,5, le diamètre des particules n'augmente pas avec la masse molaire du bloc hydrophobe.

En conclusion, lorsque la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC est effectuée à pH 3,5 ou à pH 7, seules des particules sphériques sont obtenues. En revanche, à pH 5, différentes morphologies sont observées. Cela confirme l'influence du pH sur les morphologies. La valeur du pH ajustée au cours de la polymérisation a un effet sur l'état d'ionisation des chaînes contenant des unités carboxylique.

A pH 3,5, les unités carboxylique situées dans les macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC sont essentiellement protonées. A ce stade, toutes les fonctions acide sont associées par liaisons hydrogènes avec les unités OE. Il semblerait que les macroRAFTs soient relativement hydrophobes à pH 3,5, ce qui favorise la coagulation entre les petites particules au cours de la polymérisation. Des chaînes de copolymères amphiphiles pourraient même se retrouver dans le cœur hydrophobe des particules. En conséquence, des particules sphériques de tailles homogènes et réellement importantes (de l'ordre de 100 nm) sont formées à pH 3,5, essentiellement par coagulation des micelles sphériques plus petites (< 20 nm) (Figure 4.29).

A pH 5, une partie des fonctions carboxylique sont déprotonées. Le degré d'ionisation des macroRAFTs est de 24% pour la série I (AMA/MAEG = 50/50 mol%/mol%) et de 20% pour la série II (AMA/MAPEG = 67/33 mol%/mol%)¹⁹. Le nombre de groupements OE liés aux fonctions acide est donc moins important. Cela veut dire que les macroRAFTs sont relativement plus hydrophiles à pH 5 qu'à pH 3,5. Des micelles sphériques sont toujours formées aux faibles conversions en monomère. Ensuite, ces micelles sphériques se réarrangent pour favoriser une réduction de leur énergie interfaciale. Néanmoins, il existe une bonne ségrégation entre le bloc hydrophile et le bloc hydrophobe, ce qui empêche la formation des particules sphériques en fin de la polymérisation avec enterrement de copolymères dans le cœur hydrophobe. Par conséquent, des morphologies de particules de type fibres et/ou vésicules sont obtenues à pH 5 par fusion des petites micelles sphériques formées aux faibles conversions (Figure 4.29).

A pH 7, le degré d'ionisation des macroRAFTs est supérieur à 60%¹⁹. Les macroRAFTs sont très hydrophiles. Cela veut dire que les particules sont suffisamment stabilisées tout au long de la polymérisation pour ne pas conduire à des phénomènes de coagulation et de fusion.

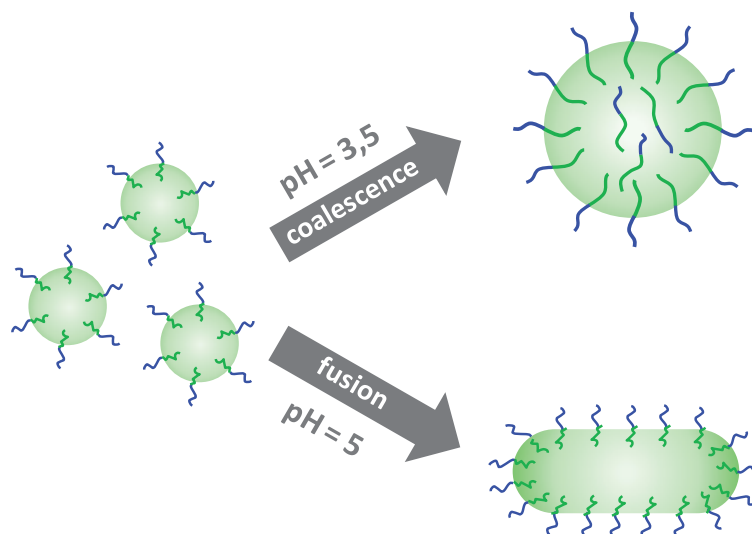


Figure 4.29 – Mécanisme de formation des particules lors de la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC aux pH 3,5 et 5.

4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à l'étude de la polymérisation du styrène en émulsion aqueuse en présence du macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 5 et à 80°C. Différentes morphologies de nano-objets telles que des nano-fibres et des vésicules sont obtenues par auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PS formés *in situ* en conditions « one pot ». Les polymérisations sont relativement bien contrôlées même si une partie du macroRAFT se dégrade lors de la polymérisation à pH 5. Les 100% de conversion sont atteints après 4 ou 5 heures de polymérisation. Nous avons également travaillé sur la polymérisation du styrène en émulsion à pH 7 pour lequel la dégradation de la fonction trithiocarbonate (TTC) est encore plus marquée. Ainsi, la polymérisation est mal contrôlée et la distribution en taille des particules est large. A ce pH, uniquement des particules sphériques sont formées.

Pour les polymérisations réalisées à pH 5, Nous avons pu construire des diagrammes de phases en considérant la masse molaire du macroRAFT et le DP_n du bloc polystyrène. Cela signifie que pour un

pH donné, le contrôle de la morphologie en fin de polymérisation dépend essentiellement du rapport des masses molaires entre le bloc hydrophobe et le bloc hydrophile. De plus, le changement de morphologies avec la masse molaire du bloc PS a aussi été étudié au cours de la polymérisation, c'est-à-dire au cours de la croissance des chaînes de PS. Ceci nous a permis d'affiner le mécanisme de formation des nano-objets non sphériques dans ce système où la croissance du bloc hydrophobe est simultanée. Ainsi, les résultats obtenus pour la formation des nano-objets par auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles dans les chapitres 3 et 4 montrent que pour favoriser la formation des nano-objets aux morphologies variées, il faut : i) la coalescence entre des micelles sphériques formées au début de polymérisation par auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles. ii) une bonne ségrégation entre le bloc hydrophile et le bloc hydrophobe qui maintient le bloc hydrophile préférentiellement à la surface des objets. Par ailleurs, plusieurs techniques d'analyses telles que la MET, le MEB et le A4F ont confirmé une amélioration de l'homogénéité des assemblages grâce au procédé « one pot ». Parmi ces différentes analyses, la technique A4F a permis de mesurer directement la longueur des nano-fibres et leur distribution en taille. Une étude sur la réticulation des nano-fibres a été réalisée pour étudier le comportement viscoélastique des suspensions de nano-fibres dans le chapitre 6.







Références bibliographiques

1. Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, 268, (5218), 1728-1731.
2. Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, 118, (13), 3168-3181.
3. Boisse, S., *Thèse de doctorat*. Université Pierre et Marie Curie: **2010**.
4. Boisse, S.; Rieger, J.; Belal, K.; Di-Cicco, A.; Beaunier, P.; Li, M. H.; Charleux, B. *Chemical Communications* **2010**, 46, (11), 1950-1952.
5. Boisse, S.; Rieger, J.; Pembouong, G.; Beaunier, P.; Charleux, B. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2011**, 49, (15), 3346-3354.
6. Blanz, A.; Madsen, J.; Battaglia, G.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, (41), 16581-16587.
7. Blanz, A.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2012**, 45, (12), 5099-5107.
8. Semsarilar, M.; Jones, E. R.; Blanz, A.; Armes, S. P. *Advanced Materials* **2012**, 24, (25), 3378-3382.
9. Zehm, D.; Ratcliffe, L. P. D.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2013**, 46, (1), 128-139.
10. Delaittre, G.; Dire, C.; Rieger, J.; Putaux, J. L.; Charleux, B. *Chemical Communications* **2009**, (20), 2887-2889.

11. Groison, E.; Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Inoubli, R.; Couvreur, L.; Charleux, B. *ACS Macro Letters* **2012**, 1, (1), 47-51.
12. Zhang, X.; Boisse, S.; Zhang, W.; Beaunier, P.; D'Agosto, F.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, (11), 4149-4158.
13. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, 45, (10), 4075-4084.
14. Discher, D. E.; Eisenberg, A. *Science* **2002**, 297, (5583), 967-973.
15. Blanz, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J. *Macromolecular Rapid Communications* **2009**, 30, (4-5), 267-277.
16. Wan, W. M.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *Chemical Communications* **2009**, (39), 5883-5885.
17. Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S. p.; Couvreur, L.; Chamignon, C. c.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, (14), 5590-5598.
18. Higgins, J. S.; Benoit, H. C. *Polymers and neutron Scattering* **1997**, Oxford University Press, USA.
19. Holappa, S.; Kantonen, L.; Winnik, F. M.; Tenhu, H. *Macromolecules* **2004**, 37, (18), 7008-7018.

CHAPITRE 5

POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE D'AUTRES MONOMERES HYDROPHOBES EN EMULSION AQUEUSE EN PRESENCE D'UN AGENT RAFT MACROMOLECULAIRE

copolymères à blocs amphiphiles	sphère uniquement	morphologies variées
 P(AMA-co-MAPEG)-b-PS	pH = 3,5 et 7 (70°C ou 80°C)	pH = 5 (70°C et 80°C)
 P(AMA-co-MAPEG)-b-PMMA	pH = 3,5 (70°C)	pH = 3,5 (80°C) pH = 5 et 7 (70°C et 80°C)
 P(AMA-co-MAPEG)-b-PABu	pH = 3,5 (70°C ou 80°C)	pH = 5 et 7 (70°C ou 80°C)
 P(AMA-co-MAPEG)-b-P(S-co-MMA)	pH = 3,5 (80°C)	---
 P(AMA-co-MAPEG)-b-P(S-co-ABu)	---	pH = 5 (70°C ou 80°C)
 P(AMA-co-MAPEG)-b-P(ABu-co-MMA)	---	pH = 5 (70°C ou 80°C)

Sommaire du chapitre

5.1	Introduction.....	185
5.2	Polymérisation radicalaire contrôlée du méthacrylate de méthyle par RAFT en émulsion aqueuse en présence d'un agent RAFT macromoléculaire par voie « one pot »	186
5.2.1	Polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA _{50%} -CO-MAPEG _{50%})-TTC à différents pH et à 80°C	188
5.2.2	Copolymérisation du méthacrylate de méthyle et du styrène à pH 3,5 et à 80°C.....	197
5.2.3	Polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA _{50%} -CO-MAPEG _{50%})-TTC à pH 3,5 et à 70°C	202
5.3	Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de <i>n</i> -butyle par RAFT en émulsion aqueuse en présence d'un agent RAFT macromoléculaire par voie « one pot »	205
5.3.1	Influence de la température.....	206
5.3.2	Influence du pH	209
5.3.3	Influence du rapport [ABu] ₀ /[P(AMA _{67%} -CO-MAPEG _{33%})-TTC] ₀	212
5.3.4	Copolymérisation de l'acrylate de <i>n</i> -butyle et du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA _{67%} -CO-MAPEG _{33%})-TTC.....	216
5.3.5	Copolymérisation de l'acrylate de <i>n</i> -butyle et du méthacrylate de méthyle en émulsion en présence de macroRAFTs P(AMA _{67%} -CO-MAPEG _{33%})-TTC	220
5.4	Conclusion : bilan et interprétation	223

5.1 Introduction

Comme décrite dans les chapitres 3 et 4, la polymérisation du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC à différents pH par voie « one pot » permet non seulement de synthétiser des copolymères à blocs amphiphiles de manière contrôlée, mais aussi de favoriser la formation de particules aux morphologies variées. Dans le chapitre 4, nous avons montré que les différentes morphologies des particules sont influencées par plusieurs paramètres tels que le pH de la polymérisation en émulsion, le rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$, le taux de solide, etc... Le système « one pot » permet de simplifier le procédé de synthèse et en même temps d'améliorer l'homogénéité des nano-objets formés et donc d'élargir son application. De manière à approfondir la compréhension du système « one pot », ce chapitre est consacré à l'étude d'autres monomères hydrophobes : le méthacrylate de méthyle (MMA) et l'acrylate de *n*-butyle (ABu), qui sont les plus utilisés dans l'industrie ainsi que dans la recherche académique.

Dans l'équipe de B. Charleux, E. Groison¹ et S. Brusseau² ont travaillé sur la synthèse par voie NMP de copolymères à blocs amphiphiles qui permettent l'obtention de nano-objets non sphériques. Pour cela, une macroalcoxyamine hydrophile à base d'acide méthacrylique et de styrène sulfonate de sodium P(AMA₆₀-co-SS₉)-SG1 est utilisée pour la copolymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle et d'une faible fraction de styrène à 90°C. Plus récemment, Qiao et al³ ont montré la formation de particules aux morphologies variées par copolymérisation du styrène et du méthacrylate de *n*-butyle (MABu) en émulsion aqueuse en présence de la macroalcoxyamine P(MAPEG-co-S)-SG1 à 78°C. L'équipe de B.Charleux a ensuite travaillé sur la polymérisation RAFT en émulsion en présence de différents macro-agents de transfert^{4,5}. Ceci a permis également de former des particules aux morphologies variées telles que des sphères, des fibres, des vésicules sous certaines conditions. Par ailleurs, les équipes de Pan⁶⁻⁸ et Armes⁹⁻¹¹ ont employé des procédés de polymérisation RAFT en dispersion (aqueuse ou non) pour la formation d'objets aux morphologies particulières.

Dans ce chapitre, la polymérisation du MMA en présence du macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC a dans un premier temps été étudiée. Afin de comparer les résultats obtenus à ceux mentionnés pour le styrène dans les chapitres précédents, trois pH, imposés au début de la polymérisation en émulsion, ont été étudiés : 3,5, 5 et 7. La deuxième partie est consacrée à la polymérisation de l'ABu en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC. Différentes conditions expérimentales (pH, température, rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$) ont été étudiées. Par ailleurs, la copolymérisation

de ces deux monomères hydrophobes avec le styrène a également été testée. Enfin, au regard de l'ensemble des résultats exposés précédemment, une interprétation pour la formation de particules non sphériques est présentée en prenant en compte tous les paramètres expérimentaux étudiés au cours de cette thèse.

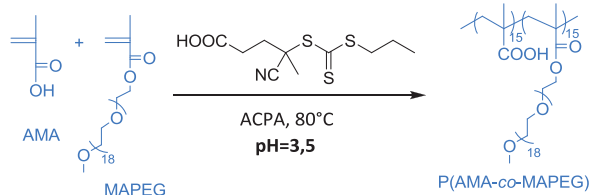
5.2 Polymérisation radicalaire contrôlée du méthacrylate de méthyle par RAFT en émulsion aqueuse en présence d'un agent RAFT macromoléculaire par voie « one pot »

Une partie des résultats a permis l'écriture d'une publication¹² :

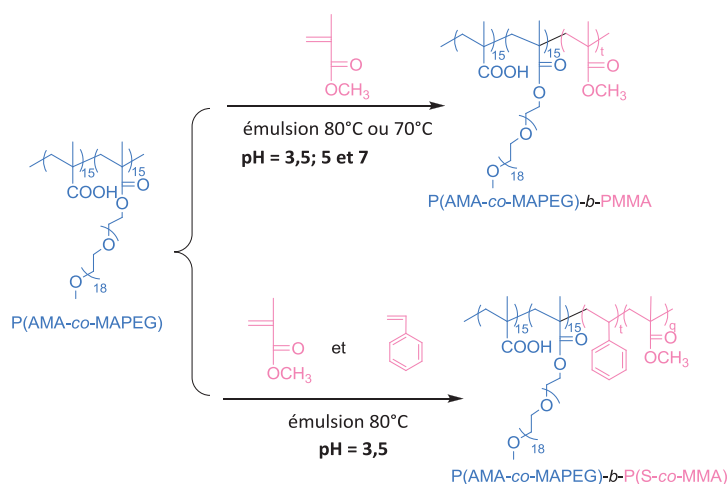
Zhang, W.; D'Agosto, F.; Dugas, P-Y.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polymer* **2013**, 54, 2011-2019.

Dans cette partie, nous avons d'abord étudié l'influence du pH et du rapport $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$ au cours de la polymérisation du MMA en émulsion aqueuse en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC (partie 5.2.1). La suite est consacrée à la copolymérisation du MMA et du styrène en présence du même type de macroRAFT (partie 5.2.2) (Figure 5.1).

1^{ère} étape : polymérisation en solution dans l'eau



2^{ème} étape : polymérisation en émulsion



partie 5.2.1

partie 5.2.3

partie 5.2.2

Figure 5.1 – Schéma de la synthèse de copolymère amphiphile P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-b-PMMA et P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-b-P(S-co-MMA) par voie « one pot ».

La Figure 5.1 présente la synthèse des copolymères à blocs amphiphiles P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-*b*-PMMA et P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-*b*-P(S-co-MMA). Dans toutes les expériences, les rapports [AMA]₀/[PTTCA]₀ et [MAPEG]₀/[PTTCA]₀ sont fixés et égaux à 15, ce qui correspond à une masse molaire moyenne en nombre théorique de 16 kg.mol⁻¹. Le Tableau 5.1 présente les conditions expérimentales et les résultats obtenus pour les macroRAFTs en solution dans l'eau à pH 3,5 et à 80°C. Ceci montre encore une fois que la cinétique de polymérisation ainsi que le contrôle des chaînes macromoléculaires sont reproductibles : i) la conversion en monomères est proche de 100% après 2 heures de polymérisation. ii) les masses molaires moyennes en nombre expérimentales (M_n^{LS}) sont comprises entre 22 et 26 kg.mol⁻¹. iii) les indices de polymolécularité sont inférieurs à 1,2.

Tableau 5.1 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour les copolymérisations de l'AMA et du MAPEG en présence du PTTCA à 80°C dans l'eau, et amorcées par l'ACPA pendant la 1^{ère} étape de la voie « one pot ». Rapport molaire AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%, [AMA]₀ = [MAPEG]₀ = 0,2 mol.L⁻¹, [PTTCA]₀/[ACPA]₀ = 5, pH = 3,5

Exp.	[ACPA] ₀ (mmol.L ⁻¹)	[AMA] ₀ / [PTTCA] ₀	[MAPEG] ₀ / [PTTCA] ₀	Conv. ^a (%)	$M_{n,th}$ ^b (kg.mol ⁻¹)	M_n^{LS} ^c (kg.mol ⁻¹)	M_w/M_n^{PS} ^d
Partie 5.2.1							
3WZ181-1	2,74	15	15	98	16,0	25,5	1,14
3WZ169-1	2,68	15	15	99	15,9	25,7	1,14
3WZ160-1	2,71	15	15	96	15,8	26,4	1,15
3WZ177-1	2,67	15	15	97	15,7	26,0	1,17
2WZ90-1	2,64	15	15	99	15,8	25,8	1,16
4WZ55-1	2,67	15	15	100	15,9	26,0	1,16
4WZ66-1	2,69	15	15	97	15,5	25,4	1,17
4WZ73-1	2,72	15	15	96	16,1	25,7	1,14
3WZ189-1	2,61	15	15	98	16,0	26,1	1,12
2WZ66-1	2,68	15	15	96	15,6	25,7	1,14
3WZ185-1	2,79	15	15	100	15,9	26,0	1,17
2WZ114-1	2,75	15	15	98	15,7	25,8	1,12
Partie 5.2.2							
WZ55-1	2,66	15	15	96	15,8	21,6	1,11
4WZ145-1	2,65	15	15	97	15,7	22,5	1,12
4WZ138-1	2,67	15	15	98	15,7	23,0	1,11
4WZ149-1	2,65	15	15	98	15,8	22,1	1,13
Partie 5.2.3							
5WZ145	2,67	15	15	99	15,8	25,4	1,14
5WZ147	2,66	15	15	97	15,7	25,2	1,12
1WZ159	2,67	15	15	98	15,9	24,3	1,10
2WZ33	2,67	15	15	98	15,9	24,3	1,10

^a La conversion molaire globale en monomères a été déterminée par RMN ¹H. ^b Les masses molaires moyennes en nombre théoriques ont été calculées pour une conversion de 100% à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = (m_{AMA} + m_{MAPEG})/n_{PTTCA} + MM(PTTCA)$ ^c Les valeurs de M_n^{LS} sont issues d'une analyses par CES munie d'une détection par diffusion de la lumière et ont été recalculées de manière à correspondre aux polymères sous leur forme non méthylée. ($dn/dc = 0,062 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour AMA/MAPEG = 50/50 mol%/mol%) ^d Les valeurs de M_w/M_n^{PS} sont issues d'analyses par CES dans le THF, à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS.

5.2.1 Polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à différents pH et à 80°C

Les trois séries de polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC sont distinguées en fonction du pH (Série I : pH = 3,5, Série II : pH = 5, Série III : pH = 7). La concentration en MMA est fixée à 2 mol.L_{H2O}⁻¹. Pour chaque série d'expériences, le rapport [MMA]₀/[macroRAFT]₀ varie entre 200 et 700. Le taux de solide final est supérieur à 20%. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.2.

- *Contrôle des masses molaires*

Dans un premier temps, il apparaît encore une fois que le contrôle de la polymérisation est influencé par la valeur du pH imposée lors de la polymérisation en émulsion en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC. A pH 3,5, les masses molaires moyennes en nombre expérimentales des copolymères amphiphiles évoluent de manière linéaire avec la conversion en MMA sur l'ensemble de la polymérisation (Figure 5.2 – a). Les indices de polymolécularité sont relativement faibles et augmentent avec le rapport molaire [MMA]₀/[macroRAFT]₀. Pour les expériences 3WZ181 ([MMA]₀/[macroRAFT]₀ = 200) et 3WZ169 ([MMA]₀/[macroRAFT]₀ = 300), l'indice de polymolécularité est d'environ 1,2. Cependant, la valeur de M_w/M_n atteint 1,4 pour les expériences 3WZ160 ([MMA]₀/[macroRAFT]₀ = 400) et 3WZ177 ([MMA]₀/[macroRAFT]₀ = 500). La superposition des chromatogrammes CES montre un déplacement quasi complet du pic des macroRAFTs vers des masses molaires plus élevées. Cependant, la présence de macroRAFT résiduel est encore observée, même pour des conversions élevées en monomère (Figure 5.2 – b).

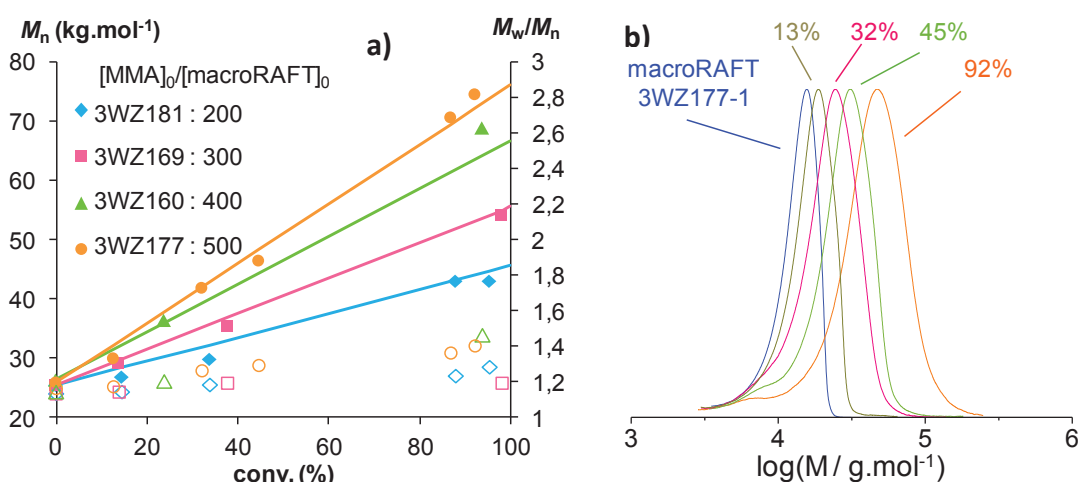


Figure 5.2 – Polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 80°C. a) Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins), ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion en monomère. b) Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC et des copolymères P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-b-PMMA pour l'expérience 3WZ177. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 5.2.

Lorsque la polymérisation du MMA en émulsion est effectuée à pH 5 ou à pH 7, deux pics apparaissent sur les chromatogrammes : l'un n'évoluant pas avec la conversion et dont la masse molaire correspond à celle du macroRAFT, et l'autre se déplaçant vers les fortes masses molaires avec la conversion et représentant donc les copolymères à blocs amphiphiles P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-*b*-PMMA. En comparant avec les chromatogrammes obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion à pH 5, la fraction du macroRAFT résiduel est plus importante dans le cas de la polymérisation du MMA. Par ailleurs, il semble que la proportion de macroRAFTs n'ayant pas permis le réamorçage de la polymérisation est similaire pour les expériences réalisées à pH 5 et à pH 7. Dans le chapitre 4, nous avons déjà montré que les fonctions trithiocarbonate (TTC) dans les macroRAFTs P(AMA-*co*-MAPEG)-TTC sont hydrolysées à pH 5 et à pH 7. Néanmoins, ceci n'est pas suffisant pour expliquer une telle proportion de macroRAFT résiduel. En effet, la constante de transfert du macroRAFT est assez faible dans le cas de la polymérisation RAFT du MMA^{13,14}, ce qui détériorerait la qualité du réamorçage. De plus, pendant la polymérisation du MMA en émulsion en présence du macroRAFT P(AMA_{50%}-*co*-MAPEG_{50%})-TTC à pH 5 et à pH 7, les interactions répulsives entre les chaînes en croissance chargée et les macroRAFTs pourraient également influencer les réactions de transfert¹⁵. Toutefois, les copolymères à blocs amphiphiles à base de PMMA sont bien obtenus à la fin de la polymérisation avec 100% de conversion en monomère. Les masses molaires expérimentales déterminées par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière (M_n^{LS}) sont supérieures aux masses molaires théoriques.

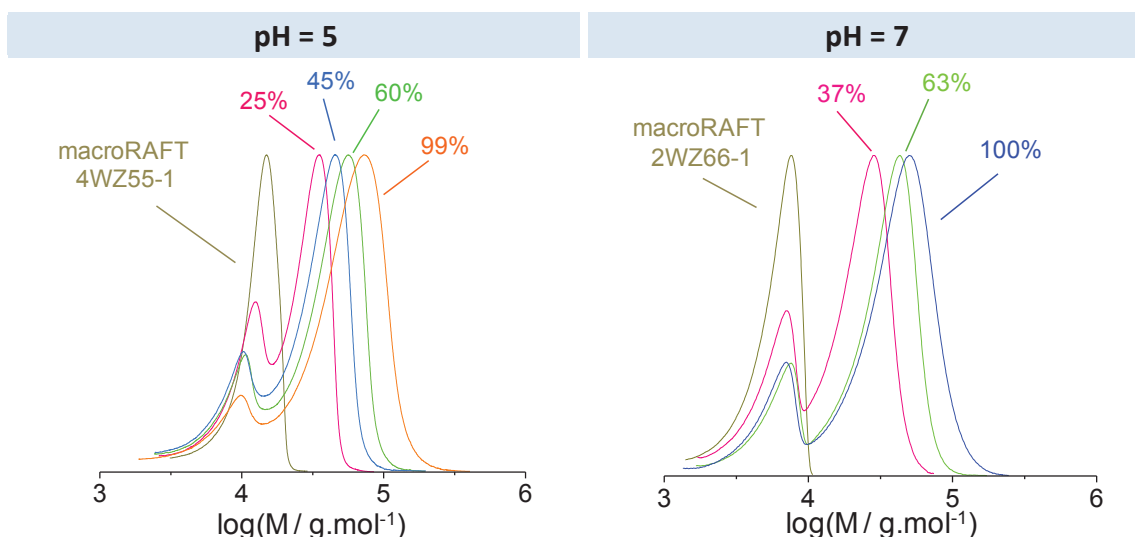


Figure 5.3 – Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des macroRAFTs P(AMA_{50%}-*co*-MAPEG_{50%})-TTC et des copolymères P(AMA_{50%}-*co*-MAPEG_{50%})-*b*-PMMA issus de la polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-*co*-MAPEG_{50%})-TTC amorcée par l'ACPA à 80°C pour différents pH. Gauche : pH = 5 (Expérience 4WZ55). Droite : pH = 7 (Expérience 2WZ66)

Tableau 5.2 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du MMA en émulsion dans l'eau en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} = 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) aux différents pH et amorcée par l'ACPA à 80°C. $[MMA]_0 = 2 M_{H_2O}$, $[NaHCO_3]_0 / [ACPA]_0 = 3,5$.

Exp.	$[macroRAFT]_0^a$ (mM _{H₂O})	$[MMA]_0 / [macroRAFT]_0$	τ^b (%)	t (min)	Conv. ^c (%)	$M_{n,th}^d$ (kg.mol ⁻¹)	$M_n^{LS,e}$ (kg.mol ⁻¹)	M_w / M_n^f	Nano-objets formés ^g (D _z pour sphères / nm)
Série I : pH = 3,5									
3WZ181	9,46	200	25,6	93	96	44,7	43,1	1,29	s (59)
3WZ169	6,63	300	23,5	90	98	55,0	54,3	1,20	f
3WZ160	5,00	400	21,9	123	94	64,1	69,0	1,47	f+v
3WZ177	3,98	500	20,8	125	92	72,0	74,7	1,52	v
Série II : pH = 5									
2WZ90	5,00	400	22,0	125	96	65,5	95	-	s (97)
4WZ55	4,01	500	21,0	90	99	75,4	124	-	f+v
4WZ66	3,34	600	20,4	120	90	78,9	138	-	f+v
4WZ73	2,86	700	20,0	90	95	92,7	187	-	f+v
Série III : pH = 7									
3WZ189	6,65	300	23,7	98	96	54,9	97	-	s (64)
2WZ66	5,00	400	21,9	40	100	64,3	114	-	f
3WZ185	3,91	500	20,6	90	93	72,5	122	-	f+v
2WZ114	3,32	600	20,2	70	89	78,1	140	-	v

^a La concentration $[macroRAFT]_0$ a été déterminée par la concentration initiale de l'agent RAFT PTTCA (l'agent RAFT est utilisé pour synthétiser le macroRAFT pendant la 1^{ère} étape). ^b Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^c La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^d Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = [styrene]_0 / [macroRAFT]_0 \times MIM(styrene) \times Conv. / 100 + M_n^{LS} (macroRAFT)$. ^e Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($dn/dc)_x = 0,062 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et w_y est la fraction massique du PMMA ($(dn/dc)_y = 0,089 \text{ mL/g}$). ^f Les valeurs de M_w / M_n sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA. ^g Les lettres s, f et v symbolisent respectivement l'existence majoritaire de particules sphériques, de nano-fibres et de vésicules à la fin de la polymérisation.

- *Cinétique de polymérisation*

Les polymérisations du MMA en émulsion pendant la 2nde étape du procédé « one pot » sont rapides. Quel que soit le pH, la conversion en monomère est proche de 100% après 2 heures de polymérisation (Figure 5.4). Pour une valeur de pH donnée, la vitesse de polymérisation est diminuée lorsque le rapport $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$ est augmenté. Ce phénomène a déjà été mentionné dans les chapitres 3 et 4 pour la polymérisation du styrène. Cependant, contrairement aux polymérisations du styrène en émulsion, la période d'inhibition n'est plus observée ici. Nous rappelons que la période d'inhibition correspond généralement au temps nécessaire au bloc hydrophobe en croissance pour devenir suffisamment long afin de passer à l'étape de nucléation. En effet, la solubilité dans l'eau du MMA est beaucoup plus grande que celle du styrène. La concentration de saturation en MMA dans la phase aqueuse ($[MMA]_{H_2O}$) à 50°C est de 0,15 mol.L⁻¹, ce qui favorise l'étape d'amorçage et de propagation dans la phase aqueuse et donc la diminution du temps d'inhibition.

De plus, nous avons remarqué que les évolutions de la conversion en monomère en fonction du temps présentent une allure différente selon la valeur du pH imposée au début de la polymérisation. Pour les polymérisations du MMA en émulsion à pH 3,5, quel que soit le rapport $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$, la conversion en monomère augmente brusquement dès 40 – 50% de conversion (Figure 5.4 – a). Il s'agit très probablement d'un effet de gel (effet Trommsdorf) qui intervient généralement en fin de polymérisation et est marqué par l'augmentation de la vitesse de polymérisation. Dans les autres cas (pH = 5 ou pH = 7), la conversion en monomère augmente continuellement jusqu'à atteindre le plateau à 100% de conversion. Cet effet du pH sur la cinétique de polymérisation reste encore difficile à expliquer.

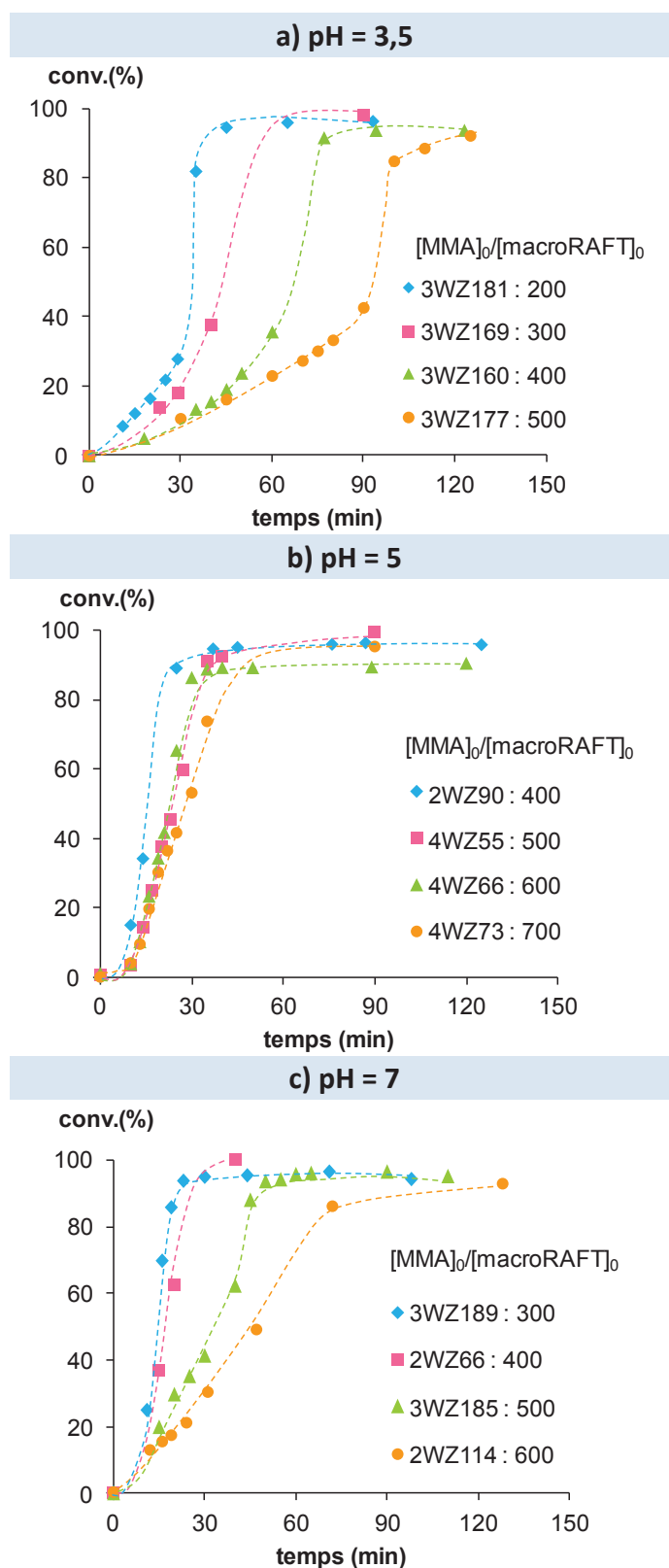


Figure 5.4 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$), à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents pH et différents rapports $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$. a) pH = 3,5. b) pH = 5. c) pH = 7. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 5.2.

- *Formation de nano-objets de morphologies variées*

Les latex obtenus *via* la polymérisation du MMA en émulsion à différents pH en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-*co*-MAPEG_{50%})-TTC ont été analysées par MET (Figure 5.5) et par MEB. Nous avons observé encore une fois que les latex synthétisés présentent macroscopiquement un aspect différent en fonction de la morphologie obtenue. Les latex 3WZ181 et 3WZ189 sont jaunâtres et non visqueux, et présentent des particules sphériques de petite taille (3WZ181 : $D_n = 59$ nm, 3WZ189 : $D_n = 64$ nm). Le latex 2WZ90 est opaque et non visqueux, et présente également des particules sphériques ($D_n = 97$ nm). Les latex 3WZ169 et 2WZ66 contiennent une majorité de nano-fibres et sont donc très visqueux. Il faut noter que le latex 3WZ169 est jaunâtre et translucide alors que le latex 2WZ66 est blanc et opaque. Les autres latex, blancs et peu visqueux, contiennent des vésicules de différentes tailles.

Quelle que soit la valeur du pH imposée pendant la polymérisation du MMA en émulsion, le changement des morphologies de sphères à fibres puis à vésicules est obtenu en augmentant le rapport $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$ (Figure 5.5). Ceci est totalement cohérent avec les morphologies obtenues précédemment lors de la polymérisation du styrène en émulsion à pH 5. Le bon contrôle de la polymérisation n'est pas apparu comme déterminant pour l'obtention de nano-objets aux morphologies différentes. De plus, la présence de macroRAFT résiduel n'a semble-t-il pas d'influence sur la morphologie des particules formées.

Par ailleurs, nous avons remarqué que la taille des nano-objets (diamètre de particules, diamètre de nano-fibres) augmente avec le $DP_{n,th}$ visé du bloc hydrophobe. Le diamètre des particules (D_n) est de 97 nm pour l'expérience 2WZ90 ($DP_{n,th} = 400$), ce qui est relativement plus grand que celui des expériences 3WZ181 ($DP_{n,th} = 200$, $D_n = 59$ nm) et 3WZ189 ($DP_{n,th} = 300$, $D_n = 64$ nm). De manière similaire, le diamètre des nano-fibres du latex 3WZ169 ($DP_{n,th} = 300$, $D_n = 29$ nm) est deux fois plus faible que celui du latex 2WZ66 ($DP_{n,th} = 400$, $D_n = 65$ nm).

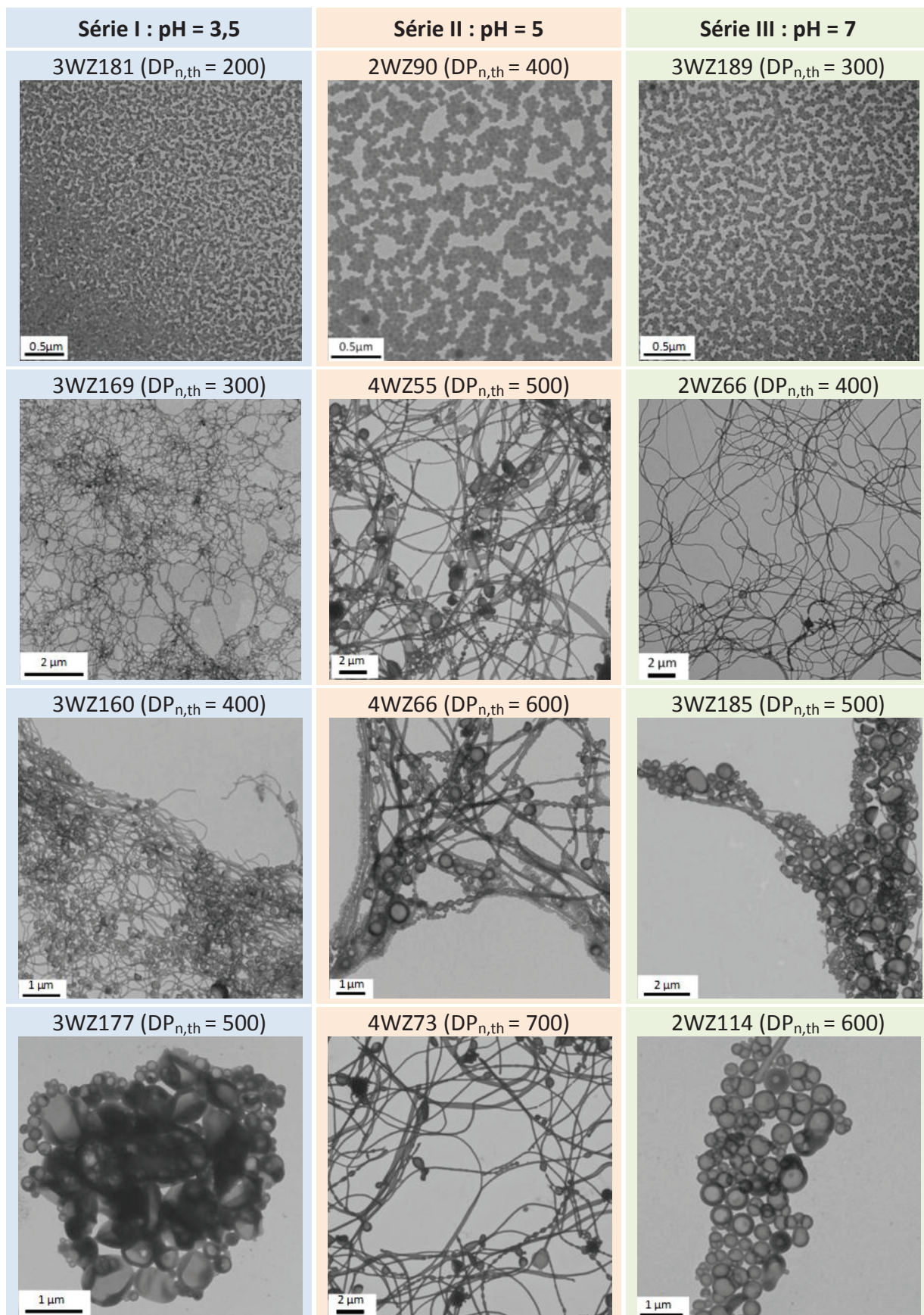


Figure 5.5 – Clichés réalisés par MET effectués sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour différents pH, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[\text{MMA}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$.

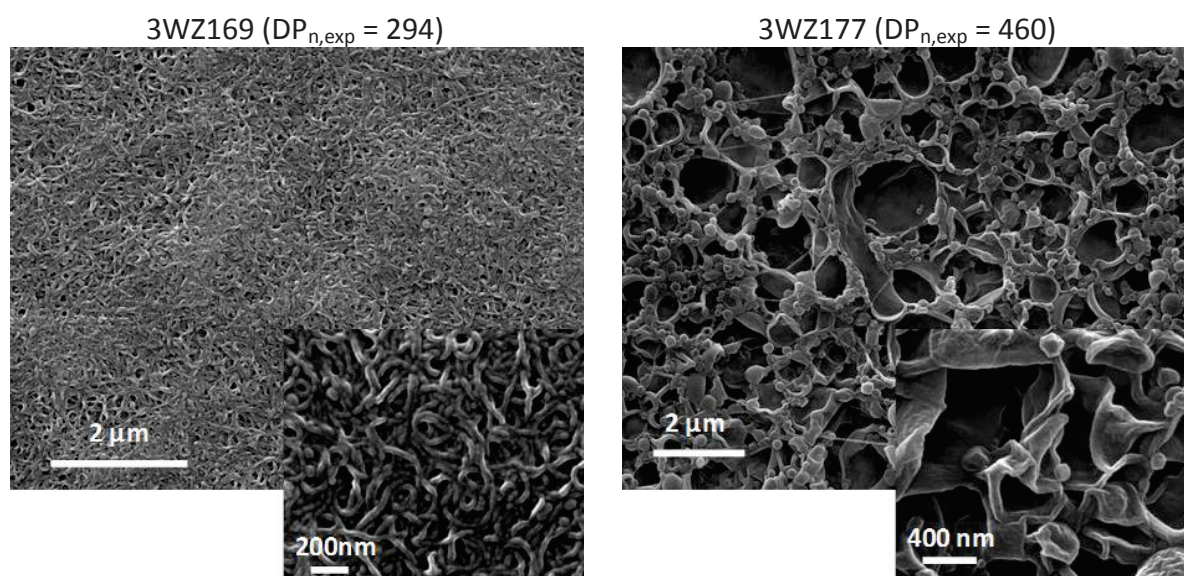


Figure 5.6 – Clichés réalisés par MEB effectués sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA. Gauche : l'expérience 3WZ169. Droite : l'expérience 3WZ177.

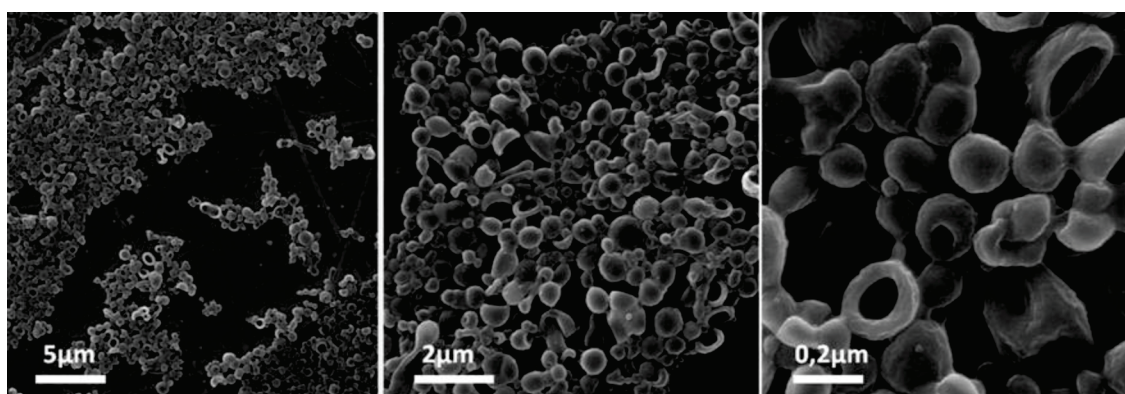


Figure 5.7 – Clichés réalisés par MEB effectués sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 7, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour l'expérience 2WZ114, le rapport $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$ étant 600.

Pour certaines expériences, nous avons observé pour la première fois des latex contenant quasiment 100% de nano-fibres ou 100% de vésicules, comme cela est confirmé par MEB (Figure 5.6, Figure 5.7). Les clichés MEB de la Figure 5.6 montrent l'aspect des objets à la fin des expériences 3WZ169 et 3WZ177 à différents grossissements. Par exemple, on n'observe quasiment que des nano-fibres dans le latex 3WZ169 ($DP_{n,exp} = 294$). Dans le cas du latex 3WZ177 ($DP_{n,exp} = 460$), la taille des vésicules est parfois très grande, celle-ci pouvant atteindre 2 μm (Figure 5.6). Par ailleurs, à pH 7, les clichés MEB du latex 2WZ114 ($DP_{n,th} = 600$) à différents grossissements présentent presque 100% de vésicules dont la taille avoisine 200 nm (Figure 5.7).

- *Suivi de la formation des nano-objets*

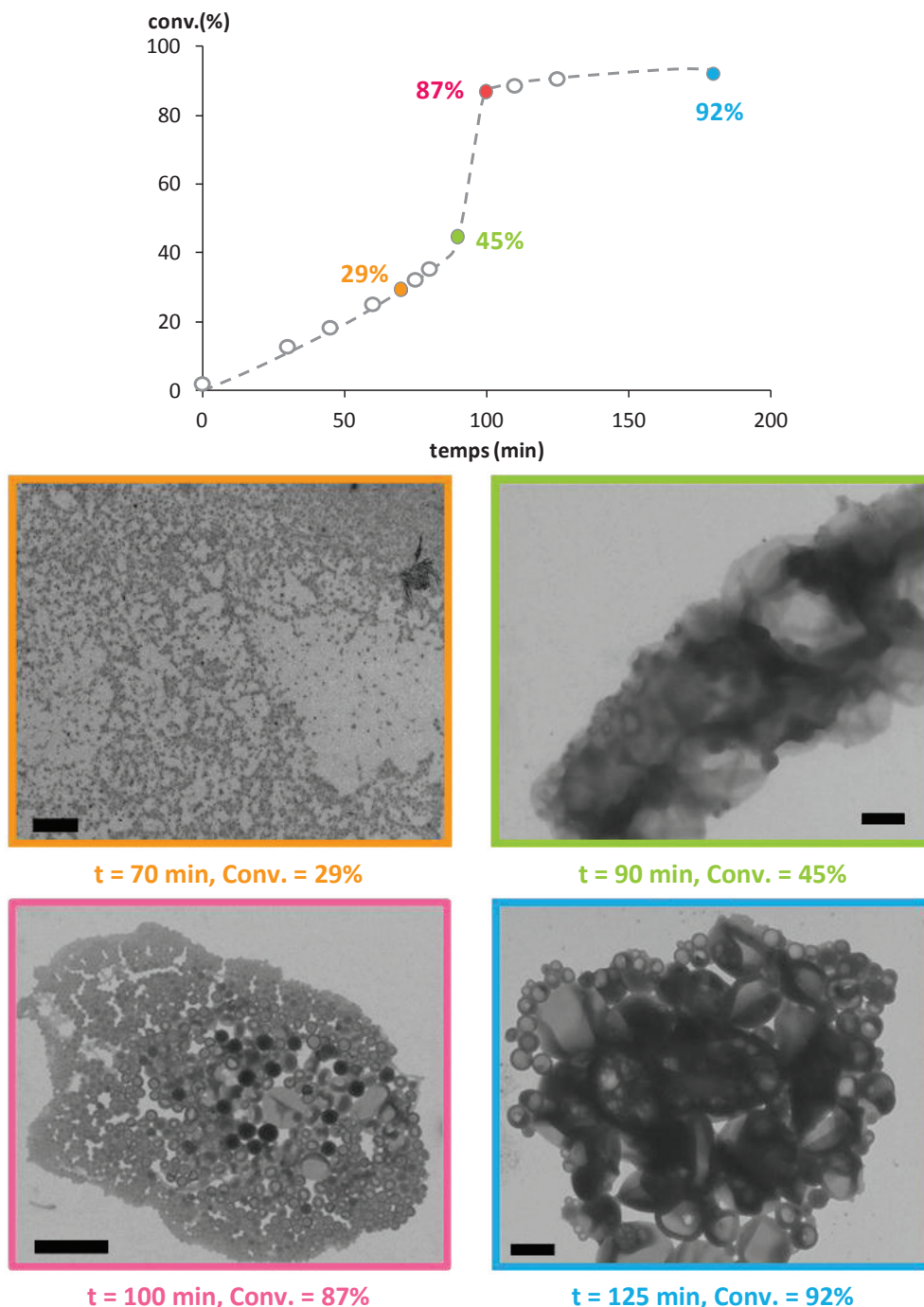


Figure 5.8 – Clichés réalisés par MET sur les latex séchés montrant l'évolution des morphologies formées en fonction du temps et de la conversion en styrène lors la polymérisation du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} = 15,7 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA, le rapport $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$ étant fixé à 500, barre d'échelle : 500 nm. (Expérience 3WZ177)

La Figure 5.8 présente les clichés MET du latex 3WZ177 pour différentes conversions en monomère, ainsi que le suivi de la cinétique de polymérisation du MMA en émulsion à pH 3,5 en présence du macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} = 15,7 \text{ kg.mol}^{-1}$), le rapport molaire $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$ étant fixé à 500. Comme dans le cas de la formation de morphologies non

sphériques lors de la polymérisation du styrène en émulsion à pH 5 (Chapitre 4), de très petites particules sphériques ont de nouveau été observées aux faibles conversions en monomère (Conv. = 29%, t = 70 min). Après 20 minutes de polymérisation (t = 90 min), des nano-objets assimilables à des vésicules ou à des « poches » sont observés (Conv. = 45%). Ensuite, une majorité de petites vésicules sont rapidement formées (t = 100 min), la conversion en monomère étant de 87%. A la fin de la polymérisation, certaines vésicules de grande taille sont obtenues par fusion des petites vésicules entre elles.

En conséquence, les polymérisations du MMA en émulsion réalisées à différents pH (3,5, 5 et 7) favorisent la formation de particules aux morphologies variées, avec une assez bonne homogénéité des assemblages à pH 3,5 et à 80°C. Au contraire, la polymérisation du styrène en émulsion à pH 3,5 et à 80°C ne permettait de former que des particules sphériques en fin de polymérisation (chapitre 3). Lorsque l'on compare les deux monomères (styrène et MMA) et les polymères (PS et PMMA), plusieurs paramètres permettraient d'influencer la formation des nano-particules : la solubilité du monomère dans la phase aqueuse, la constante de transfert du macroRAFT, la tension interfaciale entre la partie hydrophobe (PS ou PMMA) et la partie hydrophile (macroRAFT) des nano-objets, etc... A ce stade, il n'est pas simple de trouver des explications aux différents résultats expérimentaux obtenus pour la polymérisation du styrène et la polymérisation du MMA en émulsion à pH 3,5 et à 80°C. Une étude de la copolymérisation du MMA et du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et à 80°C est donc effectuée afin de mieux comprendre le système et mieux identifier les paramètres pertinents.

5.2.2 Copolymérisation du méthacrylate de méthyle et du styrène à pH 3,5 et à 80°C

Dans cette partie, trois expériences de copolymérisation du MMA et du styrène (S) en présence du macroRAFT P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et à 80°C sont présentées en les comparant aux deux homopolymérisations du MMA ou du styrène. Le rapport $[\text{monomère hydrophobe}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ est fixé à 300 pour toutes les expériences. Les rapports molaires S/MMA sont de 100/0, 80/20, 50/50, 20/80 et 0/100. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la copolymérisation du styrène et du MMA en émulsion dans l'eau en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 80°C. $[S+MMA]_0 = 2 \text{ M}_{H_2O}$, $[S+MMA]_0/[macroRAFT]_0 = 300$, $[NaHCO_3]_0/[ACPA]_0 = 3,5$.

Exp.	$[S]_0/[MMA]_0$	τ^a (%)	t (min)	Conv. ^b (%)	$M_{n,th}^c$ (kg.mol^{-1})	M_n^{LSd} (kg.mol^{-1})	M_w/M_n^e	D_z^f	σ^f
WZ55	100/0	23,6	180	97	55,3	54,8	1,19	71	0,08
4WZ145	80/20	23,8	100	96	52,7	51,8	1,25	69	0,10
4WZ138	50/50	23,4	73	96	52,5	52,6	1,26	73	0,10
4WZ149	20/80	23,7	58	98	52,5	52,5	1,41	72	0,14
3WZ169	0/100	23,5	90	98	55,0	54,3	1,20	--- ^h	---

^a Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^b La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^c Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante : $M_{n,th} = ([styrene]_0/[macroRAFT]_0 \times MM(styrene) + [MMA]_0/[macroRAFT]_0 \times MM(MMA)) \times Conv./100 + M_n^{LS}(macroRAFT)$. ^d Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,062 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et w_y est la fraction massique du bloc hydrophobe (WZ55 : $(dn/dc)_y = 0,185 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 4WZ145 : $(dn/dc)_y = 0,166 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 4WZ138 : $(dn/dc)_y = 0,137 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 4WZ149 : $(dn/dc)_y = 0,108 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$, 3WZ169 : $(dn/dc)_y = 0,089 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). ^e Les valeurs de M_w/M_n sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de polystyrène. ^f Le diamètre moyen en intensité (D_z) et la polydispersité de la dispersion (σ) sont déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

De manière surprenante, seules des particules sphériques ont été obtenues pour toutes les (co)polymérisations en émulsion qui contiennent du styrène (Figure 5.9). De plus, quelle que soit la quantité de styrène introduite dans le milieu réactionnel, le diamètre moyen des particules (D_z , analyse DDL) est quasiment identique, de l'ordre de $D_z = 70 \text{ nm}$ (Tableau 5.3).

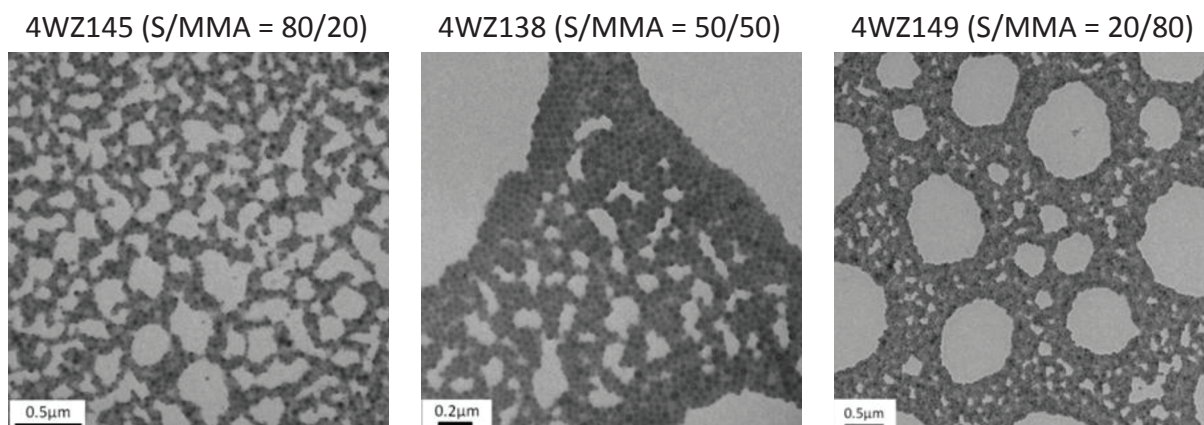


Figure 5.9 – Clichés réalisés par MET effectués sur les latex finaux séchés issus de la copolymérisation du styrène et du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents ratios molaires S/MMA et pour un rapport $[S+MMA]_0/[macroRAFT]_0$ fixé à 300.

Pour toutes les copolymérisations du MMA et du styrène en émulsion en présence du macroRAFT P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5, les masses molaires augmentent linéairement en fonction de la conversion en monomères et suivent relativement bien la droite théorique (Figure 5.10 – a). Les indices de polymolécularité (M_w/M_n) sont inférieurs à 1,5. Cependant, une très légère traînée vers les faibles masses molaires est toujours observée et peut raisonnablement être attribuée à la présence de macroRAFTs résiduels.

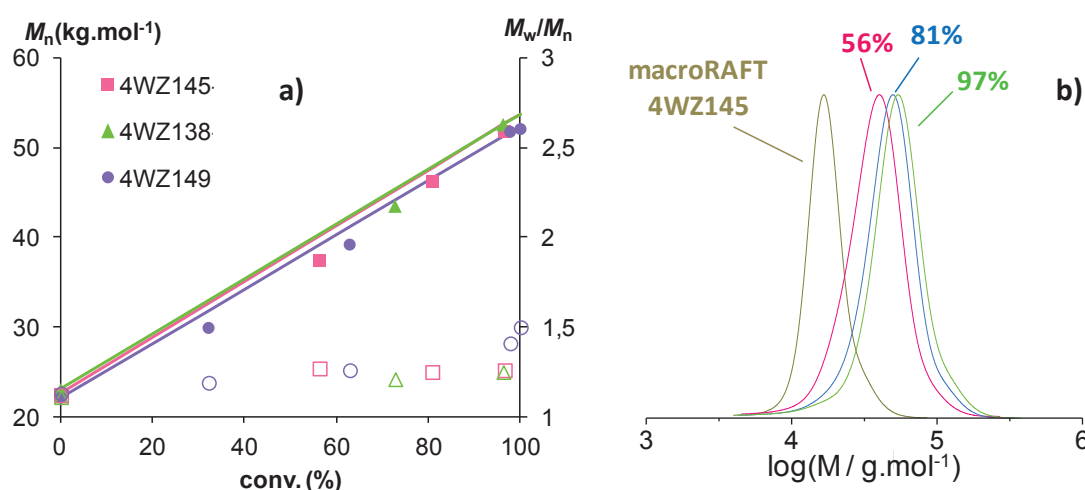


Figure 5.10 – Copolymérisation du styrène et du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-CO-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents ratios molaires S/MMA et pour un rapport $[S+MMA]_0/[P(AMA_{50\%}-CO-MAPEG_{50\%})-TTC]_0$ fixé à 300. a) Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins) ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion en monomères. b) Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des macroRAFTs et des copolymères pour l'expérience 4WZ145.

En terme de cinétique de polymérisation, quelle que soit la composition molaire S/MMA, la polymérisation est rapide (Figure 5.11). La conversion en monomère est proche de 100% après 90 minutes de polymérisation. Une différence importante dans la cinétique de polymérisation est remarquée entre l'homopolymérisation du MMA et les autres (copolymérisation avec le styrène et homopolymérisation du styrène). En effet, nous n'avons pas observé de période d'inhibition pour la polymérisation du MMA (3WZ169), ce qui a été discuté dans la partie précédente. Cependant, la période d'inhibition est présente dans toutes les (co)polymérisations en présence de styrène. Il semblerait donc que la présence de styrène ralentisse la propagation en phase aqueuse. En effet, dans le cas de la copolymérisation du MMA et du styrène, la constante de vitesse de propagation apparente ($\langle k_p \rangle$) dépend de la constante de vitesse de propagation de chaque monomère ($k_{p,MMA}$ et $k_{p,S}$) et de leurs rapports de réactivité (r_S et r_{MMA}). Fukada et al¹⁶ ont montré que la constante de vitesse de propagation apparente ($\langle k_p \rangle$) diminue même si l'on introduit une faible quantité de styrène. De plus, la valeur de la constante de transfert (C_{tr}) du couple macroRAFT/MMA est plus faible que celle du couple macroRAFT/styrène^{17,18}. Cela veut dire que l'ajout de styrène dans notre

cas de polymérisation du MMA en émulsion favorise le transfert au macroRAFT et diminue donc la longueur de chaîne cinétique. Par conséquent, il semblerait que la copolymérisation du MMA et du styrène en émulsion se comporte comme l'homopolymérisation du styrène, ce qui favorise donc la formation des particules sphériques.

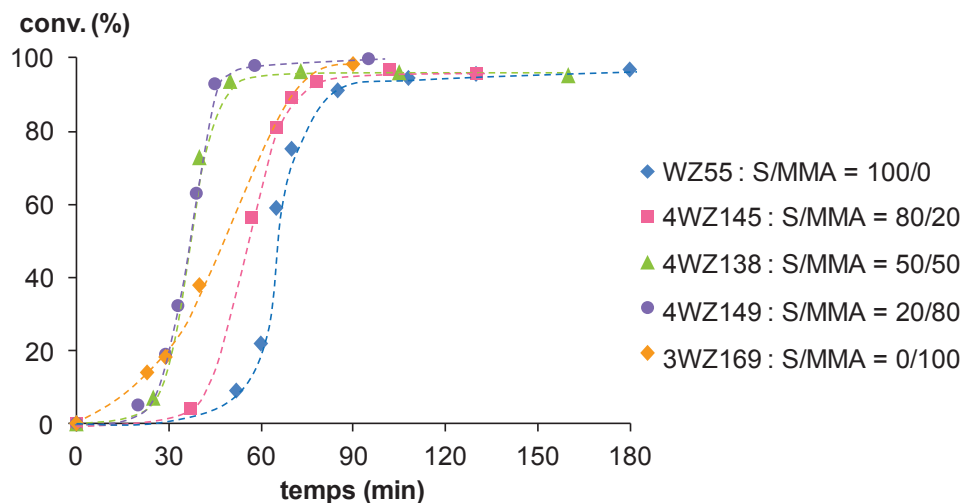


Figure 5.11 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la copolymérisation du styrène et du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 3,5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents ratios molaire S/MMA et pour un rapport $[S+MMA]_0/[macroRAFT]_0$ fixé à 400. Les conditions expérimentales sont rassemblées dans le Tableau 5.3.

Au regard de l'ensemble des résultats obtenus pour l'homopolymérisation du styrène et les copolymérisations du styrène et du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT hydrophile à pH 3,5 et à 80°C, il semblerait que la cinétique et le mécanisme de formation des particules soit différents de l'homopolymérisation du MMA. Un mécanisme de croissance des chaînes de copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PMMA et de formation des particules est proposé dans la Figure 5.12 pour la polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 3,5 et à 80°C (Figure 5.12).

Nous avons retenu que les différences les plus importantes entre les monomères MMA et styrène sont leur concentration de saturation dans l'eau (la solubilité dans l'eau) et leur réactivité. Le monomère MMA présent en phase aqueuse possède une concentration de saturation beaucoup plus élevée que celle du styrène ($[MMA]_{H_2O} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$ et $[styrène]_{H_2O} = 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à 80°C). De plus, la constante de transfert (C_{tr}) du couple macroRAFT/MMA est très faible. La longueur de chaîne cinétique ($\lambda = [MMA]_{H_2O}/C_{tr}[macroRAFT]_{H_2O}$) dans l'eau serait alors très grande. Ainsi, la plupart des oligoradicaux PMMA générés en phase aqueuse croissent rapidement et deviennent suffisamment hydrophobe dès le premier transfert de chaîne. Ils forment alors des *nuclei* qui vont ensuite être stabilisés par des macroRAFTs hydrophiles, puis donner lieu au transfert. En même temps, des

macroradicaux sous forme de copolymères à blocs amphiphiles sont également formés de manière très lente par la propagation et le transfert dans la phase aqueuse. Dans cette étude, il semblerait que la nucléation homogène prédomine sur la nucléation par auto-assemblage. Les particules non sphériques telles que les filaments et les vésicules sont observées à la fin de la polymérisation. Néanmoins, il n'existe pas de relation évidente entre le mode de nucléation des particules et la formation de particules aux morphologies particulières. Cette formation de particules est due à une instabilité colloïdale du système, ce qui favorise une réorganisation des copolymères à blocs amphiphiles lors de la polymérisation.

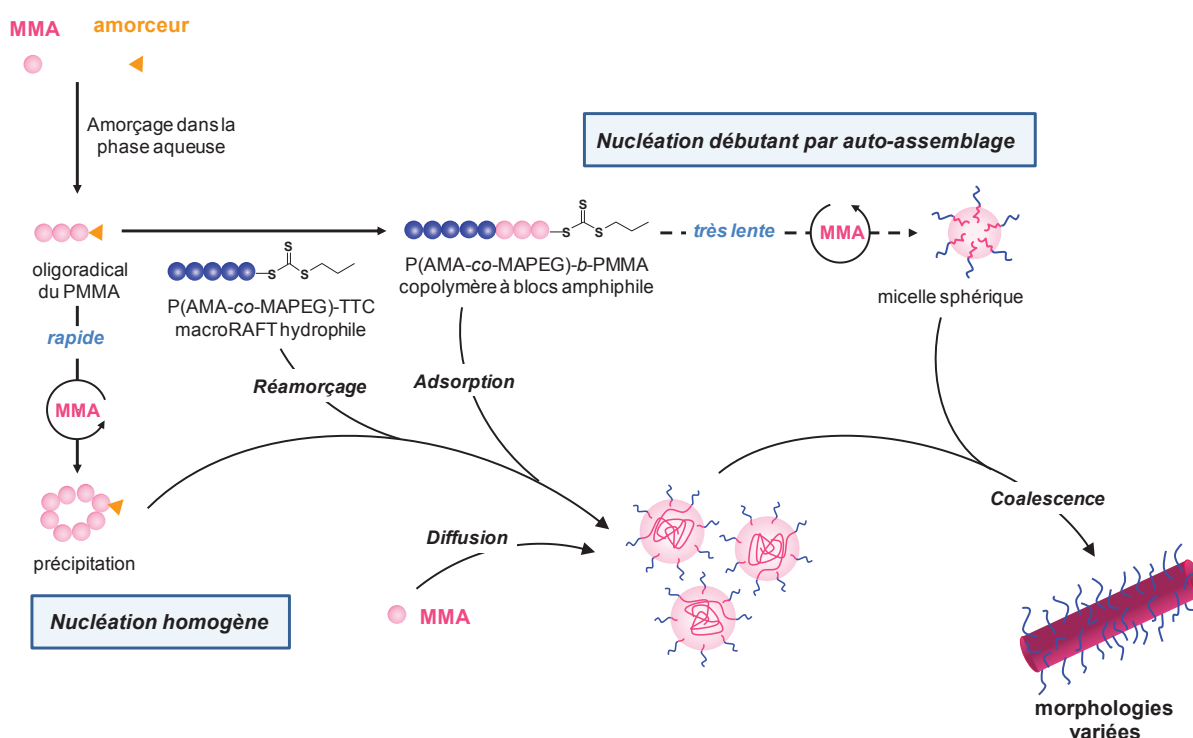


Figure 5.12 – Mécanisme de formation des particules aux morphologies variées lors la polymérisation du MMA en émulsion en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 3,5 et à 80°C dans la 2nde étape du procédé « one pot ».

En conclusion, nous avons constaté que la cinétique et le mécanisme de la polymérisation du MMA en émulsion à pH 3,5 et à 80°C diffèrent de ceux de la polymérisation du styrène réalisée dans les mêmes conditions expérimentales, ce qui est lié à la concentration de saturation en monomère dans l'eau et à la cinétique des réactions ayant lieu en phase aqueuse dans les instants initiaux de la polymérisation. Ceci pourrait entraîner un assemblage différent des copolymères à blocs amphiphiles au cours de la polymérisation et par conséquent, l'obtention de morphologies différentes. Afin de tester par ailleurs l'influence de la cinétique et surtout du mécanisme de polymérisation sur les morphologies des particules, des expériences supplémentaires ont été réalisées dans lesquelles des polymérisations du MMA en émulsion à pH 3,5 sont effectuées à 70°C.

5.2.3 Polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et à 70°C

Deux expériences (5WZ147 et 5WZ145) de polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC sont réalisées à pH 3,5 et à 70°C. Le rapport $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$ est fixé à 300 (5WZ147) et 600 (5WZ145). Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation du MMA en émulsion dans l'eau en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) à pH 3,5, à 70°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$. $[MMA]_0 = 2 \text{ M}_{H_2O}$, $[NaHCO_3]_0/[ACPA]_0 = 3,5$.

Exp.	[macroRAFT] ₀ ^a (mM _{H₂O})	[MMA] ₀ /[macroRAFT] ₀	τ^b (%)	t (min)	Conv. ^c (%)	$M_{n,th}^d$ (kg.mol ⁻¹)	$M_n^{LS,e}$ (kg.mol ⁻¹)	M_w/M_n^f	D_z^g (nm)	σ^g
5WZ147	6,64	300	23,4	90	98	55,0	56,7	1,59	70	0,15
5WZ145	3,33	600	20,3	120	100	85,9	115,2	1,83	108	0,07

^a [macroRAFT]₀ a été déterminée par la concentration initiale en agent RAFT PTTCA (l'agent RAFT est utilisé pour synthétiser le macroRAFT pendant la 1^{ère} étape). ^b Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^c La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^d Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = ([MMA]_0/[macroRAFT]_0 \times MM(MMA)) \times \text{Conv.}/100 + M_n^{LS}(\text{macroRAFT})$. ^e Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,062 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$) et w_y est la fraction massique du PMMA ($(dn/dc)_y = 0,089 \text{ cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$). ^f Les valeurs de M_w/M_n sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PMMA. ^g Le diamètre moyen en intensité (D_z) et la polydispersité de la dispersion (σ) sont déterminés par diffusion dynamique de la lumière (DDL).

La polymérisation du MMA en émulsion à pH 3,5 et à 70°C est moins bien contrôlée que celle à 80°C. Les indices de polymolécularité en fin de la polymérisation sont plus grands (ils sont tous supérieurs à 1,5). De plus, la polymérisation est mal contrôlée lorsque le rapport molaire $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$ est grand (Tableau 5.4). Ce résultat a déjà été observé dans le cas de la polymérisation du styrène à pH 3,5 et à 80°C (Chapitre 3). Pour l'expérience 5WZ147 ($[MMA]_0/[macroRAFT]_0 = 300$), les masses molaires expérimentales, M_n^{LS} , augmentent linéairement en fonction de la conversion et suivent relativement bien la droite théorique (Figure 5.13 – a). Cependant, les indices de polymolécularité augmentent régulièrement avec la conversion en monomère, ce qui est expliqué par la présence de plus en plus prononcée de macroRAFTs résiduels.

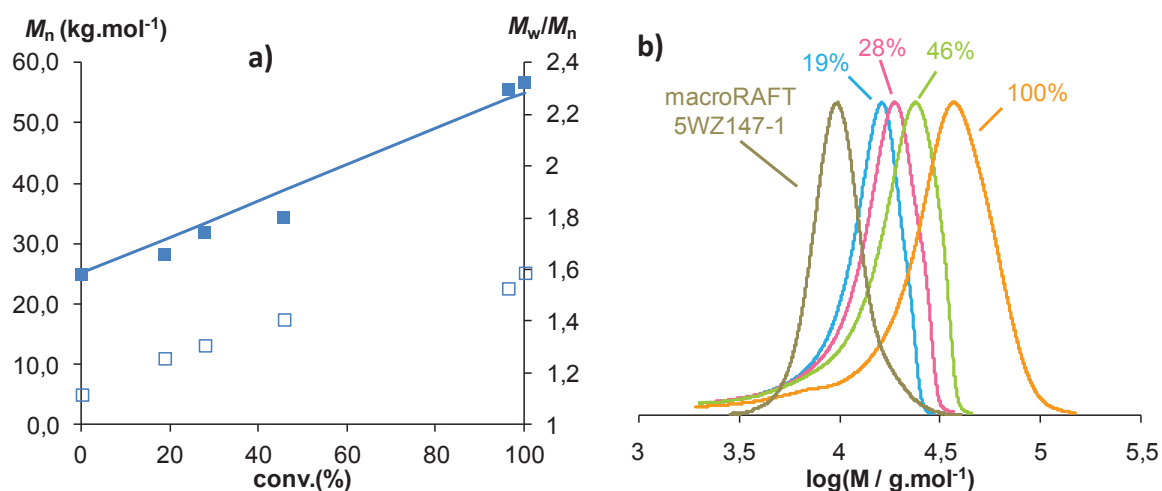


Figure 5.13 – Expérience 5WZ147 : polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC à pH 3,5 et amorcée par l'ACPA à 70°C, le rapport $[\text{MMA}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ étant fixé à 300. a) Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins), ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion en monomère. b) Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC et des copolymères P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-b-PMMA pour l'expérience 5WZ147.

Une remarque intéressante concerne les morphologies obtenues en fin de polymérisation. De manière surprenante, lorsque la polymérisation du MMA en émulsion à pH 3,5 est effectuée à 70°C, seules des particules sphériques sont obtenues en fin de polymérisation, et ce quel que soit le rapport $[\text{MMA}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ (Figure 5.14). Cependant, des particules aux morphologies variées (sphères, nano-fibres et vésicules) sont obtenues dans le cas où la polymérisation du MMA à pH 3,5 est réalisée à 80°C pour une gamme de rapport $[\text{MMA}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ de 200 à 500. De manière plus précise, lorsque l'on compare les expériences 5WZ147 et 3WZ169, la seule différence est la température de polymérisation (5WZ147 : 70°C, 3WZ169 : 80°C). Des particules sphériques sont formées pour 5WZ147, alors que le latex 3WZ169 contient quasiment 100% de filaments. La formation de particules aux morphologies différentes en fonction de la température de polymérisation est là encore probablement liée à la cinétique de polymérisation. A 80°C, quel que soit le rapport $[\text{MMA}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$, aucune période d'inhibition n'est observée, ce qui entraîne une nucléation homogène dans le cas de la polymérisation du MMA en émulsion à pH 3,5 et à 80°C (Figure 5.12). Lorsque la température de polymérisation est de 70°C, une période d'inhibition de 30 minutes apparaît (Figure 5.15). Il semblerait donc que la nucléation débutant par auto-assemblage prédomine sur la nucléation homogène à ce stade. Légitimement, il est possible de penser que le mécanisme de la polymérisation du MMA en émulsion à pH 3,5 et à 70°C est relativement proche de celui de la polymérisation du styrène à pH 3,5 et à 80°C. En conséquence, la polymérisation du MMA à pH 3,5 et à 70°C favorise la formation de particules sphériques en fin de polymérisation.

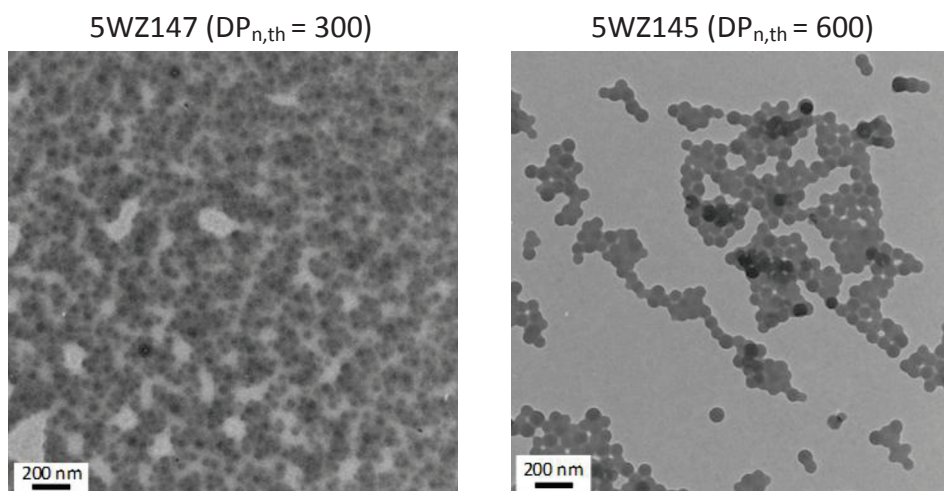


Figure 5.14 – Clichés réalisés par MET effectués sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) à pH 3,5, à 70°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapport $[\text{MMA}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$.

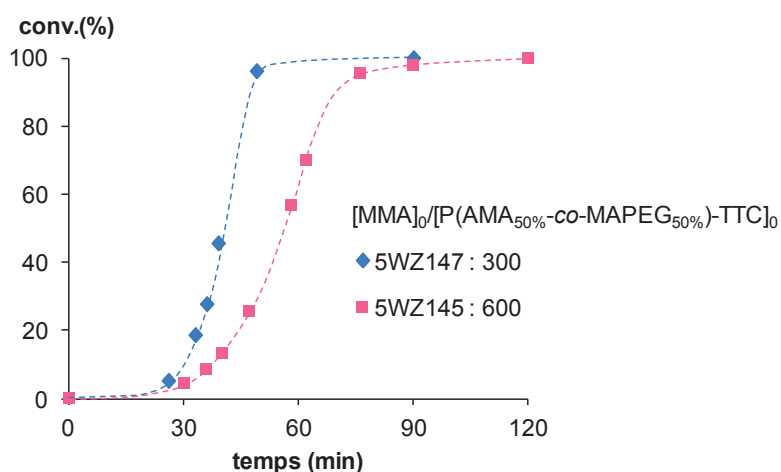


Figure 5.15 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) à pH 3,5, à 70°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[\text{MMA}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$.

En conclusion, des copolymères à blocs amphiphiles dont le bloc hydrophobe est composé d'un bloc de PMMA ou d'un bloc de P(S-co-MMA) ont été synthétisés avec succès par polymérisation en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{50%}-co-MAPEG_{50%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) en utilisant le procédé « one pot ». Différents paramètres tels que le pH, la longueur du bloc hydrophobe (le rapport $[\text{MMA}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$) et la température ont été testés dans cette partie. Dans un premier temps, quel que soit le pH imposé dans la polymérisation du MMA en émulsion, des nano-particules aux morphologies variées sont formées lorsque la polymérisation est réalisée à 80°C. Cependant, seules des particules sphériques sont obtenues dans le cas de la polymérisation du MMA en émulsion à pH 3,5 et à 70°C. L'abaissement de la température à pH 3,5 entraîne une modification du

mécanisme de nucléation. De plus, quelle que soit la proportion molaire de styrène et de MMA, la copolymérisation des deux monomères réalisée à pH 3,5 et à 80°C a conduit à la formation exclusive de particules sphériques. Au regard de l'ensemble des résultats, les étapes de propagation et transfert en phase aqueuse sont des facteurs importants pour l'obtention des nano-objets aux morphologies variées. Cependant, il faut avoir bien conscience que le mécanisme de nucléation ne permet pas d'expliquer le changement de morphologie. Il s'agit juste d'une cause possible qui a été identifiée mais elle reste à approfondir et à élucider. Dans un deuxième temps, les résultats obtenus lors de la polymérisation du MMA en émulsion à pH 5 (ou à pH 7) et à 80°C permettent de montrer que le contrôle de la polymérisation influence peu la formation de nano-particules non sphériques. Autrement dit, une fois que le pH, la température et la masse molaire du bloc hydrophile sont fixés, le changement des morphologies dépend essentiellement du rapport $[MMA]_0/[macroRAFT]_0$.

5.3 Polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylate de *n*-butyle par RAFT en émulsion aqueuse en présence d'un agent RAFT macromoléculaire par voie « one pot »

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles en émulsion dont le bloc hydrophile est un P(AMA_{67%}-*co*-MAPEG_{33%}) et le bloc hydrophobe est basé soit sur un bloc de poly(acrylate de *n*-butyle) (PABu), soit sur un bloc de (P(S-*co*-ABu) ou P(MMA-*co*-ABu)) (Figure 5.16). La synthèse se fait toujours par voie « one pot » dans laquelle la 1^{ère} étape est la synthèse des macroRAFTs hydrophiles P(AMA_{67%}-*co*-MAPEG_{33%})-TTC. Concernant le bloc hydrophile, nous avons décidé d'utiliser toujours le même macroRAFT. C'est-à-dire que dans cette partie, la masse molaire moyenne en nombre théorique des macroRAFTs est toujours d'environ 16 kg.mol⁻¹ avec une composition molaire en AMA et MAPEG de 67/33. Comme nous l'avons déjà montré plusieurs fois dans les chapitres 3 et 4, ainsi que dans la partie précédente, la conversion en monomères est proche de 100% après 2 heures de copolymérisation de l'AMA et du MAPEG à pH 3,5 et à 80°C. La masse molaire moyenne en nombre expérimentale des macroRAFTs, M_n^{LS} , déterminée par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière, est comprise entre 22 – 26 kg.mol⁻¹.

Dans la 2^{nde} étape, plusieurs paramètres tels que le pH de la polymérisation en émulsion, le rapport molaire $[monomère\ hydrophobe]_0/[macroRAFT]_0$, ainsi que la température de polymérisation ont été

modifiés. Les études qui vont être exposées dans les paragraphes suivants visent à mettre en évidence les paramètres capables d'influencer la formation de nano-objets autres que des particules sphériques *via* la synthèse et l'assemblage *in situ* de copolymères à blocs amphiphiles.

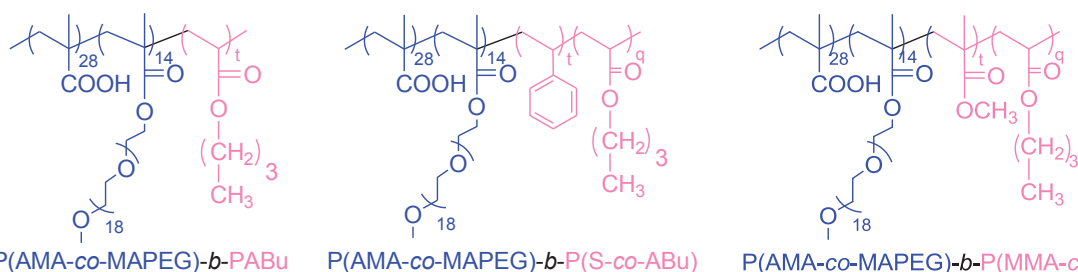


Figure 5.16 – Structure des copolymères à blocs amphiphiles P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-b-PABu, P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-b-P(S-co-ABu) et P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-b-P(MMA-co-ABu) synthétisés en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) dans la polymérisation en émulsion par voie « one pot ».

5.3.1 Influence de la température

Dans la partie 5.2, nous avons montré que la diminution de la température permet de modifier le mécanisme de nucléation dans certaines conditions. Ceci pourrait défavoriser la formation des nanoparticules aux morphologies non sphériques. C'est pourquoi l'influence de la température est d'abord testée sur la polymérisation de l'ABu en émulsion à pH 5. Le rapport molaire $[\text{ABu}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ est fixé à 450. La température de polymérisation est de 70°C pour l'expérience 5WZ24 et de 80°C pour l'expérience 5WZ22. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.5.

Tableau 5.5 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation de l'ABu en émulsion dans l'eau en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) aux différentes températures, et amorcée par l'ACPA. $[\text{ABu}]_0/[\text{P(AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0 = 450$, $[\text{ABu}]_0 = 2 \text{ M}_{\text{H}_2\text{O}}$, pH = 5, $[\text{NaHCO}_3]_0/[\text{ACPA}]_0 = 3,5$.

Exp.	T	τ^a	t	Conv. ^b	$M_{n,th}^c$	M_n^{LSd}	M_w/M_n^e	Nano-objets Formés ^f	D_n^g
	(°C)	(%)	(min)	(%)	(kg.mol^{-1})	(kg.mol^{-1})			(nm)
5WZ24	70°C	24,8	127	97	74,9	122,2	2,3	s alignées	113
5WZ22	80°C	24,8	170	94	74,4	328,2	4,3	s alignées	86

^a Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^b La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^c Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante : $M_{n,th} = [\text{ABu}]_0/[\text{macroRAFT}]_0 \times \text{MM}(\text{ABu}) \times \text{Conv.}/100 + M_n^{LS}$ (macroRAFT). ^d Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,066 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) et w_y est la fraction massique du PABu ($(dn/dc)_y = 0,057 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$)). ^e Les valeurs de M_w/M_n sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^f Le lettre s symbolise respectivement l'existence de particules sphériques à la fin de la polymérisation. ^g Le diamètre moyen de particules sphériques est mesuré par MET.

Avant de commencer à interpréter les résultats obtenus en terme de morphologie, il faut noter que, dans le cas du polystyrène, il est possible d'avoir une image "directe" des latex obtenus par microscopie électronique à transmission (MET). En effet, la température de transition vitreuse du PS ($T_g \approx + 100^\circ\text{C}$)¹⁹ est suffisamment élevée pour que les particules ne se déforment pas sous l'effet du rayonnement électronique. Ce n'est pas le cas du PABu qui a une T_g plus basse ($T_g = -54^\circ\text{C}$)¹⁹ et dont les particules se déforment facilement sous le faisceau. Il faut donc utiliser la Cryo-microscopie électronique à transmission (Cryo-MET) pour observer les latex à base de PABu. Nous avons remarqué que les morphologies obtenues sont peu influencées par la température imposée au cours de la polymérisation de l'ABu en émulsion en présence d'un macroRAFT P($\text{AMA}_{67\%}\text{-CO-MAPEG}_{33\%}$)-TTC. Pour les expériences 5WZ24 ($T = 70^\circ\text{C}$) et 5WZ22 ($T = 80^\circ\text{C}$), une majorité de particules sphériques sont formées, mêlées à de courts filaments (Figure 5.17). Les latex finaux sont tous blancs et non visqueux. Cependant, la taille des particules est relativement plus grande lorsque la polymérisation est réalisée à 70°C (5WZ24 : $D_n = 113\text{ nm}$, 5WZ22 : $D_n = 86\text{ nm}$) (Tableau 5.5).

Concernant le contrôle de la croissance des chaînes, quelle que soit la température de polymérisation, les profils de chromatographie d'exclusion stérique (Figure 5.17) mettent en évidence plusieurs résultats marquants : une consommation incomplète du macroRAFT, des distributions larges des masses molaires, et une trainée vers les masses molaires élevées. La consommation incomplète du macroRAFT est surprenante et à ce stade elle reste inexplicée. Les indices de polymolécularité élevés sont probablement liés au transfert de chaîne au polymère qui se traduit par la formation de ramifications sans modification de M_n . La trainée aux fortes masses molaires peut être attribuée à des chaînes mortes issues de la terminaison par combinaison entre deux macroradicaux. Il est intéressant de noter que les polymérisations en émulsion de l'ABu dans des conditions non contrôlées conduisent toutes à des microgels dus au transfert intermoléculaire au polymère associé à la terminaison par combinaison. Même si les polymérisations de l'ABu en émulsion à 70°C et à 80°C sont toutes mal contrôlées, il apparaît que l'indice de polymolécularité est plus faible dans le cas de la polymérisation réalisée à 70°C (Tableau 5.5).

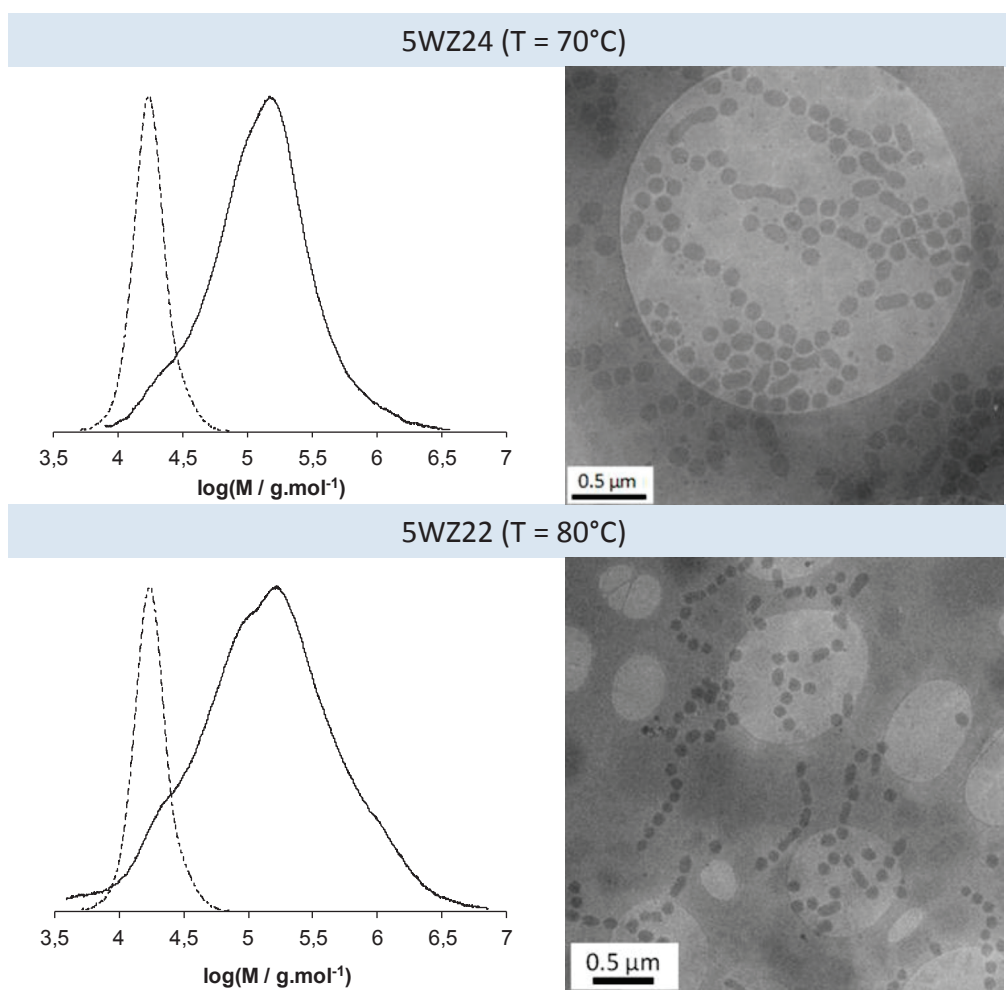


Figure 5.17 – Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des macroRAFTs P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC (en traits pointillés) et des copolymères finaux (en traits pleins) et clichés réalisés par Cryo-MET effectués sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation de l'ABu en émulsion dans l'eau en présence du macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, aux différents températures, et amorcée par l'ACPA.

La Figure 5.18 montre que la cinétique de polymérisation est bien influencée par la température lors de la polymérisation de l'ABu en émulsion. Lorsque la température de polymérisation est élevée (5WZ24 : 80°C), la période d'inhibition est un peu plus courte. Néanmoins, un ralentissement de la polymérisation est observé après 70% de conversion. Une réaction de transfert au polymère pour des conversions élevées est une hypothèse possible pour tenter d'expliquer ce phénomène. En effet, les radicaux formés à l'issue d'une réaction de transfert au polymère sont associés à une constante de vitesse de propagation (k_p) beaucoup plus faible que celle du radical secondaire propageant, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de polymérisation. Toutefois, il est difficile de donner des explications plus précises sur le ralentissement de la cinétique. Un problème de manipulation expérimentale est également envisageable. Par ailleurs, à 70°C, le phénomène de ralentissement de la polymérisation n'est pas observé. Les 100% de conversion en monomère sont obtenus après 90 minutes de polymérisation. En tenant compte des qualités de la cinétique de polymérisation et du contrôle des masses molaires, la polymérisation de l'ABu en émulsion effectuée à 70°C est préférable.

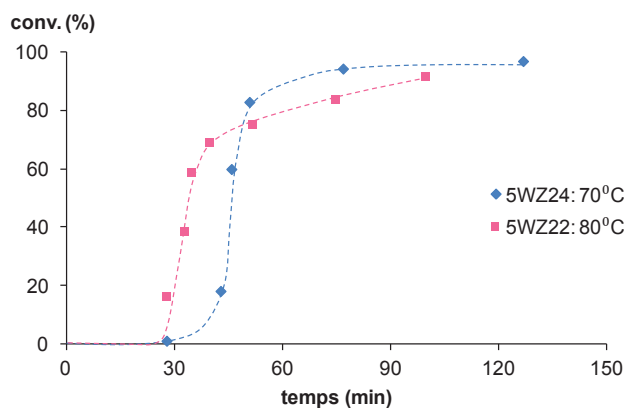


Figure 5.18 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation de l'ABu en émulsion dans l'eau en présence du macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à différentes températures, et amorcée par l'ACPA.

5.3.2 Influence du pH

Après avoir fixé la température de polymérisation à 70°C, nous avons ensuite choisi d'étudier l'influence du pH. En effet, dans les cas de la polymérisation du styrène ou du MMA en émulsion en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC, nous avons constaté que le pH est un paramètre essentiel qui permet d'orienter le système vers l'obtention de particules aux morphologies variées. L'objectif dans cette partie est de trouver un pH pour lequel la formation de morphologies particulières est privilégiée. Pour ce faire, la polymérisation de l'ABu en émulsion aqueuse est effectuée à trois pH différents (3,5, 5 et 7) et à 70°C. Le rapport molaire $[\text{ABu}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ est fixé à 600 et la concentration initiale en ABu est de $2 \text{ mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ (Tableau 5.6).

Tableau 5.6 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation de l'ABu en émulsion dans l'eau en présence du macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) aux différents pH, à 70°C et amorcée par l'ACPA. $[\text{ABu}]_0/[\text{P(AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0 = 600$, $[\text{ABu}]_0 = 2 \text{ M}_{\text{H}_2\text{O}}$, $[\text{NaHCO}_3]_0/[\text{ACPA}]_0 = 3,5$.

Exp.	pH	τ^a	t	Conv. ^b	$M_{n,th}^c$	M_n^{LSd}	M_w/M_n^e	Nano-objets formés ^f	d ^g
		(%)	(min)	(%)	(kg.mol^{-1})	(kg.mol^{-1})			(nm)
5WZ42	3,5	23,5	120	99	97,2	227,0	2,6	s	40 – 60
5WZ28	5	23,7	120	100	97,9	248,2	3,2	f	100
5WZ44	7	23,7	85	100	97,7	318,1	4,6	s+(f)	98

^a Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^b La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^c Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = [\text{ABu}]_0/[\text{macroRAFT}]_0 \times \text{MM}(\text{ABu}) \times \text{Conv.}/100 + M_n^{LS}$ (macroRAFT). ^d Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,066 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) et w_y est la fraction massique du PABu ($(dn/dc)_y = 0,057 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$)). ^e Les valeurs de M_w/M_n sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^f Les lettres s et f symbolisent respectivement l'existence majoritaire de particules sphériques et de nano-fibres à la fin de la polymérisation. ^g Les diamètres moyens de particules sphériques et de nano-fibres sont mesurés par MET.

La Figure 5.19 présente le suivi cinétique des polymérisations de l'ABu en émulsion à différents pH. Les résultats concernant la période d'inhibition sont assez surprenants. Nous rappelons que, dans le cas de la polymérisation du styrène, la période d'inhibition est d'environ 50 minutes à pH 3,5 contre 100 minutes à pH 7. La tendance inverse est observée ici pour la polymérisation de l'ABu (30 minutes aux pH 3,5 et 5; 20 minutes à pH 7). Actuellement, il est difficile d'interpréter la diminution de la période d'inhibition avec l'augmentation du pH pour la polymérisation de l'ABu.

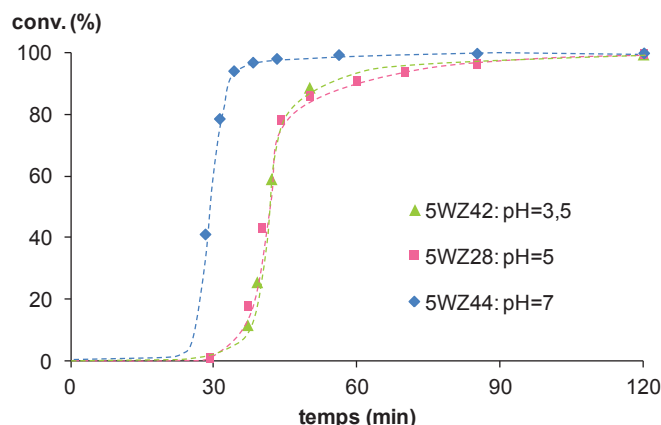


Figure 5.19 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation de l'ABu en émulsion dans l'eau en présence du macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) aux différents pH, à 70°C et amorcée par l'ACPA.

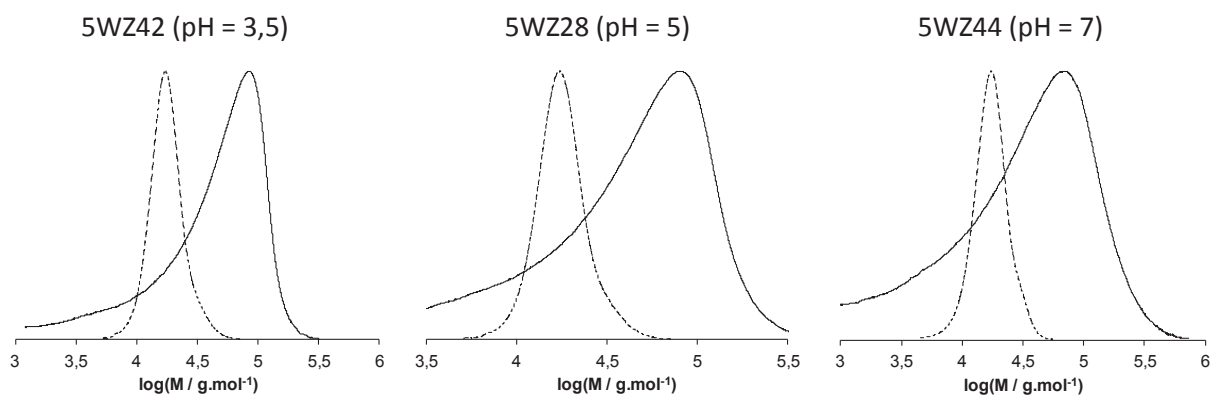


Figure 5.20 – Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des macroRAFTs P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC (en traits pointillés) et des copolymères (en traits pleins) issus de la polymérisation de l'ABu en émulsion dans l'eau en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à différents pH, à 70°C et amorcée par l'ACPA.

En terme de contrôle des masses molaires, la Figure 5.20 montre le déplacement partiel du pic, indiquant la formation de copolymères à blocs. Les indices de polymolécularité (M_w/M_n) sont tous supérieurs à 2. La présence de macroRAFT résiduel a été observée quel que soit le pH imposé dans la polymérisation de l'ABu. Elle peut être liée à la dégradation de la fonction trithiocarbonate (TTC) du macroRAFT. Ce phénomène a été déjà observé dans le cas des polymérisations du styrène et du MMA en émulsion en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC. Par ailleurs, la présence de

chaînes de faibles masses molaires lors de la polymérisation de l'ABu en émulsion par voie RAFT a également été observée dans la littérature pour des systèmes similaires^{13, 20}.

Les trois latex synthétisés aux trois différents pH présentent des aspects macroscopiques différents. La Figure 5.21 montre des clichés de Cryo-MET. Le latex 5WZ42, opalescent bleu et contenant des particules sphériques, a été obtenu lorsque la polymérisation de l'ABu est réalisée à pH 3,5. Le latex final 5WZ28 (pH = 5) est très visqueux, et contient majoritairement des nano-fibres dont le diamètre est autour de 100 nm. Le latex 5WZ44 (pH = 7) est peu visqueux, blanc et opaque, et contient une majorité de particules sphériques mêlées à des fibres courtes.

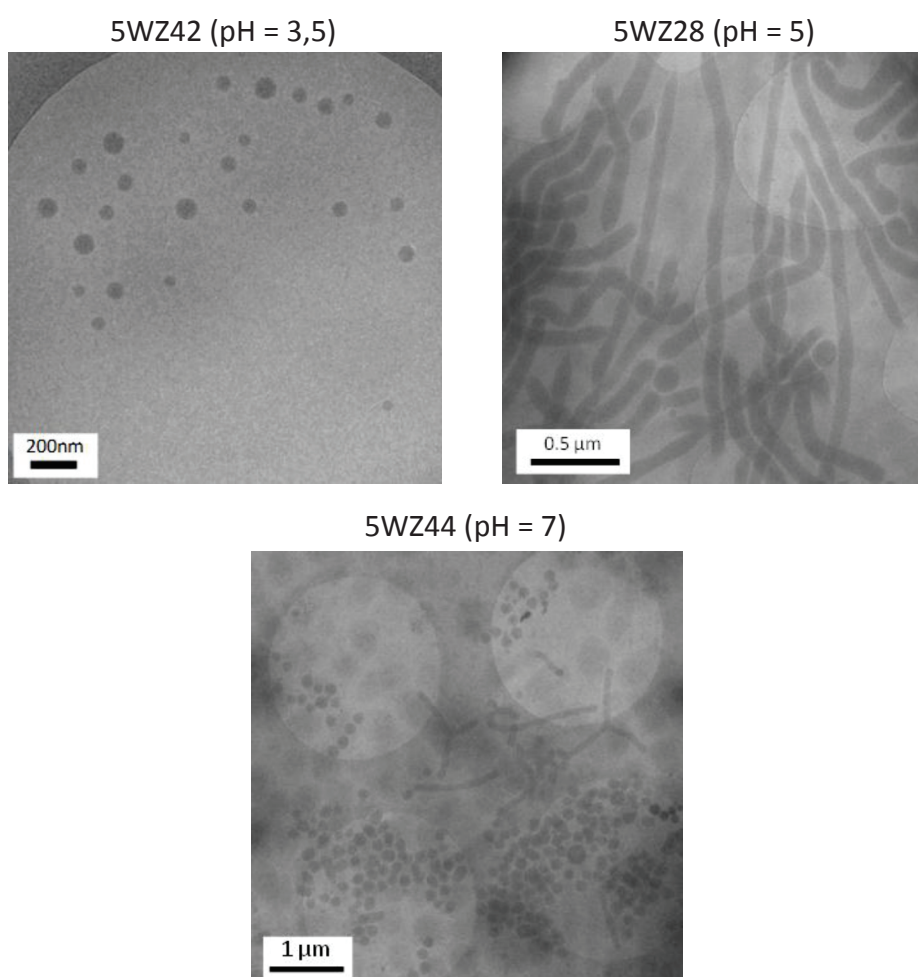


Figure 5.21 – Clichés réalisés par Cryo-MET effectués sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation de l'ABu en émulsion dans l'eau en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à différents pH, à 70°C et amorcée par l'ACPA.

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC. En effet, dans les cas de la polymérisation du styrène ou de l'ABu, seules des particules sphériques ont été obtenues en fin de polymérisation à pH

3,5. Lorsque la polymérisation du styrène ou de l'ABu est réalisée à pH 5, des particules aux morphologies variées sont formées. Les deux monomères, styrène et ABu, possèdent tous les deux une très faible solubilité dans l'eau ($[\text{styrène}]_0 = 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{ABu}]_0 = 6,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). La nucléation par l'auto-assemblage est donc favorable lorsque la polymérisation du styrène ou de l'ABu est réalisée à pH 3,5, ce qui est également confirmée par l'observation d'une période d'inhibition (voir aussi le Chapitre 3, partie 3.3.1). Dans le cas où la polymérisation se fait à pH 5, les macroRAFTs sont partiellement ionisés, ce qui entraîne une bonne séparation entre le bloc hydrophile (macroRAFT) et le bloc hydrophobe (PS ou PABu). L'étude de la polymérisation de l'ABu en émulsion à pH 5 sera détaillée dans la partie suivante. Une légère différence a été observée à pH 7. Dans le cas de la polymérisation du styrène en émulsion à pH 7 (chapitre 4), nous avons constaté que les phénomènes de coagulation et de fusion ne sont plus favorables et par conséquent, les particules restent sphériques, sans réarrangement jusqu'à la fin de la polymérisation. Pourtant, quelques filaments courts ont été observés dans la polymérisation de l'ABu à pH 7. Cette différence pourrait être liée probablement à la nature du cœur des particules plus mou dans le cas de l'ABu, facilitant la coalescence des particules pour former des nano-fibres courtes.

5.3.3 Influence du rapport $[\text{ABu}]_0/[\text{P}(\text{AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0$

Après avoir étudié l'influence de la température et du pH, la polymérisation de l'ABu en émulsion en présence d'un macroRAFT $\text{P}(\text{AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}$ a été réalisée à pH 5 et à 70°C afin d'étudier l'influence du rapport $[\text{ABu}]_0/[\text{P}(\text{AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0$ sur la morphologie des nano-objets formés. La concentration en ABu est fixée à $2 \text{ mol.L}_{\text{H}_2\text{O}}^{-1}$ et le rapport $[\text{ABu}]_0/[\text{P}(\text{AMA}_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0$ varie de 450 à 700. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau 5.7.

Tableau 5.7 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la polymérisation de l'ABu en émulsion dans l'eau en présence du macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 70°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[ABu]_0/[P(AMA_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0$. $[ABu]_0 = 2 \text{ M}_{H_2O}$, $[NaHCO_3]_0/[ACPA]_0 = 3,5$.

Exp.	$[ABu]_0/[macroRAFT]_0$	τ^a (%)	t (min)	Conv. ^b (%)	$M_{n,th}^c$ (kg.mol ⁻¹)	M_n^{LSd} (kg.mol ⁻¹)	M_w/M_n^e	Nano-objets Formés ^f	d ^g (nm)
5WZ24	450	24,8	127	97	74,9	122,2	2,3	s alignées	113
5WZ38	500	24,3	90	100	84,1	157,2	3,1	s +(f)	120
5WZ28	600	23,7	120	100	97,9	248,2	3,2	f	100
5WZ40	700	23,3	94	98	108,0	348,1	3,9	f+v	100

^a Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^b La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^c Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante : $M_{n,th} = [ABu]_0/[macroRAFT]_0 \times MM(ABu) \times Conv./100 + M_n^{LS}(macroRAFT)$. ^d Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,066 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et w_y est la fraction massique du PABu ($(dn/dc)_y = 0,057 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)). ^e Les valeurs de M_w/M_n sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^f Les lettres s, f et v symbolisent respectivement l'existence majoritaire de particules sphériques, de nano-fibres et de vésicules à la fin de la polymérisation, la lettre entre parenthèses symbolise la seconde population des nano-particules formées. ^g Les diamètres moyens de particules sphériques et de nano-fibres sont mesurés par Cryo-MET.

Le contrôle de la polymérisation apparaît comme étant assez mauvais ($M_w/M_n > 2$) quel que soit le rapport $[ABu]_0/[macroRAFT]_0$ (Tableau 5.7) avec un indice de polymolécularité qui augmente avec le rapport $[ABu]_0/[macroRAFT]_0$. Les analyses par CES dans le THF ont montré des profils similaires à ceux précédemment obtenus à savoir la présence de macroRAFT résiduel (Figure 5.22). Nous rappelons que les réactions secondaires de terminaisons irréversibles et/ou de branchement (réactions de transfert au polymère observées dans le cas des acrylates) induisent toujours un élargissement de la distribution des masses molaires. Les cinétiques de polymérisation sont très similaires quel que soit le rapport $[ABu]_0/[macroRAFT]_0$ mis en jeu. Une période d'inhibition d'environ 30 min a été observée, suivie d'une croissance très rapide de la conversion en monomère, la conversion étant de 95% après seulement 90 minutes (Figure 5.23).

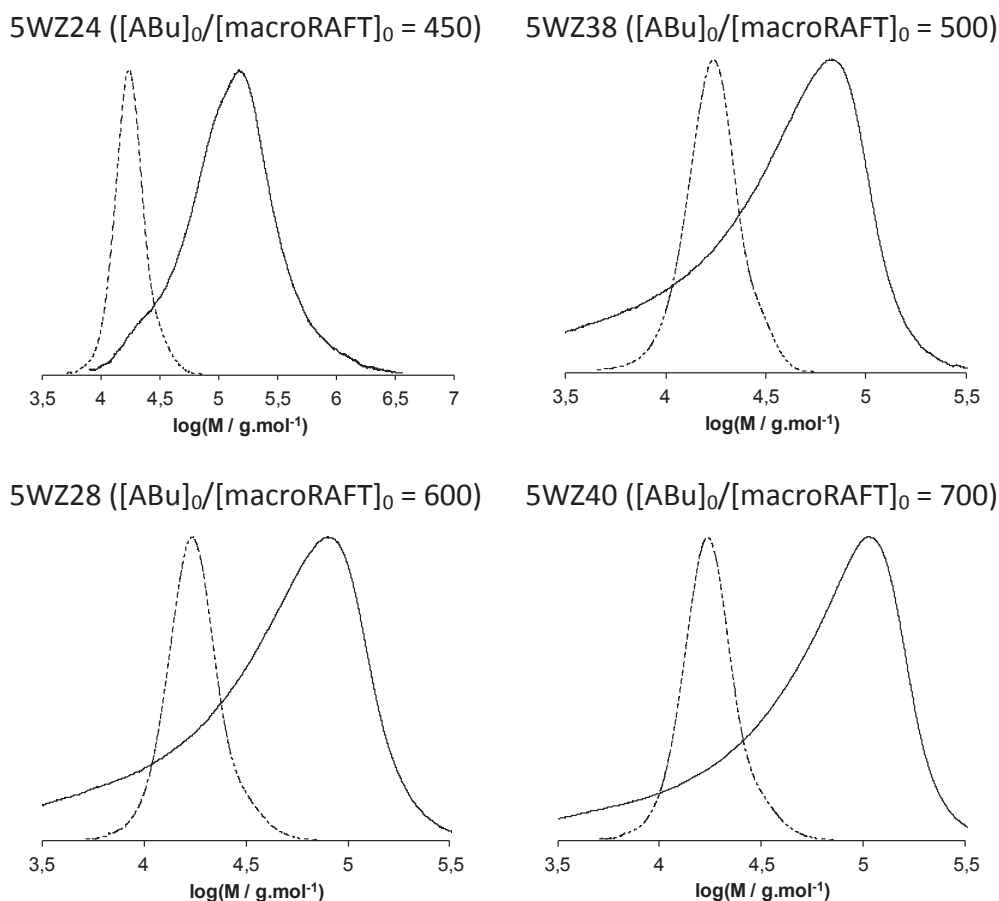


Figure 5.22 – Superposition des chromatogrammes d’exclusion stérique des macroRAFTs P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC (en traits pointillés) et des copolymères (en traits pleins) pour la polymérisation de l’ABu en émulsion en présence d’un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 5, à 70°C et amorcée par l’ACPA pour différents rapports $[ABu]_0/[P(AMA_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0$.

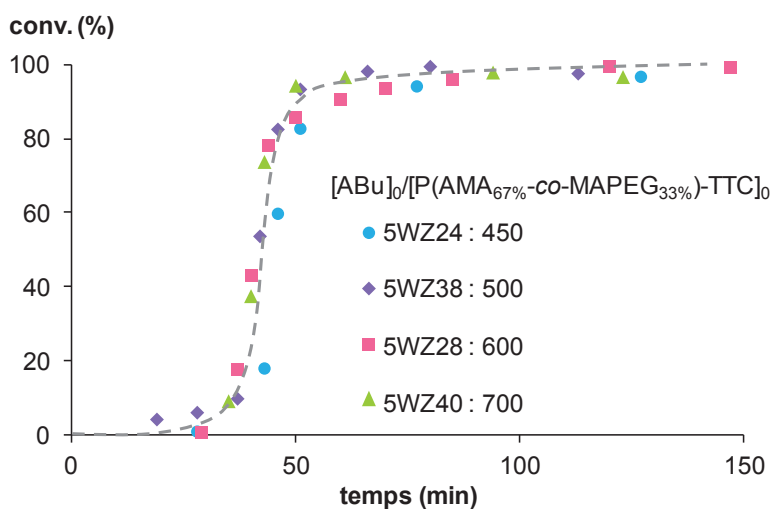


Figure 5.23 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la polymérisation de l’ABu en émulsion en présence d’un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 70°C et amorcée par l’ACPA pour différents rapports $[ABu]_0/[P(AMA_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0$.

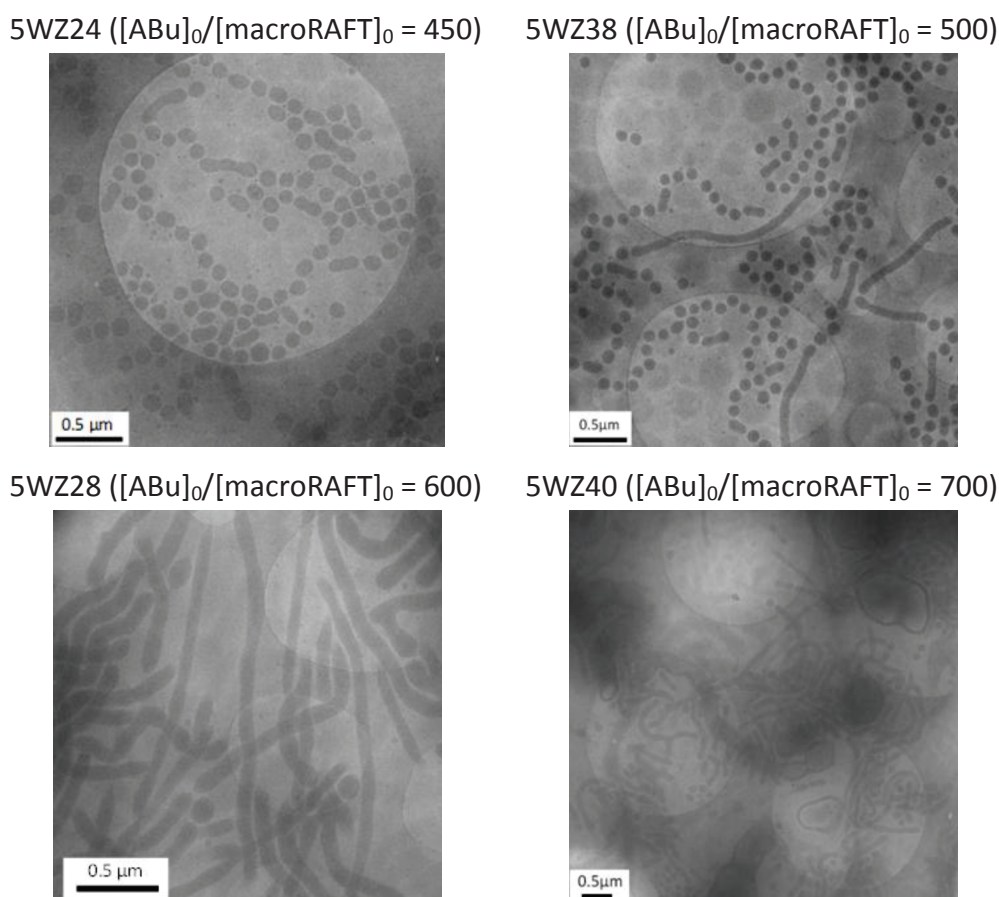


Figure 5.24 – Clichés réalisés par Cryo-MET effectués sur les latex finaux séchés issus de la polymérisation de l'ABu en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 5, à 70°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[ABu]_0/[P(AMA_{67\%}\text{-co-MAPEG}_{33\%})\text{-TTC}]_0$.

La Figure 5.24 montre les différentes morphologies obtenues en fin de polymérisation pour toutes les expériences. La tendance de changement des morphologies de sphères à fibres puis à vésicules est obtenue en augmentant le rapport $[ABu]_0/[macroRAFT]_0$, ce qui a déjà été observé à plusieurs reprises dans le cas de la polymérisation du styrène et du MMA. Par ailleurs, nous avons confirmé que le contrôle de la polymérisation et la présence de macroRAFTs résiduels influencent peu la formation de nano-particules aux morphologies variées. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus dans le cas de la polymérisation du MMA en émulsion en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC à pH 7 et à 80°C. Nous avons en effet remarqué que le latex final 5WZ24 ($DP_{n,th} = 450$) contient une quantité importante de particules sphériques ($D_n \approx 113$ nm) mélangées à de courts filaments (bâtonnets). Le cliché MET du latex 5WZ38 (Figure 5.24, $DP_{n,th} = 500$) montre toujours une majorité de particules sphériques, mais la longueur des filaments est relativement plus grande que celle du latex 5WZ24. De plus, le latex 5WZ38 est plus visqueux que le latex 5WZ24. Lorsque le DP_n visé du PABu est de 600 (5WZ28), seules des nano-fibres sont obtenues. Il est intéressant de noter que le diamètre des nano-fibres formées par auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles à base de PABu ($D_n = 120$ nm) est plus grand que celui des nano-fibres à la base de PS ou de PMMA (d

= 40 – 60 nm). Enfin, dans le cas du latex 5WZ44 ($DP_{n,th} = 500$), la coexistence de nano-fibres et de vésicules est observée.

5.3.4 Copolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle et du styrène en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-*co*-MAPEG_{33%})-TTC

Dans la partie 5.2.2, nous avons présenté la copolymérisation du MMA et du styrène en émulsion à pH 3,5 et à 80°C dans le but de trouver des explications aux différentes morphologies obtenues pour la polymérisation du styrène et la polymérisation du MMA en émulsion. De manière similaire, dans cette partie, nous nous sommes intéressés à la copolymérisation de l'ABu et du styrène à pH 5 et à 80°C en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-*co*-MAPEG_{33%})-TTC en comparant avec l'homopolymérisation de chaque monomère afin de comprendre l'influence des monomères hydrophobes (styrène et ABu) sur les morphologies obtenues. Dans l'ensemble des cas, un rapport [monomère hydrophobe]₀/[macroRAFT]₀ de 350 a été visé. Les rapports [ABu]₀/[S]₀ de 350/0, 250/100, 100/250 et 0/350 sont employées. La concentration totale en monomère(s) hydrophobe(s) est fixée à 2 mol.L_{H₂O}⁻¹. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.8.

Tableau 5.8 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour l'homopolymérisation et la copolymérisation de l'ABu et du styrène en émulsion dans l'eau en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-*co*-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents ratios molaires ABu/S. $[ABu+S]_0/[P(AMA_{67\%}\text{-}co\text{-}MAPEG_{33\%})\text{-TTC}]_0 = 350$, $[ABu+S]_0 = 2 \text{ M}_{H_2O}$, $[NaHCO_3]_0/[ACPA]_0 = 3,5$.

Exp.	[ABu] ₀ / [macro RAFT] ₀	[S] ₀ / [macro RAFT] ₀	τ^a (%)	t (min)	Conv. ^b (%)	$M_{n,th}^c$ (kg.mol ⁻¹)	M_n^{LSd} (kg.mol ⁻¹)	M_w/M_n^e	Nano- objets formés ^f	d ^g (nm)
4WZ179	350	0	23,6	118	100	64,8	114,6	2,1	s	81
5WZ32	250	100	23,1	123	92	60,2	88,9	1,6	s	70
4WZ183	100	250	23,8	146	99	60,8	62,2	1,38	f	46
4WZ185	0	350	23,1	180	97	57,3	58,0	1,31	f	45

^a Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^b La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^c Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante : $M_{n,th} = ([ABu]_0/[macroRAFT]_0 \times MM(ABu) \times Conv./100 + ([S]_0/[macroRAFT]_0 \times MM(S) + M_n^{LS}(macroRAFT))$. ^d Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,066 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et w_y est la fraction massique du PABu ou PS ($(dn/dc)_y = 0,057 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour PABu et $(dn/dc)_y = 0,185 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour PS). ^e Les valeurs de M_w/M_n sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^f Les lettres s et f symbolisent respectivement l'existence majoritaire de particules sphériques et de nano-fibres à la fin de la polymérisation. ^g Les diamètres moyens de particules sphériques et de nano-fibres sont mesurés par Cryo-MET.

La Figure 5.25 montre d'abord une homopolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle (ABu) relativement rapide (4WZ179) comparée à celle du styrène (4WZ185). Après 90 minutes de réaction, la polymérisation de l'ABu présente une conversion de 90% contre seulement 30% pour le styrène. La période d'inhibition est de 20 minutes pour l'homopolymérisation de l'ABu, de 60 minutes pour l'homopolymérisation du styrène et de 35 minutes pour les copolymérisations de l'ABu et du styrène (Figure 5.25). La solubilité du monomère dans la phase aqueuse est quasi identique pour le styrène et l'ABu ($[\text{styrène}]_{\text{H}_2\text{O}} = 4,3 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{ABu}]_{\text{H}_2\text{O}} = 6,4 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à 50°C). Cependant, la constante de vitesse de propagation de l'ABu²¹ est beaucoup plus élevée que celle du styrène²² ($k_{p,\text{ABu}} = 4,5 \times 10^4 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ et $k_{p,\text{S}} = 662 \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$ à 80°C), tandis que la constante de vitesse de propagation apparente ($\langle k_p \rangle$) pour les copolymérisations est influencée par le k_p de chaque monomère (partie 5.2.2). Rappelons que la période d'inhibition semble liée au k_p et à la solubilité du monomère dans l'eau, c'est pourquoi si l'on se réfère à la copolymérisation de ces deux monomères, la période d'inhibition est plus courte pour l'homopolymérisation de l'ABu et plus longue pour l'homopolymérisation du styrène. La présence d'une période d'inhibition dans tous les cas indique que les mécanismes de nucléation sont similaires. Autrement dit, la nucléation par auto-assemblage prédomine sur la nucléation homogène ici, ce qui est différent de ce que nous avons observé lors de l'homopolymérisation du MMA.

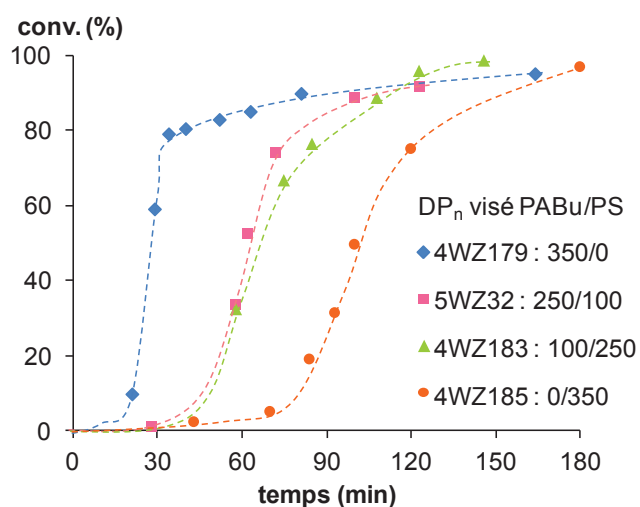


Figure 5.25 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la (co)polymérisation de l'ABu et du styrène en émulsion dans l'eau en présence du macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,\text{th}} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA.

La Figure 5.26 et la Figure 5.27 montrent que l'ajout de styrène dans la polymérisation de l'ABu permet d'améliorer le contrôle de polymérisation. Ceci est également confirmé par Chaduc et al²³ dans leur système de la copolymérisation de l'ABu et du styrène en présence d'un macroRAFT à base de PAMA fonctionnalisé par un groupement trithiocarbonate. L'indice de polymolécularité diminue avec l'augmentation de la quantité de styrène introduite dans le milieu (Tableau 5.8). Dans le cas de l'expérience 4WZ183 (DP_n visé du rapport PABu/PS = 100/250), les masses molaires expérimentales

(M_n^{LS}) évoluent de manière linéaire avec la conversion en monomères sur l'ensemble de la polymérisation et les indices de polymolécularité sont tous inférieurs à 1,4 (Figure 5.27).

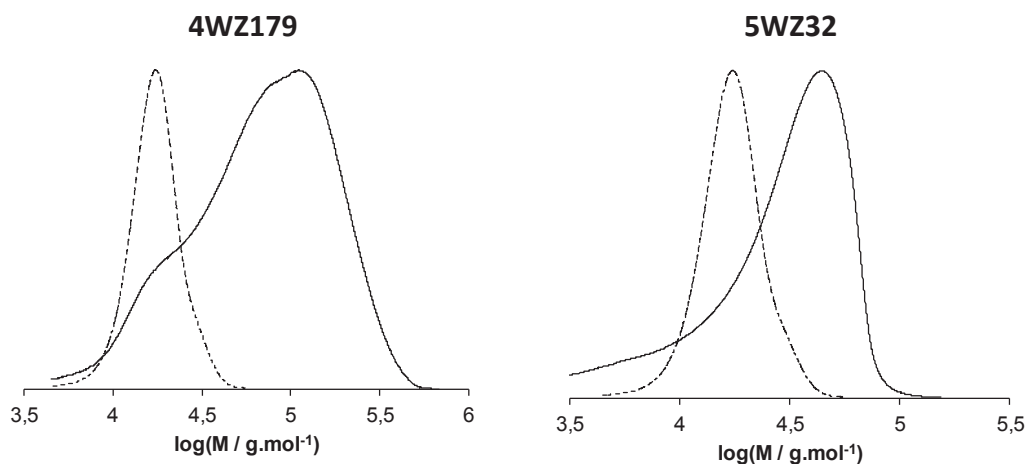


Figure 5.26 – Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de macroRAFT et des copolymères pour expérience 4WZ179 (gauche) et 5WZ32 (droite).

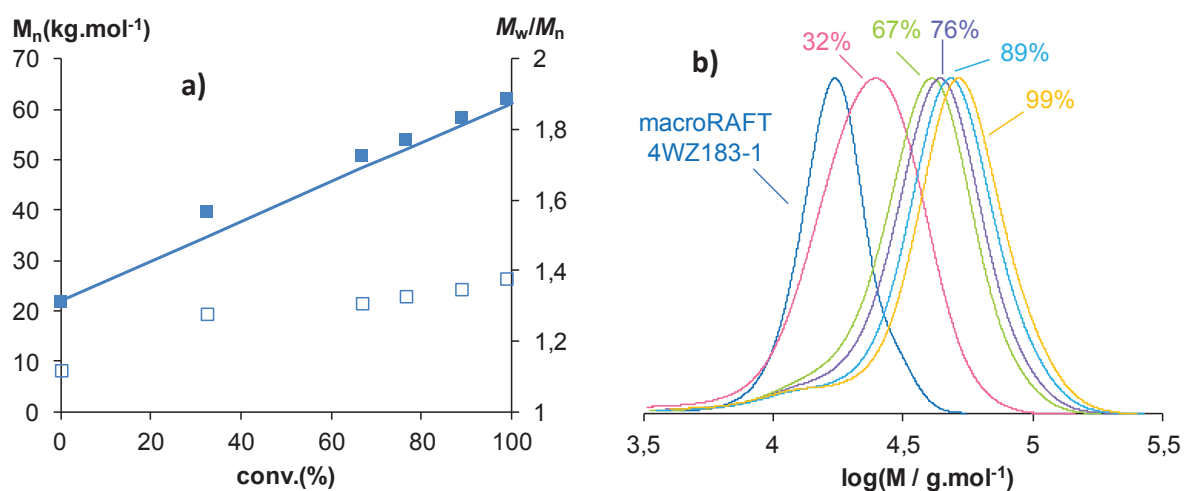


Figure 5.27 – La copolymérisation de l'ABu et du styrène en émulsion dans l'eau en présence du macroRAFT P($\text{AMA}_{67\%}$ -co-MAPEG $_{33\%}$)-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA (expérience 4WZ183). a) Evolution des masses molaires moyennes en nombre théoriques (-) et expérimentales (M_n) (symboles pleins) ainsi que des indices de polymolécularité (M_w/M_n) (symboles creux) avec la conversion en monomère. b) Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique de macroRAFT et des copolymères pour l'expérience 4WZ183.

Les analyses par MET et par Cryo-MET montrent la formation de nano-objets aux morphologies variées en fonction de la proportion molaire d'ABu et de styrène (Figure 5.28). Comme cela a été décrit précédemment, la polymérisation du styrène en émulsion dans l'eau à pH 5 et à 80°C en présence d'un macroRAFT (P($\text{AMA}_{67\%}$ -co-MAPEG $_{33\%}$)-TTC ($M_{n,th} = 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) pour un rapport $[\text{styrène}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$ de 350 dans de telles conditions a conduit à la formation de filaments en grande quantité (Figure 5.28 : 4WZ185). En revanche, seules des particules sphériques sont obtenues lorsque l'homopolymérisation de l'ABu est réalisée dans des conditions similaires (4WZ179). Dans le cas de la copolymérisation de l'ABu et du styrène, la formation de particules sphériques ou de nano-

fibres dépend essentiellement de la proportion molaire d'ABu et de styrène. Lorsque la proportion d'ABu dans le bloc hydrophobe est importante, la formation de particules sphériques est favorisée. Dans le cas inverse, une grande majorité de filaments est obtenue. Ces résultats sont différents de ce qui a pu être observé dans le cas de la copolymérisation du styrène et du MMA, des particules sphériques étant observée quel que soit le rapport molaire MMA/styrène (Partie 5.2.2). Ceci pourrait être expliqué par la cinétique de copolymérisation ainsi que par la répartition des unités monomères dans les chaînes de copolymères. En effet, dans la copolymérisation du styrène et de l'ABu, les rapports de réactivité r_S et r_{ABu} sont inférieurs à 1 ($r_S = 0,74$ et $r_{ABu} = 0,29$)²⁴, ce qui favorise donc la formation de copolymères statistiques. Il semble donc que, pour un DP_n donné du bloc hydrophobe et un macroRAFT donné, l'hydrophilie des monomères étant semblables et le mode de nucléation similaire (nucléation débutant par l'auto-assemblage), le comportement d'un copolymère est intermédiaire entre celui d'un copolymère de P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PS et un copolymère de P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PABu. Par conséquent, les morphologies obtenues dans le cas de la copolymérisation de l'ABu et du styrène sont directement liées à la valeur du ratio molaire ABu/S.

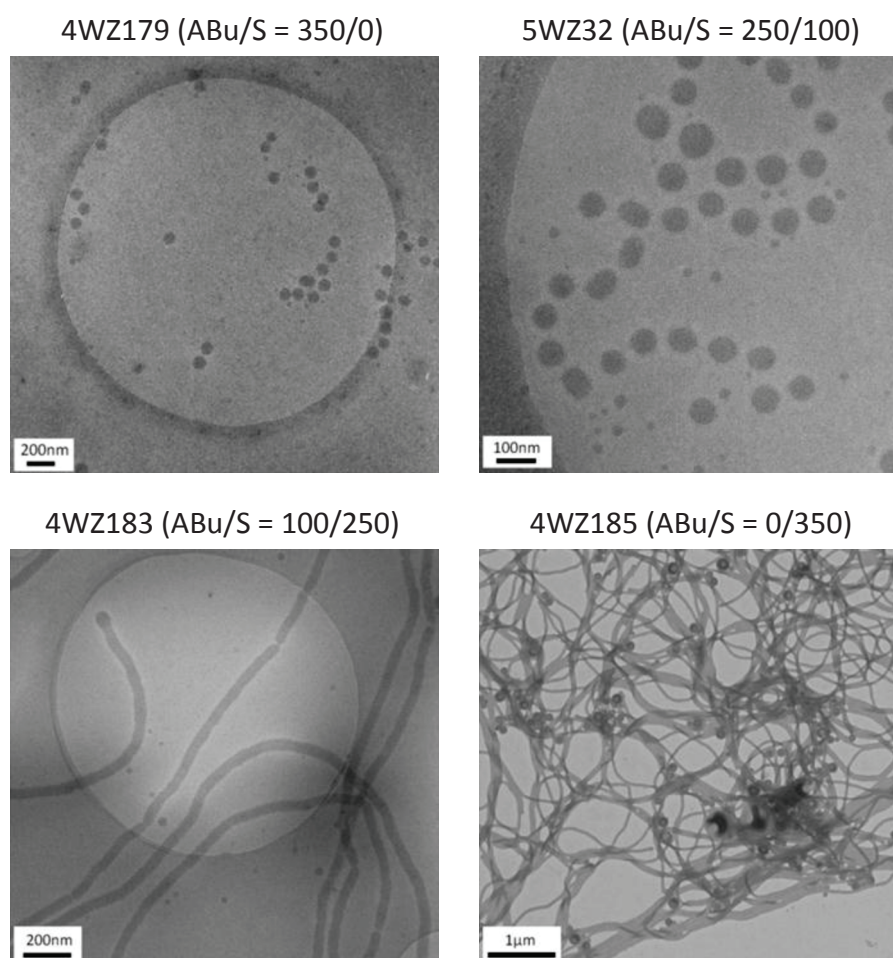


Figure 5.28 – Clichés réalisés par Cryo-MET (4WZ179, 5WZ32 et 4WZ183) ou MET (4WZ185) effectués sur les latex finaux séchés issus de la (co)polymérisation de l'ABu et du styrène en émulsion dans l'eau en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 5, à 80°C et amorcée par l'ACPA pour différents ratios molaire de l'ABu/S.

5.3.5 Copolymérisation de l'acrylate de *n*-butyle et du méthacrylate de méthyle en émulsion en présence de macroRAFT P(AMA_{67%}-*co*-MAPEG_{33%})-TTC

Jusqu'à présent, nous avons étudié deux types de copolymérisations en émulsion : la copolymérisation du styrène et du MMA, et la copolymérisation du styrène et de l'ABu. Afin de compléter les études de copolymérisation en émulsion de monomères hydrophobes de différentes natures, les copolymérisations de l'ABu et du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-*co*-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) sont présentées dans cette partie. Les copolymérisations de l'ABu et du MMA sont réalisées à pH 5 et à 70°C. Le ratio molaire ABu/MMA est fixé à 80/20, et le rapport $[ABu+MMA]_0/[macroRAFT]_0$ est de 500 ou de 600. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le Tableau 5.9.

Tableau 5.9 – Conditions expérimentales et résultats obtenus pour la (co)polymérisation de l'ABu et du MMA en émulsion dans l'eau en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-*co*-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 70°C et amorcée par l'ACPA pour différents ratios molaire de l'ABu/MMA. $[ABu+MMA]_0 = 2 M_{H_2O}$, $[NaHCO_3]_0/[ACPA]_0 = 3,5$.

Exp.	$[ABu]_0/[macroRAFT]_0$	$[MMA]_0/[macroRAFT]_0$	τ^a (%)	t (min)	Conv. ^b (%)	$M_{n,th}^c$ (kg.mol ⁻¹)	M_n^{LSd} (kg.mol ⁻¹)	M_w/M_n^e	Nano-objets formés ^f	d^g (nm)
5WZ50	400	100	24,3	130	98	80,9	117,0	2,8	s+(f)	120
5WZ52	480	120	23,7	170	96	92,3	135,0	2,8	s+(f)	116

^a Le taux de solide global représente la proportion de produits non volatils dans le milieu. ^b La conversion a été calculée à partir du taux de solide mesuré par gravimétrie. ^c Les valeurs des masses molaires théoriques à la conversion atteinte sont calculées à partir de l'expression suivante: $M_{n,th} = ([ABu]_0/[macroRAFT]_0 \times MM(ABu) + ([MMA]_0/[macroRAFT]_0 \times MM(MMA)) \times Conv./100 + M_n^{LS}(macroRAFT)$. ^d Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{LS} , sont issues d'une analyse par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière ($dn/dc = w_x(dn/dc)_x + w_y(dn/dc)_y$, w_x est la fraction massique du macroRAFT ($(dn/dc)_x = 0,066 \text{ mL/g}$) et w_y est la fraction massique du PABu ($(dn/dc)_y = 0,057 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et PMMA ($(dn/dc)_y = 0,089 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). ^e Les valeurs de M_w/M_n sont issues d'une analyse par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de PS. ^f Les lettres s et f symbolisent respectivement l'existence de particules sphériques et de nano-fibres à la fin de la polymérisation. ^g Les diamètres moyens de particules sphériques et de nano-fibres sont mesurés par MET.

D'après la Figure 5.29, les deux polymérisations sont rapides. Une période d'inhibition de 30 minutes est observée. La conversion en monomère est proche de 100% après 90 minutes de polymérisation. Le suivi cinétique des polymérisation dans la Figure 5.29 montre encore une fois que l'ajout de MMA conduit à une diminution de la pente $d(Conv.)/dt$ dans l'état stationnaire (Intervalle II).

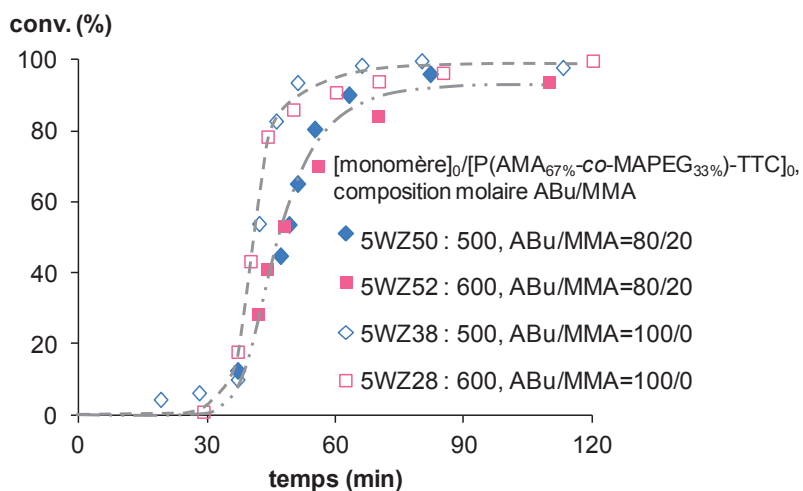


Figure 5.29 – Evolution de la conversion en fonction du temps pour la copolymérisation de l'ABu et du MMA en émulsion dans l'eau en présence du macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC ($M_{n,th} \approx 16 \text{ kg.mol}^{-1}$) à pH 5, à 70°C et amorcée par l'ACPA.

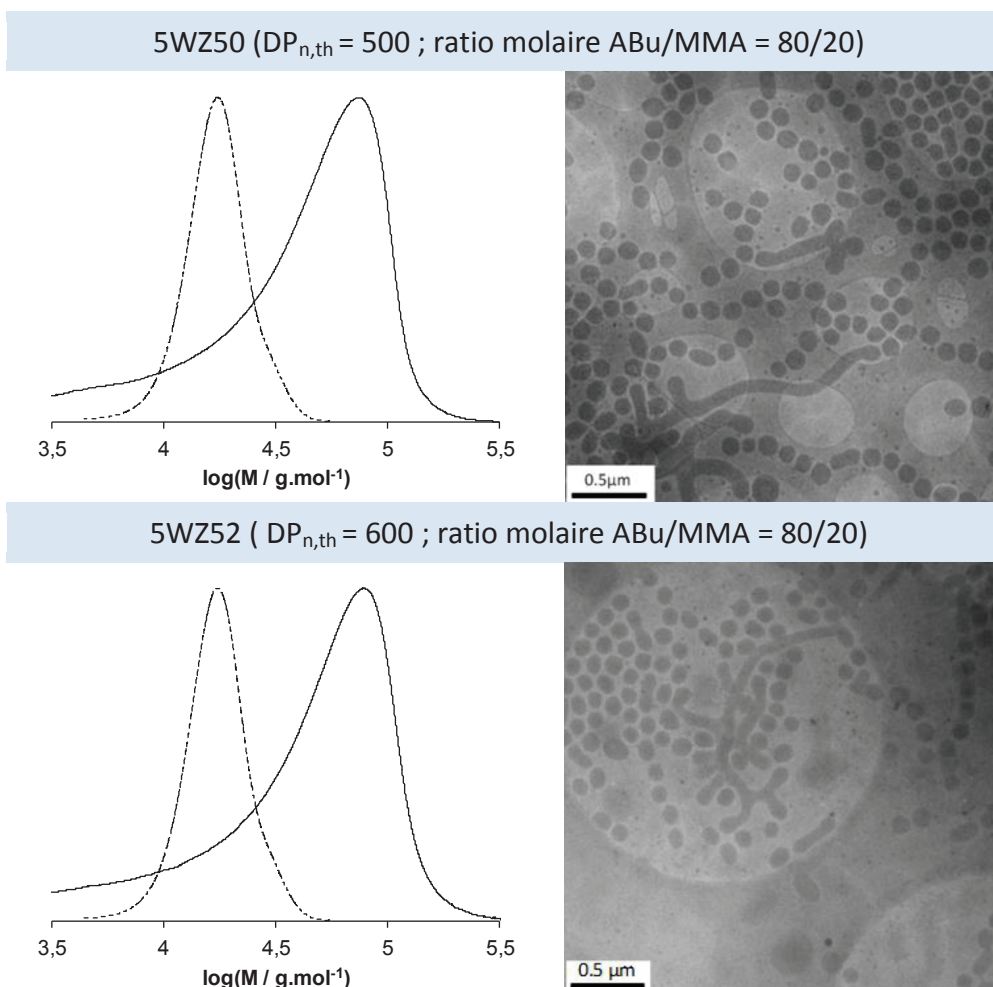


Figure 5.30 – Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique des macroRAFTs P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC (en traits pointillés) et des copolymères (en traits pleins) et clichés réalisés par Cryo-MET effectués sur les latex finaux séchés issus de la copolymérisation de l'ABu et du MMA en émulsion en présence d'un macroRAFT P(AMA_{67%}-co-MAPEG_{33%})-TTC à pH 5, à 70°C et amorcée par l'ACPA pour différents rapports $[\text{monomère hydrophobe}]_0/[\text{macroRAFT}]_0$.

Les copolymérisations à pH 5 et à 70°C sont toujours mal contrôlées. Une trainée vers les faibles masses molaires est systématiquement observée (Figure 5.30). Lorsque l'on compare l'expérience 5WZ50 ($DP_{n,th} = 500$, ABu/MMA = 80/20) et l'expérience 5WZ38 ($DP_{n,th} = 500$, ABu/MMA = 100/0), peu de différences apparaissent en termes de morphologies puisqu'une grande majorité de particules sphériques mêlées à des filaments sont formés dans les deux cas (5WZ50 : Figure 5.30 et 5WZ38 : Figure 5.24). Cependant, les expériences 5WZ52 ($DP_{n,th} = 600$, ABu/MMA = 80/20) et 5WZ28 ($DP_{n,th} = 600$, ABu/MMA = 100/0) donnent des résultats différents en terme de morphologies. Dans le cas de 5WZ52, la morphologie obtenue est assez similaire à celle du 5WZ50, alors qu'une grande majorité des nano-fibres est obtenue dans latex final du 5WZ28.







Dans cette partie, la formation des nano-particules par auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles à base de PABu, de P(S-co-ABu) et de P(MMA-co-ABu) a été décrite. Ces copolymères diblocs ont toujours été synthétisés par voie « one pot ». Dans un premier temps, les trois paramètres essentiels (température, pH et le rapport $[monomère\ hydrophobe]_0/[macroRAFT]_0$) influençant la formation de nano-particules non sphériques ont été examinés pour les homopolymérisations. En termes de morphologies, nous avons trouvé que les résultats obtenus dans le cas de la polymérisation de l'ABu sont quasi similaires à ceux obtenus pour la polymérisation du styrène en émulsion. De plus, quels que soient le pH, la température et le rapport $[monomère\ hydrophobe]_0/[macroRAFT]_0$, la polymérisation de l'ABu en émulsion conduit à des conversions quantitatives et est rapide bien que mal contrôlée, probablement du fait de réactions secondaires de transfert au polymère. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à des systèmes de copolymérisation. Dans les cas des copolymérisations du styrène et de l'ABu, pour un rapport $[monomère\ hydrophobe]_0/[macroRAFT]_0$ donné, les morphologies finales obtenues sont influencées par le rapport molaire S/ABu. Dans les cas des copolymérisations du MMA et de l'ABu à pH 5 et à 70°C, un mélange de particules sphériques et de filaments courts est obtenu.

5.4 Conclusion : bilan et interprétation

La polymérisation en émulsion aqueuse a été effectuée en présence de macroRAFTs hydrophiles P(AMA-co-MAPEG)-TTC de différentes compositions et masses molaires. Différents monomères ont été étudiés tels que le styrène, le MMA et l'ABu. Des copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PS, P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PMMA, P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PABu, P(AMA-co-MAPEG)-*b*-P(S-co-ABu), P(AMA-co-MAPEG)-*b*-P(S-co-MMA), P(AMA-co-MAPEG)-*b*-(ABu-co-MMA) ont ainsi été synthétisés et assemblés simultanément dans l'eau. Un des objectifs principaux de cette thèse était d'obtenir des particules aux morphologies variées (sphères, fibres et vésicules) par l'auto-assemblage des différents copolymères à blocs amphiphiles. Plusieurs paramètres expérimentaux tels que le pH, le rapport molaire AMA/MAPEG, le rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$, le taux de solide (concentration en polymère) et la température de polymérisation sont apparus comme déterminants pour la formation de ces nano-objets.

La formation de particules aux morphologies particulières est due à une instabilité colloïdale du système, ce qui favorise une réorganisation des copolymères à blocs amphiphiles lors de la polymérisation. Le Tableau 5.10 présente de manière globale les morphologies qu'il est possible d'obtenir en faisant varier le rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$ par l'auto-assemblage de différents copolymères à blocs amphiphiles synthétisés à différents pH et à différentes températures.

Tableau 5.10 – Résumé des morphologies obtenues par l'auto-assemblage de différents copolymères à blocs amphiphiles synthétisés *via* la polymérisation en émulsion en présence de macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC à différents pH (3,5, 5 ou 7) et à différentes températures (70°C ou 80°C).

copolymères à blocs amphiphiles	sphère uniquement	morphologies variées
 P(AMA-co-MAPEG)- <i>b</i> -PS	pH = 3,5 et 7 (70°C ou 80°C)	pH = 5 (70°C et 80°C)
 P(AMA-co-MAPEG)- <i>b</i> -PMMA	pH = 3,5 (70°C)	pH = 3,5 (80°C) pH = 5 et 7 (70°C et 80°C)
 P(AMA-co-MAPEG)- <i>b</i> -PABu	pH = 3,5 (70°C ou 80°C)	pH = 5 et 7 (70°C ou 80°C)
 P(AMA-co-MAPEG)- <i>b</i> -P(S-co-MMA)	pH = 3,5 (80°C)	---
 P(AMA-co-MAPEG)- <i>b</i> -P(S-co-ABu)	---	pH = 5 (70°C ou 80°C)
 P(AMA-co-MAPEG)- <i>b</i> -P(ABu-co-MMA)	---	pH = 5 (70°C ou 80°C)

Le pH est un paramètre important dans notre système car il influence la ségrégation entre les blocs hydrophobe et hydrophile. Pour les polymérisations du styrène et de l'ABu réalisées à pH 3,5, la ségrégation entre les blocs hydrophobe et hydrophile est faible. En même temps, la coalescence entre des micelles sphériques formées au cours de la polymérisation est favorable, ce qui conduit à la formation des particules dans lesquelles des segments hydrophiles sont enterrés. Leur taille est plus grande ($D_n \approx 100$ nm) que celle attendue pour un pur assemblage de copolymères à blocs ($D_n \leq 50$ nm). En revanche, lorsque la polymérisation est effectuée à pH 5, une partie des fonctions acide carboxylique est ionisée, ce qui entraîne une bonne ségrégation entre les parties hydrophile et hydrophobe. Les chaînes hydrophiles localisées à la surface des particules ne peuvent plus être enterrées dans les cœurs hydrophobes. Par conséquent, la coalescence entre les micelles sphériques conduit ici à la formation des particules non sphériques.

Par ailleurs, la solubilité dans l'eau de l'ABu et du styrène conduit à des systèmes de polymérisation en émulsion qui ont des comportements similaires. Ainsi, la morphologie des particules lors de la copolymérisation de l'ABu et du styrène est influencée essentiellement par le ratio molaire ABu/S.

Le MMA a un comportement singulier puisque sa solubilité dans l'eau est bien supérieure à celle du styrène et de l'ABu. Quel que soit le pH, la polymérisation du MMA en émulsion à 80°C conduit à la formation des particules aux morphologies variées. En particulier, un changement de morphologie a été obtenu dans le cas de la polymérisation du MMA à pH 3,5. Lorsque la polymérisation du MMA est réalisée à pH 3,5 et à 80°C, les réactions de transfert au macroRAFT hydrophile étant moins favorables que pour le styrène ou l'ABu, le mode de nucléation des particules est ici différent et est davantage basé sur une nucléation homogène plus que sur l'auto-assemblage de copolymères à blocs comme dans le cas du styrène. Dans ce cas, des morphologies autres que des sphères sont obtenues. Un abaissement de la température de 80°C à 70°C conduit à un ralentissement de la cinétique. Ainsi, la nucléation homogène qui nécessite la formation rapide de longs segments hydrophobes de PMMA est défavorisée. L'étape de nucléation est à nouveau probablement basée sur un auto-assemblage de copolymères à blocs. Des particules sphériques sont ici formées. L'ajout de styrène dans la polymérisation du MMA à pH 3,5 et à 80°C produit d'ailleurs le même effet de ralentissement de la cinétique et de prédominance d'une nucléation par auto-assemblage, ce qui conduit à la formation des particules sphériques. Cependant, il n'existe pas de relation évidente entre le mode de nucléation des particules et leur évolution morphologique. Cette évolution est essentiellement dictée par la faible stabilité des systèmes qui conduit à une réorganisation des interfaces.

Après de nombreuses études sur la synthèse et l'assemblage simultanés de différents copolymères à blocs amphiphiles, il apparaît que deux facteurs sont à la base de cette réorganisation : i) la coalescence entre des micelles sphériques au cours de la polymérisation. ii) la ségrégation entre les parties hydrophiles et hydrophobe. Le passage de particules sphériques à des nano-fibres puis à des vésicules est favorisé lorsque le rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$ augmente. Les tendances observées en termes de morphologies de nano-objets formés sont en accord avec celles « prédites » par le paramètre d'empilement (chapitre 1, partie 1.4.1). Par ailleurs, une modification du taux de solide entraîne aussi un changement de morphologie. Ceci est lié à une augmentation de la concentration en polymères, qui permet de garantir une grande probabilité de fusion entre les micelles sphériques lors de la polymérisation (partie 4.3.3).

Le contrôle de la polymérisation n'est pas apparu comme étant particulièrement déterminant pour l'obtention de nano-objets aux morphologies variées. Il faut cependant garantir la formation d'une majorité de copolymères à blocs amphiphiles par un réamorçage efficace du macroRAFT dans l'étape de polymérisation en émulsion. Toutefois, la présence de macro-agent RAFT résiduel dans certains cas n'a semble-t-il pas d'influence sur la morphologie des nano-objets formés. Enfin, les autres paramètres (la nature et la polarité du solvant, la présence d'additifs (ions, homopolymères, tensio-actifs), la nature chimique des monomères hydrophiles...) ne sont pas étudiés dans cette thèse, car certains d'entre eux ont déjà été étudiés par ailleurs, en particulier dans notre équipe.

Au regard de l'ensemble de résultats obtenus, la méthode alliant la synthèse et l'assemblage simultanés de copolymères amphiphiles (PISA : *polymerization-induced self-assembly*) apparaît comme une méthode pleine d'avenir pour accéder à la formation de nano-objets aux morphologies variées.

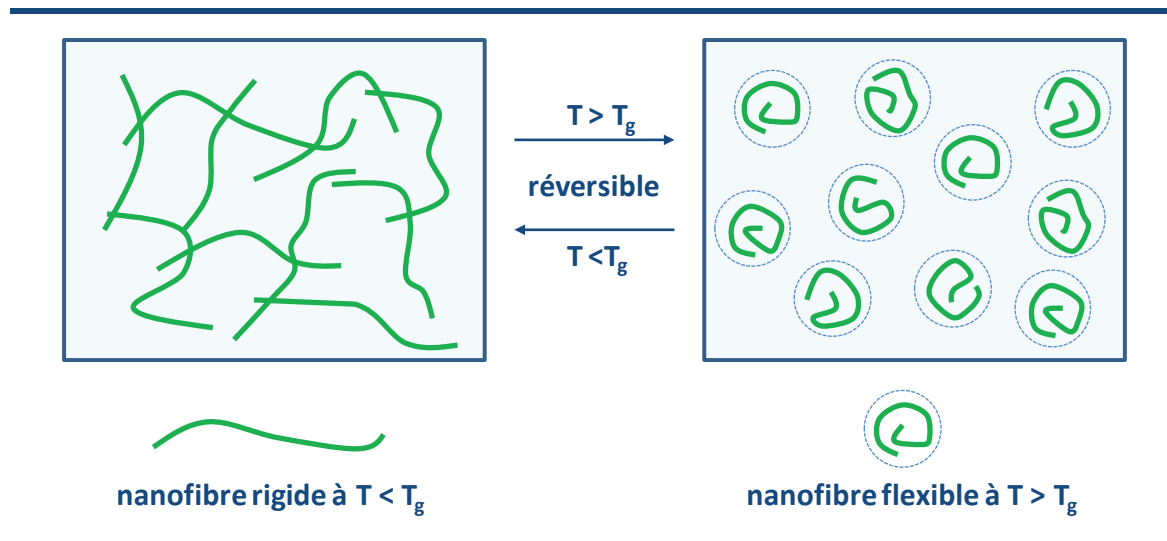
Références bibliographiques

1. Groison, E.; Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Inoubli, R.; Couvreur, L.; Charleux, B. *ACS Macro Letters* **2012**, 1, (1), 47-51.
2. Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S. p.; Couvreur, L.; Chamignon, C. c.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, (14), 5590-5598.

3. Qiao, X. G.; Lansalot, M.; Bourgeat-Lami, E.; Charleux, B. *Macromolecules* **2013**, 46, (11), 4285-4295.
4. Boisse, S., *Thèse de doctorat*. Université Pierre et Marie Curie: **2010**.
5. Boisse, S.; Rieger, J.; Belal, K.; Di-Cicco, A.; Beaunier, P.; Li, M. H.; Charleux, B. *Chemical Communications* **2010**, 46, (11), 1950-1952.
6. Sun, J. T.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *Polymer Chemistry* **2013**, 4, (4), 873-881.
7. Wan, W. M.; Hong, C. Y.; Pan, C. Y. *Chemical Communications* **2009**, (39), 5883-5885.
8. Wan, W. M.; Pan, C. Y. *Macromolecules* **2010**, 43, (6), 2672-2675.
9. Blanazs, A.; Madsen, J.; Battaglia, G.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Journal of the American Chemical Society* **2011**, 133, (41), 16581-16587.
10. Blanazs, A.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2012**, 45, (12), 5099-5107.
11. Semsarilar, M.; Jones, E. R.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Advanced Materials* **2012**, 24, (25), 3378-3382.
12. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Dugas, P. Y.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polymer* **2013**, 54, (8), 2011-2019.
13. Rieger, J.; Osterwinter, G.; Bui, C.; Stoffelbach, F. o.; Charleux, B. *Macromolecules* **2009**, 42, (15), 5518-5525.
14. Kubo, K.; Goto, A.; Sato, K.; Kwak, Y.; Fukuda, T. *Polymer* **2005**, 46, (23), 9762-9768.
15. Wang, X. G.; Luo, Y. W.; Li, B. G.; Zhu, S. P. *Macromolecules* **2009**, 42, (17), 6414-6421.
16. Fukuda, T.; Ma, Y. D.; Inagaki, H. *Macromolecules* **1985**, 18, (1), 17-26.
17. Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, 36, (7), 2256-2272.
18. Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2003**, 36, (7), 2273-2283.
19. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A.; Bloch, D., *Polymer Handbook 4th Edition*. John Wiley & Sons: **2005**.
20. Rieger, J.; Zhang, W.; Stoffelbach, F.; Charleux, B. *Macromolecules* **2010**, 43, (15), 6302-6310.
21. Asua, J. M.; Beuermann, S.; Buback, M.; Castignolles, P.; Charleux, B.; Gilbert, R. G.; Hutchinson, R. A.; Leiza, J. R.; Nikitin, A. N.; Vairon, J. P.; van Herk, A. M. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2004**, 205, (16), 2151-2160.
22. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, (19), 7584-7593.
23. Chaduc, I.; Girod, M.; Antoine, R.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Lansalot, M. *Macromolecules* **2012**, 45, (15), 5881-5893.
24. Cuervo-Rodriguez, R.; Bordege, V.; Fernandez-Monreal, M. C.; Fernandez-Garcia, M.; Madruga, E. L. *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry* **2004**, 42, (17), 4168-4176.
25. Zhang, X.; Boisse, S.; Zhang, W.; Beaunier, P.; D'Agosto, F.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, (11), 4149-4158.

CHAPITRE 6

ETUDE DU COMPORTEMENT VISCOELASTIQUE DES SUSPENSIONS DE NANO-FIBRES POLYMERES



Sommaire du chapitre

6.1	Introduction.....	231
6.2	Partie expérimentale.....	237
6.2.1	Les suspensions de nano-fibres de polymère	237
6.2.2	Rhéométrie dynamique.....	239
6.2.3	Etude expérimentale	242
6.3	Comportement viscoélastique des nano-fibres de polymère en suspension à température ambiante ($T < T_g$).....	244
6.3.1	Observations générales.....	244
6.3.2	Détermination de la longueur des nano-fibres	247
6.3.3	Diffusion et Lois d'échelle	248
6.4	Comportement viscoélastique des nano-fibres de polymère en suspension dans le PEG400 à haute température ($T > T_g$).....	251
6.4.1	Etude des modules dynamiques complexes	251
6.4.2	Diffusion et lois d'échelle	254
6.4.3	Principe de Superposition Temps-Température	256
6.5	Etude du comportement universel des nano-fibres	259
6.6	Conclusion	264

6.1 Introduction

Dans les chapitres 3 et 4, nous avons présenté l'auto-assemblage dans l'eau de copolymères à blocs amphiphiles synthétisés par voie « one-pot »^{1,2}. Cette méthode alliant la synthèse et l'assemblage simultanés de copolymères amphiphiles apparaît être une méthode pleine d'avantages pour accéder à la formation de nano-objets aux morphologies variées sous forme de micelles sphériques, de nano-fibres ou de vésicules. En comparant avec la méthode des « co-solvants » inventée par Eisenberg³, les nano-objets sont formés de manière contrôlée et reproductible, surtout à des taux de solide élevés, typiquement supérieur à 20%. Dans le but d'applications industrielles de ces suspensions, il est indispensable d'étudier leur comportement rhéologique. D'autre part, ces suspensions peuvent être considérées comme des suspensions modèles de nano-fibres pour l'étude de la dynamique moléculaire de nano-fibres en suspension dans un liquide newtonien. Afin de réaliser ces études, nous avons collaboré avec le laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP – UMR5223) sous la direction du professeur Philippe Cassagnau.

Einstein⁴ fut le premier en 1906 à étudier la viscosité de suspensions de particules sphériques et non déformables en régime dilué dans un liquide newtonien. Il en découla la célèbre loi d'Einstein :

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_m} = 1 + 2,5\phi \quad (6.1)$$

avec

η_r	La viscosité relative ou la viscosité réduite / sans unité
η	la viscosité de la suspension / Pa.s
η_m	la viscosité du fluide / Pa.s
ϕ	la concentration volumique des particules / sans unité

Dans cette loi célèbre, le coefficient d'Einstein 2,5 est tout aussi célèbre dans la physique des suspensions et représente en fait la viscosité intrinsèque des suspensions. En effet :

$$[\eta] = \lim_{\phi \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_m}{\phi \eta_m} \quad (6.2)$$

avec $[\eta]$ La viscosité intrinsèque ($[\eta] = 2,5$ pour des sphères parfaitement rigides.) / sans unité

La loi d'Einstein⁴ ne s'applique toutefois qu'à des suspensions diluées, autrement dit, à des particules suffisamment éloignées les unes des autres de sorte que les forces d'interactions entre ces particules sont faibles comparées aux forces hydrodynamiques et aux forces de nature Brownienne. Nous pouvons donc imaginer qu'en augmentant la concentration en particules, la probabilité de contact entre les particules va croître augmentant ainsi les forces d'interactions et les forces hydrodynamiques au détriment des forces Browniennes. De plus, d'un point de vue pratique, les applications industrielles des suspensions concernent le domaine des suspensions concentrées

comme par exemple les latex. La loi d'Einstein, ne peut donc plus s'appliquer dans ce domaine de concentrations élevées, c'est-à-dire typiquement pour $\phi > 3\%$. Plusieurs lois décrivant la dépendance de viscosité en fonction de la concentration en particules ont été établies au cours de ces cinquante dernières années. Les plus célèbres sont les lois de De Bruijn⁵, Krieger-Dougherty⁶, Thomas⁷ et Quemada⁸. Parmi ces relations, le modèle de Krieger-Dougherty est celui usuellement utilisé par la communauté des rhéologues car il permet de prédire assez fidèlement la rhéologie des suspensions concentrées. Cette loi purement phénoménologique s'écrit :

$$\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-[\eta]\phi_m} \quad (6.3)$$

avec ϕ_m la concentration maximale de compactage en particules / sans unité

Dans l'Eq (6.3), ϕ_m est la concentration maximale de compactage en particules pour laquelle la viscosité devient infinie. Cette concentration est appelée la fraction maximale de compactage: (*maximum packing fraction*). Au-delà de cette concentration les suspensions ont un comportement rhéologique de type fluide à contrainte seuil (*Yield stress fluid*). En 1972, Krieger⁶ a publié des valeurs $\phi_m = 0,68$ et $[\eta] = 2,67$ (environ égale à 2,5) permettant un bon ajustement de ses données expérimentales jusqu'à des fractions de 50%. L'équation de Krieger-Dougherty a été simplifiée par l'équation de Quemada⁸ en 1977 : $\eta_r = \left(1 - \frac{\phi}{\phi_m}\right)^{-2}$ dans laquelle $[\eta]\phi_m$ égale à 2 comme observé pour la plupart des suspensions diluées.

Les valeurs de $[\eta]$ et de ϕ_m dépendent de la forme des particules ainsi que de leur facteur de forme et de leur distribution de taille. Pour des suspensions dont la phase solide est constituée uniquement de sphères rigides monodisperses, la viscosité intrinsèque généralement observée est $[\eta] = 2,5$. La concentration maximale de compactage en particules $\phi_m = 0,63$ a été déterminée par Bicerano⁹. Pour des bâtonnets ou des fibres de longueur L et de diamètre d , Barnes¹⁰ a proposé la loi suivante pour la viscosité intrinsèque:

$$[\eta] = 0,07 \left(\frac{L}{d}\right)^{5/3} \quad (6.4)$$

où $\left\{ \begin{array}{l} L \text{ La longueur d'une fibre / m} \\ d \text{ Le diamètre d'une fibre / m} \end{array} \right.$

La viscosité intrinsèque augmente donc considérablement avec le rapport de forme L/d des particules. Par exemple, avec les caractéristiques de nos nano-fibres ($L \approx 3,0 \mu\text{m}$ et $d \approx 50 \text{ nm}$), nous trouvons :

$$[\eta] = 65 \quad (6.5)$$

Afin de déterminer la valeur de ϕ_m pour les nano-fibres, nous pouvons raisonnablement identifier que cette concentration est proche de celle entre le régime concentré et le régime isotrope. C'est-à-dire :

$$\phi_m \approx \pi \frac{d}{L} \quad (6.6)$$

donc $\phi_m \approx 0,052$.

La Figure 6.1 montre la variation de la viscosité relative pour des particules sphériques et des particules avec un facteur de forme élevé comme des nano-tubes ou des nano-fibres. Cette figure, bien que schématique mais toutefois tracée sur la base de la loi de Krieger-Dougherty, montre que la viscosité de suspensions de particules avec des facteurs de forme élevés est extrêmement différente de la viscosité des suspensions de particules sphériques. Il est à noter que la rhéologie des suspensions de particules non sphériques a connu dernièrement un essor considérable avec le développement de nanoparticules comme les nanotubes de carbone.

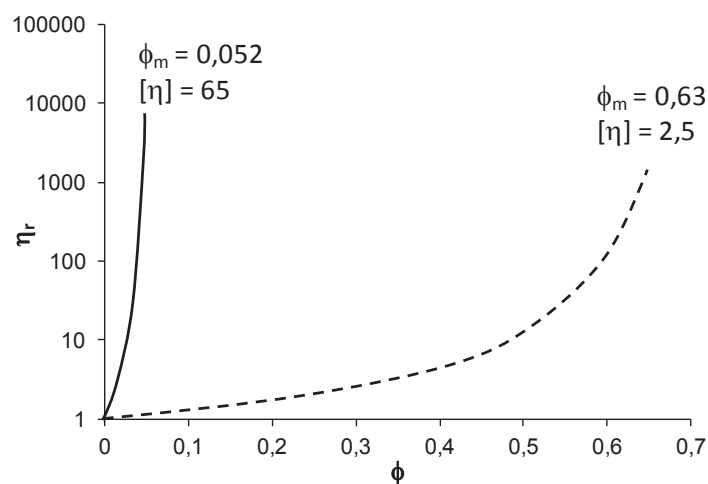


Figure 6.1 – Prédiction à partir de la loi de Krieger-Dougherty⁶ de la viscosité relative de suspensions de particules sphériques et de particules avec un facteur de forme élevé.

D'autre part, la rhéologie sous écoulement permanent de cisaillement (steady shear flow) ne permet pas de rendre compte entièrement de la dynamique moléculaire associée à ces suspensions. On lui préfère d'un point de vue académique des mesures viscoélastiques comme des tests dynamiques de sollicitation pour mesurer le module complexe de cisaillement : $G^* = G'(\omega) + jG''(\omega)$ (avec $j^2 = -1$) qui permet de mieux exploiter le comportement physique de ces suspensions. Ce type d'étude est en fait peu développé pour des suspensions, bien qu'elles soient fréquentes pour les nano-composites.

Durant ces dernières années, les suspensions et nano-composites à base de nanotubes ont été probablement les plus étudiés. Les nanotubes de carbone sont des particules de facteur de forme élevé, $L/d > 150$ généralement. Toutefois ces nanotubes sont soumis à des interactions de Van der

Waals fortes conduisant à leur agrégation par le mouvement Brownien dans la dispersion et/ou par cisaillement sous faible intensité¹¹. Il est donc difficile de caractériser la rhéologie de suspensions de nanotubes parfaitement dispersés à l'échelle du nanotube individuel. Il en découle un comportement rhéologique complexe et dépendant du temps que certains attribuent abusivement à de la thixotropie. Le lecteur peut lire l'article de Hobbie¹² pour se rendre compte de cette complexité. De plus, la plupart des études portant sur la viscoélasticité linéaire de telles suspensions se résume généralement à des considérations basiques telles que de savoir si $G' > G''$ ou s'il existe un croisement entre G' et G'' . Cette vision est très restrictive et en fait sans grand intérêt scientifique.

Comparativement à la quasi-majorité de ces travaux, les nano-fibres de polymère (NFP) que nous avons synthétisées dans le cadre de cette thèse vont nous permettre d'étudier la viscoélasticité des suspensions de nanoparticules à haut facteur de forme avec une approche modèle de telles suspensions. En effet, nos NFP sont parfaitement stables dans des suspensions de fluides polaires comme l'eau ou le PEG400 compte tenu de leur fonctionnalité de surface. On pourrait ainsi dire : enfin un système modèle ! Ce modèle est d'autant plus intéressant qu'en fonction de la température les NFP sont parfaitement rigides ($T < T_g$) ou flexibles ($T > T_g$). L'objectif de ce chapitre est donc d'étudier la viscoélasticité linéaire des suspensions de NFP en termes de dynamique moléculaire sur la base du modèle de Doi-Edwards¹³ de la physique de bâtonnets de taille nanométrique (Bâtonnets Brownien).

- *Diffusion Brownienne*

Dans le régime dilué, les particules sont libres de diffuser sans interactions entre elles. Cette diffusivité est contrôlée par les forces browniennes ($\sim k_B T$) dans le fluide de viscosité η_m qui exerce une friction de Stokes ($\sim 6\pi\eta_m R$) sur la particule de rayon R . En fait il faut imaginer la rotation de cette particule autour de son centre de gravité (*rotational diffusion*). Le coefficient de diffusion en régime dilué D_0 s'écrit alors selon l'équation de Stokes-Einstein⁴ (1905):

$$D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta_m R} \tag{6.7}$$

avec	D_0	Le coefficient de diffusion en régime dilué / $m^2 \cdot s^{-1}$
	k_B	la constante de Boltzmann ($1,38 \times 10^{-23} m^2 \cdot kg \cdot s^{-2} \cdot K^{-1}$)
	T	La température / K
	η_m	La viscosité du fluide / Pa.s
	R	La constante universelle des gaz parfaits ($8,31 J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

Le temps que met une particule pour diffuser d'une distance correspondant à son rayon est alors :

$$t_0 = \frac{R^2}{D_0} = \frac{6\pi\eta_m R^3}{k_B T} \quad (6.8)$$

Cette équation permet de définir la notion de suspension et de composite. On peut admettre qu'une suspension est caractérisée par un temps de diffusion brownien du même ordre de grandeur que le temps d'une mesure viscoélastique. Supposons qu'on puisse conduire une mesure à une fréquence de $10^{-3} \text{ rad.s}^{-1}$, le temps caractéristique de la mesure est de l'ordre de 6h. Pour une particule de diamètre $1 \mu\text{m}$, la viscosité du fluide ne doit pas être supérieure à $\eta_m \approx 10 \text{ Pa.s}$ selon l'Eq (6.8) pour des particules sphériques.

- *Les lois d'échelle (Doi-Edwards 1986)*

Le comportement rhéologique des suspensions de NFP dépend fortement de la concentration volumique et du facteur de forme L/d . Pour des nano-fibres de longueur L et de diamètre d , le coefficient de diffusion de rotation dans le régime dilué (D_{r0}) s'exprime selon Doi-Edwards (1986):

$$D_{r0} = \frac{3k_B T (\ln(\frac{L}{d}) - 0,8)}{\pi\eta_m L^3} \quad (6.9)$$

Avec D_{r0} Le coefficient de diffusion de rotation dans régime dilué / s^{-1}

Il est important à ce niveau de préciser les différents régimes de dilution de suspensions de nanoparticules de facteur de forme L/d . Ces régimes de dilution ont été décrits par Doi-Edwards et peuvent être schématisés par la Figure 6.2ci-dessous:

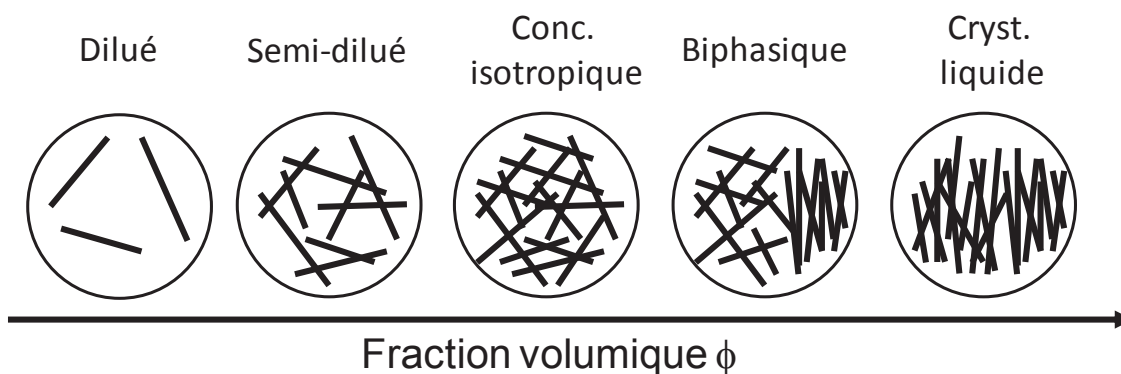


Figure 6.2 – Régimes de concentration dans les suspensions de particules de facteur de forme L/d

Si on définit ν le nombre de particules par unité de volume (par définition : $\phi = \frac{\pi}{4} d^2 L \nu$), le régime dilué est le régime de concentration tel que :

$$\nu L^3 < 1 \quad (6.10)$$

avec ν Le nombre de particules par unité de volume / m^{-3}

La transition entre le régime dilué et le régime semi-dilué se produit donc a priori à la concentration : $\nu = 1/L^3$. Toutefois, des comportements de lois d'échelle montrent que des interférences sur la diffusion des bâtonnets apparaît pour :

$$\nu^3 \approx \beta/L^3 \quad (6.11)$$

avec β La constant adimensionnelle ($\beta \approx 30$)¹⁴

La concentration critique (ϕ^*) entre les régimes diluée et semi-diluée est donc liée avec le facteur de forme L/d :

$$\frac{L}{d} \approx \left(\frac{30\pi}{4\phi^*} \right)^{1/2} \quad (6.12)$$

avec ϕ^* La concentration critique (ϕ^*) entre les régimes diluée et semi-diluée / sans unité

Le régime semi-dilué correspond à un régime de concentration :

$$\beta/L^3 \ll \nu \ll 1/dL^2 \quad (6.13)$$

Au-delà du régime semi-dilué $\nu > 1/dL^2$ apparait le régime concentré isotrope, puis au-delà $\nu > 4,2/dL^2$ le régime nématique est atteint.

Dans le régime semi-dilué, les particules ne peuvent plus diffuser librement car soumises à des interactions entre elles. Leur diffusivité est alors considérablement affaiblie et le coefficient de diffusion de rotation des particules (D_r) s'exprime alors :

$$D_r = A D_{r0} (\nu L^3)^{-2} \quad (6.14)$$

avec D_r Le coefficient de diffusion de rotation des particules / s^{-1}
 D_{r0} Le coefficient de diffusion de rotation dans régime dilué / s^{-1}
 A La constant adimensionnelle ($A \approx 1000$)¹⁵

En admettant une dynamique brownienne des bâtonnets, les lois d'échelle sur la diffusivité et la viscosité newtonienne (η_0) de ces suspensions s'expriment alors selon :

- Régime dilué ($\phi < \phi^*$) :

$$D_{r0} \propto \phi^0 \quad (6.15)$$

$$\eta_0 = \eta_m + \frac{2\nu k_B T}{15D_{r0}} \quad \eta_0 - \eta_m \propto \phi^1 \quad (6.16)$$

- Régime semi dilué ($\phi > \phi^*$) :

$$D_r \propto \phi^2 \quad D_r \propto (\nu L^3)^{-2} \quad (6.17)$$

$$\eta_0 = \frac{\nu k_B T}{10D_r} \quad \eta_0 \propto \phi^3 \quad \eta_0/\eta_m \propto (\nu L^3)^3 \quad (6.18)$$

Nous allons donc analyser le comportement viscoélastique des suspensions de NFP à partir de ces lois d'échelle. Nous étudierons plus particulièrement la flexibilité des NFP sur leur comportement viscoélastique et les lois d'échelle qui en découlent. Nous concluons en décrivant un comportement universel de NFP rigides, de whisker de cellulose et de nanotubes de carbone.

6.2 Partie expérimentale

6.2.1 Les suspensions de nano-fibres de polymère

La formation de nano-fibres est liée essentiellement à l'auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles synthétisés par voie RAFT en émulsion aqueuse (chapitre 4 et 5). Afin d'étudier le comportement viscoélastique des suspensions de nano-fibres, nous avons choisi cinq échantillons parmi lesquels 2WZ86, 2WZ98, 3WZ54 et 2WZ66 contenant des nano-fibres non réticulées, alors que 4WZ112 contient des nano-fibres réticulées. Les structures des nano-fibres ont été confirmées par l'analyse MET (Figure 6.3 et Figure 6.4). Pour tester la stabilité des nano-fibres réticulées dans un bon solvant organique, ces nano-fibres ont été dispersées dans le THF puis séchées et analysées par MET (Figure 6.4-b). Le Tableau 6.1 résume les conditions expérimentales et les résultats obtenus pour ces cinq échantillons. Parmi ces échantillons, les blocs hydrophiles constitués d'AMA et de MAPEG dans des proportions molaires de 50/50 et 67/33 possèdent les mêmes masses molaires théoriques de $16 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. La longueur et la nature du bloc hydrophobe ont été modifiées.

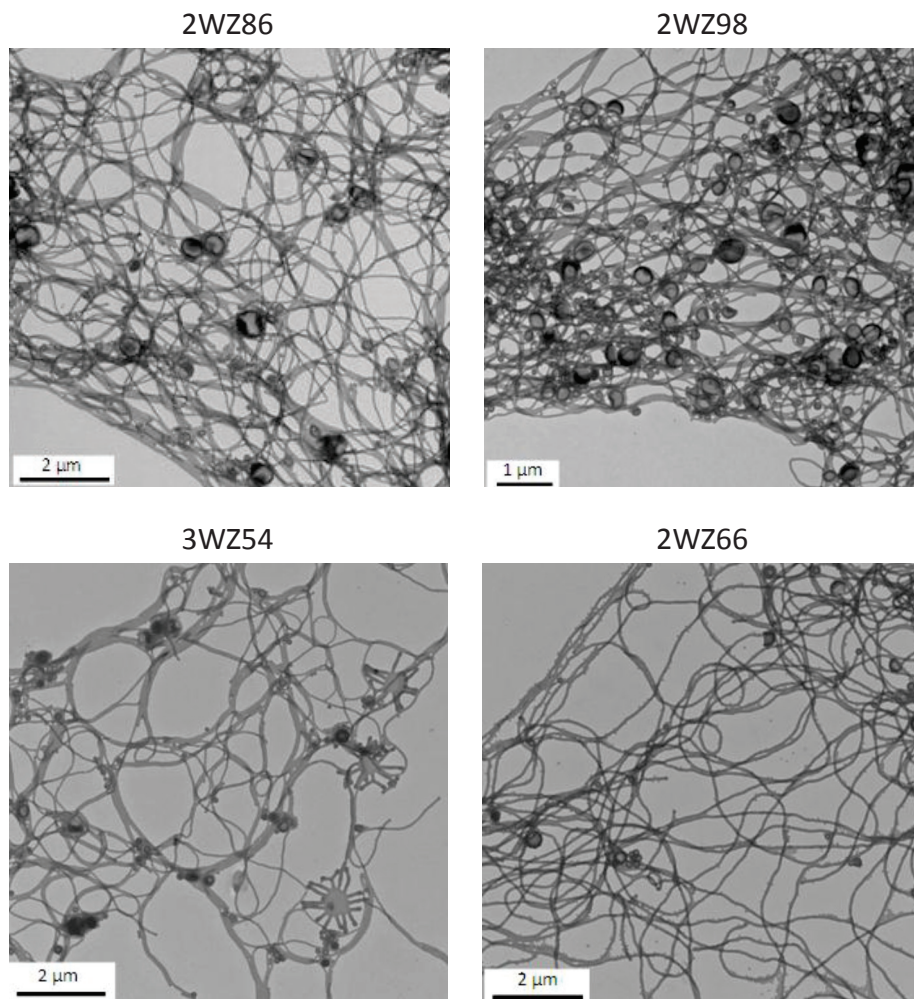


Figure 6.3 – Clichés réalisés par MET des suspensions des différents nano-fibres non réticulées dispersées dans l'eau

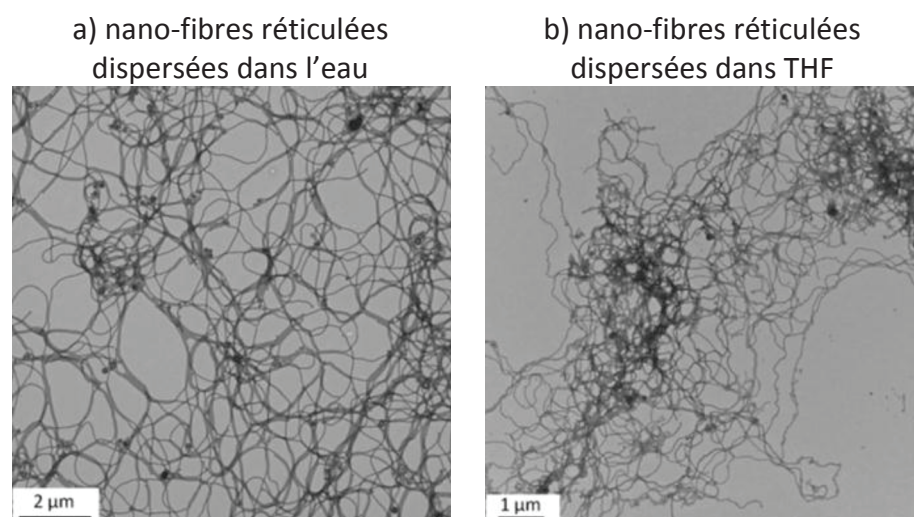


Figure 6.4 – Clichés réalisés par MET des suspensions des nano-fibres réticulées (4WZ112) dispersées dans l'eau a) et dans le THF b).

Tableau 6.1 – Caractéristiques des copolymères à bloc amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-b-PS et P(AMA-co-MAPEG)-b-PMMA synthétisés par la voie RAFT en émulsion aqueuse en présence de macro-agent RAFT P(AMA-co-MAPEG)-TTC.

Exp.	DP _n ^a visé du bloc hydrophile		Bloc hydrophobe	DP _n ^b visé du bloc hydrophobe	Conv. ^c (%)	τ ^d (%)	M _n ^{LS} ^e (kg.mol ⁻¹)	M _w /M _n ^f	d ^g (nm)
	AMA	MAPEG							
2WZ86	15	15	PS	400	99	22,4	75,2	1,42	54
2WZ98	28	14	PS	350	95	23,1	58,1	1,41	44
3WZ54	28	14	PS	350	100	23,1	58,8	1,34	52
2WZ66	15	15	PMMA	400	99	21,3	---	---	65
4WZ112 [#]	28	14	PS	350	98	24,3	---	---	48

[#] Expérience 4WZ112: copolymère à bloc amphiphile P(AMA-co-MAPEG)-b-PS réticulé par le DEGDMA. Les conditions expérimentales et les résultats obtenus sont rassemblés dans le chapitre 4, partie 4.3.4. ^a Rapports molaires [AMA]₀/[agent RAFT]₀ et rapports molaires [MAPEG]₀/[agent RAFT]₀. ^b Rapports molaires [styrène]₀/[agent RAFT]₀ ou [MMA]₀/[agent RAFT]₀. ^c La conversion a été déterminée par gravimétrie. ^d τ représente le taux de solide global (proportion de produits non volatils dans le milieu). ^e La masse molaire moyenne en nombre, M_n^{LS}, a été déterminée par CES dans le THF munie d'une détection par diffusion de la lumière. ^f Les valeurs de M_w/M_n ont été déterminées par CES dans le THF à l'aide d'une calibration réalisée à partir d'étalons de polystyrène. ^g d représente le diamètre moyen des nano-fibres déterminé par analyse MET.

6.2.2 Rhéométrie dynamique

• La viscoélasticité linéaire

Dans le cadre de notre étude rhéologique, nous nous sommes intéressés aux comportements viscoélastiques linéaires des suspensions de NFP. En général, les matériaux peuvent être classés en fonction de leur comportement, ici en cisaillement.

- Le matériau possède un comportement purement visqueux. Il obéit à la loi de Newton :

$$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} \quad (6.19)$$

où

τ	La contrainte de cisaillement / Pa
η ₀	La viscosité newtonienne / Pa.s
γ̇	La vitesse de cisaillement / s ⁻¹

Un comportement purement visqueux est symbolisé par l'amortisseur de viscosité η₀ (Figure 6.5 – a). A noter qu'un fluide est dit Newtonien si sa viscosité dynamique est indépendante de la contrainte

(ou de la déformation) appliquée et de la durée de cisaillement. Lorsque le fluide est non-Newtonien, la viscosité dépend alors du taux de cisaillement ($\dot{\gamma}$).

- Le matériau possède un comportement purement élastique. Il obéit à la loi de Hooke :

$$\tau = G_0 \gamma \tag{6.20}$$

où

	τ	la contrainte de cisaillement / Pa
	G_0	le module de Coulomb ou de cisaillement / Pa
	γ	la déformation / sans unité

Un comportement purement élastique est symbolisé par un ressort de module de cisaillement G_0 (Figure 6.5 – b).

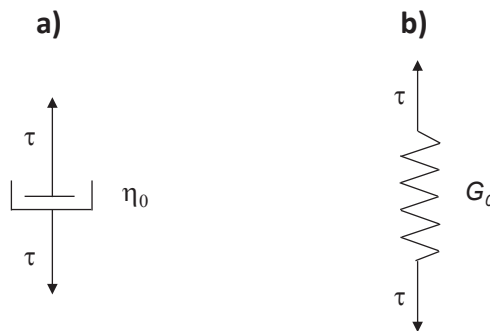


Figure 6.5 – a) amortisseur de viscosité η_0 , b) ressort de module de cisaillement G_0 .

Le comportement viscoélastique linéaire se définit donc en établissant un modèle constitué d'un assemblage analogique et symbolique de ressorts (comportement purement élastique) et d'amortisseurs (comportement purement visqueux).

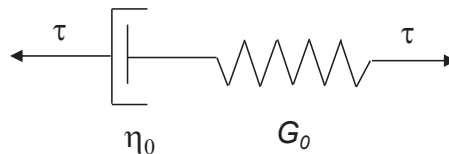


Figure 6.6 – Schéma représentatif de modèle rhéologique standard classique « liquide de Maxwell ».

Le Figure 6.6 nous montre le schéma du fluide de Maxwell dont l'équation constitutive s'écrit :

$$\tau + \lambda_0 \dot{\tau} = \eta_0 \dot{\gamma} \tag{6.21}$$

où

	τ	La contrainte de cisaillement / Pa
	$\dot{\tau}$	La vitesse de la contrainte / Pa.s ⁻¹
	η_0	La viscosité newtonienne / Pa.s
	$\dot{\gamma}$	La vitesse de cisaillement / s ⁻¹
	λ_0	le temps de relaxation, $\lambda_0 = \eta_0 / G_0$ / s

Pour un fluide de Maxwell, le module de cisaillement est de la forme :

$$G(t) = G_0 \exp(-t/\lambda_0) \tag{6.22}$$

- *Le module complexe de cisaillement*

Une méthode expérimentale classique pour identifier le comportement viscoélastique consiste à soumettre le matériau à un cisaillement sinusoïdal de type :

$$\gamma^* = \gamma_0 \exp(j\omega t) \quad (6.23)$$

où

	γ^*	La déformation sinusoïdale / sans unité
	γ_0	L'amplitude de la déformation / sans unité
	ω	La pulsation / rad.s ⁻¹

La contrainte mesurée est alors :

$$\tau^* = \tau_0 \exp[j(\omega t + \delta)] \quad (6.24)$$

où

	τ^*	La contrainte sinusoïdale / Pa
	τ_0	L'amplitude de la contrainte / Pa
	ω	La pulsation / rad.s ⁻¹
	δ	Le déphasage entre la déformation imposée et la contrainte mesurée / sans unité

A noter qu'expérimentalement on peut très bien également appliquer une contrainte et mesurer la déformation résultante. On parle alors de rhéométrie à contrainte imposée.

On définit alors le module de cisaillement $G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega)$:

$$G^*(\omega) = \frac{\tau^*(\omega)}{\gamma^*(\omega)} = \frac{\tau_0}{\gamma_0} e^{j\delta} \quad (6.25)$$

Soit :

$$G'(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \cos(\delta) \text{ et } G''(\omega) = \frac{\tau_0}{\gamma_0} \sin(\delta) \quad (6.26)$$

où

	$G'(\omega)$	La module de conservation / Pa
	$G''(\omega)$	La module de perte / Pa

$G'(\omega)$ est la composante en phase avec la déformation, elle rend compte du caractère élastique du matériau et est appelée module élastique ou module de conservation (*storage modulus*). L'énergie stockée est récupérable. $G''(\omega)$ déphasé de δ par rapport à la déformation correspond au caractère visqueux du fluide et est appelé module visqueux ou module de perte (*loss modulus*). L'énergie correspondante est perdue par dissipation. L'angle δ est appelé l'angle de perte, par définition $\tan(\delta) = G''/G'$.

Pour un fluide de Maxwell obéissant à l'Eq (6.22), le module complexe de cisaillement s'exprime (par définition: $G^*(\omega) = j\omega \int_{-\infty}^{+\infty} G(t)e^{-j\omega t} dt$):

$$G' = \frac{G_0 \omega^2 \lambda_0^2}{1 + \omega^2 \lambda_0^2} \quad \text{et} \quad G'' = \frac{G_0 \omega \lambda_0}{1 + \omega^2 \lambda_0^2} \quad (6.27)$$

Le comportement asymptotique dans la zone terminale de relaxation (basses fréquences) est alors :

$$G' \propto \omega^2 \quad \text{et} \quad G'' \propto \omega^1 \quad (6.28)$$

et dans la zone plateau (hautes fréquences) :

$$G' = G_0 \quad (6.29)$$

Il est à noter qu'il existe peu de systèmes pouvant être décrit par un modèle de Maxwell simple. Généralement on est obligé de considérer un modèle de Maxwell généralisé sous une forme discrète voire continue des temps de relaxation.

6.2.3 Etude expérimentale

- *Géométrie plan-plan*

Pour toutes les études du comportement viscoélastique des suspensions de NFP, nous avons choisi le rhéomètre (AR2000, TA Instrument) équipé d'une géométrie plan-plan. Cette géométrie est composée de deux disques coaxiaux et parallèles. La suspension est placée entre ces deux disques circulaires de rayon r séparés par un entrefer h , comme présenté sur la Figure 6.7. La surface des deux disques est lisse dans notre cas. Le disque inférieur est fixe, l'écoulement dans cette géométrie est généré par la rotation du cylindre supérieur. Les avantages de cette géométrie résident dans la faible quantité de fluide à utiliser, dans sa mise en place et par un nettoyage facile. Néanmoins, il faut noter que la vitesse de déformation dans l'entrefer n'est pas homogène. Cette vitesse est nulle au centre et maximale au niveau de la périphérie du disque. En effet rappelons que la vitesse de déformation dans un écoulement permanent sous une vitesse angulaire Ω est donnée par $\dot{\gamma} = \frac{r\Omega}{h}$.

Toutefois compte tenu que nos suspensions sont caractérisées dans le domaine de la viscosité linéaire, domaine des petites déformations, le choix d'une géométrie plan-plan est totalement justifié et physiquement valable. Rappelons également que le couple (contrainte) exercé est proportionnel à r^4 , nous donnant ainsi la possibilité de jouer considérablement sur la sensibilité du système de mesure par le choix judicieux du rayon.

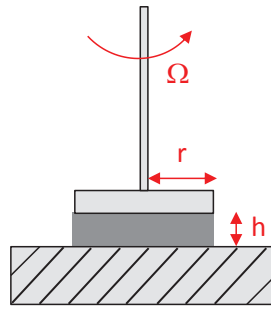


Figure 6.7 – Schéma de principe de rhéomètre plan-plan.

Pour la partie expérimentale de notre étude, l'entrefer h entre les deux plateaux a été fixé à 1 mm. Lorsque les suspensions sont visqueuses ($\phi \geq 2\%$ pour les nano-fibres non réticulées et $\phi \geq 1\%$ pour les nano-fibres réticulées), les analyses sont effectuées avec une géométrie plan-plan dont le diamètre est de 25 mm. Pour les suspensions très diluées, le diamètre de 40 mm a été choisi pour les analyses. La contrainte de cisaillement a été fixée à 3 Pa afin d'être dans le domaine linéaire c'est-à-dire dans notre étude que la stabilité des suspensions de NFP ne soit pas détruite et qu'elles restent dans leur état d'équilibre isotrope. Le module complexe de cisaillement (G^*) est mesuré entre $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ et 100 rad.s^{-1} . Pour éviter l'évaporation de l'eau pendant l'étude, la surface extérieure de la suspension a été protégée par une couche d'huile. En revanche, nous n'avons pas eu besoin de mettre cette couche d'huile pour les suspensions des nano-fibres réticulées dans une matrice de PEG400. A noter que la régulation de température est assurée par un chauffage Peltier.

- *Exemple de comportement viscoélastique*

La Figure 6.8 montre un exemple typique de résultats obtenus pour une suspension aqueuse de NFP. Nous observons aux basses fréquences que la composante visqueuse l'emporte sur la composante élastique ($\tan\delta > 1$) décrivant ainsi une zone de relaxation terminale caractéristique de ces suspensions. Les pentes à basses fréquences, en représentation double-logarithmiques de modules d'élasticité et de perte, donnent respectivement $G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega^1$. De plus, à haute fréquence, le module d'élasticité tend vers un plateau (ici peu marqué) dont la valeur est le module au plateau (G_0).

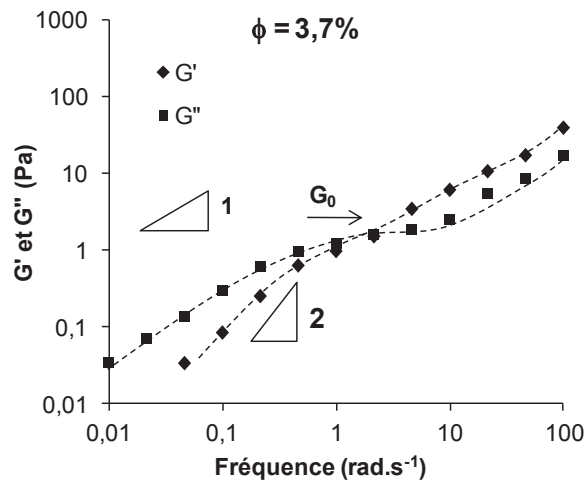


Figure 6.8 – Exemple d'une courbe fréquence – modules d'une suspension de NFP

A partir de ce comportement viscoélastique proche qualitativement d'un fluide de Maxwell, nous pouvons mesurer la viscosité newtonienne (viscosité limite à la fréquence nulle (η_0), zero shear viscosity) et la complaisance de fluage à l'équilibre (J_e^0) :

$$\eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad J_e^0 = \frac{1}{\eta_0^2} \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G'(\omega)}{\omega^2} \quad (6.30)$$

6.3 Comportement viscoélastique des nano-fibres de polymère en suspension à température ambiante ($T < T_g$)

Les résultats ci-après ont fait l'objet de la publication suivante¹⁶ :

Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Macromolecules* **2012**, 45, 5273-5280.

6.3.1 Observations générales

La Figure 6.9 montre les variations du module d'élasticité $G'(\omega)$ et du module de perte $G''(\omega)$ en fonction de la fréquence d'oscillation pour différentes fractions volumiques de NFP (suspension aqueuse 2WZ86 à titre d'exemple). Nous observons pour des concentrations inférieures à 6,2% que le comportement viscoélastique des suspensions NFP décrit une zone terminale de relaxation ($G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega^1$) aux basses fréquences. Nous remarquons également sur cette figure que cette zone terminale est décalée vers les basses fréquences lorsque la concentration en NFP augmente. Au-delà de la concentration de 7,3 % cette zone terminale d'écoulement n'est plus décrite du moins dans l'intervalle de fréquences expérimental accessible $0,01 < \omega \text{ (rad.s}^{-1}\text{)} < 100$.

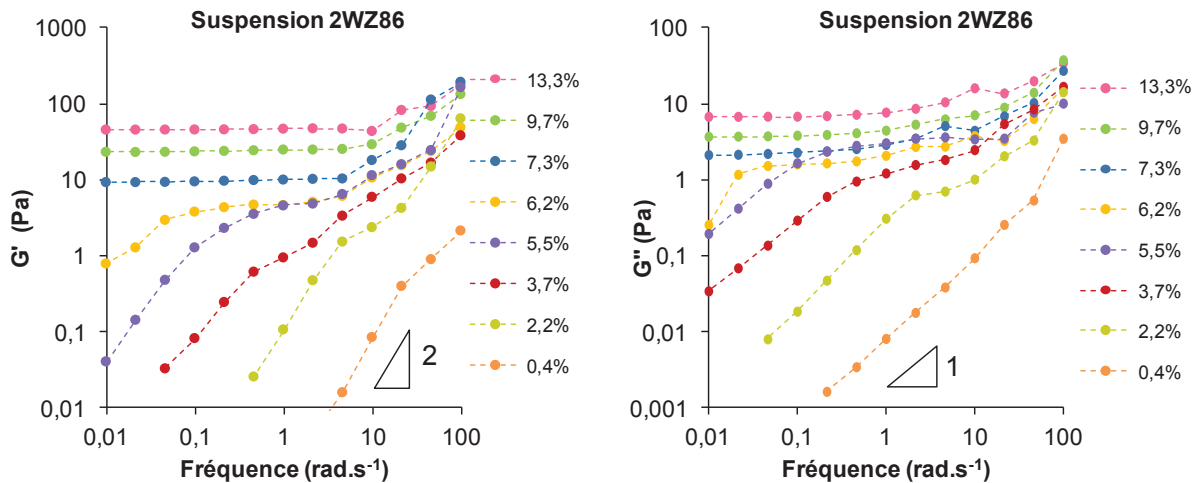


Figure 6.9– Variations des modules G' (gauche) et G'' (droite) en fonction de la fréquence pour la suspension aqueuse (2WZ86) à différentes concentrations volumiques en NFP, $T=22^{\circ}\text{C}$.

La Figure 6.10 montre plus spécifiquement ce type de comportement viscoélastique aux concentrations de 3,7% (régime semi-dilué) et 13,3% (régime concentré). La zone terminale (zone d'écoulement) a pour origine les forces browniennes qui sont dominantes par rapport aux forces visqueuses. Pour déterminer la prépondérance de ces forces, on détermine généralement le nombre adimensionnel de Péclet qui est le rapport entre le temps de diffusion brownien d'une nano-fibre et le temps caractéristique de l'écoulement. Ce nombre de Péclet s'écrit alors : $P_e = \omega \gamma_0 / D_r$ avec D_r le coefficient de diffusion de rotation des particules et γ_0 la déformation appliquée. Pour des suspensions de NFP dans le régime semi-dilué, on obtient $P_e \approx 10$ pour $\omega \approx 1 \text{ rad.s}^{-1}$, $D_r \approx 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ et $\gamma_0 \approx 0,01$ (choisie comme la déformation critique entre le domaine linéaire et le domaine non linéaire). Ce nombre de Péclet est petit pour les faibles concentrations montrant ainsi que le mouvement brownien est dominant dans le régime dilué et le régime semi-dilué.

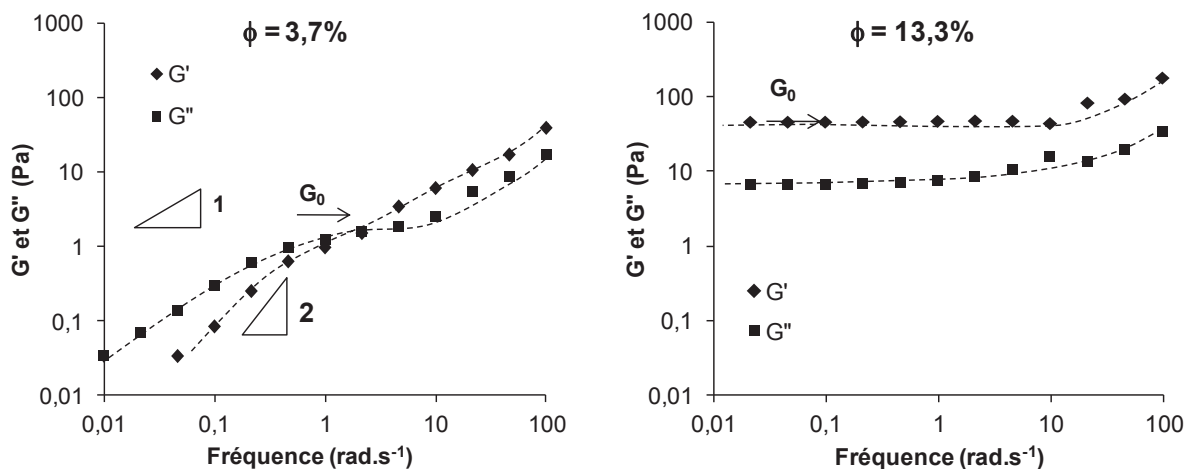


Figure 6.10– Variation des modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour les concentrations en NFP de 3,7 et 13,3%. Suspension aqueuse (2WZ86), $T=22^{\circ}\text{C}$.

Tableau 6.2 – Détermination des paramètres viscoélastiques pour les différentes suspensions de NFP.

ϕ (%)	η_0 (Pa.s)	G_0 (Pa)	ϕ (%)	η_0 (Pa.s)	G_0 (Pa)
Suspension aqueuse (2WZ86)			Suspension aqueuse (2WZ98)		
0	0,001	-	0	0,001	-
0,2	0,001	-	0,2	0,002	-
0,3	0,002	-	0,4	0,003	-
0,6	0,010	-	3,1	0,410	-
2,2	0,320	-	3,6	0,457	-
3,7	3,4	1,5	5,6	2,51	0,8
5,5	7,9	4,5	6,7	5,89	4
6,2	95	5,0	7,1	5,94	6
7,3	-	9,7	8,7	-	33
9,7	-	23,0	10,1	-	50
13,3	-	45,7	13,8	-	172
Suspension aqueuse (3WZ54)			Suspension dans le PEG400 à 25°C(4WZ112)		
0	0,001	-	0	0,09	-
0,2	0,002	-	0,04	0,110	-
1,6	0,040	-	0,08	0,113	-
4,8	3,63	2,5	0,15	0,117	-
5,5	3,80	5	0,30	0,132	-
6,5	6,03	10	1,00	0,68	-
8,4	-	80	2,00	8,30	1
Suspension aqueuse (2WZ66)			3,00	25	2,1
0	0,001	-	4,00	60	4,2
0,3	0,003	-	5,00	320	10
0,9	0,008	-	6,00	-	17
5,8	1,91	-	7,00	-	30
7,7	6,31	15	8,00	-	45
8,4	100	23	10,0	-	80
10,6	-	30	15,0	-	180
12	-	115			

Pour les suspensions concentrées telles que $\phi \geq 7,3\%$ le module de conservation G' dépend peu de la fréquence et définit le module au plateau G_0 (*glassy suspensions*) dont la valeur augmente considérablement avec la concentration en NFP (Tableau 6.2). D'autre part la viscosité newtonienne ne peut plus être observée dans ce régime concentré du moins dans le domaine des fréquences accessibles. L'écoulement en cisaillement est alors prépondérant par rapport au mouvement brownien qui est considérablement ralenti avec la concentration des NFP. Les forces visqueuses sont dominantes et induisent l'orientation des nano-fibres dans la direction de l'écoulement. Ces

suspensions présentent alors un comportement non linéaire de type rhéofluidifiant. A noter que les suspensions 4WZ112 de nano-fibres de polystyrène réticulées en suspension dans le PEG400 montrent un comportement viscoélastique rigoureusement identique à température ambiante.

6.3.2 Détermination de la longueur des nano-fibres

Le diamètre de nano-fibres a pu être mesuré facilement à partir de clichés de MET alors qu'il s'est avéré impossible de déterminer leur longueur moyenne (de l'ordre du micromètre). Nous pouvons toutefois calculer cette longueur moyenne à partir de la transition entre le régime dilué et le régime semi-dilué des viscosités newtonienne de ces suspensions. D'un point de vue expérimental, la concentration critique (ϕ^*) entre le régime dilué et le régime semi-dilué a été déterminée en traçant la courbe de viscosité newtonienne en fonction de la concentration pour les cinq échantillons. (Figure 6.11). La concentration critique a ainsi été mesurée à partir de l'intersection des deux droites de pente 1 ($\eta_0 - \eta_m \propto \phi^1$, Eq (6.16)) et 3 ($\eta_0 \propto \phi^3$, Eq (6.18)). A noter que ces concentrations critiques sont toutes inférieures à 0,01. Ainsi, la longueur moyenne des nano-fibres peut être déterminée expérimentalement à partir des mesures rhéologiques. La longueur moyenne de nano-fibres est de l'ordre de 3 μm . Plus précisément le facteur de forme calculé à partir de l'Eq (6.12), est compris entre 54 et 75 comme reporté dans le Tableau 6.3. Toutefois pour valider cette méthode de détermination de la longueur des nano-fibres il nous faut la comparer à une autre méthode directe. Pour cela nous avons aussi mesuré la viscosité intrinsèque des suspensions de NFP. En effet, le facteur de forme L/d peut être également calculé à partir de la relation empirique de Barnes¹⁰ (l'Eq (6.4)) : $[\eta]_0 = 0,07 \left(\frac{L}{d}\right)^{5/3}$.

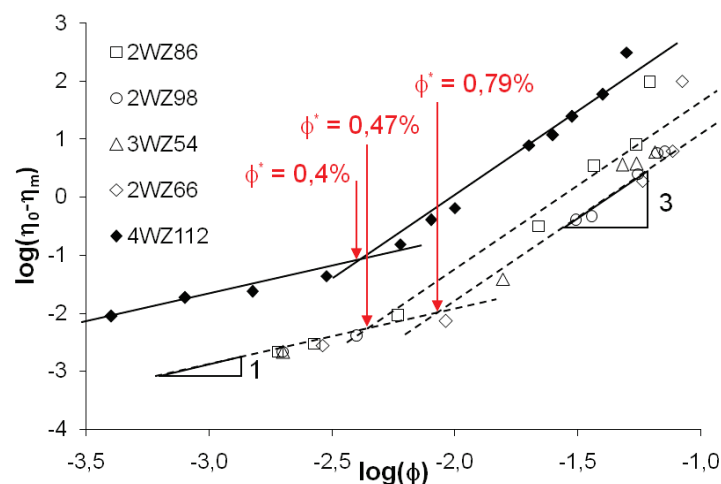


Figure 6.11 – Détermination de la concentration critique entre le régime dilué et semi-dilué. Variation de $\log(\eta_0 - \eta_m)$ en fonction de $\log \phi$ pour les différentes suspensions. $T=22^\circ\text{C}$ (Symboles creux : suspensions des différents nano-fibres non réticulées dispersées dans l'eau. Symboles pleins : suspension de nano-fibres réticulées dispersées dans le PEG400)

D'après l'Eq (6.2), l'extrapolation à concentration nulle donne la valeur de la viscosité intrinsèque comme montré sur la Figure 6.12. Nous mesurons que la viscosité intrinsèque est de l'ordre de 80 ± 10 pour toutes les suspensions de NFP (Figure 6.12). En conséquence le facteur de forme L/d est égal à 68 ± 5 . Ce résultat est totalement en accord avec les valeurs expérimentales précédemment obtenues à partir de la concentration critique entre le régime dilué et le régime semi-dilué.

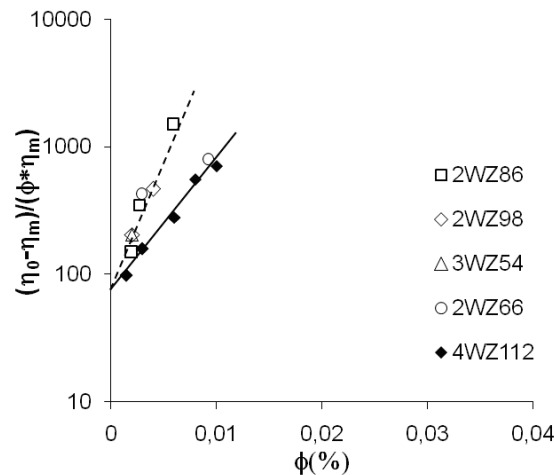


Figure 6.12 – Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta_0]$. Variation de $(\eta_0 - \eta_m) / (\phi * \eta_m)$ en fonction de la concentration pour les différentes suspensions, $T=22^\circ\text{C}$. (Symboles creux : suspensions des différents nano-fibres non réticulées dispersées dans l'eau. Symboles pleins : suspension de nano-fibres réticulées dispersées dans le PEG400)

6.3.3 Diffusion et Lois d'échelle

Connaissant la longueur des nano-fibres, on peut maintenant répondre à la question de leur rigidité. La longueur de persistance (l_p) caractérise la flexibilité d'une fibre, l_p indique la distance à partir de laquelle une fibre ne peut plus être considérée comme parfaitement rigide. Cette longueur peut être calculée simplement par l'équation $l_p = (\pi/64)(E/k_B T)d^4$ avec E le module de Young, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue et d le diamètre moyen de la fibre. Nous trouvons alors dans le cas de nos nano-fibres ($d \approx 50\text{nm}$, module d'Young (E) de matériaux de polystyrène est de l'ordre de 10^9 Pa) que l_p est de l'ordre de 0,07 m. Cette longueur de persistance est beaucoup plus grande que la longueur moyenne d'une nano-fibre. Nous pouvons donc conclure que les nano-fibres de polymère sont parfaitement rigides. Cette hypothèse vérifiée, nous pouvons également calculer le coefficient de diffusion de rotation D_{r0} dans le régime dilué (Eq (6.9)). Les valeurs sont reportées dans le Tableau 6.3.

A priori ces nano-fibres sont parfaitement rigides et obéissent à une dynamique brownienne. Les lois d'échelle observées sur la viscosité newtonienne de ces suspensions en régimes dilué et semi-dilué confirment une nouvelle fois ces hypothèses comme montré sur la Figure 6.11. En effet on observe en accord avec la théorie de Doi-Edwards les lois de puissance suivantes:

Régime dilué (l'Eq (6.16)): $\eta_0 - \eta_m \propto \phi^1$

Régime semi dilué (l'Eq (6.18)): $\eta_0 \propto \phi^3$

Tableau 6.3 – Détermination du facteur de forme L/d et de coefficient de diffusion D_{r0} en régime dilué.

Suspension	d^a (nm)	$\phi^* \times 10^3$	L/d^b	L^c (μm)	D_{r0} (s^{-1})
2WZ86	54	4,7	70	3,8	0,24
2WZ98	44	7,9	54	2,4	0,90
3WZ54	52	7,9	54	2,8	0,54
2WZ66	65	7,9	54	3,5	0,33
4WZ112	48	4,0	75	3,7	0,28

^a Diamètre en moyen déterminé par MET. ^b L/d déterminé à partir de la concentration entre le régime dilué et semi-dilué. ^c Longueur moyenne déterminé par la valeur de L/d .

Enfin le coefficient de diffusion D_r dans le régime semi-dilué est déterminé à partir de la viscosité newtonienne comme indiqué par l'Eq (6.18). La constante A de l'Eq (6.14) peut être ainsi calculée en ayant préalablement déterminé D_{r0} . Les valeurs des coefficients de diffusion D_r et la constante adimensionnelle A sont reportées dans le Tableau 6.4. On remarque que le coefficient de diffusion diminue considérablement en augmentant la concentration en nano-fibres traduisant que les mécanismes de relaxation de nature brownienne sont considérablement ralentis par les contacts de plus en plus nombreux entre nano-fibres. Les valeurs de la constante A seront discutées en dernière partie de ce chapitre.

Tableau 6.4 – Détermination du coefficient de diffusion D_r et de la constante adimensionnelle A .

ϕ (%)	η_0 (Pa.s)	vL^3	D_r^a (s^{-1})	A^b
Suspension aqueuse 2WZ86 ($L/d = 70$; $D_{r0} = 0,24 \text{ s}^{-1}$)				
0	0,001	0	-	-
0,2	0,001	12	-	-
0,3	0,002	17	-	-
0,6	0,010	8	$2,77 \times 10^{-2}$	160
2,2	0,320	140	$3,27 \times 10^{-3}$	260
3,7	3,4	240	$5,13 \times 10^{-4}$	120
5,5	7,9	350	$3,25 \times 10^{-4}$	170
6,2	95	400	$3,05 \times 10^{-5}$	20

Suspension aqueuse 2WZ98 (L/d = 54; $D_{r0} = 0,90 \text{ s}^{-1}$)				
0	0,001	0	-	-
0,2	0,002	8	-	-
0,4	0,003	15	-	-
3,1	0,410	120	$8,72 \times 10^{-3}$	140
3,6	0,457	140	$8,86 \times 10^{-3}$	190
5,6	2,51	210	$2,51 \times 10^{-3}$	130
6,7	5,89	250	$1,28 \times 10^{-3}$	90
7,1	5,94	270	$1,35 \times 10^{-3}$	110
Suspension aqueuse 3WZ54 (L/d = 54; $D_{r0} = 0,54 \text{ s}^{-1}$)				
0	0,001	0	-	-
0,2	0,002	8	-	-
1,6	0,040	60	$2,69 \times 10^{-2}$	180
4,8	3,63	180	$9,01 \times 10^{-4}$	60
5,5	3,80	210	$9,86 \times 10^{-4}$	80
6,5	6,03	250	$7,36 \times 10^{-4}$	80
Suspension aqueuse 2WZ66 (L/d = 54; $D_{r0} = 0,33 \text{ s}^{-1}$)				
0	0,001	0	-	-
0,3	0,003	10	$4,80 \times 10^{-2}$	-
0,9	0,008	30	$4,10 \times 10^{-2}$	120
5,8	1,91	200	$1,13 \times 10^{-3}$	130
7,7	6,31	260	$4,52 \times 10^{-4}$	90
8,4	100	280	$3,11 \times 10^{-5}$	10
Suspension dans le PEG400 4WZ112 à 25°C (L/d = 75; $D_{r0} = 3,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$)				
0,04	0,09	2	-	-
0,08	0,110	5	-	-
0,15	0,113	9	-	-
0,30	0,117	18	$1,4 \times 10^{-3}$	110
1,00	0,132	59	$9,1 \times 10^{-4}$	800
2,00	0,68	117	$1,5 \times 10^{-4}$	520
2,50	8,30	147	$1,2 \times 10^{-4}$	670
3,00	25	176	$7,3 \times 10^{-5}$	580
4,00	60	235	$4,1 \times 10^{-5}$	570
5,00	320	294	$9,7 \times 10^{-6}$	220

^a Coefficient de diffusion (D_r) déterminé à partir de l'Eq (6.18). ^b Constante adimensionnelle A déterminée à partir de l'Eq (6.14).

6.4 Comportement viscoélastique des nano-fibres de polymère en suspension dans le PEG400 à haute température ($T > T_g$)

Les résultats ci-après ont fait l'objet de la publication suivante¹⁸:

Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Soft Matter* **2013**, 9, 2197-2205.

6.4.1 Etude des modules dynamiques complexes

L'objectif de ce chapitre est d'étudier les propriétés viscoélastiques des suspensions de NFP à $T > T_g$. Pour mener à bien cette étude nous avons utilisé les nano-fibres réticulées 4WZ112 en suspension dans le PEG permettant ainsi d'étudier le comportement viscoélastique de ces suspensions à des températures nettement supérieures ($T < 165^\circ\text{C}$) à la température de transition vitreuse des nano-fibres ($T_g \approx 95^\circ\text{C}$). Si on suppose que le module caoutchoutique de cisaillement est 10^5 Pa pour $T > T_g$, la longueur de persistance à 130°C des nano-fibres est alors de 5×10^{-6} m. Par conséquent, le rapport L/l_p est de l'ordre de 1 montrant ainsi que les fibres ne sont plus parfaitement rigides et qu'elles sont plutôt des nano-objets flexibles. D'autre part, on peut se demander si ces nano-fibres réticulées sont stables thermiquement, en d'autres termes si elles se coupent pas à $T > T_g$. La Figure 6.13 montre que les nano-fibres réticulées maintiennent leur intégrité de forme sous un traitement de cisaillement, dans le domaine linéaire toutefois, à 130°C pendant 1h.

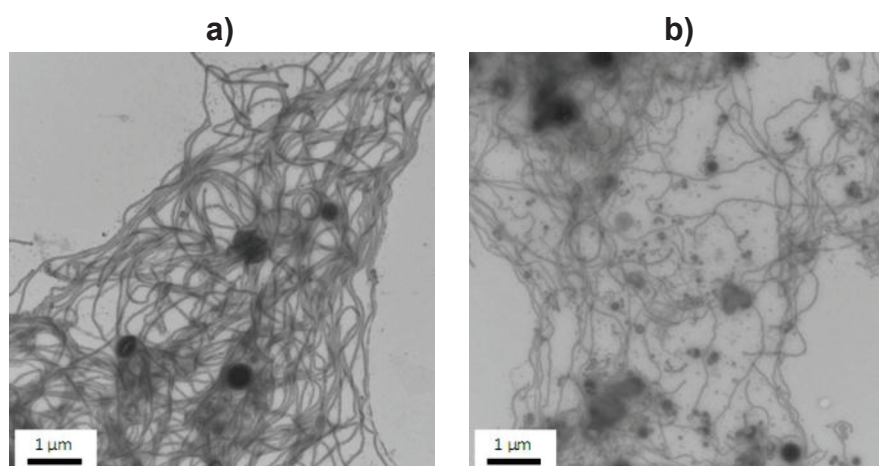


Figure 6.13 – Clichés réalisés par MET des suspensions des nano-fibres réticulées (4WZ112) dispersées dans le PEG400 à 25°C avant a) ou après b) avoir été chauffées à 130°C sous une déformation linéaire pendant 1h.

Il est à noter également que le PEG400 dont la masse molaire est $M_w \approx 400 \text{ g.mol}^{-1}$ a été choisi volontairement de sorte que les chaînes de PEG ne soient pas enchevêtrées physiquement et obéissent au régime de relaxation de Rouse.

La Figure 6.15 montre les variations des modules G' et G'' en fonction de la fréquence à $T = 25^\circ\text{C}$ ($T < T_g$) et à $T = 130^\circ\text{C}$ ($T > T_g$). Pour $T < T_g$, le comportement viscoélastique de ces suspensions de NFP réticulées a déjà été reporté dans la partie 6.3. Comme pour les suspensions aqueuses, les suspensions de NFP réticulées se comportent comme une suspension brownienne aux faibles concentrations et décrivent clairement une zone de relaxation terminale ($G' \propto \omega^2$ et $G'' \propto \omega^1$). Au-delà de 4% (Figure 6.15, $\phi=10\%$), on a observé un comportement élastique $G' = G_0$.

Pour $T > T_g$, la zone terminale d'écoulement est observée pour toutes les différentes concentrations de NFP étudiées. A priori, on peut dire que les nano-fibres réticulées obéissent à une dynamique brownienne dans des gammes de concentration allant du régime dilué au régime semi-dilué voire concentré. En fait, nous pouvons supposer qu'il existe un changement de conformation des nano-fibres lorsque la température de la suspension est supérieure à la T_g des nano-fibres. De plus ce changement de conformation (rigide/flexible) est réversible en température comme le montre la Figure 6.14. Le changement des comportements spécifiques est ainsi schématisé sur la Figure 6.16.

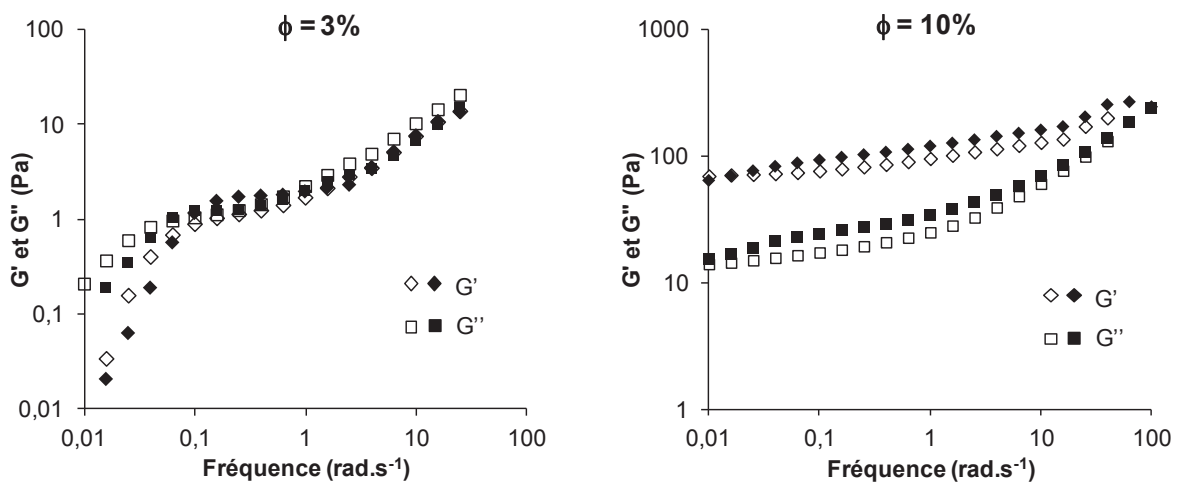


Figure 6.14 – Variation des modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour deux concentrations de la suspension 4WZ112 contenant les fibres réticulées dispersées dans le PEG400 (gauche: $\phi = 3\%$; droite: $\phi = 10\%$). Symbole vide : $T = 25^\circ\text{C}$, symbole plein : $T = 25^\circ\text{C}$ après avoir soumis les échantillons à 130°C pendant 1 h.

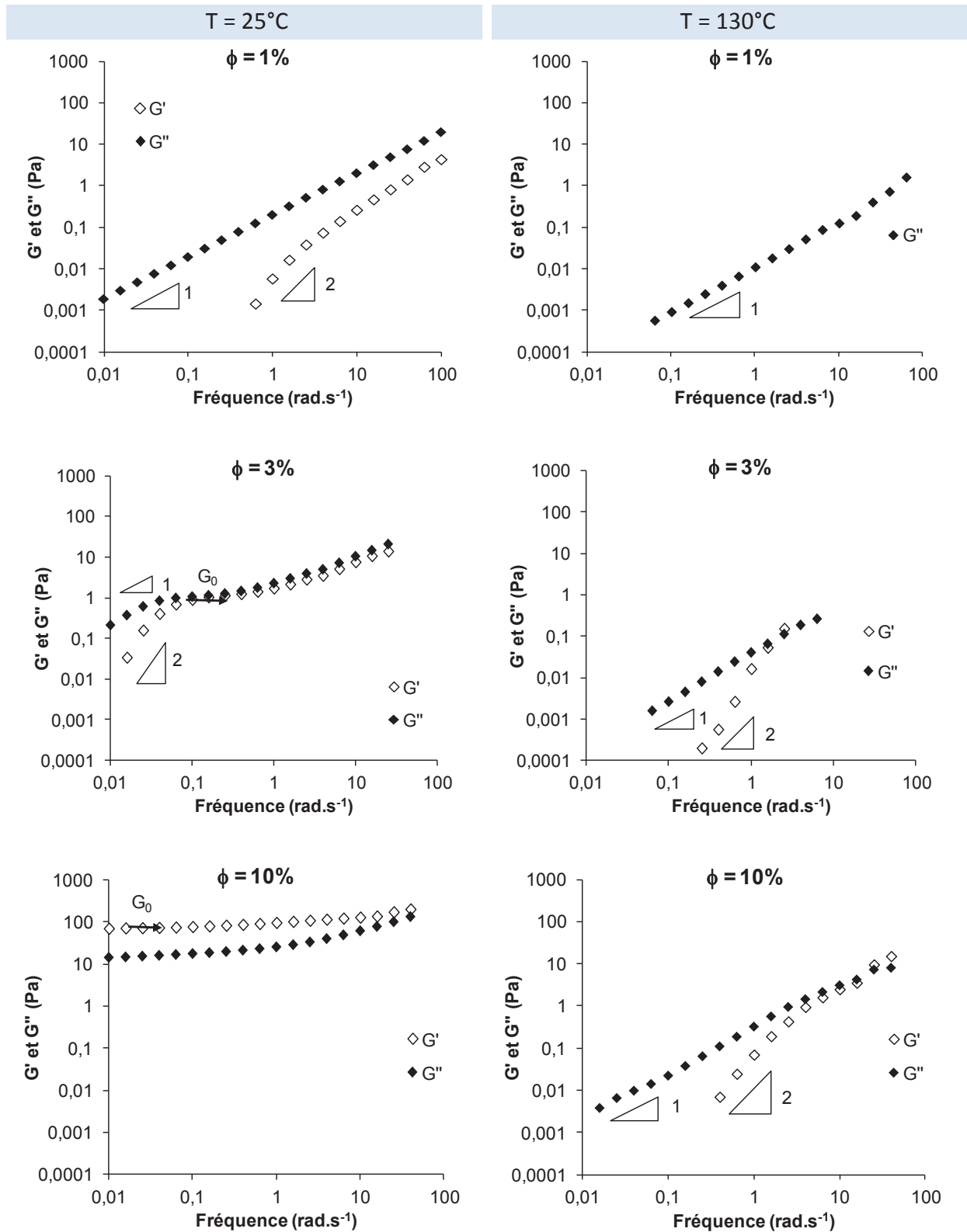


Figure 6.15 –Variations des modules G' et G'' en fonction de la fréquence pour les différentes concentrations de la suspension 4WZ112 contenant les fibres réticulées dispersées dans le PEG400. $T = 25^\circ\text{C}$ (figures de gauche) et $T = 130^\circ\text{C}$ (figures de droite).

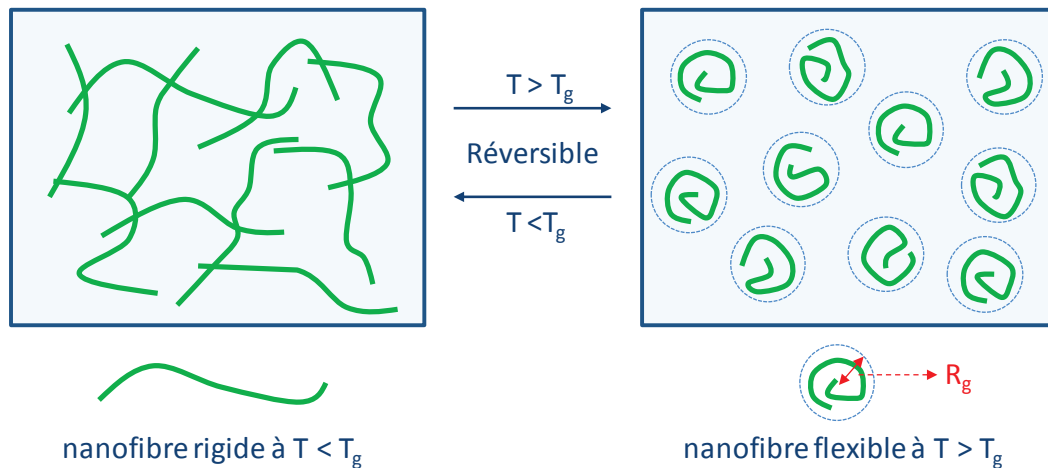


Figure 6.16 – Schéma représentatif du changement de conformation des fibres en fonction de la température; Conséquences sur le comportement viscoélastique de leurs suspensions.

A partir de la Figure 6.17, nous pouvons mesurer la viscosité newtonienne de ces suspensions à $T = 25^\circ\text{C}$ et $T = 130^\circ\text{C}$. La Figure 6.17 montre la variation de la viscosité newtonienne réduite en fonction de la concentration en nano-fibres. La valeur expérimentale de la viscosité η_m du PEG400 est égale à $0,09 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à 25°C et à $0,006 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à 130°C . Cette courbe montre que la viscosité newtonienne réduite est beaucoup plus faible à 130°C qu'à 25°C dans le régime semi-dilué. On peut supposer que la flexibilité des chaînes à $T > T_g$ est à l'origine de ce phénomène.

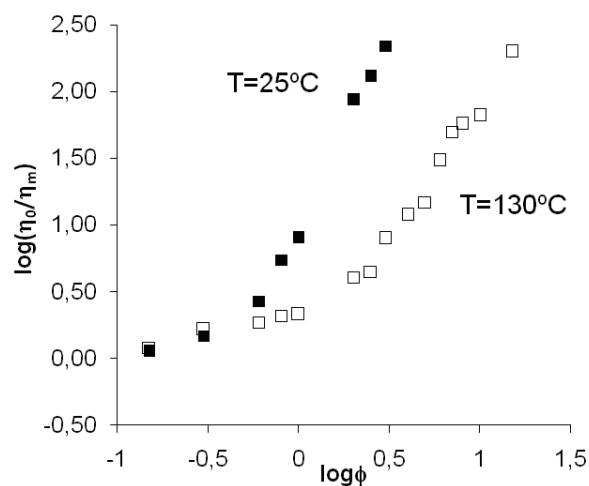


Figure 6.17 – Variation la viscosité newtonienne réduite en fonction de la concentration en nano-fibres réticulées pour la suspension 4WZ112 à 25°C ($T < T_g$) et à 130°C ($T > T_g$).

6.4.2 Diffusion et lois d'échelle

Pour $T < T_g$, on rappelle que les nano-fibres peuvent être assimilées à des bâtonnets rigides. La viscosité newtonienne est proportionnelle alors à ϕ^3 dans le régime semi-dilué comme prédit par le modèle de Doi-Edwards et comme observé expérimentalement sur la Figure 6.18.

A $T = 130^{\circ}\text{C}$ ($T > T_g$), nous observons que la viscosité newtonienne suit une loi d'échelle différente puisqu'elle est proportionnelle à ϕ^2 ($\eta_0 \propto \phi^2$) dans le régime semi-dilué. Le modèle de Doi-Edwards ne peut plus s'appliquer à cette température en raison de la flexibilité des nano-fibres. Cette loi puissance est plutôt à comparer avec les lois puissances décrites pour les solutions de polymères (Huggins et al¹⁹).

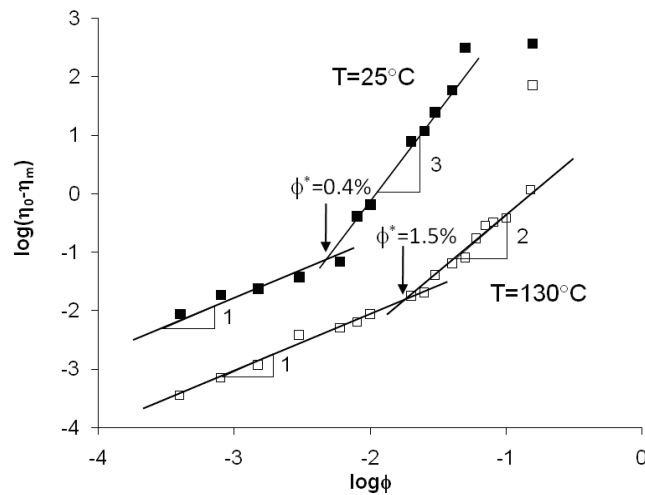


Figure 6.18 – Lois d'échelle : Variation de $\log(\eta_0 - \eta_m)$ en fonction de $\log \phi$ pour la suspension 4WZ112 à 25°C ($T < T_g$) et à 130°C ($T > T_g$).

Une chaîne de polymère flexible adopte une conformation de type pelote statistique définie par son rayon de giration R_g (diamètre moyen) (Figure 6.16). Dans les années 80, Benoît Mandelbrot²⁰ introduisit la notion de fractalité pour ces solutions et établit la relation suivante entre ν^* et R_g à la concentration critique entre le régime dilué et semi-dilué :

$$\nu^* \approx 1/R_g^3 \tag{6.31}$$

où $\left\{ \begin{array}{l} \nu^* \text{ Le nombre de particules critique par unité de volume / m}^{-3} \\ R_g \text{ Le rayon de giration / m} \end{array} \right.$

De plus, Larson et al²¹ a montré que la transition entre le régime dilué et le régime semi-dilué peut être décrite à partir de la viscosité intrinsèque :

$$\phi^* \approx 1/[\eta_0] \tag{6.32}$$

où $\left\{ \begin{array}{l} \phi^* \text{ La transition entre le régime dilué et le régime semi-dilué / sans unité} \\ [\eta_0] \text{ La viscosité intrinsèque / sans unité} \end{array} \right.$

A 130°C , nous observons sur la Figure 6.18 que la concentration critique est égale à $\phi^* = 0,015$. Par ailleurs, la viscosité intrinsèque est de l'ordre de 100 à $T=130^{\circ}\text{C}$ (Figure 6.19) donc on peut

calculer la concentration critique à partir de l'Eq (6.32), $\phi^* = 0,01$. Ces deux valeurs de la concentration critique entre le régime dilué et semi-dilué sont très proches et montrent que ces nano-fibres flexibles ont un comportement dynamique de chaînes polymères en solution. Enfin, nous trouvons à partir de l'Eq (6.31) $R_g \approx 850 - 950$ nm pour ces nano-fibres flexibles.

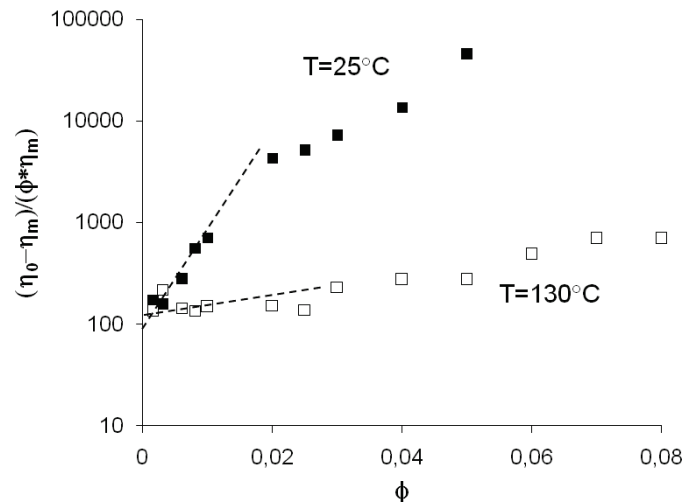


Figure 6.19 – Détermination de la viscosité intrinsèque $[\eta_0]$. Variation de $(\eta_0 - \eta_m) / (\phi * \eta_m)$ en fonction de la concentration en nano-fibres réticulées pour la suspension 4WZ112 à 25°C ($T < T_g$) et à 130°C ($T > T_g$).

6.4.3 Principe de Superposition Temps-Température

Le principe de superposition temps température (STT) peut donner des informations complémentaires sur la physique et la dynamique moléculaire de ces nano-fibres. Ce principe a été appliqué pour une concentration $\phi = 3\%$ à deux températures de référence: $T_0 = 25^\circ\text{C}$ ($T < T_g$) et $T_0 = 130^\circ\text{C}$ ($T > T_g$). La Figure 6.20 montre que ce principe peut être appliqué dans chacun de ces domaines de températures mais pas dans tout le domaine de températures de 25°C à 165°C . En fait deux courbes maîtresses distinctes traduisent deux comportements de relaxation (ou de dynamique moléculaire) différents en fonction de la température. A priori, ce résultat était attendu du fait que pour $T < T_g$ les nano-fibres sont rigides et obéissent à la théorie de Doi-Edwards et que pour $T > T_g$ les nano-fibres sont flexibles et obéissent à la théorie des solutions de polymères.

Nous allons admettre que ce principe STT s'applique à toutes les concentrations et nous allons calculer le facteur de translation a_T à partir de la viscosité newtonienne. Par définition a_T est le rapport de la viscosité newtonienne à la température T sur la viscosité newtonienne à la température de référence T_0 :

$$a_T = \frac{\eta_{0,T}}{\eta_{0,T_0}} \tag{6.33}$$

où a_T Le facteur de translation / sans unité
 $\eta_{0,T}$ La viscosité newtonienne à la température T / sans unité
 η_{0,T_0} La viscosité newtonienne à la température de référence T_0 / sans unité

Ce facteur a_T est bien souvent décrit par une loi d'Arrhenius pour sa dépendance en fonction de la température :

$$\eta_T = \eta_{T_0} \exp \left[\frac{E_{a,T}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (6.34)$$

où η_T La viscosité de la suspension à la température T / Pa.s
 η_{T_0} La viscosité de la suspension à la température de référence T_0 / Pa.s
 T La température T / K
 T_0 La température de référence T_0 / K
 $E_{a,T}$ L'énergie d'activation d'écoulement / J.mol⁻¹
 R La constante universelle des gaz parfaits (8,31 J.mol⁻¹.K⁻¹)

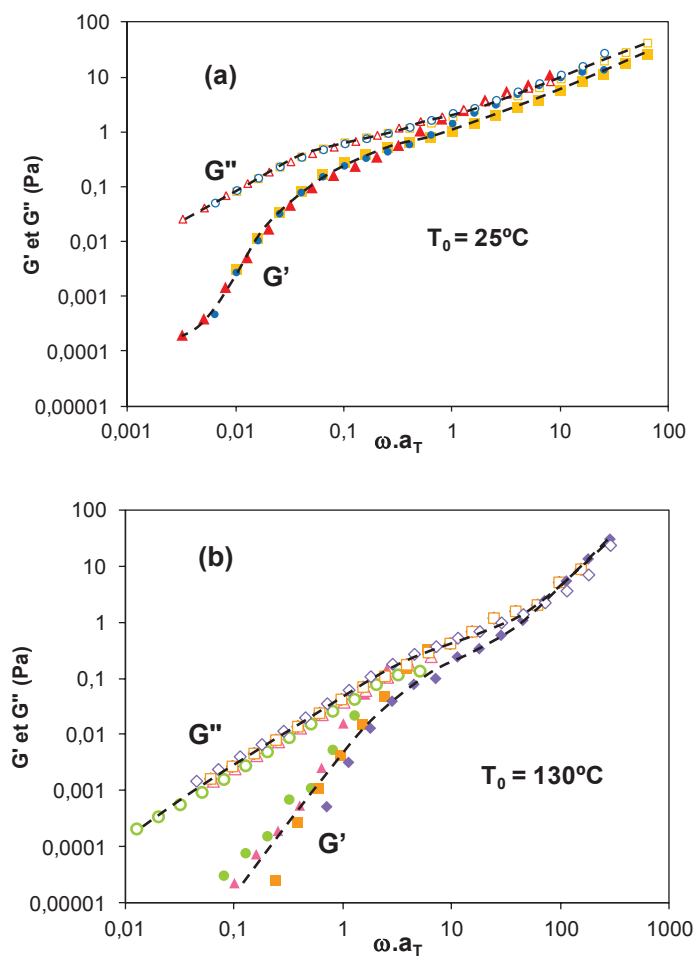


Figure 6.20 – Courbes maîtresses pour la suspension dans le PEG400 (4WZ112) pour la concentration $\phi=3\%$.
 a) Température de référence $T_0 = 25^\circ\text{C}$, Température $T < T_g$ (45°C et 65°C)
 b) Température de référence $T_0 = 130^\circ\text{C}$, Température $T > T_g$ (105°C, 115°C et 165°C).

La Figure 6.21 montre la variation du $\log(a_T)$ en fonction de l'inverse de la température ($\log(a_T) = f(1/T)$) dans la gamme de températures de 25°C à 165°C. Comme attendu de la superposition temps – température préalablement discutée deux domaines sont clairement identifiés.

Pour $25^\circ\text{C} < T < 85^\circ\text{C}$, l'énergie d'activation calculée est identique quelle que soit la concentration en NFP (Figure 6.21, Tableau 6.5). De plus, cette énergie d'activation est égale ($E_a \approx 30 \text{ kJ.mol}^{-1}$) à celle de la matrice de PEG400. En d'autres termes, dans le cas des suspensions de nano-fibres rigides ($T < T_g$), la dépendance de la viscosité de la suspension suit la même loi que le fluide (ici le PEG).

Pour $105^\circ\text{C} < T < 165^\circ\text{C}$, la Figure 6.21 (Tableau 6.5) montre clairement que l'énergie d'activation augmente considérablement avec la concentration de NFP. Pour une très faible concentration telle que $\phi = 0,3\%$, l'énergie d'activation est proche de celle de PEG400. Pour les concentrations supérieures (par exemple $\phi = 10\%$), la valeur de cette énergie d'activation s'approche de celle du polystyrène en masse ($E_a \approx 240 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ce résultat tout aussi spectaculaire qu'inattendu montre que les nano-fibres dispersées dans une matrice de PEG400 à $T > T_g$ se comportent comme des chaînes de polymères en solution homogène.

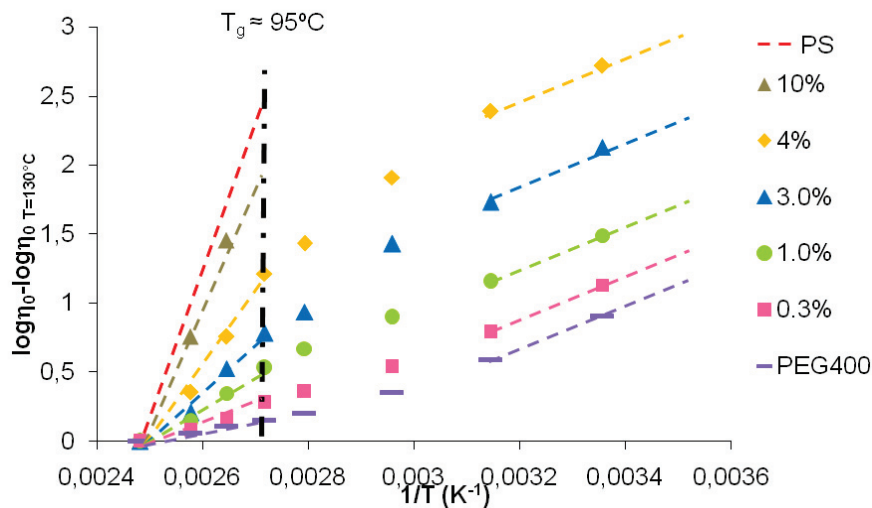


Figure 6.21 – Variation de facteur de translation $\log(a_T)$ en fonction de $1/T$ pour les différentes concentrations de la suspension 4WZ112. Le a_T du PS a été calculé à partir de l'équation WLF, $E_{PS} \approx 240 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Tableau 6.5 –Energie d'activation d'écoulement de la suspension 4WZ112 pour différentes concentrations dans les deux domaines de température.

ϕ (%)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	
	25°C<T<85°C	105°C < T < 165°C
0 (PEG400)	29	12
0,3	31	20
1	30	44
3	35	65
4	30	99
10	-	160
100 (PS)	-	240

6.5 Etude du comportement universel des nano-fibres

Les résultats ci-après ont fait l'objet de la publication suivante :

Cassagnau, P.; Zhang, W.; Charleux, B. *Rheologica Acta*, **2013**, DOI 10.1007/s00397-013-0719-1

A ce jour, peu d'études ont été réalisées dans le domaine des suspensions de nano-fibres dans les régimes dilué et semi-dilué de concentrations. Dans cette partie, nous allons nous intéresser à partir de nos résultats exposés précédemment et des résultats de la littérature à décrire un comportement universel de nano-fibres et cela quelle que soit leur nature (NFP, poly(γ -benzyle- α -L-glutamate) (PBLG)²⁰, whisker de cellulose²² et nanotubes de carbone (NTC)²³. Un des aspects importants de ces nano-fibres est leur grand degré de variabilité tant du point de vue des propriétés viscoélastiques que du point de vue morphologique (Tableau 6.6). Les variations de la viscosité newtonienne en fonction de la concentration pour ces différents types de nano-fibre sont données dans la Figure 6.22.

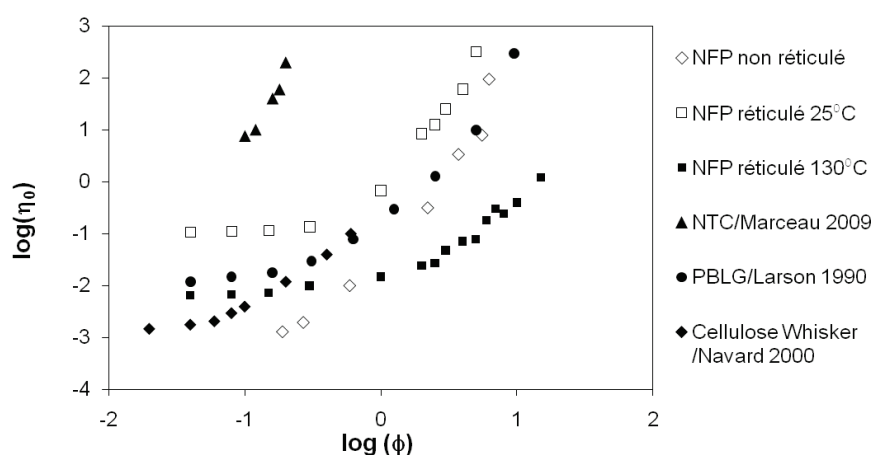


Figure 6.22 – Variation de $\log(\eta_0)$ en fonction de $\log(\phi)$ pour des nano-fibres de nature différente

De plus nous avons appliqué la même analyse à ces résultats que celle faite précédemment sur nos propres suspensions pour en déduire le coefficient de diffusion D_r et la constante A (Tableau 6.6).

Tableau 6.6 – Caractéristiques des nano-fibres

NTC dispersés dans PDMS (Marceau et al ²³) d = 9,5 nm, L = 1500 nm, L/d = 160, T = 22°C, $D_{r0} = 1,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$				
$\phi(\%)$	η_0 (Pa.s)	νL^3	D_r (s^{-1}) ^a	A^b
0,10	$7,5 \times 10^0$	32	$5,2 \times 10^{-4}$	520
0,12	$1,0 \times 10^1$	38	$4,6 \times 10^{-4}$	670
0,16	$4,0 \times 10^1$	51	$1,5 \times 10^{-4}$	400
0,18	$6,0 \times 10^1$	57	$1,2 \times 10^{-4}$	380
0,20	$2,0 \times 10^2$	64	$3,9 \times 10^{-4}$	160

NFP non réticulées dispersées dans l'eau (Zhang et al ¹⁶) d = 54 nm, L = 3800 nm, L/d = 70, T = 22°C, $D_{r0} = 2,5 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$				
$\phi(\%)$	η_0 (Pa.s)	νL^3	D_r (s^{-1}) ^a	A^b
0,19	$1,3 \times 10^{-3}$	12	-	-
0,27	$1,9 \times 10^{-3}$	17	$6,5 \times 10^{-2}$	80
0,59	$1,0 \times 10^{-2}$	37	$2,8 \times 10^{-2}$	160
2,20	$3,2 \times 10^{-1}$	139	$3,3 \times 10^{-3}$	250
3,70	$3,4 \times 10^0$	233	$5,2 \times 10^{-4}$	110
5,50	$7,9 \times 10^0$	347	$3,3 \times 10^{-4}$	160
6,20	$9,5 \times 10^1$	391	$3,1 \times 10^{-5}$	20

NFP réticulées dispersées dans PEG400 (Zhang et al ¹⁸) d = 48 nm, L = 3400 nm, L/d = 75, T = 25°C, $D_{r0} = 3,9 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$				
$\phi(\%)$	η_0 (Pa.s)	νL^3	D_r (s^{-1}) ^a	A^b
0,04	$1,1 \times 10^{-1}$	2	-	-
0,08	$1,1 \times 10^{-1}$	5	-	-
0,15	$1,1 \times 10^{-1}$	9	-	-
0,30	$1,3 \times 10^{-1}$	18	$1,4 \times 10^{-3}$	110
1,00	$6,8 \times 10^{-1}$	59	$9,1 \times 10^{-4}$	800
2,00	$8,3 \times 10^0$	117	$1,5 \times 10^{-4}$	520
2,50	$1,3 \times 10^1$	147	$1,2 \times 10^{-4}$	670
3,00	$2,5 \times 10^1$	176	$7,3 \times 10^{-5}$	580
4,00	$6,0 \times 10^1$	235	$4,1 \times 10^{-5}$	570
5,00	$3,2 \times 10^2$	294	$9,7 \times 10^{-6}$	220

NFP réticulées dispersées dans PEG400 (Zhang et al ¹⁸) d = 48 nm, L = 3400nm, L/d = 75, T = 130°C, $D_{r0} = 7,1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$				
$\phi(\%)$	η_0 (Pa.s)	νL^3	D_r (s^{-1}) ^a	A^b

0,04	$6,6 \times 10^{-3}$	3	-	-
0,08	$6,8 \times 10^{-3}$	6	-	-
0,15	$7,2 \times 10^{-3}$	11	-	-
0,30	$1,0 \times 10^{-2}$	23	-	-
1,00	$1,5 \times 10^{-2}$	76	$4,1 \times 10^{-2}$	3500
2,00	$2,5 \times 10^{-2}$	151	$5,0 \times 10^{-2}$	16000
2,50	$2,7 \times 10^{-2}$	189	$5,7 \times 10^{-2}$	29000
3,00	$4,8 \times 10^{-2}$	227	$3,8 \times 10^{-2}$	28000
4,00	$7,2 \times 10^{-2}$	303	$3,4 \times 10^{-2}$	44000
5,00	$7,9 \times 10^{-2}$	378	$3,9 \times 10^{-2}$	75000
6,00	$1,8 \times 10^{-2}$	454	$2,0 \times 10^{-2}$	59000
7,00	$3,0 \times 10^{-2}$	530	$1,4 \times 10^{-2}$	57000
8,00	$2,0 \times 10^{-1}$	606	$2,0 \times 10^{-2}$	105000
10,0	$4,0 \times 10^{-1}$	757	$1,5 \times 10^{-2}$	125000
15,0	$1,2 \times 10^0$	1135	$7,7 \times 10^{-2}$	140000

PBLG dispersés dans <i>m</i> -Cresol (Mead et Larson ²¹) d = 1,5nm, L = 155nm, L/d = 102, T = 25°C, $D_{r0} = 4,0 \times 10^{+2} \text{ s}^{-1}$				
$\phi(\%)$	η_0 (Pa.s)	νL^3	D_r (s^{-1}) ^a	A^b
0,04	$1,2 \times 10^{-2}$	5	-	-
0,08	$1,5 \times 10^{-2}$	11	-	-
0,16	$1,8 \times 10^{-2}$	22	-	-
0,31	$3,0 \times 10^{-2}$	42	$1,6 \times 10^2$	680
0,62	$8,0 \times 10^{-2}$	85	$1,2 \times 10^2$	2100
1,25	$3,0 \times 10^{-1}$	170	$6,3 \times 10^1$	4400
2,50	$1,3 \times 10^0$	340	$2,9 \times 10^1$	8200
5,00	$1,0 \times 10^1$	680	$7,5 \times 10^0$	8600
9,50	$3,0 \times 10^2$	1290	$4,8 \times 10^{-1}$	1900

Whisker de cellulose dispersés dans l'eau (Bercea et Navard ²²) d = 15 nm, L = 2100 nm, L/d = 140, T = 25°C, $D_{r0} = 1,75$				
$\phi(\%)$	η_0 (Pa.s)	νL^3	D_r (s^{-1}) ^a	A^b
0,02	$1,5 \times 10^{-3}$	5	-	-
0,04	$1,8 \times 10^{-3}$	10	-	-
0,06	$2,1 \times 10^{-3}$	15	-	-
0,08	$3,0 \times 10^{-3}$	20	$3,0 \times 10^{-1}$	90
0,10	$4,0 \times 10^{-3}$	25	$2,8 \times 10^{-1}$	100
0,20	$1,2 \times 10^{-2}$	50	$1,8 \times 10^{-1}$	260
0,40	$4,0 \times 10^{-2}$	100	$1,1 \times 10^{-1}$	620
0,60	$1,0 \times 10^{-1}$	150	$6,7 \times 10^{-2}$	840

^a D_r est déterminé par l'Eq (6.18). ^b A est déterminé par l'Eq (6.14).

A partir de la théorie de Doi-Edwards¹³ on peut espérer décrire un comportement universel de ces nano-fibres. En effet, en combinant les Eq (6.9) et (6.14), la viscosité réduite (η_r) s'exprime en fonction de νL^3 :

$$\eta_r = \frac{\eta_0}{\eta_m} = \frac{\pi}{30A(\ln(L/d)-0,8)} (\nu L^3)^3 \quad (6.35)$$

Le coefficient de diffusion varie alors comme :

$$D_r/D_{r0} \propto (\nu L^3)^{-2} \quad (6.36)$$

La Figure 6.23 montre donc cette variation de la viscosité réduite en fonction de νL^3 . Nous remarquons que pour les nano-fibres rigides telles que les NFP à $T < T_g$ (suspensions aqueuses ou dans le PEG), les NTC, et les whisker de cellulose la viscosité réduite est proportionnelle à $(\nu L^3)^3$ comme prédit par le modèle de Doi-Edwards¹³. Au contraire pour les nano-fibres flexibles telles que PBLG et les NFP à $T > T_g$, la viscosité réduite est plutôt proportionnelle à $(\nu L^3)^2$. Ces observations permettent ainsi de prouver que la viscosité des suspensions de nano-fibres est indépendante de leur nature et est uniquement dépendante de la concentration et du facteur de forme de ces nano-fibres. Cette universalité n'est en fait vérifiée que pour des nano-fibres parfaitement rigides. On s'écarte très rapidement de cette universalité avec la flexibilité des nano-fibres. Paradoxalement le poly(γ -benzyle- α -L-glutamate)²¹ a été très souvent utilisé comme modèle pour vérifier la théorie de Doi-Edwards alors que manifestement il ne remplit pas cette condition de chaînes rigides. Ceci peut expliquer beaucoup de résultats controversés de la littérature.

Ces observations peuvent également être faites à partir de la Figure 6.24, variation de D_r/D_{r0} en fonction de νL^3 . D'après Doi-Edwards ($D_r = AD_{r0}(\nu L^3)^{-2}$), le rapport D_r/D_{r0} est proportionnel à $(\nu L^3)^{-2}$ pour les suspensions de nano-fibres rigides en régime semi-dilué. Nous observons effectivement une pente de « -2 » pour les nano-fibres rigides alors que cette pente est proche de « -1 » ou égale à « -1 » dans les cas où les nano-fibres sont semi-flexibles comme le PBLG ou flexibles comme pour les NFP réticulées à $T = 130^\circ\text{C}$.

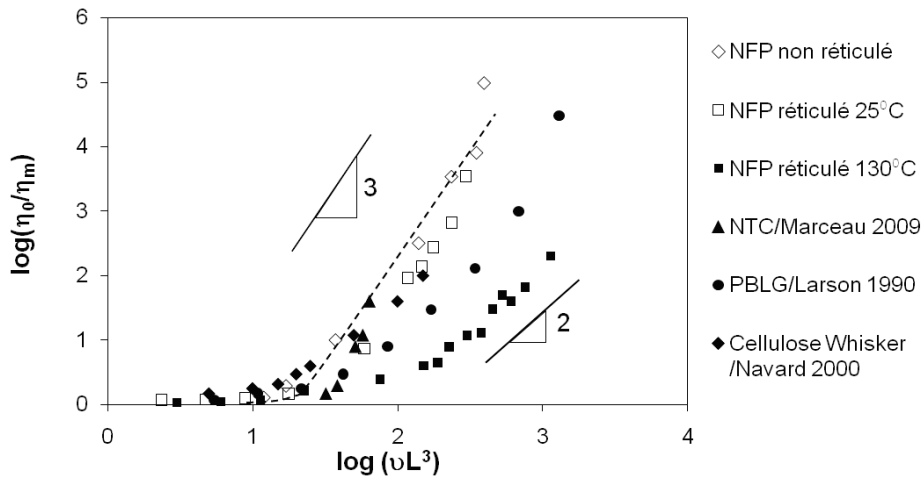


Figure 6.23 – Variation de $\log(\eta_0/\eta_m)$ en fonction de $\log(\nu L^3)$ pour les différentes natures des nano-fibres.

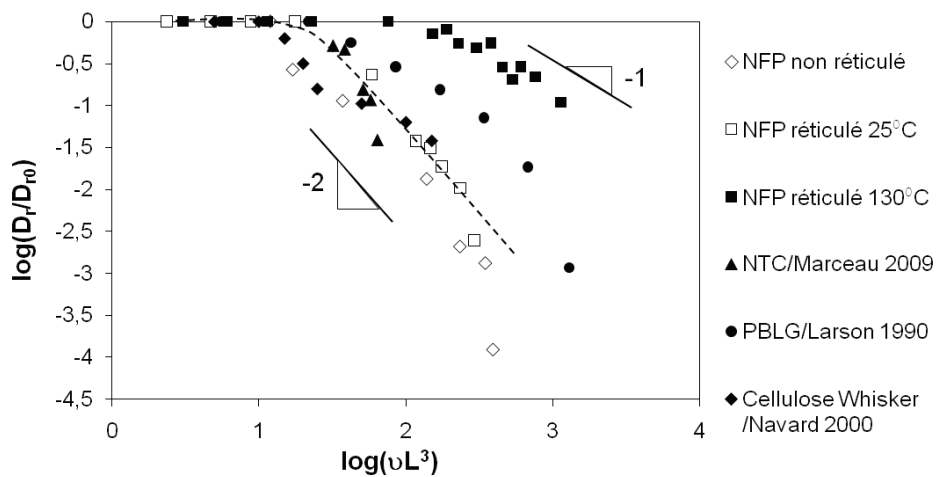


Figure 6.24 – Variation de $\log(D_r/D_{r0})$ en fonction de $\log(\nu L^3)$ pour les différentes natures des nano-fibres.

Nous terminerons par l'analyse de la constante A . Cette constante est liée essentiellement à la rigidité/flexibilité de nano-fibres. Dans le Tableau 6.6, nous observons que $A < 600$ pour les nanotubes rigides tels que NTC, nano-fibres de polymère à $T < T_g$ et whiskers de cellulose. En revanche, A est de l'ordre de 5000 pour les chaînes de polymère PBLG et de l'ordre de 60000 pour les nano-fibres de polymère à $T > T_g$. Ces valeurs expérimentales de A sont totalement cohérentes avec celles qui ont été observées par Teraoka¹⁵ ($A = 1000$ pour nanotubes rigides) et par Bitsanis²⁴ ($A = 2000$ pour le PBLG en suspensions). Par conséquent, la flexibilité de nano-fibres favorise leur mouvement brownien et augmente considérablement leur diffusivité. Toutefois, on remarque que la constante A diminue avec la concentration due au fait que les contacts entre nano-fibres diminuent leur diffusivité de façon plus importante que ne le prévoit la théorie. Les phénomènes d'agrégation des nano-fibres à des concentrations proches du régime concentré sont sûrement à l'origine de ce phénomène.

6.6 Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre était d'étudier le comportement rhéologique des suspensions de nano-fibres de polymère dont la synthèse a été décrite dans les chapitres précédents. Dans une première partie, nous avons étudié le comportement viscoélastique linéaire (variation du module complexe de cisaillement $G^*(\omega)$) des suspensions aqueuses de nano-fibres de polymère (NFP). Le modèle de dynamique moléculaire de Doi-Edwards, décrivant le mouvement Brownien de nano-bâtonnets, a été utilisé pour décrire quantitativement la physique de ces nano-fibres en suspension. Pour ces suspensions aqueuses pour lesquelles la température de mesure (température ambiante) est inférieure à la température de transition vitreuse des nano-fibres ($T_g = 95^\circ\text{C}$), la viscosité newtonienne décrit deux régimes en fonction de la concentration en nano-fibres : i) le régime dilué pour lequel $\eta_0 - \eta_m$ est proportionnelle à ϕ et ii) le régime semi-dilué pour lequel la viscosité est proportionnelle à ϕ^3 comme prédit par le modèle de Doi-Edwards. Cette transition entre les régimes dilué et semi-dilué nous a également permis de calculer la longueur moyenne des nano-fibres. Cette longueur moyenne est d'environ $3 \mu\text{m}$. Elle a été également confirmée à partir de mesures de viscosité intrinsèque. Le facteur de forme de nos nano-fibres a donc pu être calculé en connaissant leurs diamètres mesurés par TEM. Pour nos différents échantillons de nano-fibres, ce facteur de forme est dans l'intervalle $54 < L/d < 75$.

Dans la deuxième partie, nous avons étudié le comportement viscoélastique de suspensions (liquide : PEG de faible masse molaire) de nano-fibres flexibles. Ces nano-fibres sont en fait des nano-fibres de polystyrène réticulé dont la forme est conservée pour des températures de mesure supérieures à la température de transition vitreuse. Ces suspensions n'obéissent plus dans le régime semi-dilué à la loi d'échelle prédite par le modèle de Doi-Edwards comme observé pour des nano-fibres rigides. En fait on observe que la viscosité newtonienne est proportionnelle à ϕ^2 . De plus pour le domaine de températures supérieures à T_g , l'énergie d'activation de ces suspensions dépend très fortement de la concentration en nano-fibres. L'ensemble de ces résultats montre que ces nano-fibres flexibles ont un comportement dynamique de chaînes polymères en solution. Cette conclusion reste toutefois une hypothèse forte et mériterait plus d'études pour la confirmer.

Enfin, nous avons décrit un comportement universel de nano-fibres en comparant nos résultats avec les résultats de la littérature. Nous avons prouvé que, pour toutes les nano-fibres rigides quelle que soit leur nature (NFP à $T < T_g$, whisker de cellulose et nanotubes de carbone (NTC)), le comportement viscoélastique de suspensions obéit aux lois d'échelle décrites par Doi-Edwards. Néanmoins, pour des suspensions de nano-fibres flexibles telles que NFP à $T > T_g$ et poly(γ -benzyle- α -L-glutamate) (PBLG),

les lois d'échelles s'écartent de cette universalité et nous avons supposé que ces suspensions se comportent en fait comme des solutions de polymères. Nous espérons ainsi approfondir les recherches afin d'initier une rationalisation de l'utilisation des dispersions de nano-fibres, et que l'identification et la compréhension des paramètres gouvernant les propriétés des fibres permettront une meilleure exploitation des propriétés individuelles de ces nano-objets.

Références bibliographiques

1. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, 45, (10), 4075-4084.
2. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Dugas, P. Y.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polymer* **2013**, 54, (8), 2011-2019.
3. Zhang, L. F.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, 268, (5218), 1728-1731.
4. Einstein, A. *Annalen Der Physik* **1906**, 19, (2), 371-381.
5. De Bruijn, H. *Red. Trav. Chim. Pay-B.* **1942**, 61, 863.
6. Kireger, I. M.; Dougherty, T. J. *T. Soc. Rheol.*, **1959**, 3, 137.
7. Thomas, D. G. *Journal of Colloid Science* **1965**, 20, (3), 267-&.
8. Quemada, D. *Rheologica Acta* **1977**, 16, (1), 82-94.
9. Bicerano, J.; Douglas, J. F.; Brune, D. A. *Journal of Macromolecular Science-Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics* **1999**, C39, (4), 561-642.
10. Barnes, H. A. *Journal of Rheology* **1989**, 33, (2), 329-366.
11. Moreira, L.; Fulchiron, R.; Seytre, G.; Dubois, P.; Cassagnau, P. *Macromolecules* **2010**, 43, (3), 1467-1472.
12. Hobbie, E. K.; Fry, D. J. *Journal of Chemical Physics* **2007**, 126, (12).
13. Doi, M.; Edwards, S. F., *The theory of polymer dynamics* Oxford Press: London, : **1986**.
14. Mori, Y.; Ookubo, N.; Hayakawa, R. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics* **1982**, 20, (11), 2111-2124.
15. Teraoka, I.; Hayakawa, R. *Journal of Chemical Physics* **1989**, 91, (4), 2643-2648.
16. Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Macromolecules* **2012**, 45, (12), 5273-5280.
17. Schrader, D., *Physical Constants of Poly(styrene)*. *Polymer Handbook 4th Edition*. John Wiley & Sons.: **2005**.
18. Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Soft Matter* **2013**, 9, (7), 2197-2205.
19. Huggins, M. L. *Journal of Physical Chemistry* **1942**, 46, (1), 151-158.
20. Mandelbrot, B. *The fractal geometry of nature*, Freeman **1982**.
21. Mead, D. W.; Larson, R. G. *Macromolecules* **1990**, 23, (9), 2524-2533.
22. Bercea, M.; Navard, P. *Macromolecules* **2000**, 33, (16), 6011-6016.

23. Marceau, S.; Dubois, P.; Fulchiron, R.; Cassagnau, P. *Macromolecules* **2009**, 42, (5), 1433-1438.
24. Bitsanis, I.; Vanderlick, T. K.; Tirrell, M.; Davis, H. T. *Journal of Chemical Physics* **1988**, 89, (5), 3152-3162.

CONCLUSION GENERALE

L'essentiel de ce travail de thèse a porté sur la synthèse des copolymères à blocs amphiphiles en milieux aqueux homogène et hétérogène par voie RAFT et l'étude de leur assemblage simultané. Un procédé simplifié, « one pot », a été développé; il s'agit de la méthode d'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles induit par la polymérisation (PISA). L'avantage de ce procédé est qu'il permet de synthétiser en grande quantité des copolymères à blocs amphiphiles en milieu aqueux sans aucune étape de purification intermédiaire. Ce procédé « one pot » a été employé tout au long de cette thèse.

Dans un premier temps, les macroRAFTs hydrophiles P(AMA-co-MAPEG)-TTC de différentes compositions et de différentes masses molaires ont été synthétisés de manière contrôlée par RAFT et analysés précisément. Ces macroRAFTs peuvent être synthétisés à la fois dans le 1,4-dioxane et dans l'eau. L'étude de la cinétique de polymérisation et les caractéristiques des macroRAFTs ont montré que la synthèse de P(AMA-co-MAPEG) est plus rapide et efficace dans l'eau que dans le 1,4-dioxane. Ceci est un paramètre important pour le développement du procédé « one pot ».

Par la suite, nous nous sommes intéressés à la synthèse et l'auto-assemblage simultané des copolymères à blocs amphiphiles par ce procédé « one pot ». Ce procédé permet de simplifier la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles. Il consiste en deux étapes successives qui sont effectuées dans le même réacteur. La 1^{ère} étape correspond à la synthèse des macroRAFTs *via* la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en solution dans l'eau. Ces macroRAFTs hydrophiles fonctionnalisés par un groupement trithiocarbonate sont ensuite utilisés dans le même réacteur comme agents de contrôle pour la polymérisation en émulsion du ou des monomère(s) hydrophobe(s) directement dans l'eau. La synthèse et l'auto-assemblage simultanés de copolymères à blocs amphiphiles sont ainsi réalisés lors de cette 2^{nde} étape.. Différents monomères hydrophobes tels que le styrène, le MMA et l'ABu ont été utilisés au cours de cette thèse. Des copolymères à blocs amphiphiles P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PS, P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PMMA, P(AMA-co-MAPEG)-*b*-PABu, P(AMA-co-MAPEG)-*b*-P(S-co-ABu), P(AMA-co-MAPEG)-*b*-P(S-co-MMA), P(AMA-co-MAPEG)-*b*-(ABu-co-MMA) ont ainsi été synthétisés.

Lors de la 2^{nde} étape, les copolymères à blocs amphiphiles formés s'auto-assemblent en particules aux morphologies variées. Selon la valeur du pH, la température de la polymérisation en émulsion, la nature des monomères hydrophobes, le taux de solide, la longueur des blocs hydrophobe et hydrophile (donc le rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$), des nano-objets aux morphologies variées tels que des particules sphériques, des filaments et des vésicules ont été formés. Après de nombreuses études sur la formation des particules non sphériques, nous avons constaté que des micelles sphériques, systématiquement présentes dès le début de la polymérisation, se transforment en filaments ou en vésicules. Cette évolution est essentiellement dictée par la faible stabilité des systèmes qui conduit à une réorganisation des interfaces. Deux phénomènes sont à la base de cette réorganisation : i) la coagulation puis la coalescence des micelles sphériques au cours de la polymérisation. ii) la ségrégation entre les parties hydrophile et hydrophobe. Le pH est un paramètre très important dans notre système puisqu'il influence cette ségrégation entre les parties hydrophile et hydrophobe. Dans le cas des polymérisations du styrène et de l'ABu, à pH 3,5, les fonctions acide carboxylique dans les macroRAFTs (P(AMA-co-MAPEG)-TTC) sont toutes protonées, ce qui permet d'établir les liaisons hydrogène entre les unités acide et OE conduisant à des complexes hydrophobes. Les chaînes macroRAFTs peuvent être localisées sur la surface des particules ou enterrées dans le cœur des particules. Cette mauvaise ségrégation entre les parties hydrophobe et hydrophile conduit à la formation de particules sphériques. En revanche, à pH 5, les fonctions acide carboxylique sont partiellement ionisées, ce qui provoque une bonne ségrégation entre les blocs hydrophile et hydrophobe. Par conséquent, les particules aux morphologies variées sont observées en fin de la polymérisation. Le MMA a un comportement singulier puisque sa solubilité dans l'eau est bien supérieure à celle du styrène et de l'ABu. Quel que soit le pH, la polymérisation du MMA en émulsion à 80°C conduit à la formation de particules aux morphologies variées. Dans le cas de la polymérisation du MMA à pH 3,5, il semblerait qu'une diminution de température de 80°C à 70°C entraîne un changement de mode de nucléation. Seules des particules sphériques sont obtenues dans le cas des polymérisations du MMA à 3,5 et à 70°C, tandis que des fibres et des vésicules peuvent être observées lorsque la polymérisation est réalisée à 80°C. Cependant, il faut avoir bien conscience que le mode de nucléation ne permet pas d'expliquer le changement de morphologie. Par ailleurs, le passage de particules sphériques à des nano-fibres puis à des vésicules est favorisé lorsque le rapport $M_{n,\text{hydrophobe}}/M_{n,\text{hydrophile}}$ est augmenté. Deux diagrammes de phases en fonction de la masse molaire de macroRAFTs et du $DP_{n,\text{exp}}$ du bloc PS ont ainsi été établis dans le cas de la polymérisation du styrène à pH 5 et à 80°C. Le taux de solide influence la coalescence entre des micelles sphériques au cours de la polymérisation. L'augmentation du taux de solide, c'est-à-dire l'augmentation de la concentration en polymère, permet d'augmenter le nombre de micelles formées au début de la polymérisation. Par conséquent, la probabilité pour que ces petites particules

sphériques s'agrègent et fusionnent est plus grande lorsque le taux de solide augmente, ce qui favorise la formation des particules non sphériques à la fin de la polymérisation.

La méthode PISA apparaît comme une méthode pleine d'avenir pour accéder à la formation de nano-objets aux morphologies variées. Les résultats obtenus soulèvent néanmoins certaines interrogations et mettent en avant les points à comprendre et à améliorer. Il faut approfondir les études sur les mécanismes de la formation de particules non sphériques, c'est-à-dire comment les filaments ou les vésicules peuvent être formés à partir de la coalescence de particules sphériques au cours de la polymérisation. De plus, la relation entre le mode de nucléation (cinétique de polymérisation) et les morphologies finales reste à comprendre.

Plusieurs techniques ont été employées dans cette thèse pour analyser des particules sphériques ou des nano-fibres. Les masses molaires des particules sphériques à base de copolymères à blocs amphiphiles ont été mesurées pour la première fois par spectrométrie de masse avec détection de charge (CDMS). Les longueurs moyennes en nombre et en masse des nano-fibres ont été déterminées par un système de Fractionnement Asymétrique par Flux – Force (A4F). Une étude du comportement viscoélastique linéaire des suspensions de nano-fibres polymère a été réalisée à température inférieure ou supérieure à la température de transition vitreuse (T_g) du cœur polystyrène des nano-fibres. Le modèle de dynamique moléculaire de Doi-Edwards, décrivant le mouvement brownien de nano-bâtonnets, a été utilisé pour décrire quantitativement le comportement viscoélastique de suspensions des nano-fibres à $T < T_g$. En revanche, ces nano-fibres sont flexibles pour $T > T_g$ et auraient un comportement dynamique de chaînes polymères en solution. Cette conclusion sur les nano-fibres à $T > T_g$ reste toutefois une hypothèse forte et mériterait plus d'études pour la confirmer. Ces analyses de rhéologie sont très intéressantes, et doivent être approfondies afin d'initier une rationalisation de l'utilisation des dispersions de nano-fibres dans les applications industrielles.

Pour la suite, il est intéressant d'employer des monomères de différentes natures de manière à apporter de nouvelles propriétés et d'exploiter au mieux les possibilités offertes par ces nano-objets (encapsulation et relargage de substances, propriétés mécaniques...).

ANNEXES

Sommaire

A.	PARTIE EXPERIMENTALE : MATERIELS & METHODES	273
A.1	Réactif commerciaux.....	273
A.2	Mode opératoires.....	274
A.2.1	Synthèses d’agent de transfert moléculaire	274
A.2.2	Synthèse et purification d’agents de transfert macromoléculaire en milieu homogène 276	
A.2.3	Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles en milieu hétérogène.	276
A.2.4	Méthylation des polymères.....	278
A.3	Caractérisation et appareillage	279
A.3.1	Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL)	279
A.3.2	Chromatographie d’Exclusion Stérique (CES).....	279
A.3.3	Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	281
A.3.4	Gravimétrie.....	281
A.3.5	Microscopie électronique en transmission (MET)	282
A.3.6	Cryomicroscopie électronique en transmission (Cryo-MET).....	282
A.3.7	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	283
A.3.8	pH-métrie	283
A.3.9	Spectroscopie UV – Visible	283
A.3.10	Spectrométrie de masse à détection de charge (CDMS)	284
A.3.11	Fractionnement Asymétrique par Flux – Force (A4F)	285
A.3.12	Rhéologie des suspensions de nano-fibres	286
B.	PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES.....	287
B.1	Macromolecules 2010, 43, 6302-6310.....	287
B.2	Macromolecules 2011, 44, 4149-4158.....	288
B.3	Macromolecular Rapid Communications 2011, 32, 1270-1276.....	289
B.4	Macromolecules 2011, 44, 7584-7593.....	290
B.5	Macromolecules 2012, 45, 4075-4084.....	291
B.6	Macromolecules 2012, 45, 5273-5280.....	292

Annexes

B.7	ACS Macro Letters 2012, 1, 414-417.....	293
B.8	Polymer 2013, 54, 2011-2019.....	294
B.9	Soft Matter 2013, 9, 2197-2205.....	295
B.10	Rheologica Acta 2013, 52, 815-822.....	296
B.11	Rhéologie 2013, 23, 16-32.....	297
B.12	Chemphyschem 2013, 14, 603-609.....	298

A. PARTIE EXPERIMENTALE : MATERIELS & METHODES

A.1 Réactif commerciaux

Les réactifs utilisés sont regroupés dans le Tableau 1 suivant selon leur catégorie : amorceur radicalaire, monomère, ou autres. Il est à noter que les monomères ont été utilisés tels quels à l'exception du styrène, divinylbenzène et d'acrylate de *n*-butyle. Le styrène et le divinylbenzène ont été passés sur une colonne de l'oxyde d'aluminium. L'acrylate de *n*-butyle a été distillé sous pression réduite avant utilisation.

Tableau 1– Récapitulatif des différents réactifs utilisés.

Nom	Abréviation	Fournisseur, pureté
amorceur radicalaire		
acide 4,4'-azobis-4-cyanopentanoïque	ACPA	Fluka, 98%
monomère		
acide méthacrylique	AMA	Acros, 99,5%
méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène) $M_n = 950 \text{ kg.mol}^{-1}$	MAPEG	Aldrich, pur
styrène	S	Aldrich, 99%
méthacrylate de méthyle	MMA	Acros, 99%
acrylate de <i>n</i> -butyle	ABu	Aldrich, 99%
divinylbenzène	DVB	Aldrich, 80%
diméthacrylate de di(éthylène glycol)	DEGDMA	Aldrich, 99%
autres		
hydrogencarbonate de sodium	NaCO ₃	Aldrich, 99,7%
solution d'hydroxide de sodium 1N	NaOH	Acros
solution d'acide chlorhydrique 1N	HCl	Acros
eau permutée	H ₂ O	LabWater
1,4-dioxane	-	Aldrich, 99,5%
diéthylether	-	Aldrich, 99%
heptane	-	Aldrich, 99%
tétrahydrofurane	THF	VWR Prolabo, 99%
N,N-diméthylformamide	DMF	VWR Prolabo, 99%
toluène	Tol	Aldrich, 99%
triméthylsilyldiazométhane en solution dans	TMS	Aldrich

l'éther diéthylique (2M)

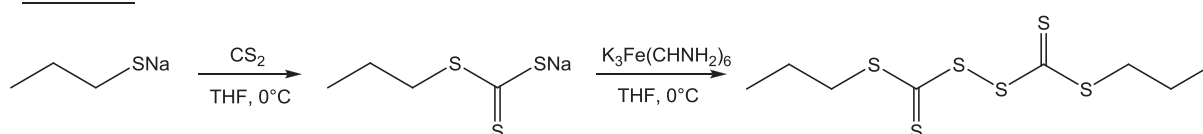
bromure de lithium	LiBr	Aldrich, pur
chloroforme deutéré	CDCl ₃	Aldrich, pur
eau deutérée	D ₂ O	Aldrich, pur
poly(éthylène glycol) $M_n = 400 \text{ g.mol}^{-1}$	PEG400	Aldrich, pur
1,3,5-trioxane	-	Fluka, 99%
sulfure de carbone	CS ₂	Acros, 99%
ferricyanure de potassium	K ₃ FeCN ₆	Acros, 99%
propanethiolate de sodium	-	Aldrich, 95%
acide trifluoroacétique	TFA	Aldrich, 99%
sulfate de magnésium	MgSO ₄	Aldrich, 98%

A.2 Mode opératoires

A.2.1 Synthèses d'agent de transfert moléculaire

La synthèse de l'acide 4-cyano-4-(propylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanoïque (PTTCA) a été effectuée en deux étapes.

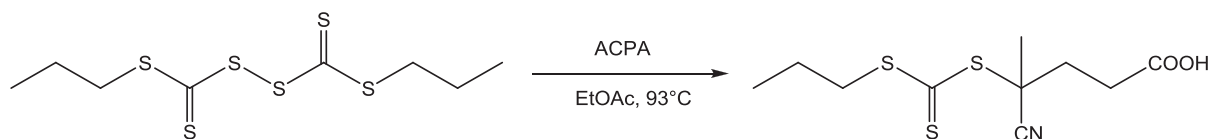
1^{ère} étape :



5,59 g (0,054 mol) de propanethiolate de sodium est dispersé dans 75ml de THF distillé sous argon. 1,2 équivalents de CS₂ (4,99 g, 0,065 mol) sont ensuite ajoutés goutte-à-goutte à 0°C à cette solution. Le mélange est agité pendant 1h à température ambiante. Un produit jaune est alors obtenu et filtré. Le THF est ensuite évaporé sous vide. Un solide jaune-orange est alors obtenu, puis est dissous dans 15 mL d'eau permutée. Une solution de 1,15 équivalents de potassium ferrique (20,38 g, 0,061 mol) dans environ 60 mL d'eau permutée est ajoutée au goutte-à-goutte à 0°C. Le produit devient un peu plus jaune et précipite. Ce mélange est agité pendant 1h à température ambiante. Les phases aqueuse et organique sont séparées dans une ampoule à décanter et la phase aqueuse lavée avec

environ 60 mL du diéthyl éther. La phase organique est séchée sur MgSO_4 puis le solvant est évaporé. Une huile rouge est alors obtenue (rendement 83%).

2nde étape :



La réaction est effectuée sous argon. L'huile rouge obtenue (6,8 g, 0,022 mol) précédemment (disulfure de bis(propylsulfanylthiocarbonyl)) est dissoute dans 130 mL d'acétate d'éthyle. 1,1 équivalents d'ACPA (7,85 g, 0,025 mol) sont alors introduits. Le milieu est placé sous reflux toute la nuit à 98°C. Le lendemain, le solvant est évaporé sous vide. Une purification sur colonne est effectuée (éluant : diéthyl éther/heptane : 1/2) puis l'agent de transfert est extrait à l'aide d'acétate d'éthyle pur. Il faut noter qu'il existe trois fractions pendant la purification par colonne chromatographique. Le produit correspond à la deuxième fraction. Après une évaporation du solvant, on obtient finalement une huile orange et très visqueuse. Le rendement est d'environ 70%.

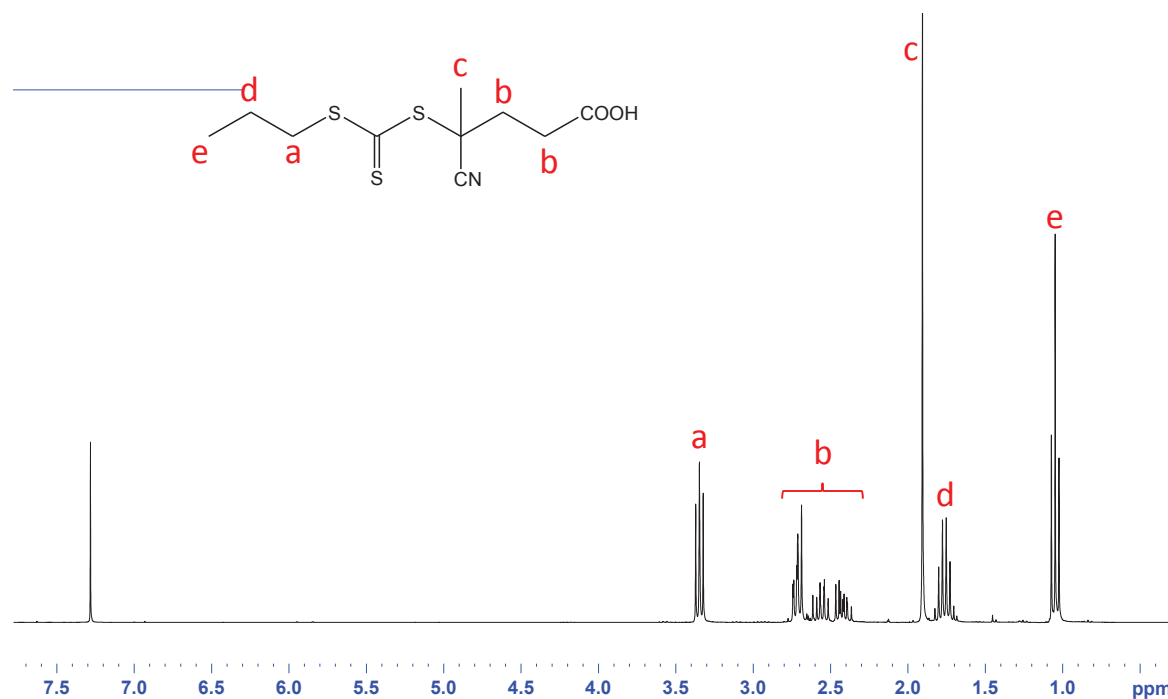


Figure 1 – Spectre RMN ^1H à 300 MHz dans le chloroforme deutéré (CDCl_3) de l'acide 4-cyano-4-(propylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanoïque (PTTCA).

Figure 1 : RMN ^1H (CDCl_3 , 250MHz, δ ppm): 3,27-3,31 (t, 2H, $\text{CH}_2\text{-S}$ -); 2,40, 2,70 (m, 4H, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$); 1,86 (s, 3H, CH_3 -); 1,73-1,76 (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{-}$); 0,97-1,03 (t, 3H, CH_3 -).

A.2.2 Synthèse et purification d'agents de transfert macromoléculaire en milieu homogène

Au cours de cette thèse, des macroRAFTs P(AMA-*co*-MAPEG)-TTC de différents rapports molaires AMA/MAPEG (50/50 et 67/33) ont été synthétisés. Dans un exemple (WZ28PP) de la synthèse du P(AMA_{50%}-*co*-MAPEG_{50%}), la copolymérisation de l'AMA (1,2976 g, $1,5 \times 10^{-2}$ mol) et du MAPEG (14,2730 g, $1,5 \times 10^{-2}$ mol) est effectuée en présence d'ACPA en tant qu'amorceur ($28,2 \text{ mg}$, $1,0 \times 10^{-4}$ mol) et de PTTCA en tant qu'agent RAFT moléculaire ($0,2745 \text{ g}$, $9,89 \times 10^{-4}$ mol) dans 16,33 g de 1,4-dioxane. Une référence interne, le 1,3,5-trioxane ($0,5621 \text{ g}$, $6,2 \times 10^{-3}$ mol) est ajouté pour la détermination de la conversion par analyse par RMN ^1H . Le mélange est introduit dans un ballon, qui est fermé, puis l'oxygène est évacué par un bullage d'azote modéré pendant 45 minutes (au minimum), sous agitation magnétique à environ 30°C. Ensuite, le ballon est immergé dans un bain d'huile préchauffé à la température de 80°C sous une agitation de 375 tr/min. Des prélèvements réguliers sont effectués lorsqu'un suivi cinétique est réalisé. La réaction est stoppée par refroidissement des échantillons prélevés ou du ballon dans un bain de glace. Les conversions sont déterminées par RMN ^1H dans le chloroforme deutéré et l'analyse des masses molaires moyennes en nombre et de leur distribution est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique (CES).

Le polymère obtenu est précipité deux fois dans le diéther (15 fois le volume de polymère à précipiter) à environ 15°C. La précipité est maintenue à froid dans un bain de glace pendant 30 minutes, puis récupéré à l'aide d'une spatule. Ce produit est séché sous vide pendant 24h à température ambiante. La qualité de la purification et du séchage est évaluée par RMN ^1H . La synthèse et la purification de copolymères P(AMA_{67%}-*co*-MAPEG_{33%}) ont été effectuées d'une manière analogue.

A.2.3 Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles en milieu hétérogène.

- *Procédé « two pot » : polymérisation en émulsion en présence d'un macroRAFT hydrophile*

Dans un premier temps, le macroRAFT P(AMA-*co*-MAPEG)-TTC de différentes compositions est introduit dans un ballon monocolé et solubilisé dans une quantité définie d'eau distillée, le pH étant ajusté, si nécessaire, par ajout d'une quantité définie d'une solution de NaOH 1N (1 mol.L^{-1}). Le mélange est agité et une solution jaune limpide est obtenue. La valeur du pH est vérifiée à l'aide de

pH métrique. Ensuite, une solution aqueuse d'ACPA et de NaHCO_3 est ajoutée à la solution contenant le macroRAFT. Le rapport molaire du NaHCO_3 /ACPA est fixé à 3,5 dans le but de la solubilisation de l'ACPA. Le monomère hydrophobe (S, ABu ou MMA) est finalement introduit dans le ballon. Le mélange est soumis à un bullage d'azote modéré durant 45 minutes, sous agitation magnétique, et le ballon plongeant dans un bain de glace pour limiter l'évaporation du monomère. Ensuite, le flux d'azote est stoppé. Le ballon est immergé tout de suite dans un bain d'huile préchauffé à la température de polymérisation (80°C dans la grande majorité des cas), sous une vitesse d'agitation soigneusement fixée (généralement 375 tr/min). Des prélèvements réguliers sont effectués au cours de la réaction. La polymérisation est stoppée par refroidissement du ballon dans un bain de glace. La conversion en monomère est suivie par gravimétrie et l'analyse des masses molaires moyennes en nombre et de leur distribution est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique.

- *Procédé « one pot »*

Le procédé « one pot » contient deux étapes successives qui sont effectuées dans le même réacteur. La 1^{ère} étape représente la synthèse de macroRAFTs hydrophiles (P(AMA-co-MAPEG)-TTC) par la copolymérisation de l'AMA et du MAPEG en solution dans l'eau à 80°C. Deux rapports molaires d'AMA/MAPEG, 50/50 et 67/33, ont été utilisés. Quel que soit le rapport molaire AMA/MAPEG, la concentration initiale en AMA ($[\text{AMA}]_0$) est fixé à 0,2 mol.L⁻¹ et le nombre mol en AMA est de 4×10^{-3} mol. Avant de réaliser le procédé « one pot », une étude de la cinétique de copolymérisation de l'AMA et du MAPEG a été réalisée dans le but de trouver le temps nécessaire pour que la conversion en monomères atteigne à 100%. Quels que soit le DP_n visé du bloc P(AMA-co-MAPEG) et le rapport molaire d'AMA/MAPEG, il faut toujours 2 heures de polymérisation effectuée à 80°C pour que la conversion en monomères soit proche de 100%.

Dans un premier temps, l'amorceur radicalaire (ACPA), les monomères (AMA et MAPEG), l'agent RAFT (PTTCA), une référence interne pour déterminer la conversion par RMN ¹H (1,3,5-trioxane) et le solvant (eau distillée) sont introduits dans un ballon fermé. Le mélange est soumis à un bullage d'azote modéré pendant 45 minutes (au minimum), sous agitation magnétique. Le ballon plonge dans un bain de glace pour limiter l'éventuelle évaporation du monomère. Après les 45 minutes de bullage, le ballon est immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C sous une agitation de 375 tr/min. Après 2 heures de polymérisation, la conversion en monomères est proche de 100%. En ce moment, un mélange de monomère hydrophobe (S, ABu et/ou MMA), d'amorceur radicalaire (ACPA), du sel (NaHCO_3), d'eau et de solution NaOH 1N (si nécessaire, pour ajuster le pH) est introduit

immédiatement dans ce ballon de 1^{ère} étape. Il faut préciser qu'avant de les ajouter dans le ballon, ce mélange a été soumis à un bullage d'azote modéré durant 45 minutes, sous agitation magnétique et plongé dans un bain de glace. Les macroRAFTs (P(AMA-co-MAPEG)-TTC) synthétisés dans la 1^{ère} étape, sont ensuite utilisés comme agents de contrôle dans la 2^{nde} étape de polymérisation en émulsion. La synthèse et l'auto-assemblage simultanés de copolymères à blocs amphiphiles sont réalisées lors de la 2^{nde} étape *via* la polymérisation d'un monomère hydrophobe en émulsion aqueuse à 80°C ou à 70°C. Des prélèvements réguliers sont effectués au cours de la réaction. La polymérisation en émulsion aqueuse est stoppée par refroidissement du ballon dans un bain de glace. La conversion en monomère est suivie par gravimétrie et l'analyse des masses molaires moyennes en nombre et de leur distribution est effectuée par chromatographie d'exclusion stérique.

A.2.4 Méthylation des polymères

Cette technique a été utilisée pour les polymères possédant une ou plusieurs fonction(s) acide carboxylique. Elle permet de méthyler de manière quantitative les fonctions acide carboxylique de manière à pouvoir analyser les polymères en SEC dans le THF et parfois dans le DMF. Le produit utilisé est le triméthylsilyldiazométhane (TMS), qui présente l'avantage de ne pas avoir à synthétiser le diazométhane. La méthode employée est la suivante. L'échantillon (environ 15 mg) est dissous dans un mélange THF/eau (5 mL au total, rapport THF/eau d'environ 90/10). L'eau est obligatoire pour aider à solubiliser le polymère et sa proportion doit être d'autant plus importante que le nombre d'unités acide est grand. La solution jaune d'agent de méthylation (TMS) est ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel et un dégagement gazeux (N₂) se produit instantanément. La coloration jaune du mélange s'estompe alors peu à peu. L'ajout de TMS est stoppé lorsque cette couleur persiste et qu'il n'y a plus de dégagement de diazote détectable. Au cours de cette thèse, nous ajoutons généralement 0,05 mL de TMS (environs quatre gouttes) pour méthyler 15 mg de polymère. Les solutions sont ensuite séchées sous la hotte pendant une nuit. Le polymère ainsi récupéré est ensuite analysé par chromatographie d'exclusion stérique.

A.3 Caractérisation et appareillage

A.3.1 Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL)

Les analyses sont effectuées sur un appareil NanoZS de la société Malvern à 25°C. Elles ont été réalisées à un angle fixe de 173° dans une cuve rectangulaire (solvant est l'eau : cuve en PS, solvant est le THF : cuve en verre). Une fonction d'auto-corrélation de la fonction intensité $I(t)$ permet de relier l'intensité diffusée par une particule et son coefficient de diffusion *via* la relation de Stokes-Einstein. La grandeur mesurée est le rayon hydrodynamique qui tient compte de la couche de solvation en surface des particules, et donne ainsi une valeur légèrement supérieure à la taille réelle des objets. Il est donc nécessaire de diluer la suspension afin de ne pas restreindre les couches de solvation des particules. En pratique, une ou deux gouttes de l'émulsion à environ 0,2 mol.L⁻¹ sont diluées dans 2 mL d'eau distillée ou de THF pur. Lorsque le solvant est l'eau, son indice de réfraction est de 1,33 et sa viscosité de 0,887 cP. Lorsque le solvant est le THF, son indice de réfraction est de 1,41 et sa viscosité de 0,455 cP.

A.3.2 Chromatographie d'Exclusion Stérique (CES)

- *CES dans le THF*

Pour analyser de manière précisée des polymères, une ligne de chromatographie d'exclusion stérique d'un multi détecteur TDA modèle 305 de Viscotek a été utilisée. Cet appareil est équipé d'un injecteur automatique Viscotek VE 2001. Le débit de la pompe est de 1 mL.min⁻¹, la concentration des échantillons injectés est comprise entre 2 et 7 mg.mL⁻¹. Quatre colonnes (trois colonnes Mixed C de 300 × 7,5 mm (pore 5 μm) et une colonne Guard Column de 50 × 7,5 mm (pore 5μm)) sont thermostatées à 40°C. La détection est effectuée à 90°C lorsqu'il n'y a pas de dépendance angulaire du signal, et à 7°C lorsqu'il existe une dépendance angulaire ($\lambda_{\text{laser}} = 670 \text{ nm}$). Cette méthode suppose la connaissance de l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) du produit analysée dans le THF. Il est également possible de déterminer la valeur de dn/dc en ligne, connaissant la concentration massique exacte de l'échantillon injecté, et en supposant que l'intégralité de l'échantillon ressort des colonnes. Pour ce faire, un échantillon est injecté quatre fois de différents volumes (30 μL, 60 μL, 90 μL et 120 μL). Il est à noter que les valeurs de dn/dc des copolymères contenant des fonctions acide carboxylique correspondent aux valeurs de dn/dc des copolymères sous leur forme méthylée. L'incrément d'indice de réfraction a également parfois été estimé suivant la relation :

$$dn/dc_{\text{copolymère}} = dn/dc_{\text{bloc hydrophile}} \times w_{\text{bloc hydrophile}} + dn/dc_{\text{bloc hydrophobe}} \times w_{\text{bloc hydrophobe}}$$

avec w représente la fraction massique des blocs hydrophile ou hydrophobe, déterminée à partir de la conversion. Les valeurs de dn/dc déterminées pour les différents polymères étudiés au cours de cette thèse sont données dans le manuscrit.

Dans nos études, les valeurs des indices de réfraction (dn/dc) pour des macroRAFTs sont déterminées par CES. Cependant, les valeurs de dn/dc pour des copolymères à blocs amphiphiles sont calculées à l'aide l'équation précédente. Par ailleurs, il est important à noter que les indices de polymolécularité des polymères (M_w/M_n) obtenues sont issus d'une calibration conventionnelle basée sur un étalonnage réalisé avec des standards PS ou PMMA provenant de Polymer Laboratories.

Le logiciel de traitement utilisé est OmniSEC 4.6. L'ensemble des chromatogrammes représentés dans ce manuscrit correspond au signal RI.

- *CES dans le DMF*

Les mesures sont effectuées à 60°C à un débit de 1 mL.min⁻¹ dans une solution de DMF contenant de sel de LiBr (et d'acide trifluoroacétique, TFA). Pour les polymères non méthylés, les solutions doivent être préparées dans 2,5 L du DMF contenant 2,15 g de LiBr ainsi que 1,6 mL de TFA. La séparation est effectuée par trois colonnes (GRAM, 10µm, 8 × 300 nm Polymer Standards Service). Le système est équipé d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel (EcoSec) et d'une diffusion de la lumière de multi-angle (MALS : Bcookhaven). L'acquisition des données et le traitement des résultats sont réalisés avec le logiciel WinGPC.

- *Dans l'eau*

Les analyses ont été réalisées par Olivier Boyron (C2P2) et Cathérine Lavadière (IMP) au laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP-UMR5223) de l'université Claude Bernard.

Cette technique est utilisée pour déterminer l'indice de réfraction de macroRAFTs ainsi que leur masse molaire. Pour ce faire, les macroRAFTs méthylés sont dissous dans une solution aqueuse de Na₂HPO₄ à une concentration de 0,1 mol.L⁻¹ avec 200 ppm de NaNO₃. La concentration des échantillons injectés est autour de 1 mg.mL⁻¹. Les mesures sont ensuite effectuées à 35°C à un débit de 1 mL.min⁻¹. La séparation est effectuée sur trois colonnes (Polymer Standards Service, GRAMM 30 Å – 1000 Å). Les échantillons sont dilués dans cette solution pour une concentration autour de 2

mg.mL⁻¹. Le système est équipé d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel (Wyatt Optilab) et d'une diffusion de la lumière de multi-angle (MALS : Wyatt Dawn EOS 18 angles).

A.3.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Au cours de cette thèse, la résonance magnétique nucléaire (RMN) est utilisée pour déterminer la structure des différents composés synthétisés (agent RAFT moléculaire), la conversion en monomère, la pureté des macroRAFTs synthétisés et la composition des copolymères. Les polymères à analyser sont dissous dans le solvant deutérié approprié à température ambiante à une concentration d'environ 30 mg.g⁻¹. Les spectres sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre haute résolution de 300 MHz (Bruker AC 300). Le déplacement chimique est calibré par rapport au pic du solvant utilisé.

Il faut noter que les conversions déterminées par RMN ¹H correspondent à des conversions molaires. Dans le cas de la copolymérisation, lorsque les conversions molaires individuelles de chaque monomère sont différentes, la conversion massique globale peut être calculée par la relation suivante :

$$\text{Conv}_{\text{wt}} = \text{Conv}_{\text{M1}} \times w_{\text{M1}} + \text{Conv}_{\text{M2}} \times w_{\text{M2}}$$

Avec Conv_{wt} la conversion massique globale, Conv_{M1} et Conv_{M2} , la conversion molaire individuelle de chaque monomère, w_{M1} et w_{M2} , la fraction massique de chacun des monomères dans le mélange initial.

A.3.4 Gravimétrie

La gravimétrie est une technique classique utilisée pour déterminer la conversion globale classique lors des polymérisations. Le principe repose sur le fait que les monomères sont volatils contrairement au polymère. Une précaution est nécessaire lorsque d'autres composés non volatiles sont présentes. En pratique, une masse précisément pesée de latex (environ 1 g) est placée sous extraction d'air à température ambiante sous la hotte pendant une nuit jusqu'à masse constante. La valeur de l'extrait sec (ES) permet d'accéder à la conversion en monomère (Conv.) au moyen de la relation suivante :

$$\text{Conv.} = \frac{\tau_{\text{polymère}}}{\tau_{\text{sol}}} = \frac{ES - \tau_{\text{NV}}}{\tau_{\text{sol}}}$$

Avec Conv. la conversion en monomère, $\tau_{\text{polymère}}$, le taux de polymère expérimentale, τ_{sol} , le taux de solide théorique (masse initiale de monomère/masse totale), ES, l'extrait sec, τ_{NV} , le taux de composés non volatil (hors polymère). Il faut noter que les conversions déterminées par gravimétrie correspondent à des conversions massiques.

A.3.5 Microscopie électronique en transmission (MET)

Les études de MET ont été réalisées au Centre Technologique des microstructure (CT μ) de l'université Claude Bernard à l'aide d'un microscope Philipps CM 120. Dans le MET, les images sont la projection d'un échantillon irradié par un courant d'électrons accélérés qui sont diffusés par le potentiel atomique de Coulomb du matériau. Une image fortement agrandie est obtenue grâce à un système sophistiqué de lentilles électromagnétiques. Les interactions entre les électrons et l'échantillon sont responsables de contrastes dans l'image. Les échantillons sont préparés par dépôt d'une suspension sur une grille de cuivre recouverte de carbone (Formvar) qui est ensuite séchée à température ambiante. Dans le cas du PS, l'observation par MET est à température ambiante, cependant, pour les PMMA, l'observation par MET est à basse température (-180°C).

Lorsque la température de transition vitreuse des particules de polymères est inférieure à la température ambiante comme dans le cas des polymères qui contiennent d'ABu (PABu, P(MMA-co-ABu), P(S-co-ABu)), les particules peuvent coalescer sur la grille au cours du dépôt et au cours de l'observation. Il faut donc utiliser la méthode Cryo-MET.

A.3.6 Cryomicroscopie électronique en transmission (Cryo-MET)

Les expériences de cryo-MET ont été réalisées par Pierre-Yves Ducas au Centre Technologique des microstructure (CT μ) de l'université Claude Bernard à l'aide d'un microscope Philipps CM 120. Cette technique consiste à congeler très rapidement un film mince de la suspension et à observer les particules figées à l'intérieur de la glace amorphe, à basse température (-180°C). Une goutte de la suspension (6 μL) est déposée à la surface d'une grille de cuivre supportant une membrane de carbone à trous (NetMesh, Pelco). La grille est immédiatement plongée dans l'éthane liquide (-174°C), placée sur un porte-échantillon GATAN 626, refroidi au préalable par azote liquide, puis transférée dans le microscope. L'observation est effectuée à -180°C sous faible illumination à une tension de 120 kV.

A.3.7 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les analyses ont été réalisées par Pierre-Yves Dugas au Centre Technologique des microstructure (CTμ) de l'université Claude Bernard à l'aide d'un microscope électronique à balayage Hitachi S800 FEG avec la détection d'électrons secondaires.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la matière utilisant un faisceau d'électrons après avoir mis sous vide l'échantillon. Cette technique est basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Ces particules sont analysées par différents détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Pour les échantillons qui ne sont pas eux-même conducteur, comme nos polymères, il faut métalliser à sa surface pour favoriser l'évacuation de ces charges. Cependant, la métallisation entraîne une augmentation de la taille des objets mais permet une meilleure observation des échantillons.

En pratique, une couche d'Au-Pd est déposée à la surface de nos échantillons. La tension d'accélération est comprise entre 15 et 30 kV et est émise avec une pointe LaB6 (meilleure brillance et durée de vie que le filament de W). La résolution est de 2 nm à 30 kV pour une distance de travail de 5 mm.

A.3.8 pH-métrie

Le pH des suspensions est déterminé à l'aide d'un pH-mètre MeterLab PHM220 munie d'une électrode combiné Ag/AgCl modèle XC200. Avant chaque mesure, une calibration est obligatoire avec des solutions tampons standards. L'électrode est plongé dans l'échantillon à analyser jusqu'à l'équilibre de la valeur du pH.

A.3.9 Spectroscopie UV – Visible

Cette technique est utilisé pour déterminer le taux de dégradation des fonctions TTC des macroRAFTs P(AMA-co-MAPEG)-TTC dans le milieu aqueux à pH 5 et 7. Les macroRAFTs sont d'abord dissous en solution dans l'eau à des concentrations de l'ordre de 0,2 mol.L⁻¹. Ce mélange est

immergé dans un bain d'huile préchauffé à 80°C. Des prélèvements réguliers sont effectués pendant 3 heures. Pour réaliser des mesures par spectroscopie UV – Visible, ces prélèvements sont ensuite dilués dans l'eau distillée à une concentration de $8 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. Les mesures ont été effectuées au laboratoire sur un spectrophotomètre modèle JASCO V-530 en fixant la longueur d'onde au maximum d'absorption du TTC ($\lambda = 309 \text{ nm}$).

A.3.10 Spectrométrie de masse à détection de charge (CDMS)

Les analyses ont été réalisées par Tristan Doussineau et Congyu Bao à l'Institut Lumière Matière (UMR 5306).

La spectrométrie de masse à détection de charge (CDMS) est utilisée pour mesurer la masse des particules sphériques auto-assemblées de copolymères à blocs amphiphiles. L'instrument de CDMS se compose de trois parties : une source d'ionisation électrospray, une interface du vide et un système de détection de charge. Le principe de CDMS a été détaillé dans le Chapitre 3, partie 3.5.1. Un schéma détaillé du spectromètre de masse développé au LASIM est montré sur la Figure 2. Les chambres contenant source électrospray, interface du vide ainsi que le détecteur ont été conçues et usinées par la société mécanique de Grenoble (SMGOP). La source d'ionisation et l'interface du vide sont des produits commerciaux (Analytica of Branford).

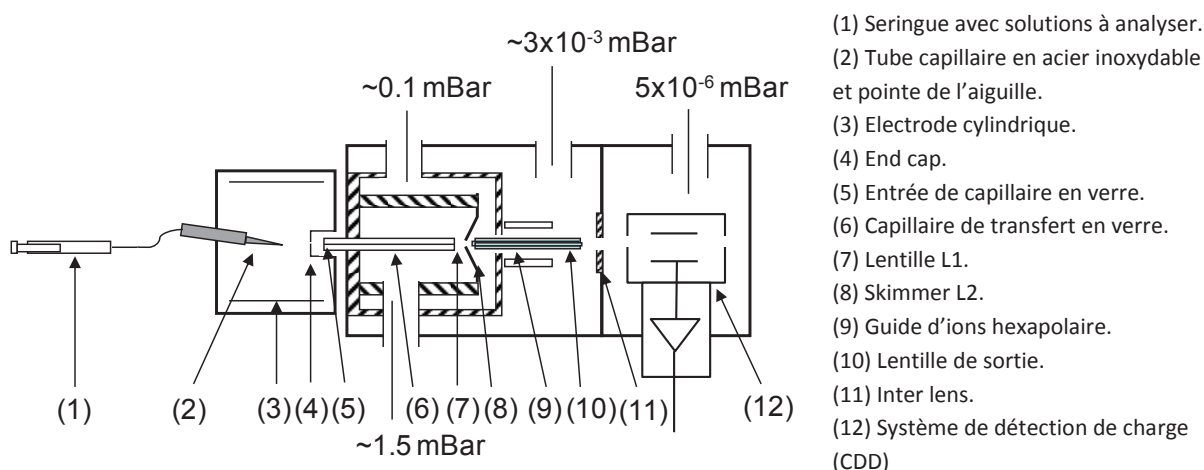


Figure 2 – Schéma détaillé de la spectrométrie de masse (CDMS).

En regardant la Figure 2, l'échantillon en solution est introduit dans l'appareil par l'intermédiaire d'un pousse seringue avec un débit de 200 μ L/h. Il est ensuite injecté dans un tube capillaire en acier inoxydable de 0.1 mm de diamètre interne dont l'extrémité traverse une aiguille métallique portée à un potentiel de plusieurs kilovolts (typiquement 3 à 5 kV). Il en résulte la formation de gouttelettes multichargées (plume électrospray), qui conduisent, par désolvatation, à des ions en phase gazeuse. Le tube capillaire se trouve dans la pointe de l'aiguille qui dirige le flux vers la partie de l'interface. Pour assister la focalisation de la plume électrospray, un flux d'azote sec (2-3 Bar) est introduit autour du tube capillaire. Ensuite, l'échantillon est dirigée et accéléré vers l'entrée du capillaire en verre par une électrode cylindrique autour de l'aiguille (50 V tension appliquée), un end cap (50 V) et la pointe de l'aiguille (2500 V). Notons qu'un autre flux d'azote sec (2-3 Bar), qui est chauffée à environ 200°C, est injectée à contre-courant entre l'end cap et le capillaire en verre pour améliorer la désolvatation des gouttelettes électrospray.

Tous les échantillons sont au moins dilués à 0,005% w/v dans un mélange méthanol : eau = 50 : 50 (v/v). Au moins 10 000 points ont été enregistrées pour chaque échantillon. Le temps nécessaire pour enregistrer 10 000 traces est très court (environ 2 minutes).

A.3.11 Fractionnement Asymétrique par Flux – Force (A4F)

Ces analyses ont été effectuées en collaboration avec le Prof. Bruno Grassl au Laboratoire IPREM – UMR 5254 de Pau.

Les analyses par A4F ont été réalisées à l'aide d'un appareil de type Eclipse 3 (Wyatt Technology, Dernbach, Germany). Le principe de méthode de Fractionnement Asymétrique par Flux Force (A4F : *Asymmetrical Flow Field Flow Fractionation*) a été décrit dans le Chapitre 4, partie 4.3.6. Le flux d'élution est contrôlé par un pompe isocratique (Agilent Technologies 1100 series) équipé d'un micro-dégazeur à vide. Toutes les injections ont réalisées par une injecteur automatique (Agilent Technologies 1100 series). La détection est effectuée avec deux détecteur : un détecteur UV – visible à longueur d'onde variable (Agilent Technologies 1100 series, Tokyo) à $\lambda = 254$ nm, un détecteur multiangulaire laser MALS (DAWN HELEOS, Wyatt Technology, Santa Barbara, USA). Le système est calibré avec un échantillon standard de poly(éthylène glycol) ($M_w = 2 \times 10^4$ g.mol⁻¹, $M_w/M_n = 1,05$, $dn/dc = 0,135$ mL.g⁻¹). Les résultats sont traités avec le logiciel Astra 6.0.3 Software.

A.3.12 Rhéologie des suspensions de nano-fibres

Ces analyses ont été effectuées au Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères – UMR 5223 de Lyon.

Toutes les études du comportement viscoélastique des suspensions de nano-fibres ont été effectuées avec un rhéomètre AR2000 TA Instrument équipé d'une géométrie plan-plan métallique. Cette géométrie est composée de deux disques coaxiaux et parallèles. La suspension est placée entre ces deux disques circulaires de rayon r séparés par un entrefer h . Pour la partie expérimentale de notre étude, l'entrefer entre les deux plateaux a été fixé à 1 mm. Lorsque les suspensions sont visqueuses ($\phi \geq 2\%$ pour nano-fibres non réticulées et $\phi \geq 1\%$ pour nano-fibres réticulées), les analyses sont effectuées avec une géométrie plan-plan dont le diamètre est de 25 mm. Pour les suspensions très diluées, le diamètre de 40 mm a été choisi pour les analyses. La contrainte de cisaillement a été fixée à 3 Pa afin d'être dans le domaine linéaire c'est-à-dire dans notre étude que la stabilité des suspensions de NFP ne soit pas détruite et reste dans leur état d'équilibre isotrope. Le module complexe de cisaillement (G^*) est mesuré entre $0,01 \text{ rad.s}^{-1}$ et 100 rad.s^{-1} . Pour éviter l'évaporation de l'eau pendant l'étude, la surface extérieure de la suspension a été protégée par une couche d'huile. En revanche, nous n'avons pas eu besoin de mettre cette couche d'huile pour les suspensions des nano-fibres réticulées dans une matrice de PEG400. A noter que la régulation de température est assurée par un chauffage Peltier.

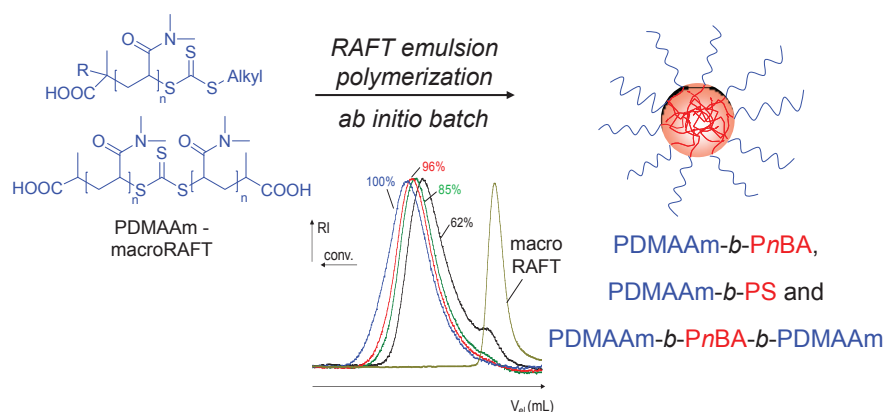
B. PUBLICATIONS SCIENTIFIQUES

B.1 Macromolecules 2010, 43, 6302-6310.

*Surfactant-free RAFT emulsion polymerization using poly(*N,N*-dimethylacrylamide) trithiocarbonate macromolecular chain transfer agents*

Rieger, J.; Zhang, W.; Stoffelbach, F.; Charleux, B.

ABSTRACT: Water-soluble poly(*N,N*-dimethylacrylamide)s (PDMAAm) with a reactive trithiocarbonate group exhibiting different structures were used as macromolecular RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) agents in the surfactant-free emulsion polymerization of *n*-butyl acrylate and styrene, under *ab initio*, batch conditions. Independently of the structure of the RAFT group, the polymerizations were fast and controlled with molar masses that matched well the theoretical values and rather low polydispersity indexes. Monomer conversions close to 100% were reached and the polymerizations behaved as controlled systems, even when solids contents up to 40% were targeted. The system thus led to poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-*b*-poly(*n*-butyl acrylate) and poly(*N,N*-dimethylacrylamide)-*b*-polystyrene amphiphilic diblock copolymers formed in situ and self-assembled upon chain extension. The stability of the aqueous dispersions, measured by the amount of coagulum formed, improved with increasing length of the stabilizing hydrophilic PDMAAm segments.

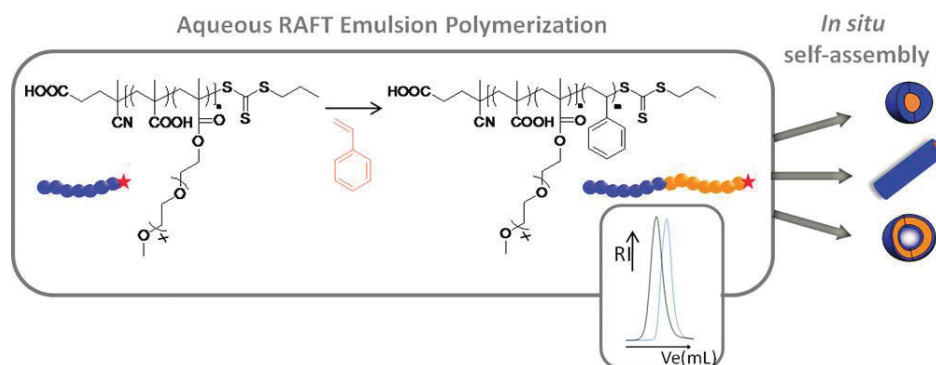


B.2 Macromolecules 2011, 44, 4149-4158.

Well-defined amphiphilic block copolymers and nano-objects formed in situ via RAFT-mediated aqueous emulsion polymerization

Zhang, X.; Boisse, S.; Zhang, W.; Beaunier, P.; D'Agosto, F.; Rieger, J.; Charleux, B.

ABSTRACT: A hydrophilic poly(methacrylic acid-co-poly-(ethylene oxide) methyl ether methacrylate) copolymer with a trithiocarbonate reactive group was used in the free-radical, batch emulsion polymerization of styrene. It allowed fast polymerizations and high final conversions to be achieved, and the parameters for a good control over the formation of well-defined amphiphilic diblock copolymers were identified. These diblock copolymers self-assembled in situ into nanoobjects of various morphologies upon chain extension. Achieving a good control over the formed diblock copolymers was shown to be an important step toward a better understanding of the parameters that affect the shape and size of the self-assembled objects, the ultimate goal being the ability to predict and fine-tune them on purpose.

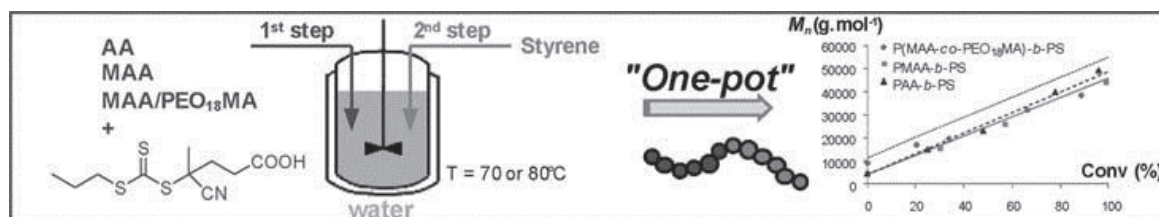


B.3 Macromolecular Rapid Communications 2011, 32, 1270-1276.

Amphiphilic Block Copolymers from a Direct and One-pot RAFT Synthesis in Water

Chaduc, I.; Zhang, W.; Rieger, J.; Lansalot, M.; D'Agosto, F.; Charleux, B.

ABSTRACT: The syntheses of amphiphilic block copolymers are successfully performed in water by chain extension of hydrophilic macromolecules with styrene at 80 °C. The employed strategy is a one-pot procedure in which poly(acrylic acid), poly(methacrylic acid) or poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate) macroRAFTs are first formed in water using 4-cyano-4-thiothiopropylsulfanyl pentanoic acid (CTPPA) as a chain transfer agent. The resulting macroRAFTs are then directly used without further purification for the RAFT polymerization of styrene in water in the same reactor. This simple and straightforward strategy leads to a very good control of the resulting amphiphilic block copolymers.

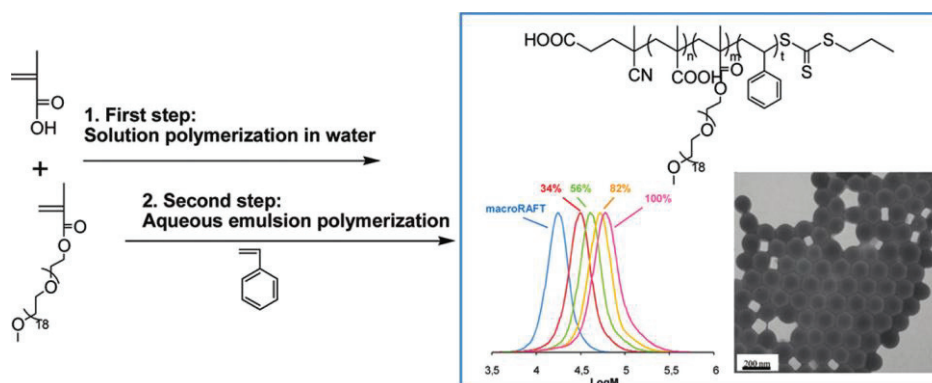


B.4 Macromolecules 2011, 44, 7584-7593.

One-pot synthesis of poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate)-b-polystyrene amphiphilic block copolymers and their self-assemblies in water via RAFT-mediated radical emulsion polymerization. A kinetic study

Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B.

ABSTRACT: The RAFT-mediated emulsion polymerization of styrene was carried out in a one-pot, two-step procedure using two poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate) macroRAFT agents of different compositions carrying a reactive trithiocarbonate end-group. The latter were prepared *in situ*, directly in aqueous solution at acid pH. In all cases, the synthesis was fast and efficient, leading to very high conversions and very good control over the polymer features. It was moreover particularly reproducible, which is an important outcome for the robustness of the method. Then, styrene was added and directly polymerized in the formed emulsion system until very high conversion in short reaction time. The method led to amphiphilic block copolymers, self-assembled into stable spherical particles. The diameter of the latter was directly governed by the initial concentration of macroRAFT agent, which also controlled the molar mass of the polystyrene block at constant styrene initial concentration. The emulsion polymerization step was studied in detail to provide information on the overall mechanism: nucleation, conversion rate, and chain growth. Because of the reduction of the number of synthesis and purification steps and of the overall reaction time, and due to the use of water as the sole reaction medium, the proposed method is of high interest in terms of both respect of environmental constraints and energy saving.

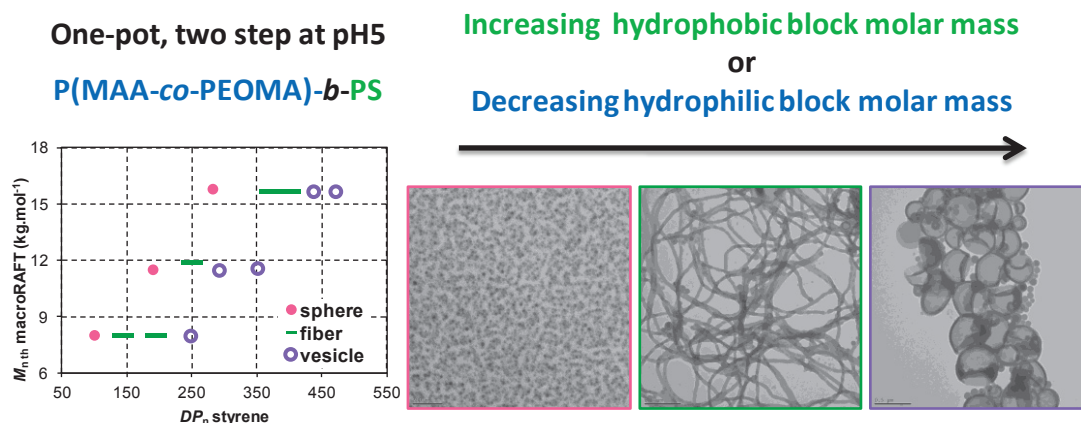


B.5 Macromolecules 2012, 45, 4075-4084.

Toward a better understanding of the parameters that lead to the formation of nonspherical polystyrene particles via RAFT-mediated one-pot aqueous emulsion polymerization

Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B.

ABSTRACT: The emulsion polymerization of styrene in the presence of hydrophilic poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate), P(MAA-co-PEOMA), macromolecular RAFT (reversible addition-fragmentation chain transfer) agents possessing a trithiocarbonate reactive group and 19 ethylene oxide subunits in the grafts was performed to create *in situ* P(MAA-co-PEOMA)-*b*-polystyrene amphiphilic block copolymer self-assemblies. The system was studied using the following conditions: a pH of 5, two different compositions of the MAA/PEOMA units (50/50 and 67/33, mol/mol), different molar masses of the macroRAFT agents, and various concentrations of the latter targeting different molar masses for the polystyrene block. This work completes a previous one performed at pH 3.5, under otherwise similar experimental conditions, for which only spherical particles were obtained [Zhang et al. *Macromolecules* **2011**, *44*, 7584]. For both MAA/PEOMA compositions, the system led to different nano-object morphologies such as spherical micelles, nanofibers, and vesicles, depending directly on the molar masses of the hydrophilic and hydrophobic blocks. A pH of 5 was shown to be the best compromise to achieve non spherical particles while keeping a good control over the chain growth.

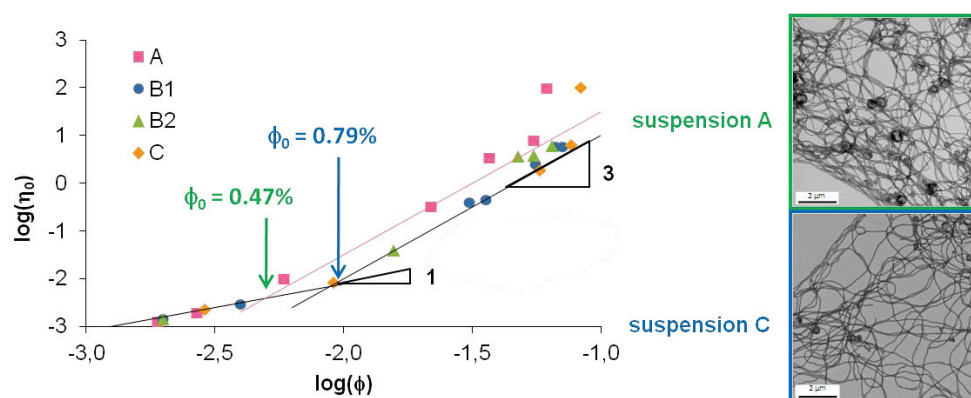


B.6 Macromolecules 2012, 45, 5273-5280.

Viscoelastic properties of water suspensions of polymer nanofibers synthesized via RAFT-mediated emulsion polymerization

Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P.

ABSTRACT: We report on the rheological properties of water suspensions of poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate)-*b*-polystyrene and poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate)-*b*-poly(methyl methacrylate) self-assembled amphiphilic block copolymer nanofibers, synthesized via RAFT-mediated aqueous emulsion polymerization. The viscoelastic properties were studied over a range of nanofiber concentrations spanning the transition from the dilute to semidilute regimes. From the measured viscoelastic parameters, two sets of suspensions could be differentiated depending on their aspect ratio (length/diameter ≈ 70 and ≈ 54) and the average length of the nanofibers was calculated in the $2.4 \mu\text{m}$ – $3.8 \mu\text{m}$ range. The viscoelastic properties appeared to depend mainly on the aspect ratio of the fibers rather than on their nature and composition. As expected the zero shear viscosity was observed to scale with the volume fraction ϕ as $\eta_0 \propto \phi^1$ and $\eta_0 \propto \phi^3$ for dilute and semidilute regime, respectively. However, the deviation of the scaling law in semidilute regime at higher concentrations and the slowdown of the rotary diffusion can be related to different mechanisms. While a Brownian motion of nanofibers is the dominant mechanism of relaxation, it was also concluded that clustering phenomenon and broad length distribution of nanofibers implies that some large nanofibers could be non Brownian.

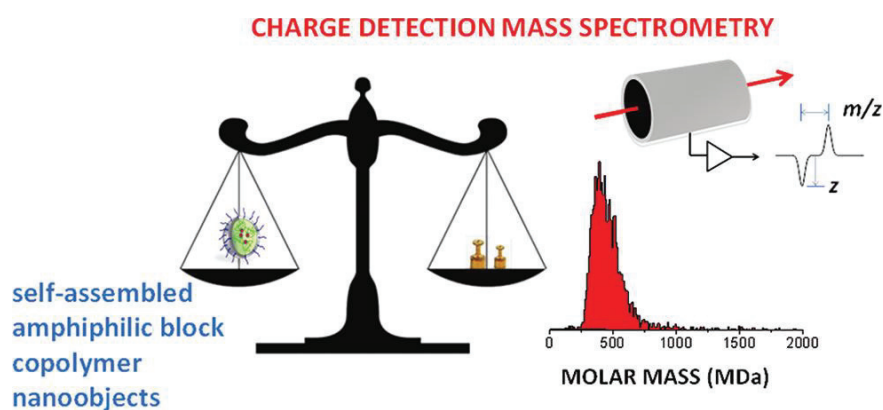


B.7 ACS Macro Letters 2012, 1, 414-417.

Direct molar mass determination of self-assembled amphiphilic block copolymer nanoobjects using electrospray-charge detection mass spectrometry

Doussineau, T.; Bao, C. Y.; Antoine, R.; Dugourd, P.; Zhang, W. J.; D'Agosto, F.; Charleux, B.

ABSTRACT: Charge detection mass spectrometry (CD-MS) combined with electrospray ionization was used to determine, in a direct way and for the first time, the molar mass of self-assembled amphiphilic block copolymer nanoobjects prepared via living radical emulsion polymerization. CD-MS supplies enough data for calculating statistically significant measurements of the mass of particles in the megadalton to gigadalton range and their resulting mass distribution.

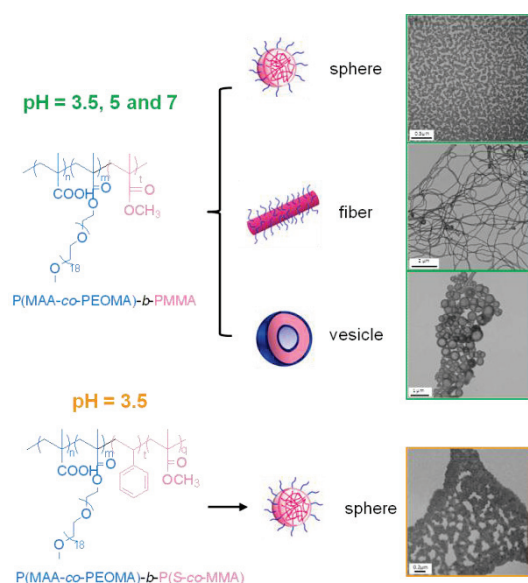


B.8 Polymer 2013, 54, 2011-2019.

RAFT-mediated one-pot aqueous emulsion polymerization of methyl methacrylate in presence of poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methacrylate) trithiocarbonate macromolecular chain transfer agent

Zhang, W.; D'Agosto, F.; Dugas, P. Y.; Rieger, J.; Charleux, B.

ABSTRACT: The *polymerization-induced self-assembly* of amphiphilic block copolymers in water was performed following a reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) controlled radical polymerization mechanism in emulsion. Poly(methacrylic acid-co-poly(ethylene oxide) methyl ether methacrylate), P(MAA-co-PEOMA), with a trithiocarbonate reactive end-group was selected as the water-soluble living precursor and synthesized *in situ* via a RAFT aqueous solution polymerization process. The study focused on the polymerization of methyl methacrylate (MMA) at pH 3.5, 5 and 7 and its copolymerization with various proportions of styrene (S) at pH 3.5. In the homopolymerization of MMA, the reaction was well-controlled at pH 3.5, while a low blocking efficiency was observed at higher pH. The systems led to spherical micelles, fibers and then vesicles when the molar mass of the hydrophobic block was increased, irrespective of the pH of the aqueous phase. In the case of the copolymerization with styrene at pH 3.5 and in chain length conditions leading to fibers for the homopolymerization of MMA, the control was very good but the final morphology was that of spherical particles only, at all compositions studied, exactly like in the homopolymerization of styrene performed under similar experimental conditions [Zhang et al. *Macromolecules* 2011; 44:7584–93]. The results were interpreted on the basis of an influence of the polymerization kinetics, especially in the early stage of the reaction in the aqueous phase.

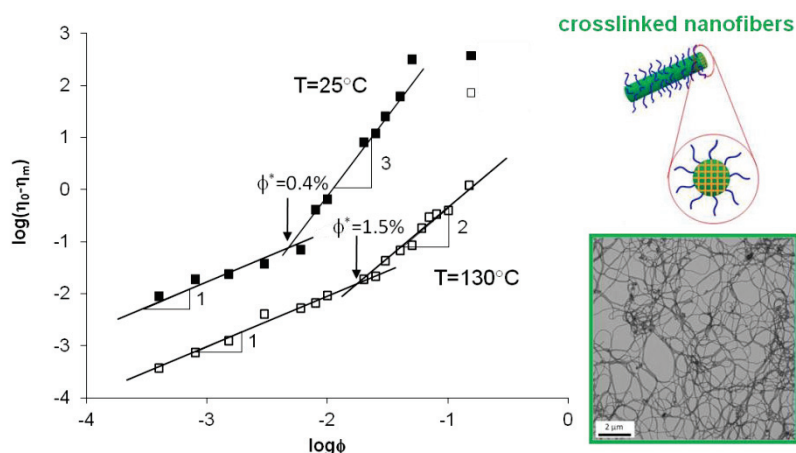


B.9 Soft Matter 2013, 9, 2197-2205.

Dynamic behavior of crosslinked amphiphilic block copolymer nanofibers dispersed in liquid poly(ethylene oxide) below and above their glass transition temperature

Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P.

ABSTRACT: Crosslinked polystyrene nanofibers were synthesized *via* RAFT-mediated aqueous emulsion polymerization and showed good shape stability in both the presence of solvent and at high temperature (typically above the T_g of polystyrene). The viscoelastic properties of their suspension in a low molar mass poly(ethylene glycol) matrix (PEG400) was studied as a function of the temperature, *i.e.*, below the T_g of polystyrene at 25 °C, and above at 130 °C. Below T_g , the critical concentration ϕ^* between the dilute and the semi-dilute regimes determined from the crossover of the scaling law on the zero shear viscosity for the dilute regime and the semi-dilute regime showed that a Brownian motion of the nanofibers was the dominant mechanism of relaxation according to the Doi–Edwards theory. Above T_g , the nanofibers are flexible and their Brownian dynamics did not obey the Doi–Edwards theory anymore. From the concentration dependence of the zero shear viscosity, it appeared that their dynamics obey the power laws for polymer chains in solution. Moreover, the flow activation energy at $T > T_g$, was drastically dependent on the nanofiber concentrations whereas it was observed to be constant at $T < T_g$ as expected from the Doi–Edwards theory. Finally, the flow activation energy became closer to the flow activation energy of polystyrene at concentrations above $\phi = 15\%$. Such qualitative agreement with the dynamics of flexible chains has never been observed before and might be fortuitous; it would therefore require further theoretical investigations.



B.10 Rheologica Acta 2013, 52, 815-822.

Review: Viscosity and dynamics of nanorod (carbon nanotubes, cellulose whiskers, stiff polymers and polymer fibers) suspensions

Cassagnau, P.; Zhang, W.; Charleux, B.

ABSTRACT: The zero shear viscosity and the dynamic behaviors of different nanorod dispersions (carbon nano-tubes (CNTs), cellulose whiskers, polymer nanofibers, crosslinked polymer nanofibers, and stiff polymers such as poly(γ -benzyl- α -l-glutamate) (PBLG)) were compared and discussed from literature data. Their Brownian dynamic behaviors have always been discussed in the frame of the Doi–Edwards theory. In agreement with this theory, the straight rigid rods (CNTs, cellulose whisker, polymer nanofibers) obey a master curve in the reduced viscosity (or rotary diffusivity) versus particle concentration plot, with the following power laws on viscosity ($\eta_0 \propto \phi^3$) and diffusivity ($D_r \propto \phi^{-2}$). On the contrary, stiff polymer chains and crosslinked polymer fibers at temperature above T_g exhibit different and two distinct dynamic behaviors. Despite their deviation from the ideal rigidity, surprisingly it can be noted that stiff polymers such as PBLG have been extremely used in the literature to verify the Doi–Edwards theory. Finally, flexible crosslinked chains at $T > T_g$, do not obey the Doi–Edwards theory, and their dynamics are close to the physics of polymer solutions in terms of power laws.

B.11 Rhéologie 2013, 23, 16-32.

Etude du Comportement viscoélastique des suspensions de nano-fibres polymère

Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P.

ABSTRACT: L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement viscoélastique linéaire de suspensions de nano-fibres polymères (NFP) dont facteur de forme est dans l'intervalle $54 < L/d < 75$. Dans une première partie de ces travaux, le modèle de dynamique moléculaire de Doi-Edwards, décrivant le mouvement Brownien de nano-bâtonnets, a été utilisé pour décrire quantitativement la physique de ces nano-fibres en suspension. Pour des suspensions aqueuses pour lesquelles la température de mesure (température ambiante) est inférieure à la température de transition vitreuse du cœur polystyrène (PS) des nano-fibres ($T_g = 95^\circ\text{C}$), la viscosité newtonienne décrit deux régimes en fonction de la concentration en nano-fibres : i) le régime dilué pour lequel $\eta_0 - \eta_m$ est proportionnelle à ϕ et ii) le régime semi-dilué pour lequel la viscosité est proportionnelle à ϕ^3 comme prédit par le modèle de Doi-Edwards. Dans une deuxième partie, nous avons étudié le comportement viscoélastique de suspensions de nanofibres (phase continue : PEG de faible masse molaire) en fonction de la température. Pour cela, nous avons utilisé des nano-fibres de polystyrène réticulé dont la forme est conservée pour des températures de mesure supérieures à la température de transition vitreuse du PS. Ces suspensions ont une viscosité newtonienne proportionnelle ϕ^2 et n'obéissent donc plus dans le régime semi-dilué à la loi d'échelle prédite par le modèle de Doi-Edwards. De plus pour le domaine de températures supérieures à T_g , l'énergie d'activation de ces suspensions dépend très fortement de la concentration en nano-fibres. L'ensemble de ces résultats montre que ces nano-fibres sont flexibles pour $T > T_g$ et ont un comportement dynamique de chaînes polymères en solution. Enfin nous concluons sur le comportement universel de nano-fibres en comparant nos résultats avec des résultats de la littérature. Nous montrons ainsi que pour toutes les nano-fibres rigides de natures différentes (NFP à $T < T_g$, whisker de cellulose et nanotubes de carbone (NTC)), le comportement viscoélastique de suspensions obéit les lois d'échelle décrites par Doi-Edwards. Néanmoins, pour des suspensions de nano-fibres flexibles telles que NFP à $T > T_g$ et poly(γ -benzyle- α -L-glutamate) (PBLG), les lois d'échelles s'écartent de cette universalité.

B.12 Chemphyschem 2013, 14, 603-609.

The Charging of Micellar Nanoparticles in Electrospray Ionization

Doussineau, T.; Santacreu, M.; Antoine, R.; Dugourd, P.; Zhang, W.; Chaduc, I.; Lansalot, M.; D'Agosto, F.; Charleux, B.

ABSTRACT: Charging of nanoparticles through electrospray has scarcely been explored. Spherical nanometer-sized amphiphilic block copolymer nanoparticles with diameters ranging from approximately 65 to approximately 150 nm were electrosprayed and analysed by charge detection spectrometry. Herein, we explore the charging of these micellar nano-objects by conducting a thorough study in different solvents, including pure water, and upon the addition of supercharging agents. The charge (z) of micellar nanoparticles electrosprayed from water solution is compared to the Rayleigh's limiting charge (z_R) of a charged water droplet of the same dimensions. An average ratio (z/z_R) of 0.60.65 is observed for the micellar macro-ions, supporting the charge residue mechanism, where the number of charges available to the micellar macro-ion is limited by the number of charges on the nanodroplet, which is a function of the surface tension of the solvent. Also we show the possibility of increasing the charging of micellar nanoparticles in the negative mode by adding organic bases (in particular piperidine) to water/methanol solutions.