



HAL
open science

Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en émulsion sans tensioactif pour le développement industriel de latex à morphologies variées

Émilie Groison

► **To cite this version:**

Émilie Groison. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en émulsion sans tensioactif pour le développement industriel de latex à morphologies variées. Génie chimique. Université Claude Bernard - Lyon I, 2013. Français. NNT : 2013LYO10204 . tel-01166046

HAL Id: tel-01166046

<https://theses.hal.science/tel-01166046>

Submitted on 22 Jun 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.

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON
Délivrée par
L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

Ecole doctorale de chimie (ED 206)

Discipline : Chimie

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

**Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
en émulsion sans tensioactif pour le développement
industriel de latex à morphologies variées**

Soutenue publiquement le 4 Novembre 2013 par :

Mme GROISON Emilie

Directrice de thèse : Pr. Bernadette CHARLEUX

Composition du jury :

Pr. Eric DROCKENMULLER	Université Claude Bernard Lyon 1	(Président)
Pr. Bernadette CHARLEUX	Université Claude Bernard Lyon 1	(Directrice de thèse)
Dr. Franck D'AGOSTO	Université Claude Bernard Lyon 1	(Co-encadrant de thèse)
Dr. Didier GIGMES	Aix-Marseille Université	(Rapporteur)
Pr. Jean-François GOHY	Université Catholique de Louvain	(Rapporteur)
Dr. Rabi INOUBLI	Arkema, Lacq	(Examineur)

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université	M. le Professeur François-Noël GILLY
Vice-président du Conseil d'Administration	M. le Professeur Hamda BEN HADID
Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire	M. le Professeur Philippe LALLE
Vice-président du Conseil Scientifique	M. le Professeur Germain GILLET
Directeur Général des Services	M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard	Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE
Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux	Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON
Faculté d'Odontologie	Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS
Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques	Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA
Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation	Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON
Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine	Directeur : M. la Professeure A.M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies	Directeur : M. F. DE MARCHI
Département Biologie	Directeur : M. le Professeur F. FLEURY
Département Chimie Biochimie	Directeur : Mme le Professeur H. PARROT
Département GEP	Directeur : M. N. SIAUVE
Département Informatique	Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE
Département Mathématiques	Directeur : M. le Professeur A. GOLDMAN
Département Mécanique	Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID
Département Physique	Directeur : Mme S. FLECK
Département Sciences de la Terre	Directeur : Mme la Professeure I. DANIEL
UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives	Directeur : M. C. COLLIGNON
Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon	Directeur : M. B. GUIDERDONI
Polytech Lyon	Directeur : M. P. FOURNIER
Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique	Directeur : M. G. PIGNAULT
Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1	Directeur : M. C. VITON
Institut Universitaire de Formation des Maîtres	Directeur : M. A. MOUGNIOTTE
Institut de Science Financière et d'Assurances	Administrateur provisoire : M. N. LEBOISNE

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2) dans l'équipe du Laboratoire de Chimie et Procédés de Polymérisation (LCPP), qui a été dirigé par le Professeur Bernadette CHARLEUX, dirigé maintenant par le Docteur Timothy McKenna, et en collaboration avec ARKEMA.

*Je tiens avant tout à remercier profondément le Professeur **Bernadette CHARLEUX** pour m'avoir accueillie au sein de son unité. Ce fut un grand honneur pour moi d'avoir été choisie pour ce projet. Merci d'avoir toujours été disponible malgré tes nombreuses responsabilités. Saches que j'ai toujours apprécié ton côté professionnel mais aussi ton côté humain et ta bonne humeur. Merci de m'avoir orientée de façon juste dans mes choix durant toute ma thèse, de m'avoir fait confiance et encouragée dans tout ce que j'ai pu entreprendre. Cela m'a beaucoup aidé et j'ai acquis une plus grande confiance en moi.*

*Un grand merci également au Docteur **Franck D'Agosto** pour m'avoir co-encadré. Merci d'avoir été là quand j'ai pu en avoir besoin. Merci pour tes conseils et pour ta grande rigueur incontestable.*

*Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance envers le Docteur **Didier Gignes** et le Professeur **Jean-François Gohy** pour avoir accepté de juger mon travail en tant que rapporteurs. Je les remercie pour leur lecture attentive de ce manuscrit.*

*Merci également au Professeur **Eric Drockenmuller** d'avoir accepté de présider la soutenance de ma thèse et également de porter un costume pour cette occasion.*

*Je remercie Arkema pour le financement de ce sujet. L'encadrement que j'ai reçu au travers des Docteurs **Stéphanie Magnet** et **Rabi Inoubli** m'a permis de découvrir l'aspect industriel de ce projet. Merci beaucoup pour ces réunions, elles m'ont beaucoup apportées et ces nombreux échanges m'ont permis d'avancer toujours plus loin dans ce projet qui a été pour moi des plus passionnants. Je remercie également le Docteur **Laurence Couvreur** qui m'a encadrée les premiers mois de ma thèse. **Bernadette, Stéphanie, Raber**, je souhaite vous exprimer ma plus profonde gratitude pour m'avoir donné la chance d'effectuer cette collaboration à « l'University of Western Sydney » en Australie. Merci de m'avoir fait confiance. Cette expérience m'a énormément apportée.*

*Je souhaite également remercier le Groupement de Recherches de Lacq (GRL) d'Arkema et son personnel pour leur accueil chaleureux lors de ma venue. Merci plus particulièrement à **Céline Labarthe** pour son aide lors de mes essais en réacteur industriel. Merci à **Gilles Meunier** pour son accueil. Merci également à **Jessica Desport** et **Esma Ayad** qui, lors de leur stage, ont contribué à l'avancement du projet.*

*Je tiens à exprimer mes sincères remerciements aux Docteurs **Marion Gaborieau** et **Patrice Castignolles** pour avoir accepté d'effectuer cette collaboration au sein de leur laboratoire à « l'University of Western Sydney ». Merci de m'avoir accueillie dans votre laboratoire mais aussi dans votre vie. Merci pour votre aide, pour toutes ces conversations et votre gentillesse. **Elle McDonald**, thank you so much for everything! For all the good work you did and all our conversations we had. I also thank **James** for having supported me.*

*Ce travail n'aurait pas abouti sans la contribution de nombreuses personnes. **Ségoène Brusseau**, merci de m'avoir formée au début de ma thèse. Merci à **Jean-Pierre Broyer** et **Sébastien Norsic** pour leur aide technique, en particulier pour le réacteur sous pression. Merci à **Pierre-Yves Dugas** pour les clichés de microscopies. Merci à **Xavier Jaurand** pour la formation en microscopie électronique et ses conseils devant le microscope au sein du CTμ. Merci également à **Cécile Chamignon** et **Fernande Boisson** pour tout le temps passé pour notre étude RMN, et enfin à **Olivier Boyron** pour les analyses, en particulier la chromatographie d'exclusion stérique.*

*Ces trois années de thèse n'auraient pas été aussi plaisantes sans les membres de l'équipe LCPP. Merci à **tous les permanents, thésards et stagiaires** du laboratoire. Merci à **Nathalie** pour son aide et sa bonne humeur, ainsi qu'à tous les autres permanents. Pour tous les moments passés avec vous, merci **Céline, Leyla, Isabelle, Emilie, Delphine, Ana, Wenjing, Julien, Benoît, Cédric, Guilhem etc.** Merci à **Thiago, Catheline** et **Amélie** pour leur agréable compagnie dans notre bureau. **Céline**, merci pour tout! Merci pour ton soutien et pour toutes nos discussions. J'ai beaucoup aimé partager cette aventure avec toi et tes conseils m'ont été d'une très grande aide.*

*Je tiens par terminer mes remerciements à **mes parents, mes frères, ma filleule, mes nièces et neveux, ma famille, mes amis, Jack et Caly** qui m'ont soutenue durant ces 3 dernières années mais aussi durant toutes mes études. Enfin, merci à toi, **Ludo**, pour ton soutien au quotidien durant toutes ces années, un soutien qui a contribué à ma réussite.*

Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en émulsion sans tensioactif pour le développement industriel de latex à morphologies variées

Résumé : La synthèse de macroalcoxyamines hydrosolubles à partir d'acide méthacrylique et d'un faible pourcentage de styrène sulfonate de sodium a été étudiée en solution aqueuse. Ces macroalcoxyamines ont été utilisées comme macroamorceurs pour la polymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de méthyle et du méthacrylate de *n*-butyle avec un faible pourcentage de styrène. Les copolymères diblocs amphiphiles produits s'auto-assemblent *in situ* et conduisent, en fonction de leur taux d'hydrophilie, à l'obtention de nano-objets présentant des morphologies variées (sphères, fibres, vésicules). La plus intéressante est la morphologie fibrillaire car les suspensions correspondantes présentent des propriétés rhéofluidifiantes à basse concentration et possèdent un comportement viscoélastique à haute concentration. La synthèse de ces latex a été étudiée et développée dans des conditions monotopes les plus proches possibles d'une production industrielle.

Mots clés : polymérisation radicalaire contrôlée, nitroxyde SG1, émulsion, macroalcoxyamine hydrosoluble, latex, copolymère à blocs amphiphile, morphologies, rhéologie.

Nitroxide-Mediated Polymerization induced self-assembly in emulsion for the industrial development of latexes with well-defined nanoobjects

Abstract: Water-soluble, SG1-based macroalkoxyamines composed of methacrylic acid with a low percentage of sodium 4-styrene sulfonate were synthesized in aqueous solution. These macroalkoxyamines were used as macroinitiators in the surfactant-free emulsion polymerization of methyl methacrylate or *n*-butyl methacrylate with a low percentage of styrene. The polymerization-induced self-assembly of the so-formed amphiphilic block copolymers leads to nanoobjects with various morphologies (spheres, fibers, vesicles), depending on their hydrophilic/hydrophobic balance. The most interesting morphology is the nanofiber type of organization as the suspensions present shear-thinning properties at low concentration and viscoelastic behavior at high concentration. The synthesis of these latexes was investigated and developed in one-pot conditions in order to allow further production at the industrial scale.

Keywords: controlled radical polymerization, nitroxide SG1, emulsion, water-soluble macroalkoxyamine, latex, amphiphilic block copolymer, morphologies, rheology.

Discipline : Chimie

*Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères, Procédés (C2P2)
Equipe LCPP - UMR 5265 CNRS/ESCPE/UCBLyon 1
F308 CPE - 43, Bd. du 11 Novembre 1918
69616 VILLEURBANNE Cedex*

Table des matières

Liste des abréviations	13
Introduction générale.....	17
1. Etude bibliographique	21
1.1 Introduction	23
1.2 Polymérisation Radicalaire Contrôlée par les nitroxydes	23
1.2.1 Polymérisation Radicalaire Contrôlée	23
1.2.2 Polymérisation Radicalaire Contrôlée par les nitroxydes (NMP)	25
1.3 Polymérisation radicalaire contrôlée des monomères de type méthacrylate par les nitroxydes	30
1.3.1 Homopolymérisation des monomères de type méthacrylate	31
1.3.2 Copolymérisation des monomères méthacrylate	36
1.4 Polymérisation en milieu dispersé aqueux	39
1.4.1 Polymérisation en émulsion	39
1.4.2 Polymérisation en dispersion.....	41
1.5 Auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles	42
1.5.1 Principe.....	42
1.5.2 Paramètres influençant l'auto-assemblage	44
1.5.3 Obtention de morphologies variées	45
1.5.4 Mécanismes de transition des morphologies	46
1.6 Auto-assemblage induit par la polymérisation	51
1.6.1 Principe.....	51
1.6.2 Mécanismes de transition des morphologies	52
1.6.3 Polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 en émulsion sans tensioactif.....	53
1.6.4 Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT) sans tensioactif en milieu dispersé.....	57
1.6.5 Conclusion.....	64
1.7 Conclusion.....	65
1.8 Références Bibliographiques	65
2. Synthèse de macroalcoxyamines.....	73
2.1 Introduction	75
2.2 Etude de la synthèse de macroalcoxyamines à base de poly(acide méthacrylique) dans le DMSO.....	75

2.2.1 Influence de la concentration initiale en amorceur sur la cinétique de polymérisation.....	76
2.2.2 Extension de chaîne d'une macroalcoxyamine purifiée	78
2.3 Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate.....	81
2.3.1 Analyse par RMN des produits finaux lors des homopolymérisations de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de méthyle, et lors de la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec le styrène	82
2.3.2 Suivi par paliers de température de l'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle et de l'acide méthacrylique	88
2.3.3 Suivi dans le temps de la polymérisation de l'acide méthacrylique avec ou sans styrène	94
2.3.4 Proposition d'un mécanisme de dégradation de l'hydroxylamine	101
2.4 Etude de la synthèse de macroalcoxyamines en solution aqueuse	105
2.4.1 Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en solution aqueuse	105
2.4.2 Synthèse de la macroalcoxyamine en solution aqueuse basique : Influence de la fraction molaire initiale de styrène sulfonate de sodium	106
2.4.3 Synthèse de la macroalcoxyamine en milieu aqueux acide : Influence de la concentration en amorceur, de la température et de la concentration initiale en monomère	110
2.4.4 Détermination des rapports de réactivité de l'acide méthacrylique et du styrène sulfonate de sodium lors de leur copolymérisation en milieu aqueux acide	114
2.5 Séparation et caractérisation des macroalcoxyamines par Electrophorèse Capillaire.....	119
2.5.1 Introduction	119
2.5.2 Etude de la séparation des macroalcoxyamines par électrophorèse capillaire	120
2.5.3 Séparation par la composition	123
2.5.4 Analyse par électrophorèse capillaire des échantillons prélevés en cours de polymérisation lors la synthèse d'une macroalcoxyamine	124
2.5.5 Distribution de la composition	127
2.6 Conclusion.....	129
2.7 Références Bibliographiques	130
3. Polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 et auto-assemblage simultanés en émulsion	133
3.1 Introduction	135
3.2 Procédé batch <i>ab initio</i> en deux étapes	136
3.2.1 Diagramme de phase du procédé batch en deux étapes.....	136
3.2.2 Extrapolation dans un réacteur industriel	143
3.3 Procédé batch, monotope en conditions acides	150
3.3.1 Synthèse d'un latex présentant une morphologie fibrillaire.....	151
3.3.2 Influence de l'agitation sur l'obtention d'un latex présentant une morphologie fibrillaire.....	156
3.3.3 Diagrammes de phase des morphologies obtenues par polymérisation et auto-assemblage	

simultanés par le procédé monotope en conditions acides	161
3.3.4 Influence de la diminution de la masse molaire du bloc hydrophile sur la morphologie	172
3.3.5 Réticulation du latex présentant une morphologie fibrillaire	175
3.3.6 « Cuisson » du latex présentant une morphologie fibrillaire	184
3.4 Etude rhéologique des latex	190
3.4.1 Propriétés rhéologiques des latex en fonction de leur morphologie	191
3.4.2 Etude du comportement rhéofluidifiant des latex possédant des particules fibrillaires	194
3.5 Conclusion	198
3.6 Références Bibliographiques	200
4. Matériel & méthodes	201
4.1 Réactifs	203
4.2 Réacteurs de polymérisation sous pression	204
4.2.1 Réacteur de polymérisation Parr®	204
4.2.2 Réacteur de polymérisation Arkema	205
4.3 Modes opératoires	206
4.3.1 Synthèse des macroalcoxyamines hydrosolubles à base d'acide méthacrylique en solution ..	206
4.3.2 Suivi cinétique par RMN in situ des polymérisations pour la synthèse des macroalcoxyamines à base de monomères de type méthacrylate	207
4.3.3 Polymérisations radicalaires contrôlées en milieu aqueux dispersé	208
4.3.4 Méthylation des polymères	209
4.4 Caractérisation des polymères	210
4.4.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)	210
4.4.2 Calcul des conversions par RMN ¹ H	212
4.4.3 Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)	214
4.4.4 Détermination de la composition des copolymères par RMN ¹ H et SEC	215
4.4.5 Electrophorèse Capillaire (EC)	216
4.5 Caractérisation des latex	218
4.5.1 Analyses gravimétriques	218
4.5.2 Diffusion Dynamique de la Lumière	219
4.5.3 Microscopie Electronique à Transmission	219
4.5.4 pH-métrie	221
4.5.5 Rhéologie des latex	221
4.6 Références Bibliographiques	221
Conclusion générale	223
Annexes	227

Annexe A : Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de l'homopolymérisation des monomères de type méthacrylate.....	227
Figure A-1 : Spectre RMN ¹ H du BlocBuilder® dans le DMSO-d6.....	227
Figure A-2 : Spectre HSQC ¹ H/ ¹³ C du produit final issu de l'homopolymérisation du MAM (EG137) lors du retour à 27 °C	228
Figure A-3 : Analyse COSY ¹ H/ ¹ H du produit final issu de l'homopolymérisation du MAM (EG137) lors du retour à 27 °C	229
Figure A-4 : Spectre RMN ¹³ C (15 à 62 ppm) du produit final issu de l'homopolymérisation du MAM (EG137) lors du retour à 27 °C	230
Figure A-5 : Spectre RMN ¹³ C (123 à 213 ppm) du produit final issu de l'homopolymérisation du MAM (EG137) lors du retour à 27 °C.....	231
Figure A-6 : Spectre RMN ¹³ C (115 à 210 ppm) du produit final issu de la copolymérisation de l'AMA avec le styrène, lors du retour à 27 °C (EG123).....	232
Figure A-7 : Superposition des spectres RMN ¹ H à chaque température. Représentation aux faibles déplacements chimiques (EG110).....	233
Figure A-8 : Superposition des spectres RMN ¹ H à chaque température. Représentation aux déplacements chimiques élevés (EG110).....	234
Figure A-9 : Superposition des spectres RMN ³¹ P à chaque température pour l'homopolymérisation de l'AMA (EG110).....	235
Figure A-10 : Chemin de synthèse du nitroxyde SG1	236
Annexe B : Méthode de détermination des rapports de réactivité de deux monomères lors de leur copolymérisation.....	237
Annexe C : Caractérisation des macroalcoxyamines par électrophorèse capillaire	240
Figure C-1 : Spectre 3D de l'intensité de l'absorption UV en fonction du temps de migration du polymère EG59, obtenu par Chemistation	240
Figure C-2 : Courbe d'étalonnage de la détection par électrophorèse capillaire du PSS à 195,5 nm (ronds violets), 234,1 nm (triangles bleus) and PAMA à 195,5 nm (carrés verts).....	241
Annexe D : Publication scientifique.....	242
Annexe E : Communications écrites, orales et poster	243

Liste des abréviations

δ	déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire / ppm
η	viscosité / Pa s
γ	vitesse de cisaillement ou taux de cisaillement / s ⁻¹
ACPA	acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque)
AIBN	2,2'-azobis(isobutyronitrile)
AMA	acide méthacrylique
ATRP	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome
BlocBuilder [®] MA ou BB	acide 2-méthyl-2-[<i>N</i> - <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionique
CMC	concentration micellaire critique
COSY	correlation spectroscopy
CryoMET	cryo-microscopie électronique à transmission
CTA	agent de transfert de chaîne
DDL	diffusion dynamique de la lumière
DEPT	distortionless enhancement by polarization transfer
DMF	<i>N,N</i> -diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxyde
DOSY	diffusion ordered spectroscopy
DP	degré de polymérisation
DPAIO	2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxy
DP _n	degré de polymérisation moyen en nombre
DP _w	degré de polymérisation moyen en masse
E _a	énergie d'activation / J mol ⁻¹
EC	électrophorèse capillaire
EGDMA	diméthacrylate d'éthylène glycol
f _x	fraction molaire en monomère x dans le mélange de monomères en copolymérisation
HMBC	homonuclear multiple bond correlation
HSQC	heteronuclear single quantum correlation
K	constante d'équilibre d'activation-désactivation
<K>	constante d'équilibre d'activation-désactivation moyenne en copolymérisation
k _c	constante de vitesse de recombinaison d'un radical carboné avec un nitroxyde / L mol ⁻¹ s ⁻¹
k _d	constante de vitesse de dissociation d'une alcoxyamine / s ⁻¹
k _p	constante de vitesse de propagation / L mol ⁻¹ s ⁻¹
KPS	persulfate de potassium

k_t	constante de vitesse de terminaison des radicaux propageants / $L \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
LCST	température critique inférieure de solubilité ($^{\circ}\text{C}$)
LiBr	bromure de lithium
MABu	méthacrylate de <i>n</i> -butyle
macro	macroamorceur
MAM	méthacrylate de méthyle
MANa	méthacrylate de sodium
MAPEO(X)	méthacrylate de méthoxy poly(éthylène glycol) d'une M_n de X g mol^{-1}
MET	microscopie électronique en transmission
M_n	masse molaire moyenne en nombre / g mol^{-1}
MONAMS	2-[<i>N</i> -tertiobutyl- <i>N</i> -(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxyl] propionate de méthyle
M_w	masse molaire moyenne en masse / g mol^{-1}
M_w/M_n	dispersité
NMP	polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
N^{\bullet}	nitroxyde libre
PAA	poly(acide acrylique)
PGMA	poly(monométhacrylate de glycérol)
PHPMA	poly(méthacrylate de 2-hydroxypropyle)
PMABu	poly(méthacrylate de <i>n</i> -butyle)
PMAM	poly(méthacrylate de méthyle)
POE	poly(oxyde d'éthylène)
ppm	partie par million
PRE	effet radical persistant
PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
PS	polystyrène
PSS	poly(styrène sulfonate de sodium)
P^{\bullet}	radical propageant
P4VP	poly(4-vinylpyridine)
r_{th}	taux d'hydrophilie théorique du copolymère amphiphile dibloc en procédé batch en deux étapes
R_{th}	taux d'hydrophilie théorique du copolymère amphiphile dibloc en procédé batch monotope
r_x	rapport de réactivité du monomère x au sein d'un couple de monomères
RAFT	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation
RMN	résonance magnétique nucléaire
S	styrène
SEC	chromatographie d'exclusion stérique

SG1	<i>N-tert-butyl-N</i> -[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)]
SS	styrène sulfonate de sodium
t	temps / h, min ou s
$t_{1/2}$	temps de demi-vie / s ou min
T	température / °C
TEMPO	2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxy
T_g	température de transition vitreuse / °C
THF	tétrahydrofurane
TIPNO	2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxyl
tr min ⁻¹	tour par minute
TS	taux de solide
UV	ultra-violet
w_x	fraction massique du monomère x dans le mélange de comonomères
x	conversion en monomère
x_{mol}	conversion molaire globale en monomères déterminée ou recalculée à partir des valeurs de RMN ¹ H
x_m	conversion massique globale en monomères déterminée par gravimétrie
x_w	conversion massique globale en monomères calculée à partir des valeurs de RMN ¹ H
% _{BB0}	pourcentage molaire par rapport à la quantité initiale de BlocBuilder [®]
% _{mass}	pourcentage en masse
%X	pourcentage moyen d'unités de monomère X dans les chaînes

Introduction générale

L'intérêt des industriels pour la polymérisation radicalaire contrôlée se justifie par le développement de matériaux polymères innovants bien définis en termes de structure, d'architecture et de composition. En effet, cette technique permet de combiner les avantages d'une polymérisation radicalaire conventionnelle (purification des réactifs non nécessaire, large gamme de monomères polymérisables, synthèse en milieu aqueux possible, conditions opératoires peu contraignantes et applicables à l'échelle industrielle) à ceux d'une polymérisation ionique vivante (obtention de polymère vivant, contrôle de la polymérisation, obtention de copolymères à blocs). L'application de cette méthode s'est élargie à de nombreux domaines de recherche. En particulier, elle donne accès à des copolymères à blocs amphiphiles bien définis, facilement obtenus à partir d'une grande variété de monomères hydrophiles. Leur auto-assemblage dans l'eau est un moyen simple de former des nano-objets auto-stabilisés. Ces derniers peuvent présenter diverses morphologies leur procurant des propriétés singulières. Ainsi, ils sont sujets à de nombreuses applications dans des domaines aussi variés que le biomédical, les cosmétiques ou les revêtements. Depuis le début des années 1980, et plus fortement depuis le début des années 1990, différentes techniques de polymérisation radicalaire contrôlée se sont développées en milieu homogène avec de nombreuses études sur les mécanismes de polymérisation et l'architecture des polymères. L'application de ces techniques en milieu dispersé aqueux (émulsion, miniémulsion, dispersion) présente de nombreux avantages par rapport aux procédés en masse ou en solution. En effet, l'absence de solvant organique, la dissipation de la chaleur des réactions à travers la phase aqueuse, les vitesses de polymérisation élevées et la diminution de la viscosité sont des caractéristiques appréciées par les industriels soumis à des contraintes environnementales qui nécessitent des procédés toujours plus « propres ». Cependant, malgré ces nombreux avantages, cette transposition aux milieux dispersés est faisable mais n'est pas si triviale.

Ce travail de recherche s'inscrit dans la continuité thématique de thèses financées par la société Arkema en collaboration avec l'équipe du Pr. B. Charleux au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères (Univ. Paris 6) puis au Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2, Univ. Lyon 1), dans le but de développer la technique de polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 en milieux aqueux dispersés. Depuis 1996, trois thèses se sont succédées sur l'emploi de systèmes amorceurs bicomposants ou d'alcoxyamines moléculaires avec Muriel Lansalot, Céline Farcet et Julien Nicolas, soutenues en 1999, 2002 et 2005 respectivement. En parallèle, Laurence Couvreur (2003) et Catherine Lefay (2006) ont étudié la (co)polymérisation radicalaire contrôlée de monomères hydrosolubles tels que l'acide acrylique en solution et l'utilisation des copolymères amphiphiles (à blocs ou à gradient de composition) résultants comme stabilisants lors de la polymérisation en émulsion et en miniémulsion. Ces macroalcoxyamines, hydrosolubles, ont permis à Guillaume Delaitre (financement ministériel, 2008) et Charlotte Dire (2009) de les utiliser à la fois

comme macroamorceurs, agents de contrôle et tensioactifs lors d'une polymérisation en émulsion sans tensioactif *via* un procédé batch *ab initio*. Cette méthode a permis d'obtenir des copolymères amphiphiles diblocs auto-assemblés en nano-objets, stabilisés par le bloc hydrophile en milieu aqueux dispersé. Par la suite, Ségolène Brusseau (2011) a étudié la synthèse par NMP de macroalcoxyamines à base d'acide méthacrylique, et plus particulièrement l'optimisation de l'hydrophilie de ces dernières à l'aide de différents comonomères. Ces macroalcoxyamines hydrosolubles ont alors été utilisées comme macroamorceurs pour la (co)polymérisation en émulsion sans tensioactif de monomères hydrophobes tels que le méthacrylate de méthyle avec une faible fraction de styrène. Des morphologies variées ont pu être obtenues lors d'un procédé batch *ab initio*. Un procédé monotope a également permis d'obtenir des particules sphériques de petite taille.

Dans le cadre de ces recherches, toujours en collaboration avec la société Arkema et dans l'optique de développer de nouvelles applications industrielles, nos travaux se sont orientés vers la synthèse *in situ* de macroalcoxyamines hydrosolubles. Ces dernières ont été utilisées comme macroamorceurs pour la copolymérisation en émulsion sans tensioactif des monomères de type méthacrylate avec une faible fraction de styrène *via* un procédé monotope, pour l'obtention de morphologies variées, en particulier de nanofibres.

Ce travail de thèse se divise en deux parties, à savoir la synthèse de macroalcoxyamines en solution puis la synthèse et l'auto-assemblage simultanés de copolymères diblocs amphiphiles formés *in situ* par polymérisation en émulsion. Afin de bien situer les thématiques de ces travaux, une étude bibliographique sera présentée dans le Chapitre 1. Elle traitera des concepts et des travaux effectués au niveau de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes, de la polymérisation en émulsion et en dispersion et de l'auto-assemblage induit par la polymérisation pour l'obtention de morphologies variées.

Le Chapitre 2 se focalisera sur l'optimisation de la synthèse de macroalcoxyamines hydrosolubles à base SG1 par copolymérisation de l'acide méthacrylique et du styrène sulfonate de sodium en solutions organique et aqueuse. Une étude par résonance magnétique nucléaire de l'homopolymérisation des monomères de type méthacrylate a été effectuée permettant d'identifier les produits obtenus lorsque la polymérisation n'est pas contrôlée. De plus, une étude par électrophorèse capillaire des macroalcoxyamines a été entreprise pour tenter de déterminer leur distribution en composition.

Le Chapitre 3 concerne la synthèse dans l'eau de copolymères diblocs amphiphiles par extension de chaîne des macroalcoxyamines, selon un procédé de copolymérisation en émulsion des monomères de type méthacrylate et du styrène. L'auto-assemblage induit par la polymérisation, permettant l'obtention de nano-objets auto-stabilisés, est tout d'abord effectué dans un procédé batch *ab initio* employant des macroalcoxyamines préformées. Par la suite, le développement d'un procédé monotope avec la synthèse *in situ* des macroalcoxyamines a été étudié de manière approfondie. Il a permis l'obtention de latex stables qui, en fonction des conditions de polymérisation, conduisent à des nano-objets présentant des morphologies variées (sphères, fibres, vésicules). Après optimisation de la

synthèse des latex, les structures ont été figées par ajout d'un réticulant et l'utilisation d'amorceurs radicalaires classiques a permis de consommer les derniers pourcents de monomères résiduels. Une étude rhéologique de ces latex a finalement été effectuée afin de déterminer les propriétés en fonction de la morphologie, plus particulièrement dans le cas des fibres.

Enfin, les matériels et les protocoles expérimentaux utilisés pour les travaux de recherche seront décrits dans le Chapitre 4.

Chapitre 1

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

SOMMAIRE

1.1 Introduction	23
1.2 Polymérisation Radicalaire Contrôlée par les nitroxydes.....	23
1.2.1 Polymérisation Radicalaire Contrôlée	23
1.2.2 Polymérisation Radicalaire Contrôlée par les nitroxydes (NMP)	25
1.3 Polymérisation radicalaire contrôlée des monomères de type méthacrylate par les nitroxydes.....	30
1.3.1 Homopolymérisation des monomères de type méthacrylate	31
1.3.2 Copolymérisation des monomères méthacrylate	36
1.4 Polymérisation en milieu dispersé aqueux.....	39
1.4.1 Polymérisation en émulsion	39
1.4.2 Polymérisation en dispersion.....	41
1.5 Auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles.....	42
1.5.1 Principe.....	42
1.5.2 Paramètres influençant l'auto-assemblage	44
1.5.3 Obtention de morphologies variées	45
1.5.4 Mécanismes de transition des morphologies	46
1.6 Auto-assemblage induit par la polymérisation	51
1.6.1 Principe.....	51
1.6.2 Mécanismes de formation des morphologies	52
1.6.3 Polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 en émulsion sans tensioactif .	53
1.6.4 Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT) sans tensioactif en milieu dispersé	57
1.6.5 Conclusion.....	64
1.7 Conclusion	65
1.8 Références Bibliographiques	65

1. Etude bibliographique

1.1 Introduction

Les travaux de recherche de cette thèse font appel à plusieurs concepts, à savoir la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP, *Nitroxide-Mediated Polymerization*), la polymérisation en émulsion sans tensioactif et l'obtention de latex présentant des morphologies de particules variées. A travers ce chapitre bibliographique seront présentés les principes de ces divers concepts ainsi que les travaux décrits dans la littérature correspondante. Tout d'abord, la technique de polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes sera rappelée. La polymérisation de monomères de type méthacrylate sera en particulier détaillée, avec les difficultés rencontrées et les solutions trouvées. Ensuite, le concept de la polymérisation en émulsion puis celui de l'auto-assemblage de copolymères amphiphiles diblocs en solution seront abordés. Enfin, la dernière partie traitera de la polymérisation et de l'auto-assemblage simultanés permettant l'obtention de morphologies variées, par la technique de NMP ainsi que par la technique de transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT) dans différents systèmes.

1.2 Polymérisation Radicalaire Contrôlée par les nitroxydes

La technique de Polymérisation Radicalaire contrôlée (PRC)¹ a contribué au développement de la synthèse de chaînes macromoléculaires à architecture complexe, tels que les copolymères à blocs, en étoile, en brosse etc. En tant que procédé radicalaire, elle présente de nombreux avantages (purification des monomères non nécessaire, synthèse en milieu aqueux possible etc.) permettant son application à l'échelle industrielle. Des systèmes ont été développés industriellement ces vingt dernières années, permettant l'obtention de matériaux nouveaux.²

1.2.1 Polymérisation Radicalaire Contrôlée

Plusieurs techniques de PRC ont été développées ces dernières années. Quel que soit le mécanisme impliqué, un équilibre dynamique est établi entre les espèces dormantes PX et les radicaux propageants P[•] (Figure 1-1). Cette situation est induite par des stimuli thermique, photochimique et/ou chimique. L'équilibre est en général fortement déplacé vers les espèces dormantes. Les chaînes polymères restent sous cette forme dormante la majorité du temps et sont réactivables durant toute la durée de la polymérisation. L'existence de cette structure dormante garantit que la majorité des chaînes formées ne subit pas de réactions secondaires. Cela diminue la proportion de chaînes mortes en fin de polymérisation, même si intrinsèquement, les vitesses de terminaison et de transfert irréversibles des radicaux propageants ne sont pas toujours significativement réduites.

Deux types de mécanismes peuvent être utilisés pour établir cet équilibre. Le premier repose sur la réaction de **transfert réversible**, comme pour la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT)³. Le deuxième mécanisme repose sur la réaction de **terminaison réversible** comme dans le cas de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)⁴ ou par transfert d'atome (ATRP)¹ par exemple.

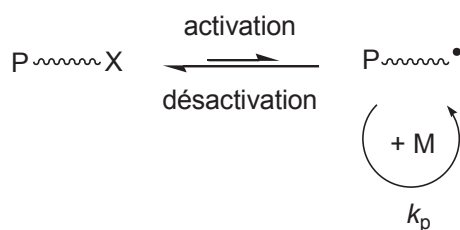


Figure 1-1 : Equilibre d'activation-désactivation en polymérisation radicalaire contrôlée.

Il est important de dissocier la polymérisation « vivante » d'une polymérisation « contrôlée ». En effet, lors d'une polymérisation vivante, il n'y a pas de réactions de terminaison et de transfert irréversibles, ce qui permet de contrôler avec une très grande précision les groupements terminaux et la synthèse de copolymères à blocs. La polymérisation contrôlée tolère l'existence de ces réactions secondaires tout en réduisant leur impact sur la structure des chaînes. L'amorçage doit être quantitatif, l'échange entre les espèces de différente réactivité doit être plus rapide que la propagation et les chaînes dormantes doivent rester stables durant la polymérisation.

Un système de PRC doit répondre aux caractéristiques suivantes :

- Un amorçage rapide et l'évolution linéaire de $\ln[1/(1-x_{\text{mol}})]$ (x_{mol} , la conversion molaire en monomère) avec le temps indiquant une concentration en radicaux propageants constante.
- L'augmentation linéaire de la masse molaire moyenne en nombre, M_n , avec la conversion en monomères (Equation 1-1).
- Une distribution étroite des masses molaires et une dispersité M_w/M_n qui diminue avec la conversion et suit une loi de Poisson (Equation 1-2).

$$M_n = M^{\text{amorceur}} + x \times \frac{(m_{\text{monomère}(s)})_0}{(n_{\text{amorceur}})_0} \quad (1-1)$$

$$\frac{\overline{DP_w}}{\overline{DP_n}} \left(\frac{M_w}{M_n} \right) \xrightarrow{n \rightarrow \infty} 1 + \frac{\overline{DP_n}}{(\overline{DP_n} + 1)^2} \cong 1 + \frac{1}{\overline{DP_n}} \quad (1-2)$$

La PRC permet l'obtention de polymères vivants, fonctionnalisés en fin de chaîne lorsque ces derniers sont sous forme dormante. Par l'ajout d'un second monomère et par le réamorçage de la polymérisation, ces polymères vivants permettent de synthétiser des polymères à blocs et des architectures complexes bien définies.

1.2.2 Polymérisation Radicalaire Contrôlée par les nitroxydes (NMP)

1.2.2.1 Principe de la NMP

Les nitroxydes⁵ sont des radicaux de type $R_1R_2NO^\bullet$, généralement stables à température ambiante. L'électron libre est délocalisé entre l'atome d'azote et l'atome d'oxygène. Les formes mésomères résultantes expliquent la persistance des radicaux nitroxydes. En présence de monomère, les radicaux centrés sur l'atome d'oxygène sont trop stables pour pouvoir amorcer la polymérisation ou former des dimères par couplage. Ils ne peuvent que réagir avec un radical carboné pour former une alcoxyamine. Solomon et Rizzardo ont constaté que les alcoxyamines sont stables pour des températures comprises entre 40 et 60 °C⁶ mais qu'à de plus hautes températures (80 – 100 °C)⁷ la liaison C-ON est labile, régénérant un radical carboné et un nitroxyde par dissociation de l'alcoxyamine. Ces travaux ont alors conduit à utiliser ces nitroxydes comme agents de contrôle en polymérisation.⁸

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) est une technique maintenant bien définie⁴, basée sur des réactions de terminaison réversible entre un radical (ou macro-radical) et un nitroxyde libre pour former une alcoxyamine (ou macroalcoxyamine). Dans ce système, l'espèce prédominante est la forme alcoxyamine C-ON « dormante ». Le radical propageant est généré par rupture homolytique de la liaison C-O sous l'effet de la température. En effet, l'avantage de cette technique est que l'activation est thermique uniquement et ne nécessite pas de catalyseur par exemple. L'équilibre entre les espèces dormantes et les espèces actives, nommé également *équilibre d'activation-désactivation*, est alors établi (Figure 1-2). Il est caractérisé par la constante d'équilibre d'activation-désactivation K (Equation 1-3). Si K est trop élevée, la concentration en macroradicaux s'en trouve très élevée, permettant aux réactions de terminaison irréversible de se produire. Si K est trop faible, les chaînes polymères restent sous forme de macroalcoxyamines et la polymérisation est inhibée. Finalement, la gamme de valeurs acceptables de K est étroite. Afin d'obtenir des polymérisations bien contrôlées, la température de réaction et la structure du nitroxyde peuvent être adaptées.⁹

$$K = k_d/k_c = \frac{[P^\bullet][\text{nitroxyde}]}{[\text{alcoxyamine}]} \quad (1-3)$$

avec

- k_d la constante de vitesse de dissociation,
- k_c la constante de vitesse de combinaison,
- $[P^\bullet]$ la concentration en macroradicaux,
- $[\text{alcoxyamine}]$ la concentration en alcoxyamine.

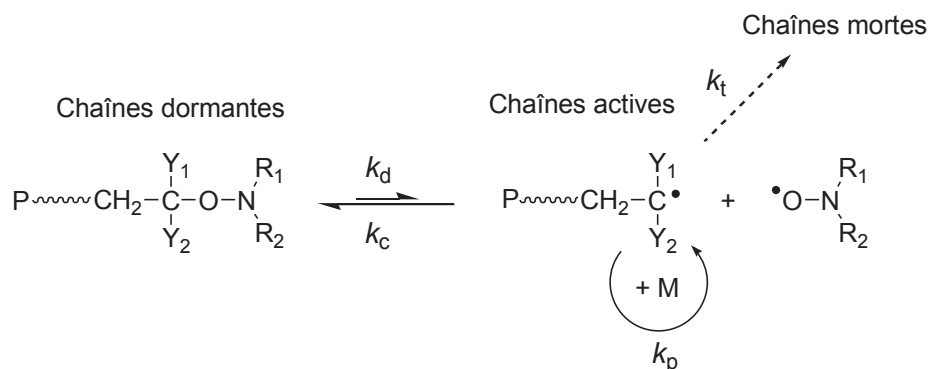


Figure 1-2 : Equilibre d'activation-désactivation en polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP). k_d : constante de vitesse de dissociation, k_c : constante de vitesse de combinaison, k_p : constante de vitesse de propagation et k_t : constante de vitesse de terminaison irréversible.

Les cinétiques de polymérisation sont alors gouvernées par cet équilibre d'activation-désactivation et par l'*effet radical persistant* (Effet Fischer ou PRE, *Persistent Radical Effect*)¹⁰⁻¹² (Figure 1-3). Ce dernier est dû à l'existence de réactions de terminaison irréversible entre les radicaux propageants. En effet, la décomposition d'une chaîne dormante produit un radical carboné qui peut se combiner avec un de ses analogues et un radical persistant, celui-ci étant incapable de se coupler avec un autre nitroxyde. Les réactions de terminaison irréversible entre les radicaux propageants conduisent i) à la diminution de la concentration de ces derniers et donc à la diminution de la vitesse de terminaison irréversible et ii) à une augmentation de la concentration en nitroxyde libre, et par conséquent, une augmentation de la vitesse des réactions de terminaison réversible. Notons que cet effet radical persistant régit les cinétiques de toutes les PRC par terminaison réversible.

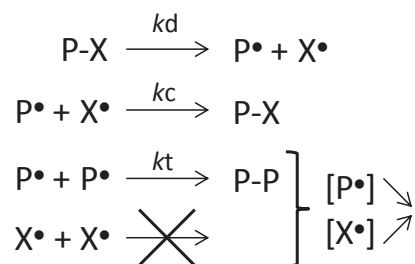


Figure 1-3 : Principe de l'effet radical persistant. P-X : (macro)alcoxyamine, P[•] : (macro)radical propageant et X[•] : nitroxyde.

La NMP peut s'effectuer suivant deux types de conditions opératoires¹³ :

- Le *système bicomposant* utilise un amorceur radicalaire conventionnel avec un nitroxyde libre afin de former la macroalcoxyamine *in situ*. Ce système ne permet pas d'obtenir un contrôle précis sur le nombre de chaînes en croissance et sur la concentration en nitroxyde libre car l'efficacité de l'amorceur radicalaire est mal définie.

- Le *système monocomposant* utilise directement une alcoxyamine préformée dont l'efficacité d'amorçage est proche de 1. Elle est capable de se dissocier de façon homolytique au-delà d'une certaine température, générant un radical amorceur et un nitroxyde conduisant à un bon contrôle de

l'efficacité d'amorçage et des masses molaires.¹⁴ De plus, en utilisant des alcoxyamines, la fonctionnalisation des chaînes est alors possible de manière contrôlée et efficace.

1.2.2.2 Les nitroxydes

C'est en 1985 que le concept de terminaison de chaîne réversible a été développé par Solomon⁷ à l'aide des radicaux stables, les nitroxydes. Mais c'est seulement en 1993 que Georges⁸ souligne le potentiel des nitroxydes pour le contrôle de la polymérisation. En effet, il a réussi à contrôler la polymérisation radicalaire en masse du styrène à 130 °C, amorcée par le peroxyde de benzoyle et en présence du nitroxyde TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxy, Figure 1-4) comme agent de contrôle. Cependant, ce type de nitroxyde permet seulement de contrôler la polymérisation des monomères de type styrénique et nécessite de hautes températures de dissociation (125 – 145 °C) et des temps de polymérisation élevés (24 - 72 h). Toutefois, ces travaux ont été le point de démarrage de la NMP.¹⁵⁻¹⁸ Un progrès majeur a été effectué avec la découverte et le développement de nitroxydes acycliques possédant un hydrogène sur le carbone en α de l'azote.¹⁹ Ces nitroxydes autorisent des vitesses de polymérisation bien plus élevées qu'avec le TEMPO tout en gardant un bon contrôle de la polymérisation. Les nitroxydes TIPNO (2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxyl) et SG1 (ou DEPN, *N-tert*-butyl-*N*-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)]¹⁹⁻²² (Figure 1-4), proposés par l'équipe du Professeur Tordo en 1996, sont capables de contrôler la polymérisation de monomères classiques dans le cadre d'un système bicomposant. Par exemple, le nitroxyde SG1 permet de contrôler les polymérisation des monomères de type styrénique¹⁹, acrylate¹⁹ et acrylamide²³⁻²⁵. Enfin, le nitroxyde aromatique DPAIO (2,2-diphényl-3-phénylimino-2,3-dihydroindol-1-yloxy, Figure 1-4) est le seul nitroxyde qui a permis récemment l'homopolymérisation contrôlée du méthacrylate de méthyle.²⁶ Les travaux sur ces monomères seront détaillés dans la partie 1.3.

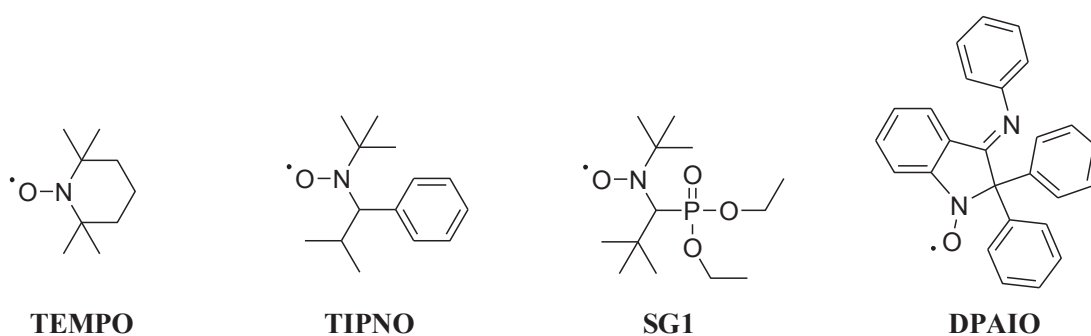


Figure 1-4 : Principaux nitroxydes utilisés en NMP.

1.2.2.3 Les alcoxyamines

L'utilisation d'une alcoxyamine qui se dissocie de façon homolytique sous l'effet de la température permet un amorçage quasi quantitatif, contrairement à l'utilisation d'un amorceur radicalaire dans un système bicomposant. Les alcoxyamines utilisées en NMP sont principalement à base de TEMPO,

TIPNO et SG1 (Figure 1-5). La structure chimique de l'alcoxyamine de départ a un effet important sur la polymérisation.^{9, 27, 28}

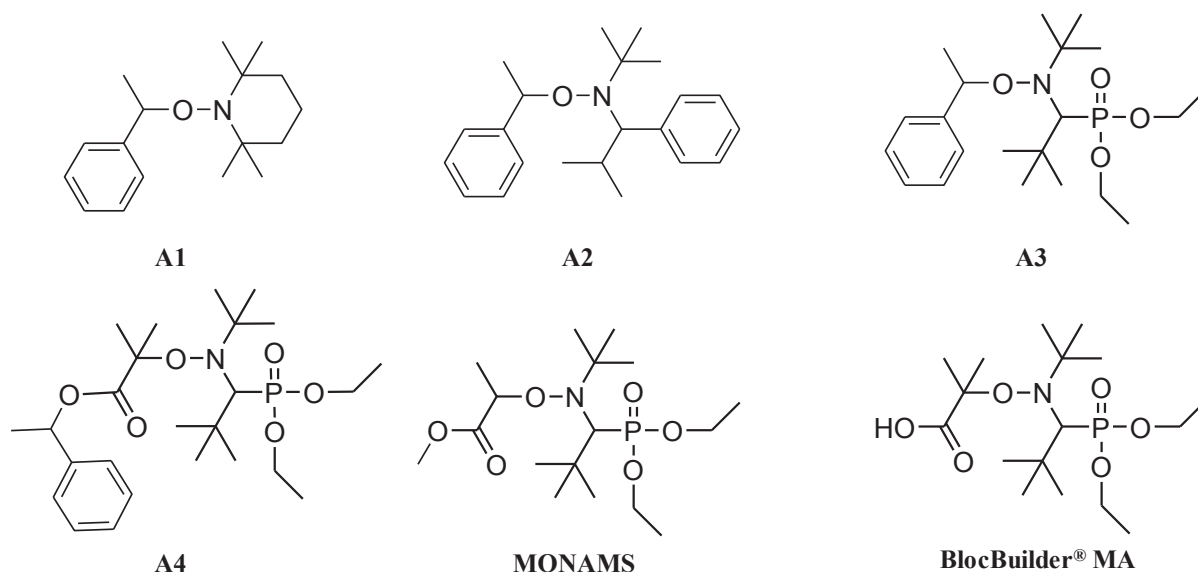


Figure 1-5 : Principales alcoxyamines utilisées en NMP.

- **Influence du fragment nitroxyde**

Les caractéristiques énergétiques des alcoxyamines A1, A2 et A3 sont présentées dans le Tableau 1-1.^{20, 29-32} L'énergie d'activation de la réaction de dissociation de l'alcoxyamine (E_a) varie en fonction du type de nitroxyde. En effet, pour des alcoxyamines possédant un même fragment amorceur, les valeurs de E_a diminuent dans le sens TEMPO, TIPNO et SG1. Notons que la constante de vitesse de dissociation de l'alcoxyamine A3 à base de SG1 est presque 10 fois plus élevée que celle de l'alcoxyamine A1 à base de TEMPO. De plus, la constante d'équilibre d'activation-désactivation ($K = k_d/k_c$) de l'alcoxyamine A3 à base de SG1 est plus élevée que celle de l'alcoxyamine A1 à base de TEMPO. Finalement, ces valeurs indiquent que les alcoxyamines A2 à base de TIPNO et A3 à base de SG1 donneront (pour un même monomère) des vitesses de polymérisation plus élevées, et ceci pour des températures d'autant plus faibles, comparativement à l'alcoxyamine A1 à base de TEMPO.

Tableau 1-1 : Influence de la nature du fragment nitroxyde sur les énergies d'activation, E_a , les constantes de vitesse de dissociation, k_d , les temps de demi-vie, $t_{1/2}$, et les constantes d'équilibre d'activation-désactivation, K , à 120 °C.^{20, 29-32}

Alcoxyamine	E_a (kJ mol ⁻¹)	k_d^a (s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)	K (mol L ⁻¹)
A1	132,9	$5,2 \times 10^{-4}$	22	$2,1 \times 10^{-12}$
A2	129,6	$3,3 \times 10^{-4}$	3,7	-
A3	124,5	$5,5 \times 10^{-3}$	2,3	$9,8 \times 10^{-10}$

^a Valeurs calculées en prenant le facteur de fréquence $A = 2,4 \times 10^{14}$ s⁻¹.

- **Influence du fragment alkyle**

L'efficacité du nitroxyde SG1 dans le contrôle des polymérisations a conduit au développement d'autres alcoxyamines à base de ce nitroxyde. La première génération d'alcoxyamines possède un fragment amorceur de type 1-méthoxycarboxyléthyle telle que la MONAMS (2-[*N*-tertiobutyl-*N*-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionate de méthyle, Figure 1-5).³³ Cette alcoxyamine a été utilisée pour les polymérisations des monomères de type styrène et acrylate³⁴, mais sa nature hydrophobe ne permet pas d'effectuer les amorçages de polymérisation en phase aqueuse homogène ou hétérogène. La société Arkema, en collaboration avec l'équipe du Professeur Tordo (Marseille), a ensuite développé plusieurs générations d'alcoxyamines à base du nitroxyde SG1 présentant une bonne balance entre encombrement stérique et stabilité, et permettant d'obtenir des vitesses de dissociation plus élevées (Tableau 1-2).^{20, 35} En effet, l'encombrement stérique autour du carbone de la liaison C-ON a été augmenté par l'ajout d'un groupement méthyle par rapport à l'alcoxyamine MONAMS, permettant de diminuer l'énergie nécessaire à la dissociation de l'alcoxyamine.

Les caractéristiques énergétiques d'alcoxyamines à base de SG1 sont récapitulées dans le Tableau 1-2.^{29, 32, 35} Ces données nous indiquent que plus le groupement alkyle est encombré, plus la valeur de l'énergie d'activation est faible et la constante de vitesse de dissociation élevée. Pour une même température de 120 °C, l'alkyle tertiaire du BlocBuilder[®] MA (acide 2-méthyl-2-[*N*-*tert*-butyl-*N*-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] propionique, Figure 1-5) conduit à une valeur de constante de dissociation élevée ($k_d = 0,28 \text{ s}^{-1}$) comparée à celles des alcoxyamines contenant le groupe styryle (A3, $k_d = 5,5 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) et 1-méthoxycarboxyléthyle (MONAMS, $k_d = 1,0 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$). Par l'observation de l'augmentation linéaire des M_n avec la conversion en monomères, le BlocBuilder[®] MA a montré qu'il pouvait améliorer de façon considérable le contrôle de la polymérisation du styrène en masse par rapport à la MONAMS et à l'alcoxyamine A3.³⁶ Le contrôle de la polymérisation est meilleur lorsque l'amorçage est rapide. En effet, avec une constante de vitesse de dissociation élevée, l'alcoxyamine libèrera rapidement une quantité de nitroxyde libre, ce qui permettra un meilleur contrôle de la polymérisation.³⁶

Tableau 1-2 : Influence de la nature du fragment alkyle sur les énergies d'activation, $E_{a,d}$, les constantes de vitesse de dissociation, k_d et les temps de demi-vie, $t_{1/2}$ à 120 °C.^{29, 32, 35}

Alcoxyamine	$E_{a,d}$ (kJ mol ⁻¹)	k_d^a (s ⁻¹)	$t_{1/2}$ (s)
A4	104,8	2,80	0,25
BlocBuilder [®] MA	112,3	0,28	2
A3	124,5	$5,5 \times 10^{-3}$	-
MONAMS (RR, SS)	130,8	$1,0 \times 10^{-3}$	619

^a Valeurs calculées en prenant le facteur de fréquence $A = 2,4 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$.

- ***Alcoxyamine BlocBuilder® MA***

L'alcoxyamine BlocBuilder® MA a été commercialisée en 2005 par Arkema.^{37, 38} Avec son groupement acide carboxylique, le BlocBuilder® MA est soluble en milieu aqueux basique et permet ainsi d'amorcer la polymérisation dans l'eau lors de polymérisations en émulsion par exemple³⁹⁻⁴¹. Il peut également amorcer les polymérisations en masse et en solutions organique ou aqueuse. Cette alcoxyamine a permis de produire des copolymères à blocs à l'échelle industrielle.²

La polymérisation de nombreux types de monomères est possible en solution organique ou en masse, tels que les monomères styrénique^{42, 43}, acrylique^{43, 44}, acrylamide substitué⁴⁵ et l'anhydride maléique⁴⁶, et en solution aqueuse avec le styrène sulfonate de sodium, le *N,N'*-diméthylacrylamide et le chlorure de 2-acryloyloxyéthyl diméthylbenzylammonium⁴⁷, ainsi qu'en milieu dispersé aqueux avec l'acrylate de *n*-butyle et le styrène en miniémulsion⁴⁸ et en émulsion³⁹⁻⁴¹. En revanche, le BlocBuilder® MA ne permet pas de contrôler la polymérisation des monomères de type méthacrylate, comme cela sera expliqué dans la partie 1.3.

La présence d'une fonction acide carboxylique dans le BlocBuilder® MA permet d'envisager sa modification chimique pour former de nouvelles alcoxyamines, par couplage avec le poly(éthylène glycol)⁴⁹ par exemple. De plus, il est possible de synthétiser des alcoxyamines fonctionnalisées⁴¹ et des chaînes macromoléculaires à architectures complexes³⁹ à l'aide de la technique de l'addition radicalaire intermoléculaire de type 1,2 à partir du BlocBuilder® MA sur une oléfine activée.⁵⁰ Cette méthode peut être appliquée avec cette alcoxyamine grâce à sa faible température de dissociation et permet d'obtenir de nouvelles alcoxyamines plus stables.

Les principes et les travaux développés à l'aide de la technique de polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes ne seront pas détaillés davantage. En effet, une revue exhaustive de Nicolas et al.⁴ décrit les aspects, les caractéristiques et les nombreux résultats de la NMP depuis sa découverte jusqu'à l'année 2012.

1.3 Polymérisation radicalaire contrôlée des monomères de type méthacrylate par les nitroxydes

Comme il a été précisé précédemment, la NMP est une méthode adaptée pour une large gamme de monomères. Cette technique permet de synthétiser de nouvelles architectures de polymères en milieux homogènes et hétérogènes. En revanche, un des inconvénients majeurs de la NMP est l'incapacité de contrôler l'homopolymérisation des monomères éthyléniques 1,1-disubstitués tels que les méthacrylates. Cette difficulté de polymériser ces monomères provient d'une constante d'équilibre d'activation-désactivation *K* trop élevée^{28, 51} et de réactions de transfert d'hydrogène du radical propageant vers le nitroxyde SG1.^{52, 53} Dans cette partie, l'homopolymérisation des monomères de type méthacrylate et les réactions secondaires en découlant seront discutées. De nombreux travaux sur l'ajout d'un comonomère adapté permettant de contrôler la polymérisation seront ensuite décrits.

1.3.1 Homopolymérisation des monomères de type méthacrylate

1.3.1.1 Homopolymérisation du MAM contrôlée par les nitroxydes

Guillaneuf²⁶ a réussi à contrôler l'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle en masse à l'aide de l'alcoxyamine A5 (Figure 1-6) à base d'un nouveau nitroxyde, le DPAIO (Figure 1-4). Des conversions atteignant 60% ont pu être obtenues avec des dispersités faibles, comprises entre 1,3 et 1,4. L'efficacité de ce contrôle a été attribuée à la stabilité de l'alcoxyamine formée avec l'absence de transfert d'hydrogène des macroradicaux au nitroxyde libre.⁵⁴ Cette stabilité proviendrait de la délocalisation du radical sur le cycle aromatique. Notons que ce nitroxyde DPAIO ne permet pas de contrôler la polymérisation de monomères styréniques et acryliques à cause d'une constante de vitesse de dissociation trop faible.²⁶

Récemment, Gignes et al.⁵⁵ ont étudié des alcoxyamines de type indoline (A6, Figure 1-6), dérivées du nitroxyde DPAIO. Les alcoxyamines dérivées des nitroxydes comprenant un groupe néopentyle ou isopropyle ont permis l'homopolymérisation en masse du MAM à 85 °C, atteignant 54% de conversion avec une dispersité finale de 1,3. Notons qu'ils sont également capables de contrôler l'homopolymérisation du styrène à 120 °C, ce qui n'est pas le cas du nitroxyde DPAIO. Le caractère vivant du PMAM a été mis en évidence par son extension de chaîne dans le cadre de la polymérisation du styrène pour former un copolymère dibloc.

L'équipe de Grubbs^{56, 57} a étudié la NMP à partir d'alcoxyamines (A7 et A8, Figure 1-6) comportant un groupement *N*-phényle. L'homopolymérisation du MAM a pu être contrôlée pour des conversions moyennes comprises entre 32 et 41% et une dispersité comprise entre 1,2 et 1,4.⁵⁶ De plus, l'alcoxyamine A9 (Figure 1-6) a permis de contrôler la polymérisation du MAM jusqu'à 50% de conversion tout en gardant des dispersités faibles, comprises entre 1,1 et 1,3. Enfin, il a été possible d'effectuer des extensions de chaînes du PMAM lors de la polymérisation du styrène et du MAM. Ainsi, les effets stérique et électronique issus du groupement *N*-phényle se sont révélés importants pour une homopolymérisation du MAM contrôlée efficacement par les nitroxydes.⁵⁷

Ces quelques travaux démontrant que la NMP des monomères de type méthacrylate, à partir d'un système monocomposant et d'un amorçage thermique, est possible restent limités.

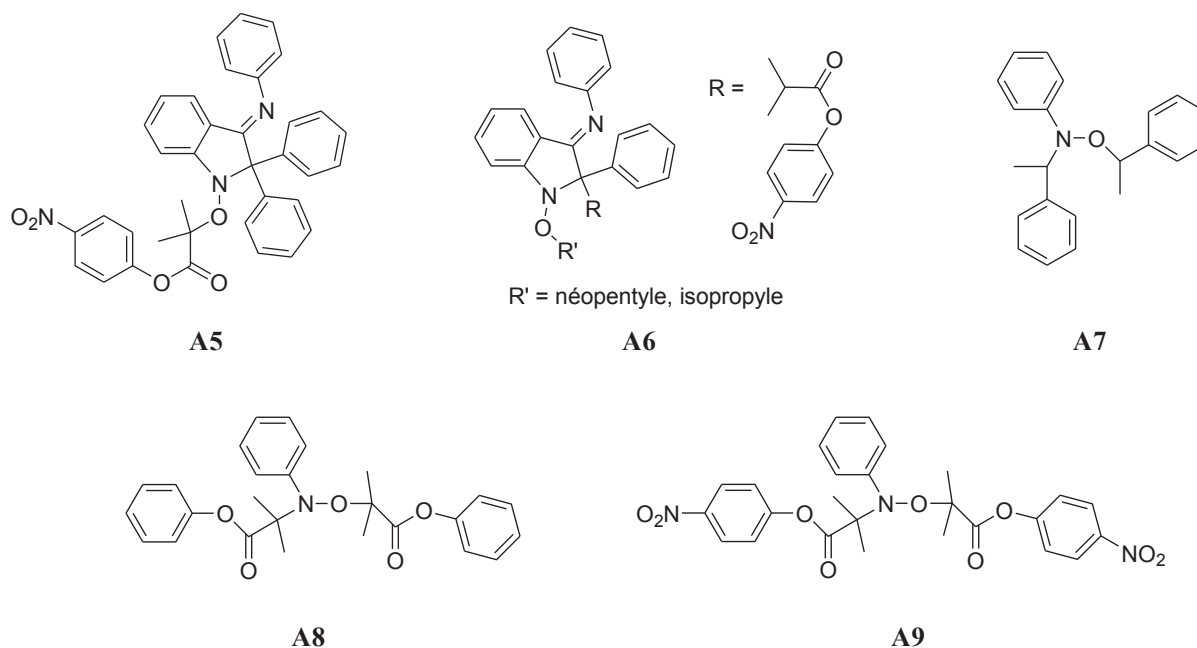


Figure 1-6 : Structures chimiques des différentes alcoxyamines permettant le contrôle de l'homopolymérisation du méthacrylate de méthyle par les nitroxydes.

1.3.1.2 Homopolymérisation des monomères de type méthacrylate

D'autres nitroxydes, cycliques ou non, tels que le TEMPO et le SG1 conduisent à des conversions en monomères de type méthacrylate limitées et à la formation d'une grande quantité de chaînes mortes avec des extrémités de chaînes insaturées de type vinylidène.^{53, 58-62} La réaction de *dismutation*, également appelée réaction de *transfert d'hydrogène*, est une réaction secondaire très étudiée en NMP.⁶³ Les groupes de Rizzardo⁶¹ et de Charleux⁵⁹ ont montré que les macroalcoxyamines sont totalement converties après un temps de polymérisation court en des polymères insaturés et en hydroxylamine. Fischer et al.^{52, 58} ont étudié la réaction de dismutation sur des modèles d'alcoxyamines portant divers nitroxydes. Ils ont montré que la structure du nitroxyde a un impact sur le type de réaction secondaire mis en jeu. En effet, les polymérisations du méthacrylate de *n*-butyle⁵⁹ et du méthacrylate de méthyle⁵⁸ à l'aide d'une alcoxyamine à base de TEMPO ont conduit à des réactions d'abstraction d'hydrogène des radicaux propageants par le nitroxyde TEMPO, formant des polymères insaturés (ou macromonomères) et de l'hydroxylamine TEMPO-H.^{59, 61, 62} Le contrôle de la polymérisation des monomères méthacrylate ne serait donc pas possible à cause de ces réactions secondaires. Avec le SG1, les réactions secondaires dépendent fortement de la concentration en nitroxyde libre. La réaction de transfert d'hydrogène a été mise en évidence pour une concentration en nitroxyde libre élevée. A basse concentration, la réaction de désactivation irréversible principale est la réaction de terminaison par dismutation entre radicaux propageants présents en grande concentration du fait de la valeur élevée de la constante d'équilibre d'activation-désactivation, comme il sera expliqué par la suite.^{53, 60}

- **Utilisation du nitroxyde SG1**

En 2006, Guillaeneuf et al.⁵¹ ont étudié l'homopolymérisation en masse du MAM à 45 °C, amorcée par le BlocBuilder[®] MA et en présence de 10% de nitroxyde libre. Le caractère vivant n'a pu être montré que pour les quinze premiers pourcents de conversion seulement. Des simulations PREDICI ont mis en avant l'effet pénultième important sur l'encombrement stérique du macroradical. Cela conduit à une constante d'équilibre d'activation-désactivation élevée ($7 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1}$) rendant le contrôle de la polymérisation impossible. En effet, l'équilibre entre les chaînes dormantes et les chaînes actives est déplacé vers les chaînes actives, ce qui augmente la concentration en macroradicaux de façon suffisante pour que les réactions de terminaisons irréversibles dominent le système.

Mc Hale et al.⁶⁰ ont étudié l'homopolymérisation du MAM en solution dans le toluène à 110 °C à l'aide d'un système d'amorçage bicomposant, utilisant une quantité variable de nitroxyde SG1 libre en excès et un amorceur radicalaire classique (AIBN). Les conversions ne dépassent pas 30% et les polymérisations ne sont pas contrôlées. Il s'est révélé que la réaction de dismutation entre les macroradicaux de PMAM et le nitroxyde SG1 (Figure 1-7) joue un rôle important, que ce soit à 45 °C ou à 110 °C. La formation d'extrémités de chaînes insaturées a été montrée par RMN ¹H. Il en a été conclu qu'un excès de SG1 de 40% (par rapport radicaux amorceurs propageants) était responsable d'une large fraction des extrémités de chaînes insaturées. Au-delà, il n'y a que des extrémités de chaînes insaturées. A l'inverse, pour un excès faible de SG1, à savoir environ 10%, ce type de réaction secondaire n'a que peu d'effet sur les extrémités de chaînes.

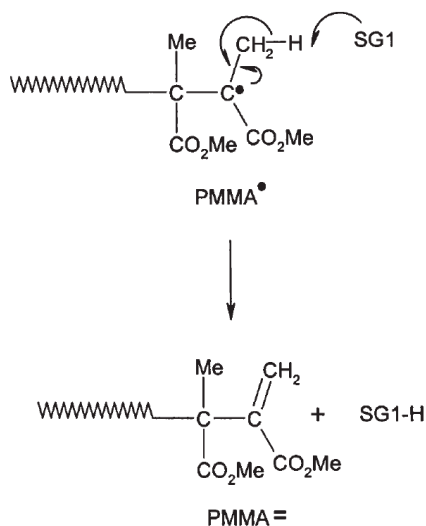


Figure 1-7 : Mécanisme de la réaction de dismutation PMAM[•]/SG1 donnant un polymère insaturé (PMAM=) et l'hydroxylamine SG1 (SG1-H). From reference 60. Reprinted with permission from John Wiley and Sons.

Par la suite, Dire et al.⁵³ ont étudié l'influence de l'excès du nitroxyde SG1 libre sur les cinétiques de polymérisation du MAM en masse à 70 °C et amorcée par le BlocBuilder[®] MA dans un système monocomposant. La structure des extrémités de chaînes a été étudiée. Les conversions finales obtenues ne dépassent pas 40%, quelle que soit la concentration en SG1 libre. Les plateaux de conversion atteints indiquent la présence de réactions secondaires telles que l'homoterminaison par

combinaison ou par dismutation des macroradicaux et le transfert de proton du macroradical au nitroxyde (Figure 1-8). Pour des concentrations en SG1 libre comprises entre 0 et 10%, la présence d'extrémités de chaînes à la fois saturées et insaturées indique que la terminaison par dismutation entre les macroradicaux est favorisée (Figure 1-8 (a) et (b)), même si les réactions de terminaison par transfert d'hydrogène au SG1 ne sont pas supprimées (Figure 1-8 (d)). Pour des concentrations en SG1 libre plus élevées, des extrémités de chaînes insaturées sont présentes principalement, indiquant la présence d'une majorité de réactions de terminaisons par transfert d'hydrogène au SG1 (Figure 1-8 (d)). Finalement, indépendamment de la concentration initiale en SG1 libre, la concentration en macroalcoxyamine PMAM-SG1 (Figure 1-8 (c)) reste très faible voire impossible à détecter.

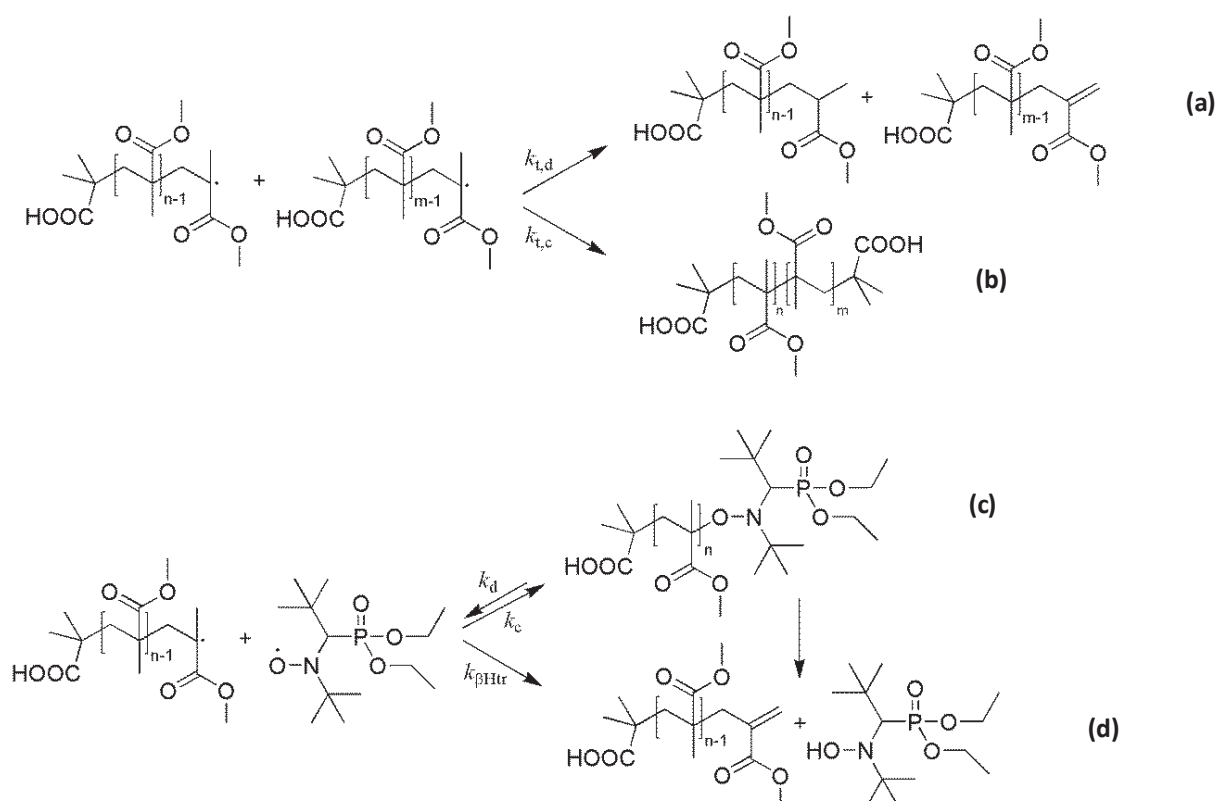


Figure 1-8 : Différents types de réactions de terminaison lors de l'homopolymérisation du MAM en présence du nitroxyde SG1 : (a) terminaison irréversible par dismutation entre deux radicaux propageants PMAM• (constante de vitesse $k_{t,d}$) ; (b) terminaison irréversible par combinaison entre deux radicaux propageants PMAM• ($k_{t,c}$) ; (c) terminaison réversible entre un radical propageant PMAM• et le nitroxyde SG1 (k_c) ; (d) terminaison irréversible par transfert d'hydrogène d'un radical propageant PMAM• vers le nitroxyde SG1 ($k_{\beta Htr}$). From reference 53. Reprinted with permission from John Wiley and Sons.

- **Décomposition thermique des alcoxyamines à base de SG1**

Un autre aspect concernant l'homopolymérisation des monomères de type méthacrylate non contrôlée par les nitroxydes est la décomposition des alcoxyamines sous l'effet de la température. Diverses études^{54, 63-65} menées sur des alcoxyamines modèles ou des macroalcoxyamines en l'absence de monomère montrent qu'il existe des transferts d'hydrogène intermoléculaire entre le (macro)radical et le nitroxyde (chemin bimoléculaire, Figure 1-9) et intramoléculaire au sein d'une macroalcoxyamine

(chemin unimoléculaire, Figure 1-9). Quel que soit le mécanisme, la production d'alcène et d'hydroxylamine a toujours lieu. En fonction de la nature du nitroxyde, le type de transfert d'hydrogène serait différent.⁶³

Bagryanskaya et al. se sont concentrés de façon expérimentale et théorique sur la décomposition thermique d'alcoxyamines à base de TEMPO⁶⁵, de DPAIO^{54, 65} et récemment à base de SG1⁶⁴. Concernant le nitroxyde SG1⁶⁴, le mécanisme des réactions secondaires a été étudié lors de la décomposition thermique du BlocBuilder[®] MA. Les résultats indiquent que la fonction acide du BlocBuilder[®] MA aurait un impact significatif sur les réactions secondaires. La dégradation du SG1 par transfert d'hydrogène intramoléculaire du BlocBuilder[®] MA, plus rapide que la réaction de transfert d'hydrogène intermoléculaire, pourrait être induite par sa fonction acide, conduisant à des produits variés tels que la phosphite de diéthyle et des produits phosphorés.

Récemment, Coote et al.⁶³ ont effectué des simulations par le logiciel PREDICI afin d'identifier les réactions secondaires les plus nuisibles impliquées dans la polymérisation du MAM en présence du nitroxyde SG1 en masse à 120 °C. La principale réaction secondaire responsable de l'échec du contrôle de la polymérisation du MAM par le SG1 s'est révélée être la décomposition intramoléculaire de l'alcoxyamine par élimination Cope (Figure 1-9 (b)), conduisant à la transformation du nitroxyde en hydroxylamine. Notons que la décomposition trop rapide des alcoxyamines et la réaction de combinaison entre les macroradicaux propageants ne permettent pas le contrôle de la polymérisation du MAM, même si les réactions de transfert d'hydrogène étaient supprimées.

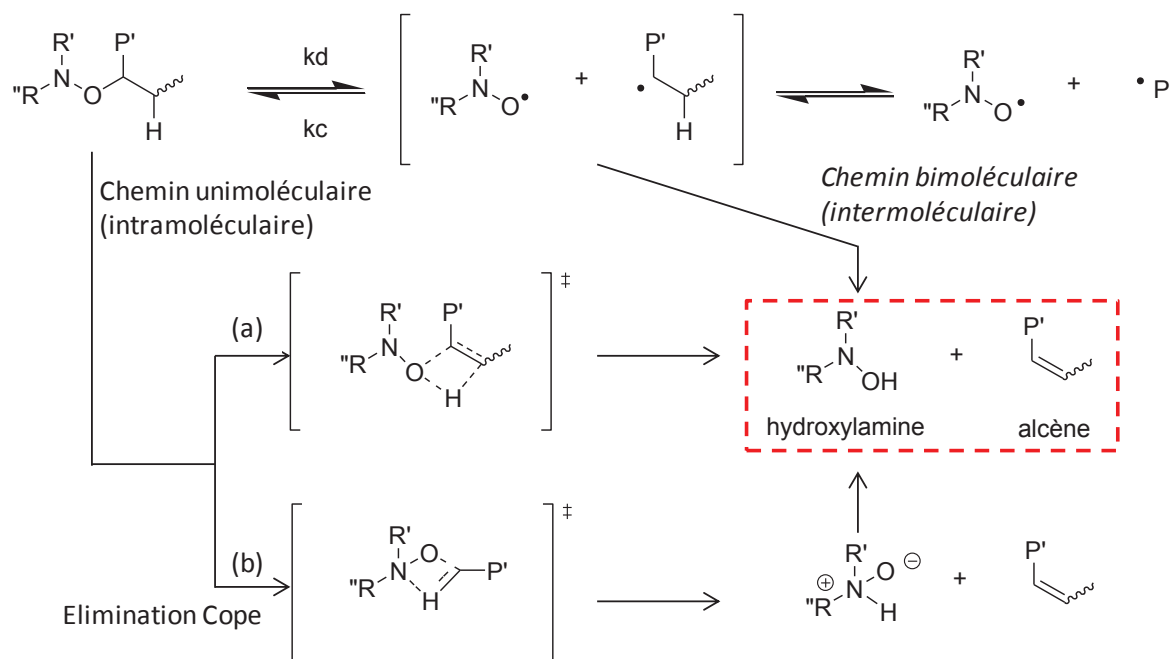


Figure 1-9 : Mécanismes des réactions de dismutation possibles lors de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes. k_c et k_d sont les constantes de vitesse de combinaison et de dissociation. Figure inspirée de la référence 63.

Finalement, l'homopolymérisation des monomères de type méthacrylate ne peut clairement pas être contrôlée par le nitroxyde SG1 à cause de la constante d'équilibre d'activation-désactivation de

l'alcoxyamine trop élevée et de l'encombrement induit par la structure de type méthacrylate. Les réactions secondaires en découlant ne permettent pas d'obtenir des polymères avec un caractère vivant.

1.3.2 Copolymérisation des monomères méthacrylate

La façon d'éviter efficacement les réactions de désactivation irréversibles et de former une alcoxyamine stable en fin de chaîne, soit la formation de chaînes vivantes, est d'introduire une faible proportion d'un comonomère bien adapté tel que le styrène.⁶⁶⁻⁶⁸

- **Copolymérisation du MAM avec le styrène**

En 2005, l'équipe de Charleux⁶⁶ a proposé l'expression théorique de la constante d'équilibre d'activation-désactivation moyenne, $\langle K \rangle$, dans une copolymérisation obéissant au modèle terminal ou au modèle terminal couplé au modèle de l'effet pénultième. $\langle K \rangle$ varie en fonction de la composition du mélange de monomères, donc avec leur conversion et avec le changement en continu des fractions molaires de chacun des comonomères. Un comonomère ayant une constante d'équilibre d'activation-désactivation faible et avec des k_p faibles aura une plus grande influence sur $\langle K \rangle$, et ceci sur toute la gamme de composition. En effet, à partir de 3 à 4% molaire de styrène, la valeur de $\langle K \rangle$ se trouve proche de celle du styrène ($K_S = 4 \times 10^{-10} \text{ mol L}^{-1} \text{ à } 90 \text{ °C}$)¹⁹ par rapport au MAM qui possède une $k_{p,MAM}$ et une K_{MAM} élevées ($k_{p,MAM} = 1\,640 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $K_{MAM} = 1 \times 10^{-7} \text{ mol L}^{-1} \text{ à } 90 \text{ °C}$)^{52, 69}. Enfin, les valeurs des rapports de réactivité ($r_{MAM} = 0,493$ et $r_S = 0,489$)⁷⁰ indiquent que le styrène est incorporé dans les chaînes en unités isolées.^{67, 68} La copolymérisation du MAM avec un faible pourcentage de styrène (4 à 9% molaire) est donc bien contrôlée par le nitroxyde SG1 : elle montre les critères d'un système vivant avec l'augmentation linéaire des M_n avec la conversion en monomères, des dispersités faibles et des conversions élevées. Les unités de styrène sont insérées dans les chaînes de manière isolée et l'unité terminale styrène qui porte le radical favorise la désactivation réversible de la chaîne par le nitroxyde SG1. La concentration globale des radicaux propageants en est donc fortement diminuée lors de cette copolymérisation, un haut taux de chaînes vivantes est obtenu et plus particulièrement des chaînes terminées en majorité par des séquences MAM-S-SG1.⁶⁷ L'effet stérique induit par l'unité pénultième MAM permet alors d'augmenter la vitesse de dissociation de l'alcoxyamine formée à base de styril-SG1,⁶⁷ et de diminuer la température de dissociation de l'alcoxyamine par rapport à la température de dissociation des alcoxyamines PS-SG1. Par conséquent, la polymérisation peut être effectuée entre 70 et 90 °C.^{67, 68} Enfin, notons le caractère vivant de ces macroalcoxyamines qui sont capables de réamorcer la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle et du styrène pour conduire à des copolymères diblocs.

A la suite de ces travaux, des simulations à l'aide du logiciel PREDICI ont été effectuées sur la base du modèle de l'effet pénultième.⁶⁸ Cette étude a permis de confirmer les résultats expérimentaux.^{66, 67} Elle a donné des informations précises sur la fraction de chaînes vivantes, la structure des extrémités de chaînes et les concentrations en macroradicaux et en nitroxyde libre. La présence de styrène

améliore le contrôle de la polymérisation du MAM et limite l'incidence du transfert d'hydrogène au nitroxyde en maintenant une concentration basse en nitroxyde libre par l'équilibre d'activation-désactivation entre les macroradicaux et les macroalcoxyamines. Notons cependant qu'il existe une proportion optimale de styrène pour assurer un bon contrôle de la polymérisation. En effet, l'augmentation de la concentration de styrène conduit à la formation de macroalcoxyamines de type P-S-S-SG1. Les séquences longues d'unités styrène (diades, triades ou plus, sous la forme d'alcoxyamine terminale) se dissocient de façon très lente dans les conditions de polymérisation. Ainsi, il est important de trouver un compromis sur la concentration en styrène pour obtenir les meilleures conditions de polymérisation.^{67, 68}

Par la suite, d'autres études ont été effectuées avec le système MAM/S en NMP. Plusieurs extensions de chaînes à partir de macroalcoxyamines à base de SG1 lors de la polymérisation en solution⁷¹⁻⁷⁵, en émulsion,⁷¹⁻⁷⁵ en microémulsion⁷⁶, en dispersion dans le CO₂ supercritique⁷⁷ du MAM avec une faible fraction de styrène ont été effectuées de façon contrôlée. La copolymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 du MAM avec le styrène a également été possible dans un liquide ionique (1-butyl-3-méthyl imidazolium bis(trifluorométhylsulfonyle)imide).⁷⁸ De plus, de nombreux travaux ont montré que des méthacrylates ont pu être contrôlés par NMP avec différents types de comonomère. La synthèse de copolymères à blocs bien définis, que ce soit en masse, en solution homogène ou en émulsion aqueuse, a ainsi été effectuée.

- ***Copolymérisation de monomères de type méthacrylate avec le styrène***

Cette technique d'ajout d'une faible fraction de styrène a été appliquée pour d'autres monomères de type méthacrylate. A la suite de l'étude sur la copolymérisation du MAM avec un faible pourcentage de styrène,^{66, 67} Dire^{74, 79} a synthétisé une macroalcoxyamine à base de SG1 à partir d'acide méthacrylique (AMA) avec un faible pourcentage (4 à 9% molaire) de styrène dans le 1,4-dioxane et dans l'éthanol à 73 et 83 °C. Par la suite, Nicolas⁸⁰ a réussi à contrôler la polymérisation du méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène) (MAPOE) à l'aide de 8,8% molaire de styrène. La synthèse en masse ne permet de contrôler la polymérisation qu'aux faibles conversions en monomères à cause de la consommation trop rapide du styrène, mais la synthèse en solution dans l'éthanol a permis d'obtenir des macroalcoxyamines à base de SG1. Ces macroalcoxyamines ont servi de macroamorceurs pour l'extension de chaîne lors de la polymérisation du styrène en masse, ainsi que pour la polymérisation en émulsion à partir de macroalcoxyamines constituées de MAPOE, de styrène et d'AMA.⁷⁵ Récemment, la synthèse des macroalcoxyamines à base de SG1 à partir de MAPOE et de styrène a été effectuée par Qiao. La polymérisation en émulsion du méthacrylate de *n*-butyle avec un faible pourcentage de styrène en présence de ces macroalcoxyamines a permis la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles.⁸¹

La synthèse de copolymères amphiphiles diblocs à partir de monomère méthacrylate de 2-(2',3',4',6'-tétra-*O*-acétyl-β-D-galactosyoxyl)éthyl avec 10% molaire de styrène a également été possible, suivie d'une extension de chaîne à partir du styrène.⁸²

L'équipe de Marić a effectué plusieurs travaux sur la polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 de différents méthacrylates en présence de styrène. Ainsi, les méthacrylate de méthyle⁸³, d'éthyle⁸³, de *n*-butyle⁸³, de *tert*-butyle⁴⁶, de benzyle⁸⁴ et de glycidyle⁸⁵ ont été copolymérisés avec une faible fraction de styrène de façon contrôlée par le SG1, en solution ou en masse.

Enfin, l'équipe de Cunningham a effectué la polymérisation en émulsion⁸⁶ et en microémulsion⁷⁶ du méthacrylate de *n*-butyle avec une faible fraction de styrène, utilisant le nitroxyde SG1.

- ***Copolymérisation de monomères de type méthacrylate avec un autre comonomère que le styrène***

Le styrène n'est pas le seul comonomère à pouvoir contrôler la polymérisation du MAM en NMP. En effet, d'autres comonomères ont prouvé leur efficacité tels que l'acrylonitrile^{87, 88}, le diméthylacrylamide⁸⁹ et l'acrylate de *n*-butyle⁹⁰.

L'équipe de Marić a effectué des travaux sur le comonomère 9-(4-vinylbenzyl)-9H-carbazole (VBK) permettant de contrôler la NMP du MAM dans le DMF.^{42, 91} Il a été montré que seulement 1% molaire de VBK permettait de contrôler la polymérisation du MAM.

D'autres systèmes comprenant des monomères de type méthacrylate peuvent être polymérisés de façon contrôlée par les nitroxydes à l'aide de comonomères variés. Ainsi, le VBK a permis de contrôler les polymérisations des méthacrylates d'oligo(éthylène glycol)⁹², de 2-(2-méthoxyéthoxy)éthyle⁹², de 2-(diméthylamino)éthyle⁹³ et plus récemment, de l'acide méthacrylique.⁹⁴ La polymérisation du méthacrylate de *tert*-butyle a pu être contrôlée à l'aide de l'acrylonitrile ainsi que lors de la terpolymérisation des monomères styrène/acrylonitrile/méthacrylate de *tert*-butyle en solution dans le 1,4-dioxane.⁹⁵

Notons que d'autres travaux ont permis la synthèse de macroalcoxyamines bien définies à base de SG1, composées de méthacrylate de glycidyle avec du pentafluorostyrène,⁹⁶ de méthacrylate de *tert*-butyle avec de l'acrylonitrile⁹⁷ et d'acide méthacrylique avec de l'acide acrylique⁷¹.

Enfin, à la suite des études de Dire^{74, 79} sur le contrôle de la polymérisation de l'AMA avec du styrène, en 2010 Ségolène Brusseau⁷¹⁻⁷³ a synthétisé des macroalcoxyamines à base de SG1 à partir d'AMA et de 4-styrène sulfonate de sodium (SS) en solution dans le DMSO et dans l'eau à 76 °C (Figure 1-10). Les rapports de réactivité déterminés dans le DMSO dans ces conditions ($r_{AMA} = 0,44$ et $r_{SS} = 1,34$) indiquent une incorporation plus rapide du SS au début de la polymérisation. Les résultats ont montré que la présence de SS influence l'équilibre d'activation-désactivation de façon favorable vers la formation d'alcoxyamine, ce qui diminue les réactions secondaires irréversibles. Pour une fraction molaire initiale de SS de 8 à 9%, la structure des extrémités de chaînes de type AMA-SS-SG1 est majoritaire. Cela favorise la vitesse de dissociation de l'alcoxyamine grâce à l'effet de l'unité pénultième AMA, et permet alors d'effectuer la polymérisation à des températures faibles. La diminution rapide de la quantité de SS a cependant lieu avec l'augmentation de la conversion en monomères. Par conséquent, la concentration en radicaux propageants augmente et les terminaisons irréversibles sont favorisées pour des conversions élevées. Si la quantité initiale de SS est trop élevée,

la formation d'alcoxyamines comportant des diades terminales SS-SS-SG1 sera favorisée. Ces alcoxyamines se dissocieraient difficilement à 76 °C et se comporteraient comme des chaînes mortes. Finalement, les caractéristiques d'un système contrôlé/vivant ont été obtenues avec la désactivation réversible des macroradicaux par le nitroxyde SG1 et la formation possible d'alcoxyamine à base d'unité terminale SS. Notons que la macroalcoxyamine P(AMA-*co*-SS)-SG1 a été utilisée comme macroamorceur pour la copolymérisation du MAM avec le styrène en solution et en émulsion permettant de former des copolymères diblocs amphiphiles bien définis.

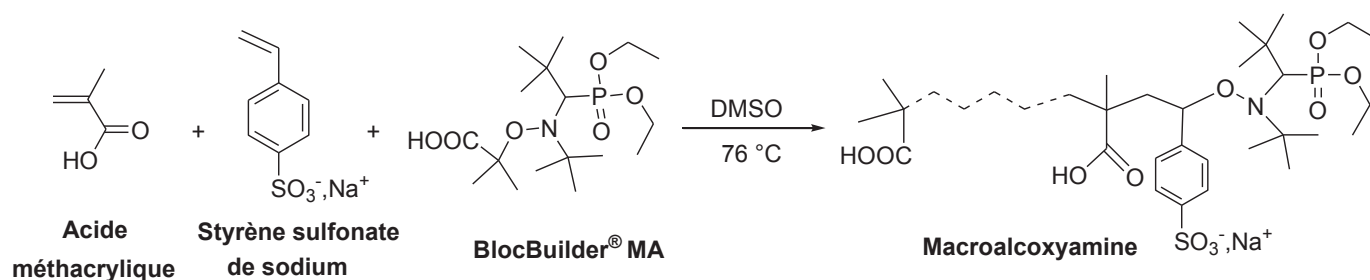


Figure 1-10 : Copolymérisation de l'acide méthacrylique avec un faible pourcentage de styrène sulfonate de sodium, amorcée par le BlocBuilder® MA dans le DMSO à 76 °C.

Finalement, l'addition d'un comonomère adéquat lors de la polymérisation d'un monomère de type méthacrylate permet d'obtenir les caractéristiques d'une polymérisation contrôlée, à savoir une grande proportion de chaînes vivantes avec l'alcoxyamine en groupement terminal, des conversions en monomère élevées, l'augmentation linéaire des M_n avec la conversion massique en monomères et une distribution étroite des masses molaires. Enfin, la température de dissociation s'en trouve abaissée due à l'effet stérique de l'unité méthacrylate pénultième.

1.4 Polymérisation en milieu dispersé aqueux

A l'aide du développement de la PRC et grâce à la compatibilité de ces systèmes avec les milieux aqueux, de nombreuses études se sont concentrées sur la synthèse de copolymères à blocs bien définis en utilisant la polymérisation en émulsion et en dispersion, pour profiter des avantages d'un système hétérogène.^{39, 98-103}

1.4.1 Polymérisation en émulsion

1.4.1.1 Principe de la polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion aqueuse est un procédé très utilisé pour la production industrielle de polymères. En effet, cette technique présente des avantages tels que l'utilisation directe du produit, une phase continue aqueuse, un meilleur contrôle de la température et des conversions en monomères élevées permettant de minimiser la présence de composés organiques volatils.¹⁰⁰ La réaction de

polymérisation commence à partir d'une émulsion directe des monomères dans l'eau contenant un amorceur radicalaire hydrosoluble et un tensioactif. La polymérisation des monomères hydrophobes conduit à une dispersion colloïdale de particules de polymères, qui trouve des applications dans les peintures, vernis, adhésifs, élastomères etc.

Les deux états principaux d'une polymérisation en émulsion sont représentés Figure 1-11. L'**état initial** est thermodynamiquement instable. Il correspond à un milieu contenant de grosses gouttes de monomères hydrophobes de diamètres compris entre 1 et 10 μm et des micelles de tensioactifs gonflées de monomères hydrophobes. L'**état final** correspond à une suspension stable de particules de taille submicrométrique, également appelée latex, stabilisées par le tensioactif. Les particules de polymère ont des diamètres moyens généralement compris entre 50 et 600 nm.

Lors de la polymérisation en émulsion batch classique¹⁰⁴, les radicaux sont générés dans la phase continue aqueuse où les unités de monomères hydrophobes commencent à se polymériser en s'additionnant sur le radical. Au-delà d'un certain degré de polymérisation, les oligoradicaux ainsi formés deviennent trop hydrophobes. Ils vont alors entrer dans les micelles de tensioactif existantes (nucléation micellaire) ou précipiter en nuclei (nucléation homogène). Une fois que les particules ont été créées en un nombre constant, elles deviennent le lieu principal de la polymérisation. Ces particules sont alimentées en radicaux provenant de la phase aqueuse par décomposition de l'amorceur et en monomères par leur diffusion à partir des gouttelettes de monomères servant alors de réservoirs.³⁹

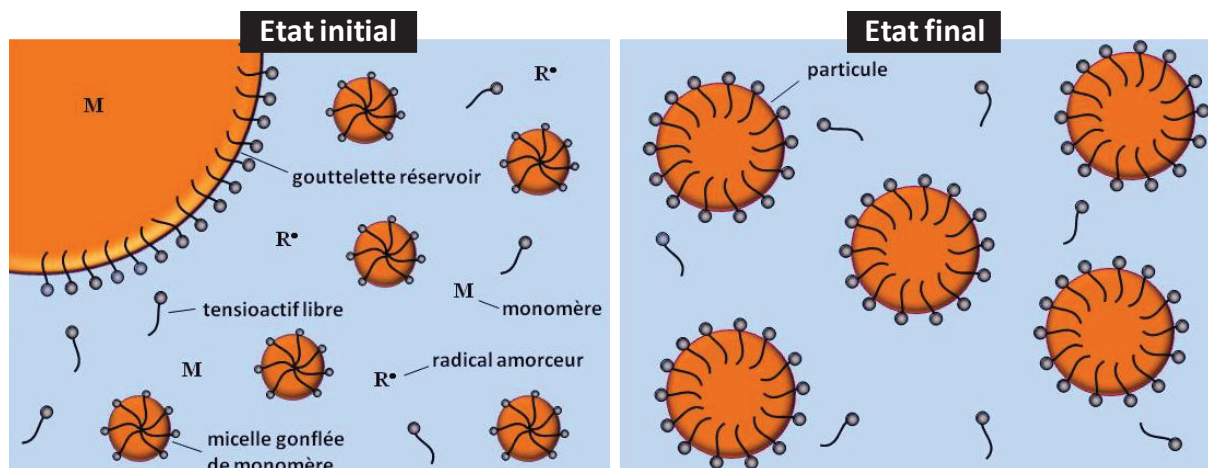


Figure 1-11 : Schéma d'une polymérisation en émulsion à l'état initial et à l'état final.

1.4.1.2 Mécanisme et aspects cinétiques

La cinétique et les mécanismes mis en jeu lors d'une polymérisation en émulsion ont été décrits par exemple par Gilbert.¹⁰⁵ On peut distinguer trois intervalles :

- L'**intervalle I** correspond à l'étape de nucléation qui correspond à la création des particules de polymère dans le milieu réactionnel. Le nombre de particules ainsi que la vitesse de polymérisation

augmentent. Les molécules de tensioactif qui ne participent pas à la nucléation vont pouvoir stabiliser les particules en croissance.

- L'*intervalle II* est un état stationnaire. Les particules grossissent par polymérisation des monomères provenant des gouttelettes réservoirs. Le nombre de particules, la vitesse de polymérisation et la concentration en monomères au sein des particules sont constants.

- Enfin, l'*intervalle III* correspond à la fin de la polymérisation avec la disparition des gouttelettes réservoirs de monomères. Le monomère est consommé dans les particules. La concentration en monomères au sein des particules et la vitesse de polymérisation diminuent.

La cinétique de polymérisation dépend du nombre moyen de radicaux par particule. De façon générale, la vitesse de sortie des radicaux est négligeable et l'entrée d'un radical dans une particule qui en contient déjà un entraîne instantanément une réaction de terminaison entre radicaux. Dans la particule, on a donc soit 0 soit 1 radical. La vitesse de polymérisation est directement reliée au nombre de particules et donc à la concentration en tensioactif et en amorceur dans le milieu. Ce phénomène de compartimentalisation^{106, 107} en émulsion est un phénomène important puisque la majeure partie de la polymérisation a lieu dans des particules gonflées de monomères. Les radicaux vont être compartimentés et la vitesse de terminaison va être gouvernée par l'entrée des radicaux et la concentration des particules. Cet effet de compartimentalisation conduit donc à l'augmentation de la vitesse de polymérisation avec l'augmentation du nombre de particules.

Les travaux de PRC en milieux aqueux dispersés réalisées avec des tensioactifs sont présentés dans de nombreux articles^{39, 98-101, 105, 108, 109}. Ils ne seront pas approfondis dans cette étude bibliographique. La revue de Charleux et Nicolas³⁹ décrit plus particulièrement la NMP dans des systèmes dispersés aqueux tels que la miniémulsion et l'émulsion, ainsi que les développements récents concernant les alcoxyamines à base de SGI permettant la formation de latex stables.

1.4.2 Polymérisation en dispersion

1.4.2.1 Principe de la polymérisation en dispersion

La polymérisation en dispersion¹⁰³ se caractérise par un milieu réactionnel homogène dans le système initial. En effet, les monomères sont solubles dans le milieu de polymérisation. En revanche, le polymère résultant ne l'est pas ce qui donne un état final, à savoir des particules de polymères, comme en émulsion. Le diamètre des particules obtenu à l'aide de ce procédé est compris entre 200 nm et 20 μm . Selon la nature du solvant utilisé, la polymérisation en dispersion peut s'effectuer en milieu polaire ou non. Contrairement à la polymérisation en émulsion aqueuse qui offre une large gamme de monomères hydrophobes utilisables, la polymérisation en dispersion aqueuse est limitée à peu de monomères hydrosolubles dont le polymère en résultant est hydrophobe. Un cas particulier concerne les polymères possédant une température critique inférieure de solubilité (LCST). Les polymères ne

seront pas solubles dans le milieu continu à la température de polymérisation mais ils le seront de nouveau lors du retour à température ambiante après la réaction si la LCST se situe dans une gamme appropriée. La réticulation de ces polymères issus des monomères hydrosolubles permet alors d'obtenir des gels thermosensibles, gonflés à température ambiante.¹¹⁰

1.4.2.2 Mécanisme

Au départ, dans la solution, l'amorceur se décompose dans le solvant où sont solubilisés le monomère et le stabilisant. Des oligoradicaux sont formés et au-delà d'une masse molaire critique de solubilité, les chaînes insolubles précipitent et la nucléation homogène s'effectue par agrégation et stabilisation des nuclei. L'étape de formation des particules correspond à la phase de nucléation, qui conditionne le nombre de particules et le moment de leur apparition, autrement dit, la taille et la distribution de taille finales des particules. Afin d'obtenir des particules isométriques, il faut éviter leur destabilisation ou la formation de nouvelles particules.

Une fois les particules formées, le système est alors biphasique et les espèces (solvant, monomère, amorceur, polymère et oligoradicaux) se partagent entre la phase continue et les particules. La polymérisation peut alors se poursuivre en solution (puis précipitation des chaînes mortes sur les particules préexistantes) ou dans les particules gonflées de monomère. La compétition entre les deux modes de croissance des particules est liée au partage des espèces entre les deux lieux de polymérisation. Plus particulièrement, elle dépend de l'efficacité de capture par les particules des oligoradicaux en croissance générés dans la phase continue. Cette compétition affecte sensiblement la cinétique de polymérisation et les propriétés finales des particules (masses molaires, dispersité de taille, densité de greffage du stabilisant). Notons que le plus souvent la polymérisation s'effectue principalement dans les particules et la vitesse de polymérisation est contrôlée par la concentration en monomères dans le cœur des particules et par la diffusion de ces monomères dans le milieu continu.

1.5 Auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles

Avant d'expliquer le concept de l'auto-assemblage induit par la polymérisation en milieu dispersé, il est important de comprendre avant tout le principe d'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles en solution. Les paramètres permettant l'obtention de morphologies variées et les mécanismes de transition entre ces dernières sont détaillés ci-dessous.

1.5.1 Principe

Les petites molécules amphiphiles (tensioactifs) sont bien connues pour s'auto-assembler en masse et en solution pouvant former des morphologies très variées, incluant des micelles sphériques, cylindriques, de structures bicontinues, des lamelles et des vésicules. C'est le *paramètre*

*d'empilement*¹¹¹⁻¹¹³ $p = v / a l_c$, sans dimension, qui détermine la morphologie des objets (Figure 1-12). v est le volume du segment hydrophobe, a l'aire de contact de la tête hydrophile, et l_c la longueur du bloc hydrophobe. Il estime la courbure de l'interface tensioactifs/solvant. Quand $p < 1/3$, soit une grande courbure, des sphères sont formées. Quand $1/3 < p < 1/2$ des cylindres sont formés et quand $1/2 < p < 1$, soit une faible courbure, des lamelles ou vésicules sont obtenues. Enfin, quand $p = 1$, des lamelles planes sont obtenues et pour $p > 1$, des structures inverses peuvent être observées. Ces mêmes types de morphologies peuvent être obtenus lors de l'auto-assemblage de copolymères à blocs en masse ou en solvant sélectif.¹¹⁴

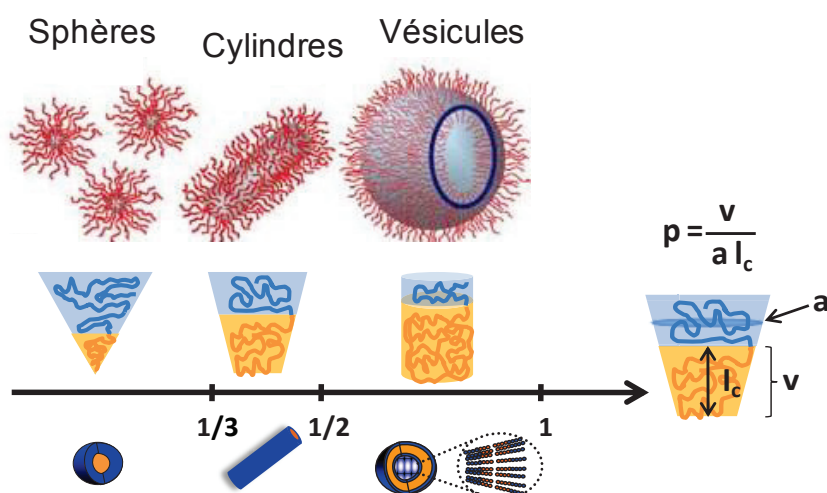


Figure 1-12 : Auto-assemblage de copolymères diblocs dans un solvant sélectif en fonction du paramètre d'empilement p . From reference 113. Reprinted with permission from John Wiley and Sons.

Discher¹¹⁵ a mis en évidence la relation entre les masses molaires de chaque bloc du copolymère amphiphile et la morphologie obtenue. Ainsi, pour un copolymère dibloc amphiphile, en prenant comme paramètre le rapport de la masse molaire du bloc hydrophile sur celle du bloc hydrophobe, soit f , on obtient des microstructures inversées quand $f < 25\%$, des vésicules ou polymersomes quand $f \approx 35\%$, des cylindres quand $35\% < f < 50\%$, et des sphères quand $f > 50\%$. On peut alors tracer le diagramme des morphologies en fonction du rapport des M_n de chacun des deux blocs du copolymère à blocs amphiphile (M_n hydrophile/ M_n hydrophobe). Notons que ces règles ne tiennent pas compte de la composition chimique et des masses molaires des chaînes de copolymères et qu'elles seraient valables pour des masses molaires comprises entre 2 700 et 20 000 g mol⁻¹.^{114, 116}

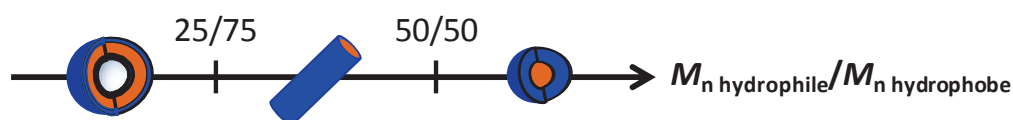


Figure 1-13 : Auto-assemblage de copolymères diblocs amphiphiles dans un solvant sélectif, en fonction du rapport des M_n de chacun de deux blocs.

Finalement, le diagramme d'Israelachvili concernant les petites molécules amphiphiles et celui de Discher sur les copolymères diblocs amphiphiles sont cohérents l'un par rapport à l'autre. Ils indiquent

la même tendance, à savoir que plus la partie hydrophile prend un volume important comparé à la partie hydrophobe, plus on tendra vers des micelles sphériques. A l'inverse, lorsque la partie hydrophile n'est plus suffisante pour stabiliser des sphères, les morphologies tendront vers des particules de type vésicule. Comparés aux petites molécules amphiphiles, les copolymères auto-assemblés présentent une meilleure stabilité physique et mécanique. Des morphologies variées peuvent être obtenues en plus des sphères, des fibres et des vésicules. En effet, des disques, des tores et des micelles bi-continues par exemples, ont également été obtenus.^{117, 118}

- **Notion de concentration micellaire critique (CMC)**

Dans le cas de tensioactifs moléculaires, la concentration micellaire critique (CMC) correspond à la concentration critique à partir de laquelle la première micelle est formée. Les tensioactifs sont capables de migrer rapidement à l'interface, dans le milieu et d'une micelle à l'autre. Ces échanges rapides permettent au système d'atteindre un équilibre thermodynamique.^{116, 119}

Les chaînes de copolymères à blocs dissoutes dans un solvant sélectif d'un des blocs, peuvent être assemblées d'une façon similaire aux tensioactifs. Cependant, contrairement aux tensioactifs, la plupart des micelles constituées de copolymères à blocs n'atteignent pas l'équilibre dynamique mais elles sont gelées cinétiquement. En effet, leurs échanges sont tellement lents comparés à l'échelle de temps de l'expérience que les chaînes sont considérées comme piégées. Plusieurs paramètres influencent la vitesse d'échange des chaînes polymère, à savoir la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et le solvant, la température et la masse molaire ainsi que l'architecture du bloc hydrophobe. La vitesse d'échange a des conséquences importantes au niveau des propriétés des copolymères à blocs en solution, comme par exemple pour la polymérisation en émulsion lorsque les copolymères à blocs amphiphiles sont utilisés comme stabilisants. Finalement, l'emploi du terme CMC pour les copolymères à blocs correspondrait plutôt au terme de « concentration de polymère critique » (*CAC, Critical Aggregation Concentration*) au-delà de laquelle des nuclei stables sont formés. Toutefois, nous garderons par la suite le terme de CMC.

1.5.2 Paramètres influençant l'auto-assemblage

La formation de ces différents types de morphologie est le résultat de trois forces : le degré d'étirement du bloc constituant le cœur de l'objet, la tension interfaciale entre la couronne et le cœur et les interactions répulsives des chaînes constituant la couronne.^{120, 121} Les paramètres pouvant modifier l'auto-assemblage peuvent être intrinsèques aux copolymères (nature du polymère, complexation avec d'autres polymères¹²²⁻¹²⁵, architecture¹²⁶, masse molaire et composition^{127, 128}) et extrinsèques (concentration¹²⁸⁻¹³⁰, pH¹³¹⁻¹³³, irradiation UV¹³⁴, température^{135, 136}, nature et mélange de solvants^{137, 138}). Ces nombreux facteurs influencent ces trois forces et affectent les morphologies finales des objets. Les facteurs les plus importants sont la nature de chacun des deux blocs, la composition et la concentration initiale du copolymère à blocs, et la nature et la composition du solvant.^{139, 140}

Notons que les facteurs thermodynamiques (réorganisation de chaînes possible) et cinétiques (vitesse d'échange) jouent également un rôle important dans les processus d'auto-assemblage de copolymères à blocs, que ce soit en masse ou en solvant sélectif.^{119, 141} Nous ne nous intéresserons par la suite qu'aux systèmes dans un solvant sélectif. Des méthodes variées ont été développées pour effectuer l'auto-assemblage des copolymères à blocs. Ces différents types de procédés, décrits par Hayward et Pochan¹⁴², s'appuient par exemple sur la qualité des solvants et des processus mécaniques tel que le précédé d'extrusion de micelles¹⁴³. Les différentes méthodes d'auto-assemblage des copolymères à blocs^{116, 144} ne seront pas détaillées dans ce manuscrit. Enfin, la méthode de l'auto-assemblage de copolymères à blocs par déplacement de solvant a été très utilisée et a permis l'obtention de nano-objets présentant des morphologies variées tels que les vésicules et les filaments. Des travaux utilisant cette méthode, appelée aussi méthode des co-solvants, sont décrits dans le §1.5.3. Même si cette dernière a été très utilisée, elle présente néanmoins des inconvénients tels que la multiplicité et la durée des étapes, l'utilisation d'un co-solvant organique non sélectif du copolymère en opposition au solvant final sélectif d'un des deux blocs (l'eau par exemple), et la faible concentration des dispersions.

1.5.3 Obtention de morphologies variées

Eisenberg a été le premier¹⁴⁵ à développer une méthode efficace d'auto-assemblage de copolymères et a effectué de nombreuses études sur ce sujet.¹²⁰ Un copolymère dibloc asymétrique, précédemment synthétisé par polymérisation anionique, est tout d'abord solubilisé dans un solvant commun aux deux blocs, puis un co-solvant sélectif d'un des deux blocs est ajouté lentement goutte à goutte. Des agrégats se forment et sont gelés cinétiquement.¹⁴⁵ Le solvant commun est ensuite enlevé pour stabiliser les agrégats. Des morphologies variées peuvent être obtenues en changeant ces conditions d'auto-assemblage.¹²¹

Eisenberg et al. ont rapporté la synthèse de particules de poly(styrène)-*b*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA)^{121, 140, 145-148} et de poly(styrène)-*b*-poly(oxyde d'éthylène) (PS-*b*-POE)^{139, 149, 150} dans un solvant sélectif, un mélange d'eau et de DMF. Ce système permet d'obtenir des particules sphériques, des bâtonnets et des vésicules. Ces morphologies multiples sont formées à partir de copolymères à blocs qui se différencient uniquement par le rapport des masses molaires de chacun des deux blocs. Par exemple, en diminuant la masse molaire du bloc hydrophile PAA dans le copolymère à blocs PS-*b*-PAA (Figure 1-14), les morphologies changent depuis des sphères (A) des bâtonnets (B), jusqu'à des vésicules (C) puis finalement de grosses particules sphériques (D).

A la suite de ces études, He et Pan¹⁵¹ ont effectué des simulations Monte Carlo des morphologies obtenues par auto-assemblage des copolymères diblocs amphiphiles dans un solvant sélectif. Les simulations ont permis de confirmer les morphologies des objets obtenus. Elles montrent que le segment hydrophobe a tendance à s'agréger en un cœur condensé pendant que le segment hydrophile s'étire en dehors du cœur. De plus, la tendance des transitions de morphologies confirme l'évolution

observée par Eisenberg lors de la diminution de la masse molaire du bloc hydrophile, à savoir que les sphères se transforment en bâtonnets.

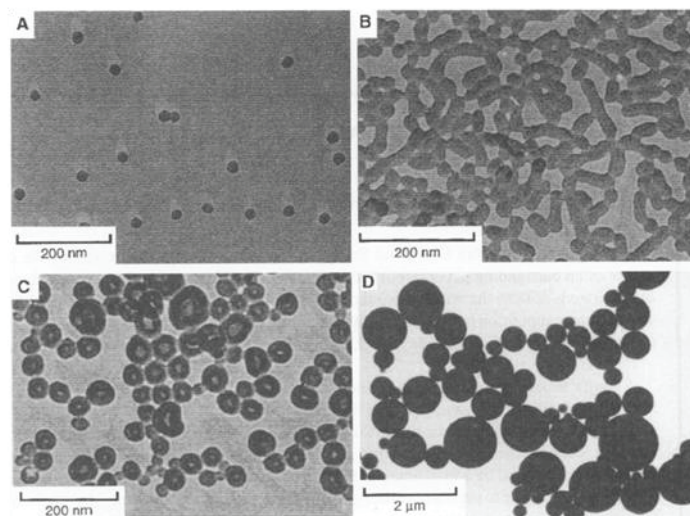


Figure 1-14 : Clichés de microscopie électronique à transmission des morphologies obtenues lors de l'auto-assemblage dans le mélange eau/DMF du copolymère dibloc $PS_{200}\text{-}b\text{-}PAA_x$ dont le degré de polymérisation x du bloc hydrophile varie. (A) $x = 21$, (B) $x = 15$, (C) $x = 8$ et (D) $x = 4$. *From reference 145. Reprinted with permission from The American Association for the Advancement of Science.*

Depuis, de nouvelles techniques d'auto-assemblage ont été développées pour la préparation en grande quantité de ces matériaux¹⁴² et pour l'obtention de morphologies mieux définies et prévisibles. Une revue de Mai et Eisenberg¹¹⁸ présente les principes fondamentaux de l'auto-assemblage des copolymères à blocs en masse et en solution. Elle décrit les expériences, les théories, les morphologies obtenues et les facteurs les influençant.

1.5.4 Mécanismes de transition des morphologies

La transition entre les différents types de morphologie est un domaine encore peu connu. Comme il a été dit précédemment (§1.5.2), la modification des paramètres intrinsèques et extrinsèques aux copolymères modifie le paramètre d'empilement et par conséquent la morphologie des objets. En effet, les copolymères à blocs amphiphiles s'organisent en fonction de la fraction volumique de chacun des blocs afin de diminuer l'aire interfaciale entre ces derniers.¹¹⁸ La synthèse de polymères sensibles à différents types de stimuli tels que l'hydrolyse, l'oxydation, la réduction, le pH ou la lumière, permet la transition entre les morphologies.¹⁵² Cependant, la formation de différents types de morphologie et la transition entre chacune d'entre elles ne sont pas clairement identifiées. Les exemples suivants décrivent les travaux dans lesquels sont expliqués différents types de mécanisme de transition entre les objets mais ils ne constituent pas un modèle en particulier.

1.5.4.1 Transition entre les vésicules, les fibres et les sphères

L'auto-assemblage du copolymère dibloc amphiphile polybutadiène-*b*-poly(acide méthacrylique) (PBD₂₄-*b*-PAMA₁₀) dans l'eau a été étudié sous l'effet de la variation du pH et des changements de morphologies successifs ont été observés par microscopie électronique à transmission (MET).¹³¹ A bas pH (< 6), de grosses vésicules se forment. Au fur et à mesure que le pH est augmenté, les vésicules de faible courbure deviennent de plus en plus petites jusqu'à se transformer en filaments (pH = 8), puis en sphères de très grande courbure (pH = 10). Ces transitions s'expliquent par le fait que le degré d'ionisation des chaînes de PAMA augmente avec le pH, ce qui augmente les répulsions entre les blocs hydrophiles et modifie les paramètres d'empilement. Deux types de mécanismes ont alors été proposés (Figure 1-15) en fonction des structures observées en MET.

- La voie VC1 propose que la répulsion entre les blocs hydrophiles de PAMA induise la fission des vésicules pour former des filaments dont le rayon de courbure est plus faible. Puis, avec l'augmentation du pH, les filaments se transforment en colliers de perles qui deviennent unitaires pour former ensuite des particules sphériques (voie CS1).

- La voie VC2 propose que des pores se créent dans la membrane des vésicules, induisant leur déstabilisation et la formation d'une structure formant une « pieuvre » dont la « tête » disparaît au profit de longs filaments unitaires avec l'augmentation du pH. La déstabilisation de ces filaments induirait par la suite des structures dendritiques pour ensuite former des sphères (voie CS2).

La reformation des vésicules à partir des filaments est possible lorsque le pH devient inférieur au pKa du PAMA, à savoir 4,36¹⁵³. Toutefois, ce mécanisme est irréversible à partir des sphères car leur fusion n'est pas favorisée. Les particules étant stabilisées par le PAMA, elles sont hautement chargées à pH élevé, ce qui induit des interactions répulsives entre elles. Cet effet de répulsion ionique entre les particules sphériques conduit à une cinétique lente lors de la transition de morphologie des sphères vers les vésicules.

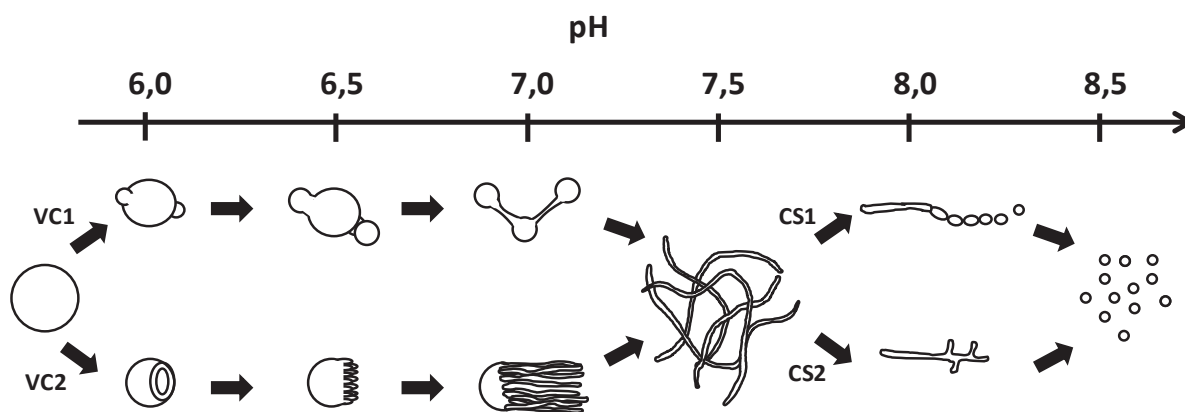


Figure 1-15 : Proposition de deux mécanismes de transition entre les vésicules, les filaments et les sphères, en fonction de la variation de pH dans le copolymère PBD₂₄-*b*-PAMA₁₀. Les structures sont observées par MET. Inspiré de la figure 2 de la publication 131, où sont représentés les clichés de MET.

Concernant la formation de vésicules, elle peut être vue en deux étapes dans lesquelles le copolymère amphiphile dibloc formerait une membrane bicouche dans un premier temps, puis cette dernière se fermerait pour former une vésicule lorsque les tensions interfaciales deviennent trop élevées.¹⁵⁴ Cependant, plusieurs simulations¹⁵⁵⁻¹⁵⁸ ont permis d'établir deux mécanismes différents (Figure 1-16). Ils décrivent la formation de vésicules à partir de copolymères diblocs amphiphiles en solution homogène.

- Dans le mécanisme 1, des petites micelles sphériques sont formées rapidement à partir de l'état homogène initial constitué du solvant et des copolymères amphiphiles. Les structures micellaires vont ensuite croître par collision et devenir des micelles cylindriques ou des disques. Ces derniers vont ensuite se refermer sur eux-mêmes pour former des vésicules.

- Dans le mécanisme 2, la première étape de formation de petites micelles sphériques est la même que dans le premier mécanisme. Ces dernières grossissent et encapsulent du solvant pour obtenir une énergie plus basse car elles ne sont pas favorables d'un point de vue énergétique.

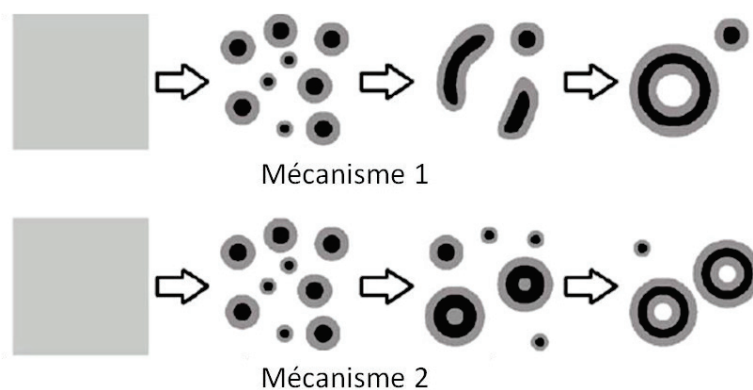


Figure 1-16 : Représentation schématique de deux mécanismes de formation des vésicules, à partir de l'état initial homogène (carrés gris à gauche). Les couleurs noires et grises des particules correspondent aux chaînes hydrophobes et hydrophiles respectivement. Reprinted with permission from 157. Copyright 2007, American Institute of Physics.

Par la suite, He et al. ont effectué des simulations sur la formation des assemblages de copolymères à blocs amphiphiles en solution.^{159, 160} La formation de vésicules à partir d'une solution de copolymères peut s'effectuer par deux chemins, représentés sur la Figure 1-17. Lors du chemin (a), les copolymères amphiphiles se réorganisent avant tout en micelles sphériques qui vont ensuite coalescer en bâtonnets. Ces derniers vont se transformer en membranes bicouches qui vont alors se replier et se refermer sur elles-mêmes pour former les vésicules. Quant au chemin (b), favorisé pour des concentrations plus faibles, les micelles sphériques ainsi formées ne coalescent pas, mais elles grossissent à l'aide des copolymères diffusant à travers la solution. Une fois la taille critique atteinte, les copolymères commencent à se réorganiser de façon à ce que le cœur des micelles devienne hydrophile. A partir de cette « semi-vésicule » formée, le solvant va diffuser à l'intérieur de cette dernière, qui va se gonfler pour former une vésicule. Ce dernier chemin a permis l'obtention de structures plus complexes telles que les structures toroïdales et des anneaux.

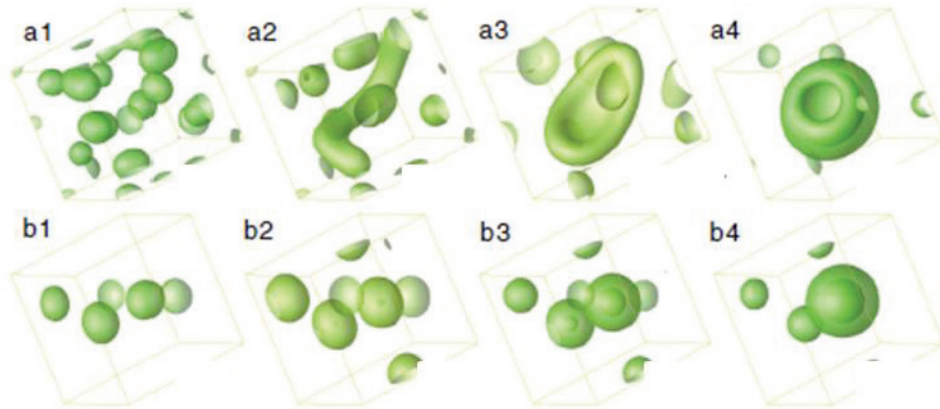


Figure 1-17 : Représentation schématique des deux chemins possibles pour la formation de vésicules à partir d'une solution de copolymères. Chemin (a) : (a1) Coalescence des micelles sphériques. (a2) Formation de bâtonnets. (a3) Formation de membranes bicouches. (a4) : Repliement des membranes bicouches sur elles-mêmes pour former des vésicules. Chemin (b) : (b1), (b2) Croissance des micelles sphériques. (b3) Réorganisation interne en « semi-vésicule ». (b4) Gonflement pour former des vésicules. *Reprinted figure with permission from reference 159. Copyright 2008 by American Physical Society.*

Eisenberg et al.^{161, 162} ont étudié l'auto-assemblage du copolymère dibloc $PS_{310}\text{-}b\text{-}PAA_{52}$ dans le mélange 1,4-dioxane/eau à l'aide de la méthode des co-solvants. Ils ont mis en évidence les différents types de morphologies obtenus à l'équilibre thermodynamique, à savoir les micelles sphériques, les filaments et les vésicules. Le passage réversible des fibres aux vésicules ou des vésicules aux fibres est possible en ajoutant de l'eau ou du 1,4-dioxane. Il a été montré que le mécanisme de transition de filaments aux vésicules s'effectue par un passage par des membranes bicouches. Ce mécanisme est également observé lors de l'auto-assemblage du copolymère poly(oxyde d'éthylène)-*b*-polycaprolactone dans le mélange eau/THF.¹⁶³ Quant au mécanisme de transition des vésicules aux filaments, des états intermédiaires ont été observés à cause de l'instabilité des vésicules qui doivent subir un réarrangement structural. L'auto-assemblage des copolymères diblocs $PS_{310}\text{-}b\text{-}PAA_{52}$ dans le mélange 1,4-dioxane/eau a permis d'observer qu'avec l'ajout du 1,4-dioxane, la première structure intermédiaire formée à partir des vésicules est une forme de « papillon » qui se transforme en « haltère » puis en filament (Figure 1-18).¹⁶⁴

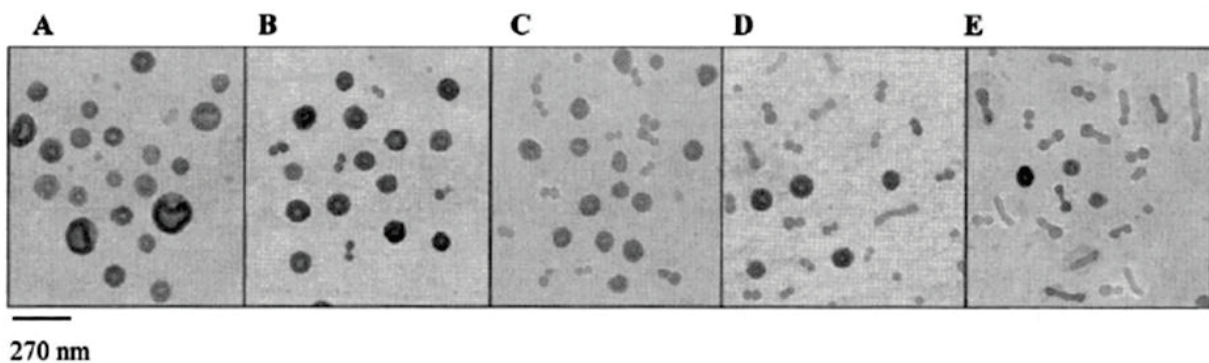


Figure 1-18 : Clichés de MET pour différents temps lors de la transition entre 29,0% et 26,4% massique d'eau à 1,0% en taux de solide du copolymère dibloc $PS_{310}\text{-}b\text{-}PAA_{52}$. A : 0 s ; B : 5 s ; C : 11 s ; D : 17 s ; E : 25 s. *Reprinted from Publication reference 164, Copyright 2001 with permission from Elsevier.*

1.5.4.2 Transition des sphères aux filaments

Une étude complémentaire à celle d'Eisenberg et al.^{161, 162} a été effectuée pour étudier le mécanisme de transition entre les sphères et les filaments sous l'effet d'un ajout de 1,4-dioxane dans le mélange 1,4-dioxane/eau pour le copolymère dibloc polystyrène-*b*-poly(acide acrylique) (PS₃₁₀-*b*-PAA₅₂).¹⁶⁵ De plus, d'autres études ont permis d'étudier la transition entre les sphères et les filaments¹⁶⁶, et plus particulièrement l'auto-assemblage de copolymères diblocs PS₁₉₀-*b*-PAA₂₀¹⁴⁸ et PS₄₁₀-*b*-PAA₂₀¹⁶⁷ dans les solvants tels que le DMF et l'eau. Deux mécanismes ont été proposés (Figure 1-19) en fonction de la méthode d'auto-assemblage, à savoir si l'eau est ajoutée dans une solution de copolymères dans le DMF seul ou dans le mélange DMF/eau, en fonction de la mobilité de chaînes et de leur interaction avec ou non la présence de sels.

- La voie (1) propose l'addition de chaînes polymères dans la micelle sphérique, ce qui augmente le nombre d'agrégation et par conséquent le diamètre de la micelle. Cette dernière se transformera alors en filament au-delà d'une valeur critique du nombre d'agrégation.

- La voie (2) propose un mécanisme de fusion des micelles sphériques par « collision adhésive », les transformant en « colliers de perles » puis en filaments. Notons que ce mécanisme est également proposé pour l'auto-assemblage de copolymères diblocs PS₃₁₀-*b*-PAA₅₂ dans le 1,4-dioxane¹⁶⁵ et poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(méthacrylate de *p*-nitrophényle) (POE₁₁₃-*b*-PNPMA₂₈) dans différents mélanges de solvants¹⁶⁸.

Pour les copolymères diblocs amphiphiles dont le bloc hydrophile a une masse molaire bien supérieure à celle du bloc hydrophobe, la voie (1) est favorable car la CMC¹¹⁶ est élevée. En effet, le mécanisme (1) dépend de la CMC et de la mobilité de chaînes qui dépend du solvant. Pour une quantité d'eau faible et donc une CMC élevée, la cinétique du mécanisme (1) est rapide. Quand la quantité d'eau augmente, la CMC diminue et les chaînes sont de moins en moins mobiles. La cinétique du mécanisme (1) est alors ralentie au profit du mécanisme (2). Pour les copolymères diblocs amphiphiles dont la masse molaire du bloc hydrophobe est bien supérieure à celle du bloc hydrophile, les deux voies sont équiprobables. En effet, le mécanisme (2) dépend de la vitesse d'adhésion entre les sphères et par conséquent de leurs interactions par la couronne hydrophile.¹⁴⁸

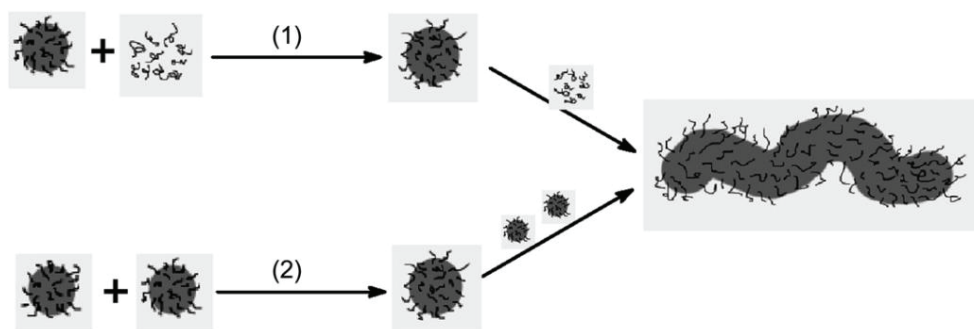


Figure 1-19 : Mécanismes proposés pour la transition des sphères vers les filaments pour les copolymères PS₁₉₀-*b*-PAA₂₀ dans le solvant DMF/eau. Reprinted (adapted) with permission from reference 148. Copyright 1999 American Chemical Society.

Ces auto-assemblages sont prometteurs pour des applications nombreuses et variées, de la science des matériaux à la nanomédecine, tels que le relargage de principes actifs, les cosmétiques, les nanocomposites, les revêtements etc.^{113, 169, 170}. Avec le développement de la polymérisation radicalaire contrôlée, une gamme de monomères plus grande peut être utilisée par rapport à la polymérisation anionique et les conditions de polymérisation sont moins exigeantes. En revanche, l'auto-assemblage de copolymères à blocs préformés nécessite plusieurs étapes avant l'auto-assemblage en lui-même. Ces dernières correspondent à la synthèse du copolymère en solution organique, le solvant devant être un bon solvant pour les composants du système, l'isolation et la purification.

1.6 Auto-assemblage induit par la polymérisation

1.6.1 Principe

L'auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA, *polymerization-induced self-assembly*), autrement dit la synthèse et l'auto-assemblage simultanés de copolymères à blocs amphiphiles, basé sur la PRC dans l'eau (Figure 1-20), combine la méthode d'auto-assemblage de copolymères à celle de la polymérisation en émulsion (ou dispersion) conventionnelle. La méthode PISA consiste à utiliser un précurseur polymère hydrophile vivant synthétisé par PRC, si possible dans l'eau. A partir de ce précurseur, une extension de chaîne par polymérisation de monomères hydrophobes est effectuée également dans l'eau dans le but d'obtenir un second bloc, hydrophobe. Le copolymère dibloc amphiphile formé ainsi dans un environnement aqueux, va s'auto-assembler *in situ* en nano-objets auto-stabilisés par les blocs hydrophiles. La polymérisation va alors se poursuivre dans le cœur hydrophobe de ces objets. Dans ce système, il n'y a donc pas besoin de tensioactif pour stabiliser les particules.

La difficulté de la méthode PISA réside dans le fait qu'il faut combiner la méthode d'auto-assemblage de copolymères tout en synthétisant ces copolymères *in situ* en milieu dispersé. La synthèse *in situ* du bloc immiscible permet la séparation de phase durant sa synthèse. Notons que ce système peut être soit une polymérisation en émulsion, soit une polymérisation en dispersion. En fonction de la nature et de la structure du copolymère formé, différentes morphologies peuvent être obtenues et des diagrammes de phases peuvent être établis. Une vue d'ensemble concernant les développements récents de cette méthode est décrite par l'équipe de Charleux.¹⁰⁴

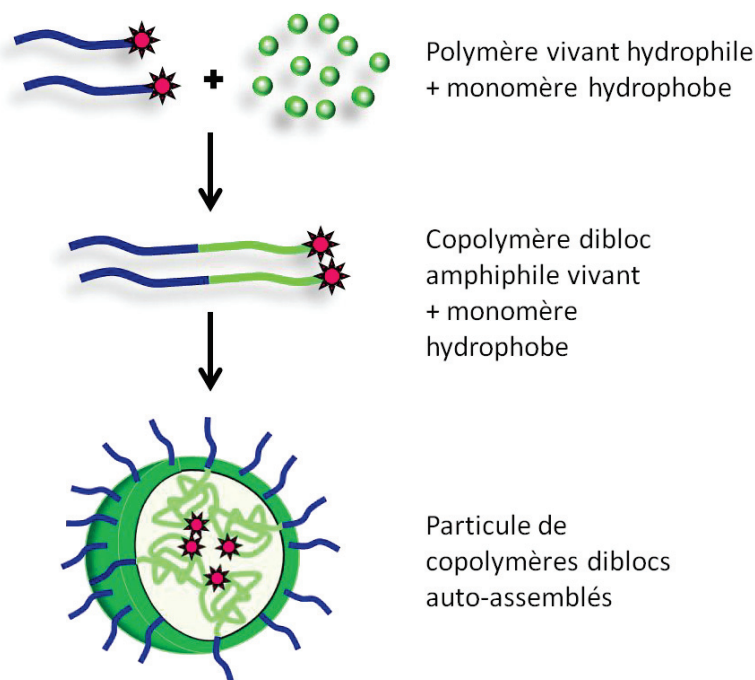


Figure 1-20 : Principe général de la méthode d'auto-assemblage induit par la polymérisation (PISA).

1.6.2 Mécanismes de formation des morphologies

La formation des différents types de morphologie obtenus par la méthode PISA a été très peu étudiée. Boissé et al.^{144, 171} ont effectué l'auto-assemblage *via* la méthode PISA en émulsion du styrène, à partir du poly(acide acrylique-*co*-acrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène)). Ils ont montré que les sphères fusionnent entre elles pour former des filaments à l'aide d'une agitation suffisante mais pas trop élevée (entre 200 et 750 tr min⁻¹), permettant leur coalescence.

De plus, une étude par MET a été effectuée récemment sur l'auto-assemblage (PISA) en dispersion aqueuse du copolymère dibloc poly(monométhacrylate de glycérol)-*b*-poly(méthacrylate de 2-hydroxypropyle).¹⁷² Des structures intermédiaires variées ont été décelées, fournissant des informations importantes pour la compréhension du mécanisme de l'évolution des morphologies des particules. La Figure 1-21 décrit le mécanisme proposé par Blanazs et al. Il en a été déduit qu'avec l'augmentation de la masse molaire du bloc hydrophobe, des sphères initialement formées ont fusionné en dimères et en trimères puis en bâtonnets. Ces derniers vont alors se transformer en vésicules par l'intermédiaire de nombreux états comprenant des bâtonnets branchés, des bâtonnets partiellement fusionnés, des bicouches naissantes, des « pieuvres » et des « méduses ». Une transition en deux étapes, où les bâtonnets s'aplatissent pour former des lamelles suivie d'un repliement des lamelles en semi-vésicules pour former des vésicules, est impliquée dans l'évolution des structures. Notons que la température de polymérisation est plus élevée que la température de transition vitreuse (T_g) du bloc hydrophobe formant le cœur. Cela confère aux chaînes une grande mobilité permettant leur réorganisation et une meilleure diffusion des monomères dans les particules.

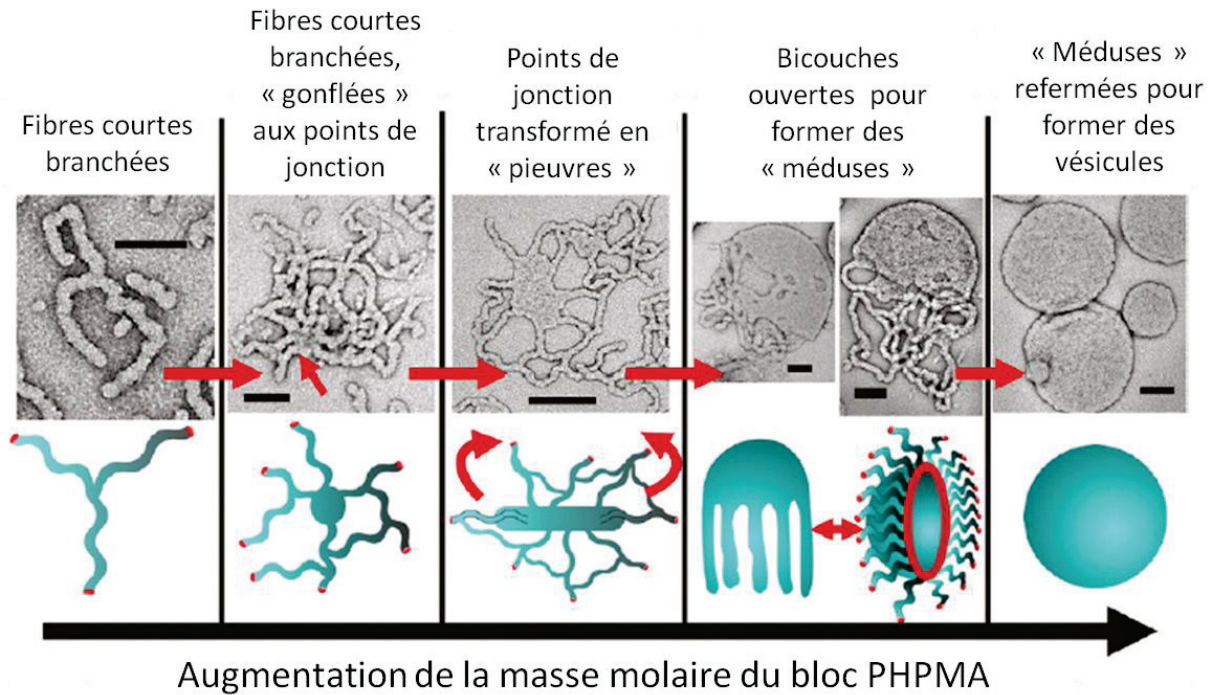


Figure 1-21 : Mécanisme suggéré lors de la transition des fibres aux vésicules pendant la polymérisation en dispersion aqueuse du PGMA₄₇-*b*-PHPMA₂₀₀. Les structures sont observées par MET. *Reprinted (adapted) with permission from reference 172. Copyright 2011 American Chemical Society.*

1.6.3 Polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 en émulsion sans tensioactif

1.6.3.1 Obtention de particules sphériques

- *Système bicomposant*

Avant de mentionner les travaux d'auto-assemblage de copolymères diblocs amphiphiles, il est important de citer brièvement les travaux de Cunningham et al. qui n'utilisent pas de bloc hydrophile pour stabiliser les particules.¹⁷³ Ils ont en effet effectué la PRC par le nitroxyde SG1 du styrène en émulsion sans tensioactif en deux étapes. L'amorceur utilisé est le persulfate de sodium, hydrosoluble. Les groupements sulfate en fin de chaîne suffisent à stabiliser les particules ainsi formées. Cette même équipe a également polymérisé le méthacrylate de *n*-butyle et le méthacrylate de méthyle avec une faible proportion de styrène, amorcés et contrôlés par le BlocBuilder[®] MA, conduisant à des latex stables en l'absence de tensioactif.⁸⁶

- *Utilisation d'une alcoxyamine à base de SG1*

Le procédé de NMP et auto-assemblage simultanés en émulsion batch *ab initio* a été développé par l'équipe de Charleux. Un système monocomposant est utilisé, et plus particulièrement l'alcoxyamine à base de SG1, à savoir le BlocBuilder[®] MA.

Dans le domaine de la polymérisation en émulsion aqueuse, la NMP a permis la synthèse de nanoparticules de copolymères diblocs amphiphiles *in situ*.^{174, 175} Le macroamorceur hydrosoluble, le poly(acrylate de sodium) fonctionnalisé par l'alcoxyamine à base de SG1 (PANa-SG1), a tout d'abord été synthétisé en solution dans le 1,4-dioxane. La polymérisation en émulsion du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle sans tensioactif a ensuite été effectuée.^{34, 107, 110, 174-178} Ce système en procédé batch a permis la synthèse de copolymères diblocs amphiphiles qui ont formé des nanoparticules sphériques composées d'un cœur hydrophobe de polystyrène ou de poly(acrylate de *n*-butyle). Ces particules sont stabilisées de façon électrostatique par la couronne hydrophile, un polyélectrolyte à base d'acide acrylique. La concentration en monomère hydrophobe peut atteindre 40% en masse tout en conservant une bonne stabilité du latex et la reproductibilité de la synthèse. Ce paramètre met en évidence un des avantages du système PISA comparé à l'auto-assemblage par remplacement de solvant, dont les concentrations en monomère restent très faibles (< 1% en masse).

Il est également possible d'effectuer la synthèse de nano-objets thermosensibles à l'aide de ce même macroamorceur (PANa-SG1) par polymérisation de l'acrylamide de *N,N'*-diéthyle.^{110, 177} La technique de polymérisation en dispersion aqueuse a été utilisée dans cette étude. Le monomère est soluble dans l'eau mais son polymère ne l'est pas au dessus de 32 °C. Le cœur des particules est donc thermosensible. En le réticulant à l'aide du bisacrylamide de *N,N'*-méthylène, les nanoparticules ne peuvent plus se désassembler et des nanogels autostabilisés sont ainsi formés.

L'inconvénient du système utilisant les macroalcoxyamines à base d'acide acrylique est que l'efficacité d'amorçage est faible. Dire et al. ont alors utilisé les macroalcoxyamines poly(acide méthacrylique-*co*-styrène) terminées par le nitroxyde SG1⁷⁹ dans la polymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle avec un faible pourcentage de styrène.⁷⁴ L'utilisation de ces macroamorceurs permet une efficacité d'amorçage proche de 100%, un bon contrôle des masses molaires et de la distribution des masses molaires, ainsi que des températures de polymérisation inférieures à 100 °C. Par la suite, des nanoparticules ont été obtenues à partir des macroalcoxyamines à base de méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène) ($M_n \text{ MAPOE} = 300 \text{ g mol}^{-1}$), d'acide méthacrylique et de styrène (P(MAPOE(300)-*co*-AMA-*co*-S)-SG1). En effet, leur utilisation comme macroamorceur a permis la copolymérisation du MAM avec un faible pourcentage de styrène en émulsion sans tensioactif en condition alcaline à 85 °C. Ce système permet de stabiliser les particules de façon stérique et électrostatique.⁷⁵

La présence d'interactions hydrophobes dans la macroalcoxyamine à base d'acide méthacrylique et de styrène^{74, 79} pourrait conduire à des problèmes de stabilité aux hautes concentrations. Afin de limiter ces interactions, Brusseau et al.^{71, 72} ont montré que le styrène peut être remplacé par le 4-styrène sulfonate de sodium (SS) en synthétisant la macroalcoxyamine P(AMA-*co*-SS)-SG1. Après sa purification, cette dernière a été utilisée comme macroamorceur pour l'extension de chaîne dans l'eau des monomères MAM et styrène à basse température (90 °C). Cette polymérisation en émulsion sans tensioactif a conduit à l'obtention de particules sphériques de 30 nm de diamètre. L'utilisation du SS a

permis d'améliorer la stabilité colloïdale des nanoparticules sur une plus grande gamme de pH, incluant de très bas pH ($2 < \text{pH} < 10$). En effet, les particules restent stables à pH 2 alors qu'elles perdaient leur stabilité à un pH inférieur à 5 dans le cas des macroalcoxyamines P(AMA-co-S), et coagulaient complètement à pH 4.⁷⁴ Cette différence de stabilité colloïdale s'explique par le fait que le SS est un acide fort et qu'il maintient une densité superficielle de charges suffisamment élevée à tout pH, même lorsque les unités AMA sont entièrement protonées.

Le procédé de polymérisation en émulsion sans tensioactif a pu être ensuite simplifié en synthétisant directement la macroalcoxyamine P(AMA-co-SS)-SG1 en solution aqueuse à pH 3,5.⁷³ Un procédé monotope a été employé en deux étapes évitant ainsi l'étape de purification de la macroalcoxyamine. La première étape correspond à la synthèse de la macroalcoxyamine P(AMA-co-SS)-SG1 dans l'eau à 76 °C pendant 15 minutes, temps suffisamment faible pour maintenir un taux élevé de chaînes vivantes. La seconde étape consiste à introduire les monomères hydrophobes (MAM avec 8 à 9% molaire de styrène) dans la solution contenant la macroalcoxyamine. La polymérisation en émulsion sans tensioactif est alors effectuée à 90 °C conduisant à des particules sphériques de diamètre compris entre 30 et 50 nm.

Enfin, la polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 en émulsion sans tensioactif a également été effectuée récemment par Lessard et al.⁹⁴ Le copolymère est synthétisé à partir d'acide méthacrylique et de 9-(4-vinylbenzyl)-9H-carbazole (VBK) amorcés par le BlocBuilder[®] MA dans le DMF. Le macroamorceur résultant est ensuite dissous dans l'eau et une extension de chaîne à l'aide du MAM copolymérisé avec un faible pourcentage de styrène est réalisée, permettant l'obtention de particules sphériques.

1.6.3.2 Obtention de particules à morphologies non sphériques

Des morphologies non sphériques ont été obtenues pour la première fois par Delaittre et al.¹⁷⁶ en 2009, en employant la technique décrite ci-dessus. La polymérisation en émulsion sans tensioactif a été effectuée par l'extension de chaîne dans l'eau du macroamorceur hydrosoluble PANA-SG1 avec la 4-vinylpyridine à pH basique ($\text{pH} = 11$), conduisant finalement au copolymère dibloc PANA₂₁-*b*-P4VP₈₈₀. L'évolution de la morphologie des particules a été observée par MET (Figure 1-22) en fonction de la conversion et donc de la masse molaire du bloc hydrophobe, pour une masse molaire du bloc hydrophile constante. Avec la consommation de la 4VP, la morphologie des agrégats formés évolue. En effet, des particules sphériques (30 à 50 nm) sont formées entre 23 et 33% de conversion. A 58% de conversion, les micelles sphériques coexistent avec des micelles allongées et des vésicules, comme pour la dispersion finale pour laquelle la conversion est supérieure à 90%. Enfin, notons qu'il est possible de dissocier ces assemblages en diminuant le pH à 2 car le bloc hydrophobe P4VP est sensible au pH.

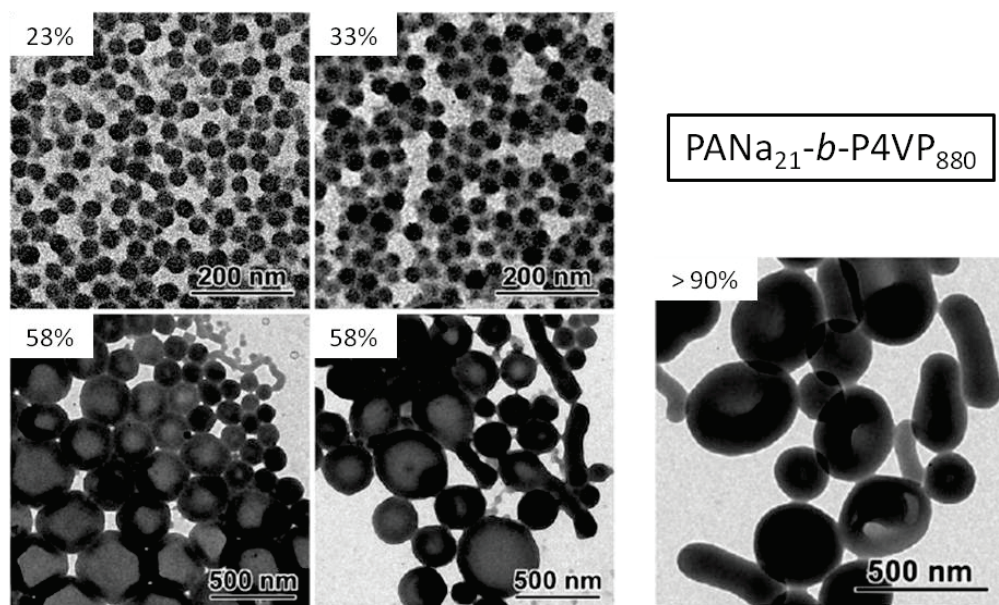


Figure 1-22 : Clichés de microscopie électronique à transmission des différents types de morphologies obtenues lors de l’auto-assemblage des copolymères à blocs $\text{PANA}_{21}\text{-}b\text{-P4VP}_{880}$ pendant la polymérisation de la 4VP à différentes conversions.

Des brevets issus des travaux de Brusseau décrivent la synthèse de copolymères diblocs $\text{P}(\text{AMA-}co\text{-SS})\text{-}b\text{-}(\text{MAM-}co\text{-S})\text{-SG1}$ dans l’eau à partir de la macroalcoxyamine $\text{P}(\text{AMA-}co\text{-SS})\text{-SG1}$ préalablement synthétisée et purifiée. Cette polymérisation en émulsion sans tensioactif permet la formation de micelles cylindriques fibrillaires. Les propriétés rhéologiques des suspensions aqueuses et les applications en tant que modificateur de rhéologie sont mises en évidence.¹⁷⁹

Récemment, différents types de morphologie ont été obtenus⁸¹ avec des macroalcoxyamines constituées de méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d’éthylène) (MAPOE) avec un faible pourcentage de styrène (synthèse amorcée par le BlocBuilder[®] MA dans l’éthanol à 78,5 °C). La polymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de *n*-butyle (MABu) avec un faible pourcentage de styrène a été ensuite réalisée à partir de la macroalcoxyamine $\text{P}((\text{MAPOE}(950)_{12}\text{-}co\text{-S}_1)\text{SG1}$ ($M_n^{\text{MAPOE}} = 950 \text{ g mol}^{-1}$) à 85 °C. Le copolymère dibloc amphiphile $\text{P}((\text{MAPOE}(950)_{12}\text{-}co\text{-S}_1)\text{-}b\text{-P}(\text{MABu}_{139}\text{-}co\text{-S}_{11}))$ résultant s’auto-assemble *in situ* pour former des particules auto-stabilisées de façon stérique à l’aide des groupements pendants de poly(oxyde d’éthylène). A pH 4,2, des particules sphériques de diamètre inférieur à 300 nm sont obtenues, alors qu’à pH 6,7, des vésicules et des objets anisotropes sont observées (Figure 1-23). L’effet du pH ne devrait pas avoir une forte influence sur la morphologie puisque le polymère n’est pas un polyacide ou une polybase. Il a été montré que des micelles allongées puis des vésicules sont également obtenues en augmentant la concentration en chlorure de sodium à pH 4,2. Finalement, les résultats indiquent que c’est l’effet de la force ionique, qui varie aussi lorsqu’on change le pH, qui a une influence décisive sur la morphologie.

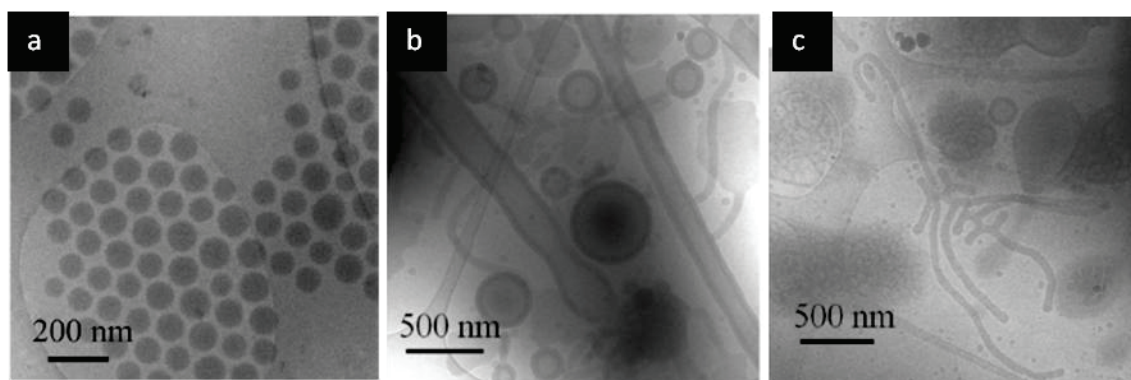


Figure 1-23 : Clichés de cryoMET des particules du latex final obtenues lors de la copolymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de *n*-butyle et du styrène à partir de la macroalcoxyamine P(MAPOE(950)_{12-co}-S₁)-SG1, en fonction du pH. (a) pH = 4,2 (b) pH = 6,0 et (c) pH = 6,7. Reprinted (adapted) with permission from reference 81. Copyright 2013 American Chemical Society.

1.6.4 Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT) sans tensioactif en milieu dispersé

Cette partie décrit les travaux de PRC par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT) et auto-assemblage simultanés en milieu dispersé, permettant l'obtention de particules à morphologies variées. Tout récemment, de nombreux travaux ont été effectués sur ce sujet et dans des systèmes plus variés qu'en NMP, à savoir la polymérisation en émulsion mais aussi en dispersions organique et aqueuse sans tensioactif.

1.6.4.1 Principe de la RAFT

La NMP n'est pas la seule technique pour effectuer le procédé de polymérisation et auto-assemblage simultanés donnant des morphologies variées. En effet, la technique de PRC très connue dans ce domaine d'auto-assemblage est la réaction de transfert de chaînes réversible par addition-fragmentation, appelée RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*).^{3, 180} Cette technique est basée sur le même principe d'équilibre dynamique entre les chaînes dormantes et les radicaux propageants, conduisant à un échange du groupement fonctionnel insaturé en fin de chaîne (Figure 1-24). Ce système nécessite l'utilisation d'agents de transfert de chaîne (CTA) couplés à un amorceur de polymérisation radicalaire introduit en faible concentration. L'agent de transfert de chaîne, qui est échangé par un procédé d'addition-fragmentation, est un composé thiocarbonyle thio, Z-C(=S)S-R, avec R le groupement partant et Z le groupe activateur. Les polymères ainsi formés sont des agents de transfert de chaîne macromoléculaires (macro-CTA), solubles dans le milieu réactionnel. Ainsi, lors de l'extension de chaîne de ces derniers à l'aide de monomères dont le polymère résultant n'est pas soluble dans le milieu, le copolymère dibloc se réorganisera en particules auto-stabilisées par le bloc soluble.

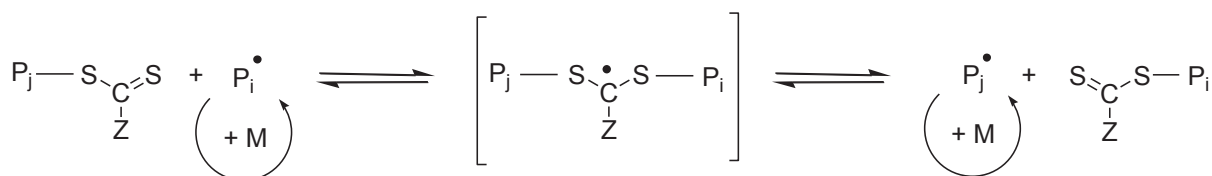


Figure 1-24 : Principe de la polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT) Z : groupe actif. P_i^\bullet ou j : macroradical avec i et j les unités monomères i et j .

1.6.4.2 Polymérisation en émulsion sans tensioactif

- **Obtention de particules sphériques**

Gilbert et Hawket sont les précurseurs dans le domaine de l'auto-assemblage induit par polymérisation en émulsion par RAFT.^{181, 182} La méthode, développée en 2002, consiste en la synthèse d'un polymère vivant poly(acide acrylique) (PAA₅). Une extension de chaîne dans l'eau par un procédé semi-continu en conditions affamées est ensuite effectuée à partir de ce macro-CTA par polymérisation en émulsion de l'acrylate de *n*-butyle. Avec la croissance du bloc hydrophobe dans l'eau, les copolymères vont alors s'auto-assembler en micelles gelées formant des particules sphériques d'environ 100 nm de diamètre stabilisées par le PAA. Le procédé semi-continu en conditions affamées a été choisi afin d'éviter la formation de gouttelettes de monomères qui conduisent à la perte de contrôle de la polymérisation.

Toutefois, Rieger et al. ont effectué pour la première fois en 2008 la polymérisation en émulsion en conditions batch sans tensioactif de l'acrylate de *n*-butyle¹⁸³ et sa copolymérisation avec le MAM¹⁸⁴ à partir d'un macro-CTA de poly(oxyde d'éthylène) (POE). Dans les deux cas, le système a conduit à la formation de particules sphériques stabilisées par le bloc hydrophile de POE. Le bloc hydrophile a ensuite été remplacé par un autre polymère hydrophile et non ionique, le poly(acrylamide de *N,N'*-diméthyle). Il a été synthétisé en solvant organique et utilisé comme macro-CTA dans la polymérisation en émulsion batch sans tensioactif de l'acrylate de *n*-butyle et du styrène, formant des particules sphériques.¹⁸⁵ Par la suite, Chaduc et Zhang ont effectué les homopolymérisations de l'acide acrylique^{186, 187}, de l'acide méthacrylique^{186, 188} ainsi que la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec le méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène) (MAPOE, $M_n \text{ MAPOE} = 950 \text{ g mol}^{-1}$)^{186, 189} en solution aqueuse acide à pH inférieur à 4. L'extension de chaîne par le styrène de ces macro-CTA, sans purification de ces derniers, a permis d'obtenir des latex stables contenant des nanosphères à l'aide d'un procédé monotope. Ces nano-objets ont pu être obtenus à tout pH pour les macro-CTA à base d'AMA et d'AA et à pH 3,5 pour le macro-CTA à base d'AMA et de MAPOE.

Ces exemples pour l'obtention de particules sphériques par la méthode PISA en émulsion par RAFT ne constituent pas une liste exhaustive. Cette dernière peut être complétée par deux revues de Charleux et al.^{98, 104}

- **Obtention de particules à morphologie non sphérique**

- Macro-CTA P(AA-co-APOE)

Le premier exemple d'objets non sphériques obtenus par polymérisation en émulsion aqueuse par RAFT a été décrit par Boissé et al en 2010.¹⁹⁰ Des macro-CTA composés de poly(acide acrylique-co-acrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène) (P(AA-co-APOE(454)) avec $M_{n\text{ APOE}} = 454 \text{ g mol}^{-1}$) ont d'abord été synthétisés en solution organique. Une extension de chaîne par polymérisation du styrène en émulsion est ensuite effectuée à différents pH et concentrations en sel. Pour les homopolymères PAA et PAPOE, seules des sphères ont été obtenues à pH 3 alors que pour le copolymère P(AA-co-APOE(454)) à bas pH (3 ou 6) ou à des hautes concentrations en sel (à pH 8), des vésicules et des fibres ont été observées. En conditions acides, la protonation des unités monomères du bloc hydrophile a un impact sur la stabilisation des particules et différentes morphologies sont obtenues. De la même façon à pH 8, la présence de sels écrante les répulsions électrostatiques des chaînes ce qui a également un impact sur la stabilité des particules et le type de morphologie. La présence de charges ou non sur le bloc hydrophile joue donc un rôle important sur la morphologie des objets formés en modifiant la fraction volumique du bloc hydrophile et donc la courbure des interfaces.¹³¹ Il a précédemment été montré que le ratio molaire (R) entre le sel et les unités acide carboxylique dans le copolymère est un paramètre important influençant l'état d'ionisation du polyélectrolyte. Ce dernier peut en effet influencer la conformation des chaînes de la couronne hydrophile.¹⁴⁶ Boissé et al. ont également étudié l'effet de la concentration et de la nature du sel sur la morphologie des nano-objets à base de P(AA-co-APOE(454))-b-PS. Ils ont montré que l'augmentation de la concentration en sel permet d'obtenir des sphères, des fibres puis des vésicules. Il a été montré que c'est ce rapport R qui influence les morphologies plutôt que la nature du sel mis en jeu.¹⁷¹ De plus, la transition sphères-fibres puis l'apparition de vésicules ont été observées avec l'augmentation de la conversion, c'est-à-dire avec l'augmentation de la masse molaire du bloc hydrophobe PS. Ces changements sont directement reliés au rapport des volumes des blocs hydrophile et hydrophobe.¹³¹ Enfin, Boissé et al.¹⁷¹ ont étudié l'influence de la vitesse d'agitation sur la morphologie des nano-objets à base de P(AA-co-APOE(454))-b-PS. Pour une vitesse d'agitation de 350 tr min^{-1} , de longues fibres enchevêtrées sont obtenues. Pour des faibles vitesses d'agitation, la diminution de la longueur des fibres (à 200 tr min^{-1}) ou la présence uniquement de sphères (à 100 tr min^{-1}) indique que les sphères et les fibres courtes n'ont pas pu coalescer en fibres. Ceci est expliqué par une agitation insuffisante et donc une collision entre les objets insuffisante limitant leur coalescence. A l'inverse, à 750 tr min^{-1} , les forces de cisaillement sont trop élevées et limitent la formation des fibres et/ou les cassent puisque des fibres courtes sont obtenues.

- Macro-CTA P(AMA-co-MAPOE)

Un nouveau système plus efficace a été proposé avec l'utilisation d'un macro-CTA à base de méthacrylates car ce macro-CTA possède une constante de transfert élevée. L'utilisation de macro-CTA composés d'acide méthacrylique et de méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène) de M_n 475 ou 950 g mol^{-1} (P(AMA-co-MAPOE(475 ou 950))), pour la polymérisation en émulsion dans l'eau

du styrène a été étudiée par notre équipe dans le cadre de la thèse de Wenjing Zhang.^{191, 192} Les meilleures conditions ont été obtenues à pH 5 et différentes morphologies ont été observées en variant la masse molaire du bloc PS. Les transitions des sphères aux fibres puis des fibres aux vésicules ont été observées comme dans le cadre de l'étude de Boissé.¹⁹⁰ A pH 3,5,¹⁸⁹ seules des sphères ont été obtenues avec leur diamètre augmentant avec l'augmentation de la masse molaire du bloc PS. Ces micelles sphériques, dont le bloc hydrophile possède de l'AMA protoné, ont été interprétés comme des agglomérats de particules sphériques trop hydrophobes pour être stabilisées de façon individuelle. Ainsi, le cœur des particules sphériques serait constitué des copolymères diblocs assemblés en structures inversées. A pH 5,¹⁹¹ le macro-CTA est partiellement ionisé et des morphologies autres que sphériques sont observées. A différentes conversions en monomère hydrophobe, différents types de morphologie ont été observés. A 17%, 54% et 95% de conversion, des particules sphériques, des nanofilaments et des vésicules sont formées successivement. Le changement de morphologie est possible aux conversions intermédiaires, quand les micelles sphériques sont gonflées, car les chaînes ont une meilleure mobilité qu'en fin de conversion. Lors de l'augmentation de la masse molaire du bloc hydrophobe, les copolymères formant des particules sphériques sont alors capables de se réorganiser en nano-objets de morphologie différente par coalescence des micelles sphériques. Enfin, à pH 7, uniquement des sphères sont obtenues, leur stabilité étant meilleure car le degré d'ionisation de l'AMA est plus élevé.

Récemment, une étude de W. Zhang¹⁹³ utilisant le même macro-CTA P(AMA-co-MAPOE(950)) a permis la polymérisation en émulsion sans tensioactif du MAM et du mélange de MAM et de styrène. L'homopolymérisation du MAM a permis d'obtenir des micelles sphériques, des fibres puis des vésicules avec la conversion en MAM, avec un pH de 3,5, 5 et 7. Dans le cas de sa copolymérisation avec le styrène à pH 3,5, quelle que soit la composition du mélange de monomères hydrophobes, seules des particules sphériques ont été obtenues. Des paramètres cinétiques et thermodynamiques induisant la nucléation, la croissance de la particule et sa réorganisation ont été identifiés comme pertinents pour influencer le type de morphologie obtenu.

X. Zhang¹⁹⁴ a étudié l'effet de la composition du solvant sur la morphologie des nano-objets. Pour cela, la polymérisation par RAFT du méthacrylate de benzyle en milieu dispersé est effectuée dans les mélanges éthanol-eau et 1,4-dioxane-eau, à partir du macro-CTA P(AMA-co-MAPOE(475)). En fonction de la composition des solvants, le monomère est soluble ou non dans le milieu réactionnel. La polymérisation est alors en dispersion ou en émulsion respectivement (§1.4). Il a été montré qu'indépendamment de la composition du copolymère à blocs, un co-solvant organique miscible à l'eau est favorable pour la formation des fibres, alors que l'augmentation de la quantité d'eau favorise les particules sphériques.

- *Macro-CTA P(mPEGV-co-S)*

Enfin, l'effet de la séquence et de la composition chimique du macro-CTA a été étudié récemment.¹⁹⁵ La polymérisation en émulsion du styrène à partir du macro-CTA composé de méthoxy poly((oxyde d'éthylène) vinylphényl) (P(mPEGV)) avec ou sans styrène permet d'obtenir des polymères greffés

amphiphiles non ioniques. Il a été montré que la transition de morphologie des colloïdes obtenus est clairement attribuée à l'extension du bloc hydrophobe PS durant la polymérisation et que curieusement, la composition chimique du bloc hydrophile P(mPEGV-co-S) n'a presque pas d'influence sur la morphologie, mais uniquement sur la taille des particules. Des nano-objets tels que des sphères, des bâtonnets et des vésicules ont également été obtenus.

1.6.4.3 Polymérisation en dispersion sans tensioactif

La PRC par RAFT est la technique la plus étudiée dans le domaine de la polymérisation en dispersion sans tensioactif, et plus particulièrement pour l'obtention de nano-objets présentant des morphologies variées. Cette technique permet de synthétiser des copolymères à blocs avec des distributions de masses molaires étroites mais également de fabriquer des particules avec des morphologies variées telles que des micelles sphériques, des fibres et des vésicules.¹⁹⁶

- **Dispersion organique non alcoolique**

Le premier essai de polymérisation et auto-assemblage simultanés en dispersion dans un solvant organique a été effectué en 2006 par Zheng¹⁹⁷ par utilisation d'un macro-CTA de PS lors de la polymérisation de la 4-vinylpyridine dans le cyclohexane et dans le THF. Les deux espèces sont solubles dans ces solvants mais la poly(4-vinylpyridine) résultante ne l'est pas, permettant l'obtention de particules sphériques. Des particules sphériques ont également été obtenues pour la polymérisation du styrène et de l'anhydride maléique (AnM) à partir du macro-CTA à base de poly(oxyde d'éthylène) dans le chloroforme, ce dernier étant un bon solvant du POE mais un mauvais solvant pour le P(S-co-AnM).¹⁹⁸ La polymérisation en dispersion de l'acrylate de méthyle (AM) dans l'isododécane a été effectuée à partir de macro-CTA à base de poly(acrylate de 2-éthylhexyle) (P(2-EHA)). Ce système a permis l'obtention de particules monodisperses constituées de copolymères triblocs P(2-EHA)-*b*-PAM-*b*-P(2-EHA) et stabilisées par les segments P(2-EHA).^{199, 200} Une étude récente²⁰¹ sur l'extension de chaîne de macro-CTA à base de polystyrène par la 4-vinylpyridine dans le toluène a permis d'obtenir des vésicules pour des macro-CTA courts alors qu'uniquement des sphères sont obtenues pour des macro-CTA plus longs. Enfin, très récemment, la méthode PISA a été effectuée dans le *n*-heptane.²⁰² La polymérisation en dispersion organique du méthacrylate de benzyle (BzMA) à partir du macro-CTA à base de méthacrylate de lauryle (PLMA) donne le copolymère dibloc PLMA-*b*-PBzMA. Pour un bloc soluble de PLMA relativement long ($DP \geq 37$), des particules sphériques sont obtenues, leur diamètre augmentant avec l'augmentation du DP du bloc de PBzMA. Pour un bloc de PLMA relativement court ($DP = 17$), des sphères, des fibres puis des vésicules sont obtenues avec l'augmentation du DP du bloc PBzMA.

- ***Dispersion organique alcoolique***

- *Macro-CTA P(4VP)*

Pan et al. ont été les premiers en 2009^{203, 204} à obtenir des morphologies non sphériques par polymérisation et auto-assemblage simultanés en dispersion. Le système de polymérisation en dispersion en milieu organique le plus décrit est celui de la polymérisation du styrène dans le méthanol²⁰³⁻²¹⁰ dans lequel les transitions de morphologie ont été étudiées. La polymérisation du styrène a tout d'abord été effectuée dans le méthanol à l'aide de macro-CTA de poly(4-vinylpyridine) (P4VP). Le méthanol est un solvant de la P4VP et du styrène mais pas du polystyrène (PS). En fonction des rapports des masses molaires des deux blocs du copolymère, des objets à morphologies variées sont obtenus. L'augmentation de la masse molaire du bloc hydrophobe PS rend les micelles sphériques instables. Ces dernières vont alors fusionner en bâtonnets, puis en fibres, jusqu'à la formation de vésicules. Notons que dans le cas d'une polymérisation trop rapide, les micelles sphériques se réorganisent en vésicules sans passer par un assemblage intermédiaire de bâtonnets.

- *Autres macro-CTA*

D'autres macro-CTA à base de poly(oxyde d'éthylène)²⁰⁷, de poly(méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle)²⁰⁵ et de poly(acide acrylique)²⁰⁶ ont été utilisés pour la polymérisation du styrène dans le méthanol. Ces exemples ont permis d'obtenir des morphologies variées en augmentant la masse molaire du bloc hydrophobe par rapport à celle du bloc hydrophile. Les particules sphériques obtenues se transforment en fibres puis en vésicules. Les transitions de morphologie sont également observables avec l'augmentation de la conversion en monomère hydrophobe.

Enfin, ces morphologies de types sphères, fibres et vésicules peuvent également être obtenues dans l'éthanol²¹¹⁻²¹³, dans un mélange éthanol/eau²¹⁴ et dans l'isopropanol²¹³.

- ***Dispersion dans l'eau***

Contrairement aux solvants organiques, un nombre limité de monomères peut être utilisé dans les conditions de polymérisation en dispersion dans l'eau et la plupart des études concernent la formation de nanoparticules thermosensibles. En bénéficiant de la température critique inférieure de solubilité (LCST) de certains polymères et en présence d'un agent réticulant, la synthèse de nanohydrogels (particules constituées d'un réseau de polymère hydrophile réticulé) thermosensibles est possible.

- *Obtention de particules sphériques*

Les premiers exemples de polymérisation en dispersion dans l'eau ont été présentés en 2007 par Hawker²¹⁵ et Charleux¹¹⁰. Deux types de macro-CTA, amphiphile et hydrophile respectivement, à base de poly(acrylamide de *N,N*-diméthyle) (PDMA) ont été utilisés pour contrôler la polymérisation de l'acrylamide de *N*-isopropyle (NiPAm) à 70 °C.²¹⁵ Le PDMA et le NiPAm sont solubles dans l'eau mais le polyNiPAm ne l'est pas à 70 °C. C'est pourquoi, après réticulation à l'aide du bisacrylamide de *N,N'*-méthylène, les nanoparticules hydrophiles se gonfleront d'eau après refroidissement à température ambiante. Ce principe d'hydrogel thermosensible a été également appliqué avec le

poly(acrylamide de *N,N*-diéthyle) possédant une LCST de 32 °C. La synthèse consiste en la copolymérisation de l'acrylamide de *N,N*-diéthyle avec le réticulant bisacrylamide de *N,N'*-méthylène à partir d'un macro-CTA à base de POE.²¹⁶ Enfin, des macro-CTA à base de POE ont été utilisés pour la polymérisation du méthacrylate de méthoxy di(oxyde d'éthylène) (MAMOE₂) et pour la copolymérisation du MAMOE₂ avec le méthacrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène). Dans les deux systèmes, le poly(diméthacrylate d'oxyde d'éthylène) a servi de réticulant.²¹⁷

- Obtention de particules à morphologies variées

Ces trois dernières années, l'équipe d'Armes a effectué de nombreux travaux sur la PRC par RAFT en dispersion dans l'eau pour l'obtention de morphologies non sphériques. La polymérisation du méthacrylate de 2-hydroxypropyle (HPMA) a été en particulier étudiée.^{172, 218-221} Le polymère PHPMA étant insoluble dans l'eau, il va pouvoir former des latex stabilisés par le macro-CTA, non ionique, constitué de poly(monométhacrylate de glycérol) (PGMA).^{218, 220-222} Notons que le cœur des particules est réticulé à l'aide du diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA). Quand les polymérisations sont effectuées à des taux de solide de 10% et 20%, des micelles sphériques et des vésicules sont obtenues respectivement. Ces résultats sont cohérents avec la polymérisation en dispersion aqueuse en utilisant le poly(2-(méthylacryloyloxy)éthyle phosphorylcholine) comme macro-CTA zwitterionique.^{219, 223} Un diagramme de phases détaillé a été représenté en fonction du degré de polymérisation (DP) du PHPMA et du taux de solide, permettant de déterminer le type de morphologie obtenu. Avec l'augmentation de ces deux paramètres, la morphologie des particules finales sera différente, à savoir des sphères, des fibres puis des vésicules. La morphologie finale dépend des degrés de polymérisation respectifs de chacun des deux blocs et du taux de solide de la dispersion.²²⁴ Pour un bloc hydrophile court (47 unités), avec la croissance du PHPMA, des sphères, des fibres, des fibres branchées puis des vésicules sont obtenues. Pour un bloc hydrophile long (112 unités), des sphères sont obtenues en majorité. Des vésicules ou des fibres peuvent être obtenues en plus des sphères pour des taux de solide et des DP du bloc hydrophobe élevés. L'obtention d'une majorité de micelles sphériques proviendrait du fait que ces dernières sont cinétiquement piégées à cause de la mobilité réduite du bloc hydrophobe qui empêcherait la réorganisation du copolymère. Notons que l'hydrolyse du méthacrylate de glycidyle (glyMA), un monomère de commodité, permet d'obtenir du GMA pour effectuer le système précédent pour la polymérisation en dispersion du HPMA à partir de PGMA.²²¹

Des mélanges de macro-CTA anionique (poly(méthacrylate 3-sulfopropyle de potassium)) et non ionique (PGMA)²²⁵ ou cationique (poly(méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle)) et non ionique (PGMA) peuvent également donner des morphologies de type vésicules ou fibres en jouant sur la densité de charge des particules.²²⁶

Il existe également des changements de morphologie réversibles entre des micelles sphériques et des bâtonnets.²²⁷ En effet, le copolymère dibloc PGMA₅₄-*b*-PHPMA₁₄₀ présente un comportement thermoréversible. La suspension aqueuse de ce dernier se présente sous la forme de micelles allongées à 21 °C. Elle possède un comportement de solide visco-élastique (G' (module élastique) > G'' (module de perte)) à cette température, expliqué par l'enchevêtrement des bâtonnets anisotropes. A 4

°C, la suspension devient de nouveau fluide à cause du changement de morphologie en micelles sphériques.²²²

- *Cas particulier des fibres*

La formation de morphologie fibrillaire s'est montrée plus difficile à atteindre puisqu'elle correspond à un état intermédiaire avant la formation de vésicules. Les suspensions correspondantes sont très visqueuses, avec un comportement proche de celui d'un gel. La longueur des fibres, et plus particulièrement leur facteur de forme (rapport de la longueur sur le diamètre) élevé, influencera la viscosité du milieu. Les propriétés viscoélastiques des suspensions contenant des longues fibres s'en sont trouvées très intéressantes.^{222, 227-230} En particulier, le caractère rhéofluidifiant de ces latex¹⁷⁹ permet la diminution de la viscosité avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement grâce à l'alignement des fibres dans le sens du cisaillement. Des études rhéologiques fondamentales sur des latex de nanofibres constituées de copolymères diblocs P(AMA-co-MAPOE(950))-b-PS ont été effectuées par W. Zhang et al.^{229, 230} Notons que ces fibres peuvent être réticulées par le diméthacrylate de di(éthylène glycol)²³⁰ permettant une meilleure résistance aux solvants.

1.6.5 Conclusion

Quelle que soit la technique de PRC, de nombreux travaux très récents ont montré que la fabrication de particules de copolymères à blocs présentant des morphologies variées est possible par polymérisation directe en milieu hétérogène en l'absence de tensioactif (PISA). Des travaux de polymérisation et l'auto-assemblage simultanés sont décrits en se focalisant sur les morphologies et les transitions, pour les polymérisations en émulsion et en dispersion.²³¹ La NMP et la RAFT sont les deux techniques les plus étudiées. Les masses molaires des blocs des copolymères sont ainsi bien contrôlées, des diagrammes de phase peuvent être établis et les morphologies peuvent être anticipées. Plusieurs revues décrivent ces travaux avec différentes techniques de polymérisation, différents procédés et systèmes.^{98, 104, 196, 231} L'équipe de Charleux¹⁰⁴ décrit les récents développements de PRC en émulsion et en dispersion aqueuses sans tensioactif. L'équipe de Pan¹⁹⁶ a récemment publié les derniers travaux de polymérisation en dispersion dans différents types de solvants par PRC par RAFT. L'inconvénient de la polymérisation en dispersion est que le choix de monomères est relativement limité et que des nanogels sont souvent obtenus après réticulation des polymères hydrosolubles. En revanche, en polymérisation en émulsion, de nombreux monomères hydrophobes peuvent constituer le cœur des particules.

Deux paramètres principaux imposent la morphologie des nano-objets lors des polymérisations. Ces paramètres sont le degré de polymérisation visé du bloc hydrophobe, pour un même bloc hydrophile^{172, 205, 207, 214, 223} et la concentration en monomère.²²³ Mais ce dernier paramètre a montré bien moins d'influence sur la morphologie obtenue lors de la polymérisation en émulsion que pour la polymérisation en dispersion.^{171, 190, 192} Il a été montré qu'avec la croissance du bloc hydrophobe, pour un même bloc hydrophile, les morphologies variaient de manière générale des sphères, vers des fibres

puis vers des vésicules, en passant par des morphologies intermédiaires. Une T_g basse du polymère hydrophobe permet une meilleure transition de ces dernières. Notons que la nature du solvant, du réticulant et du sel, le taux de solide et le ratio de la masse molaire des deux blocs influencent également les morphologies des assemblages ainsi formés.

1.7 Conclusion

Ce chapitre bibliographique a permis de rappeler les principes de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes. Si pendant longtemps l'inconvénient majeur de cette technique était qu'elle n'était pas adaptée pour contrôler les monomères de type méthacrylate, des solutions ont pu être développées récemment par l'ajout d'un comonomère adapté. L'utilisation de la PRC en milieu aqueux dispersé, combinée au principe d'auto-assemblage de copolymères à blocs, a permis l'obtention de particules auto-stabilisées. Cette technique d'auto-assemblage induit par la polymérisation ne concerne que peu d'études et permet néanmoins d'obtenir des morphologies variées, en particulier les fibres qui présentent des propriétés rhéologiques intéressantes. Cette stratégie a l'avantage d'être simple, reproductible et comporte peu d'étapes, en particulier pour le procédé monotope. Des taux de solides élevés peuvent être visés et la production à grande échelle est possible comme pour les techniques de polymérisation classiques déjà utilisées dans l'industrie. L'utilisation d'une macroalcoxyamine à base de SG1, hydrosoluble, pour la polymérisation en émulsion batch sans tensioactif s'est révélée efficace pour l'obtention de latex stables. Ainsi, nous tenterons de répondre aux besoins d'optimisation de la synthèse de latex présentant une morphologie fibrillaire par un procédé monotope, afin de le produire efficacement dans un réacteur industriel.

Les travaux expérimentaux, basés sur les concepts précédemment décrits, sont présentés dans les chapitres suivants. Ils traiteront de la synthèse de macroalcoxyamines par polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 à partir d'acide méthacrylique et de styrène sulfonate de sodium en solution organique ou aqueuse. Ensuite, la synthèse de copolymères amphiphiles diblocs sera étudiée lors de l'extension de cette macroalcoxyamine à partir des monomères hydrophobes de type méthacrylate en émulsion sans tensioactif, pour l'obtention de latex présentant des morphologies variées. Le type de procédé sera étudié pour limiter le nombre d'étapes lors de la synthèse de ces latex, permettant leur application à l'échelle industrielle.

1.8 Références Bibliographiques

1. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, 32, (1), 93-146.
2. Destarac, M. *Macromol. React. Eng.* **2010**, 4, (3-4), 165-179.
3. Barner, L.; Perrier, S., Polymers with Well-Defined End Groups via RAFT – Synthesis, Applications and Postmodifications. In *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2008; pp 455-482.

4. Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Charleux, B. *Prog. Polym. Sci.* **2013**, 38, (1), 63-235.
5. Breuer, E.; Aurich, H. G.; Nielsen, A., *Nitrones, Nitronates, and Nitroxides*. John Wiley and Sons: 1989; p 435 pp.
6. Rizzardo, E.; Solomon, D. *Polym. Bull.* **1979**, 1, (8), 529-534.
7. Solomon, D. H.; Rizzardo, E.; Cacioli, P. Free radical polymerization and the produced polymers. EP135280A2, 1985.
8. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K. *Macromolecules* **1993**, 26, (11), 2987-8.
9. Gigmes, D.; Bertin, D.; Lefay, C.; Guillaneuf, Y. *Macromol. Theory Simul.* **2009**, 18, (7-8), 402-419.
10. Fischer, H. *Macromolecules* **1997**, 30, (19), 5666-5672.
11. Fischer, H. *Chem. Rev.* **2001**, 101, (12), 3581-3610.
12. Fischer, H.; Souaille, M. *Chimia* **2001**, 55, (3), 109-113.
13. Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, 101, (12), 3661-3688.
14. Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Orellana, A.; Dao, J.; Devonport, W. *Macromolecules* **1996**, 29, (16), 5245-5254.
15. Matyjaszewski, K.; Editor, *Controlled/Living Radical Polymerization. Progress in ATRP, NMP, and RAFT. (Proceedings of a Symposium on Controlled Radical Polymerization held on 22-24 August 1999, in New Orleans.) [In: ACS Symp. Ser., 2000; 768]*. American Chemical Society: 2000; p 484 pp.
16. Matyjaszewski, K.; Editor, *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization. (ACS Symposium held in Boston, Massachusetts 15-18 August 1997.) [In: ACS Symp. Ser., 2003; 854]*. ACS: 2003; p 688 pp.
17. Matyjaszewski, K.; Editor, *Controlled/Living Radical Polymerization from Synthesis to Materials. [In: ACS Symp. Ser., 2006; 944]*. American Chemical Society: 2006; p 671 pp.
18. Matyjaszewski, K.; Editor, *Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP. [In: ACS Symp. Ser., 2009; 1024]*. ACS: 2009; p 403 pp.
19. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J.-P.; Tordo, P.; Gnanou, Y. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, 122, (25), 5929-5939.
20. Grimaldi, S.; Finet, J.-P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Macromolecules* **2000**, 33, (4), 1141-1147.
21. Gimaldi, S. L. M., F.; Finet, J.-P.; Tordo, P.; Plechot, M. Polymérisation en présence d'un radical nitroxyde beta-substitué. WO 9624620, 1996.
22. Guerret, O.; Couturier, J.-L.; Le, M. C. Method for preparing beta-phosphorus nitroxide radicals. WO2002048159A1, 2002.
23. Grassl, B.; Clisson, G.; Khoukh, A.; Billon, L. *Eur. Polym. J.* **2008**, 44, (1), 50-58.
24. Diaz, T.; Fischer, A.; Jonquières, A.; Brembilla, A.; Lochon, P. *Macromolecules* **2003**, 36, (7), 2235-2241.
25. Rigolini, J.; Grassl, B.; Reynaud, S.; Billon, L. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, 48, (24), 5775-5782.
26. Guillaneuf, Y.; Gigmes, D.; Marque, S. R. A.; Astolfi, P.; Greci, L.; Tordo, P.; Bertin, D. *Macromolecules* **2007**, 40, (9), 3108-3114.
27. Bagryanskaya, E.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Kirilyuk, I.; Marque, S. R. A.; Reznikov, V.; Roshchupkina, G.; Zhurko, I.; Zubenko, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, (13), 1345-1357.
28. Bertin, D.; Dufils, P.-E.; Durand, I.; Gigmes, D.; Giovanetti, B.; Guillaneuf, Y.; Marque, S. R. A.; Phan, T.; Tordo, P. *Macromol. Chem. Phys.* **2008**, 209, (2), 220-224.
29. Bertin, D.; Gigmes, D.; Marque, S. R. A.; Tordo, P. *Macromolecules* **2005**, 38, (7), 2638-2650.
30. Marque, S. *J. Org. Chem.* **2003**, 68, (20), 7582-7590.
31. Marque, S.; Fischer, H.; Baier, E.; Studer, A. *J. Org. Chem.* **2001**, 66, (4), 1146-1156.
32. Marque, S.; Le Mercier, C.; Tordo, P.; Fischer, H. *Macromolecules* **2000**, 33, (12), 4403-4410.
33. Guerret, O.; Couturier, J.-L.; Lutz, J.-F.; Le, M. C.; Robin, S.; Vuillemin, B. Alkoxyamine phosphonates and their use as polymerization catalysts. WO2000071501A1, 2000.

34. Couvreur, L.; Lefay, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromolecules* **2003**, *36*, (22), 8260-8267.
35. Beaudoin, E.; Bertin, D.; Gignes, D.; Marque, S. R. A.; Siri, D.; Tordo, P. *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, *7*, 1755-1768.
36. Chauvin, F.; Dufils, P.-E.; Gignes, D.; Guillaneuf, Y.; Marque, S. R. A.; Tordo, P.; Bertin, D. *Macromolecules* **2006**, *39*, (16), 5238-5250.
37. Arkema
http://legacy.arkema.com/pdf/EN/products/research_and_development/blocbuilder/blocbuilder_ma_v3.pdf. 2011.
38. Couturier, J. L.; Guerret, O.; Bertin, D. Alkoxyamines from beta-phosphorated nitroxides and their use in radical polymerization. FR2843393A1, 2004.
39. Charleux, B.; Nicolas, J. *Polymer* **2007**, *48*, (20), 5813-5833.
40. Nicolas, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2004**, *43*, (45), 6186-6189.
41. Nicolas, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromolecules* **2005**, *38*, (24), 9963-9973.
42. Lessard, B.; Ling, E. J. Y.; Morin, M. S. T.; Marić, M. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, *49*, (4), 1033-1045.
43. Nicolas, J. *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie* **2005**.
44. Lessard, B.; Marić, M. *Macromolecules* **2008**, *41*, (21), 7870-7880.
45. Delaittre, G.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, (3), 462-470.
46. Lessard, B.; Tervo, C.; De Wahl, S.; Clerveaux, F. J.; Tang, K. K.; Yasmine, S.; Andjelic, S.; D'Alessandro, A.; Marić, M. *Macromolecules* **2010**, *43*, (2), 868-878.
47. Phan, T. N. T.; Bertin, D. *Macromolecules* **2008**, *41*, (5), 1886-1895.
48. Nicolas, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, (12), 4453-4463.
49. Beaudoin, E.; Dufils, P. E.; Gignes, D.; Marque, S.; Petit, C.; Tordo, P.; Bertin, D. *Polymer* **2006**, *47*, (1), 98-106.
50. Gignes, D.; Dufils, P.-E.; Gle, D.; Bertin, D.; Lefay, C.; Guillaneuf, Y. *Polym. Chem.* **2011**, *2*, (8), 1624-1631.
51. Guillaneuf, Y.; Gignes, D.; Marque, S. R. A.; Tordo, P.; Bertin, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, (14), 1278-1288.
52. Ananchenko, G. S.; Souaille, M.; Fischer, H.; Le Mercier, C.; Tordo, P. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2002**, *40*, (19), 3264-3283.
53. Dire, C.; Belleney, J.; Nicolas, J.; Bertin, D.; Magnet, S.; Charleux, B. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, (18), 6333-6345.
54. Edeleva, M.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Gignes, D.; Guillaneuf, Y.; Morozov, S. V.; Bagryanskaya, E. G. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, (20), 6828-6842.
55. Astolfi, P.; Greci, L.; Stipa, P.; Rizzoli, C.; Ysacco, C.; Rollet, M.; Autissier, L.; Tardy, A.; Guillaneuf, Y.; Gignes, D. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, (13), 3694-3704.
56. Greene, A. C.; Grubbs, R. B. *Macromolecules* **2009**, *42*, (13), 4388-4390.
57. Greene, A. C.; Grubbs, R. B. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10320-10325.
58. Ananchenko, G. S.; Fischer, H. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2001**, *39*, (20), 3604-3621.
59. Burguière, C.; Dourges, M.-A.; Charleux, B.; Vairon, J.-P. *Macromolecules* **1999**, *32*, (12), 3883-3890.
60. McHale, R.; Aldabbagh, F.; Zetterlund, P. B. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2007**, *45*, (11), 2194-2203.
61. Moad, G.; Anderson Albert, G.; Ercole, F.; Johnson Charles, H. J.; Krstina, J.; Moad Catherine, L.; Rizzardo, E.; Spurling Thomas, H.; Thang San, H., Controlled-Growth Free-Radical Polymerization of Methacrylate Esters: Reversible Chain Transfer versus Reversible Termination. In *Controlled Radical Polymerization*, American Chemical Society: 1998; Vol. 685, pp 332-360.
62. Souaille, M.; Fischer, H. *Macromolecules* **2001**, *34*, (9), 2830-2838.
63. Gryn'ova, G.; Lin, C. Y.; Coote, M. L. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, (13), 3744-3754.
64. Edeleva, M.; Marque, S. R. A.; Kabytayev, K.; Guillaneuf, Y.; Gignes, D.; Bagryanskaya, E. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, (6), 1323-1336.

65. Edeleva, M. V.; Kirilyuk, I. A.; Zubenko, D. P.; Zhurko, I. F.; Marque, S. R. A.; Gigmes, D.; Guillaneuf, Y.; Bagryanskaya, E. G. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, 47, (23), 6579-6595.
66. Charleux, B.; Nicolas, J.; Guerret, O. *Macromolecules* **2005**, 38, (13), 5485-5492.
67. Nicolas, J.; Dire, C.; Mueller, L.; Belleney, J.; Charleux, B.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Magnet, S.; Couvreur, L. *Macromolecules* **2006**, 39, (24), 8274-8282.
68. Nicolas, J.; Mueller, L.; Dire, C.; Matyjaszewski, K.; Charleux, B. *Macromolecules* **2009**, 42, (13), 4470-4478.
69. Beuermann, S.; Buback, M. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, (2), 191-254.
70. Coote, M. L.; Johnston, L. P. M.; Davis, T. P. *Macromolecules* **1997**, 30, (26), 8191-8204.
71. Brusseau, S. *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie* **2011**.
72. Brusseau, S.; Belleney, J.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Charleux, B. *Polym. Chem.* **2010**, 1, (5), 720-729.
73. Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Chamignon, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, (14), 5590-5598.
74. Dire, C.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Charleux, B. *Macromolecules* **2009**, 42, (1), 95-103.
75. Dire, C.; Nicolas, J.; Brusseau, S.; Charleux, B.; Magnet, S.; Couvreur, L. *ACS Symp. Ser.* **2009**, 1024, (Controlled/Living Radical Polymerization: Progress in RAFT, DT, NMP & OMRP), 303-318.
76. Thomson, M. E.; Ness, J. S.; Schmidt, S. C.; Cunningham, M. F. *Macromolecules* **2011**, 44, (6), 1460-1470.
77. Grignard, B.; Phan, T.; Bertin, D.; Gigmes, D.; Jerome, C.; Detrembleur, C. *Polym. Chem.* **2010**, 1, (6), 837-840.
78. Brusseau, S.; Boyron, O.; Schikaneder, C.; Santini, C. C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, (2), 215-220.
79. Dire, C.; Charleux, B.; Magnet, S.; Couvreur, L. *Macromolecules* **2007**, 40, (6), 1897-1903.
80. Nicolas, J.; Couvreur, P.; Charleux, B. *Macromolecules* **2008**, 41, (11), 3758-3761.
81. Qiao, X. G.; Lansalot, M.; Bourgeat-Lami, E.; Charleux, B. *Macromolecules* **2013**, 46, (11), 4285-4295.
82. Ting, S. R. S.; Min, E. H.; Escalé, P.; Save, M.; Billon, L.; Stenzel, M. H. *Macromolecules* **2009**, 42, (24), 9422-9434.
83. Lessard, B.; Marić, M. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, 47, (10), 2574-2588.
84. Zhang, C.; Lessard, B.; Maric, M. *Macromol. React. Eng.* **2010**, 4, (6-7), 415-423.
85. Moayeri, A.; Lessard, B.; Maric, M. *Polym. Chem.* **2011**, 2, (9), 2084-2092.
86. Thomson, M. E.; Manley, A.-M.; Ness, J. S.; Schmidt, S. C.; Cunningham, M. F. *Macromolecules* **2010**, 43, (19), 7958-7963.
87. Nicolas, J.; Brusseau, S.; Charleux, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2010**, 48, (1), 34-47.
88. Lefay, C.; Guillaneuf, Y.; Moreira, G.; Thevarajah, J. J.; Castignolles, P.; Ziarelli, F.; Bloch, E.; Major, M.; Charles, L.; Gaborieau, M.; Bertin, D.; Gigmes, D. *Polym. Chem.* **2013**, 4, (2), 322-328.
89. Phan, T. N. T.; Maiez-Tribut, S.; Pascault, J.-P.; Bonnet, A.; Gerard, P.; Guerret, O.; Bertin, D. *Macromolecules* **2007**, 40, (13), 4516-4523.
90. Cherifi, N.; Issoulie, A.; Khoukh, A.; Benaboura, A.; Save, M.; Derail, C.; Billon, L. *Polym. Chem.* **2011**, 2, (8), 1769-1777.
91. Lessard, B. H.; Guillaneuf, Y.; Mathew, M.; Liang, K.; Clement, J.-L.; Gigmes, D.; Hutchinson, R. A.; Marić, M. *Macromolecules* **2013**, 46, (3), 805-813.
92. Lessard, B. H.; Ling, E. J. Y.; Marić, M. *Macromolecules* **2012**, 45, (4), 1879-1891.
93. Lessard, B.; Marić, M. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2011**, 49, (24), 5270-5283.
94. Lessard, B. H.; Marić, M. *Can. J. Chem. Eng.* **2013**, 91, (4), 618-629.
95. Maric, M.; Consolante, V. *J. Appl. Polym. Sci.* **2013**, 127, (5), 3645-3656.
96. Wang, Z. J.; Maric, M. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, 51, (13), 2970-2978.
97. Consolante, V.; Maric, M.; Penlidis, A. *J. Appl. Polym. Sci.* **2012**, 125, (5), 3963-3976.
98. Charleux, B.; D'Agosto, F.; Delaittre, G.; van Herk, A. M.; Landfester, K., Preparation of Hybrid Latex Particles and Core-Shell Particles Through the Use of Controlled Radical

- Polymerization Techniques in Aqueous Media Hybrid Latex Particles. In Springer Berlin / Heidelberg: 2010; Vol. 233, pp 125-183.
99. Qiu, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 26, (10), 2083-2134.
100. Save, M.; Guillauneuf, Y.; Gilbert, R. G. *Aust. J. Chem.* **2006**, 59, (10), 693-711.
101. Zetterlund, P. B.; Kagawa, Y.; Okubo, M. *Chem. Rev.* **2008**, 108, (9), 3747-3794.
102. Monteiro, M. J.; Cunningham, M. F. *Macromolecules* **2012**, 45, (12), 4939-4957.
103. Daniel, J.-C.; Pichot, C., *Les latex synthétiques : élaboration, propriétés, applications*. Lavoisier Paris: 2006.
104. Charleux, B.; Delaittre, G.; Rieger, J.; D'Agosto, F. *Macromolecules* **2012**, 45, (17), 6753-6765.
105. Gilbert, R. G. *Academic Press : London* **1995**.
106. Charleux, B. *Macromolecules* **2000**, 33, (15), 5358-5365.
107. Delaittre, G.; Charleux, B. *Macromolecules* **2008**, 41, (7), 2361-2367.
108. Cunningham, M. F. *Prog. Polym. Sci.* **2002**, 27, (6), 1039-1067.
109. Cunningham, M. F. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, 33, (4), 365-398.
110. Delaittre, G.; Save, M.; Charleux, B. *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, 28, (15), 1528-1533.
111. Israelachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*. McGraw-Hill Publishing Co. Japan, Ltd.: 1991; p 291 pp.
112. Israelachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1976**, 72, 1525-1568.
113. Blanazs, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, (4-5), 267-277.
114. Abetz, V.; Boschetti-de-Fierro, A.; Gohy, J.-F., Morphologies in Block Copolymers. In *Controlled and Living Polymerizations*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: 2009; pp 493-554.
115. Discher, D. E.; Eisenberg, A. *Science* **2002**, 297, (5583), 967-973.
116. Gohy, J.-F. *Adv. Polym. Sci.* **2005**, 190, (Block Copolymers II), 65-136.
117. Holder, S. J.; Sommerdijk, N. A. J. M. *Polym. Chem.* **2011**, 2, (5), 1018-1028.
118. Mai, Y.; Eisenberg, A. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, (18), 5969-5985.
119. Nicolai, T.; Colombani, O.; Chassenieux, C. *Soft Matter* **2010**, 6, (14), 3111-3118.
120. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Polym. Adv. Technol.* **1998**, 9, (10-11), 677-699.
121. Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, (13), 3168-3181.
122. Lefèvre, N.; Fustin, C.-A.; Gohy, J.-F. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, (22), 1871-1888.
123. Salim, N. V.; Hanley, T. L.; Waddington, L.; Hartley, P. G.; Guo, Q. *Macromol. Rapid Commun.* **2012**, 33, (5), 401-406.
124. Wang, C.; Yang, S.; Yu, X.; Zheng, J. X.; Ma, J.; Xu, J.; Zhu, M. *Soft Matter* **2012**, 8, (40), 10307-10313.
125. Guillet, P.; Fustin, C.-A.; Wouters, D.; Hoeppeener, S.; Schubert, U. S.; Gohy, J.-F. *Soft Matter* **2009**, 5, (7), 1460-1465.
126. Zhulina, E. B.; Borisov, O. V. *ACS Macro Letters* **2013**, 2, (4), 292-295.
127. Jain, S.; Bates, F. S. *Science* **2003**, 300, (5618), 460-464.
128. Yu, X.; Zhang, W.-B.; Yue, K.; Li, X.; Liu, H.; Xin, Y.; Wang, C.-L.; Wesdemiotis, C.; Cheng, S. Z. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, (18), 7780-7787.
129. Braun, J.; Bruns, N.; Pfohl, T.; Meier, W. *Macromol. Chem. Phys.* **2011**, 212, (12), 1245-1254.
130. Hu, Z.; Jonas, A. M.; Varshney, S. K.; Gohy, J.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, (18), 6526-6527.
131. Fernyhough, C.; Ryan, A. J.; Battaglia, G. *Soft Matter* **2009**, 5, (8), 1674-1682.
132. Fujii, S.; Sanada, Y.; Nishimura, T.; Akiba, I.; Sakurai, K.; Yagi, N.; Mylonas, E. *Langmuir* **2012**, 28, (6), 3092-3101.
133. Ghosh, A.; Haverick, M.; Stump, K.; Yang, X.; Tweedle, M. F.; Goldberger, J. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, (8), 3647-3650.
134. Du, J.-Z.; Long, H.-Y.; Yuan, Y.-Y.; Song, M.-M.; Chen, L.; Bi, H.; Wang, J. *Chem. Commun.* **2012**, 48, (9), 1257-1259.
135. Bhargava, P.; Tu, Y.; Zheng, J. X.; Xiong, H.; Quirk, R. P.; Cheng, S. Z. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, (5), 1113-1121.
136. Kessel, S.; Truong, N. P.; Jia, Z.; Monteiro, M. J. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2012**, 50, (23), 4879-4887.

137. Ott, C.; Hoogenboom, R.; Hoepfener, S.; Wouters, D.; Gohy, J.-F.; Schubert, U. S. *Soft Matter* **2009**, 5, (1), 84-91.
138. Huang, H.; Hoogenboom, R.; Leenen, M. A. M.; Guillet, P.; Jonas, A. M.; Schubert, U. S.; Gohy, J.-F. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, (11), 3784-3788.
139. Yu, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1998**, 31, (11), 3509-3518.
140. Yu, Y.; Zhang, L.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1998**, 31, (4), 1144-1154.
141. Lejeune, E.; Drechsler, M.; Jestin, J.; Mueller, A. H. E.; Chassenieux, C.; Colombani, O. *Macromolecules* **2010**, 43, (6), 2667-2671.
142. Hayward, R. C.; Pochan, D. J. *Macromolecules* **2010**, 43, (8), 3577-3584.
143. Chen, Q.; Zhao, H.; Ming, T.; Wang, J.; Wu, C. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, (46), 16650-16651.
144. Boissé, S. *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie* **2010**.
145. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Science* **1995**, 268, (5218), 1728-31.
146. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1996**, 29, (27), 8805-8815.
147. Yu, Y.; Eisenberg, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, (35), 8383-8384.
148. Zhang, L.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1999**, 32, (7), 2239-2249.
149. Yu, K.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1996**, 29, (19), 6359-6361.
150. Yu, K.; Bartels, C.; Eisenberg, A. *Macromolecules* **1998**, 31, (26), 9399-9402.
151. He, X.; Liang, H.; Pan, C. *Phys. Rev. E* **2001**, 63, (3), 031804.
152. Li, M.-H.; Keller, P. *Soft Matter* **2009**, 5, (5), 927-937.
153. Katchalsky, A.; Blauer, G. *Transactions of the Faraday Society* **1951**, 47, 1360-1370.
154. Antonietti, M.; Förster, S. *Adv. Mater.* **2003**, 15, (16), 1323-1333.
155. Marrink, S. J.; Mark, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, (49), 15233-15242.
156. Noguchi, H.; Takasu, M. *Phys. Rev. E* **2001**, 64, (4), 041913.
157. Uneyama, T. *J. Chem. Phys.* **2007**, 126, (11), 114902-17.
158. Yamamoto, S.; Maruyama, Y.; Hyodo, S.-a. *J. Chem. Phys.* **2002**, 116, (13), 5842-5849.
159. He, X.; Schmid, F. *Phys. Rev. Lett.* **2008**, 100, (13), 137802.
160. Zhang, L.; Sevink, A.; Schmid, F. *Macromolecules* **2011**, 44, (23), 9434-9447.
161. Chen, L.; Shen, H.; Eisenberg, A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (44), 9488-9497.
162. Shen, H.; Eisenberg, A. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, (44), 9473-9487.
163. Adams, D. J.; Kitchen, C.; Adams, S.; Furzeland, S.; Atkins, D.; Schuetz, P.; Fernyhough, C. M.; Tzokova, N.; Ryan, A. J.; Butler, M. F. *Soft Matter* **2009**, 5, (16), 3086-3096.
164. Burke, S. E.; Eisenberg, A. *Polymer* **2001**, 42, (21), 9111-9120.
165. Burke, S. E.; Eisenberg, A. *Langmuir* **2001**, 17, (21), 6705-6714.
166. Denkova, A. G.; Mendes, E.; Coppens, M.-O. *Soft Matter* **2010**, 6, (11), 2351-2357.
167. Zhang, L.; Eisenberg, A. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1999**, 37, (13), 1469-1484.
168. Tang, X.; Hu, Y.; Pan, C. *Polymer* **2007**, 48, (21), 6354-6365.
169. Kim, J. K.; Yang, S. Y.; Lee, Y.; Kim, Y. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, (11), 1325-1349.
170. Tyrrell, Z. L.; Shen, Y.; Radosz, M. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, 35, (9), 1128-1143.
171. Boisse, S.; Rieger, J.; Pembouong, G.; Beaunier, P.; Charleux, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, (15), 3346-3354.
172. Blanazs, A.; Madsen, J.; Battaglia, G.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (41), 16581-16587.
173. Simms, R. W.; Hoidas, M. D.; Cunningham, M. F. *Macromolecules* **2008**, 41, (4), 1076-1079.
174. Delaittre, G.; Nicolas, J.; Lefay, C.; Save, M.; Charleux, B. *Chem. Commun.* **2005**, (5), 614-616.
175. Delaittre, G.; Nicolas, J.; Lefay, C.; Save, M.; Charleux, B. *Soft Matter* **2006**, 2, (3), 223-231.
176. Delaittre, G.; Dire, C.; Rieger, J.; Putaux, J.-L.; Charleux, B. *Chem. Commun.* **2009**, (20), 2887-2889.
177. Delaittre, G.; Save, M.; Gaborieau, M.; Castignolles, P.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polym. Chem.* **2012**, 3, (6), 1526-1538.
178. Lefay, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, 25, (13), 1215-1220.
179. Magnet, S.; Inoubli, R.; Couvreur, L.; Charleux, B.; Brusseau, S. Filamentous particles based on block copolymers and their use as modifiers of rheology. FR2969665A1, 2012.
180. Keddie, D. J.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Macromolecules* **2012**, 45, (13), 5321-5342.

181. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Nguyen, D.; Pham, B. T. T.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H.; Hawket, B. S. *Macromolecules* **2005**, *38*, (6), 2191-2204.
182. Ferguson, C. J.; Hughes, R. J.; Pham, B. T. T.; Hawket, B. S.; Gilbert, R. G.; Serelis, A. K.; Such, C. H. *Macromolecules* **2002**, *35*, (25), 9243-9245.
183. Rieger, J.; Stoffelbach, F.; Bui, C.; Alaimo, D.; Jérôme, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2008**, *41*, (12), 4065-4068.
184. Rieger, J.; Osterwinter, G.; Bui, C.; Stoffelbach, F.; Charleux, B. *Macromolecules* **2009**, *42*, (15), 5518-5525.
185. Rieger, J.; Zhang, W.; Stoffelbach, F.; Charleux, B. *Macromolecules* **2010**, *43*, (15), 6302-6310.
186. Chaduc, I.; Zhang, W.; Rieger, J.; Lansalot, M.; D'Agosto, F.; Charleux, B. *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, (16), 1270-1276.
187. Chaduc, I.; Crepet, A.; Boyron, O.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Lansalot, M. *Macromolecules* **2013**, *46*, (15), 6013-6023.
188. Chaduc, I.; Girod, M.; Antoine, R.; Charleux, B.; D'Agosto, F.; Lansalot, M. *Macromolecules* **2012**, *45*, (15), 5881-5893.
189. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, (19), 7584-7593.
190. Boisse, S.; Rieger, J.; Belal, K.; Di-Cicco, A.; Beaunier, P.; Li, M.-H.; Charleux, B. *Chem. Commun.* **2010**, *46*, (11), 1950-1952.
191. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Boyron, O.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2012**, *45*, (10), 4075-4084.
192. Zhang, X.; Boisse, S.; Zhang, W.; Beaunier, P.; D'Agosto, F.; Rieger, J.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, (11), 4149-4158.
193. Zhang, W.; D'Agosto, F.; Dugas, P.-Y.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polymer* **2013**, *54*, (8), 2011-2019.
194. Zhang, X.; Rieger, J.; Charleux, B. *Polym. Chem.* **2012**, *3*, (6), 1502-1509.
195. Xu, J.; Xiao, X.; Zhang, Y.; Zhang, W.; Sun, P. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, (5), 1147-1161.
196. Sun, J.-T.; Hong, C.-Y.; Pan, C.-Y. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, (4), 873-881.
197. Zheng, G.; Pan, C. *Macromolecules* **2006**, *39*, (1), 95-102.
198. Ji, W.; Yan, J.; Chen, E.; Li, Z.; Liang, D. *Macromolecules* **2008**, *41*, (13), 4914-4919.
199. Houillot, L.; Bui, C.; Save, M.; Charleux, B.; Farcet, C. I.; Moire, C.; Raust, J.-A.; Rodriguez, I. *Macromolecules* **2007**, *40*, (18), 6500-6509.
200. Houillot, L.; Bui, C.; Farcet, C.; Moire, C.; Raust, J.-A.; Pasch, H.; Save, M.; Charleux, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, (2), 434-442.
201. Dan, M.; Huo, F.; Zhang, X.; Wang, X.; Zhang, W. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2013**, *51*, (7), 1573-1584.
202. Fielding, L. A.; Derry, M. J.; Admiral, V.; Rosselgong, J.; Rodrigues, A. M.; Ratcliffe, L. P. D.; Sugihara, S.; Armes, S. P. *Chemical Science* **2013**, *4*, (5), 2081-2087.
203. Wan, W.-M.; Hong, C.-Y.; Pan, C.-Y. *Chem. Commun.* **2009**, (39), 5883-5885.
204. Wan, W.-M.; Sun, X.-L.; Pan, C.-Y. *Macromolecules* **2009**, *42*, (14), 4950-4952.
205. Cai, W.; Wan, W.; Hong, C.; Huang, C.; Pan, C. *Soft Matter* **2010**, *6*, (21), 5554-5561.
206. He, W.-D.; Sun, X.-L.; Wan, W.-M.; Pan, C.-Y. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3358-3365.
207. Huang, C.-Q.; Pan, C.-Y. *Polymer* **2010**, *51*, (22), 5115-5121.
208. Wan, W.-M.; Pan, C.-Y. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, (9), 1475-1484.
209. Wan, W.-M.; Pan, C.-Y. *Macromolecules* **2010**, *43*, (6), 2672-2675.
210. Wan, W.-M.; Sun, X.-L.; Pan, C.-Y. *Macromol. Rapid Commun.* **2010**, *31*, (4), 399-404.
211. Jones, E. R.; Semsarilar, M.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2012**, *45*, (12), 5091-5098.
212. Semsarilar, M.; Jones, E. R.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, (25), 3378-3382.
213. Zehm, D.; Ratcliffe, L. P. D.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2013**, *46*, (1), 128-139.
214. Zhang, X.; Boisse, S.; Bui, C.; Albouy, P.-A.; Brulet, A.; Li, M.-H.; Rieger, J.; Charleux, B. *Soft Matter* **2012**, *8*, (4), 1130-1141.
215. An, Z.; Shi, Q.; Tang, W.; Tsung, C.-K.; Hawker, C. J.; Stucky, G. D. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, (46), 14493-14499.

216. Rieger, J.; Grazon, C.; Charleux, B.; Alaimo, D.; Jérôme, C. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, 47, (9), 2373-2390.
217. Shen, W.; Chang, Y.; Liu, G.; Wang, H.; Cao, A.; An, Z. *Macromolecules* **2011**, 44, (8), 2524-2530.
218. Li, Y.; Armes, S. P. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, 49, (24), 4042-4046.
219. Sugihara, S.; Armes, S. P.; Blanazs, A.; Lewis, A. L. *Soft Matter* **2011**, 7, (22), 10787-10793.
220. Chambon, P.; Blanazs, A.; Battaglia, G.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2012**, 45, (12), 5081-5090.
221. Ratcliffe, L. P. D.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2013**, 46, (3), 769-777.
222. Verber, R.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Soft Matter* **2012**, 8, (38), 9915-9922.
223. Sugihara, S.; Blanazs, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J.; Lewis, A. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (39), 15707-15713.
224. Blanazs, A.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2012**, 45, (12), 5099-5107.
225. Semsarilar, M.; Ladmiral, V.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Langmuir* **2012**, 28, (1), 914-922.
226. Semsarilar, M.; Ladmiral, V.; Blanazs, A.; Armes, S. P. *Langmuir* **2013**, 29, (24), 7416-7424.
227. Blanazs, A.; Verber, R.; Mykhaylyk, O. O.; Ryan, A. J.; Heath, J. Z.; Douglas, C. W. I.; Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, (23), 9741-9748.
228. Raghavan, S. R.; Douglas, J. F. *Soft Matter* **2012**, 8, (33), 8539-8546.
229. Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Macromolecules* **2012**, 45, (12), 5273-5280.
230. Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Soft Matter* **2013**, 9, (7), 2197-2205.
231. Sun, J.-T.; Hong, C.-Y.; Pan, C.-Y. *Soft Matter* **2012**, 8, (30), 7753-7767.

Chapitre 2

SYNTHESE DE MACROALCOXYAMINES

SOMMAIRE

2.1	Introduction	75
2.2	Etude de la synthèse de macroalcoxyamines à base de poly(acide méthacrylique) dans le DMSO.....	75
2.2.1	Influence de la concentration initiale en amorceur sur la cinétique de polymérisation.....	76
2.2.2	Extension de chaîne d'une macroalcoxyamine purifiée.....	78
2.3	Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate.....	81
2.3.1	Analyse par RMN des produits finaux lors des homopolymérisations de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de méthyle, et lors de la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec le styrène.....	82
2.3.2	Suivi par paliers de température des homopolymérisations du méthacrylate de méthyle et de l'acide méthacrylique.....	88
2.3.3	Suivi dans le temps de la polymérisation de l'acide méthacrylique avec ou sans styrène	94
2.3.4	Proposition d'un mécanisme de dégradation de l'hydroxylamine.....	101
2.4	Etude de la synthèse de macroalcoxyamines en solution aqueuse	105
2.4.1	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en solution aqueuse.....	105
2.4.2	Synthèse de la macroalcoxyamine en solution aqueuse basique : Influence de la fraction molaire initiale de styrène sulfonate de sodium.....	106
2.4.3	Synthèse de la macroalcoxyamine en milieu aqueux acide : Influence de la concentration en amorceur, de la température et de la concentration initiale en monomère.....	110
2.4.4	Détermination des rapports de réactivité de l'acide méthacrylique et du styrène sulfonate de sodium lors de leur copolymérisation en milieu aqueux acide.....	114
2.5	Séparation et caractérisation des macroalcoxyamines par Electrophorèse Capillaire... ..	119
2.5.1	Introduction.....	119
2.5.2	Etude de la séparation des macroalcoxyamines par électrophorèse capillaire.....	120
2.5.3	Séparation par la composition.....	123
2.5.4	Analyse par électrophorèse capillaire des échantillons prélevés en cours de polymérisation lors la synthèse d'une macroalcoxyamine.....	124
2.5.5	Distribution de la composition.....	127
2.6	Conclusion.....	129
2.7	Références Bibliographiques	130

2. Synthèse de macroalcoxyamines

2.1 Introduction

Lors de l'étude bibliographique, nous avons montré que l'homopolymérisation des monomères de type méthacrylate en polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes est inefficace du fait d'une constante d'équilibre d'activation-désactivation trop élevée, et de la présence de réactions de terminaison irréversibles induites par la concentration élevée en radicaux.^{1,2} L'ajout d'un comonomère en faible proportion tels que les monomères de type styrénique est une solution pour contrôler la polymérisation.^{3,4} Des macroalcoxyamines de type méthacrylate à base SG1 ont alors été synthétisées et utilisées comme macroamorceurs pour la synthèse de copolymères à blocs en solution ou en émulsion.^{5,6}

Cette étude s'intéresse à la synthèse de macroalcoxyamines à partir d'acide méthacrylique (AMA) dont la polymérisation est amorcée par le BlocBuilder[®] MA. Dans une première partie, la synthèse de macroalcoxyamines par copolymérisation dans le DMSO de l'acide méthacrylique et du styrène sulfonate de sodium (SS) a été étudiée. Un suivi cinétique par RMN des homopolymérisations de monomères de type méthacrylate (acide méthacrylique et méthacrylate de méthyle) et la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec un faible pourcentage de styrène a été effectuée. Cette étude approfondie a eu pour but de mieux comprendre le mécanisme de dégradation du nitroxyde SG1 en présence de radicaux portés par une unité de type méthacrylate. Le contrôle est prouvé par ailleurs lors de l'ajout du comonomère styrène. Dans une troisième partie, la synthèse de macroalcoxyamines à partir d'acide méthacrylique et de styrène sulfonate de sodium est étudiée en milieu aqueux acide ou basique. Enfin, la séparation des macroalcoxyamines par électrophorèse capillaire est envisagée dans le but de montrer qu'il est possible de déterminer la microstructure des macroalcoxyamines, en particulier la distribution des unités styrène sulfonate de sodium.

2.2 Etude de la synthèse de macroalcoxyamines à base de poly(acide méthacrylique) dans le DMSO

L'étude de la synthèse de macroalcoxyamines à partir d'acide méthacrylique et d'un second comonomère hydrophile, remplaçant le styrène habituellement utilisé, a précédemment été effectuée lors de la thèse de S. Brusseau.⁷ L'acide acrylique puis le styrène sulfonate de sodium ont été testés. Ces derniers permettent par ailleurs de modifier l'hydrophilie de la macroalcoxyamine. La synthèse des macroalcoxyamines dans le DMSO en présence d'acide acrylique s'est révélée difficile. Une température de copolymérisation élevée (99 °C) était nécessaire comparée à celle de la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec le styrène (70 - 80 °C). Le styrène a donc été remplacé par un monomère de structure similaire, à savoir le styrène sulfonate de sodium, soluble en milieu aqueux à tout pH. L'utilisation d'une faible fraction de ce comonomère a permis d'effectuer la

polymérisation à 76 °C. Les rapports de réactivité de l'acide méthacrylique (AMA) et du styrène sulfonate de sodium (SS) copolymérisés dans le DMSO ont alors été déterminés ($r_{AMA} = 0,44$ et $r_{SS} = 1,34$) montrant une plus grande réactivité du SS dans ce couple de monomères.⁵ Ces résultats indiquent une incorporation du SS plus rapide que celle de l'AMA dans les chaînes de copolymère. Le caractère vivant avait été montré lors de l'extension de chaîne de ces macroalcoxyamines en solution et en émulsion. Ce système a été largement étudié par S. Brusseau. C'est pourquoi seule une courte étude sur les cinétiques de polymérisation a été effectuée ici.

2.2.1 Influence de la concentration initiale en amorceur sur la cinétique de polymérisation

La synthèse des macroalcoxyamines a été effectuée dans un ballon tricol à 76 °C en solution dans le DMSO. Ces macroalcoxyamines sont synthétisées à partir d'AMA avec environ 8% molaire de SS dans le mélange initial. La copolymérisation est amorcée par l'alcoxyamine à base SG1, le BlocBuilder® MA. La concentration initiale en BlocBuilder® MA a été variée tout en gardant la concentration initiale en monomères constante afin d'obtenir des masses molaires moyennes en nombre à conversion totale de 5 000 à 21 000 g mol⁻¹ (Tableau 2-1).

Tableau 2-1 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales des macroalcoxyamines synthétisées dans le DMSO à 76 °C pendant 240 minutes et amorcées par le BlocBuilder® MA.

Exp.	[AMA] ₀ mol L ⁻¹	[SS] ₀ mol L ⁻¹	[BB] ₀ mol L ⁻¹	f _{SS,0} ^a %	M _{n th, x=1} ^b g mol ⁻¹	x _{mol} ^c %	M _{n th, xw} ^b g mol ⁻¹	M _{n exp} ^d g mol ⁻¹	M _w /M _n ^d
EG6	2,03	0,190	4,6 × 10 ⁻²	7,6	5 030	84,2	4 380	10 800	1,3
EG3	2,01	0,191	2,1 × 10 ⁻²	8,0	10 280	82,6	8 760	20 000	1,3
EG4	2,00	0,191	1,3 × 10 ⁻²	8,0	16 340	76,1	12 940	27 800	1,3
EG5	2,00	0,192	1,0 × 10 ⁻²	7,9	20 980	62,8	14 020	34 600	1,5

^a Fraction molaire initiale de SS, déterminée par RMN ¹H.

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th, xw} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec $M_{BB} = 381$ g mol⁻¹ et x_w la conversion globale massique calculée selon $x_w = x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}$ avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $w_{SS,0}$ et $w_{AMA,0}$ leur fraction massique initiale dans le mélange.

^c $x_{mol} = (x_{SS} \times f_{SS,0} + x_{AMA} \times f_{AMA,0}) \times 100$ est la conversion globale molaire, avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $f_{SS,0}$ et $f_{AMA,0}$ les fractions molaires initiales dans le mélange.

^d Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

L'évolution des conversions molaires globales (Figure 2-1 à gauche) indique que la vitesse de polymérisation est d'autant plus faible que la concentration initiale en amorceur est faible. Pour les vitesses de polymérisation les plus grandes (EG6 et EG3), les conversions atteignent un plateau au bout de 150 minutes alors que l'expérience EG4 atteint ce plateau à 180 minutes. Pour EG5, la cinétique de polymérisation est tellement lente que le plateau de conversion ne semble pas encore

atteint au bout de 240 minutes de polymérisation. En effet, la diminution de la concentration en BlocBuilder[®] MA conduit à des polymérisations lentes et des conversions faibles pour un temps donné. Ceci est dû à la libération du SG1 par l'effet radical persistant, qui est accentuée dans les conditions diluées.⁸

L'évolution de $\text{Ln}(1/(1-x_{\text{mol}}))$ en fonction du temps (Figure 2-1 à droite) indique que les valeurs augmentent de façon linéaire avec le temps dans les premiers instants de la polymérisation. La concentration en radicaux propageants est donc constante. Les derniers points ne suivent pas cette tendance et indiquent que la concentration en radicaux diminue par réactions de terminaison irréversibles.

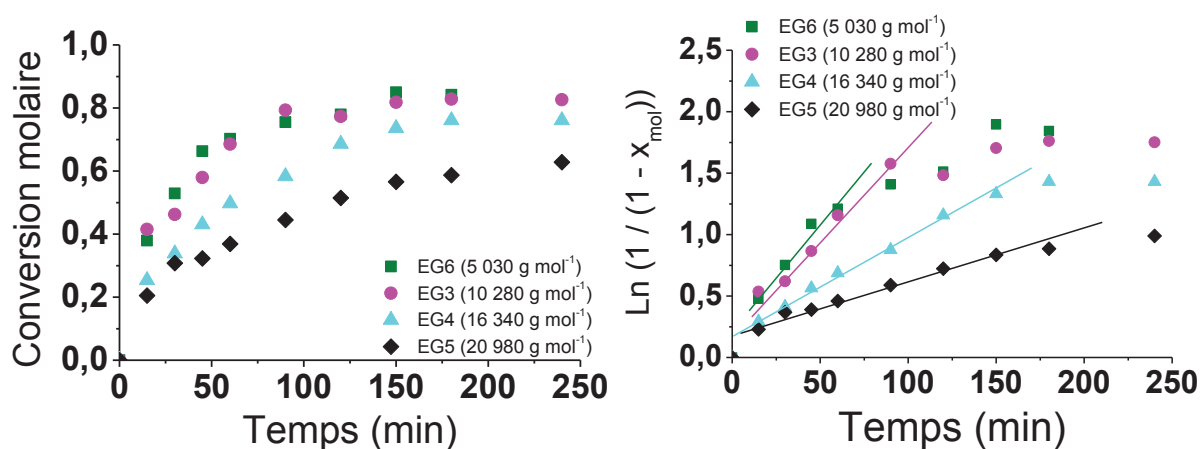


Figure 2-1 : A gauche : Evolution des conversions molaires globales en fonction du temps. A droite : $\text{Ln}(1/(1-x_{\text{mol}}))$ en fonction du temps, pour la synthèse des macroalcoxyamines dans le DMSO à 76 °C.

Les masses molaires moyennes en nombre (M_n) et les dispersités (M_w/M_n) ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) dans le DMF après méthylation (Figure 2-2). Les masses molaires moyennes en nombre augmentent linéairement avec la conversion en monomères. En revanche, les valeurs des M_n sont environ 2,5 fois plus élevées que les valeurs théoriques correspondantes. Ce phénomène pourrait être expliqué par la présence de diades (ou longues séquences) d'unités de styrène sulfonate terminales dans les oligoalcoxyamines dès le début de la polymérisation. Les espèces comportant ces diades SS-SS-SG1 ont une température de dissociation supérieure à la température de la réaction de polymérisation. Ces chaînes se comporteraient alors comme des chaînes mortes ou se dissocieraient très lentement avec le temps à la température de réaction. La polymérisation s'effectuerait alors au profit des autres chaînes, actives, qui ne comportent pas ces diades SS et qui atteindraient ainsi une masse molaire finale plus élevée que la valeur prédite. Enfin, les dispersités ont tendance à augmenter avec la conversion mais elles restent à des valeurs proches de 1,3 aux temps finaux, sauf pour la synthèse EG5 ($M_w/M_n = 1,5$). Enfin, les chromatogrammes d'exclusion stérique se déplacent vers les hautes masses molaires avec la conversion et ne présentent pas d'épaulement résiduel (Figure 2-2 à droite). Ces résultats indiquent que ces polymérisations présentent bien tous les critères d'un système contrôlé.

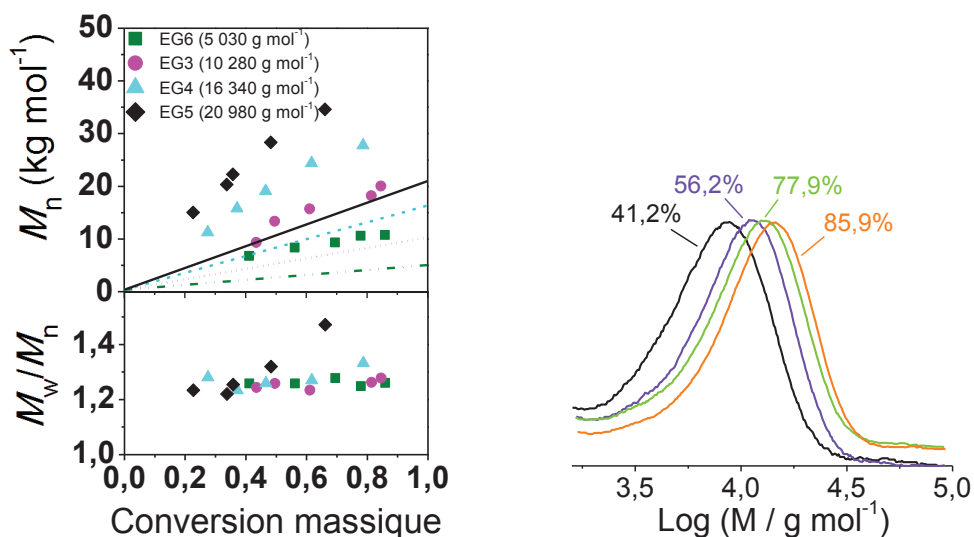


Figure 2-2 : A gauche : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et des dispersités en fonction des conversions globales massiques. La masse molaire moyenne en nombre théorique est calculée selon $M_{n,th,xw} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec $M_{BB} = 381$ g mol⁻¹ et $x_w = x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}$ avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $w_{SS,0}$ et $w_{AMA,0}$ les fractions massiques initiales dans le mélange. A droite : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique pour la synthèse EG6. Les résultats ont été déterminés par SEC dans le DMF + LiBr.

2.2.2 Extension de chaîne d'une macroalcoxyamine purifiée

2.2.2.1 Synthèse de la macroalcoxyamine en grand volume

La synthèse EG6 précédente, effectuée en ballon (50 mL), a été reproduite en grand volume (440 mL) dans un réacteur double enveloppe. La réaction a été stoppée à 15 minutes afin d'obtenir une macroalcoxyamine de faible masse molaire possédant le maximum de chaînes vivantes. Cette macroalcoxyamine a ensuite été purifiée par précipitation dans le dichlorométhane puis séchée. Les conditions expérimentales et les caractéristiques du polymère sont récapitulées dans le Tableau 2-2.

La conversion globale molaire obtenue est de 31,5%. Là encore, la masse molaire moyenne en nombre est 2,7 fois plus élevée que la valeur théorique correspondante. La dispersité quant à elle est faible, à savoir 1,3. Enfin, à partir de la composition molaire, on peut calculer que cette macroalcoxyamine possède en moyenne 47 unités d'AMA et 7 unités de styrène sulfonate de sodium, soit la structure P(AMA_{47-co-SS}₇)-SG1.

Tableau 2-2 : Conditions expérimentales et caractéristiques de la macroalcoxyamine P(AMA_{47-co-SS7})-SG1, synthétisée dans le DMSO à 76 °C, pendant 15 minutes, puis purifiée et séchée.

Exp.	[AMA] ₀	[SS] ₀	[BB] ₀	f _{SS,0} ^a	M _{n th,x=1} ^b	x _{mol} ^c	X _{SS} ^d	M _{n th,xw} ^b	M _{n exp} ^e	M _w /M _n ^e
	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	g mol ⁻¹	%	%	g mol ⁻¹	g mol ⁻¹	
EG9	2,03	0,190	4,6 × 10 ⁻²	7,7	5 020	31,5	13,5	1 970	5 300	1,3

^a Fraction molaire initiale de SS, déterminée par RMN ¹H.

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th,xw} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec $M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}$ et x_w la conversion globale massique calculée selon $x_w = x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}$ avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $w_{SS,0}$ et $w_{AMA,0}$ leur fraction massique initiale dans le mélange.

^c $x_{mol} = (x_{SS} \times f_{SS,0} + x_{AMA} \times f_{AMA,0}) \times 100$ est la conversion globale molaire, avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $f_{SS,0}$ et $f_{AMA,0}$ les fractions molaires initiales dans le mélange.

^d Composition molaire en styrène sulfonate de sodium dans le copolymère final après purification, calculée à partir des données RMN ¹H.

^e Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

Une étude par RMN du phosphore permet de mettre en évidence la conservation du groupement SG1 sous forme d'une alcoxyamine au sein du copolymère avec la présence d'un massif de pics compris entre 21 et 24 ppm. De plus, cette macroalcoxyamine a subi deux extensions de chaîne dans le DMSO pour vérifier son efficacité d'amorçage, comme montré ci-dessous.

2.2.2.2 Extension de chaîne de la macroalcoxyamine purifiée

Lors de l'extension de chaîne de la macroalcoxyamine P(AMA_{47-co-SS7})-SG1 dans le DMSO, des masses molaires élevées sont visées pour observer un déplacement franc des pics de SEC. Les conditions expérimentales et les caractéristiques finales des polymères sont récapitulées dans le Tableau 2-3. La première extension de chaîne (EG10) a été effectuée à 90 °C en utilisant du méthacrylate de méthyle et 9,0% molaire de styrène. La seconde extension de chaîne (EG11) a été effectuée à 120 °C à partir de l'acrylate de *n*-butyle. Au bout de 7h30 de polymérisation, les conversions massiques globales obtenues sont de 59,9% et de 32,0% pour les synthèses EG10 et EG11 respectivement. Les M_n obtenues sont proches des valeurs théoriques à la conversion correspondante. Cela peut nous faire penser que les diades SS ne seraient plus présentes dans la macroalcoxyamine. Il serait possible que les oligoalcoxyamines, dont celles contenant les diades SS, aient été supprimées lors de la purification de la macroalcoxyamine correspondante, et plus particulièrement lors de la précipitation dans le dichlorométhane. Enfin, les distributions des masses molaires sont larges comparées à celle de la macroalcoxyamine de départ. Les dispersités sont de 1,5 et 1,4 pour les synthèses EG10 et EG11 respectivement.

Tableau 2-3 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales des polymères obtenus par extension de chaîne de la macroalcoxyamine P(AMA_{47-co}-SS₇)-SG1 dans le DMSO pendant 7h30, à 90 °C pour la copolymérisation du MAM et du styrène, et à 120 °C pour la polymérisation de l'acrylate de *n*-butyle.

Exp.	[MAM] ₀	[S] ₀	[ABu] ₀	[macro] ₀	$M_{n\ th, x=1}^a$	x_m^b	$M_{n\ th, x_m}^a$	$M_{n\ exp}^c$	M_w/M_n^c
	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	g mol ⁻¹	%	g mol ⁻¹	g mol ⁻¹	
EG10	2,88	0,284	-	$7,2 \times 10^{-3}$	50 140	59,9	32 160	28 700	1,5
EG11	-	-	2,95	$6,0 \times 10^{-3}$	68 540	32,0	25 530	19 100	1,4

^a Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n\ th, x_m} = M_{n, macro} + \frac{\sum n_{monomères}}{n_{BB}} \times x_m$ avec $M_{BB} = 381\text{ g mol}^{-1}$ et x_m , la conversion massique déterminée par gravimétrie.

^b Conversion globale massique déterminée par gravimétrie.

^c Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

Les conversions obtenues sont suffisantes pour pouvoir observer le déplacement des pics de SEC vers les hautes masses molaires, même si l'élargissement du pic final pour la synthèse EG10 est clairement observable (Figure 2-3). Toutefois, il n'y a pas de pic résiduel aux faibles masses molaires correspondant à la macroalcoxyamine de départ. Cette dernière a donc été entièrement consommée, mettant une nouvelle fois en évidence son caractère vivant et son efficacité d'amorçage.

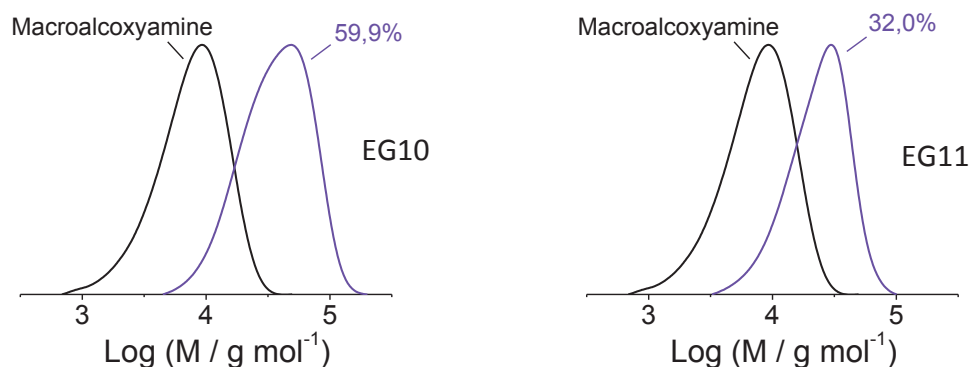


Figure 2-3 : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique pour les extensions de chaîne de la macroalcoxyamine P(AMA_{47-co}-SS₇)-SG1 pour les synthèses EG10 (à gauche) et EG11 (à droite), déterminés par SEC dans le DMF + LiBr.

La synthèse de macroalcoxyamines à partir d'AMA avec un faible pourcentage de SS a ainsi permis l'obtention d'un polymère vivant qui peut être utilisé comme macroamorceur pour la synthèse de copolymères à blocs.

2.3 Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate

La rédaction d'une publication concernant cette étude est en cours

L'inconvénient majeur de la NMP est que le contrôle de la polymérisation des monomères de type méthacrylate reste très limité.⁹⁻¹² Comme il a été détaillé dans la partie bibliographique (§1.3), des travaux ont étudié les différents types de réaction terminaison irréversible possibles. De plus, il a été montré qu'une faible fraction de styrène permet de contrôler la polymérisation.¹ Cependant, à notre connaissance, aucune étude n'a identifié et quantifié les espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 dans ces conditions. Notre étude, basée sur un suivi cinétique *in situ* par RMN, permet une compréhension encore plus fine de la polymérisation des monomères de type méthacrylate dans le DMSO. Elle a été effectuée en parallèle de l'optimisation de la synthèse des macroalcoxyamines à base d'AMA.

Quatre polymérisations ont été effectuées pour étudier la dégradation du SG1 en présence de radicaux portés par une unité de type méthacrylate. La première partie de cette étude donne des informations sur les espèces formées lors de la copolymérisation de l'AMA avec le styrène (EG123) et lors des homopolymérisations de l'AMA (EG110 et EG111) et du MAM (EG137), ces réactions étant toujours amorcées par le BlocBuilder[®] MA. L'objectif de la seconde partie est de polymériser l'AMA (EG110) et le MAM (EG137) dans les mêmes conditions et d'observer l'évolution des espèces durant les deux homopolymérisations pour différentes températures. Par la suite, la quantification des espèces formées et détruites lors de la polymérisation de l'AMA contrôlée ou non par la présence de styrène sera effectuée. Pour cela, le suivi cinétique de la copolymérisation de l'AMA à 73 °C avec un faible pourcentage de styrène (EG123) sera comparé à l'homopolymérisation de l'AMA à 30 °C (EG111).

Finalement, ces expériences et l'ensemble de leurs interprétations permettront de déterminer et quantifier les espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 et un mécanisme de dégradation de ce dernier sera proposé.

Ces polymérisations ont été effectuées *in situ* dans le spectromètre dans un tube de Young. L'amorçage des polymérisations est toujours effectué par le BlocBuilder[®] MA et le solvant est le DMSO-D6. Les M_n visées sont relativement faibles pour pouvoir observer plus facilement les fonctions terminales.

Tableau 2-4 : Conditions expérimentales des polymérisations du méthacrylate de méthyle (EG137), de l'acide méthacrylique (EG110 et EG111) et de la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec un faible pourcentage de styrène (EG123), amorcés par le BlocBuilder[®] MA dans le DMSO-D6.

Exp.	T (°C)	[MAM] ₀	[AMA] ₀	[S] ₀	[BB] ₀	[(C ₂ H ₅ O) ₂ P(O)H] ₀ ^a	f _{S,0} ^b	M _{n th, x=1} ^c
		mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	g mol ⁻¹
EG137	paliers ^d	2,18	-	-	4,3 × 10 ⁻²	5,7 × 10 ⁻²	-	5 630
EG110	paliers ^d	-	2,08	-	3,5 × 10 ⁻²	3,1 × 10 ⁻²	-	5 500
EG123	73	-	1,99	0,174	4,1 × 10 ⁻²	4,1 × 10 ⁻²	8,0	4 940
EG111	30	-	1,93	-	3,9 × 10 ⁻²	4,3 × 10 ⁻²	-	4 780

^a Phosphite de diéthyle, référence interne.^b f_{S,0} est le pourcentage molaire initial du styrène par rapport à l'acide méthacrylique calculé à partir des masses pesées.^c Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée à conversion totale, selon

$$M_{n th, x=1} = M_{BB} + \frac{\sum m_{\text{monomère}(s)}}{n_{BB}} \text{ avec } M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}.$$

^d Les paliers de température sont de 30 minutes à 27, 30, 40, 50, 60, 70, 80 °C (90 °C pour EG137) et un retour à 27 °C. Durant ces 30 minutes, une attente de 15 minutes est imposée entre chaque température et les analyses durent 15 minutes pour chacun de ces paliers.

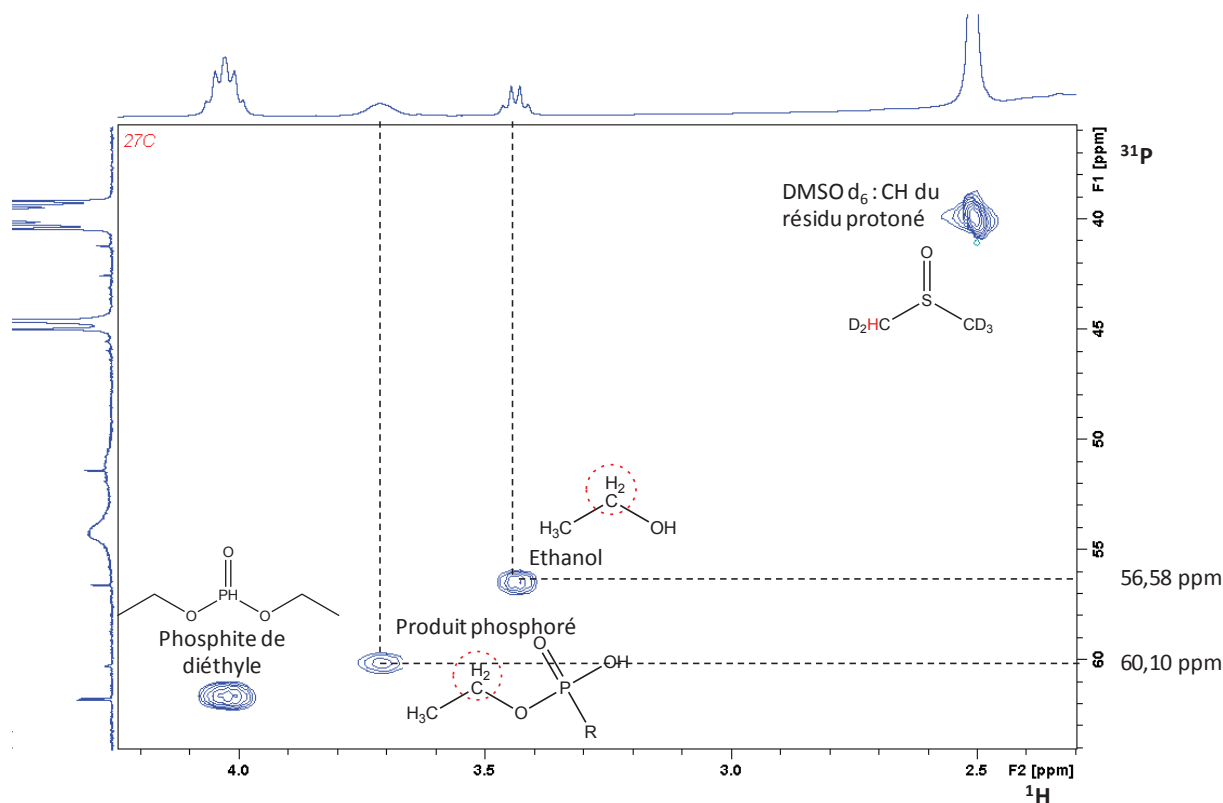
2.3.1 Analyse par RMN des produits finaux lors des homopolymérisations de l'acide méthacrylique et du méthacrylate de méthyle, et lors de la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec le styrène

Avant d'étudier l'évolution des espèces formées ou disparaissant au cours du temps, des expériences préliminaires ont été effectuées sur les produits finaux, permettant d'émettre des hypothèses sur la nature des espèces produites. Le BlocBuilder[®] MA a également été analysé par RMN ¹H dans le DMSO-D6 à 23 °C (Figure A-1, Annexe A). Le doublet du CH-P du BlocBuilder[®] MA centré sur 3,23 ppm possède une constante de couplage de 25,5 Hz, indiquant qu'il correspond au proton du carbone lié au phosphore, sera plus particulièrement suivi de façon quantitative.

- HSQC (Heteronuclear Single Quantum Correlation) ¹H/¹³C

L'analyse HSQC ¹H/¹³C a été effectuée à 27 °C sur les produits finaux bruts issus des homopolymérisations du MAM (EG137, Figure A-2, Annexe A) et de l'AMA (EG110, Figure 2-4) réalisées par paliers de température. Notons que la fenêtre des déplacements chimiques étroite de ces spectres permet de mieux identifier certaines espèces en particulier. Dans les deux cas, des signaux à 3,46 et 3,75 ppm, corrélés aux carbones à 56,58 ppm et 60,10 ppm respectivement, correspondent à des protons de CH₂ (d'après l'analyse DEPT135, *Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*). La multiplicité (quadruplet) et le déplacement chimique du signal à 3,46 ppm semblent indiquer qu'il s'agit d'éthanol. Le signal large à 3,75 ppm semble correspondre à un produit phosphoré de type R-P(O)(OH)(EtO), avec R = OH ou OCH₂CH₃ (confirmé par HMBC ¹H/³¹P par la suite).

2.3 Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate



- COSY (COrrelation SpectroscopY) $^1\text{H}/^1\text{H}$

L'analyse COSY a été enregistrée à 27 °C sur les produits finaux bruts issus de l'homopolymérisation du MAM effectuée par paliers de température (EG137, Figure A-3, Annexe A) et celle de l'AMA à 30 °C (EG111, Figure 2-5). On observe que les CH_2 à 3,75 ppm (tâche B) et 3,46 (tâche C) sont corrélés à des CH_3 , confirmant l'identification du produit phosphoré comportant au moins un groupement éthyloxy (Espèce B) et de l'éthanol (Espèce C). Notons que la tâche A correspond à la référence interne, la phosphite de diéthyle. A 30 °C seulement, la dissociation du BlocBuilder[®] MA a donc bien lieu, conduisant à la formation d'espèces issues de la dégradation du SG1.

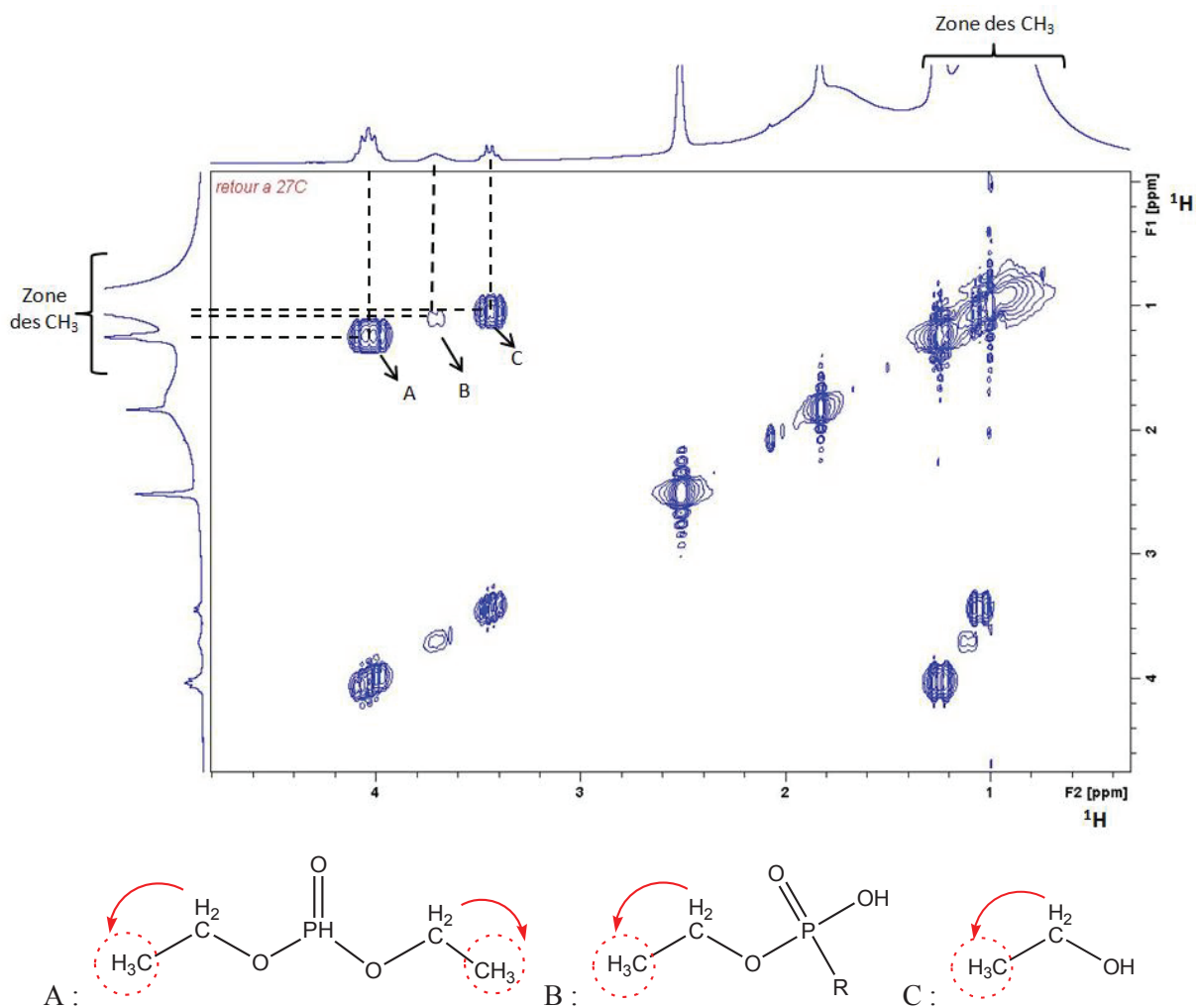


Figure 2-5 : Analyse COSY $^1\text{H}/^1\text{H}$ du produit final issu de l'homopolymérisation de l'AMA (EG111) après retour à 27 °C. A : Phosphite de diéthyle. B : Produit phosphorylé avec R = OH ou OCH_2CH_3 . C : Ethanol.

↪ : Corrélation observée.

- HMBC (Heteronuclear Multiple Bond Correlation) $^1\text{H}/^{13}\text{C}$

L'analyse HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ à 27 °C du produit final brut de l'homopolymérisation du MAM effectuée par paliers de température (EG137, Figure 2-6), permet d'identifier le pic à 7,48 ppm sur le spectre RMN ^1H , qui correspondrait au proton d'un CH lié à un hétéroatome. Ce pic est lié à 3 tâches de corrélation avec des carbones de déplacements chimiques différents. Le type de carbones et leur déplacement chimique correspondant (CH_3 à 26,68 ppm, Cq à 35,40 ppm, Cq à 55,32 ppm) permettent d'émettre une hypothèse sur l'obtention d'une molécule, nommée « espèce A », dont la structure est donnée Figure 2-7. En simulant sur ABC Lab le spectre RMN ^{13}C (Figure 2-7), on retrouve les déplacements chimiques obtenus expérimentalement. L'espèce A, dont les signaux sont peu intenses (RMN ^{13}C Figure A-4 et A-5, Annexe A), serait présente en très faible quantité lors de l'homopolymérisation du MAM. Notons qu'elle n'est pas présente lors de l'homopolymérisation de l'AMA (EG123).

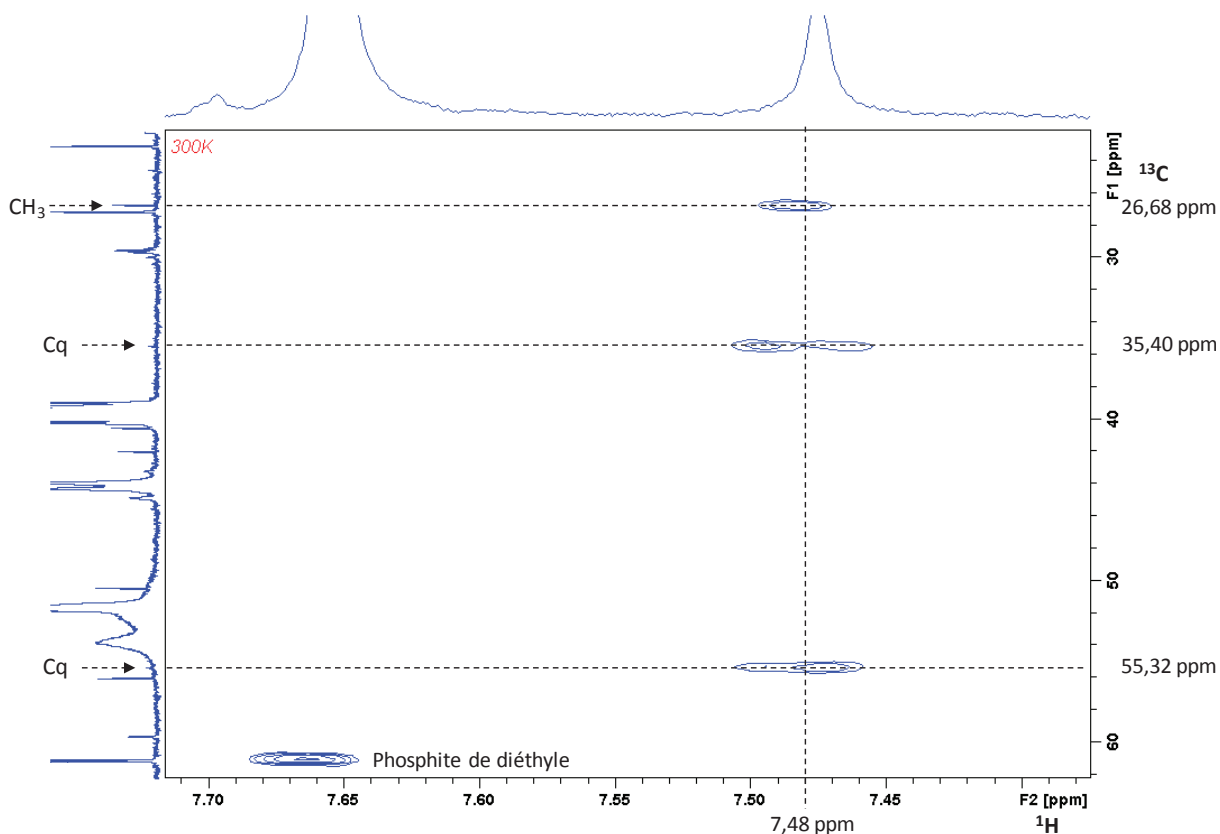


Figure 2-6 : Spectre HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ du produit final issu de l'homopolymérisation du MAM (EG137) après retour à 27 °C. Le type de carbone sur l'axe des ordonnées est identifié par DEPT135.

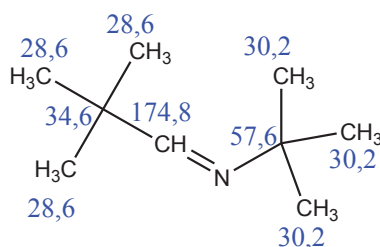
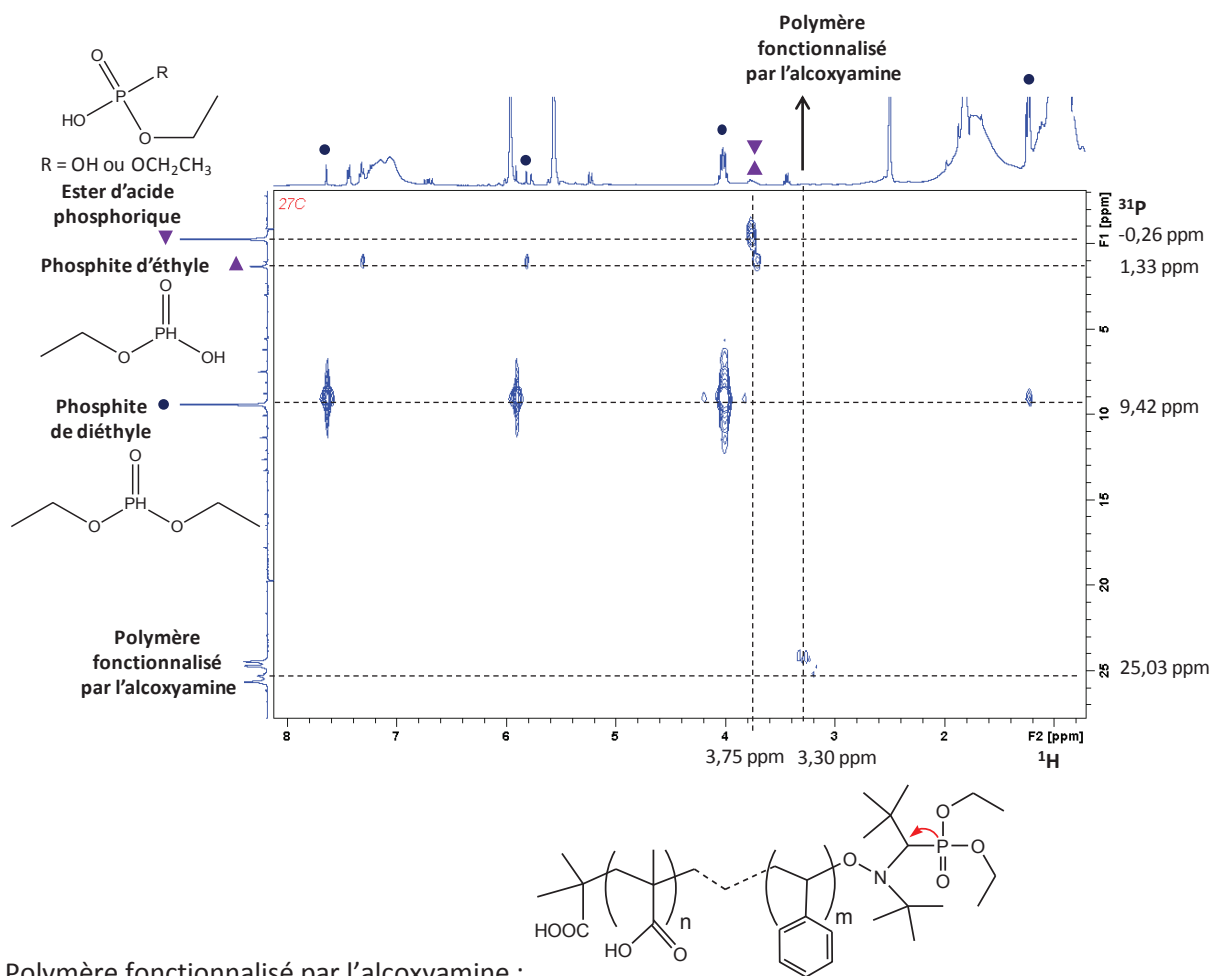


Figure 2-7 : Structure chimique possible de l'espèce A et les déplacements chimiques déterminés par RMN ^{13}C par la simulation sur ABC Lab.

- HMBC (*Heteronuclear Multiple Bond Correlation*) $^1\text{H}/^{31}\text{P}$

L'analyse HMBC $^1\text{H}/^{31}\text{P}$, effectuée à 27 °C sur le produit final brut issu de la copolymérisation de l'AMA avec le styrène (EG123, Figure 2-8) permet d'identifier les signaux du polymère fonctionnalisé par l'alcoxyamine. Le signal du phosphore de ce dernier est un massif de pics situés entre 24,07 et 25,98 ppm et le proton auquel il est corrélé donne un signal large et peu intense centré sur 3,30 ppm. Ce dernier est le proton porté par le carbone tertiaire de l'alcoxyamine lié au phosphore. Cette analyse montre également que le signal des protons portés par le CH_2 à 3,75 ppm est corrélé à ceux du phosphore à -0,26 ppm et à 1,33 ppm. Le signal à -0,26 ppm pourrait correspondre à de l'ester d'acide phosphorique comportant un ou deux groupement(s) éthoxy, soit $\text{R} = \text{OH}$ ou OCH_2CH_3 (Figure 2-8). Le signal faible à 1,33 ppm pourrait correspondre à la phosphite d'éthyle, issue de

l'hydrolyse de la phosphite de diéthyle, la référence interne, dans ces conditions d'homopolymérisation à 73 °C. (Notons que seules des traces de cette espèce apparaissent au bout de 166 minutes à 73 °C et uniquement dans cette expérience, §2.3.3.)



Polymère fonctionnalisé par l'alcoxyamine :

Figure 2-8 : Spectre HMBC $^1\text{H}/^{31}\text{P}$ du produit final issu de la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec le styrène (EG123) après retour à 27 °C.

- RMN ^{13}C

Un spectre RMN ^{13}C a été enregistré sur les produits finaux de l'homopolymérisation du MAM (EG137, Figure A-4 et A-5, Annexe A) et de la copolymérisation de l'AMA avec le styrène après retour à 27 °C (EG123, Figure 2-9 et Figure A-6, Annexe A).

Pour la copolymérisation (EG123), on peut observer un massif de pics peu intense entre 68,00 et 70,50 ppm qui pourrait correspondre au carbone tertiaire en fin de chaîne. De plus, les carbones tertiaires correspondant aux signaux centrés sur 21,15 et 29,36 ppm pourraient correspondre à ceux des tertio-butyles également situés en fin de chaîne. Notons que ces derniers sont également observables pour l'homopolymérisation du MAM mais les signaux sont moins intenses (EG137, Figure A-4, Annexe A).

Les espèces issues de la dégradation du composé A sont également mises en évidence par la présence de carbones tertiaires (27,35 et 23,33 ppm) et quaternaires (51,17 et 42,22 ppm) d'amine et d'aldéhyde

2.3 Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate

($\delta_{13C}^{C=O} = 206, 51$ ppm) respectivement. Ces espèces correspondraient plus précisément à la tertbutylamine et au triméthylacétaldéhyde.

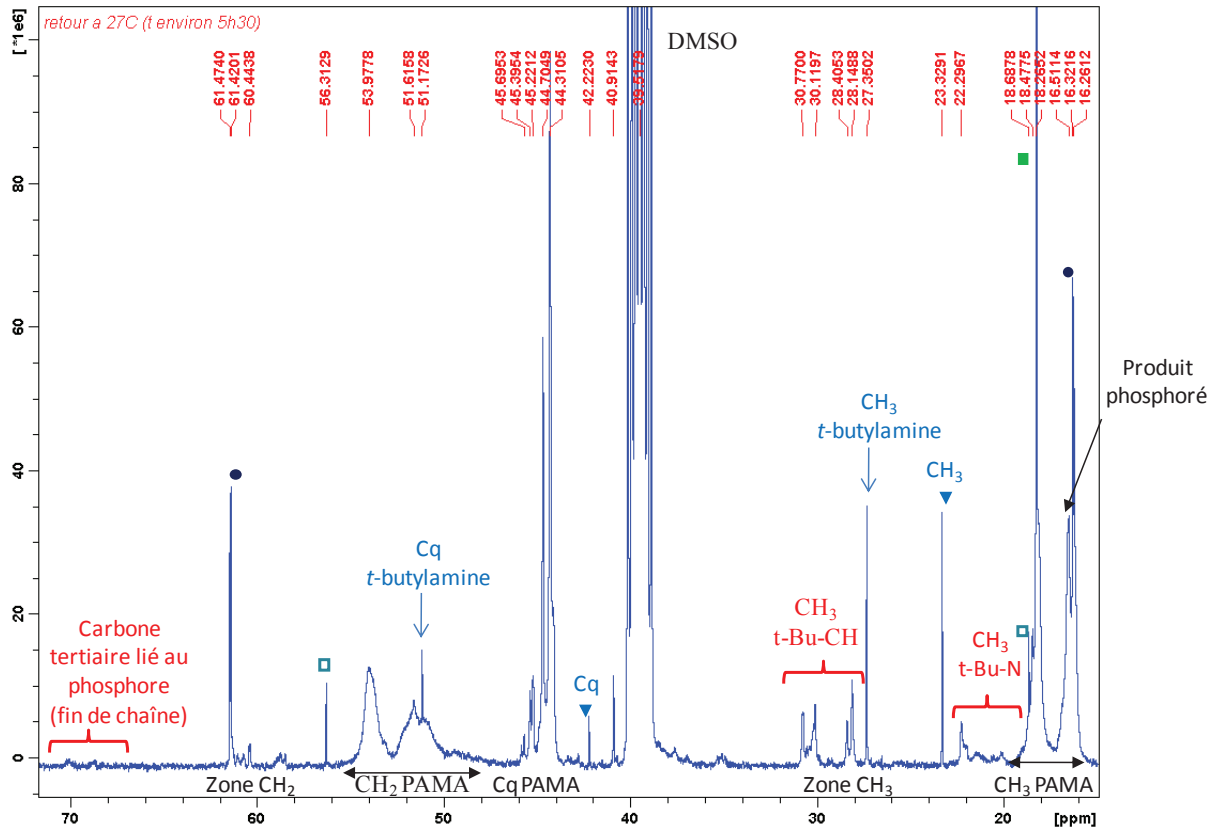


Figure 2-9 : Spectre RMN ^{13}C (18 à 62 ppm) du produit final issu de la copolymérisation de l'AMA avec le styrène, après retour à 27 °C (EG123). ■ : Acide méthacrylique. ● : Phosphite de diéthyle. ▼ : Triméthylacétaldéhyde. □ : Ethanol. Cq : Carbone quaternaire.

En conclusion, ces analyses ont permis d'émettre des hypothèses sur les espèces formées lors des différentes polymérisations. La copolymérisation de l'AMA avec le styrène (EG123) mettrait en avant le caractère vivant des chaînes par l'observation des carbones situés en fin de chaîne. De plus, les homopolymérisations du MAM et de l'AMA ont permis d'identifier des espèces telles que l'éthanol, l'ester d'acide phosphorique avec un ou deux éthoxy, la phosphite d'éthyle et l'espèce A. Deux espèces issues de la dégradation de l'espèce A ont également pu être identifiées, à savoir la tertbutylamine et le triméthylacétaldéhyde. Sur la base de ces premières identifications supposées, le suivi de la polymérisation par paliers de température avec l'observation de la formation et de la disparition des différentes espèces est présenté dans les paragraphes suivants.

2.3.2 Suivi par paliers de température des homopolymérisations du méthacrylate de méthyle et de l'acide méthacrylique

Le suivi par RMN ^1H et ^{31}P des homopolymérisations du MAM (EG137) et de l'AMA (EG110) amorcées par le BlocBuilder[®] MA permet d'observer la façon dont les espèces évoluent. Les paliers de température appliqués pendant 30 minutes pour chacun d'eux lors de ces deux expériences permettent d'observer l'évolution des espèces en fonction de la température.

2.3.2.1 Suivi par RMN ^1H

Pour les deux homopolymérisations, la superposition des spectres ^1H à chaque température (Figure 2-10 et Figure 2-11 pour l'homopolymérisation du MAM, Figure A-7 et Figure A-8, Annexe A) permet d'observer l'évolution de certains pics en particulier. Le premier palier est effectué à 30 °C car le BlocBuilder[®] MA en solution commence à se dissocier à partir de cette température.¹³ Le spectre à 27 °C est considéré comme le spectre initial avant le début de la polymérisation à 30 °C.

On observe Figure 2-10 la disparition progressive des pics du BlocBuilder[®] MA jusqu'à 70 °C (4,11 – 4,38 ppm et 3,81 – 4,00 ppm pour les CH_2 du BlocBuilder[®] MA, le doublet à 3,23 ppm pour le CH lié au phosphore). Notons que l'observation du doublet du CH lié au phosphore est rendue plus compliquée du fait de la présence d'un large pic d'eau à 3,27 ppm à 27 °C.

On remarque l'apparition d'un pic à 7,64 ppm (Figure 2-11) et d'un doublet centré sur 3,06 ppm à partir d'une température de 40 °C. Ce dernier ayant une constante de couplage de 21,3 Hz, il correspondrait au proton porté par le carbone tertiaire lié à un phosphore, de cette même molécule. Leur intensité respective évolue de la même façon avec un maximum d'intensité à 60 °C au-delà de laquelle l'intensité diminue. Ces pics indiquent donc la présence d'un intermédiaire de réaction qui serait l'*hydroxylamine*, dérivée du SG1 (SG1-H) (Figure 2-12). A partir de 60 °C, de nouveaux pics apparaissent, identifiés comme appartenant à l'ester d'acide phosphorique ($\delta = 3,80$ ppm), à l'éthanol ($\delta = 3,46$ ppm) et au triméthylacétaldéhyde ($\delta = 9,46$ ppm) sur la base de notre étude préliminaire. De plus, l'espèce A proposée dans le paragraphe précédent semble apparaître avec un pic à 7,48 ppm (CH-N). Enfin, notons l'apparition avec la température de chaînes terminées par des doubles liaisons caractérisées par des résonances à 6,11 et 5,56 ppm (Figure 2-11). Ces chaînes insaturées proviendraient des réactions de transfert d'hydrogène des macroradicaux vers le SG1, conduisant aussi à l'hydroxylamine.

2.3 Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate

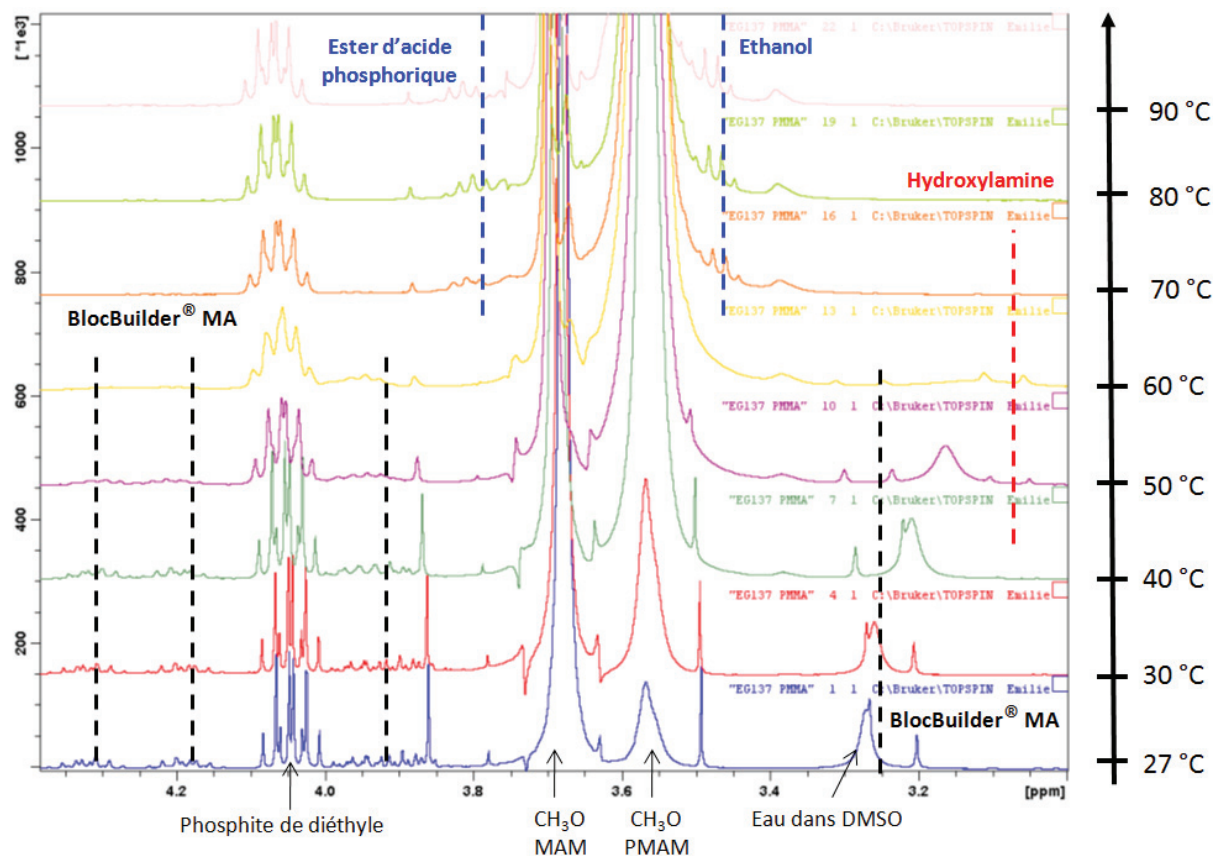


Figure 2-10 : Superposition des spectres RMN ^1H à chaque température pour l'homopolymérisation du MAM (EG137). Représentation aux faibles déplacements chimiques ($\delta = 3,0 - 4,4$ ppm). Une attente de 15 minutes est imposée entre chaque température et les analyses durent 15 minutes pour chacun de ces paliers.

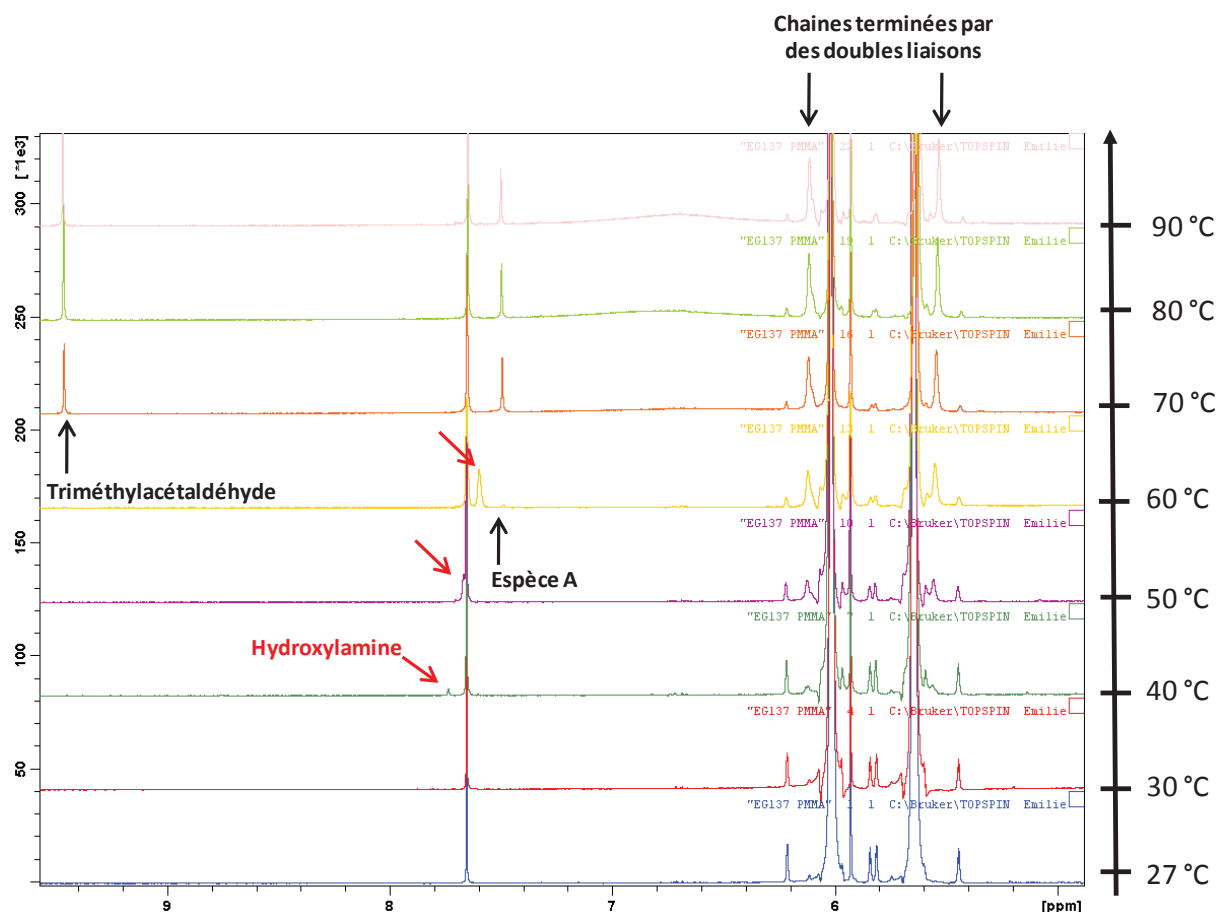


Figure 2-11 : Superposition des spectres RMN ¹H à chaque température pour l'homopolymérisation du MAM (EG137). Représentation aux déplacements chimiques élevés ($\delta = 5,0 - 9,5$ ppm). Une attente de 15 minutes est imposée entre chaque température et les analyses durent 15 minutes pour chacun de ces paliers.

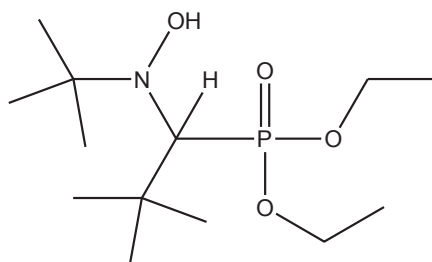


Figure 2-12 : Structure chimique de l'hydroxylamine.

Pour permettre un suivi semi-quantitatif des différentes espèces en fonction de la température (et indirectement du temps), l'intégration relative de certains pics est effectuée (Figure 2-13). Les intégrations sont calibrées par rapport au pic du doublet correspondant au proton du carbone lié au phosphore du BlocBuilder[®] MA, situé à 3,23 ppm et normalisé à 1. Il est important de noter que cette quantification repose sur la validité des hypothèses émises quant aux structures des différentes espèces proposées. L'évolution des espèces peut alors être comparée pour les deux homopolymérisations. On remarque que le pic du triméthylacétaldéhyde apparaît pour une température plus élevée dans le cas du MAM, à 70 °C, alors qu'il apparaît à 40 °C dans le cas de l'AMA. On observe qu'à 60 °C,

2.3 Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate

l'hydroxylamine est l'espèce majoritaire dans les deux cas. Il y en a environ 70% molaire par rapport à la quantité initiale de BlocBuilder® MA (noté %_{BB0} par la suite) dans le cas du MAM alors qu'il y en a environ 20%_{BB0} dans le cas de l'AMA. Si l'on compare la quantité cumulée des quatre espèces obtenues à 80 °C pour les deux expériences (éthanol, extrémités de chaînes insaturées, ester d'acide phosphorique et triméthylacétaldéhyde), on obtient une quantité du même ordre de grandeur, à savoir entre 55 et 70%_{BB0} dans le cas du MAM et entre 40 et 70%_{BB0} dans le cas de l'AMA. Enfin, notons que l'espèce A, uniquement présente pour le cas du MAM, atteint 40%_{BB0} à 70 °C puis son intensité diminue lentement à 80 et 90 °C.

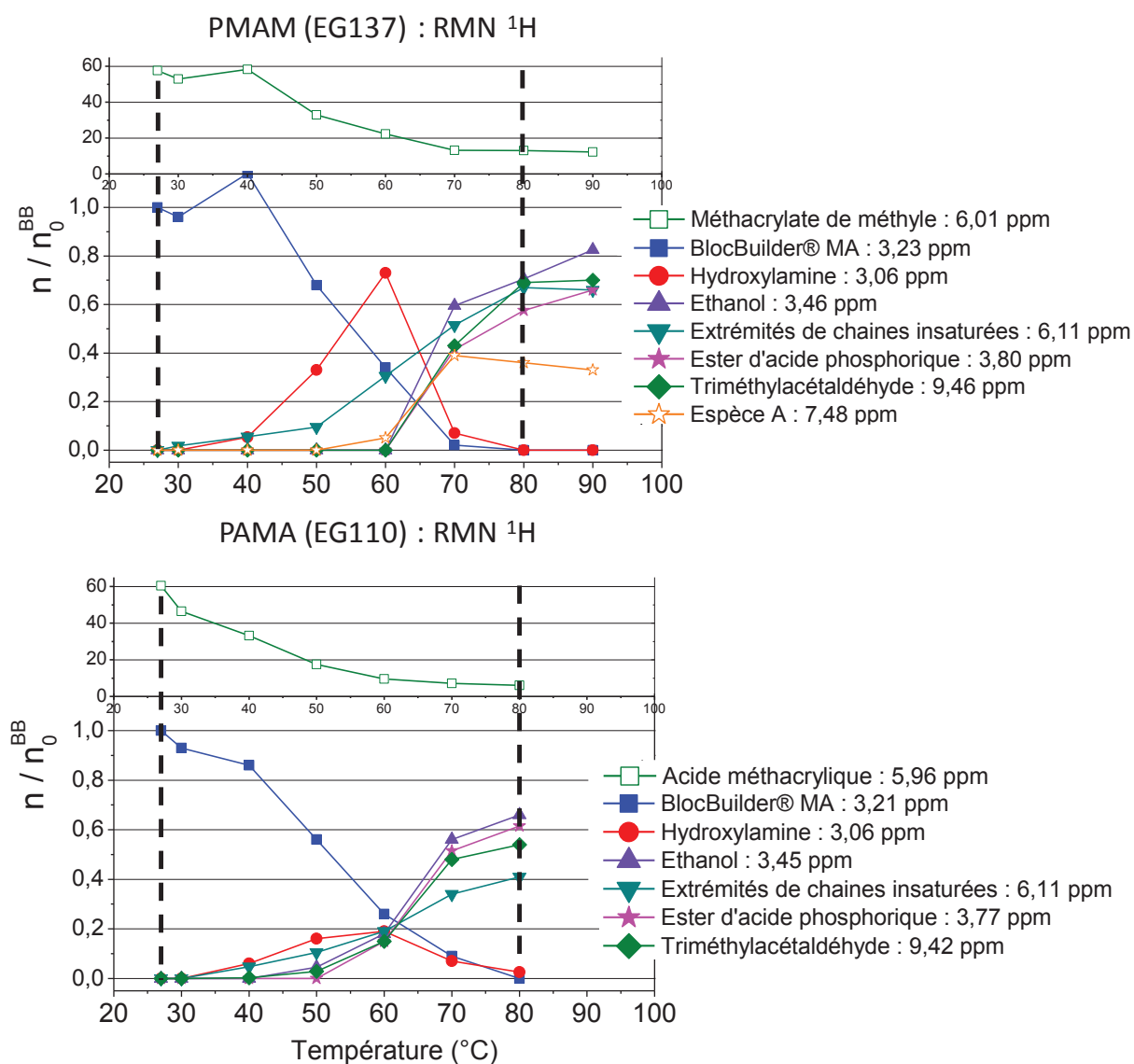


Figure 2-13 : Evolution des quantités (nombre de moles relatif (n) par rapport à la quantité initiale en BlocBuilder® MA (n_0^{BB})) en chacune des espèces déterminées à l'aide des spectres RMN ¹H obtenus lors du suivi des homopolymérisations du MAM (EG137) et de l'AMA (EG110) à différentes températures.

En conclusion, les mêmes espèces ont été identifiées pour les deux homopolymérisations, excepté pour l'espèce A à 7,48 ppm présente seulement dans le cas du MAM. Elle reste toutefois très

légèrement décelable entre 70 et 80 °C dans le cas de l'AMA. Ces polymérisations suivent les mêmes tendances mais les proportions obtenues pour l'hydroxylamine sont très différentes dans les deux cas. Cela peut s'expliquer par l'incertitude sur l'intégration des signaux. Si toutefois la présence en plus grande quantité de l'hydroxylamine dans le cas du MAM est réelle, cela pourrait expliquer le fait que l'on puisse détecter plus facilement l'espèce A présente à 7,48 ppm, à la condition que celle-ci en découle bien.

2.3.2.2 Suivi par RMN ^{31}P

La superposition des spectres de RMN ^{31}P pour chaque température lors des homopolymérisations du MAM (EG137, Figure 2-14) et de l'AMA (EG110, Figure A-9, Annexe A) permet de la même façon que par RMN ^1H d'observer l'évolution de certains pics. Les mêmes tendances sont observées pour les deux expériences. Le pic du BlocBuilder[®] MA à 26,62 ppm diminue jusqu'à disparaître au-delà de 70 °C, et en parallèle, l'ester d'acide phosphorique (1,17 ppm) apparaît à partir de 60 °C. Enfin, l'hydroxylamine (28,72 ppm) apparaît à 40 °C puis disparaît au-delà 70 °C.

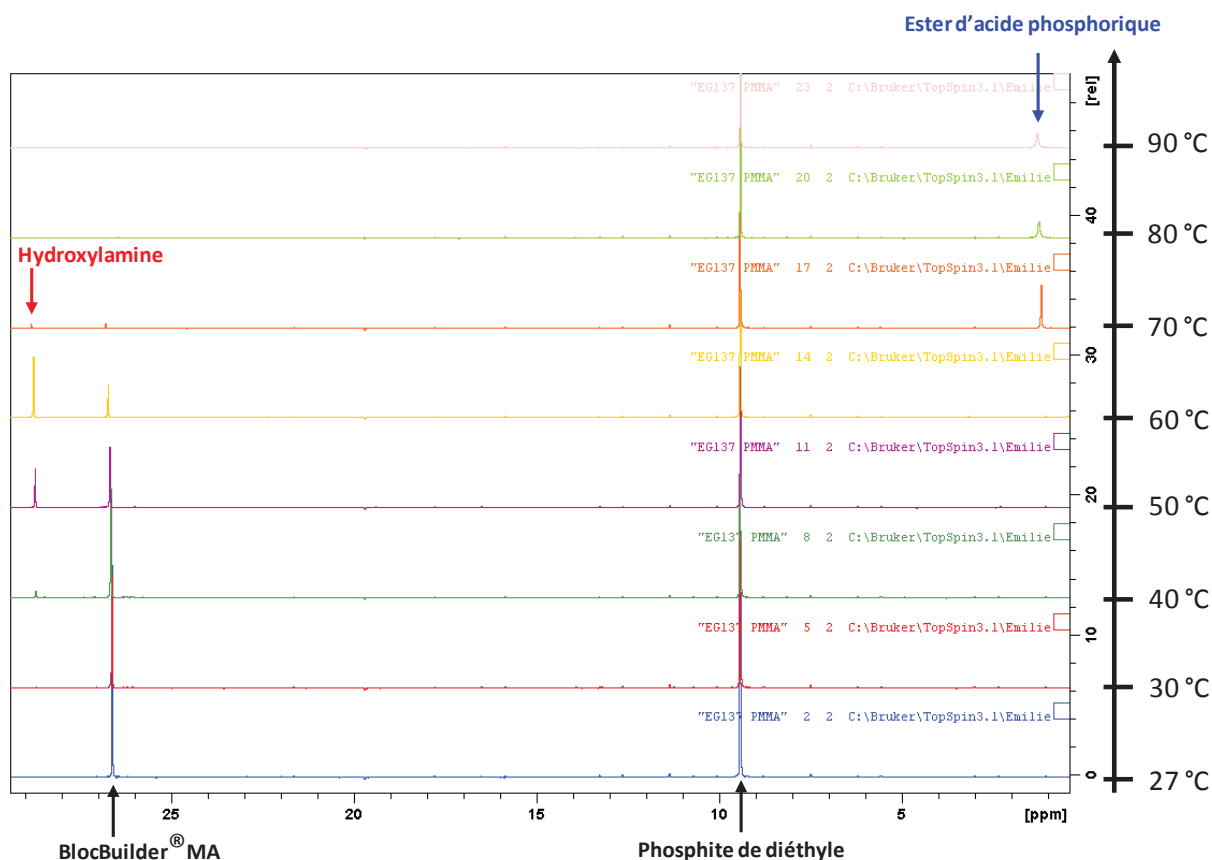


Figure 2-14 : Superposition des spectres RMN ^{31}P à chaque température pour l'homopolymérisation du MAM (EG137). Une attente de 15 minutes est imposée entre chaque température et les analyses durent 15 minutes pour chacun de ces paliers.

2.3 Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate

Au niveau du suivi semi-quantitatif (Figure 2-15), on observe qu'à 80 °C, l'ester d'acide phosphorique est présent à 75%_{BB0} dans le cas du MAM et 70%_{BB0} dans le cas de l'AMA, et aucune autre espèce n'est décelable. On ne retrouve donc pas la totalité du signal du phosphore à la fin de la réaction. On peut alors supposer qu'une partie du SG1 libre est restée en solution et ne se serait pas (encore) dégradé. Une autre hypothèse serait que des produits de condensations des esters d'acide phosphorique, non solubles, se soient formés.¹⁴

De plus, un pic peu intense est présent à 26,22 ppm et à 26,34 ppm dans le cas du MAM et de l'AMA respectivement, correspondant à des chaînes courtes fonctionnalisées par l'alcoxyamine. En revanche, cette espèce n'est pas stable pour les deux expériences et atteint 10%_{BB0} environ à 40 °C pour ensuite disparaître totalement.

Enfin, l'hydroxylamine est présente en plus grande proportion dans le cas du MAM (50%_{BB0}) que dans le cas de l'AMA (25%_{BB0}). La tendance déjà observée par RMN ¹H serait donc confortée ici et ne viendrait donc pas d'une erreur d'intégration. Les quantités d'ester d'acide phosphorique et d'hydroxylamine des deux expériences à 60 °C pourraient nous faire penser que l'hydroxylamine ne se serait pas encore dégradée pour former l'ester d'acide phosphorique dans le cas du MAM. En effet, ceci serait cohérent avec la présence d'hydroxylamine (50%_{BB0}) et l'absence d'ester d'acide phosphorique dans le cas du MAM, alors que chacune de ces espèces est présente dans le cas de l'AMA à hauteur de 22%_{BB0}.

Pour conclure, ce suivi de réaction *in situ* par paliers de température des homopolymérisations du MAM et de l'AMA en présence de BlocBuilder[®] MA permet de montrer que la dégradation du SG1 a lieu dans les deux cas et les mêmes espèces sont obtenues. Cette dégradation du SG1 est induite par sa transformation en hydroxylamine provenant du transfert d'hydrogène du radical propageant. La constante d'équilibre d'activation-désactivation étant trop élevée pour les monomères de type méthacrylate en NMP¹, les réactions de transfert d'hydrogène des radicaux portés par les unités de type méthacrylate au SG1 sont en effet favorisées.¹⁵

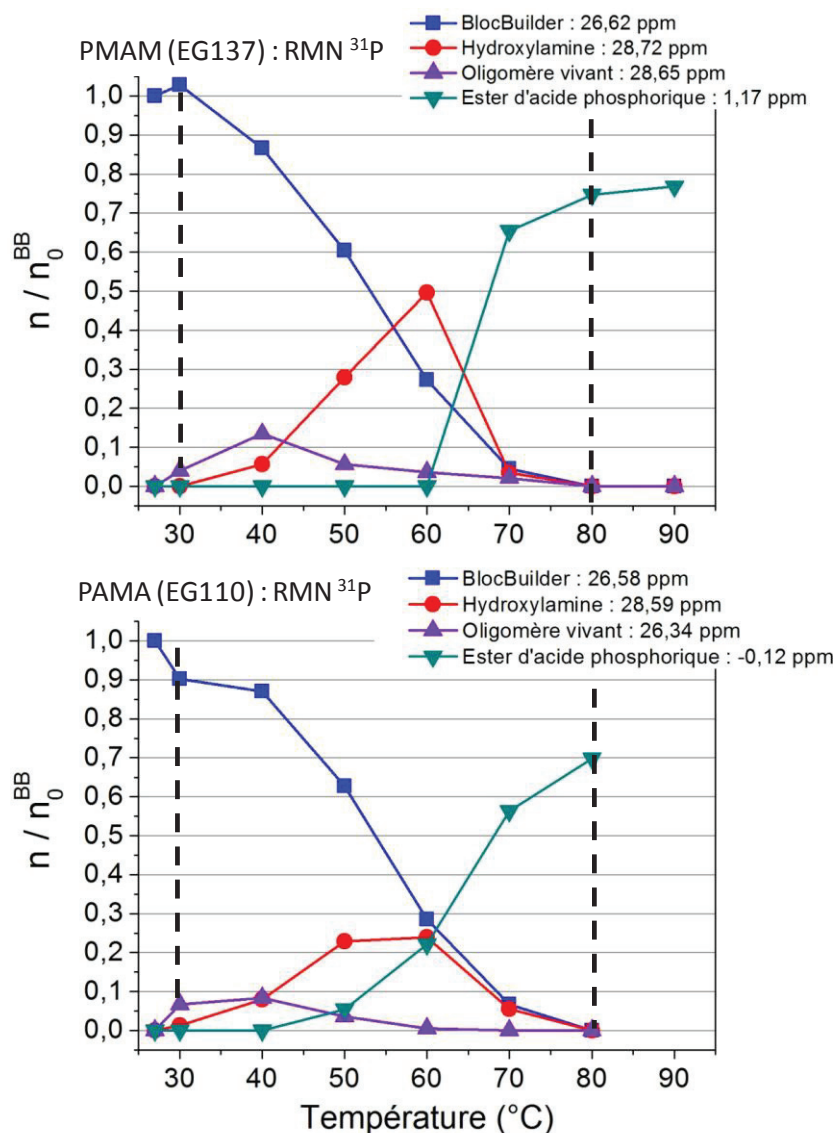


Figure 2-15 : Evolution des quantités (nombre de moles relatif (n) par rapport à la quantité initiale en BlocBuilder[®] MA (n_0^{BB})) en chacune des espèces déterminées par RMN ^{31}P lors du suivi des homopolymérisations du MAM (EG137) et de l'AMA (EG110) en fonction de la température.

2.3.3 Suivi dans le temps de la polymérisation de l'acide méthacrylique avec ou sans styrène

Afin de contrôler la polymérisation des monomères de type méthacrylate par les nitroxydes, une faible proportion de comonomère tel que le styrène doit être ajoutée pour diminuer la constante de vitesse d'activation-désactivation et favoriser la désactivation réversible par le nitroxyde.^{2,3} La concentration en radicaux dans le milieu sera fortement diminuée et les réactions secondaires tel que le transfert d'hydrogène au SG1 seront limitées. Ce suivi cinétique de la copolymérisation de l'AMA avec un faible pourcentage de styrène ($f_{S,0} = 8,0\%$, EG123) est effectué à 73 °C et comparé à celui de l'homopolymérisation de l'AMA (EG111). Pour cette dernière, la température est fixée à 30 °C afin de

pouvoir observer de façon optimale l'évolution des espèces tout en permettant la dissociation de l'alcoxyamine.

2.3.3.1 Suivi cinétique par RMN ^1H à température constante

Concernant la copolymérisation de l'AMA avec le styrène à 73 °C (Figure 2-16), la superposition des spectres RMN ^1H dans le temps permet d'observer l'évolution des espèces suivantes. Le BlocBuilder[®] MA, présent à 27 °C, a complètement disparu à 73 °C en faveur d'un massif de pics centré large et peu intense entre 3,20 et 3,40 ppm, qui pourrait correspondre au proton porté par le carbone tertiaire lié au phosphore. D'autres espèces apparaissent à 73 °C, à savoir l'ester d'acide phosphorique (3,86 ppm), l'éthanol (3,46 ppm) et le triméthylacétaldéhyde (9,43 ppm, Figure 2-17).

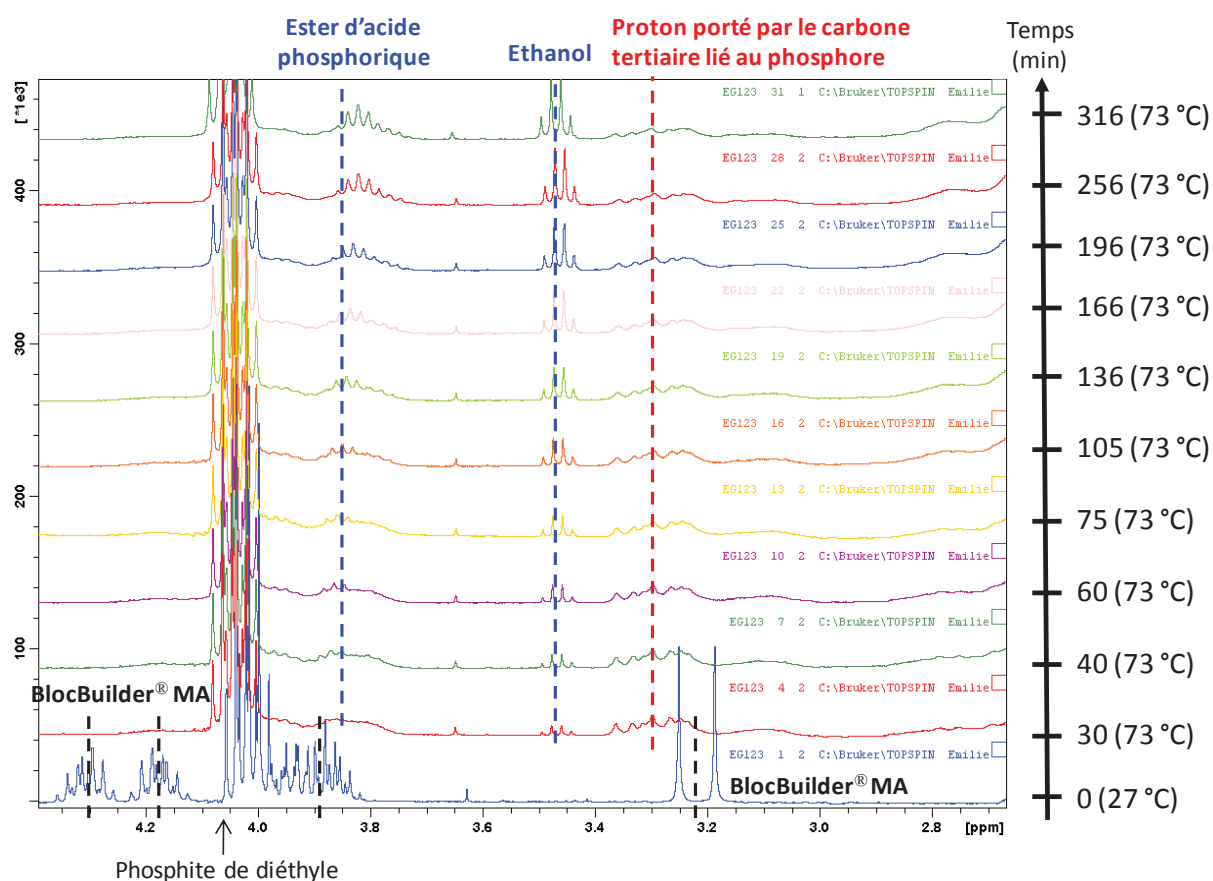


Figure 2-16 : Superposition des spectres RMN ^1H aux faibles déplacements chimiques pour la copolymérisation de l'AMA avec un faible pourcentage de styrène, en fonction du temps et de la température (EG123).

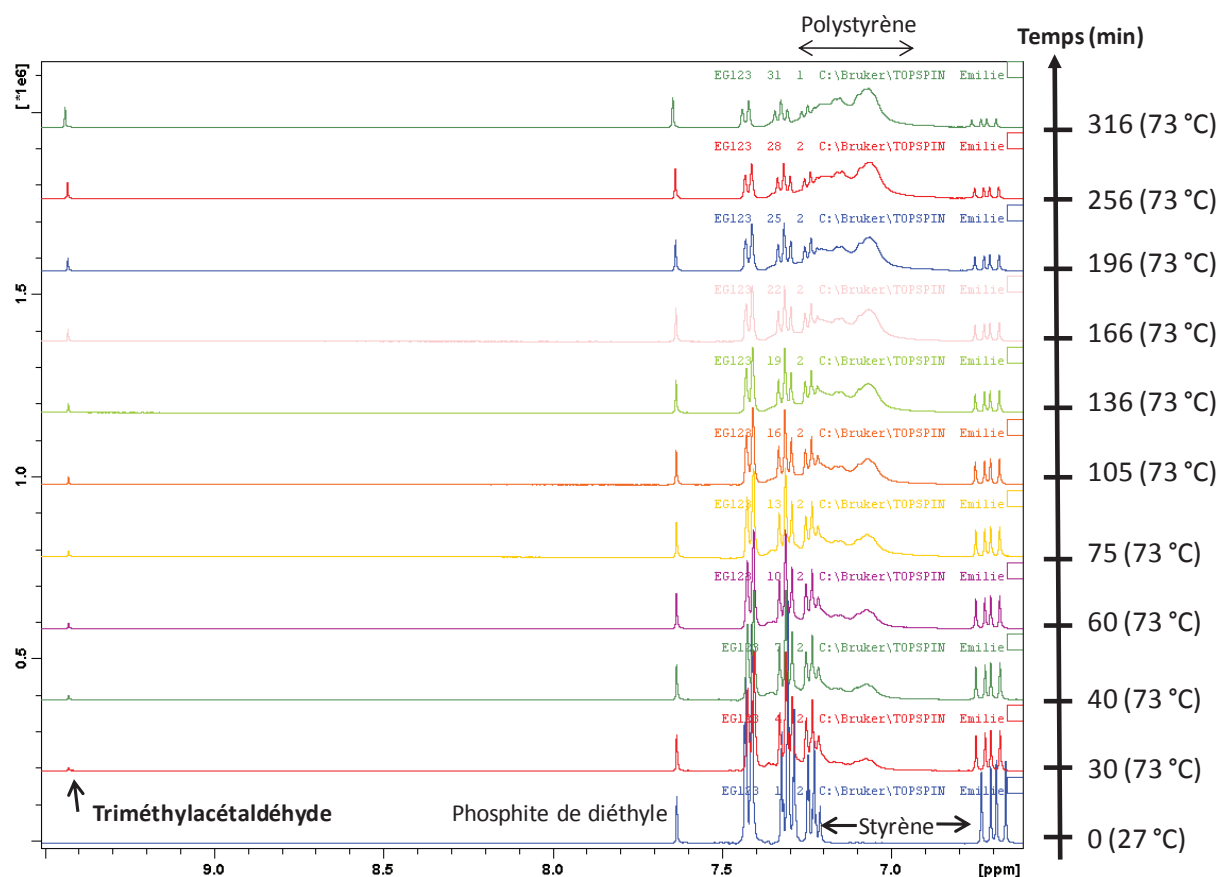


Figure 2-17: Superposition des spectres RMN ^1H aux déplacements chimiques élevés pour la copolymérisation de l'AMA avec un faible pourcentage de styrène, en fonction du temps et de la température (EG123).

L'évolution semi-quantitative (ramenée à la quantité initiale de BlocBuilder[®] MA) dans le temps des différentes espèces, permet de comparer les évolutions obtenues (Figure 2-18) à celles observées lors de l'homopolymérisation de l'AMA (EG111). Concernant la copolymérisation de l'AMA avec le styrène, les monomères sont consommés de façon continue à 73 °C et le BlocBuilder[®] MA a entièrement été consommé dès les premiers instants de la polymérisation. De plus, les espèces issues de la dégradation du SG1 sont créées en faible quantité. Au bout de 360 minutes, on obtient 27%_{BB0} d'éthanol, 8%_{BB0} d'extrémités de chaînes insaturées, 21%_{BB0} d'aldéhyde et 12%_{BB0} d'ester d'acide phosphorique. Notons que la formation d'hydroxylamine n'est pas décelable.

Au niveau de l'homopolymérisation de l'AMA (EG110, Figure 2-19) lors du suivi cinétique à 30 °C, le BlocBuilder[®] MA est consommé lentement dans le temps. Au bout de 406 minutes on obtient 13%_{BB0} d'hydroxylamine, 5,5%_{BB0} d'éthanol, 14%_{BB0} d'extrémités de chaînes insaturées et 2,6%_{BB0} d'ester d'acide phosphorique. A 2 200 minutes, on observe que l'éthanol, l'aldéhyde et les extrémités de chaînes insaturées sont présents entre 20 et 40%_{BB0}.

La comparaison entre les deux cinétiques n'est pas évidente puisque les températures fixées sont différentes. Cependant, pour l'homopolymérisation de l'AMA à 30 °C, dès que la température est augmentée à 60 °C puis à 80 °C, les réactions de dégradation sont accélérées et la quantité des espèces produites par la dégradation du SG1 augmente très rapidement jusqu'à atteindre 65%_{BB0}. Le

2.3 Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate

BlocBuilder® MA quant à lui est consommé plus rapidement. On peut donc en déduire très facilement que les espèces issues de la dégradation du SG1 sont présentes en bien plus grande quantité dans l'homopolymérisation de l'AMA comparée à la copolymérisation de l'AMA avec un faible pourcentage de styrène. La dégradation du SG1 est donc inévitable avec le temps. Toutefois, cette dégradation est fortement diminuée par rapport au cas de l'homopolymérisation de l'AMA, amorcée par le BlocBuilder® MA, qui n'est pas contrôlée.

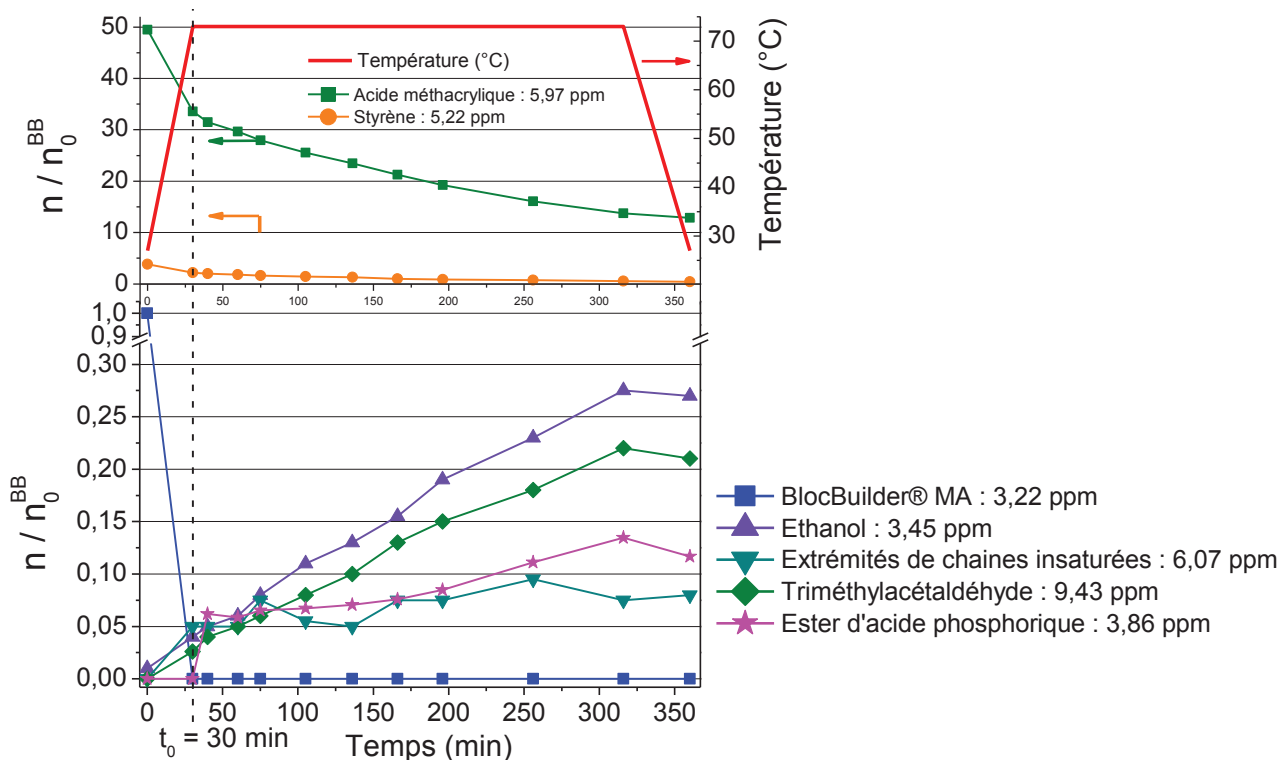


Figure 2-18 : Evolution des quantités (nombre de moles relatif (n) par rapport à la quantité initiale en BlocBuilder® MA (n_0^{BB})) en chacune des espèces déterminées par RMN ^1H lors du suivi cinétique de la copolymérisation de l'AMA avec un faible pourcentage de styrène (EG123).

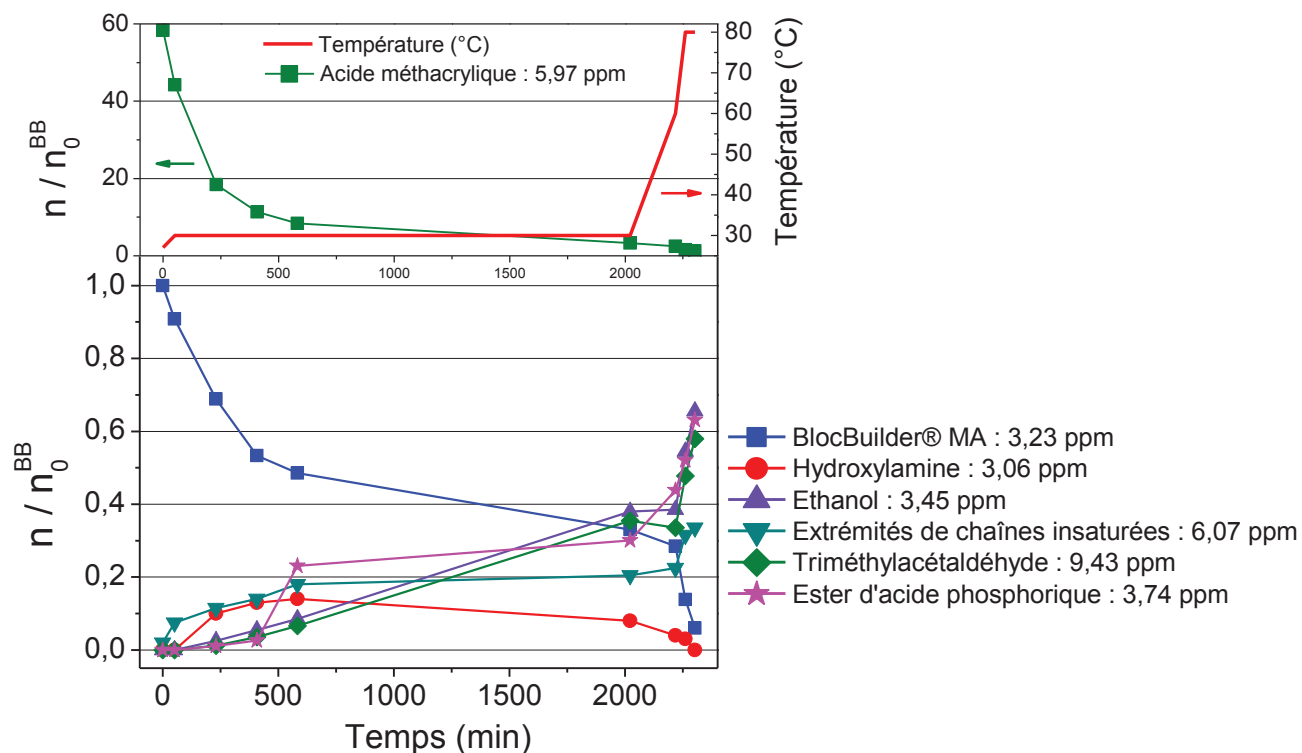


Figure 2-19 : Evolution des quantités (nombre de moles relatif (n) par rapport à la quantité initiale en BlocBuilder® MA (n_0^{BB})) en chacune des espèces déterminées par RMN ^1H lors du suivi cinétique de l'homopolymérisation de l'AMA (EG111).

2.3.3.2 Suivi cinétique par RMN ^{31}P à température constante

Concernant le suivi cinétique de la copolymérisation de l'AMA avec le styrène par RMN ^{31}P (EG123, Figure 2-20), on observe au départ à 27 °C le pic intense du BlocBuilder® MA (26,63 ppm). Dès la montée en température à 73 °C, le BlocBuilder® MA disparaît en faveur d'un massif de pics compris entre 24,83 et 26,14 ppm. Ce massif de pics correspond au polymère fonctionnalisé par l'alcoxyamine, soit du polymère vivant. De plus, l'ester d'acide phosphorique apparaît avec le temps à 0,21 ppm. Enfin, notons que l'hydroxylamine n'est pas observée.

2.3 Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate

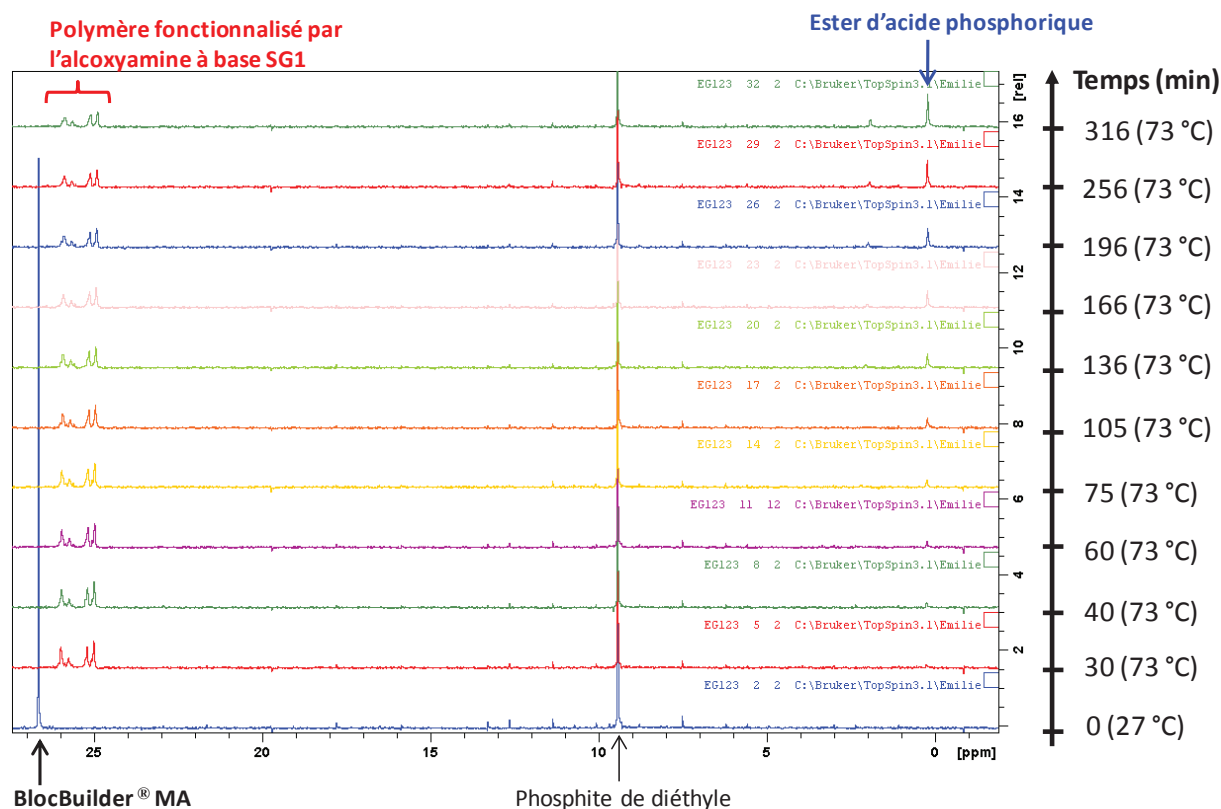


Figure 2-20 : Superposition des spectres RMN ^{31}P de la cinétique de la copolymérisation de l'AMA avec un faible pourcentage de styrène, en fonction du temps et de la température (EG123).

Au niveau du suivi semi-quantitatif (Figure 2-21) pour la copolymérisation de l'AMA avec le styrène, le BlocBuilder® MA a été entièrement consommé au bout de 30 minutes à 73 °C et on retrouve 99%_{BB0} de polymère vivant, fonctionnalisé par l'alcoxyamine à base SG1, et des traces d'ester d'acide phosphorique sont visibles. Avec le temps, la quantité de cette espèce augmente également de façon très lente, tandis que la quantité de produit final vivant diminue lentement. Ainsi, le SG1 en solution va se dégrader de la même façon que lors de l'homopolymérisation de l'AMA. Toutefois, en fin de réaction, après un retour à 27 °C, on obtient encore 62,7%_{BB0} de polymère vivant et seulement 28,5%_{BB0} d'ester d'acide phosphorique. La somme de ces deux pourcentages conduit à 98,4%_{BB0} de produits finaux. On n'atteint pas 100%_{BB0} de produit phosphoré mais les incertitudes, généralement de 5% en RMN, sont d'autant plus grandes que les signaux sont faibles.

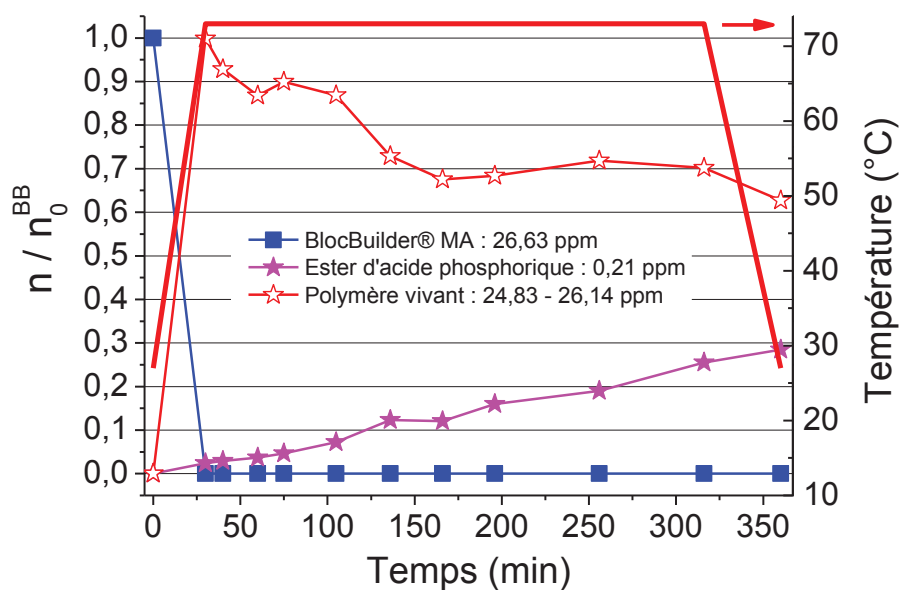


Figure 2-21 : Evolution des quantités (nombre de moles relatif (n) par rapport à la quantité initiale en BlocBuilder® MA (n_0^{BB})) en chacune des espèces déterminées par RMN ^{31}P lors du suivi cinétique de la copolymérisation de l'AMA avec le styrène (EG123).

Concernant l'homopolymérisation de l'AMA à 30 °C (Figure 2-22), on observe que le BlocBuilder® MA est consommé lentement dans le temps à 30 °C, tandis que la teneur en ester d'acide phosphorique augmente lentement. On peut également observer une très faible quantité ($< 5\%_{BB0}$) d'oligomère vivant à 26,23 ppm ainsi que la formation d'hydroxylamine dont la quantité maximale atteint $20\%_{BB0}$ au bout de 649 minutes. Leur évolution est lente à 30 °C, puis pendant la montée en température à 60 puis à 80 °C, on remarque tout de suite l'évolution très rapide des espèces. Le BlocBuilder® MA, l'hydroxylamine et les oligomères vivants disparaissent complètement tandis que la teneur en ester d'acide phosphorique, qui est la seule espèce au final, atteint $98,6\%_{BB0}$.

Finalement, l'analyse fine par RMN de ces deux expériences a montré que les données obtenues sont en parfait accord avec le contrôle qu'induit l'ajout d'un faible pourcentage de styrène lors de la polymérisation de l'AMA amorcée par le BlocBuilder® MA. De plus, il vient d'être montré que le contrôle de la polymérisation par un comonomère ne permet que de défavoriser cinétiquement les réactions secondaires. L'apparition des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 sont inévitables dans le temps dans ces conditions.

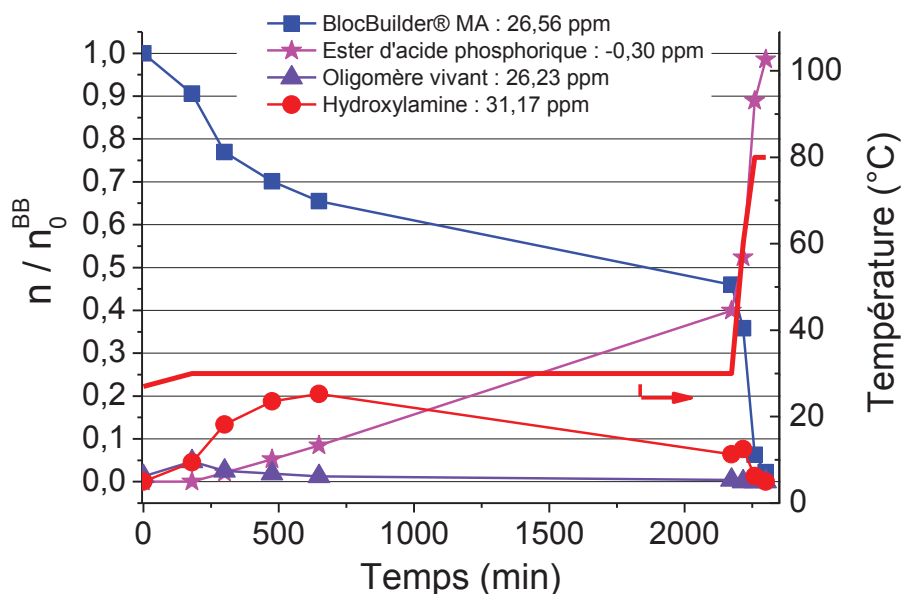


Figure 2-22 : Evolution des quantités (nombre de moles relatif (n) par rapport à la quantité initiale en BlocBuilder® MA (n_0^{BB})) en chacune des espèces déterminées par RMN ^{31}P lors du suivi cinétique de l'homopolymérisation de l'AMA (EG111).

2.3.4 Proposition d'un mécanisme de dégradation de l'hydroxylamine

Ces expériences nous ont montré que le groupement acide carboxylique de l'acide méthacrylique n'a pas d'influence directe sur la dégradation du SG1 en solution organique. Ce sont les radicaux propageants portés par une unité de type méthacrylate qui conduisent à des réactions de transfert d'hydrogène au SG1 formant l'hydroxylamine (Figure 2-23), qui est la première espèce de dégradation du nitroxyde libre. En effet, l'hydroxylamine étant une espèce instable, elle va se dégrader en divers composés représentés sur la Figure 2-24. Ces composés sont alors le résultat de l'hydrolyse de l'hydroxylamine, due à des traces d'eau dans le solvant organique, produisant d'une part l'espèce A, une espèce intermédiaire se décomposant en terbutylamine et en triméthylacétaldéhyde. Notons que ces deux produits sont les réactifs utilisés pour la synthèse du nitroxyde SG1, comme nous le verrons par la suite. D'autre part, l'hydroxylamine se décompose en ester d'acide phosphorique comportant deux groupements éthyloxy. Ces derniers, hydrolysés, vont donner de l'ester d'acide phosphorique comportant un seul groupement éthyloxy et de l'éthanol. Enfin, il est possible que ces derniers composés phosphorés puissent se condenser pour donner des réseaux phosphorés insolubles, indétectables par nos techniques de RMN liquide utilisées dans cette étude. On peut alors se demander quelle peut être l'influence de ces composés issus de la dégradation de l'hydroxylamine sur la polymérisation.

La copolymérisation de l'AMA avec un faible pourcentage de styrène conduit à une polymérisation vivante et l'observation des extrémités de chaîne porteuses de l'alcoxyamine à base SG1 a été possible. La dégradation du SG1 reste néanmoins inévitable dans le temps dans ces conditions et le maximum de chaînes vivantes est obtenu durant les premiers instants de la polymérisation. En effet, au-delà de 30 minutes, la quantité de chaînes fonctionnalisées par l'alcoxyamine à base SG1 diminue

de façon lente mais certaine, avec l'apparition progressive des espèces issues de la dégradation de l'hydroxylamine.

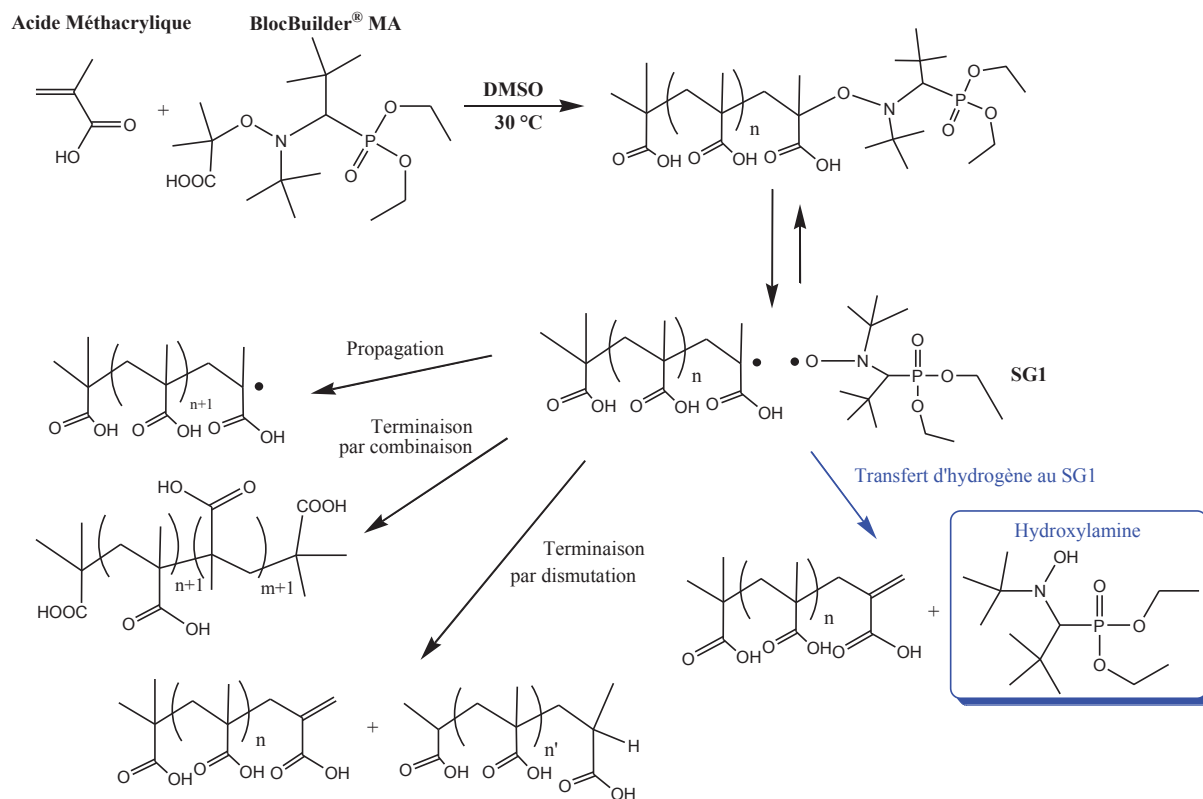


Figure 2-23 : Schéma général des réactions se produisant durant l'homopolymérisation de l'acide méthacrylique amorcée par le BlocBuilder® MA.

Notons que l'homopolymérisation de l'AMA par paliers de température a également été étudiée sans référence interne, la phosphite de diéthyle. Cette expérience (non présentée) donne des résultats identiques à ceux obtenus avec la référence interne (EG110). Toutefois, une trace à peine décelable en RMN ^1H est présente au déplacement chimique de la phosphite de diéthyle. Elle est tellement peu intense qu'elle est considérée comme négligeable comparée à la quantité d'ester d'acide phosphorique formée.

La synthèse du nitroxyde SG1¹⁶ (Figure A-10, Annexe A) a été effectuée à partir de la tertbutylamine et du triméthylacétaldéhyde. L'intermédiaire de réaction correspond à l'espèce A. A l'aide de la phosphite de diéthyle et du complexe $\text{BF}_3(\text{OEt})_2$, un aminophosphonate est obtenu. Ce dernier est ensuite oxydé par de l'acide péraétique, conduisant à l'obtention du nitroxyde SG1. Lors de nos expériences, la tertbutylamine et le triméthylacétaldéhyde obtenus en fin de réaction correspondent aux molécules de départ utilisées pour la synthèse du nitroxyde SG1, ce qui n'est pas le cas pour l'ester d'acide phosphorique et l'éthanol.

Notons également qu'un autre schéma des réactions de dégradation de l'hydroxylamine a été proposé par le Docteur Didier Gignes (Figure 2-25), en particulier pour la formation de l'espèce A qui pourrait être une nitrone. Cette dernière s'hydrolyserait en triméthylacétaldéhyde et en 2-méthyle-2-nitrosopropane.

2.3 Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate

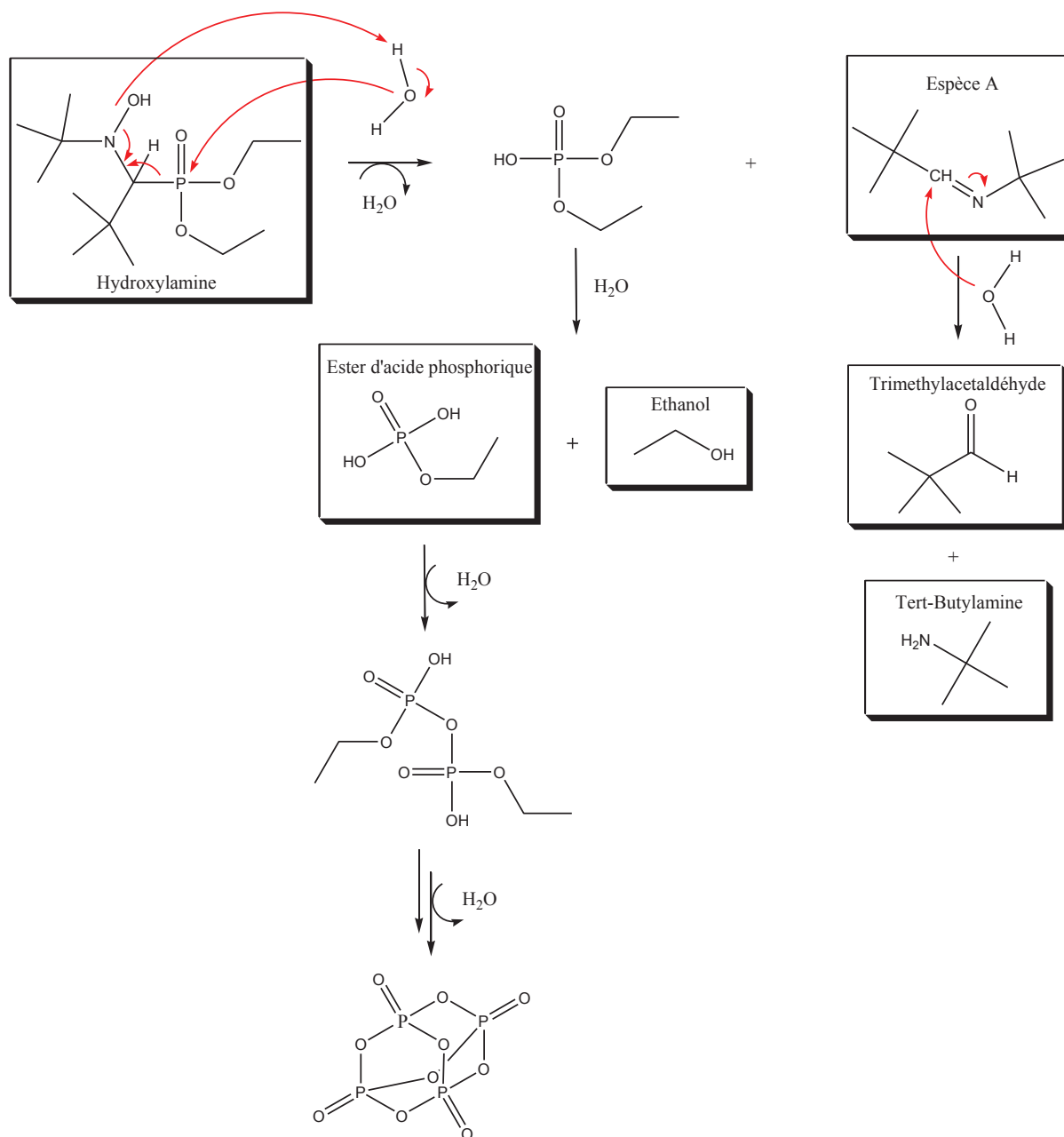


Figure 2-24 : Schéma des réactions de dégradation possibles de l'hydroxylamine en présence de traces d'eau. Les espèces encadrées ont été observées par RMN lors de cette étude. Les autres molécules sont des hypothèses.

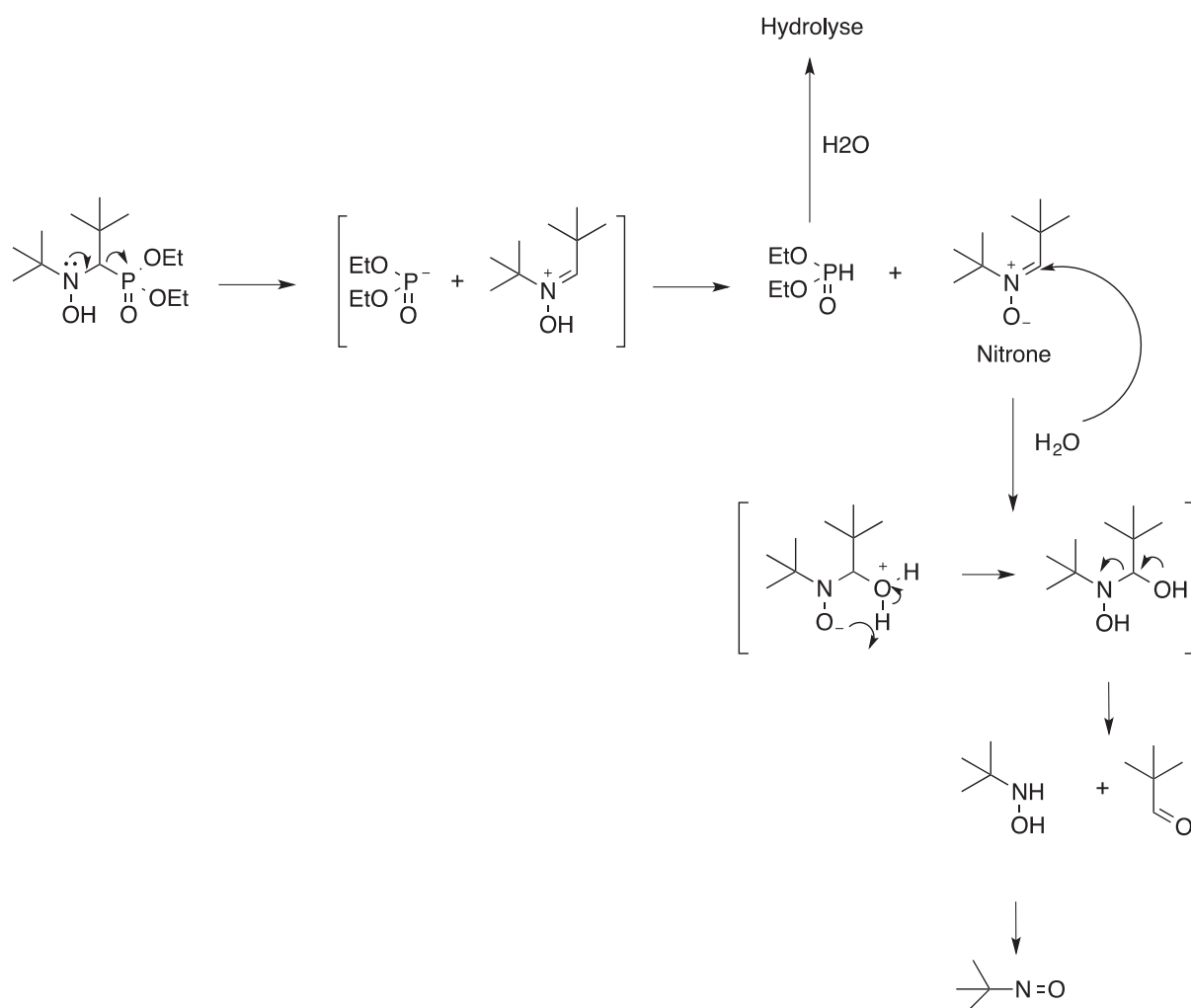


Figure 2-25 : Schéma des réactions de dégradation possibles de l'hydroxylamine en présence de traces d'eau, proposés par le Docteur Didier Gignes.

2.4 Etude de la synthèse de macroalcoxyamines en solution aqueuse

Cette partie traite de la synthèse en solution aqueuse des macroalcoxyamines à partir d'acide méthacrylique ou de méthacrylate de sodium, avec un faible pourcentage de styrène sulfonate de sodium, utilisant le BlocBuilder[®] MA comme amorceur de la copolymérisation. Contrairement aux synthèses de macroalcoxyamines effectuées dans le DMSO, ces synthèses en milieu aqueux limitent l'utilisation de solvant organique et l'étape de purification du macroamorceur avant son utilisation en polymérisation en émulsion. Cependant, très peu d'études ont été effectuées sur la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en milieu aqueux. Après de brefs rappels bibliographiques sur la NMP dans l'eau, nous examinerons la synthèse de macroalcoxyamines à base d'AMA et de SS dans l'eau à pH basique ou acide. En milieu acide, les coefficients de réactivité du système de copolymérisation seront déterminés.

2.4.1 Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en solution aqueuse

Pour la première fois en 2002, des nitroxydes hydrosolubles à base de TEMPO ont été synthétisés et utilisés pour la polymérisation directe dans l'eau à une température élevée de 130 °C. Le contrôle de l'homopolymérisation du SS a été prouvé et le caractère vivant du polymère a été démontré par l'extension de chaîne à partir d'acrylate de sodium dans l'eau.¹⁷

Par la suite, un nitroxyde à base de TIPNO et une alcoxyamine correspondante, hydrosolubles, ont été synthétisés et ont permis la polymérisation dans l'eau du styrène sulfonate de sodium à des températures inférieures à 100 °C conduisant à des polymères bien définis. Ces travaux ont permis d'effectuer pour la première fois la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en milieu aqueux homogène à une température inférieure au point d'ébullition de l'eau, et plus particulièrement à 75 et 95 °C.¹⁸

Phan et al.¹⁹ ont ensuite étudié la polymérisation de plusieurs monomères hydrophiles dans l'eau, à savoir l'acrylamide de *N,N*-diméthyle à 110 °C, le styrène sulfonate de sodium à 85 °C et le chlorure de 2-(acroyloxy)éthylbenzyl diméthyl ammonium à 95 °C, amorcés par le BlocBuilder[®] MA et contrôlés par le nitroxyde SG1 qui le compose. Les polymérisations sont bien contrôlées et le caractère vivant des chaînes polymères a été démontré. Billon et al. sont parvenus à effectuer la polymérisation radicalaire de l'acrylamide contrôlée par le nitroxyde SG1 dans l'eau à 120 °C en utilisant un amorceur classique (le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-méthylpropionamide))²⁰, pour des températures comprises entre 130 et 160 °C et à l'aide de micro-ondes. La synthèse de copolymères à blocs est alors effectuée de façon contrôlée.²¹

Enfin, le 4-hydroxy-TEMPO a permis le contrôle de la photopolymérisation du méthacrylate de sodium en milieu aqueux à température ambiante.²²

Billon et al. montrent par ailleurs que le confinement du SG1 dans les domaines hydrophobes le rendrait moins sensible au milieu aqueux, lors de la polymérisation de l'acrylamide dans l'eau.²⁰ En

effet, il a été observé que le nitroxyde SG1 n'est pas stable. Il peut se dégrader en conditions acides ($\text{pH} < 5-6$), conduisant à des vitesses de polymérisation élevées et un mauvais contrôle de la polymérisation.²³⁻²⁵ Toutefois, notre équipe a pu réaliser la copolymérisation de l'AMA avec moins de 10% molaire de SS amorcée par le BlocBuilder[®] MA à 76 °C en milieu acide ($\text{pH} = 3,5$) avec succès.⁶ Les résultats ont montré un bon contrôle de la polymérisation et le caractère vivant des polymères a été mis en évidence par le suivi *in situ* par RMN du phosphore permettant d'observer le phosphore du SG1 situé en bout de chaîne, ainsi que par l'extension de chaîne à l'aide du méthacrylate de méthyle en présence d'un faible pourcentage de styrène. Cette étude est le premier exemple de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en milieu aqueux homogène à partir de monomères contenant un acide carboxylique tel que l'AMA. Des temps de réaction faibles et des températures basses semblent être nécessaires pour limiter la dégradation du nitroxyde libre dans ces conditions de faible pH. Enfin, en comparant cette polymérisation effectuée dans l'eau avec celle effectuée dans le DMSO⁵, il a été observé que la vitesse de polymérisation est bien plus élevée dans l'eau que dans le DMSO avec des conversions finales plus élevées atteintes au bout de 2 heures. En effet, notons que la constante de vitesse de propagation k_p de l'AMA, déterminée par photopolymérisation par laser pulsé, vaut $4\,517\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ à 80 °C en milieu aqueux²⁶ et $2\,780\text{ L mol}^{-1}\text{ s}^{-1}$ à 88 °C dans le DMSO²⁷, pour une concentration initiale en AMA de $3,4\text{ mol L}^{-1}$. Cette constante k_p varie donc en fonction de la nature du solvant, de la concentration initiale et du degré d'ionisation²⁸ de l'AMA ainsi que de la température. Finalement, une valeur de k_p élevée et l'instabilité du SG1 en milieu aqueux acide ou en présence d'eau (étude RMN §2.3) déplacera l'équilibre d'activation-désactivation vers une concentration élevée en radicaux, ce qui augmentera la vitesse de polymérisation. Une trop grande vitesse de dégradation du SG1 rendra le contrôle totalement inopérant. La proportion de chaînes vivantes risque alors d'être faible dans l'eau si les conditions restent inadaptées (polymérisation trop longue, température trop élevée).

2.4.2 Synthèse de la macroalcoxyamine en solution aqueuse basique : Influence de la fraction molaire initiale de styrène sulfonate de sodium

La synthèse de macroalcoxyamines en solution aqueuse basique ($\text{pH} 7,5$) n'a jamais été étudiée auparavant. Dans ces conditions de pH, les problèmes de stabilité du SG1 préalablement rencontrés dans les conditions acides pourraient alors être évités.

Les synthèses des macroalcoxyamines ont été effectuées dans un ballon tricol à 76 °C dans l'eau. Le système est composé du méthacrylate de sodium (MANa), monomère commercial, avec un faible pourcentage de SS dans l'eau, amorcé par le BlocBuilder[®] MA. La fraction molaire initiale de SS est variée de 4,7 à 22,9% de façon à étudier son influence sur le contrôle de la polymérisation. La masse molaire moyenne en nombre visée des macroalcoxyamines est proche de $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ pour chacune des synthèses. Les conditions expérimentales et les caractéristiques finales des polymères sont récapitulées dans le Tableau 2-5.

Tableau 2-5 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales des macroalcoxyamines synthétisées dans l'eau en conditions basiques (pH = 7,5) à 76 °C pendant 3 h, pour des fractions molaires initiales de styrène sulfonate de sodium différentes.

Exp.	[MANa] ₀ mol L ⁻¹	[SS] ₀ mol L ⁻¹	[BB] ₀ mol L ⁻¹	[SG1] ₀ /[BB] ₀ %	f _{SS,0} ^a %	M _{n th, x=1} ^b g mol ⁻¹	x _{mol} ^c %	M _{n th, xw} ^b g mol ⁻¹	M _{n exp} ^d g mol ⁻¹	M _w /M _n ^d
EG26	1,43	0,059	1,8 × 10 ⁻²	9,6	4,7	9 770	85,3	8 420	13 400	1,5
EG25	1,96	0,124	1,9 × 10 ⁻²	11,2	6,2	12 870	85,0	11 080	16 000	1,5
EG16	1,99	0,191	2,6 × 10 ⁻²	8,8	9,4	10 140	79,5	8 270	16 500	1,8
EG38	1,99	0,303	2,9 × 10 ⁻²	10,2	15,4	9 860	62,1	6 560	15 700	1,6
EG39	1,99	0,403	3,2 × 10 ⁻²	9,9	18,2	9 810	62,3	6 670	16 200	1,5
EG46	1,97	0,488	3,4 × 10 ⁻²	10,0	22,9	9 750	31,7	3 880	13 700	1,3

^a Fraction molaire initiale de SS, déterminée par RMN ¹H.

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th, xw} = M_{BB} + \frac{m_{MANa} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec $M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}$ et x_w la conversion globale massique calculée selon $x_w = x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{MANa} \times w_{MANa,0}$ avec x_{SS} et x_{MANa} les conversions individuelles du SS et du MANa respectivement et $w_{SS,0}$ et $w_{MANa,0}$ leur fraction massique initiale dans le mélange.

^c $x_{mol} = (x_{SS} \times f_{SS,0} + x_{MANa} \times f_{MANa,0}) \times 100$ est la conversion globale molaire, avec x_{SS} et x_{MANa} les conversions individuelles du SS et du MANa respectivement et $f_{SS,0}$ et $f_{MANa,0}$ les fractions molaires initiales dans le mélange.

^d Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

L'évolution des conversions molaires globales en fonction du temps (Figure 2-26 à gauche) montre que la polymérisation est d'autant plus rapide que le taux de SS est faible. De plus, les synthèses EG26 et EG25, pour lesquelles les fractions molaires initiales de SS sont de 4,7 et 6,2% respectivement, atteignent au bout de 90 minutes un plateau de conversion molaire dont les valeurs finales sont de 85,5 et 85,0%. Les autres synthèses à teneur plus élevée en SS n'ont pas le même comportement. En effet, les conversions évoluent de façon très lente durant la première heure de polymérisation et ne dépassent pas 30%. La conversion ne commence à augmenter plus rapidement qu'à partir de 90 minutes de réaction. Au bout de 180 minutes, les valeurs de conversion atteintes sont d'autant plus élevées que le taux initial de SS est faible. A l'inverse, pour un taux initial de SS de 22,9%, on atteint une conversion molaire de 31,7% seulement. A trop forte teneur en SS dans le mélange initial de monomères, le système n'incorpore plus d'unités isolées dans les chaînes mais probablement de plus longues séquences de SS. On ne bénéficie donc plus de l'effet des unités pénultièmes d'AMA sur la vitesse de dissociation des alcoxyamines. La polymérisation est alors fortement ralentie. L'augmentation ultérieure de la vitesse de la polymérisation serait liée au fait que le SS n'est plus suffisant pour favoriser la formation d'alcoxyamine terminale, ce qui conduirait par conséquent à l'absence du contrôle de la polymérisation.

L'évolution de $\ln(1/(1-x_{mol}))$ en fonction du temps (Figure 2-26 à droite) indique que la concentration en radicaux reste constante uniquement durant les premiers temps de la polymérisation, pour des conversions relativement faibles. Pour les synthèses EG26 ($f_{ss,0} = 4,7\%$) et EG25 ($f_{ss,0} = 6,2\%$), la

concentration en radicaux n'est constante que durant les 45 premières minutes de polymérisation, soit jusqu'à des conversions comprises entre 50 et 60%. Pour les autres synthèses, dont le taux de SS est compris entre 9,4 et 22,9%, elle ne l'est que jusqu'à ce que la conversion atteigne 30%.

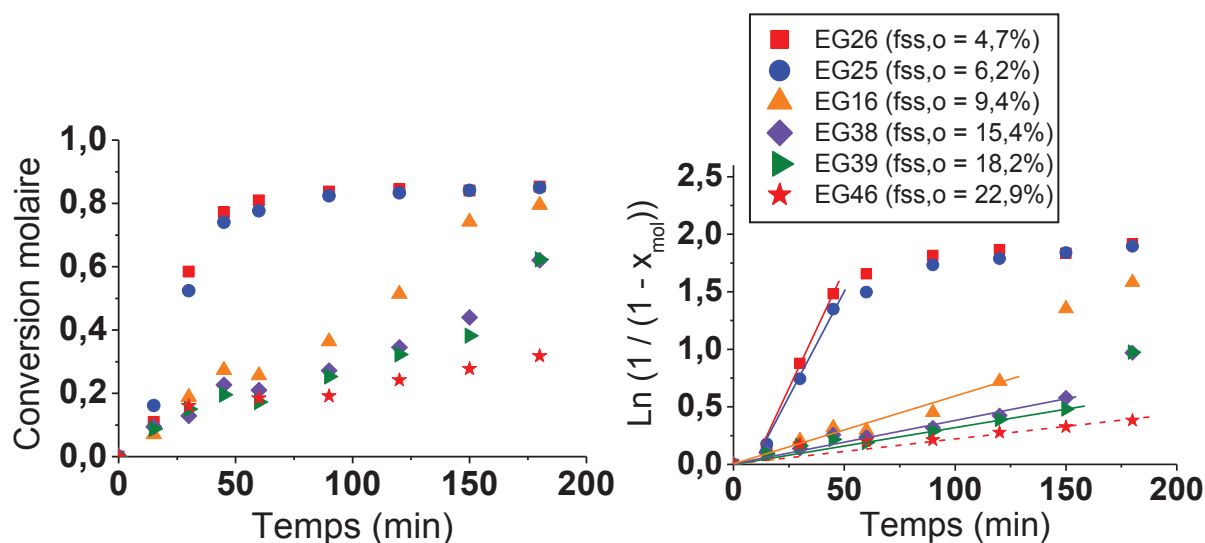


Figure 2-26 : A gauche : Evolution des conversions molaires globales en fonction du temps, déterminées par RMN ^1H . A droite : $\ln(1/(1-x_{mol}))$ en fonction du temps, pour les synthèses des macroalcoxyamines dans l'eau en conditions basiques à 76 °C, pour des fractions molaires initiales de styrène sulfonate de sodium différentes.

Les M_n sont au moins deux à trois fois supérieures aux valeurs théoriques (Figure 2-27). De plus, les M_n des synthèses EG26, EG25 et EG16, comprenant 4,7%, 6,2% et 9,4% de SS dans le mélange initial, n'évoluent pas de manière linéaire avec la conversion. En revanche, les synthèses EG38 ($f_{ss,0} = 15,4\%$) et EG39 ($f_{ss,0} = 18,2\%$) ont des M_n qui augmentent linéairement par rapport aux valeurs théoriques même s'il y a toujours un écart. Enfin, le polymère EG46 ($f_{ss,0} = 22,9\%$) possède quelques points expérimentaux qui évoluent de manière linéaire avec la conversion, mais l'écart entre les valeurs expérimentales et les valeurs théoriques se creuse avec la conversion, jusqu'à être 3,5 fois plus élevée. Cet écart peut être cohérent avec le fait que la teneur en SS est trop élevée, ce qui favoriserait la formation des longues séquences d'unités SS en fin de chaîne. Ces dernières diminueraient la propagation sur ces chaînes au profit des autres chaînes qui sont actives.

La distribution des masses molaires devient de plus en plus large avec la conversion. Les valeurs de dispersité sont proches de 1,2 au début de la polymérisation, puis elles augmentent avec la conversion pour toutes les synthèses jusqu'à atteindre des valeurs comprises entre 1,3 et 1,6, sauf pour la synthèse EG16 ($f_{ss,0} = 9,4\%$) qui atteint une valeur élevée de 1,8.

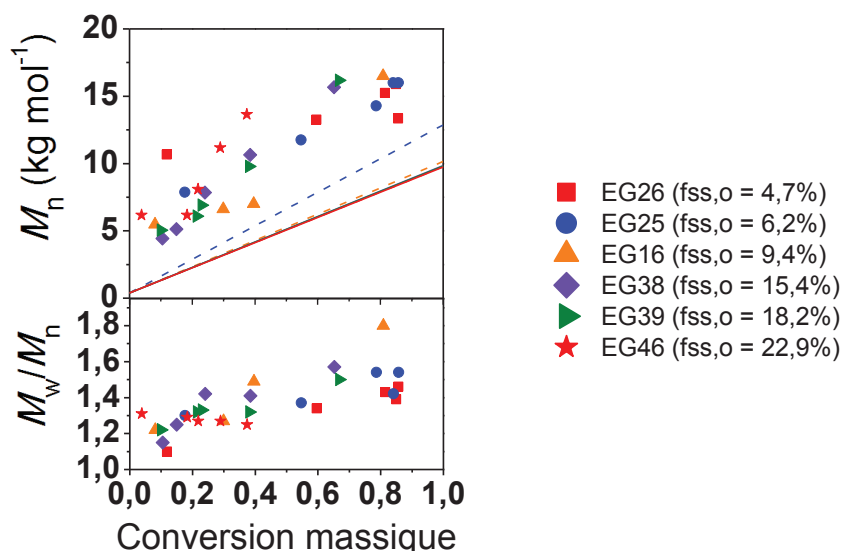


Figure 2-27 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et des dispersités en fonction des conversions globales massiques, déterminées par SEC dans le DMF + LiBr. La masse molaire moyenne en nombre théorique est calculée selon $M_{n,th,xw} = M_{BB} + \frac{m_{MANa} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec $M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}$ et x_w la conversion globale massique calculée selon $x_w = x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{MANa} \times w_{MANa,0}$ avec x_{SS} et x_{MANa} les conversions individuelles du SS et du MANa respectivement et $w_{SS,0}$ et $w_{MANa,0}$ les fractions massiques initiales dans le mélange.

Les pics de SEC sont représentés sur la Figure 2-28 pour chacune des synthèses. De manière générale, les pics se déplacent vers les hautes masses molaires avec la conversion. Parmi ces synthèses, seuls les pics de la synthèse EG26 ne présentent pas d'épaulement résiduel du côté des faibles masses durant les premiers temps de polymérisation. On obtient un pic gaussien mais large. Cependant, le déplacement de ce pic n'est pas suffisant pour affirmer que toutes les chaînes croissent simultanément. Pour les autres synthèses, un épaulement aux faibles masses au niveau des pics de SEC signale la présence d'oligomères qui disparaissent avec l'augmentation de la conversion.

D'après ces résultats, les copolymérisations du méthacrylate de sodium avec différents pourcentages de styrène sulfonate de sodium dans l'eau ne présentent pas les critères d'une polymérisation contrôlée. Soit le taux de SS n'est pas suffisant pour le bon contrôle de la polymérisation, soit le taux de SS est trop élevé, induisant la formation de trop longues séquences de SS en fin de chaînes et limitant la conversion en monomère. En effet, pour la synthèse des macroalcoxyamines contenant une fraction initiale en SS inférieure à 9,4%, les terminaisons irréversibles sont très rapides. En effet, la quantité de SS n'est pas suffisante pour contrôler la polymérisation. Pour les synthèses des macroalcoxyamines contenant une fraction initiale en SS supérieure à 9,4%, l'amorçage est trop lent.

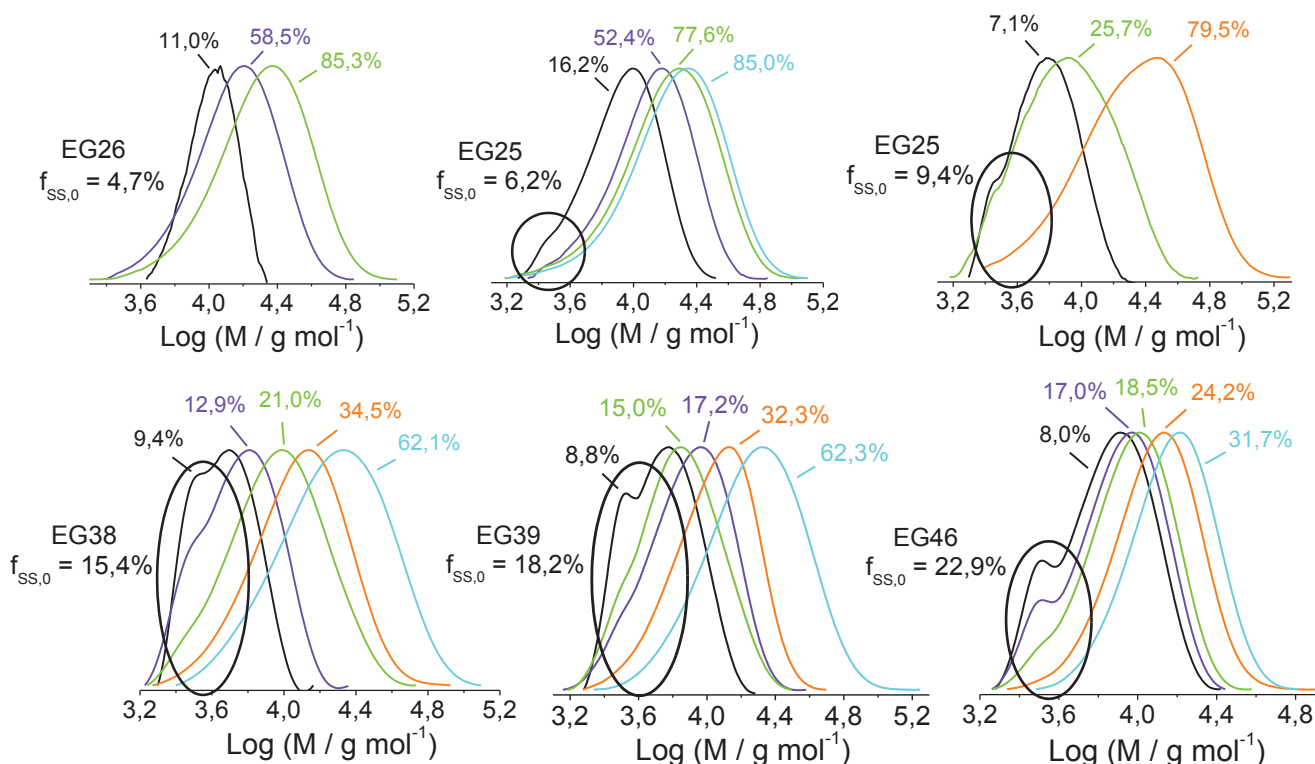


Figure 2-28 : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale molaire pour chacune des synthèses, déterminés par SEC dans le DMF + LiBr.

2.4.3 Synthèse de la macroalcoxyamine en milieu aqueux acide : Influence de la concentration en amorceur, de la température et de la concentration initiale en monomère

La copolymérisation radicalaire contrôlée par le SG1 de l'AMA avec le SS en milieu aqueux a été préalablement étudiée par S. Brusseau lors de sa thèse.⁷ Elle a montré que la présence de SG1 libre n'influait pas la vitesse de polymérisation ou la concentration en radicaux propageants. De plus, quelle que soit la concentration en BlocBuilder[®] MA, permettant d'obtenir des M_n théoriques à conversion totale de 10 250, 19 500 et 44 600 g mol⁻¹, l'évolution des M_n reste toujours linéaire. Enfin, les fractions molaires initiales en SS avaient été fixées à 4%, 8% et 19%. L'augmentation de la concentration en SS diminuait la vitesse de polymérisation mais les masses molaires n'étaient pas influencées par ce dernier paramètre. Enfin, des temps de réaction courts et des températures basses apparaissent comme des paramètres clés pour réduire la dégradation du nitroxyde libre.⁶ Le caractère vivant de ces copolymères a été montré lors de l'étude par RMN ³¹P *in situ* par l'observation d'un massif de pics ayant une résonance caractéristique de la présence de SG1 à l'extrémité des chaînes polymères. De plus, une extension de chaîne avec le styrène dans le DMSO à 120 °C avait été effectuée avec succès à partir d'une macroalcoxyamine, synthétisée dans l'eau pendant 15 minutes à 76 °C puis purifiée et séchée. Le déplacement complet des pics de SEC avait permis de montrer le réamorçage quantitatif par la macroalcoxyamine.

Ainsi, une étude plus approfondie a-t-elle été effectuée ici sur les synthèses de ces macroalcoxyamines en milieu aqueux acide puisqu'elles ont montré un bon caractère vivant. L'objectif de cette étude a été d'optimiser l'élaboration des macroalcoxyamines synthétisées à partir d'AMA pour l'utilisation comme macroamorceurs lors de la polymérisation en émulsion sans tensioactif dans un procédé monotope. La vitesse de polymérisation ne doit pas être trop grande pour permettre la bonne reproductibilité de la synthèse et ainsi de stopper la polymérisation à une conversion choisie.

La copolymérisation de l'AMA avec un faible pourcentage de SS amorcée par le BlocBuilder[®] MA a été étudiée en milieu acide en conservant le pH naturel de la solution d'AMA, à savoir 3,5. La fraction molaire initiale de SS a été arbitrairement fixée à 7,9%. Les synthèses ont été conduites pendant 180 minutes à 55, 65 et 76 °C pour trois concentrations différentes en AMA, à savoir environ 1,7, 3,5 et 5,0 mol L⁻¹ et pour des concentrations initiales en amorceur comprises entre $1,8 \times 10^{-2}$ et $6,4 \times 10^{-2}$ mol L⁻¹. Les conditions expérimentales et les caractéristiques finales des polymères sont récapitulées dans le Tableau 2-6.

Tableau 2-6 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales des macroalcoxyamines synthétisées dans l'eau en conditions acides (pH = 3,5) pendant 180 min (3 h), avec une fraction molaire initiale de styrène sulfonate de sodium de 7,9%, pour des températures, des concentrations initiales en BlocBuilder[®] MA et des concentrations initiales en acide méthacrylique différentes.

Exp.	T (°C)	[AMA] ₀ mol L ⁻¹	[SS] ₀ mol L ⁻¹	[BB] ₀ mol L ⁻¹	[SG1] ₀ /[BB] ₀ %	$M_{n,th,x=1}$ ^a g mol ⁻¹	x_{mol} ^b %	$M_{n,th,xw}$ ^a g mol ⁻¹	$M_{n,exp}$ ^c g mol ⁻¹	M_w/M_n ^c
EG56	76	1,71	0,147	$1,9 \times 10^{-2}$	9,3	9 520	98,3	9 380	20 300	1,3
EG57	65	1,70	0,146	$1,8 \times 10^{-2}$	9,7	9 950	75,5	7 840	14 300	1,3
EG85		1,62	0,139	$3,0 \times 10^{-2}$	9,8	5 930	73,1	4 560	11 000	1,3
EG70	55	1,72	0,147	$1,9 \times 10^{-2}$	9,6	9 630	33,2	2 800	9 900	1,3
EG83		1,61	0,138	$3,1 \times 10^{-2}$	9,5	5 860	43,3	2 910	7 700	1,3
EG58	76	3,50	0,301	$3,9 \times 10^{-2}$	10,0	9 760	78,4	7 960	17 600	1,4
EG65	65	3,51	0,302	$3,9 \times 10^{-2}$	9,3	9 800	69,2	7 120	14 000	1,3
EG86		3,42	0,293	$6,4 \times 10^{-2}$	9,2	5 940	85,2	5 200	11 300	1,3
EG71	55	3,49	0,299	$3,9 \times 10^{-2}$	10,5	9 640	38,0	3 930	10 400	1,3
EG84		3,37	0,290	$6,2 \times 10^{-2}$	9,8	5 990	52,7	3 530	9 400	1,3
EG66	76	4,78	0,410	$5,1 \times 10^{-2}$	9,6	10 020	75,1	7 880	16 600	1,4
EG68	65	4,99	0,426	$5,6 \times 10^{-2}$	9,4	9 600	76,2	7 630	19 000	1,4
EG69	55	4,87	0,420	$5,4 \times 10^{-2}$	9,8	9 770	30,4	4 050	11 000	1,3

^a Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n,th,xw} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec $M_{BB} = 381$ g mol⁻¹ et x_w la conversion globale massique calculée selon $x_w = x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}$ avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $w_{SS,0}$ et $w_{AMA,0}$ leur fraction massique initiale dans le mélange.

^b $x_{mol} = (x_{SS} \times f_{SS,0} + x_{AMA} \times f_{AMA,0}) \times 100$ est la conversion globale molaire, avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $f_{SS,0}$ et $f_{AMA,0}$ les fractions molaires initiales dans le mélange.

^c Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

L'évolution de la conversion molaire globale en fonction du temps (Figure 2-29) indique qu'il n'y a pas d'influence de la concentration en monomère sur la vitesse de polymérisation pour une même température. De plus, la faible variation de la concentration initiale en BlocBuilder® MA n'a pas non plus d'influence significative sur la vitesse de polymérisation. Finalement, seule la température influence fortement la vitesse de polymérisation. En effet, on observe trois tendances distinctes au niveau de la superposition des courbes cinétiques. Plus la température augmente, plus l'évolution de la conversion est rapide et atteint des hautes valeurs de conversions pour un temps donné. i) A 76 °C, les conversions atteignent très rapidement un plateau à des valeurs élevées, soit 98,3% pour la synthèse EG56. Pour les deux autres synthèses effectuées à 76 °C (EG58 et EG66), les concentrations sont trop élevées pour pouvoir prélever le milieu réactionnel qui est devenu très visqueux au-delà de 80% de conversion. Toutefois, la tendance indique clairement que ces synthèses atteignent des hautes conversions. Au bout de 15 minutes de polymérisation, environ 40% des monomères sont consommés pour ces trois réactions, ce qui est très rapide et difficilement contrôlable si l'on veut stopper la réaction à une conversion donnée. ii) A 55 °C, la conversion évolue très peu, et dans le meilleur des cas (EG84), le plateau de conversion semble être atteint à 52,7% au bout de 150 minutes. iii) Enfin, une température de 65 °C semble être un bon compromis pour obtenir des conversions élevées tout en maintenant une évolution modérée.

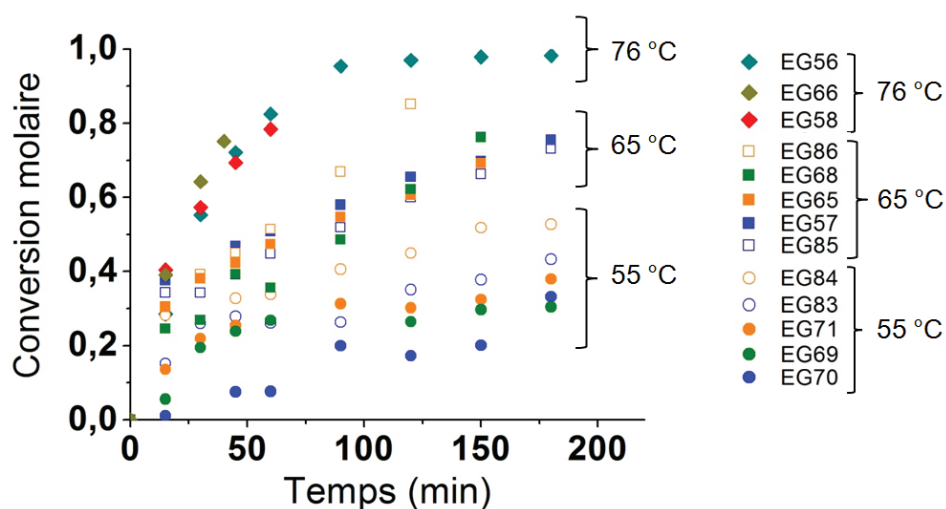


Figure 2-29 : Evolution des conversions molaires globales en fonction du temps, déterminée par RMN ^1H , pour les synthèses des macroalcoxyamines dans l'eau en conditions acides, pour des températures, des concentrations initiales en amorceur et des concentrations initiales en acide méthacrylique différentes.

L'analyse par SEC a été effectuée pour chacune des synthèses. Celles dont la masse molaire moyenne en nombre visée est proche de $10\,000\text{ g mol}^{-1}$ sont représentées Figure 2-30. L'augmentation linéaire des M_n avec la conversion indique que toutes les polymérisations sont contrôlées. Notons que pour la polymérisation EG70, les M_n augmentent de façon linéaire malgré deux points fluctuants. Toutefois, les valeurs expérimentales sont de 1,5 à 3 fois plus élevées que les valeurs théoriques. Ce phénomène pourrait une nouvelle fois s'expliquer par la présence de diades SS-SS terminées par le SG1, limitant la croissance de ces dernières.

Enfin, notons que les dispersités finales ont tendance à augmenter avec la conversion. Elles augmentent d'autant plus que la concentration initiale en AMA est élevée. Elles restent toutefois faibles, de 1,2 en début de polymérisation jusqu'à 1,4 au bout de 180 minutes de polymérisation. Notons que seule la synthèse EG57 possède des dispersités plus élevées que les autres synthèses aux faibles conversions, puis les valeurs diminuent avec l'augmentation de la conversion.

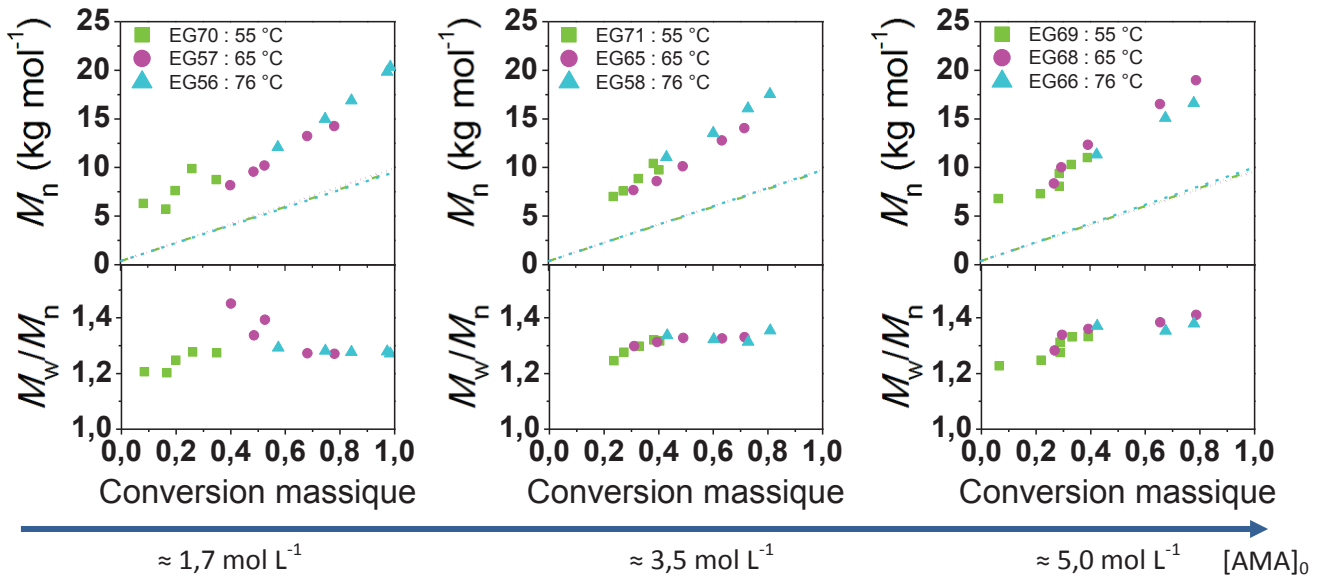


Figure 2-30 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et des dispersités en fonction des conversions globales massiques pour les polymérisations visant $M_n = 10\,000\text{ g mol}^{-1}$, déterminées par SEC dans le DMF + LiBr. La masse molaire moyenne en nombre théorique est calculée selon $M_{n,th,xw} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec $M_{BB} = 381\text{ g mol}^{-1}$ et x_w la conversion globale massique calculée selon $x_w = x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}$ avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $w_{SS,0}$ et $w_{AMA,0}$ les fractions massiques initiales dans le mélange.

Enfin, notons le déplacement complet des pics de SEC vers les plus hautes masses molaires avec l'augmentation de la conversion (Figure 2-31). L'absence d'épaulement aux faibles masses molaires montre la croissance de la macroalcoxyamine et son caractère vivant.

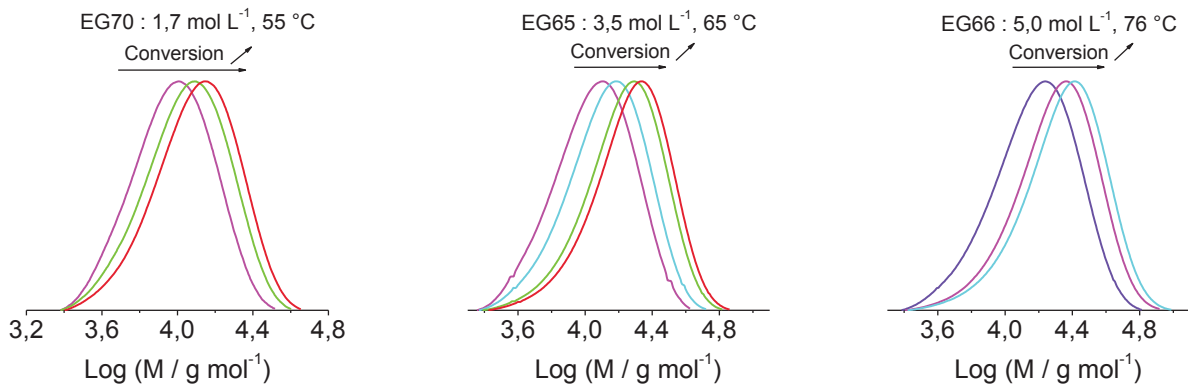


Figure 2-31 : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale molaire respective pour les synthèses EG70, EG65 et EG66 des macroalcoxyamines de M_n visée $10\,000\text{ g mol}^{-1}$, déterminés par SEC dans le DMF + LiBr.

Concernant les synthèses visant des masses molaires moyennes en nombre proches de $6\,000\text{ g mol}^{-1}$, les valeurs expérimentales augmentent également linéairement avec la conversion en monomères, toujours avec un écart par rapport aux valeurs théoriques. Les dispersités augmentent avec la conversion mais restent toutefois basses, à savoir proches de 1,3. Enfin, le déplacement des pics de SEC vers les plus hautes masses molaires s'effectue également sans épaulement résiduel.

Pour conclure, différents paramètres ont été variés lors de la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec 7,9% molaire de styrène sulfonate de sodium dans le mélange initial. Ces polymérisations en conditions acides ($\text{pH} = 3,5$) donnent de meilleurs résultats qu'en conditions basiques. Ces polymérisations présentent bien les critères d'un système contrôlé. La température augmente de façon significative la vitesse de polymérisation et le contrôle reste bon. Une température de polymérisation de $65\text{ }^{\circ}\text{C}$ est un choix arbitraire permettant un compromis acceptable entre un système vivant, contrôlé et suffisamment lent pour permettre l'obtention de conversions précises à un temps donné. De plus, la concentration initiale en BlocBuilder[®] MA n'influence pas l'évolution linéaire des masses molaires moyennes en nombre. Enfin, il s'est révélé que l'augmentation de la concentration initiale en acide méthacrylique augmente légèrement les dispersités.

2.4.4 Détermination des rapports de réactivité de l'acide méthacrylique et du styrène sulfonate de sodium lors de leur copolymérisation en milieu aqueux acide

Il a été montré que le comonomère styrène sulfonate de sodium permet de contrôler la polymérisation de l'AMA dans un système de polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes. Dans la partie précédente, la température et les concentrations initiales en AMA et en amorceur ont été variées pour un taux initial de SS de 7,9%. Dans cette partie, le taux initial de SS a été pris compte pour étudier son influence dans le contrôle de la polymérisation. Les rapports de réactivité de chacun de ces deux monomères seront déterminés dans ce système en milieu acide ainsi que la quantité nécessaire de SS pour contrôler la polymérisation.

2.4.4.1 Synthèse de la macroalcoxyamine en milieu aqueux acide : Influence de la fraction initiale en styrène sulfonate de sodium

Les rapports de réactivité associés à l'AMA et au SS lors de leur copolymérisation dans le DMSO avaient été établis à partir des données acquises lors du suivi cinétique des copolymérisations par RMN ^1H directement dans les tubes de Young.⁵ Dans notre système, le BlocBuilder[®] MA présente une mauvaise solubilité dans l'eau en condition acide à température ambiante. Une agitation est alors nécessaire lors du chauffage afin d'homogénéiser au mieux le milieu réactionnel. Le suivi cinétique des polymérisations s'en trouve alors plus difficile du point de vue pratique. C'est pourquoi, les réactions de copolymérisation dans l'eau n'ont pas été effectuées *in situ* dans un tube de Young mais

en ballon. Des prélèvements réguliers ont été effectués puis analysés par RMN ^1H pour chaque point de la cinétique de polymérisation.

Les copolymérisations de l'acide méthacrylique avec le styrène sulfonate de sodium, amorcées par le BlocBuilder[®] MA, ont été effectuées à 65 °C dans un ballon tricol et conduites jusqu'à 450 minutes. La fraction molaire initiale de styrène sulfonate de sodium a été variée de 2,1 à 28,8% pour des masses molaires moyennes en nombre visées proches de 10 000 g mol⁻¹ et une concentration initiale en acide méthacrylique de 3,5 mol L⁻¹. La consommation des monomères a été suivie par RMN ^1H et les polymères ont été caractérisés par SEC. Les conditions expérimentales et les caractéristiques finales des polymères sont présentées dans le Tableau 2-7.

Tableau 2-7 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales des macroalcoxyamines synthétisées dans l'eau en conditions acides (pH = 3,5), à 65 °C, [AMA]₀ = 3,5 mol L⁻¹, pour des fractions molaires initiales de styrène sulfonate de sodium différentes.

Exp.	[SS] ₀ mol L ⁻¹	[BB] ₀ mol L ⁻¹	[SG1] ₀ /[BB] ₀ (%)	f _{SS,0} ^a %	M _{n th, x=1} ^b g mol ⁻¹	x _{mol} ^c %	M _{n th, xw} ^b g mol ⁻¹	M _{n exp} ^d g mol ⁻¹	M _w /M _n ^d	t min
EG116	0,071	3,3 × 10 ⁻²	9,7	2,1	9 960	82,2	8 290	19 400	1,7	45
EG117	0,183	3,6 × 10 ⁻²	10,0	4,7	9 870	82,5	8 320	14 600	1,7	90
EG118	0,305	3,9 × 10 ⁻²	10,0	7,4	9 840	86,7	8 700	18 800	1,5	180
EG139	0,385	4,0 × 10 ⁻²	9,8	9,3	9 920	71,7	7 520	16 300	1,6	225
EG136	0,564	4,7 × 10 ⁻²	9,7	12,8	9 360	72,8	7 280	19 400	1,5	360
EG119	0,897	5,3 × 10 ⁻²	9,3	18,9	9 750	63,8	6 850	18 300	1,5	360
EG120	1,481	6,6 × 10 ⁻²	9,9	28,8	9 550	67,7	7 010	17 900	1,5	450

^a Fraction molaire initiale de SS, déterminée par RMN ^1H .

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th, xw} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec $M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}$ et x_w la conversion globale massique calculée selon $x_w = x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}$ avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $w_{SS,0}$ et $w_{AMA,0}$ leur fraction massique initiale dans le mélange.

^c $x_{mol} = (x_{SS} \times f_{SS,0} + x_{AMA} \times f_{AMA,0}) \times 100$ est la conversion globale molaire, avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $f_{SS,0}$ et $f_{AMA,0}$ les fractions molaires initiales dans le mélange.

^d Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

Les conversions molaires globales en fonction du temps (Figure 2-32) évoluent de manière différente en fonction du taux de styrène sulfonate de sodium. La polymérisation est d'autant plus lente qu'il y a plus de SS dans le mélange initial. Quelle que soit la synthèse, on obtient des conversions convenables, à savoir 67,7% au bout de 450 minutes pour un taux élevé en SS de 28,8%. On obtient 82,2% au bout de 45 minutes seulement, pour un taux faible en SS de 2,1%.

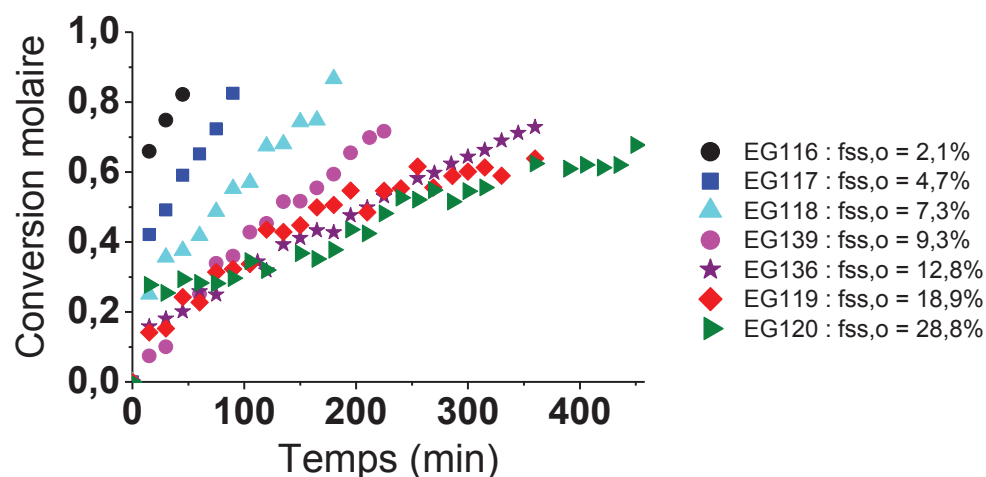


Figure 2-32 : Evolution des conversions molaires globales en fonction du temps, déterminées par RMN ^1H , pour des fractions molaires initiales de styrène sulfonate de sodium différentes.

Les masses molaires moyennes en nombre (Figure 2-33 à gauche) évoluent linéairement avec la conversion. Les valeurs expérimentales sont encore une fois plus élevées que les valeurs théoriques. Le taux initial en SS n'a pas d'influence significative sur l'évolution des M_n . Les dispersités sont comprises entre 1,5 et 1,7 aux conversions finales. On peut constater qu'elles ont tendance à augmenter avec la conversion. Elles sont d'autant plus élevées que le taux initial en SS est faible. Quant aux chromatogrammes d'exclusion stérique (Figure 2-33 à droite), ils se déplacent tous vers les plus hautes masses molaires avec l'augmentation de la conversion et ne présentent pas d'épaulement résiduel. Ces données de SEC nous indiquent un bon contrôle de la polymérisation.

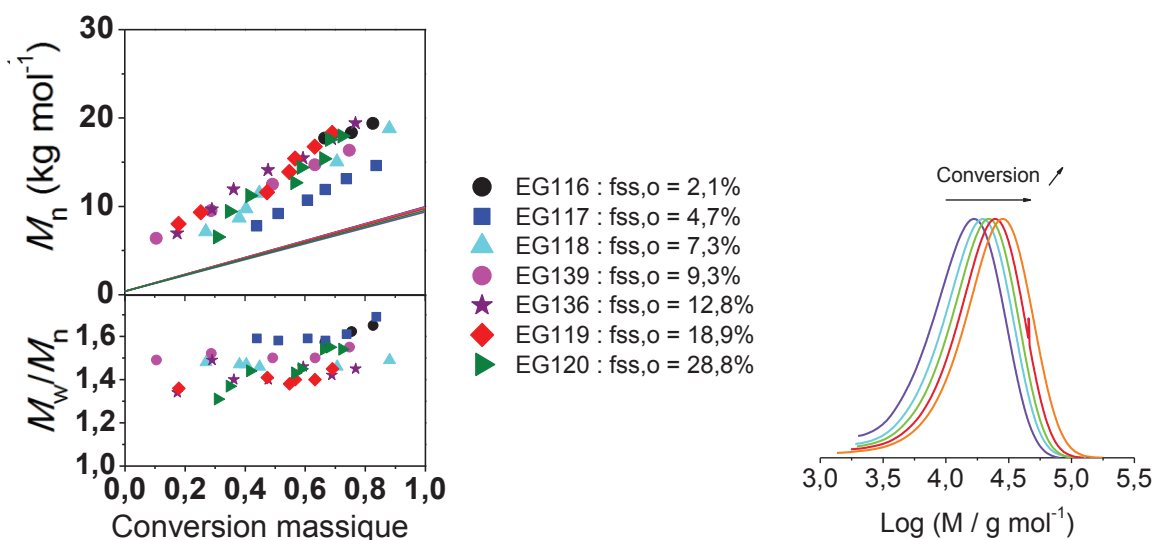


Figure 2-33 : A gauche : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et des dispersités en fonction des conversions globales massiques pour des fractions molaires initiales de styrène sulfonate de sodium différentes. La masse molaire moyenne en nombre théorique est calculée selon $M_{n,th,xw} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec $M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}$ et $x_w = x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}$ avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $w_{SS,0}$ et $w_{AMA,0}$ les fractions massiques initiales dans le mélange. A droite : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion pour la synthèse EG117 (f_{SS,0} = 4,7%). Les résultats ont été déterminés par SEC dans le DMF + LiBr.

Finalement, il a été possible de contrôler la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec le styrène sulfonate de sodium, amorcées par le BlocBuilder[®] MA dans l'eau à pH acide, sur une large gamme de teneurs en SS.

2.4.4.2 Détermination des rapports de réactivité de l'acide méthacrylique et du styrène sulfonate de sodium en milieu aqueux acide

La détermination des rapports de réactivité lors de la copolymérisation de deux monomères dans l'eau a été effectuée en deux étapes à l'aide des deux méthodes suivantes, détaillées en Annexe B.

Le rapport de réactivité de l'AMA, r_{AMA} , associé au système de copolymérisation AMA/SS dans l'eau, est tout d'abord déterminé par la méthode de Jaacks²⁹. En effet, cette méthode est valide pour des fractions molaires initiales de SS faibles. Le rapport de réactivité de l'AMA est déterminé à l'aide des conversions individuelles de chacun de deux comonomères suivies par RMN ¹H, pour chaque teneur en SS. On obtient ainsi $r_{AMA} = 0,44$ (Figure 2-34).

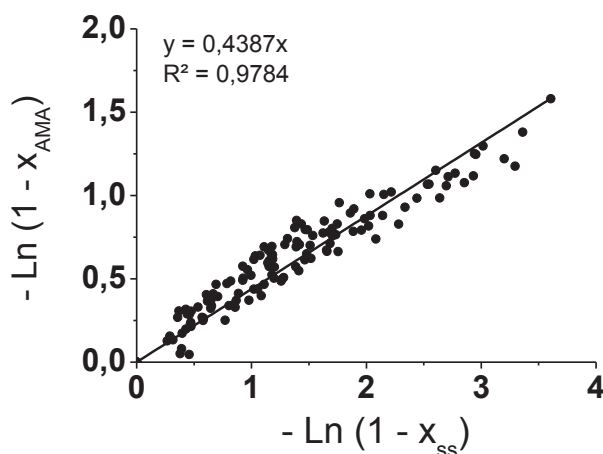


Figure 2-34 : Droite expérimentale obtenue par la méthode de Jaacks utilisant les données expérimentales des copolymérisations radicalaires contrôlées de l'acide méthacrylique et du styrène sulfonate de sodium : EG116 ($f_{SS,0} = 2,1\%$), EG117 ($f_{SS,0} = 4,7\%$), EG118 ($f_{SS,0} = 7,3\%$), EG139 ($f_{SS,0} = 9,3\%$), EG136 ($f_{SS,0} = 12,8\%$), EG119 ($f_{SS,0} = 18,9\%$) et EG120 ($f_{SS,0} = 28,8\%$).

Le rapport de réactivité du styrène sulfonate de sodium, r_{SS} , associé au système de copolymérisation AMA/SS dans l'eau, est ensuite déterminé à l'aide de la méthode de Skeist³⁰ en traçant la fraction molaire de SS dans le mélange de monomères en fonction de la conversion molaire globale en monomères. Le rapport de réactivité du SS est ajusté dans l'équation de Skeist (Equation B-3, Annexe B) afin que les valeurs théoriques correspondent aux valeurs expérimentales. On obtient ainsi $r_{SS} = 1,16$ (Figure 2-35).

D'après ces valeurs, le SS est beaucoup plus réactif que l'AMA lors de la copolymérisation de ces deux monomères dans l'eau, puisque l'on a $r_{AMA} < 1$ et $r_{SS} > 1$. L'incorporation des unités de SS sera donc favorisée dès le début de la polymérisation. A faible conversion, les chaînes seront donc plus riches en SS et sa teneur dans le copolymère va graduellement décroître. La diminution de la quantité

de SS conduit éventuellement à l'augmentation de la concentration en radicaux propageants et par conséquent, à des réactions de terminaison irréversible. Notons que ce phénomène peut être corrigé par un ajout continu en SS durant la réaction. Pour un bon contrôle de la polymérisation de l'AMA par le SG1 et éventuellement pour l'utilisation des macroalcoxyamines en tant que macroamorceurs, il faut travailler à faible conversion pour avoir suffisamment d'unités de SS dans la chaîne. Enfin, les valeurs des rapports de réactivité déterminés à 65 °C sont proches de celles obtenues pour ce même système de copolymérisation en solution dans le DMSO à 76 °C ($r_{AMA} = 0,44$ et $r_{SS} = 1,34$)⁵. L'effet du solvant dans cette copolymérisation n'est donc pas très marqué et la façon dont s'insèrent les monomères au cours de la polymérisation reste la même.

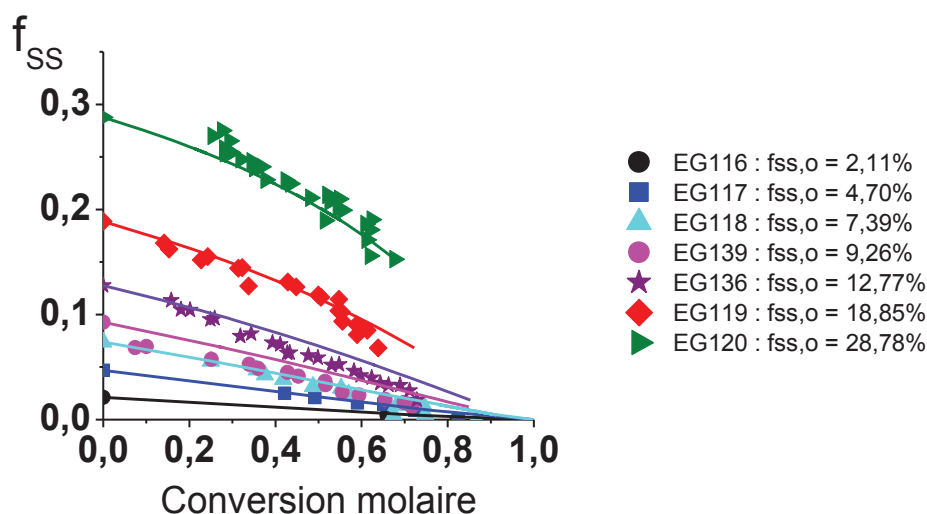


Figure 2-35 : Evolution de la teneur en SS dans le mélange des monomères : valeurs expérimentales (RMN ¹H) et courbes théoriques (équation de Skeist) en fonction de la conversion molaire globale pour les copolymérisations radicalaires contrôlées de l'acide méthacrylique et du styrène sulfonate, amorcées par le BlocBuilder® MA dans l'eau à 65 °C.

Il faut favoriser la présence d'unités de SS isolées au sein du copolymère. En effet, l'unité pénultième joue un rôle important sur la température de dissociation de la macroalcoxyamine et une fin de chaîne AMA-S-SG1 permet de diminuer cette température.^{2, 4} Ce phénomène peut être extrapolé à notre système AMA/SS. Le Tableau 2-8 indique la microstructure des copolymères calculée en fonction du pourcentage molaire initial de SS dans le mélange des monomères. Pour une fraction molaire de SS de 8,0%, la longueur moyenne des séquences de SS est de 1,10 aux faibles conversions pour 6,06 unités d'AMA. La présence de triades SS-SS-SS reste largement minoritaire et la majorité des enchaînements ont une unité SS isolée au sein d'une séquence d'AMA (AMA-SS-AMA), ce qui est une bonne condition pour le contrôle d'un monomère méthacrylate par NMP pour bénéficier de l'effet pénultième.

La détermination des rapports de réactivité permet de mieux appréhender l'enchaînement des monomères lors de leur copolymérisation et de déterminer la microstructure théorique des chaînes. Pour avoir un bon contrôle de la polymérisation de l'AMA, il faudra donc travailler aux faibles conversions avec une fraction initiale en SS faible, mais suffisante pour contrôler la polymérisation.

Tableau 2-8 : Calcul de la microstructure de composition lors de la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec 8% molaire de styrène sulfonate de sodium.

Conv.	f_{SS}	Triades instantanées en fins de chaînes						Longueur moyenne en SS	Longueur moyenne en AMA
		SS-SS-SS	SS-SS-AMA	AMA-SS-AMA	AMA-AMA-AMA	AMA-AMA-SS	SS-AMA-SS		
0,0	0,08	0,0084	0,1665	0,8251	0,6972	0,2756	0,0272	1,10	6,06
0,3	0,06	0,0062	0,1446	0,8492	0,7347	0,2447	0,0206	1,09	6,99
0,6	0,03	0,0044	0,1200	0,8755	0,7779	0,2073	0,0148	1,07	8,44
0,9	0,01	0,0031	0,0933	0,9036	0,8264	0,1631	0,0105	1,05	10,86

2.5 Séparation et caractérisation des macroalcoxyamines par Electrophorèse Capillaire

Cette étude a été réalisée lors d'un séjour de 4 mois que j'ai effectué dans le cadre d'une collaboration avec les Docteurs P. Castignolles et M. Gaborieau à « l'University of Western Sydney » en Australie. Elle concerne une méthode d'analyse peu courante dans le domaine des polymères synthétiques. Cette partie rassemble les données préliminaires d'une étude actuellement en cours, qui fera l'objet d'une publication.

2.5.1 Introduction

Les macroalcoxyamines terminées par le nitroxyde SG1 ont déjà été caractérisées par différentes méthodes.^{2, 5, 6} Le pourcentage de chaînes contenant une fonction alcoxyamine terminale, correspondant au pourcentage de chaînes vivantes, a été déterminé par RMN ³¹P.^{3, 31} Par ailleurs, l'analyse par RMN ¹H en solution fournit des mesures précises de la quantité moyenne de comonomère dans le copolymère, mais pas la distribution de composition. La SEC est largement utilisée pour obtenir les M_n et les M_w/M_n . Cependant, cette méthode sépare selon le volume hydrodynamique du polymère et non selon la masse molaire, quelle que soit la composition du copolymère.³²⁻³⁴ L'étalonnage est obtenu avec des homopolymères même si l'échantillon inconnu est constitué de plusieurs unités de monomères de nature différente. Ainsi, la vaste majorité des valeurs de M_n publiées obtenues par SEC, basée sur une calibration conventionnelle, peut donner des conclusions erronées dans l'évaluation du contrôle de la polymérisation.³⁵ La SEC munie d'une triple détection offre un bon compromis comme montré pour les copolymères à base de styrène et de méthacrylate de méthyle avec un gradient de composition.³⁶ Enfin, la chromatographie liquide dans les conditions critiques a permis de séparer les macroalcoxyamines en fonction de leur composition.³⁷ En revanche, cette méthode est peu robuste (le recouvrement peut être limité) et laborieuse.^{38, 39} De plus, la méthode ne fonctionne pas bien pour les polymères hydrosolubles.⁴⁰ La chromatographie d'adsorption liquide (LAC)⁴¹ et la chromatographie liquide en deux dimensions (2D SEC-LAC)⁴² ont permis d'avoir accès

à la microstructure de polymères hydrophobes dont le choix des solvants de séparation est facile, ce qui n'est pas le cas pour les polymères chargés. Finalement, les méthodes permettant de déterminer la microstructure de chaînes de polymère, en particulier dans le cas des polymères chargés, restent rares. La séparation en électrophorèse capillaire en milieu libre (EC) est basée sur les différences de mobilité de molécules chargées en solution sous l'application d'un courant électrique. Cette méthode est largement utilisée pour la séparation et la caractérisation de certains polymères naturels, l'ADN et les protéines.⁴³ Les applications de l'EC aux autres polymères sont limitées mais ont toutefois été un succès.⁴⁴⁻⁴⁷ Son application aux polymères synthétiques est récente.⁴⁵ Les oligo(styrène sulfonate)⁴⁸ et oligoacrylates^{49, 50} ont été séparés par EC jusqu'à un degré de polymérisation (DP) de 9 ($M_w < 2\ 000\ \text{g mol}^{-1}$). Ces oligomères peuvent également être séparés par leur composition et la nature de leurs fonctions terminales. En dessous d'un DP de 10, ils sont séparés par le DP, alors que pour un DP supérieur à 10, ils sont séparés par leur topologie⁵¹ ou leur composition⁵². En effet, dans le cas des polymères (en opposition aux oligomères), comme l'ADN, le PSS et quelques polyélectrolytes, la séparation par la masse molaire n'est pas observée en EC, mais elle provient de la structure du polymère.^{53, 54}

L'acide méthacrylique est un acide faible et son polymère possède une gamme de valeurs de pKa proche de 4,36⁵⁵, alors que le styrène sulfonate de sodium est un acide fort, complètement chargé sur une large gamme de pH. Le tampon utilisé est le borate de sodium à 200 mmol L⁻¹ de pH 9,2. Les unités d'AMA et de SS des copolymères seront donc complètement ionisées dans cette solution. La séparation rapide de copolymères chargés différemment en fonction de leur composition sera un moyen d'étudier la microstructure des macroalcoxyamines, et plus particulièrement les séquences de SS dans les chaînes. Notons qu'il serait intéressant de travailler à un pH suffisamment faible pour que les unités d'AMA soient protonées, afin de les discriminer dans la séparation électrophorétique de ces macroalcoxyamines. Ces conditions de pH faible n'ont pas été appliquées dans cette étude mais cela pourrait être une perspective intéressante.

2.5.2 Etude de la séparation des macroalcoxyamines par électrophorèse capillaire

L'analyse des copolymères par SEC conduit à un large pic (Figure 2-36 à gauche) alors que par électrophorèse capillaire de nombreuses espèces sont séparées (Figure 2-36 à droite). L'EC possède donc une résolution supérieure à la SEC dans la gamme des oligomères, comme il a déjà été observé dans le cas des oligoacrylates.⁴⁹

La transparence du tampon borate en UV permet d'utiliser une double détection en EC. Le choix des longueurs d'onde pour le détecteur UV-visible couplé à l'appareil d'EC a été effectué par la superposition des spectres UV des homopolymères PSS et PAMA, après normalisation de la concentration (Figure 2-37). Le PSS montre deux maxima à 190 nm et 224 nm, alors que le PAMA montre une faible trainée avec des valeurs d'absorbance moins intenses que le PSS sur tout le domaine UV. L'intensité du pic de PAMA diminue avec l'augmentation de la longueur d'onde. Le signal le

plus intense pour les deux homopolymères se trouve à 190 nm. De plus, au-dessus de 234 nm, l'absorbance du PAMA est négligeable par rapport à celle du PSS, et dans cette gamme, le signal du PSS est le plus intense à 234 nm. Finalement, seul le PSS est observable à 234,1 nm, et les PAMA et PSS peuvent être observés à 195,5 nm.ⁱ

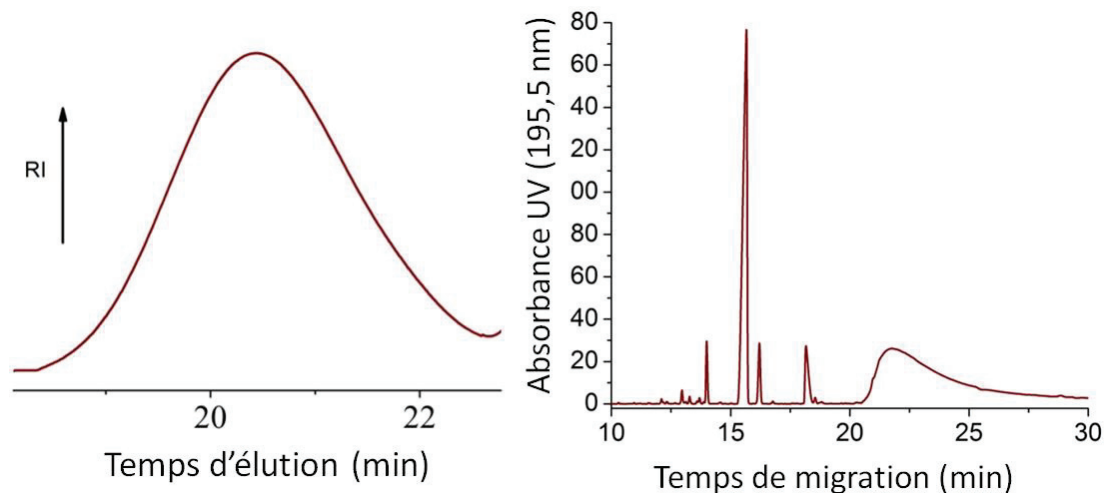


Figure 2-36 : Analyse par chromatographie d'exclusion stérique dans le DMF + LiBr du polymère EG59 méthylé (à gauche) utilisant deux colonnes PSS PFG 5 μm et PSS GRAM linéaire. A droite : Séparation par électrophorèse capillaire du même polymère dans le borate de sodium 200 mmol L^{-1} à pH = 9,2 avec détection par absorption UV à 195,5 nm, V = 30 kV, I = 46,4 μA , longueur du capillaire : 80,1 cm.

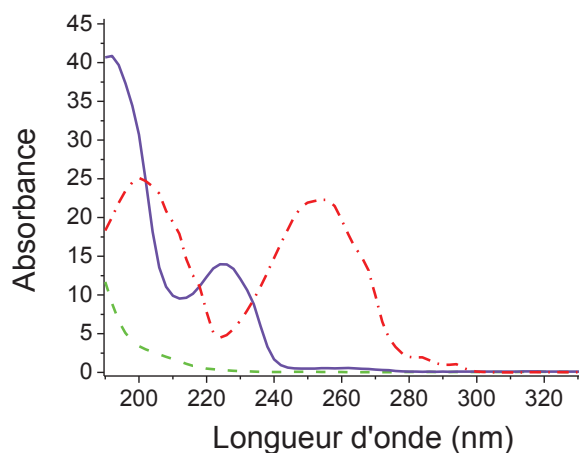


Figure 2-37 : Spectres d'absorption UV des étalons PSS70k (ligne violette) et PAMA (tirets verts), et du monomère SS (pointillés rouges), déterminés à l'aide du détecteur à barrettes de diodes sur l'appareil d'électrophorèse capillaire.

La Figure 2-38 représente l'analyse par EC de la macroalcoxyamine EG59 à 195,5 nm en ligne bleue et à 234,1 nm en pointillés rouges. Notons que cette macroalcoxyamine a été synthétisée à partir de l'AMA et du SS dans le DMSO pendant 15 minutes, puis a été purifiée et séchée. Elle possède une fraction molaire initiale de SS de 7,6% et une proportion moyenne d'unités de SS dans les chaînes de 11,2% (déterminées par RMN ^1H).

ⁱ 234,1 et 195,5 nm sont les longueurs d'onde sélectionnées sur l'appareil d'électrophorèse capillaire.

Avec la détection par absorption UV à 195,5 nm, trois régions peuvent être distinguées. i) Les pics aux faibles mobilités, entre $1,80 \times 10^{-8}$ et $3,38 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, sont des pics fins correspondant aux oligomères. Le pic de haute intensité à $2,91 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ sera décrit par la suite. ii) La région vers les plus hautes mobilités, au-delà de $3,38 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ montre un pic large, correspondant au polymère. iii) Le pic fin de haute intensité, observé à $2,91 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, absorbe le plus à 195,5 nm et à 234,1 nm par rapport aux autres pics. Il est identifié comme correspondant au monomère SS (Figure C-1, Annexe C). Le monomère AMA n'est plus présent puisque la macroalcoxyamine a été purifiée par précipitation et évaporation, ce qui permet de l'éliminer efficacement. Notons que ça n'est pas le cas pour le monomère SS.

Les oligomères et le polymère ont tous le même spectre UV et absorbent à 195,5 nm mais aussi à 234,1 nm. Ils sont donc constitués d'unités d'AMA et de SS. Les oligomères sont séparés en fonction de leur DP, comme observé dans la littérature pour des oligoSS⁵³ et des oligoacrylates^{49, 50} de DP inférieurs à 10. La largeur du pic du polymère aux hautes mobilités indique qu'il s'agit de copolymère avec un DP supérieur à 10. La séparation des copolymères en fonction de leur composition en chacun des comonomères peut être effectuée.

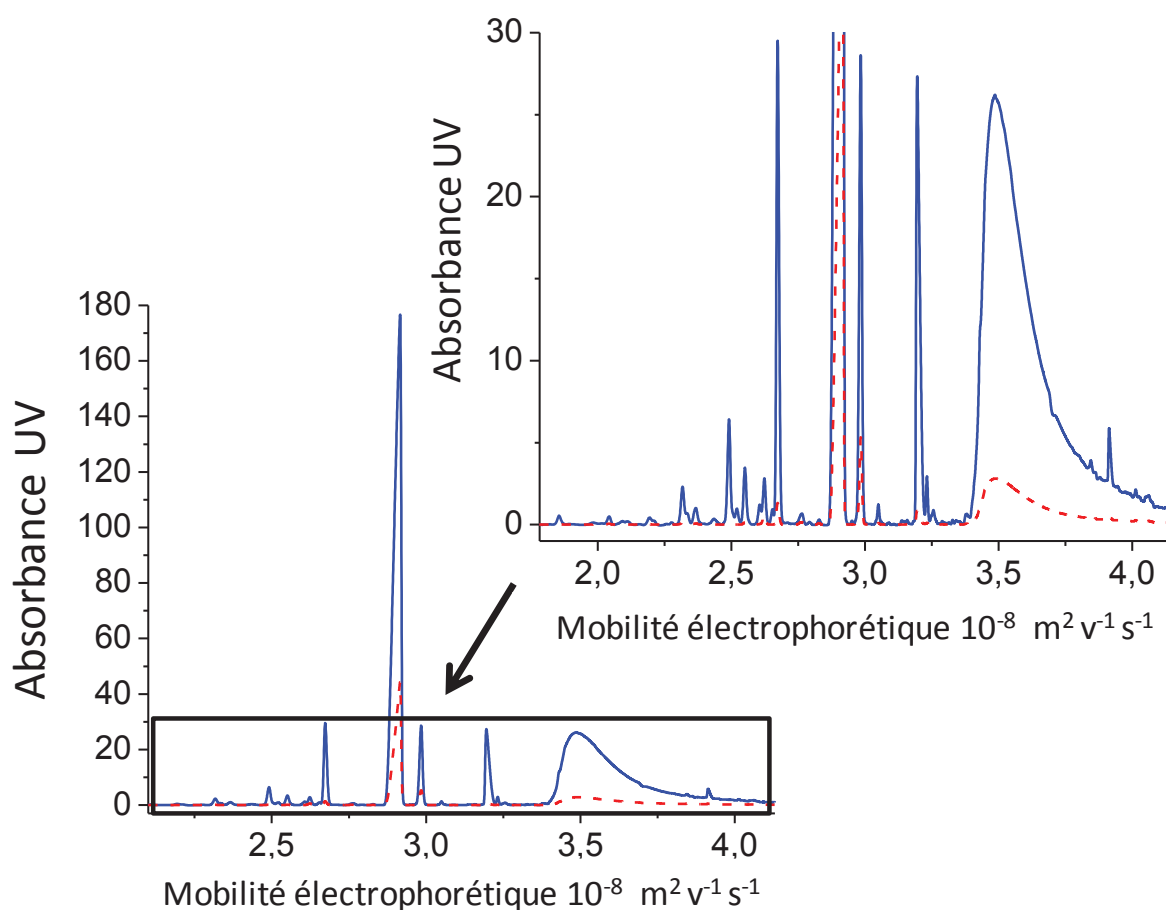


Figure 2-38 : Electrophérogrammes dans le borate de sodium à 200 mmol L^{-1} à $\text{pH} = 9,2$ du polymère EG59, détectés par absorption UV aux longueurs d'onde de 195,5 nm (ligne bleues) et 234,1 nm (pointillés rouges) ($V = 30 \text{ kV}$, $I = 46,4 \text{ } \mu\text{A}$).

2.5.3 Séparation par la composition

Des macroalcoxyamines synthétisées à partir d'AMA et de SS dans l'eau pendant 15 minutes à 65 °C à pH = 3,5 (mode opératoire détaillé chapitre 4 §3.1) et séchées à température ambiante, ont été analysées par EC dans le tampon borate de sodium à 200 mmol L⁻¹ à pH 9,2 (Figure 2-39). Leur M_n visée est de 10 000 g mol⁻¹ et la fraction molaire de SS dans le mélange initial de monomères est variée pour chacune des synthèses (Tableau 2-9).

A 195,5 nm et pour chaque échantillon, un pic large est observé aux hautes mobilités à partir de $3,25 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. De plus, les étalons PAMA et PSS de hautes masses molaires ont été injectés. Les pics ont été normalisés et superposés pour les comparer (Figure 2-39). La mobilité du PAMA est de $3,26 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et celle du PSS de $3,85 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. On observe que les copolymères ont des mobilités situées entre les deux homopolymères au maximum des pics, avec la mobilité la plus élevée pour le PSS, le SS étant un acide fort. Plus la proportion d'unités de SS dans la macroalcoxyamine sera élevée, plus la mobilité de cette dernière sera grande.

Tableau 2-9 : Fraction molaire initiale de styrène sulfonate de sodium et pourcentage moyen d'unités de styrène sulfonate de sodium des macroalcoxyamines P(AMA-co-SS)-SG1 synthétisée dans l'eau pendant 15 minutes à 65 °C à pH = 3,5.

Exp.	$f_{\text{SS},0}^{\text{a}}$ (%)	%SS ^b
EG116	2,1	3,0
EG117	4,7	7,7
EG127	7,2	11,3
EG71	7,9	14,0
EG122	13,2	17,2
EG120	28,8	32,1

^a Fraction molaire initiale de SS, déterminée par RMN ¹H.

^b Pourcentage moyen d'unités de SS dans les chaînes de la macroalcoxyamine correspondante, déterminé par RMN ¹H.

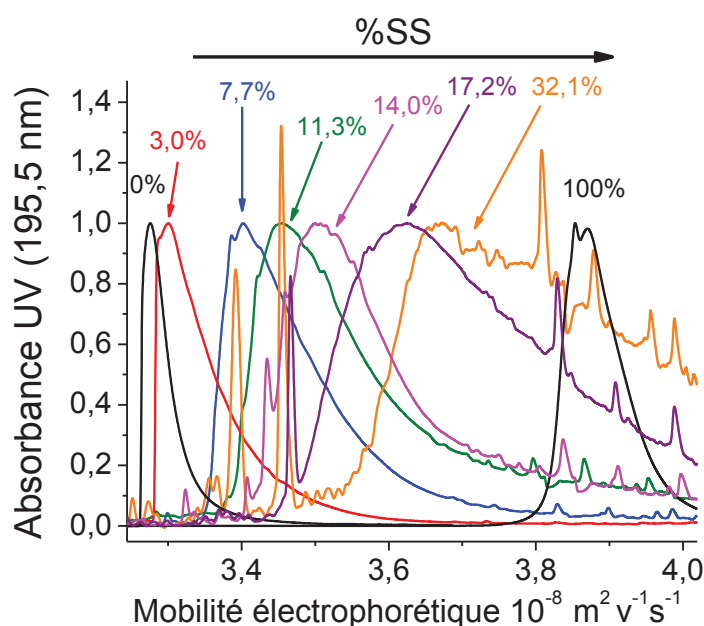


Figure 2-39 : Electrophérogrammes ($V = 30$ kV, borate de sodium 200 mmol L^{-1} , $pH = 9,2$) détectés par absorption UV à $195,5$ nm et normalisés, du PAMA (ligne noire aux plus faibles mobilités) $I = 47,5$ μA , PSS70k (ligne noire aux plus hautes mobilités) $I = 46,3$ μA , EG116 (%SS = $3,0\%$) $I = 48,4$ μA , EG117 (%SS = $7,7\%$) $I = 47,9$ μA , EG127 (%SS = $11,3\%$) $I = 46,4$ μA , EG71 (%SS = $14,0\%$) $I = 47,0$ μA , EG122 (%SS = $17,2\%$) $I = 48,8$ μA , EG120 (%SS = $32,1\%$) $I = 48,4$ μA .

2.5.4 Analyse par électrophorèse capillaire des échantillons prélevés en cours de polymérisation lors la synthèse d'une macroalcoxyamine

Une macroalcoxyamine synthétisée dans l'eau à partir d'AMA et de $18,9\%$ molaire de SS à 65 °C à pH $3,5$ (EG119) a été suivie par EC dans le tampon borate de sodium à 200 mmol L^{-1} à pH $9,2$ à différentes conversions (Tableau 2-10). La détection par absorption UV a été effectuée à $195,5$ nm, longueur d'onde à laquelle les unités d'AMA et de SS absorbent.

Tableau 2-10 : Caractéristiques de la macroalcoxyamine EG119 ($f_{ss,0} = 18,9\%$) en fonction de la conversion.

Exp.	temps (min)	x_{mol}^a (%)	%SS, x_{mol}^b
EG119	15	14,1	31,3
	60	22,7	31,3
	180	50,6	25,9
	300	60,2	25,6

^a $x_{mol} = (x_{SS} \times f_{SS,0} + x_{AMA} \times f_{AMA,0}) \times 100$ est la conversion globale molaire, déterminée par RMN 1H , avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement et $f_{SS,0}$ et $f_{AMA,0}$ les fractions molaires initiales dans le mélange.

^b Pourcentage moyen d'unités de SS dans les chaînes, déterminé par RMN 1H .

Au niveau de la zone du polymère, à différentes conversions, les mêmes pics sont présents avec la même mobilité mais dans des proportions différentes (Figure 2-40 à gauche). Le pic de grande

intensité, correspondant au pic de monomère SS résiduel, diminue en intensité avec la conversion. De plus, on observe l'augmentation de l'intensité du pic large situé aux hautes mobilités de manière cohérente. Le monomère SS est donc consommé au bénéfice du polymère. Ce pic correspondant au polymère est large au début de la polymérisation, puis il devient de plus en plus étroit avec l'augmentation de la conversion. La distribution de composition est donc de plus en plus étroite, de la même façon qu'en SEC avec la distribution des masses molaires. Notons également le déplacement de ce pic vers les basses mobilités, du côté du PAMA. De par la plus grande réactivité du SS lors de sa copolymérisation avec l'AMA, le polymère sera constitué d'un taux moyen de SS de moins en moins important avec l'augmentation de la conversion. Les pics de polymère pour les différentes conversions ont été superposés avec les étalons de PAMA et PSS (Figure 2-40 à droite). On peut observer clairement le déplacement des pics de polymère vers les basses mobilités avec l'augmentation de la conversion, et donc avec l'augmentation du pourcentage d'AMA dans les chaînes polymères. Encore une fois, ces résultats sont cohérents avec les rapports de réactivité déterminés dans la partie précédente et avec le caractère vivant de la polymérisation.

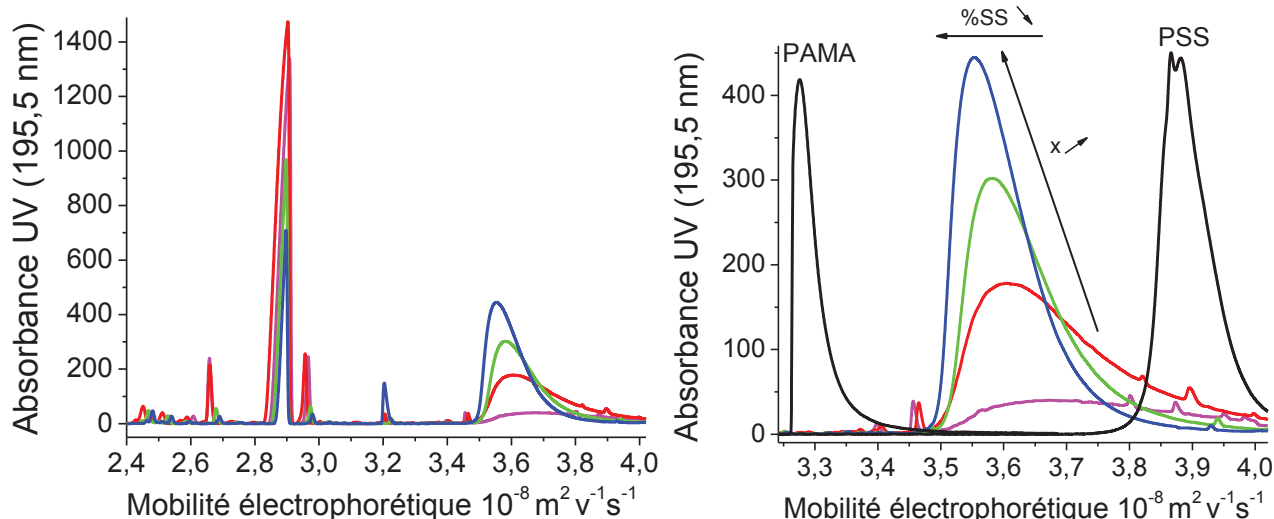


Figure 2-40 : A gauche : Electrophérogrammes de la synthèse EG119 détectés par absorption UV à 195,5 nm ($V = 30$ kV, borate de sodium 200 mmol L^{-1} , pH = 9,2). 15 min : $x_{mol} = 14,1\%$, %SS = 31,3% en magenta ($I = 47,0$ μA), 60 min : $x_{mol} = 22,7\%$, %SS = 31,3% en rouge ($I = 48,6$ μA), 180 min : $x_{mol} = 50,6\%$, %SS = 25,9% en vert ($I = 48,9$ μA), 300 min : $x_{mol} = 60,2\%$, %SS = 25,6% en bleu ($I = 47,8$ μA). A droite : Zoom dans la région du polymère avec la superposition du PAMA et du PSS.

Au niveau de la zone des oligomères vers les basses mobilités, les pics varient de façon différente (Figure 2-41). En effet, le pic à $3,20 \times 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$ a une intensité faible et constante au départ puis il devient plus intense à 60,2% de conversion. Les deux pics à $2,66$ et $2,96 \times 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$ sont intenses à 14,1% et 22,7% de conversion, puis leur intensité diminue à partir de 50,6% et 60,2% de conversion. Il semblerait donc que ces deux dernières espèces soient consommées avec la conversion, et plus précisément que le degré de polymérisation augmenterait. La croissance de ces oligomères semble évoluer de façon lente. De plus, aux plus basses mobilités se trouve une zone large de petits pics peu intenses entre $2,40$ et $2,63 \times 10^{-8} m^2 V^{-1} s^{-1}$. L'intensité de cette zone semble diminuer de

façon très lente et semble rester constante au-delà de 50% de conversion. De nombreux petits pics d'intensité constante sont également observables sur toute la gamme de mobilité, comme par exemple à $2,74$ et $2,80 \times 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Ils pourraient correspondre à des chaînes mortes de degrés de polymérisation et de proportions en comonomère variés. Ces chaînes pourraient provenir des réactions de terminaison irréversible par dismutation ou combinaison.

Notons également que ces nombreuses espèces absorbent à $234,1 \text{ nm}$. La Figure 2-42 montre la superposition des absorbances UV à $195,5$ et $234,4 \text{ nm}$ pour 15 et 300 minutes de polymérisation, soit 14,1 et 60,2% de conversion. Dans les deux cas, on observe que les espèces absorbent à la fois à $195,5 \text{ nm}$ et à $234,4 \text{ nm}$, indiquant la présence de SS dans chacune des espèces. Il est néanmoins difficile de tirer plus de conclusions à propos de la double détection concernant les oligomères. Par intégration des aires des pics d'oligomères obtenus avec la détection UV à $195,5 \text{ nm}$, on peut calculer qu'il y a 40% massique d'oligomères par rapport à la totalité de polymère à 14,1% de conversion (15 min), 20% massique à 22,7% de conversion (60 min) puis le pourcentage d'oligomère est constant à 8% massique pour les conversions à 50,6 et 60,2% (180 min et 300 min de polymérisation). Ces informations peuvent nous laisser penser que certains oligomères, présents en proportion non négligeable au départ (40% massique), pourraient être terminés par une séquence d'unités de SS attachée au SG1. Ces oligoalcoxyamines se dissocieraient de façon très lente à la température de polymérisation, ce qui ralentirait ou stopperait la croissance des chaînes. Cette grande proportion d'oligomères au début de la polymérisation pourrait alors expliquer en partie l'écart des M_n expérimentales par rapport aux valeurs théoriques, obtenu par SEC lors de l'étude cinétique des polymérisations.

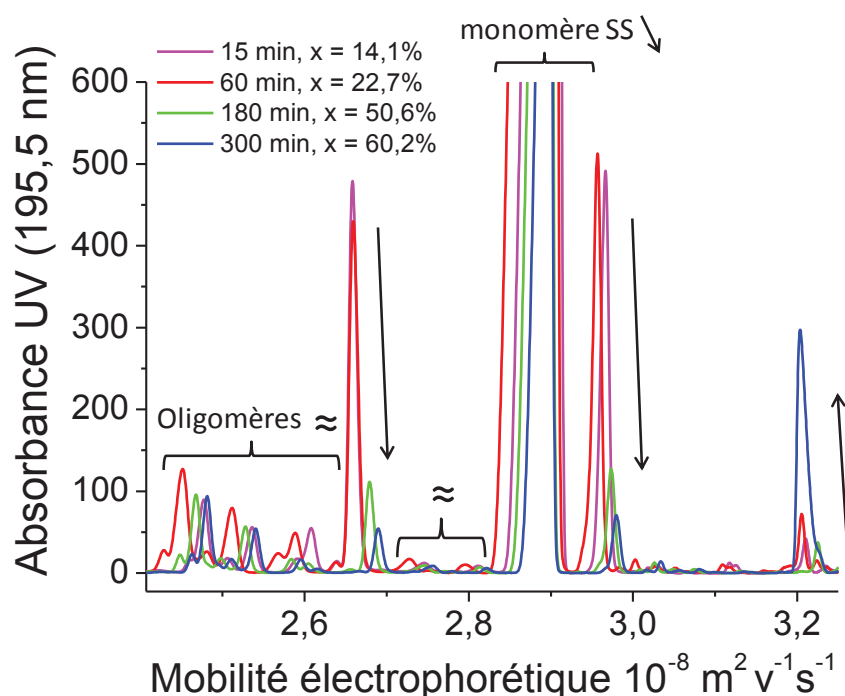


Figure 2-41 : Electrophérogrammes de la synthèse EG119 détectés par absorption UV à $195,5 \text{ nm}$ ($V = 30 \text{ kV}$, borate de sodium 200 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 9,2$). 15 min: $x_{\text{mol}} = 14,1\%$, $\%SS = 31,3\%$ en magenta ($I = 47,0 \mu\text{A}$), 60 min: $x_{\text{mol}} = 22,7\%$, $\%SS = 31,3\%$ en rouge ($I = 48,6 \mu\text{A}$), 180 min : $x_{\text{mol}} = 50,6\%$, $\%SS = 25,9\%$ en vert ($I = 48,9 \mu\text{A}$), 300 min : $x_{\text{mol}} = 60,2\%$, $\%SS = 25,6\%$ en bleu ($I = 47,8 \mu\text{A}$). Zoom dans la région des oligomères.

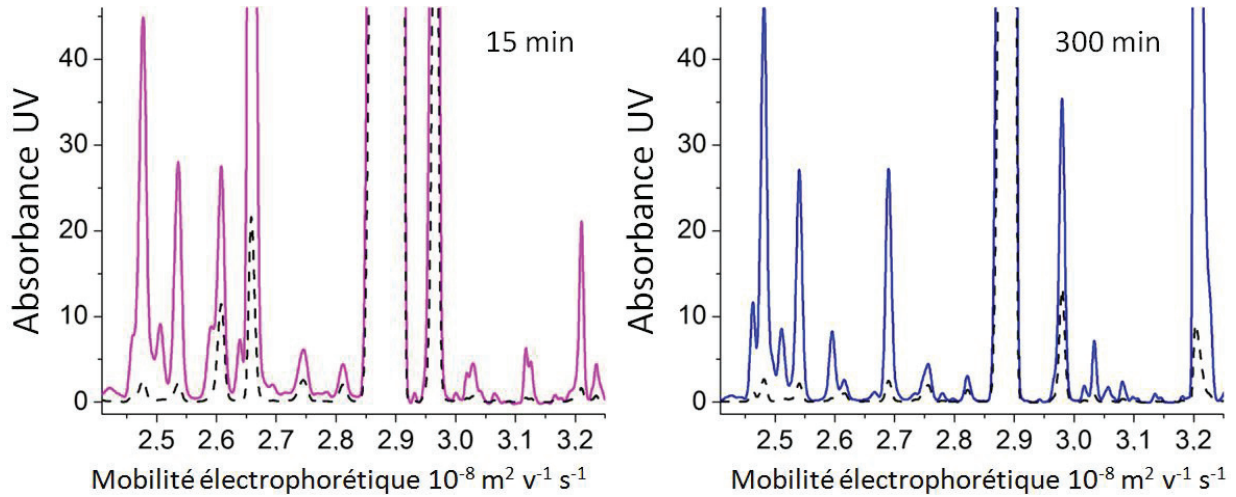


Figure 2-42 : Electrophérogrammes de la synthèse EG119 détectés par absorption UV à 195,5 nm en ligne de couleur et 234,4 nm en pointillés noirs ($V = 30$ kV, borate de sodium 200 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 9,2$). 15 min: $x_{\text{mol}} = 14,1\%$, $\%SS = 31,3\%$, ligne magenta ($I = 47,0 \mu\text{A}$), 300 min : $x_{\text{mol}} = 60,2\%$, $\%SS = 25,6\%$, ligne bleue ($I = 47,8 \mu\text{A}$). Zoom dans la région des oligomères.

2.5.5 Distribution de la composition

La proportion de SS (w_{SS}) dans les copolymères peut être déterminée à l'aide de la double détection à 195,5 nm et 234,1 nm. L'étalonnage de la séparation par EC a été effectué. L'équation permettant d'en déduire la proportion de SS en fonction des absorbances à 195,5 nm et à 234,1 nm a alors été déterminée comme l'équation 2-1 (détails de la calibration de l'appareil d'EC et démonstration de l'équation en Annexe C).

$$w_{\text{SS}} = 1 / \left[\frac{1 + (A_{195,5} + 1,233 - 95\,940(A_{234,1}^{\text{PSS}} - 0,07050)/17\,583) - 10,57}{(A_{234,1}^{\text{PSS}} - 0,07050)/17\,583} \right] \quad (2-1)$$

avec $\left\{ \begin{array}{l} A_{195,5} \text{ l'absorbance à } 195,5 \text{ nm des unités d'AMA et de SS,} \\ A_{234,1}^{\text{PSS}} \text{ l'absorbance à } 234,1 \text{ nm des unités de SS.} \end{array} \right.$

Les électrophérogrammes des polymères EG116 ($f_{\text{SS},0} = 3,0\%$) et EG120 ($f_{\text{SS},0} = 32,1\%$) ont été tracés et leur proportion de SS en chaque point a été superposée sur la Figure 2-43.

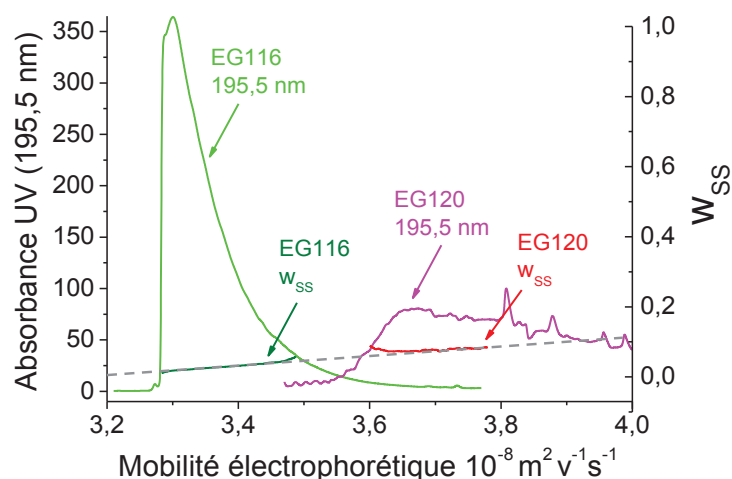


Figure 2-43 : Electrophérogrammes ($V = 30 \text{ kV}$, borate de sodium 200 mmol L^{-1} , $\text{pH} = 9,2$) des polymères EG116 ($f_{SS,0} = 3,0\%$, $I = 48,4 \mu\text{A}$) et EG120 ($f_{SS,0} = 32,1\%$, $I = 48,4 \mu\text{A}$) détectés par absorption UV à 195,5 nm. Superposition avec la proportion d'unités SS en chaque point (w_{SS}) dans le polymère.

De la même façon, en utilisant chaque polymère dont la fraction molaire initiale de SS a été variée (Tableau 2-9) ainsi que les homopolymères PSS et PAMA, on peut superposer les proportions de SS en chaque point et obtenir une courbe d'étalonnage de la mobilité électrophorétique en fonction de la proportion de SS dans le copolymère.

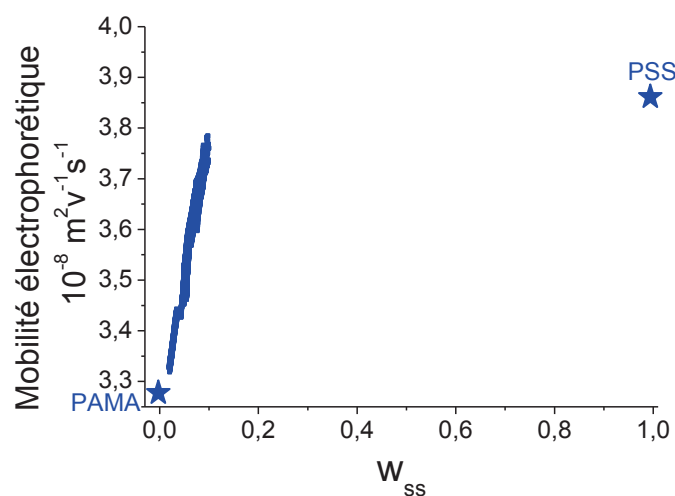


Figure 2-44 : Courbe d'étalonnage de la mobilité électrophorétique en fonction de la proportion de styrène sulfonate de sodium dans le copolymère. ★ : Homopolymères PAMA et PSS.

Lors de cette étude, il a donc été possible de séparer les macroalcoxyamines selon leur composition puisqu'elles sont constituées de deux types d'unités de monomères chargées différemment. Il a été montré que des oligomères comprenant du SS sont présents dont 8% massique seraient des chaînes mortes. La présence de ces oligomères permettrait d'expliquer en partie seulement l'écart des valeurs de M_n expérimentales par rapports aux valeurs théoriques. La détermination de la composition moyenne et de la distribution de composition de chaque unité monomère qui composent ces macroalcoxyamines pourrait être possible à l'aide de la courbe de calibration précédemment établie. Cette étude est actuellement en cours.

2.6 Conclusion

Ce travail a traité de manière générale de la synthèse de macroalcoxyamines à partir d'acide méthacrylique et de styrène sulfonate de sodium dans différentes conditions. Les macroalcoxyamines ont tout d'abord été synthétisées dans le DMSO. Cette étude a montré le caractère vivant de ces polymères permettant leur utilisation comme macroamorceurs pour la synthèse de copolymères à blocs.

Dans une seconde partie, une étude par RMN *in situ* a été effectuée. Elle a permis d'identifier et de quantifier les espèces issues de la dégradation du SG1 lors de la polymérisation des monomères de type méthacrylate. Un mécanisme de dégradation du SG1 a alors été proposé à partir de la formation intermédiaire de l'hydroxylamine. De plus, lors de la copolymérisation de l'acide méthacrylique avec le styrène, des polymères fonctionnalisés par une alcoxyamine à base SG1 ont été quantifiés durant la polymérisation. Cela a permis de montrer que le maximum de chaînes vivantes a été obtenu dès les premiers temps de la polymérisation.

La partie suivante a traité de la synthèse des macroalcoxyamines en milieu aqueux basique à l'aide du méthacrylate de sodium copolymérisé avec un faible pourcentage de styrène sulfonate de sodium. Le contrôle de la polymérisation n'est pas efficace quel que soit le taux de SS introduit dans le mélange initial. Les macroalcoxyamines ont alors été synthétisées dans l'eau en conditions acides. La synthèse a été étudiée en faisant varier la concentration initiale en BlocBuilder[®] MA, la température et la concentration initiale en monomères, pour un taux de SS fixe. Le contrôle de la polymérisation ayant été prouvé, la fraction initiale de SS a ensuite été variée de façon à déterminer les rapports de réactivité du système de copolymérisation de ces deux monomères en milieu aqueux acide. Les valeurs obtenues à 65 °C ($r_{AMA} = 0,44$ et $r_{SS} = 1,16$) sont très proches de celles obtenues dans le DMSO à 76 °C ($r_{AMA} = 0,44$ et $r_{SS} = 1,34$). Le passage du DMSO à l'eau n'a donc pas d'impact significatif sur la structure des macroalcoxyamines synthétisées. De plus, une fraction molaire de SS de 8,0% dans le mélange de monomères initial est suffisante pour contrôler la polymérisation de l'acide méthacrylique.

Enfin, la dernière partie de ce travail décrit une technique d'analyse, à savoir l'électrophorèse capillaire, qui a permis de séparer les macroalcoxyamines en fonction de leur composition. Cette étude démontre la complémentarité de cette technique vis-à-vis d'autres techniques d'analyse. Nous cherchons à l'exploiter actuellement pour avoir accès à la distribution en composition des macroalcoxyamines étudiées.

L'étude de la synthèse des macroalcoxyamines dans l'eau et leur caractérisation ont permis de déterminer les meilleures conditions (temps de polymérisation courts et faibles températures en conditions acides) pour l'obtention d'un polymère vivant. Ces macroalcoxyamines vont pouvoir être utilisées en tant que macroamorceurs pour la synthèse de copolymères à blocs et plus particulièrement pour la polymérisation en émulsion sans tensioactif. En effet, la synthèse de la macroalcoxyamine *in situ* dans l'eau permet d'effectuer son extension de chaîne par simple ajout des monomères hydrophobes dans le même réacteur, selon un procédé monotope.

2.7 Références Bibliographiques

1. Charleux, B.; Nicolas, J.; Guerret, O. *Macromolecules* **2005**, *38*, (13), 5485-5492.
2. Nicolas, J.; Dire, C.; Mueller, L.; Belleney, J.; Charleux, B.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Magnet, S.; Couvreur, L. *Macromolecules* **2006**, *39*, (24), 8274-8282.
3. Dire, C.; Charleux, B.; Magnet, S.; Couvreur, L. *Macromolecules* **2007**, *40*, (6), 1897-1903.
4. Nicolas, J.; Mueller, L.; Dire, C.; Matyjaszewski, K.; Charleux, B. *Macromolecules* **2009**, *42*, (13), 4470-4478.
5. Brusseau, S.; Belleney, J.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Charleux, B. *Polym. Chem.* **2010**, *1*, (5), 720-729.
6. Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Chamignon, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, *44*, (14), 5590-5598.
7. Brusseau, S. *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie* **2011**.
8. Fischer, H. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, (12), 3581-3610.
9. Astolfi, P.; Greci, L.; Stipa, P.; Rizzoli, C.; Ysacco, C.; Rollet, M.; Autissier, L.; Tardy, A.; Guillaneuf, Y.; Gignes, D. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, (13), 3694-3704.
10. Greene, A. C.; Grubbs, R. B. *Macromolecules* **2009**, *42*, (13), 4388-4390.
11. Greene, A. C.; Grubbs, R. B. *Macromolecules* **2010**, *43*, 10320-10325.
12. Guillaneuf, Y.; Gignes, D.; Marque, S. R. A.; Astolfi, P.; Greci, L.; Tordo, P.; Bertin, D. *Macromolecules* **2007**, *40*, (9), 3108-3114.
13. Arkema
http://legacy.arkema.com/pdf/EN/products/research_and_development/blocbuilder/blocbuilder_ma_v3.pdf. 2011.
14. Berger, S.; Braun, S.; Kalinowski, H. O., *NMR Spectroscopy of the Non-Metallic Elements*. Wiley: 1997; p 800 pp.
15. Dire, C.; Belleney, J.; Nicolas, J.; Bertin, D.; Magnet, S.; Charleux, B. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, (18), 6333-6345.
16. Guerret, O.; Couturier, J.-L.; Lutz, J.-F.; Le, M. C.; Robin, S.; Vuillemin, B. Alkoxyamine phosphonates and their use as polymerization catalysts. WO2000071501A1, 2000.
17. Huang, W.; Charleux, B.; Chiarelli, R.; Marx, L.; Rassat, A.; Vairon, J.-P. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, (10-11), 1715-1723.
18. Nicolay, R.; Marx, L.; Hémerly, P.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, (17), 6067-6075.
19. Phan, T. N. T.; Bertin, D. *Macromolecules* **2008**, *41*, (5), 1886-1895.
20. Grassl, B.; Clisson, G.; Khoukh, A.; Billon, L. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, (1), 50-58.
21. Rigolini, J.; Grassl, B.; Reynaud, S.; Billon, L. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2010**, *48*, (24), 5775-5782.
22. Yoshida, E. *ISRN Polymer Science* **2012**, 2012, 6.
23. Charleux, B.; Nicolas, J. *Polymer* **2007**, *48*, (20), 5813-5833.
24. Farcet, C.; Lansalot, M.; Charleux, B.; Pirri, R.; Vairon, J. P. *Macromolecules* **2000**, *33*, (23), 8559-8570.
25. Nicolas, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromolecules* **2004**, *37*, (12), 4453-4463.
26. Beuermann, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Lacik, I. *Macromolecules* **2005**, *39*, (1), 184-193.
27. Kuchta, F.-D.; van Herk, A. M.; German, A. L. *Macromolecules* **2000**, *33*, (10), 3641-3649.
28. Lacik, I.; Ucnova, L.; Kukuckova, S.; Buback, M.; Hesse, P.; Beuermann, S. *Macromolecules* **2009**, *42*, (20), 7753-7761.
29. Jaacks, V. *Makromol. Chem.* **1972**, *161*, 161.
30. Skeist, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, (9), 1781-1784.
31. Lefay, C.; Belleney, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, (13), 1215-1220.
32. Gaborieau, M.; Nicolas, J.; Save, M.; Charleux, B.; Vairon, J.-P.; Gilbert, R. G.; Castignolles, P. *J. Chromatogr. A* **2008**, *1190*, 215-233.
33. Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. *J. Polym. Sci. B Polym. Lett.* **1967**, *5*, (9PB), 753-759.
34. Grubisic, Z.; Rempp, P.; Benoit, H. *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.* **1996**, *34*, (10), 1707-1713.

35. Guillaneuf, Y.; Castignolles, P. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2008**, *46*, 897-911.
36. Haidar Ahmad, I.; Striegel, A. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *396*, (4), 1589-1598.
37. Rollet, M.; Glé, D.; Phan, T. N. T.; Guillaneuf, Y.; Bertin, D.; Gigmes, D. *Macromolecules* **2012**, *45*, (17), 7171-7178.
38. Beaudoin, E.; Favier, A.; Galindo, C.; Lapp, A.; Petit, C.; Gigmes, D.; Marque, S.; Bertin, D. *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, (2), 514-522.
39. Favier, A.; Petit, C.; Beaudoin, E.; Bertin, D. *e-Polymers* **2009**, *15*.
40. Pasch, H.; Adler, M.; Knecht, D.; Rittig, F.; Lange, R. *Macromol. Symp.* **2006**, *231*, (Polymers for Africa), 166-177.
41. Farcet, C. I.; Charleux, B.; Pirri, R. *Macromolecules* **2001**, *34*, (12), 3823-3826.
42. Houillot, L.; Bui, C.; Farcet, C.; Moire, C.; Raust, J.-A.; Pasch, H.; Save, M.; Charleux, B. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, (2), 434-442.
43. Frost, N. W.; Jing, M.; Bowser, M. T. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, (12), 4682-4698.
44. Cottet, H.; Gareil, P. *Methods Mol. Biol. (Totowa, NJ, U. S.)* **2008**, *384*, (Capillary Electrophoresis), 541-567.
45. Cottet, H.; Simo, C.; Vayaboury, W.; Cifuentes, A. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1068*, (1), 59-73.
46. Lefay, C.; Guillaneuf, Y.; Moreira, G.; Thevarajah, J. J.; Castignolles, P.; Ziarelli, F.; Bloch, E.; Major, M.; Charles, L.; Gaborieau, M.; Bertin, D.; Gigmes, D. *Polym. Chem.* **2013**, *4*, (2), 322-328.
47. Miramon, H.; Cavelier, F.; Martinez, J.; Cottet, H. *Anal. Chem.* **2010**, *82*, (1), 394-399.
48. Cottet, H.; Gareil, P. *Electrophoresis* **2000**, *21*, (8), 1493-1504.
49. Castignolles, P.; Gaborieau, M.; Hilder, E. F.; Sprong, E.; Ferguson, C. J.; Gilbert, R. G. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, (1), 42-46.
50. Gaborieau, M.; Causon, T. J.; Guillaneuf, Y.; Hilder, E. F.; Castignolles, P. *Aust. J. Chem.* **2010**, *63*, (8), 1219-1226.
51. Maniego, A.; Ang, D.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Gigmes, D.; Aldrich-Wright, J.; Gaborieau, M.; Castignolles, P. *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, Ahead of Print.
52. Mnatsakanyan, M.; Thevarajah, J.; Roi, R.; Lauto, A.; Gaborieau, M.; Castignolles, P. *Anal. Bioanal. Chem.* **2013**, *405*, (21), 6873-6877.
53. Cottet, H.; Gareil, P.; Theodoly, O.; Williams, C. E. *Electrophoresis* **2000**, *21*, (17), 3529-3540.
54. Stellwagen, E.; Lu, Y. J.; Stellwagen, N. C. *Biochemistry* **2003**, *42*, (40), 11745-11750.
55. Katchalsky, A.; Blauer, G. *Transactions of the Faraday Society* **1951**, *47*, 1360-1370.

Chapitre 3

POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLÉE PAR LE NITROXYDE SG1 ET AUTO- ASSEMBLAGE SIMULTANES EN EMULSION

SOMMAIRE

3.1	Introduction	135
3.2	Procédé batch <i>ab initio</i> en deux étapes.....	136
3.2.1	Diagramme de phases du procédé batch en deux étapes	136
3.2.2	Extrapolation dans un réacteur industriel	143
3.3	Procédé batch, monotope en conditions acides	150
3.3.1	Synthèse d'un latex présentant une morphologie fibrillaire	151
3.3.2	Influence de l'agitation sur l'obtention d'un latex présentant une morphologie fibrillaire	156
3.3.3	Diagrammes de phases des morphologies obtenues par polymérisation et auto-assemblage simultanés par le procédé monotope en conditions acides.....	161
3.3.4	Influence de la diminution de la masse molaire du bloc hydrophile sur la morphologie	172
3.3.5	Réticulation du latex présentant une morphologie fibrillaire	175
3.3.6	« Cuisson » du latex présentant une morphologie fibrillaire	184
3.4	Etude rhéologique des latex	190
3.4.1	Propriétés rhéologiques des latex en fonction de leur morphologie	191
3.4.2	Etude du comportement rhéofluidifiant des latex possédant des particules fibrillaires ..	194
3.5	Conclusion	198
3.6	Références Bibliographiques	200

3. Polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 et auto-assemblage simultanés en émulsion

3.1 Introduction

Cette étude consiste à développer la polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 en émulsion par un procédé batch sans tensioactif. La synthèse d'un copolymère à blocs amphiphile à base de monomères de type méthacrylate s'est révélée être un bon système pour l'élaboration de particules auto-stabilisées. Les travaux de thèse de S. Brusseau¹ ont préalablement établi les conditions optimales pour l'élaboration d'un macroamorceur hydrosoluble par copolymérisation radicalaire contrôlée par le SG1 de l'acide méthacrylique avec le styrène sulfonate de sodium dans le DMSO. Ces macroamorceurs ont permis la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles constitués de méthacrylate de méthyle et de styrène et l'obtention de nanoparticules sphériques.² Un procédé monotope conduisant au même type de particules a également été mis au point.³ De plus, comme il a été montré dans le chapitre bibliographique, la synthèse de particules filamenteuses par polymérisation contrôlée⁴ ainsi que leur application comme modificateurs de rhéologie a été développée récemment.⁵ Le but de ce chapitre est de former des particules de morphologies variées et bien définies par la synthèse et l'auto-assemblage simultanés de copolymères diblocs amphiphiles dans l'eau dans un procédé monotope. Dans un premier temps, le procédé sera mis en place en deux étapes pour bien définir et caractériser les dispersions obtenues. Une étape de purification de la macroalcoxyamine sera effectuée avant son utilisation comme macroamorceur et stabilisant des particules. Dans un second temps, le procédé se fera en une seule étape, appelé procédé monotope, afin de limiter les manipulations et l'emploi de solvants organiques dans le système. Les macroalcoxyamines hydrosolubles développées et optimisées précédemment seront utilisées comme macroamorceurs et stabilisants dans ce système. Le développement de ce procédé monotope et les moyens mis en œuvre permettront la potentielle extrapolation à l'échelle pilote pour la production industrielle. Enfin, la dernière partie traitera des propriétés rhéologiques des latex en fonction de différents paramètres.

3.2 Procédé batch *ab initio* en deux étapes

3.2.1 Diagramme de phases du procédé batch en deux étapes

Certains résultats présents de cette partie ont fait l'objet d'une publication :

Groison, E.; Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Inoubli, R.; Couvreur, L.; Charleux, B. *ACS Macro Letters* **2012**, 1, 47-51. (Résumé de la publication en annexe D)

3.2.1.1 Synthèse du macroamorceur

La macroalcoxyamine est synthétisée à partir d'acide méthacrylique et de 8,2% molaire de styrène sulfonate de sodium dans le DMSO à 76 °C en utilisant le BlocBuilder[®] MA comme amorceur, suivant le protocole de S. Brusseau². De manière typique, la macroalcoxyamine résultante est constituée de 41 unités d'acide méthacrylique et 10 unités de styrène sulfonate de sodium, fonctionnalisée par une alcoxyamine à base SG1 permettant le contrôle de la polymérisation. Elle possède une masse molaire moyenne en nombre de 5 600 g mol⁻¹ et une dispersité de 1,4. Notons que la M_n obtenue est deux fois plus élevée que celle attendue. La présence de diades d'unités styrène sulfonate de sodium terminales dans les oligoalcoxyamines dès le début de la polymérisation pourrait en être la raison, comme il a déjà été observé lors des synthèses des macroalcoxyamines dans le DMSO et dans l'eau dans le chapitre précédent. Ces oligoalcoxyamines se dissocieraient à des températures plus élevées que la température de polymérisation. La croissance de ces chaînes contenant les diades serait limitée aux profits des autres chaînes actives qui atteindront ainsi une masse molaire finale plus élevée que la valeur prédite. Cette macroalcoxyamine est purifiée par précipitation dans le dichlorométhane puis séchée. Les conditions expérimentales et les caractéristiques finales du polymère sont décrites dans le Tableau 3-1. Une analyse par RMN du phosphore indique que le polymère purifié est fonctionnalisé par l'alcoxyamine, ce qui permet de démontrer son caractère vivant. De plus, une extension de chaîne en solution a également permis de mettre en évidence le caractère vivant de ces macroamorceurs. Ces résultats ne seront pas présentés car identiques à ceux de S. Brusseau lors de sa thèse¹ et dans ses travaux publiés².

Tableau 3-1 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales du macroamorceur P(AMA_{41-co-SS}₁₀)-SG1 utilisé pour la polymérisation en émulsion sans tensioactif.

Exp.	[AMA] ₀	[SS] ₀	[BB] ₀	f _{SS,0} ^a	M _{n th, x=1} ^b	x _w ^c	X _{SS} ^d	M _{n th, xw} ^b	M _{n exp} ^e	M _w /M _n ^e
	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	mol L ⁻¹	%	g mol ⁻¹	%	%	g mol ⁻¹	g mol ⁻¹	
EG49	2,00	0,193	2,3 × 10 ⁻²	8,2	9 740	23,2	19,4	2 550	5 600	1,4

^a Fraction molaire initiale en styrène sulfonate de sodium, déterminée par RMN ¹H.

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th, xw} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec $M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}$ et x_w la conversion massique globale déterminée par $x_w = x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}$ avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement, déterminées par RMN ¹H, et $w_{SS,0}$ et $w_{AMA,0}$ les fractions massiques initiales dans le mélange.

^c Conversion massique globale déterminée par $x_w = (x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}) \times 100$ avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement, déterminées par RMN ¹H, et $w_{SS,0}$ et $w_{AMA,0}$ les fractions massiques initiales dans le mélange.

^d Composition molaire en styrène sulfonate de sodium dans le copolymère final après purification, calculée à partir des données RMN ¹H.

^e Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

3.2.1.2 Polymérisation en émulsion sans tensioactif

Cette macroalcoxyamine P(AMA_{41-co-SS}₁₀)-SG1, purifiée, servira de macroamorceur pour la polymérisation en émulsion sans tensioactif des monomères hydrophobes. Elle servira également de stabilisant des particules lors de l'auto-organisation du copolymère dibloc amphiphile dont elle en constitue le bloc hydrophile. Les polymérisations en émulsion du méthacrylate de méthyle avec 9,0% molaire de styrène ont été effectuées à 90 °C en présence d'hydroxyde de sodium (pH ≈ 7). Les principes de ces copolymérisations en émulsion sont décrits sur la Figure 3-1.

Pour un même macroamorceur et une concentration en monomères hydrophobes constante, différentes concentrations initiales du macroamorceur ont été employées dans le but d'obtenir différentes masses molaires du bloc hydrophobe, et donc différentes masses molaires du copolymère final. Le taux d'hydrophilie r_{th} sera donc d'autant plus grand que la concentration en macroamorceur sera élevée. Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 3-2 et les caractéristiques finales des polymères et des latex dans le Tableau 3-3.

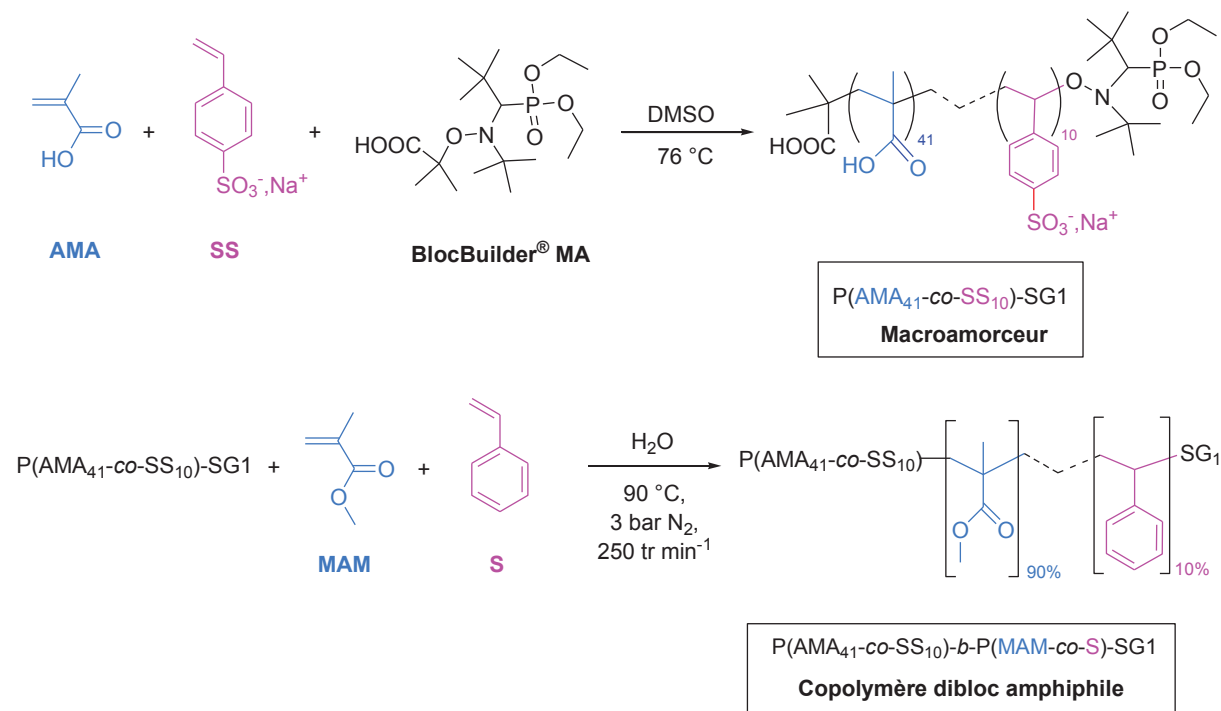


Figure 3-1 : Principe de la copolymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle avec un faible pourcentage de styrène, utilisant le macroamorceur P(AMA₄₁-co-SS₁₀)-SG1 (EG49).

Tableau 3-2 : Conditions expérimentales des polymérisations en émulsion, en procédé batch sans tensioactif, du méthacrylate de méthyle avec 9,0 mol% de styrène à 90 °C à 250 tr min⁻¹ à pH 7 et conduites pendant 180 minutes. Les polymérisations sont amorcées par la macroalcoxyamine P(AMA₄₁-co-SS₁₀)-SG1 (EG49).

Exp.	[macro] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	[MAM] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	[S] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	[NaOH] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	r _{th} ^a %	M _{n th, x=1} ^b g mol ⁻¹
EG50	4,0 × 10 ⁻³	2,25	0,227	0,201	8,2	68 390
EG54	7,7 × 10 ⁻³	2,29	0,243	0,370	14,4	38 770
EG52	7,7 × 10 ⁻³	2,28	0,230	0,365	14,6	38 260
EG55	1,4 × 10 ⁻²	2,32	0,247	0,686	23,5	23 790

^a Pourcentage d'hydrophilie théorique dans le copolymère final pour une conversion totale, soit

$$r_{th} = \frac{m_{macro}}{(m_{macro} + m_{MAM} + m_S)} \times 100.$$

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée à conversion totale selon

$$M_{n th, x=1} = M_{n macro} + \frac{m_{MAM} + m_S}{n_{macro}} \text{ avec } M_{n macro} = 5\,600 \text{ g mol}^{-1}.$$

Les cinétiques de polymérisation (conversions en fonction du temps, Figure 3-2) montrent que les vitesses de polymérisations sont grandes et les conversions atteignent des valeurs élevées comprises entre 71 et 84%. La concentration en macroamorceur n'a pas d'effet sur les cinétiques de polymérisation. Les masses molaires moyennes en nombre augmentent linéairement avec la conversion en monomère et les dispersités atteignent 1,4. De plus, le déplacement des pics de chromatographie d'exclusion stérique vers les hautes masses molaires avec l'augmentation de la conversion est complet, sans épaulement résiduel (Figure 3-3). Ces résultats confirment la

consommation totale du macroamorceur et montrent que ces polymérisations présentent toutes les critères d'un système vivant.

Tableau 3-3 : Caractéristiques finales des polymérisations en émulsion, en procédé batch sans tensioactif, du méthacrylate de méthyle avec 9,0 mol% de styrène à 90 °C à 250 tr min⁻¹ à pH 7. Les polymérisations sont amorcées par la macroalcoxyamine P(AMA_{41-co-SS10})-SG1 et conduites pendant 180 minutes.

Exp.	x_m^a %	TS _{exp} ^b %	$M_{n\ th, xm}^c$ g mol ⁻¹	$M_{n\ exp}^d$ g mol ⁻¹	M_w/M_n^d	Aspect du latex final	Morphologie (Observée par MET)
EG50	76,3	17,4	53 540	46 300	1,4	Fluide blanc laiteux	Vésicules
EG54	83,6	20,6	33 340	34 300	1,3	Pâte blanche visqueuse	Fibres
EG52	76,7	19,2	30 650	31 900	1,4	Fluide un peu blanc opaque	Sphères + fibres courtes
EG55	71,2	21,2	18 560	24 600	1,2	Fluide translucide bleuté	Sphères

^a Conversion massique déterminée par gravimétrie.

^b Taux de solide expérimental selon $TS_{exp} = \frac{m_{latex\ sec}}{m_{latex}} \times 100$.

^c Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n\ th, xm} = M_{n\ macro} + \frac{m_{MAM} + m_S}{n_{macro}} \times x_m$ avec

$M_{n\ macro} = 5\ 600\ g\ mol^{-1}$ et x_m la conversion massique déterminée par gravimétrie.

^d Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

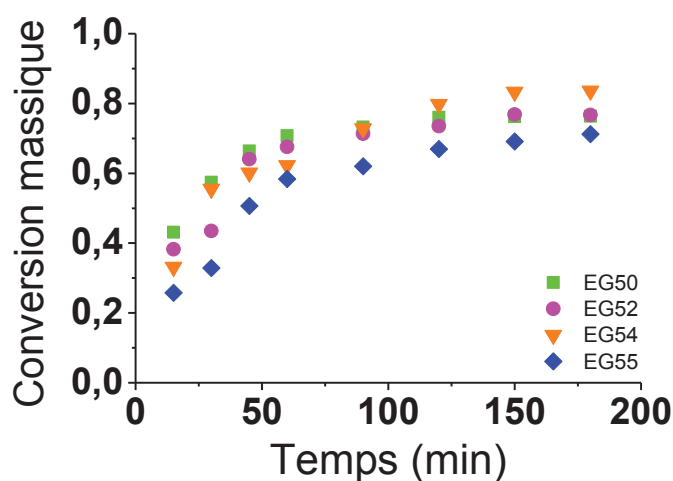


Figure 3-2 : Evolutions des conversions massiques globales en fonction du temps déterminées par gravimétrie, pour les copolymérisations en émulsion du méthacrylate de méthyle et du styrène à 90 °C, amorcées par la macroalcoxyamine P(AMA_{41-co-SS10})-SG1.

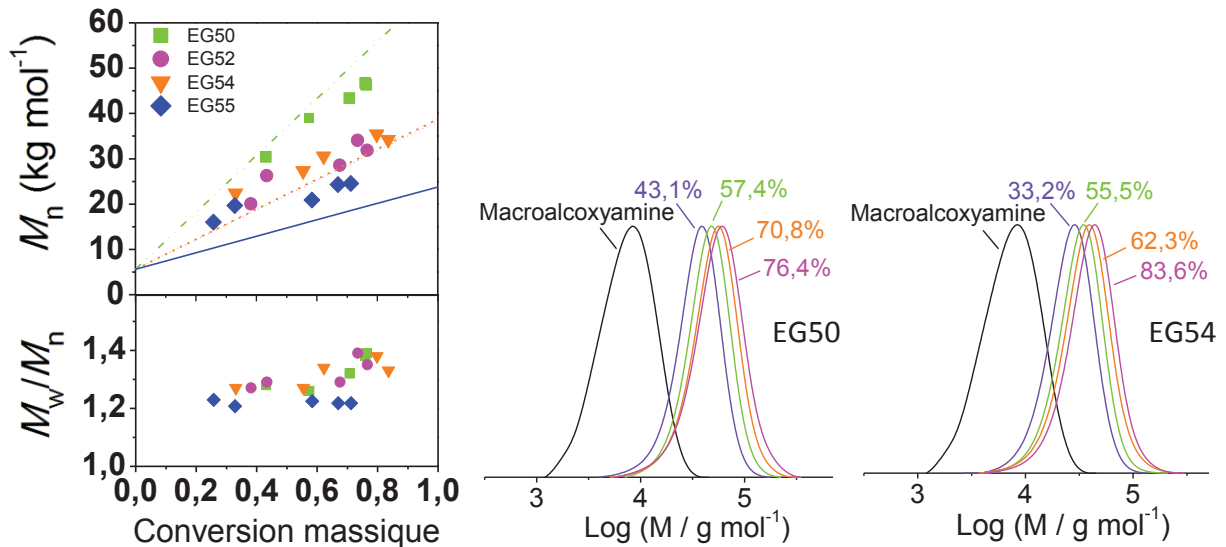


Figure 3-3 : A gauche : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et des dispersités (M_w/M_n) en fonction des conversions globales massiques, déterminées par SEC dans le DMF + LiBr. Les masses molaires moyennes en nombre théoriques sont calculées selon $M_{n th, xm} = M_{n macro} + \frac{m_{MAM} + m_S}{n_{macro}} \times x_m$. Au centre et à droite : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion pour les polymérisations EG50 et EG54 respectivement. Les résultats ont été déterminés par SEC dans le DMF + LiBr.

Toutes les polymérisations conduisent à des latex stables. Leur aspect dépend fortement de la concentration initiale en macroamorceur et donc de la masse molaire du bloc hydrophobe pour la même macroalcoxyamine (Figure 3-4 à gauche). Pour un bloc hydrophobe de faible masse molaire (EG55), le latex est un fluide translucide bleuté. La diffusion dynamique de la lumière (DDL) indique la présence de petits objets sphériques de 39 nm de diamètre et d'un facteur de polydispersité de 0,1 indiquant une distribution de taille relativement étroite. Ensuite, avec l'augmentation de la masse molaire du bloc hydrophobe, le latex devient blanc plus soutenu mais toujours fluide, indiquant la présence d'objets de taille supérieure à 100 nm (EG52). Quand la masse molaire du bloc hydrophobe augmente encore, le latex devient blanc et visqueux (EG54). Enfin, pour une masse molaire encore plus élevée du bloc hydrophobe, on obtient un latex fluide blanc opaque (EG50).

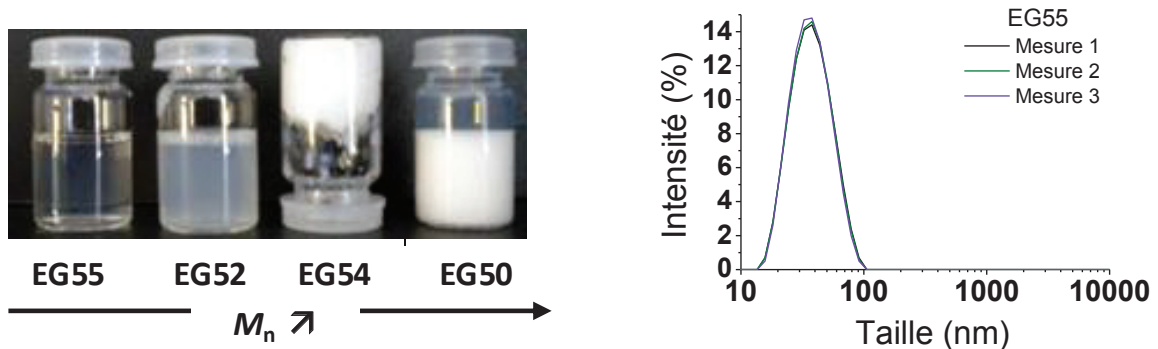


Figure 3-4 : A gauche : Aspect des dispersions aqueuses finales en fonction de la concentration en macroamorceur, autrement dit pour les différentes masses molaires du copolymère final, pour le même macroamorceur P(AMA₄₁-co-SS₁₀)-SG1 (5 600 g mol⁻¹). A droite : Distribution en intensité des diamètres de particules mesurée par diffusion dynamique de la lumière du latex EG55.

Ces latex ont ensuite été analysés par Microscopie Electronique à Transmission (MET) confirmant l'aspect de ces derniers par observation de la taille et la forme des nano-objets (Figure 3-5). Pour le bloc hydrophobe de masse molaire la plus faible (EG55), on observe des sphères de diamètre 25 nm. Ce résultat est cohérent avec la mesure par DDL ainsi qu'avec l'aspect du latex. Notons que le diamètre des sphères est plus petit en MET par rapport à la DDL puisque cette dernière analyse prend en compte la couronne constituée du bloc hydrophile stabilisant les particules dans l'eau. Quand la masse molaire du bloc hydrophobe est plus élevée (EG52), on observe un mélange de sphères de 20 nm de diamètre environ, avec des fibres de 42 nm de diamètre et jusqu'à environ 5 μm de longueur. Au niveau du latex EG54, on observe des longues fibres homogènes enchevêtrées d'un diamètre compris entre 30 et 40 nm et de longueur pouvant atteindre jusqu'à une dizaine de micromètres. La présence de ces objets anisotropes enchevêtrés explique la viscosité du latex. Enfin, pour un bloc hydrophobe de plus haute masse molaire (EG50), le latex est constitué de vésicules de tailles hétérogènes inférieures à 1 μm .

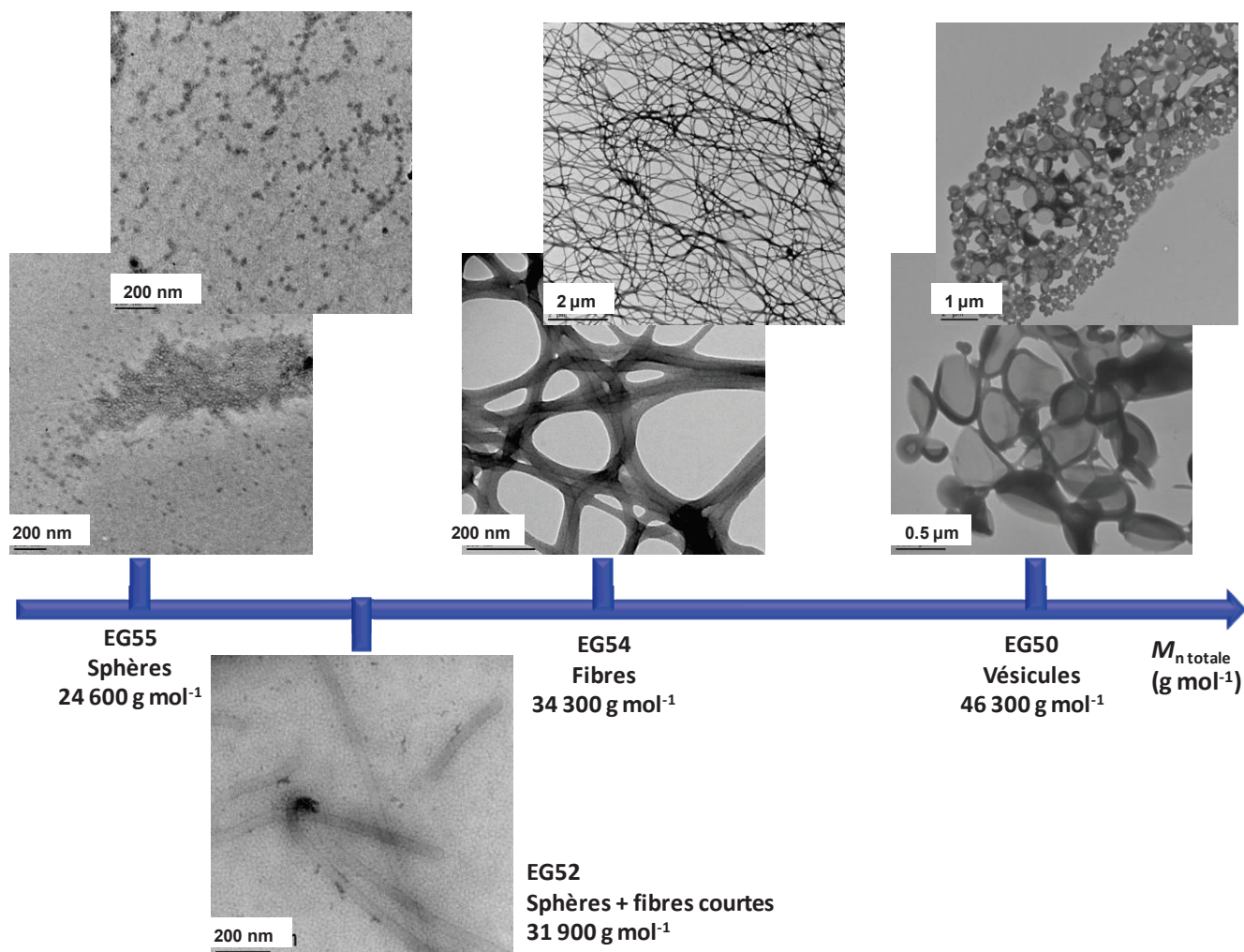


Figure 3-5 : Clichés de microscopie électronique à transmission (MET) des nano-objets finaux en fonction de la masse molaire moyenne en nombre du copolymère, obtenus pour le même macroamorceur P(AMA₄₁-co-SS₁₀)-SG1 (5 600 g mol⁻¹).

3.2.1.3 Analyse par Microscopie Electronique à Transmission de l'évolution de la morphologie des particules avec la conversion en monomères

Des prélèvements à différents temps ont été analysés par MET pour le latex EG53, dont les conditions expérimentales et les caractéristiques finales du polymère sont récapitulées dans le Tableau 3-4. Le latex final est blanc, fluide mais visqueux.

Tableau 3-4 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales de la polymérisation en émulsion EG53, en procédé batch sans tensioactif, du méthacrylate de méthyle (2,30 mol L⁻¹_{aq}) avec 9,0 mol% de styrène (0,232 mol L⁻¹_{aq}) à 90 °C à 250 tr min⁻¹ à pH 7. La polymérisation est amorcée par la macroalcoxyamine P(AMA_{41-co}-SS₁₀)-SG1 (7,1 mmol L⁻¹_{aq}, avec [NaOH]₀ = 0,344 mol L⁻¹_{aq}) et conduites pendant 180 minutes.

Exp.	r _{th} ^a %	M _{n th, x=1} ^b g mol ⁻¹	x _m ^c %	TS _{exp} ^d %	M _{n th, xm} ^b g mol ⁻¹	M _{n exp} ^e g mol ⁻¹	M _w /M _n ^e
EG53	13,6	41 200	79,4	19,6	33 860	39 500	1,4

^a Pourcentage d'hydrophilie théorique dans le copolymère final pour une conversion totale, soit

$$r_{th} = m_{macro} / (m_{macro} + m_{MAM} + m_S) \times 100.$$

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th, xm} = M_{n macro} + \frac{m_{MAM} + m_S}{n_{macro}} \times x_m$ avec $M_{n macro} = 5\,600 \text{ g mol}^{-1}$ et x_m la conversion massique déterminée par gravimétrie.

^c Conversion massique déterminée par gravimétrie.

^d Taux de solide expérimental selon $TS_{exp} = \frac{m_{latex sec}}{m_{latex}} \times 100.$

^e Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

Ces prélèvements à différents temps ont montré différents types de morphologie (Figure 3-6). En effet, à 39,4% de conversion on observe uniquement des sphères de petite taille. A 65,9% de conversion, des fibres sont présentes, puis à 79,4% de conversion des vésicules sont apparues en présence des fibres. On retrouve donc les différents types de morphologie précédemment obtenus pour différentes masses molaires visées du bloc hydrophobe, pour un même macroamorceur (Figure 3-5). Avec l'augmentation de la conversion et donc la croissance du bloc hydrophobe, le taux d'hydrophilie devient de plus en plus faible, induisant la réorganisation des particules. Au début de la polymérisation et donc pour un taux d'hydrophilie élevé, des sphères sont formées. Avec la conversion, la masse molaire du bloc hydrophobe augmente provoquant la fusion des sphères en micelles allongées. Ces dernières vont ensuite se transformer en fibres suffisamment longues capables de s'enchevêtrer. Avec une augmentation supplémentaire de la conversion, donc une augmentation de la masse molaire du bloc hydrophobe, et par conséquent une diminution du taux d'hydrophilie, des vésicules se sont formées parmi ces fibres.

Ce suivi par MET montre que pour une synthèse de copolymère dibloc amphiphile dont le taux d'hydrophilie visé est suffisamment bas, l'allongement du bloc hydrophobe induit le réarrangement des particules en différents types de morphologie jusqu'à atteindre la morphologie finale en fin de conversion.

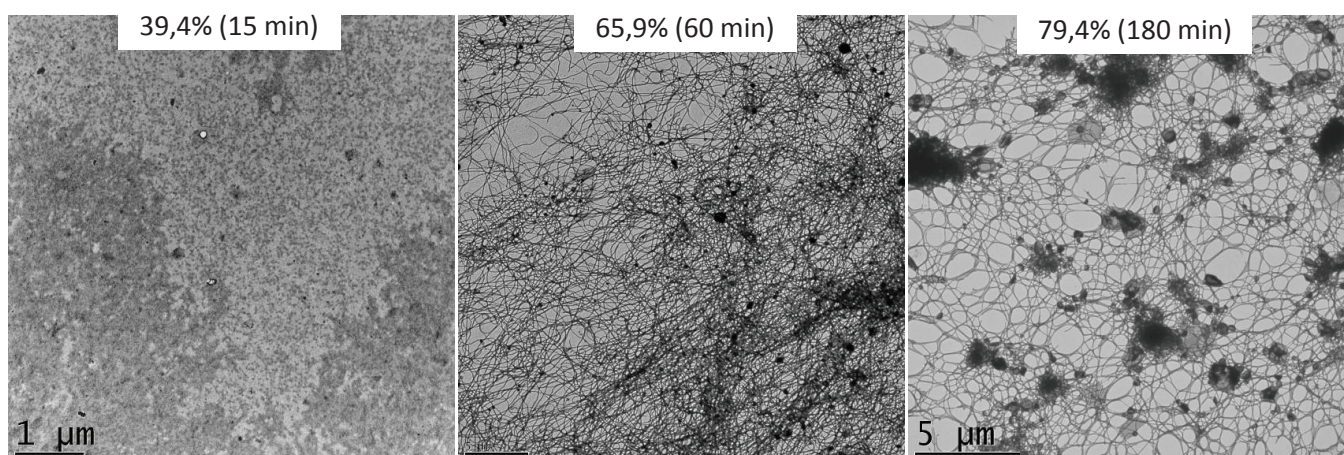


Figure 3-6 : Clichés de MET du latex EG53 en fonction de la conversion globale massique.

Des particules « exotiques » sont également observables durant les transitions des morphologies (Figure 3-7). On peut observer des « pieuvres » lorsque que les fibres se transforment en vésicules par exemple. Ces observations de transition de morphologies ont été précédemment observées et discutées par Armes et al. qui décrivent chacune des transitions observées lors de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible (RAFT) et l'auto-assemblage simultanés en dispersion aqueuse.⁶

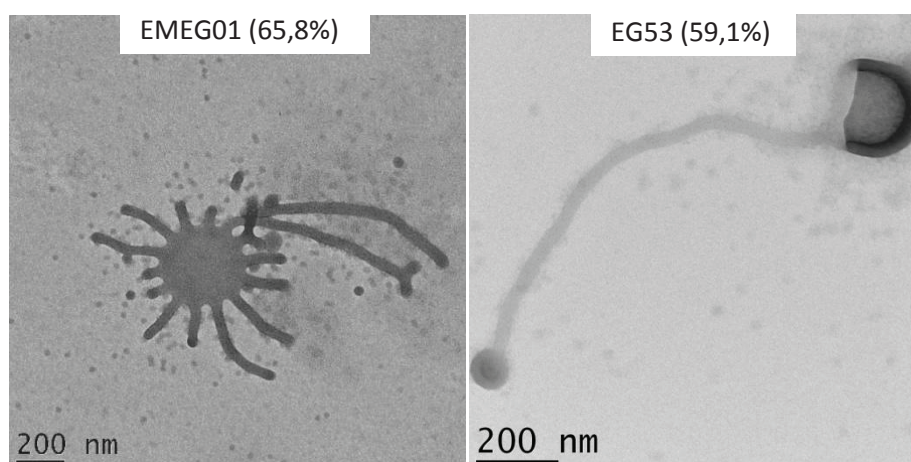


Figure 3-7 : Clichés de MET de particules de morphologie en transition des latex EMEG01 (latex décrit dans la partie suivante) et EG53 en fonction de leur conversion globale massique.

3.2.2 Extrapolation dans un réacteur industriel

La reproductibilité de la synthèse des latex contenant une morphologie fibrillaire a été testée dans un réacteur industriel chez Arkema au Groupement de Recherches de Lacq (GRL) sous la direction du Dr. Stéphanie Magnet et avec la collaboration de Céline Labarthe. Le réacteur du laboratoire C2P2 et celui d'Arkema ne sont pas les mêmes, tout comme leur mode d'agitation (Cf. Chapitre 4, Matériel & Méthodes). La transposition de la synthèse dans le réacteur industriel n'est donc pas triviale.

3.2.2.1 Synthèse du macroamorceur

La synthèse et la purification du macroamorceur ont été préalablement effectuées au laboratoire C2P2 dans les mêmes conditions que précédemment. Le volume réactionnel prévu lors de la polymérisation en émulsion au GRL sera 7 fois plus grand que celui des réactions effectuées au laboratoire. C'est pourquoi, la synthèse d'une macroalcoxyamine servira pour une seule polymérisation en émulsion.

Les conditions expérimentales et les caractéristiques des macroamorceurs utilisés sont décrites dans le Tableau 3-5. On peut tout d'abord observer que la synthèse de ces macroamorceurs est répétable. On obtient une masse molaire moyenne en nombre d'environ 6 500 g mol⁻¹ et la dispersité est de 1,4. Les M_n expérimentales sont une nouvelle fois plus élevées que les valeurs théoriques. Chaque macroamorceur contient en moyenne 56 unités d'acide méthacrylique et 8 unités de styrène sulfonate de sodium, soit la structure P(AMA_{56-co}-SS₈)-SG1.

Tableau 3-5 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales des macroamorceurs utilisés pour la polymérisation en émulsion sans tensioactif.

Exp.	[AMA] ₀ mol L ⁻¹	[SS] ₀ mol L ⁻¹	[BB] ₀ mol L ⁻¹	f _{SS,0} ^a %	$M_{n,th,x=1}$ ^b g mol ⁻¹	x _w ^c %	X _{SS} ^d %	$M_{n,th,xw}$ ^b g mol ⁻¹	$M_{n,exp}$ ^e g mol ⁻¹	M_w/M_n ^e
EG124	2,00	0,191	2,3 × 10 ⁻²	8,4	9 810	17,8	12,0	2 060	6 500	1,4
EG125	2,00	0,191	2,2 × 10 ⁻²	8,0	9 840	17,5	13,8	2 040	6 400	1,4
EG126	2,03	0,190	1,9 × 10 ⁻²	7,7	11 810	18,9	11,9	2 540	6 500	1,5

^a Fraction molaire initiale en styrène sulfonate de sodium, déterminée par RMN ¹H.

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n,th,xw} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec $M_{BB} = 381$ g mol⁻¹ et x_w la conversion massique globale déterminée par $x_w = x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}$ avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement, déterminées par RMN ¹H, et $w_{SS,0}$ et $w_{AMA,0}$ les fractions massiques initiales dans le mélange.

^c Conversion massique globale déterminée par $x_w = (x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}) \times 100$ avec x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement, déterminées par RMN ¹H, et $w_{SS,0}$ et $w_{AMA,0}$ les fractions massiques initiales dans le mélange.

^d Composition molaire en styrène sulfonate de sodium dans le copolymère final après purification, calculée à partir des données RMN ¹H.

^e Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

3.2.2.2 Polymérisation en émulsion sans tensioactif

Trois polymérisations en émulsion en procédé batch sans tensioactif pour la formation de latex contenant des particules fibrillaires ont été effectuées de façon identique à partir des macroamorceurs décrits précédemment. Les conditions expérimentales sont décrites dans le Tableau 3-6.

Tableau 3-6 : Conditions expérimentales des polymérisations en émulsion, en procédé batch sans tensioactif, du méthacrylate de méthyle avec 9,0% molaire de styrène à 90 °C à 250 tr min⁻¹ à pH 7 et conduites pendant 180 minutes, dans un réacteur industriel.

Exp.	macro. utilisé	[macro] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	[MAM] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	[S] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	[NaOH] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	r _{th} ^a %	M _{n th, x=1} ^b g mol ⁻¹
EMEG01	EG124	5,5 × 10 ⁻³	2,27	0,219	0,302	12,7	51 750
EMEG02	EG125	5,5 × 10 ⁻³	2,26	0,217	0,299	12,6	51 450
EMEG03	EG126	5,6 × 10 ⁻³	2,29	0,224	0,303	12,6	51 600

^a Pourcentage d'hydrophilie théorique dans le copolymère final pour une conversion totale, soit

$$r_{th} = \frac{m_{macro}}{(m_{macro} + m_{MAM} + m_S)} \times 100.$$

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée à conversion totale selon

$$M_{n th, x=1} = M_{n macro} + \frac{m_{MAM} + m_S}{n_{macro}}.$$

L'évolution des conversions en fonction du temps (Figure 3-8) indique que les polymérisations sont plus lentes que dans un réacteur de plus petit volume. En effet, au bout de 4 heures de polymérisation, le plateau de conversion n'est toujours pas atteint. En revanche, une fois le plateau atteint, les conversions obtenues sont plus élevées et sont comprises entre 81 et 88% (Tableau 3-7). De plus, les masses molaires moyennes en nombre augmentent linéairement avec la conversion en monomère et la distribution des masses molaires devient un peu plus étroite avec la conversion pour atteindre des valeurs de dispersité faibles comprises entre 1,2 et 1,3 (Figure 3-9). Enfin, les pics de chromatographie d'exclusion stérique se déplacent vers les hautes masses molaires avec la conversion sans épaulement résiduel et avec une allure gaussienne de plus en plus étroite (Figure 3-10). Le macroamorceur a donc été entièrement consommé. Ces résultats montrent que la polymérisation remplit tous les critères d'un système contrôlé, présentant de meilleurs résultats que les synthèses effectuées au laboratoire C2P2 en plus petit volume.

Tableau 3-7 : Caractéristiques finales des polymérisations en émulsion, en procédé batch sans tensioactif, du méthacrylate de méthyle avec 9,0% molaire de styrène à 90 °C à 250 tr min⁻¹ à pH 7 et conduites jusqu'à 334 minutes, dans un réacteur industriel.

Exp.	t _{final} min.	x _m ^a %	TS _{exp} %	M _{n th, xm} ^b g mol ⁻¹	M _{n exp} ^c g mol ⁻¹	M _w /M _n ^c
EMEG01	247	87,5	20,8	46 090	47 600	1,2
EMEG02	300	81,6	19,7	43 190	49 300	1,2
EMEG03	334	86,0	20,6	45 270	40 800	1,3

^a Conversion massique déterminée par gravimétrie.

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th, xm} = M_{n macro} + \frac{m_{MAM} + m_S}{n_{macro}} \times x_m$.

^c Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

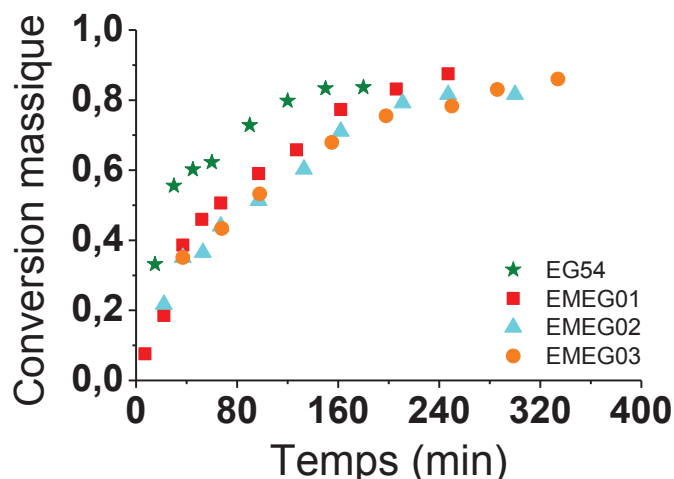


Figure 3-8 : Evolutions des conversions massiques globales en fonction du temps, déterminées par gravimétrie, pour les copolymérisations en émulsion du méthacrylate de méthyle et du styrène à 90 °C, amorcées par leur macroamorceur respectif. Superposition des données obtenues pour les synthèses effectuées dans le réacteur industriel au GRL et celle effectuée dans les mêmes conditions dans le réacteur au laboratoire C2P2 (EG54).

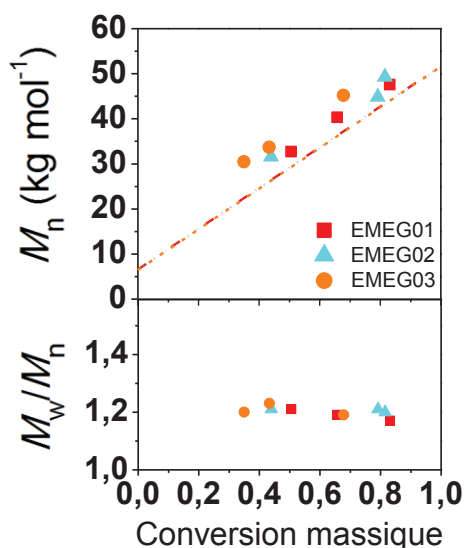


Figure 3-9 : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et des dispersités (M_w/M_n) en fonction des conversions globales massiques, déterminées par SEC dans le DMF + LiBr. Les masses molaires moyennes en nombre théoriques sont calculées selon $M_{n\ th, xm} = M_{n\ macro} + \frac{m_{MAM} + m_S}{n_{macro}} \times x_m$.

Toutes les polymérisations conduisent à des latex stables. Leur aspect est une crème blanche visqueuse. L'observation par MET (Figure 3-11) indique la présence d'objets fibrillaires en phase avec l'aspect macroscopique du latex. Notons également la présence de quelques vésicules, en particulier pour les latex EMEG01 et EMEG02, mais en quantité suffisamment faible pour ne pas modifier leur aspect de crème visqueuse.

L'extrapolation en réacteur industriel a donc été concluante puisqu'un bon contrôle de la polymérisation a été obtenu et que la reproduction de latex contenant des particules fibrillaires a été effectuée avec succès.

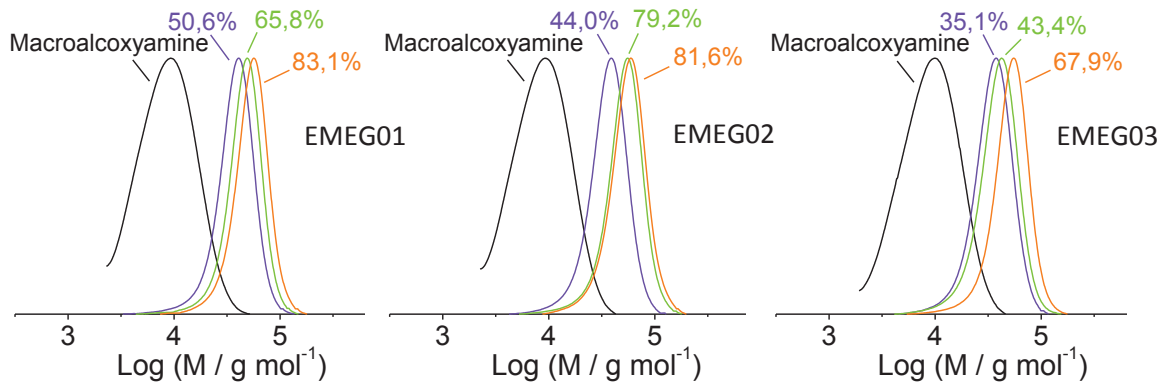


Figure 3-10 : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique évoluant avec la conversion, déterminés par SEC dans le DMF + LiBr.

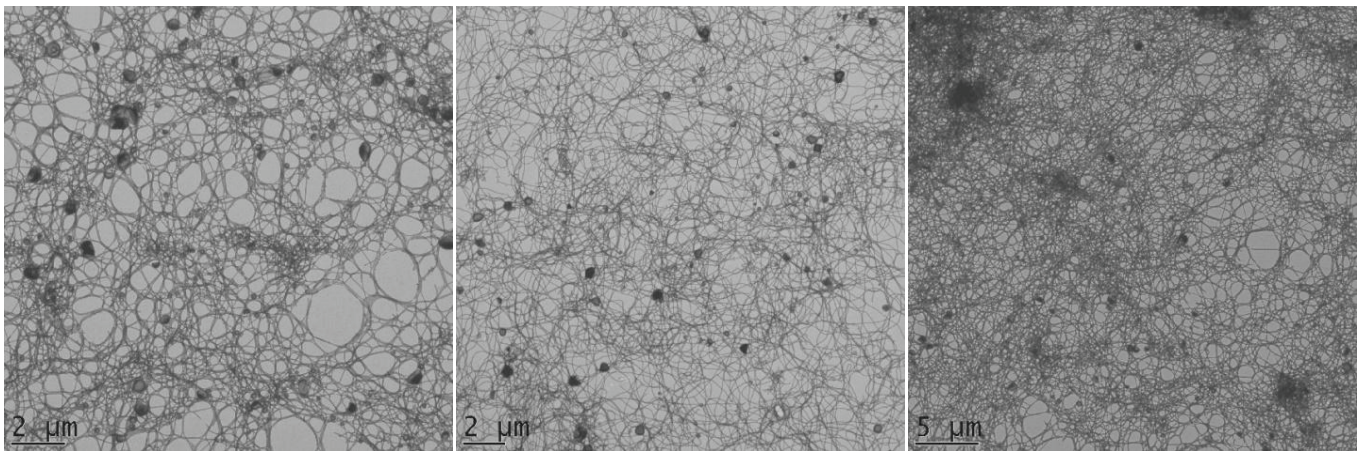


Figure 3-11 : Clichés de MET des nano-objets finaux obtenus pour les latex EMEG01 (à gauche), EMEG02 (au centre) et EMEG03 (à droite).

3.2.2.3 Tests effectués sur les latex contenant des fibres

Dans le but d'obtenir un latex fibrillaire final utilisable dans diverses applications, la suppression des monomères résiduels volatils est nécessaire. De plus, la résistance de ce latex à la solubilisation dans des solvants non sélectifs est un atout dans certaines applications. C'est pourquoi des tests de cuisson et de réticulation sur ces latex ont été effectués. De plus, la centrifugation d'un latex contenant des fibres permettra de quantifier la quantité de grosses particules par rapport aux particules de petite taille, et l'application d'ultrasons permettra d'évaluer la résistance mécanique des fibres sous ces contraintes.

- Cuisson du latex final

Le latex EMEG02 a été soumis à un recuit à la fin de la polymérisation pour consommer les monomères résiduels. Le persulfate de potassium ($K_2S_2O_8$) est un amorceur radicalaire thermique hydrophile. 1,5% massique de ce dernier par rapport aux monomères résiduels a été introduit en fin de polymérisation et la cuisson a été effectuée à 75 °C pendant 2 heures. La cuisson n'a pas été efficace puisque la conversion n'a pas évolué. Le restant de monomères non consommé est certainement situé

au cœur hydrophobe des fibres où l’amorceur n’a pas pu diffuser. L’utilisation d’un amorceur organosoluble pourrait être une solution plus adaptée pour consommer les monomères hydrophobes résiduels.

- Réticulation

Le latex de la synthèse EMEG03 a été réticulé par le diméthacrylate d’éthylène glycol (EGDMA), une molécule difonctionnelle. 4,4% massique de cette molécule ont été introduits par rapport aux monomères restant à 75% de conversion massique, soit à 198 minutes de polymérisation. L’EGDMA a été introduit à 40 °C. Après 20 minutes d’agitation à cette température pour une bonne homogénéisation du système, la température du milieu réactionnel est de nouveau fixée à 90 °C permettant de réamorcer la polymérisation. La réticulation est alors effectuée pendant 120 minutes.

Un test de solubilisation dans le THF du latex EMEG03 conduit à une dispersion qui reste turbide. En comparaison, le même test est effectué sur le latex de la synthèse EMEG02 non réticulé. La solution translucide résultante indique la solubilisation complète du polymère dans le THF. L’observation par MET du latex EMEG03 dilué dans le THF puis séché (Figure 3-12) indique la présence de fibres courtes et de très nombreuses particules nanométriques. Notons que les fibres ne sont plus assez longues pour pouvoir s’entrecroiser. Elles ont été solubilisées en partie par le THF, certainement due à une réticulation insuffisante même si la présence de fibres dans le THF indique que la réticulation de ces objets a été effectuée.

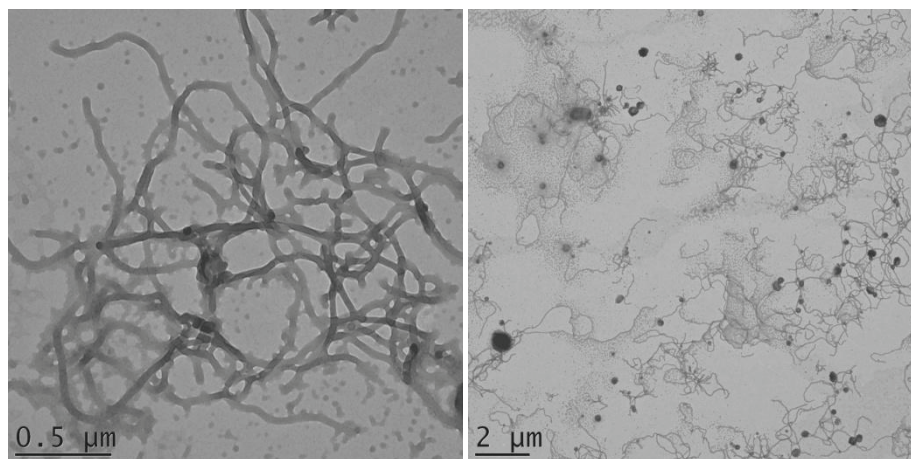


Figure 3-12 : Clichés de MET après dilution dans le THF du latex EMEG03 réticulé.

- Centrifugation

Le latex de la synthèse EMEG03 réticulé a été dilué dans l’eau à 1% de taux de solide et centrifugé à 21 000 tr min⁻¹ pendant 90 minutes à 15 °C. Après centrifugation, le tube contient deux phases bien distinctes ; au culot se trouve une pâte très visqueuse voire dure et le surnageant est translucide légèrement bleuté.

En observant chacune des parties par MET après séchage (Figure 3-13), on observe que le culot contient uniquement les fibres et quelques vésicules. Notons l’absence totale de sphères. Quant au

surnageant, il contient des sphères de 29 nm de diamètre et quelques micelles allongées. En mesurant le taux de solide du surnageant contenant les particules de petite taille, on peut alors en déduire la quantité de ces dernières par rapport aux grosses particules, à savoir les fibres et les quelques vésicules observées. On obtient alors environ 23% massique de particules sphériques par rapport aux grosses particules.

La centrifugation permet donc de séparer les gros objets des petits et de déterminer la quantité de sphères par rapport aux fibres.

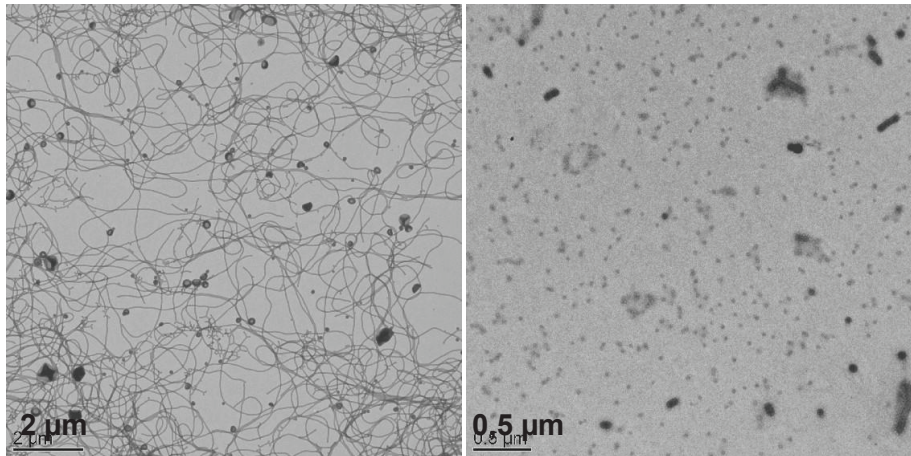


Figure 3-13 : Clichés de MET du latex EMEG03 réticulé après centrifugation à 21 000 tr min⁻¹ pendant 90 minutes à 15 °C. A gauche : culot, à droite : surnageant.

- Ultrasons

Un test aux ultrasons a été effectué sur le latex EMEG03 réticulé. Le but est de tester la résistance des fibres réticulées sous fortes contraintes. Pour cela, le latex a été dilué dans l'eau à 1,3% de taux de solide de façon à ce qu'il soit fluide, blanc et un peu visqueux. La sonde à ultrasons, réglée à 600 Watts, est plongée dans le latex pendant 5 minutes. On observe qu'il devient moins visqueux et moins opaque.

Une observation de la morphologie par MET permet de constater qu'il n'y a plus de réseau de fibres enchevêtrées, mais de très nombreuses petites fibres trop courtes pour créer un réseau. La morphologie est donc cohérente avec la viscosité du latex dilué après avoir subi des ultrasons. On peut donc en conclure que les fibres (réticulées ou non) ne résistent pas aux ultrasons et se cassent dans ces conditions.

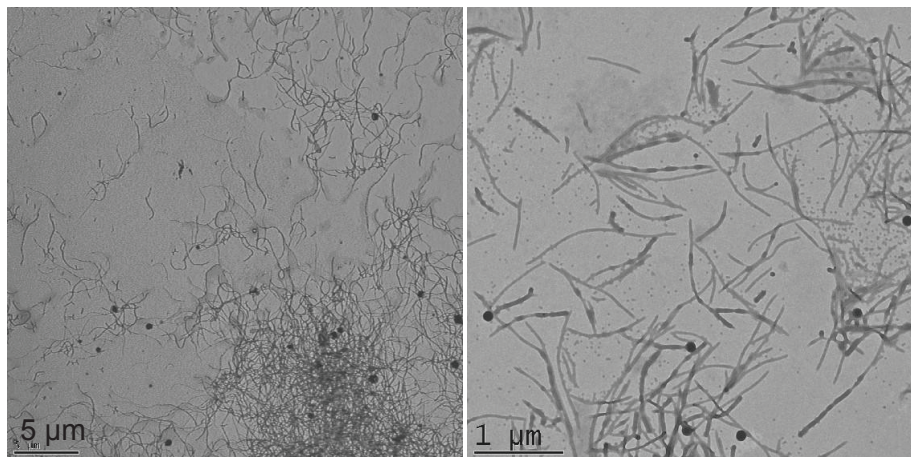


Figure 3-14 : Clichés de MET du latex EMEG03 réticulé après son passage aux ultrasons (600 Watts) pendant 5 minutes.

3.3 Procédé batch, monotope en conditions acides

L'objectif de cette partie du travail est d'obtenir en un minimum d'étapes avec un minimum de réactifs des particules auto-stabilisées à morphologie contrôlée. L'intérêt du procédé batch monotope est d'effectuer notre polymérisation en émulsion sans tensioactif en synthétisant *in situ* le macroamorceur, puis en effectuant une simple extension de chaîne par ajout des monomères hydrophobes. L'absence de purification par précipitation et de séchage de la macroalcoxyamine simplifiera le système de façon significative et celui-ci pourra être encore plus facilement appliqué à l'échelle industrielle.

Dans le cas précédent du procédé batch en deux étapes, la synthèse de la macroalcoxyamine a été effectuée pour des polymérisations stoppées aux faibles conversions en monomères de façon à obtenir le maximum de chaînes vivantes. La macroalcoxyamine a ensuite été purifiée pour pouvoir l'utiliser comme macroamorceur lors de l'étape de la polymérisation en émulsion. Le procédé batch monotope quant à lui, conduit à un système différent lors de l'étape de l'extension de chaîne à partir des monomères hydrophobes. En effet, lors de la synthèse *in situ* de la macroalcoxyamine, les monomères hydrophiles ne seront pas tous consommés puisque la polymérisation est stoppée aux faibles conversions. Lors de l'ajout des monomères hydrophobes, le système sera alors composé d'un mélange de monomères hydrophobes et hydrophiles non convertis lors de la synthèse de la macroalcoxyamine. Par conséquent, la structure du copolymère amphiphile dibloc final ne sera pas la même en fonction du procédé utilisé. On peut alors se demander si les monomères hydrophiles sont bien convertis pendant la deuxième étape et à quel moment de la polymérisation. Ainsi, en fonction des copolymères obtenus, la répartition des différents monomères au sein des chaînes peut être différente et pourrait avoir une influence sur la morphologie des auto-assemblages.

3.3.1 Synthèse d'un latex présentant une morphologie fibrillaire

Malgré les difficultés de synthèse des macroalcoxyamines à base SG1 en milieu acide,^{7, 8} il a été montré dans le chapitre précédent que le système reste toutefois contrôlé. Ces macroalcoxyamines précédemment étudiées peuvent ainsi servir de macroamorceurs lors de la polymérisation en émulsion sans tensioactif. Pour éviter la dégradation du nitroxyde SG1 dans ces conditions acides et garder le maximum de chaînes vivantes, les monomères hydrophobes seront introduits après des temps de polymérisation courts.³

Des tests effectués par Jessica Desport, stagiaire chez Arkema au GRL en 2012, ont montré des résultats concluants pour l'élaboration de particules auto-stabilisées par un système de polymérisation radicalaire contrôlée par le SG1 par le procédé monotope en conditions acides. Ces émulsions ont donc été effectuées dans les mêmes conditions au laboratoire C2P2 pour tester la reproductibilité de cette synthèse, approfondir cette étude et optimiser le produit.

3.3.1.1 Etude de la synthèse du macroamorceur en solution aqueuse acide

Des synthèses de macroamorceurs (EG158, EG159) en solution aqueuse sont effectuées dans les mêmes conditions que le système du procédé monotope en conditions acides pour pouvoir les caractériser. Les conditions expérimentales sont récapitulées dans le Tableau 3-8 et les caractéristiques finales dans le Tableau 3-9.

La synthèse du macroamorceur en conditions acides est répétable. Les moyennes des conversions individuelles sont de 0,54 pour le styrène sulfonate de sodium et de 0,27 pour l'acide méthacrylique après 15 minutes de polymérisation. Notons que les conversions individuelles de chacun des monomères sont les mêmes que celles obtenues par Jessica Desport chez Arkema, confirmant la bonne reproductibilité de la synthèse. La masse molaire moyenne en nombre est en moyenne de 3 550 g mol⁻¹ et la dispersité 1,3. Le degré de polymérisation de l'acide méthacrylique est de 30 et celui du styrène sulfonate de sodium de 5, ce qui nous donne la structure du macroamorceur suivante : P(AMA₃₀-CO-SS₅)-SG1. Notons que les valeurs M_n expérimentales correspondent à celles calculées, ce qui n'était pas le cas dans le chapitre précédent (§2.4.3 et 2.4.4). Les conditions de synthèse ne sont pas les mêmes (réacteur, agitation et concentration en monomères différents). De plus, il est important de préciser que la qualité des analyses SEC à ces faibles masses molaires est très peu précise.

Tableau 3-8 : Conditions expérimentales des macroamorceurs synthétisés à 65 °C à 250 tr min⁻¹ en conditions acides (pH = 3,6) pendant 15 minutes.

Exp.	[AMA] ₀ mol L ⁻¹	[SS] ₀ mol L ⁻¹	[BB] ₀ mol L ⁻¹	f _{SS,0} ^a %	M _{n th, x=1} ^b g mol ⁻¹
EG158	1,15	0,095	1,3 × 10 ⁻²	7,6	9 870
EG159	1,15	0,106	1,3 × 10 ⁻²	7,4	10 040

^a Fraction molaire du SS dans le mélange initial, déterminée par RMN ¹H.

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée à conversion totale selon

$$M_{n th, x=1} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \text{ avec } M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}.$$

Tableau 3-9 : Caractéristiques des macroamorceurs synthétisés à 65 °C à 250 tr min⁻¹ en conditions acides (pH = 3,6) pendant 15 minutes.

Exp.	x _{SS} ^a %	x _{AMA} ^a %	x _w ^a %	X _{SS} ^b %	M _{n th, xw} ^c g mol ⁻¹	M _{n exp} ^d g mol ⁻¹	M _w /M _n ^d
EG158	51,7	24,6	29,0	14,7	3 140	3 700	1,3
EG159	56,7	29,9	34,3	13,2	3 700	3 400	1,4

^a x_{SS} et x_{AMA} les conversions individuelles du SS et de l'AMA respectivement, déterminées par RMN ¹H, permettant de calculer la conversion massique globale par $x_w = (x_{SS} \times w_{SS,0} + x_{AMA} \times w_{AMA,0}) \times 100$ avec et w_{SS,0} et w_{AMA,0} les fractions massiques initiales dans le mélange.

^b Composition molaire en styrène sulfonate de sodium dans le copolymère final après purification, calculée à partir des données RMN ¹H.

^c Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th, xw} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \times x_w$ avec M_{BB} = 381 g mol⁻¹.

^d Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

3.3.1.2 Polymérisation en émulsion sans tensioactif

La polymérisation en émulsion sans tensioactif par le procédé monotope en conditions acides est effectuée par la synthèse *in situ* du macroamorceur dans le réacteur en employant les conditions définies ci-dessus. Au bout des 15 minutes de polymérisation, les monomères hydrophobes sont ajoutés dans le réacteur et le temps zéro de la polymérisation en émulsion est déclenché. Notons que la vitesse d'agitation est gardée constante à 250 tr min⁻¹ durant toute la polymérisation. Deux synthèses quasiment identiques (EG146 et EG149), récapitulées dans le Tableau 3-10, ont permis d'obtenir une pâte blanche et visqueuse. Les caractéristiques finales des polymères correspondants se trouvent dans ce même tableau. Notons que la concentration en macroalcoxyamine, [macro]₀, est calculée à partir du BlocBuilder[®] MA pour obtenir une valeur plus précise qu'avec les masses converties de l'AMA et du SS, déduites des conversions individuelles moyennes respectives précédemment caractérisées (x_{SS} = 0,54 et x_{AMA} = 0,27). Les calculs de conversion pour la synthèse des latex par le procédé monotope en conditions acides sont en revanche basés sur les moyennes des conversions individuelles de chacun des monomères hydrophiles de deux synthèses de macroamorceurs EG158 et EG159. En effet, aucun prélèvement n'est effectué durant cette première étape pour ne pas fausser les rapports de

concentration entre la macroalcoxyamine et les monomères hydrophobes. Par ailleurs, le taux d'hydrophilie théorique, R_{th} , a été établi de façon arbitraire en considérant la conversion totale des monomères hydrophobes, et en gardant les conversions individuelles des monomères hydrophiles pour caractériser la partie hydrophile du copolymère. Les monomères hydrophiles pouvant éventuellement se convertir durant la croissance du bloc hydrophobe sont négligés dans le calcul du taux d'hydrophilie théorique calculé à conversion totale.

Tableau 3-10 : Caractéristiques et résultats expérimentaux des dispersions synthétisées à partir du méthacrylate de méthyle et du styrène par le procédé monotope en conditions acides (pH = 4,5) à 90 °C sous 3 bars de pression à 250 tr min⁻¹, pour un volume total de 0,1 L.

Exp.	[macro] ₀ ^a mol L ⁻¹ _{aq}	[MAM] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	[S] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	TS _{th} ^b %	x _m ^c %	M _{n th, x=1} ^d g mol ⁻¹	M _{n th, xm} ^d g mol ⁻¹	M _{n exp} ^e g mol ⁻¹	M _w /M _n ^e	R _{th} ^f %
EG146	1,4 × 10 ⁻²	3,24	0,367	33,6	93,5	35 940	33 800	56 900	1,3	10,2
EG149	1,4 × 10 ⁻²	3,25	0,346	33,6	93,5	35 880	33 760	55 000	1,3	10,3

^a [macro]₀ = $\frac{m_{BB}}{M_{BB}} \times \frac{1}{V_{eau}}$ avec $M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}$. Synthèse du macroamorceur suivant les conditions expérimentales des tableaux 3-8 et 3-9.

^b Taux de solide théorique selon $TS_{th} = \frac{m_{solide} + m_{AMA} + m_{MAM} + m_S}{m_{tot}} \times 100$.

^c Conversion massique déterminée par gravimétrie.

^d Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th, xm} = M_{n macro} + \frac{\sum m_{monomères}}{n_{BB}} \times x_m$.

^e Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

^f Taux d'hydrophilie théorique obtenu selon $R_{th} = \frac{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS}}{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS} + m_{MAM} + m_S} \times 100$.

Une différence d'aspect de ces latex est notable. La dispersion EG146 est plus visqueuse, voire élastique et ne s'écoule pas par rapport à la dispersion EG149 qui est une pâte, capable de s'écouler sous l'effet de son propre poids (Figure 3-15).

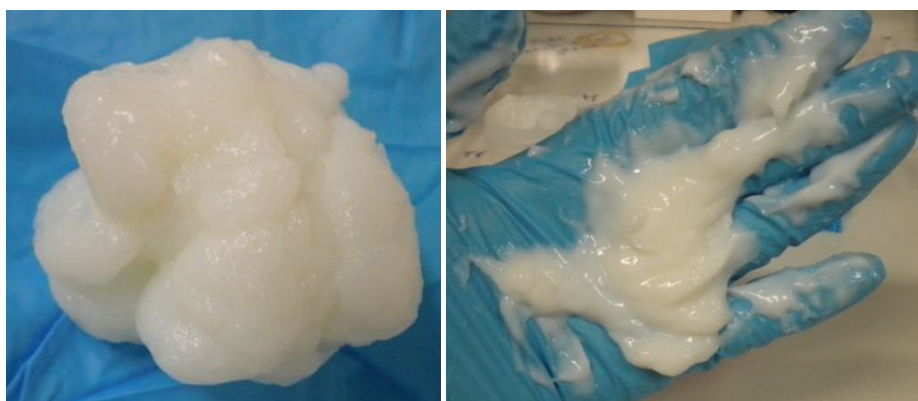


Figure 3-15 : Photographies des latex finaux. A gauche : EG146. A droite : EG149.

Les cinétiques de polymérisation obtenues par gravimétrie (Figure 3-16) sont très proches et les conversions atteignent des valeurs élevées, à savoir 93,5%. Les distributions des masses molaires (Figure 3-17 à gauche) sont larges ($M_w/M_n = 1,6$) pour le premier prélèvement qui a été effectué juste après l'ajout des monomères hydrophobes qui ont pu commencer à se polymériser. Puis avec la conversion, les dispersités ont tendance à être plus faibles jusqu'à 1,3 pour chaque polymère. Au niveau des masses molaires moyennes en nombre, les valeurs sont proches de la droite théorique à faible conversion puis elles s'écartent des valeurs théoriques avec la conversion jusqu'à être deux fois plus élevées. Cette tendance n'est pas observée lors des synthèses en deux étapes des latex après purification du macroamorceur, mais elle est présente lors des synthèses des macroalcoxyamines dans l'eau et le DMSO. Notons que le calcul de la droite théorique est basée sur la concentration en BlocBuilder® MA, ce qui n'est pas le cas des synthèses en deux étapes. Le calcul a donc les mêmes caractéristiques que des polymérisations en solution. De plus, la présence de diades SS présentes en fins de chaînes terminées par le SG1 pourrait être la raison de l'écart des valeurs de M_n expérimentales par rapport aux valeurs théoriques. Elles ne seraient pas présentes lors du procédé en deux étapes car elles auraient été éliminées lors de la purification de la macroalcoxyamine. Enfin, les chromatogrammes d'exclusion stérique (Figure 3-17 au centre et à droite) de chacun des polymères montrent un pic large pour le premier prélèvement à faible conversion, puis on observe le déplacement des pics vers les plus hautes masses molaires avec l'augmentation de la conversion. Les pics sont de plus en plus fins et ne présentent pas d'épaulement résiduel indiquant un réamorçage total par le macroamorceur.

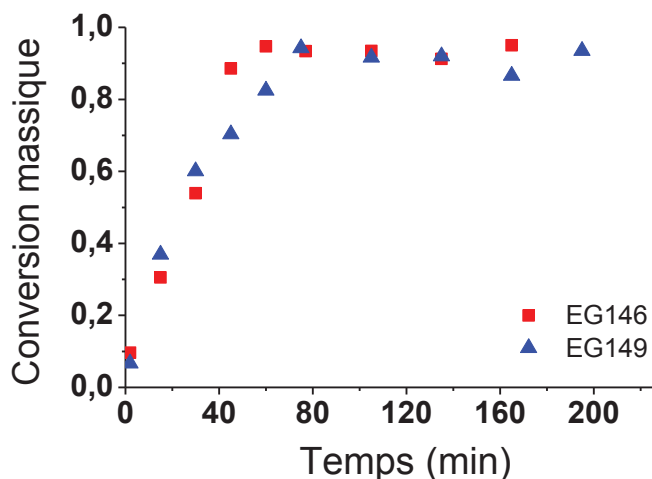


Figure 3-16 : Evolution des conversions globales massiques obtenues par gravimétrie en fonction du temps.

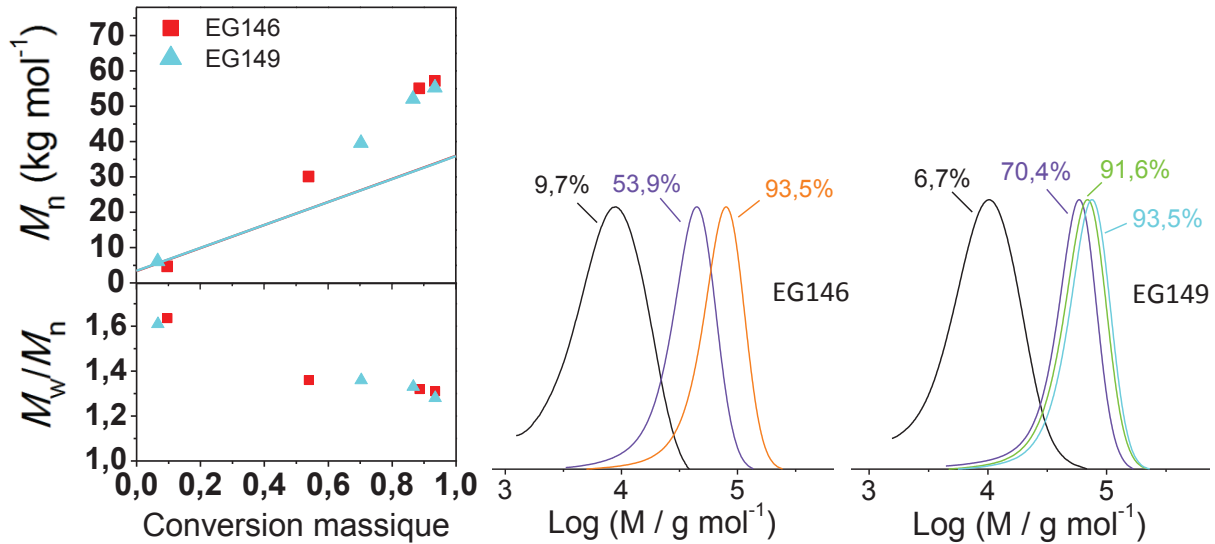


Figure 3-17 : A gauche : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et des dispersités en fonction des conversions globales massiques. La masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th, xm} = M_{n macro} + \frac{\sum m_{monomères}}{n_{BB}} \times x_m$. Au centre (EG146) et à droite (EG149) : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique. Les résultats ont été déterminés par SEC dans le DMF + LiBr.

Ces deux latex ont été observés par MET après séchage (Figure 3-18) afin de confirmer la présence de particules avec une morphologie fibrillaire dans le milieu. La dispersion EG146 présente une morphologie fibrillaire enchevêtrée avec la présence de vésicules et de sphères en faibles proportions. La dispersion EG149 conduit à la même observation, mais il semble que la proportion de vésicules soit plus élevée. La taille des objets est similaire dans les deux cas. En effet, les sphères ont un diamètre moyen de 33 nm, les fibres de 48 nm et les vésicules ont des diamètres très hétérogènes mais elles sont dans une gamme de tailles semblables, à savoir un diamètre inférieur à 1 μm . La présence et l'enchevêtrement des fibres induit la grande viscosité du latex, mais la présence de vésicules diminuera cette viscosité en fonction de leur proportion. Ceci peut expliquer que la pâte du latex EG149 soit moins visqueuse que son homologue EG146.

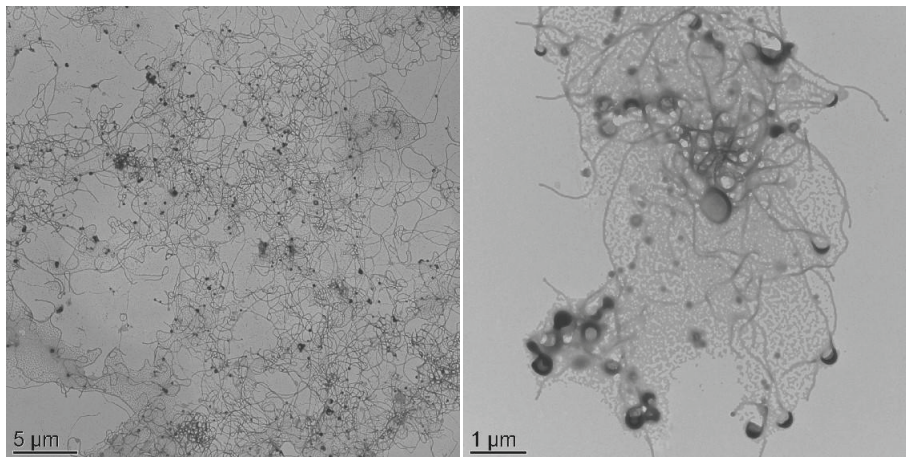


Figure 3-18 : Clichés de MET des dispersions EG146 (à gauche) et EG149 (à droite).

Finalement, la polymérisation en émulsion sans tensioactif lors d'un procédé batch, monotope en conditions acides est répétable. De plus, le test de reproductibilité avec les synthèses effectuées par Jessica Desport chez Arkema peut être validé.

3.3.2 Influence de l'agitation sur l'obtention d'un latex présentant une morphologie fibrillaire

Stéphanie Boissé⁹⁻¹¹ a effectué la polymérisation radicalaire contrôlée par RAFT en émulsion du styrène en présence d'agent de transfert à base de poly(acide acrylique-*co*-acrylate de méthoxy poly(oxyde d'éthylène)). Il s'est révélé qu'une vitesse d'agitation trop faible (100 ou 200 tr min⁻¹) ou trop forte (750 tr min⁻¹) ne permet pas la formation de fibres mais seule la formation de sphères a été obtenue lors de ces synthèses. L'absence de fibres à faible vitesse d'agitation a été expliquée par des collisions insuffisantes des sphères initialement formées, les privant de leur coalescence en fibres. A l'inverse, des vitesses d'agitation trop élevées induiraient des forces de cisaillement trop grandes, ce qui gênerait la formation des fibres et/ou les casserait. Ces polymérisations en émulsion ont été effectuées sous agitation magnétique en ballon. Par conséquent, les conditions d'agitation, la technique de polymérisation et la nature des monomères impliqués sont différents de notre système. L'extrapolation de leurs résultats à ceux de notre étude ne peut donc pas être automatique mais permet de mieux comprendre l'influence de la vitesse d'agitation sur la formation des fibres.

Une étude a été effectuée pour observer les conséquences de la variation de la vitesse d'agitation sur la formation des fibres. La synthèse du bloc hydrophile s'effectue toujours à 250 tr min⁻¹ pour obtenir un milieu homogène, sauf indication contraire (EG152). Au bout de 15 minutes de polymérisation, les monomères hydrophobes sont ajoutés et le latex commence à se former. En effet, la solution devient bleutée et légèrement visqueuse (suffisamment visqueuse pour observer les bulles piégées dans le milieu lors de l'agitation). Cet aspect bleuté indique la présence de petites sphères. Ensuite, le latex devient opaque toujours un peu bleuté et enfin, il devient blanc fluide légèrement visqueux avant de devenir très visqueux et compact. C'est lorsque le latex devient laiteux, c'est-à-dire lorsque des gros objets de dimension supérieure à 100 nm sont formés, que l'agitation sera modifiée. Cette modification se fera sur la base de l'observation du latex entre 30 et 40 minutes à partir du début de la synthèse du macroamorceur. Le schéma d'agitation pour chaque synthèse est représenté sur la Figure 3-19. Le chemin noir indique la modification de la vitesse d'agitation au début de la formation des fibres. La vitesse d'agitation sera ainsi arrêtée (EG150), diminuée à 150 tr min⁻¹ (EG154), laissée à 250 tr min⁻¹ (EG146 et EG149), ou augmentée à 320 tr min⁻¹ (EG155) ou à 400 tr min⁻¹ (EG157). Les chemins de couleur en pointillés indiquent d'autres types de variation de la vitesse d'agitation. En effet, pour la synthèse EG153, l'agitation a été arrêtée avant le début de la formation de gros objets alors que pour la synthèse EG156, la vitesse d'agitation a été augmentée à 400 tr min⁻¹ après que le

latex soit déjà devenu visqueux. Enfin, pour la synthèse EG152, la vitesse d'agitation initiale est de 150 tr min^{-1} et l'agitation est arrêtée lors de la formation des fibres.

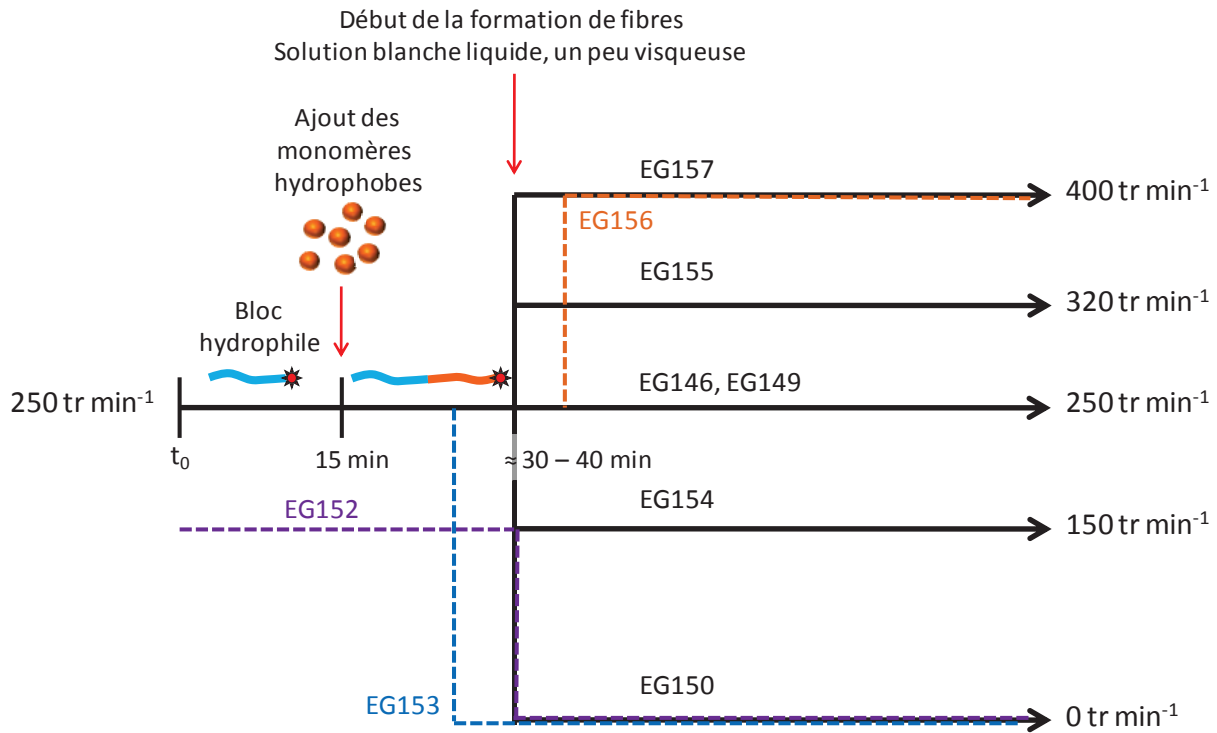


Figure 3-19 : Schéma récapitulatif de la variation de l'agitation en fonction du temps pour chaque synthèse.

Les caractéristiques de chaque dispersion et les résultats expérimentaux sont récapitulés dans le Tableau 3-11. Le pourcentage d'hydrophilie du copolymère amphiphile dibloc visé est de 10,3% avec un taux de solide théorique de 33,5 à 33,6% pour une conversion globale massique totale.

Toutes les synthèses montrent une rapide augmentation de la conversion globale massique avec le temps pour atteindre un plateau à 50 minutes, correspondant à des valeurs élevées, jusqu'à 97,6% (EG150), sauf pour la synthèse EG153, détaillée par la suite, qui atteint 71,2% de conversion globale massique (Figure 3-20 à gauche). Les taux de solide finaux mesurés restent ainsi élevés, de 24,5 à 32,8%, quelles que soient les conditions d'agitation (Tableau 3-11).

Les distributions des masses molaires sont toujours très larges aux premiers temps de polymérisation juste après l'ajout des monomères hydrophobes. Les dispersités sont proches de 1,6, puis elles ont tendance à diminuer avec la conversion et sont inférieures à 1,4 aux temps finaux. Quant aux M_n , lors des premiers temps de polymérisation, elles sont proches de la valeur théorique puis elles s'éloignent de plus en plus et atteignent une valeur expérimentale jusqu'à 2 fois plus grande que la valeur théorique (Figure 3-20) sauf pour la synthèse EG153 qui atteint une valeur expérimentale encore plus élevée. Enfin, les chromatogrammes d'exclusion stérique se déplacent tous vers les plus hautes masses molaires avec la conversion, indiquant le réamorçage complet par le macroamorceur.

Tableau 3-11 : Conditions expérimentales et résultats expérimentaux des dispersions synthétisées à partir du méthacrylate de méthyle et du styrène par le procédé monotope en conditions acides (pH = 4,5) à 90 °C sous 3 bars de pression, pour un volume total de 0,1 L, en fonction de la variation de la vitesse d’agitation (V_0/V_x). $[\text{macro}]_0 = 1,4 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}_{\text{aq}}$, $[\text{MAM}]_0 = 3,24 \text{ mol L}^{-1}_{\text{aq}}$, $R_{\text{th}} = 10,3\%$, $TS_{\text{th}} = 33,5 - 33,6\%$.

Exp.	V_0/V_x^a	$[S]_0$	$M_{n \text{ th } x=1}^b$	x_m^c	TS_{exp}^d	$M_{n \text{ th, } x_m}^b$	$M_{n \text{ exp}}^e$	M_w/M_n^e
		$\text{mol L}^{-1}_{\text{aq}}$	g mol^{-1}	%	%	g mol^{-1}	g mol^{-1}	
EG146	250/250	0,367	35 940	93,5	31,6	33 800	56 900	1,3
EG149	250/250	0,346	35 880	93,5	31,6	33 760	51 800	1,3
EG150	250/0	0,347	35 680	97,6	32,8	34 900	57 300	1,3
EG152	150/0	0,348	35 770	92,7	31,3	33 410	66 500	1,3
EG153	250/0*	0,347	35 710	71,2	24,5	25 380	73 300	1,3
EG154	250/150	0,344	35 690	94,1	31,7	33 790	55 300	1,3
EG155	250/320	0,346	35 790	93,2	31,4	33 600	59 600	1,3
EG156	250/400**	0,347	35 780	85,8	29,1	31 180	59 100	1,3
EG157	250/400	0,347	35 790	93,0	31,3	33 510	61 100	1,3

^a V_0 est la vitesse d’agitation initiale et V_x est la vitesse d’agitation lors du changement de vitesse quand le latex devient laiteux.

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n \text{ th, } x_m} = M_{n \text{ macro}} + \frac{\sum m_{\text{monomères}}}{n_{\text{BB}}} \times x_m$.

^c Conversion massique déterminée par gravimétrie..

^d Taux de solide expérimental selon $TS_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{latex sec}}}{m_{\text{latex}}} \times 100$.

^e Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

* Changement de la vitesse d’agitation avant l’apparition d’un latex laiteux.

** Changement de la vitesse d’agitation après que le latex soit devenu visqueux.

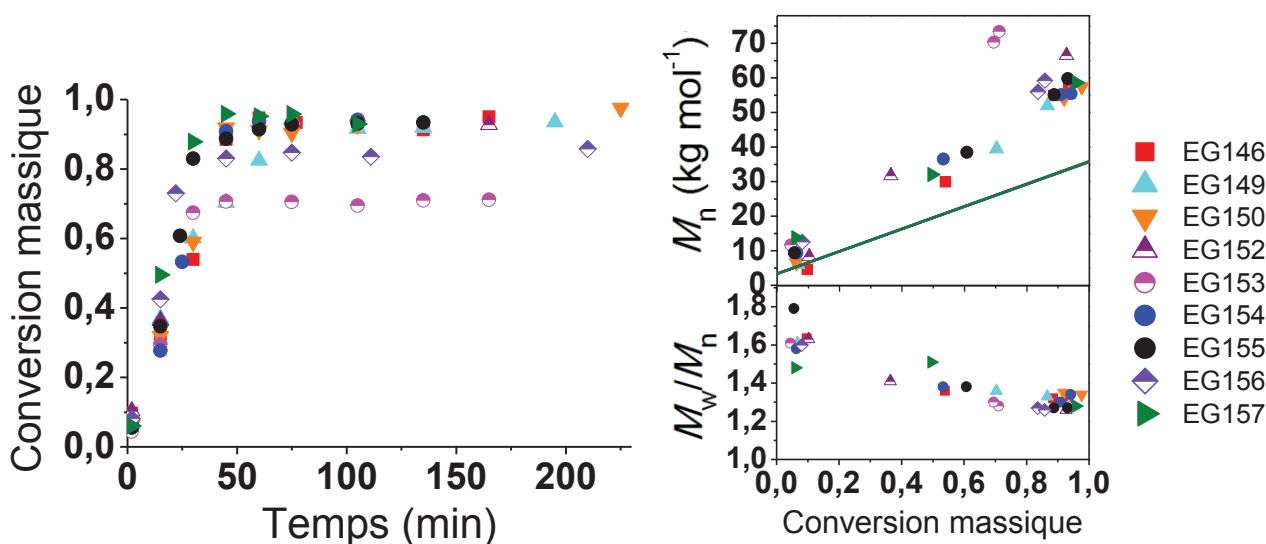


Figure 3-20 : A gauche : Evolution des conversions globales massiques obtenues par gravimétrie en fonction du temps. A droite : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et dispersités en fonction des conversions globales massiques, déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

- Augmentation de la vitesse d'agitation à 400 tr min⁻¹

Lorsqu'on augmente la vitesse d'agitation à 400 tr min⁻¹ après la formation de fibres (EG156, 250/400**), le milieu n'est pas homogène entre les bords du réacteur où l'agitation n'a pas lieu à cause de la viscosité du milieu et le centre où les pâles sont efficaces. Pour la partie du latex au bord de la cuve, il est bien visqueux et collant (filandreux). Les clichés de MET montrent qu'il y a plus de sphères comparées aux fibres. Au niveau des pâles, on a une pâte bien blanche et visqueuse. En MET, on observe beaucoup de fibres par rapport aux sphères et quelques vésicules (Figure 3-21).

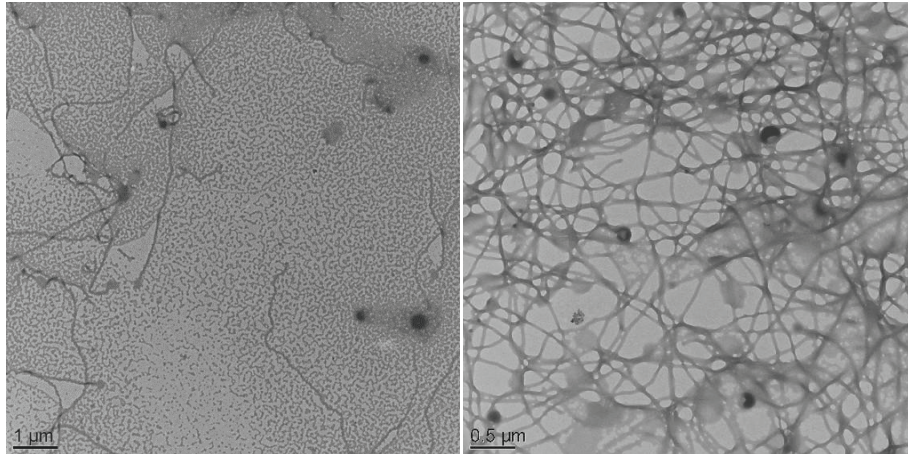


Figure 3-21 : Clichés de MET du latex final EG156. A gauche : aux bords de la cuve (non agité). A droite : au centre de la cuve (agité à 400 tr min⁻¹).

Concernant le latex EG157 (250/400), l'augmentation de la vitesse d'agitation à 400 tr min⁻¹ est effectuée juste au début de la formation des fibres. On obtient alors une pâte visqueuse homogène. Un prélèvement est effectué à 30 minutes, soit 49,6% de conversion massique. Par MET, on observe 100% de sphères d'un diamètre de 29 nm (Figure 3-22). Pour le latex final au bout de 240 minutes de polymérisation, soit une conversion de 93,0%, on observe par MET une grande majorité de fibres de diamètre de 41 nm, des sphères de 30 nm, avec quelques rares vésicules.

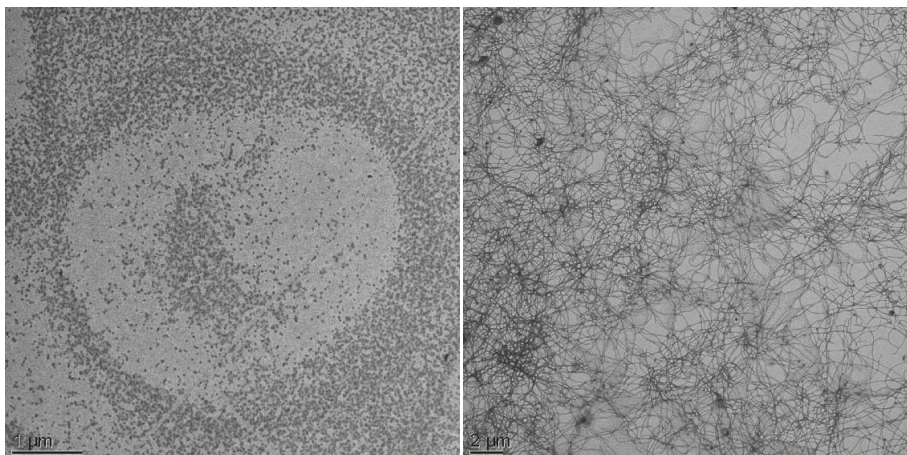


Figure 3-22 : Clichés de MET du latex EG157. A gauche : prélèvement à 30 minutes ($x_m = 49,6\%$). A droite : prélèvement à 240 minutes ($x_m = 93,0\%$).

L'augmentation de la vitesse d'agitation à 400 tr min^{-1} semble donc favoriser la formation des fibres, à condition que l'agitation soit homogène dans le réacteur. Si le milieu est trop visqueux pendant cette augmentation de vitesse, l'agitation ne sera pas homogène et la proportion des différentes morphologies sera différente, même si les deux cas donnent un latex visqueux.

- Arrêt de l'agitation

Lors de l'arrêt de l'agitation avant la formation des premières fibres (EG153, 250/0*), le latex final est fluide, transparent et un peu visqueux à certains endroits. L'obtention d'une grande majorité de sphères indique que les fibres ne se sont pas formées. Seulement quelques fibres courtes sont observées en MET. Notons également que la M_n finale est anormalement élevée par rapport à celle attendue. On obtient une M_n expérimentale de $73\,400 \text{ g mol}^{-1}$ au lieu de $25\,380 \text{ g mol}^{-1}$, soit une valeur 2,9 fois plus grande que la valeur théorique. L'absence de fibres pourrait être due au moment auquel l'agitation est arrêtée. En effet, l'agitation a été arrêtée avant que le latex soit d'un aspect laiteux, donc avant le début de la formation des fibres. L'absence d'agitation ne permettrait pas de déstabiliser les sphères et provoquer leur fusion en micelles allongées. L'absence de fibres pourrait également provenir d'une trop faible conversion, due également à l'arrêt anticipé de l'agitation. En effet, le manque d'agitation ne permet pas une bonne homogénéisation du milieu, limitant la bonne diffusion des monomères et finalement la conversion de ces derniers.

Pour le latex EG152 (150/0), il est blanc et élastique plutôt dur. Toutefois, des fibres ainsi que des sphères et des vésicules sont observées par MET. L'agitation n'a pas dû être suffisante à 150 tr min^{-1} lors des premiers temps de synthèse du bloc hydrophobe. L'interface serait trop faible pour la bonne diffusion du monomère. De plus, l'arrêt de l'agitation au bout de 30 minutes n'aurait pas permis une bonne dispersion dans le milieu. Le latex ne tiendrait plus en suspension et aurait pris en masse.

- Autre modification de la vitesse d'agitation

Pour le latex EG155 (250/320), on obtient une pâte blanche visqueuse comme pour une agitation constante, avec la présence de sphères, fibres et vésicules. Quant au latex EG154 (250/150), il a un aspect visqueux, filandreux et un peu coulant. La MET montre la mixité des morphologies et particulièrement la présence de vésicules et de fibres courtes.

- Vitesse d'agitation constante

Finalement, de hautes conversions (93,5% et 97,6%) sont atteintes lors d'une agitation constante à 250 tr min^{-1} (EG146, EG149) et lors de l'arrêt après le début de la formation des fibres (EG150). Le taux de solide final s'en trouve alors plus élevé (31,6% et 32,8% respectivement). Une pâte blanche visqueuse (plutôt élastique pour la dispersion EG146) est obtenue pour les trois dispersions, avec une mixité de morphologies dont une majorité de fibres dans chacun des cas.

- Conclusion

Quels que soient la vitesse d'agitation et le temps auquel on la modifie, une variété de morphologies est toujours obtenue. Ces différentes morphologies pourraient s'expliquer par la « charnière » à gradient de composition des copolymères synthétisés par le procédé monotope en conditions acides. En effet, cette « charnière » peut être différente selon la répartition des différents monomères au sein des chaînes, induisant différents types de morphologie. Un cisaillement minimum (250 tr min^{-1}) est nécessaire à la nucléation au début de la polymérisation. Il est également nécessaire pour déstabiliser les particules et leur permettre de fusionner en fibres. Une plus grande agitation (400 tr min^{-1}) permet la formation de celles-ci. En revanche, lorsque l'agitation est stoppée trop tôt, ou augmentée trop tard, la formation d'une pâte visqueuse homogène n'est alors pas possible. Le moment auquel l'agitation est modifiée est également un paramètre à prendre en compte. Une plus grande vitesse d'agitation n'a pas été testée car trop risquée pour le matériel. Finalement, pour un même type de morphologie obtenu, les meilleures conditions seraient une agitation constante et suffisante. Une agitation augmentée à 400 tr min^{-1} conduit à des résultats concluants, mais le moment auquel la vitesse est augmentée jouera un rôle important sur l'homogénéité de milieu réactionnel. Etant donné que la vitesse d'agitation pendant la première étape n'a que très peu d'importance tant que le milieu reste homogène, une agitation à 400 tr min^{-1} ou plus en continu pourrait constituer de bonnes conditions de polymérisation en émulsion lors du procédé monotope. Toutefois ces expériences montrent que l'obtention d'une dispersion visqueuse est possible lors d'une agitation constante à 250 tr min^{-1} . C'est pourquoi ces conditions d'agitation seront appliquées par la suite.

3.3.3 Diagrammes de phases des morphologies obtenues par polymérisation et auto-assemblage simultanés par le procédé monotope en conditions acides

Lors du procédé en deux étapes, il a été montré que d'autres morphologies que les fibres avaient été obtenues en fonction de la masse molaire du bloc hydrophobe pour une même macroalcoxyamine. Pour une même masse molaire du bloc hydrophile et en augmentant la masse molaire du bloc hydrophobe, on obtenait de sphères, des fibres puis des vésicules. Dans cette partie, des diagrammes de phases sont établis permettant de définir les morphologies souhaitées lors du procédé monotope en conditions acides

3.3.3.1 Diagramme de phases des morphologies obtenues par polymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de méthyle

Le diagramme de phases de la polymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de méthyle a été établi dans un graphe représentant le pourcentage d'hydrophilie théorique R_{th} en fonction du taux de solide théorique TS_{th} pour une conversion totale (Figure 3-23). Le pourcentage d'hydrophilie théorique a été choisi comme critère pour pouvoir déterminer les limites de formation de chacun des

différents types de morphologie qui varie en fonction du taux d'hydrophilie dans le copolymère dibloc amphiphile. La valeur théorique a été choisie plutôt que la valeur expérimentale puisque les conversions finales obtenues ne sont pas identiques d'une expérience à l'autre, ce qui joue sur le rapport des masses molaires entre les blocs hydrophiles et hydrophobes, et donc la morphologie. Ces valeurs théoriques permettront ainsi de viser la morphologie souhaitée dans les conditions fixées. Quelle que soit la synthèse, la masse molaire moyenne en nombre théorique visée à conversion totale du macroamorceur est de $10\,000\text{ g mol}^{-1}$. Les conditions expérimentales et les caractéristiques des synthèses sont récapitulées dans le Tableau 3-12 et le Tableau 3-13.

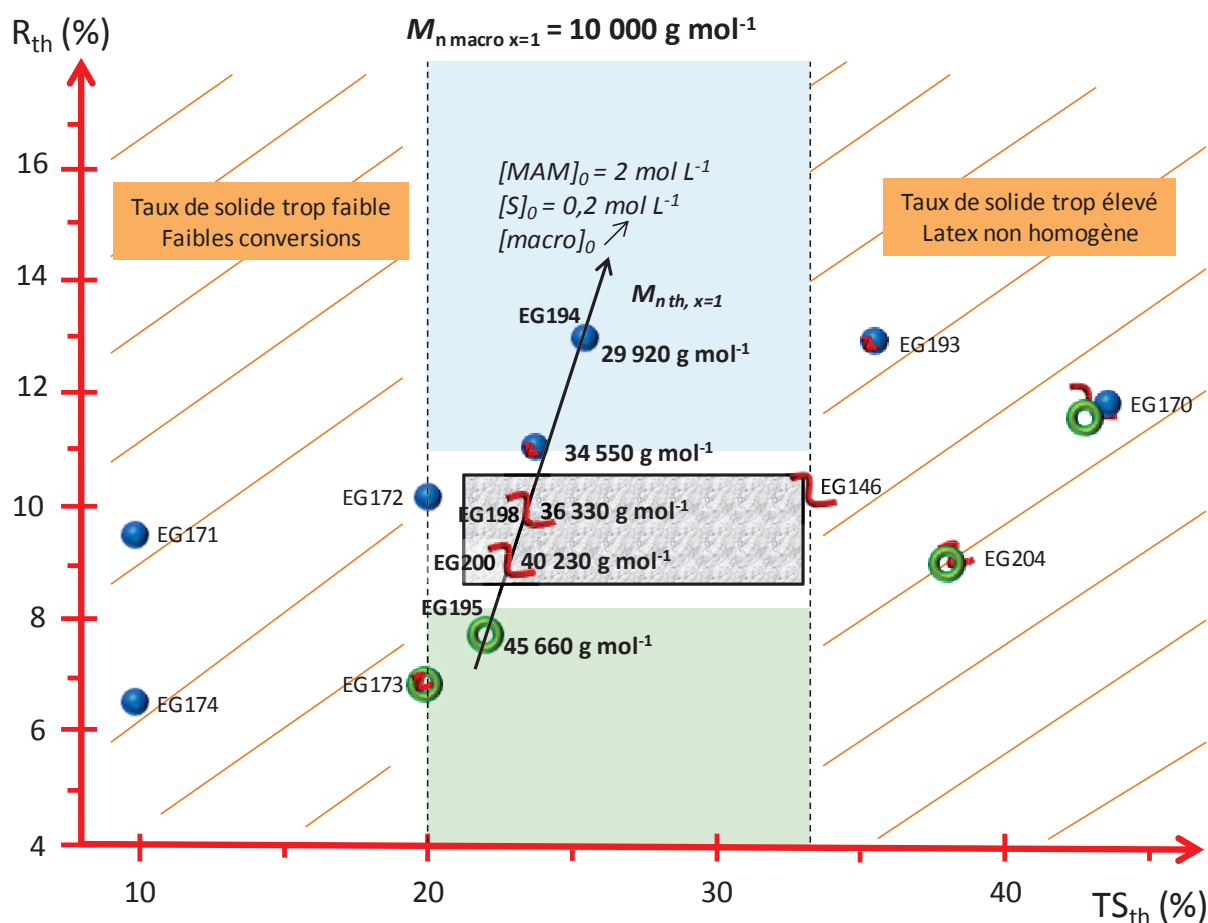


Figure 3-23 : Diagramme de phases établi pour la copolymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de méthyle avec un faible pourcentage de styrène, amorcée par la macroalcoxyamine présentant une M_n visée de $10\,000\text{ g mol}^{-1}$, en fonction du pourcentage d'hydrophilie théorique dans le copolymère R_{th} et du taux de solide théorique TS_{th} . ● : Sphères ○ : Vésicules ㄩ : Fibres.

Tableau 3-12 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales des dispersions synthétisées à partir du méthacrylate de méthyle et du styrène par le procédé monotope en conditions acides (pH = 4) à 90 °C sous 3 bars de pression à 250 tr min⁻¹, pour un volume total de 0,1 L.

Conditions expérimentales						
Exp.	[macro] ₀ ^a mol L ⁻¹ _{aq}	[MAM] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	[S] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	R _{th} ^b %	TS _{th} ^c %	M _{n th, x=1} ^d g mol ⁻¹
EG171	3,1 × 10 ⁻³	0,71	0,077	9,5	10,0	35 820
EG174	2,2 × 10 ⁻³	0,79	0,085	6,5	10,0	49 480
EG172	6,9 × 10 ⁻³	1,61	0,172	10,3	20,0	35 810
EG173	5,3 × 10 ⁻³	1,89	0,203	7,0	21,0	49 500
EG204	1,5 × 10 ⁻²	4,20	0,448	9,0	38,5	40 210
EG193	1,8 × 10 ⁻²	3,24	0,346	13,0	35,4	29 840
EG170	2,1 × 10 ⁻²	4,95	0,531	11,7	43,5	35 840
Caractéristiques finales						
Exp.	x _m ^e %	TS _{exp} ^f %	M _{n th, xm} ^d g mol ⁻¹	M _{n exp} ^g g mol ⁻¹	M _w /M _n ^g	Morphologies (MET)
EG171	72,1	7,4	26 680	27 300	1,8	Sphères
EG174	62,3	6,4	31 982	30 000	1,7	Sphères
EG172	92,8	18,7	33 487	23 100	1,7	Sphères
EG173	83,1	17,6	41 720	33 100	1,7	Fibres + vésicules
EG204	88,4	34,3	35 920	47 400	1,4	Fibres + vésicules
EG193	85,4	22,0	27 330	30 300	1,3	Sphères + fibres courtes
EG170	91,4	40,0	33 070	28 900	1,7	Fibres + vésicules + sphères

^a [macro]₀ = $\frac{m_{BB}}{M_{BB}} \times \frac{1}{V_{eau}}$ avec M_{BB} = 381 g mol⁻¹. Synthèse du macroamorceur suivant les conditions expérimentales des tableaux 3-8 et 3-9.

^b Taux d'hydrophilie théorique obtenu selon $R_{th} = \frac{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS}}{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS} + m_{MAM} + m_S} \times 100$.

^c Taux de solide théorique selon $TS_{th} = \frac{m_{solide} + m_{AMA} + m_{MAM} + m_S}{m_{tot}} \times 100$.

^d Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th, xm} = M_{n macro} + \frac{\sum m_{monomères}}{n_{BB}} \times x_m$.

^e Conversion massique déterminée par gravimétrie.

^f Taux d'hydrophilie expérimental.

^g Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

Jusqu'à présent, nous n'avons pas observé d'influence du taux de solide sur la polymérisation en émulsion, contrairement à la polymérisation en dispersion. En effet, lors de la polymérisation en émulsion, quel que soit le taux de solide visé, la phase continue reste la même puisque les monomères ne sont pas solubles dans celle-ci, alors que dans la polymérisation en dispersion, la nature du milieu continu varie avec la quantité de monomères solubles dans ce dernier. Dans notre système de polymérisation en émulsion, on remarque que le taux de solide a une influence sur la morphologie.

Pour des taux de solide de 10%, seules des sphères sont obtenues (EG171 et EG174) même pour un taux d'hydrophilie faible de 6,5% (EG174). De plus, les conversions maximales sont comprises entre 62 et 72%.

Pour des taux de solide de 20%, la conversion est proche de 90% mais il semble y avoir un léger décalage pour l'obtention des morphologies comparé à un taux de solide proche de 25%. En effet, pour un taux de solide de 20% et un pourcentage d'hydrophilie de 10,3% (EG172), on obtient des sphères au lieu de fibres (EG198 : $TS_{th} = 24\%$ et $R_{th} = 10,1\%$). Toujours pour un taux de solide de 20%, mais pour un pourcentage d'hydrophilie de 7,0% (EG173), il y a encore des fibres dans le domaine des vésicules (EG195 : $TS_{th} = 23\%$ et $R_{th} = 7,7\%$). De ce fait, le taux de solide n'influence pas directement la morphologie finale du latex mais plutôt la conversion, et c'est ce dernier paramètre qui influence le pourcentage d'hydrophilie expérimental. Le diagramme étant dessiné en fonction du pourcentage d'hydrophilie théorique, les valeurs expérimentales seront d'autant plus éloignées que la conversion est faible. Les valeurs théoriques seront malgré tout conservées dans le diagramme de phases puisque les conversions finales seront toujours d'autant plus faibles que le taux de solide est faible. Par conséquent, les morphologies obtenues resteront les mêmes selon les conditions fixées.

A l'inverse, au-delà de 33% de taux de solide, les conversions restent en général supérieures à 90% mais les latex ne sont pas homogènes car trop visqueux lors de la synthèse. De plus, ils possèdent une mixité de morphologies lorsqu'on les observe par MET, avec beaucoup de vésicules dans le domaine des fibres (EG204) et des fibres dans le domaine des sphères ($R_{th} = 13$, EG193), voire même des vésicules et des fibres dans le domaine des sphères pour un taux de solide théorique de 43,5% (EG170). On remarque également que plus le taux de solide est élevé, plus la quantité de coagulum est importante.

Les copolymères diblocs amphiphiles se réarrangent avec la diminution de leur taux d'hydrophilie pour garder leur stabilité colloïdale. Or, un taux de solide trop élevé pose un problème d'agrégation et la limite de stabilité des objets supposés se former est franchie. Pour un même taux d'hydrophilie théorique et pour un taux de solide théorique trop élevé, les copolymères diblocs amphiphiles doivent se réarranger de façon anticipée pour garder leur stabilité colloïdale. La formation de coagulum est cependant inévitable.

Tableau 3-13 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales des dispersions synthétisées à partir du méthacrylate de méthyle et du styrène par le procédé monotope en conditions acides (pH = 4,5) à 90 °C sous 3 bars de pression à 250 tr min⁻¹, pour un volume total de 0,1 L, en fonction de la concentration en macroamorceur ($M_{n\ th, x=1} = 10\ 000\ \text{g mol}^{-1}$) pour une concentration en monomères hydrophobes constante ($[\text{MAM}]_0 = 2,00\ \text{mol L}^{-1}$ et $[\text{S}]_0 = 0,215\ \text{mol L}^{-1}$) et un taux de solide théorique compris entre 22 et 25%.

Exp.	$[\text{macro}]_0^a$ mol L ⁻¹ _{aq}	R_{th}^b %	Morphologie (MET)	$M_{n\ th, x=1}^c$ g mol ⁻¹	x_m^d %	$M_{n\ th, xm}^c$ g mol ⁻¹	$M_{n\ exp}^e$ g mol ⁻¹	M_w/M_n^e
EG195	$6,2 \times 10^{-3}$	7,7	Vésicules	45 660	75,0	35 080	34 600	1,4
EG200	$7,3 \times 10^{-3}$	9,0	Fibres	40 230	83,7	34 220	35 700	1,4
EG198	$8,5 \times 10^{-3}$	10,1	Fibres	36 330	90,0	33 030	30 200	1,4
EG194	$1,1 \times 10^{-2}$	12,9	Sphères	29 920	85,4	26 050	24 400	1,5

^a $[\text{macro}]_0 = \frac{m_{BB}}{M_{BB}} \times \frac{1}{V_{\text{eau}}}$ avec $M_{BB} = 381\ \text{g mol}^{-1}$. Synthèse du macroamorceur suivant les conditions expérimentales des tableaux 3-8 et 3-9.

^b Taux d'hydrophilie théorique obtenu selon $R_{th} = \frac{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS}}{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS} + m_{MAM} + m_S} \times 100$.

^c Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n\ th, xm} = M_{n\ macro} + \frac{\sum m_{\text{monomères}}}{n_{BB}} \times x_m$.

^d Conversion massique déterminée par gravimétrie.

^e Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

Dans ce diagramme, on peut également observer le changement de morphologie en fonction de la concentration en macroamorceur pour une concentration constante en monomères hydrophobes et pour un taux de solide variant légèrement entre 22 et 25% (Tableau 3-13). La masse molaire du bloc hydrophobe et finalement celle du copolymère amphiphile dibloc est d'autant plus faible que la concentration en macroamorceur est élevée. On obtient ainsi une variation de la morphologie allant des vésicules pour des masses molaires de chaînes élevées, aux fibres pour des masses molaires intermédiaires et enfin des sphères dans le cas d'un bloc hydrophobe court (Figure 3-24). Les caractéristiques de ces synthèses sont récapitulées dans le Tableau 3-13.

Quelques particularités sont présentes dans ces latex (Figure 3-24). Les vésicules ont différents types d'aspect. Il y a celles observées précédemment lors du procédé en deux étapes mais également des petites vésicules sphériques de 100 nm et des particules de polymères de même taille (EG195). De plus, lorsqu'on se trouve dans le domaine des fibres, il y a toujours des petites vésicules de diamètre inférieur à 500 nm situées au milieu ou au bout des fibres (EG200 et EG198).

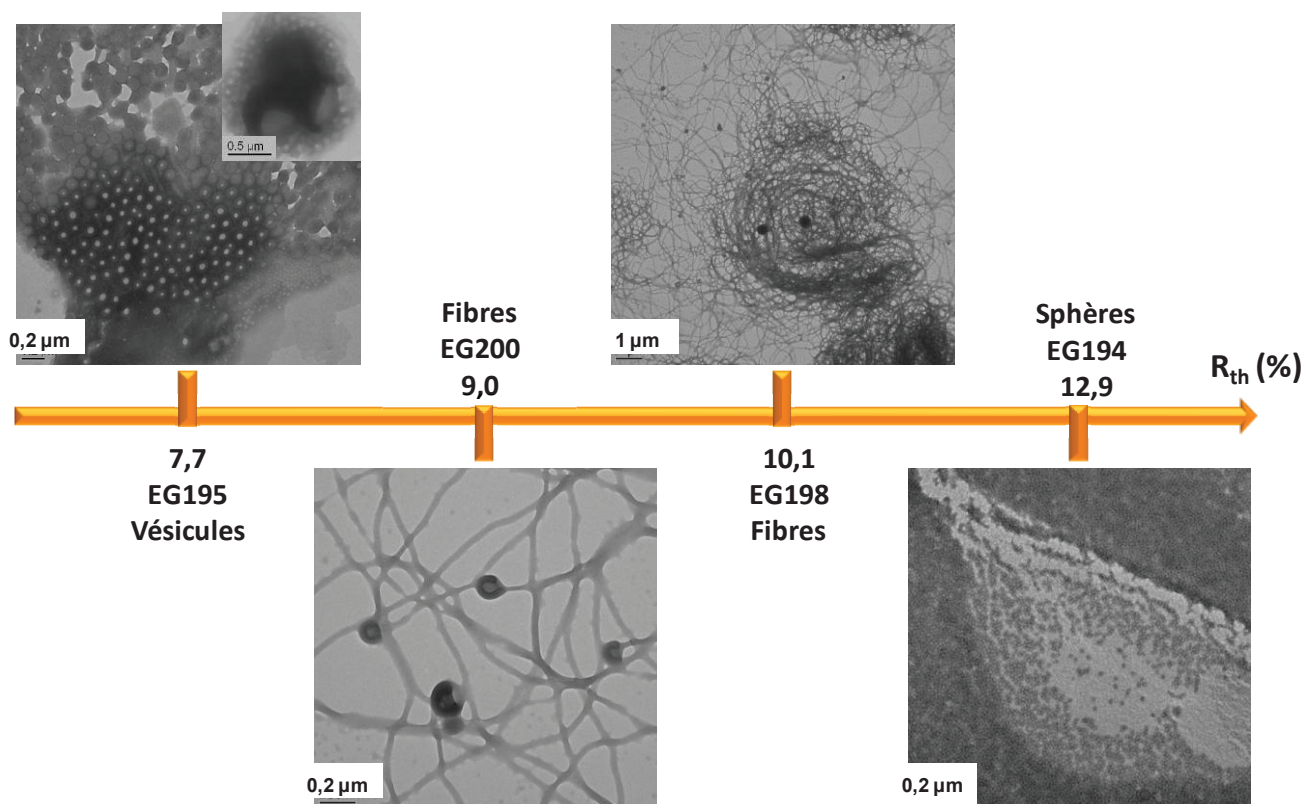


Figure 3-24 : Clichés de MET des nano-objets finaux obtenus lors de la copolymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de méthyle avec un faible pourcentage de styrène, amorcée par la macroalcoxyamine présentant une M_n visée 10 000 g mol^{-1} , en fonction du pourcentage d'hydrophilie théorique R_{th} .

L'évolution des conversions en fonction du temps (Figure 3-25 à gauche) indique que les conversions des synthèses EG200, EG198 et EG194 atteignent un plateau au bout d'une heure et demie de polymérisation avec des valeurs massiques finales supérieures à 83%. Seule la synthèse EG195 présente une vitesse de polymérisation un peu plus faible et atteint un plateau de conversion au bout de 2 heures. De plus, la conversion massique finale atteinte est de 75,0%. Cette différence peut s'expliquer par le fait que la concentration initiale en macroamorceur est plus faible et donc la vitesse de polymérisation plus faible. De plus, les masses molaires moyennes en nombre évoluent linéairement avec la conversion et les valeurs restent proches des valeurs théoriques (Figure 3-25 au centre). Quant à la dispersité, elle diminue avec la conversion pour atteindre des valeurs proches de 1,4. Notons que la SEC ne permet pas de bien séparer les pics aux faibles masses et la détermination de ces valeurs est prise en compte en tronquant le pic qui ne revient pas à la ligne de base. Enfin, notons le déplacement complet des pics de chromatographie d'exclusion stérique (et leur affinement) des polymères EG198 avec la conversion vers les hautes masses molaires (Figure 3-25 à droite). Ces résultats permettent de confirmer le contrôle de la copolymérisation du méthacrylate de méthyle avec un faible pourcentage de styrène amorcée par la macroalcoxyamine hydrophile formée *in situ*.

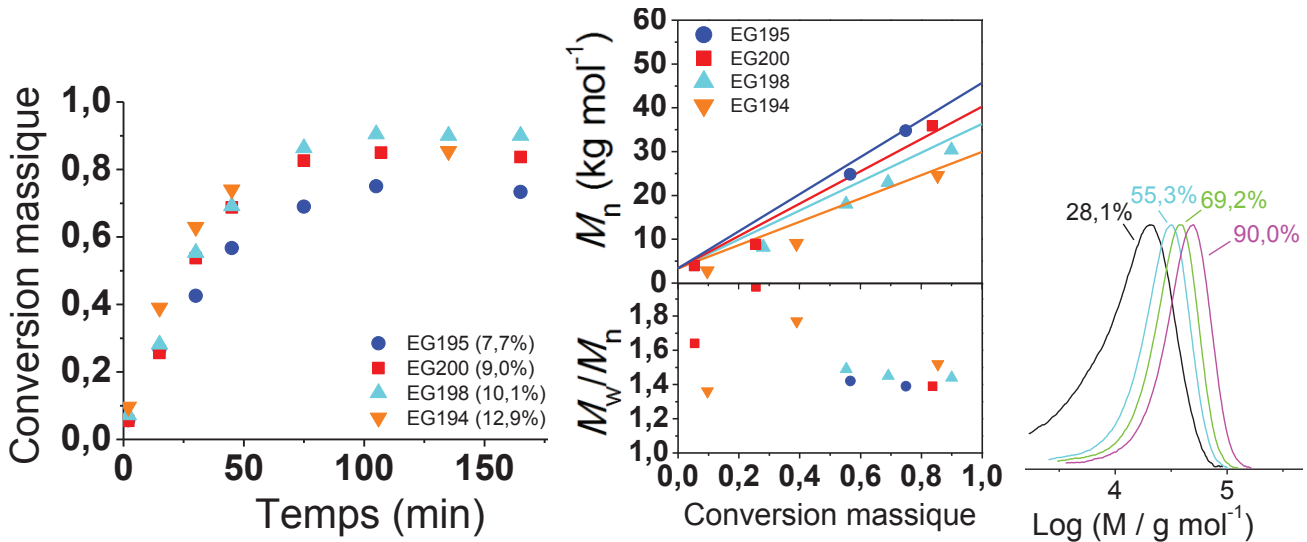


Figure 3-25 : A gauche : Evolution des conversions globales massiques obtenues par gravimétrie en fonction du temps, en fonction du taux d'hydrophilie visé. Au centre : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et des dispersités en fonction des conversions globales massiques. La masse molaire moyenne en nombre théorique est calculée selon $M_{n\ th, xm} = M_{n\ macro} + \frac{\sum m_{monomères}}{n_{BB}} \times x_m$. A droite : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique de la synthèse EG198. Les résultats ont été déterminés par SEC dans le DMF + LiBr.

Finalement, dans le diagramme de phases pour la polymérisation en émulsion du MAM représentant R_{th} en fonction de TS_{th} (Figure 3-23), il en ressort que les critères expérimentaux (taux de solide visé acceptable pour une conversion totale des monomères et M_n des copolymères amphiphiles diblocs) et le critère de sélection (R_{th}) permettent de viser une morphologie en particulier. On observe que la fenêtre de formation des fibres de PMAM a lieu pour des taux d'hydrophilie théoriques compris entre 9,0 et 10,1%.

Lors de la synthèse de ces latex, quels que soient le taux de solide et le taux d'hydrophilie, la présence d'agrégats en quantité non négligeable est notable. Pour compenser le manque de stabilité colloïdale de ces dispersions, un test de neutralisation par l'hydroxyde de sodium des fonctions acide carboxylique du macroamorceur a été effectué avant l'étape d'ajout des monomères hydrophobes. Lors de l'ajout des monomères hydrophobes, le restant de monomères hydrophiles se polymérise donc en milieu basique. Cette synthèse n'a pas été concluante puisqu'une très grande quantité de coagulum a été obtenue et le latex était uniquement composé de sphères.

Le méthacrylate de méthyle de ce système a par la suite été remplacé par du méthacrylate de *n*-butyle. Le poly(méthacrylate de *n*-butyle) (PMABu) possédant une faible valeur de température de transition vitreuse (T_g), le cœur hydrophobe des particules sera alors plus souple, permettant d'améliorer la flexibilité des chaînes. Le réarrangement des chaînes de polymère lors de la croissance du bloc hydrophobe pour former des particules serait alors facilité.

3.3.3.2 Diagramme de phases des morphologies obtenues par polymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de *n*-butyle

De la même façon que pour le méthacrylate de méthyle, le diagramme de phases de la polymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de *n*-butyle a été établi à partir du pourcentage d'hydrophilie théorique R_{th} en fonction du taux de solide théorique TS_{th} pour une conversion totale (Figure 3-26). Quelle que soit la synthèse, la masse molaire moyenne en nombre théorique visée à conversion totale du macroamorceur est de $10\ 000\ g\ mol^{-1}$. Les conditions expérimentales et les caractéristiques des synthèses sont reportées dans le Tableau 3-14 et le Tableau 3-15.

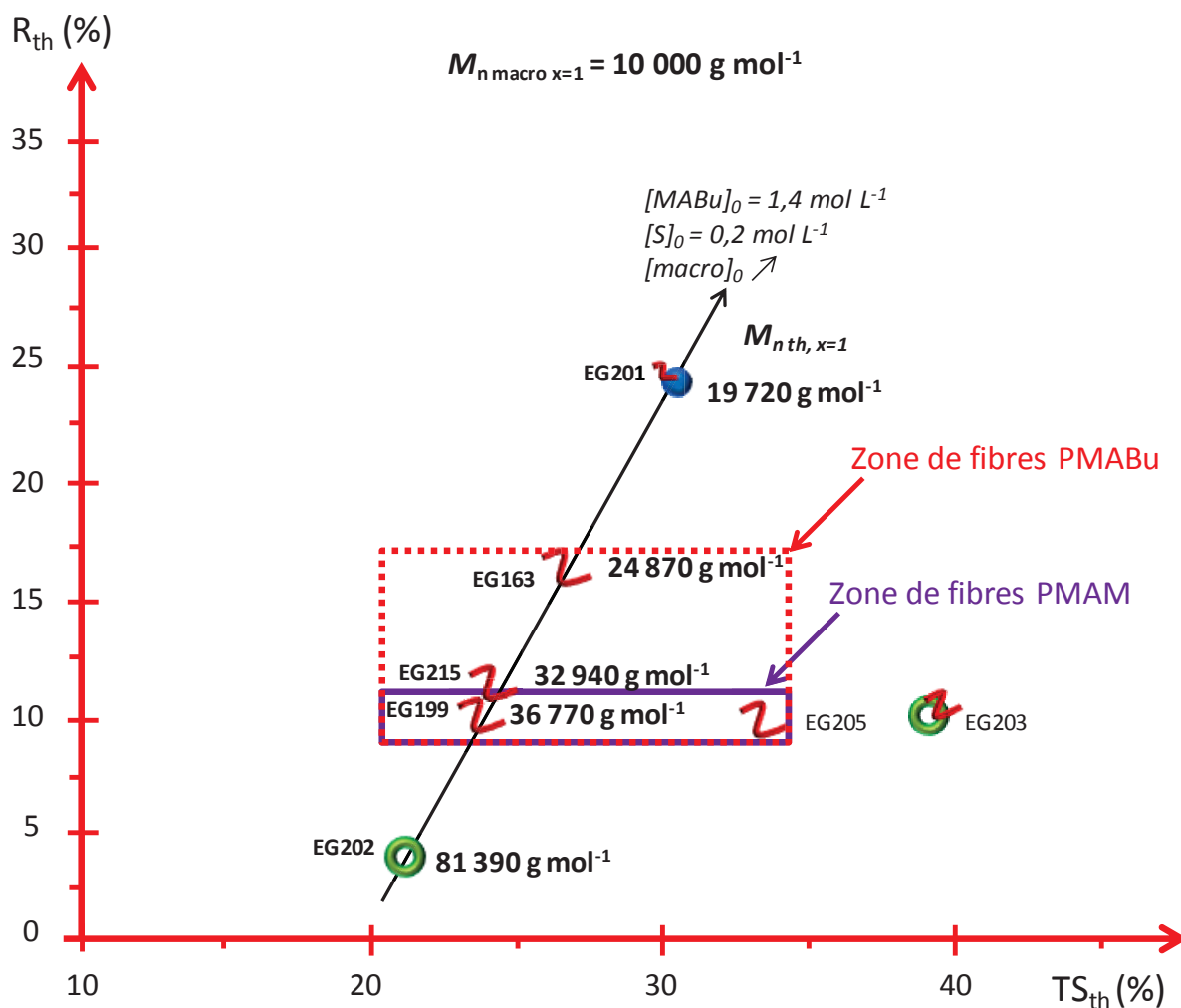


Figure 3-26 : Diagramme de phases établi pour la copolymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de *n*-butyle avec un faible pourcentage de styrène, amorcée par la macroalcoxyamine présentant une M_n visée de $10\ 000\ g\ mol^{-1}$, en fonction du pourcentage d'hydrophilie théorique dans le copolymère R_{th} et du taux de solide théorique TS_{th} . ● : Sphères ○ : Vésicules ㄩ : Fibres.

Tableau 3-14 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales des dispersions synthétisées à partir du méthacrylate de méthyle et du styrène par le procédé monotope en conditions acides (pH = 4,5) à 90 °C sous 3 bars de pression à 250 tr min⁻¹, pour un volume total de 0,1 L, en fonction de la concentration en macroamorceur ($M_{n\ th\ x=1} = 10\ 000\ g\ mol^{-1}$) pour une concentration en monomères hydrophobes constante ($[MABu]_0 = 1,40\ mol\ L^{-1}$ et $[S]_0 = 0,213\ mol\ L^{-1}$) et un taux de solide théorique compris entre 20 et 31%.

Exp.	$[macro]_0^a$ mol L ⁻¹ _{aq}	R_{th}^b %	Morphologie (MET)	$M_{n\ th,\ x=1}^c$ g mol ⁻¹	x_m^d %	$M_{n\ th,\ x_m}^c$ g mol ⁻¹	$M_{n\ exp}^e$ g mol ⁻¹	M_w/M_n^e
EG202	$3,1 \times 10^{-3}$	4,0	Vésicules	81 390	60,3	50 450	45 800	1,3
EG199	$8,3 \times 10^{-3}$	10,0	Fibres	36 770	78,4	29 570	23 300	1,5
EG163	$1,4 \times 10^{-2}$	16,6	Fibres	24 870	95,2	23 500	14 300	1,5
EG201	$2,2 \times 10^{-2}$	23,2	Sphères	19 720	96,5	19 160	17 500	1,4

^a $[macro]_0 = \frac{m_{BB}}{M_{BB}} \times \frac{1}{V_{eau}}$ avec $M_{BB} = 381\ g\ mol^{-1}$. Synthèse du macroamorceur suivant les conditions expérimentales des tableaux 3-8 et 3-9.

^b Taux d'hydrophilie théorique obtenu selon $R_{th} = \frac{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS}}{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS} + m_{MAM} + m_S} \times 100$.

^c Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n\ th,\ x_m} = M_{n\ macro} + \frac{\sum m_{monomères}}{n_{BB}} \times x_m$.

^d Conversion massique déterminée par gravimétrie.

^e Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

Tableau 3-15 : Conditions expérimentales et caractéristiques finales des dispersions synthétisées à partir du méthacrylate de méthyle et du styrène par le procédé monotope en conditions acides (pH = 4,5) à 90 °C sous 3 bars de pression à 250 tr min⁻¹, pour un volume total de 0,1 L, pour un taux d'hydrophilie théorique de 10,0%.

Exp.	$[macro]_0^a$ mol L ⁻¹ _{aq}	$[MABu]_0$ mol L ⁻¹ _{aq}	$[St]_0$ mol L ⁻¹ _{aq}	TS_{th}^b %	$M_{n\ th,\ x=1}^c$ g mol ⁻¹	x_m^a %	TS_{exp}^e %	$M_{n\ th,\ x_m}^c$ g mol ⁻¹	$M_{n\ exp}^f$ g mol ⁻¹	M_w/M_n^f
EG205	$1,4 \times 10^{-2}$	2,32	0,352	33,7	36 670	93,8	31,8	35 200	45 200	1,4
EG203	$1,7 \times 10^{-2}$	2,94	0,446	39,2	36 760	95,3	37,4	34 610	36 300	1,4

^a $[macro]_0 = \frac{m_{BB}}{M_{BB}} \times \frac{1}{V_{eau}}$ avec $M_{BB} = 381\ g\ mol^{-1}$. Synthèse du macroamorceur suivant les conditions expérimentales des tableaux 3-8 et 3-9.

^b Taux de solide théorique selon $TS_{th} = \frac{m_{solide} + m_{AMA} + m_{MABu} + m_{St}}{m_{tot}} \times 100$.

^c Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n\ th,\ x_m} = M_{n\ macro} + \frac{\sum m_{monomères}}{n_{BB}} \times x_m$.

^d Conversion massique déterminée par gravimétrie.

^e Taux d'hydrophilie expérimental.

^f Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

L'augmentation du taux de solide au-delà de 35% montre la même tendance que dans le système précédent, à savoir que les morphologies obtenues ne sont pas celles attendues pour des taux de solide compris entre 20 et 30%. On obtient des vésicules à la place des fibres (EG203, $R_{th} = 7,7\%$ et $TS_{th} = 39,1\%$). Pour un taux de solide plus faible, entre 20 et 31%, et pour une concentration en monomères hydrophobes constante, la concentration en macroamorceur a été augmentée ce qui diminue la masse molaire des chaînes et augmente le taux d'hydrophilie. Les trois types de morphologies ont été observés par MET (Figure 3-28). En diminuant la masse molaire du bloc hydrophobe, des vésicules de taille inférieure à 1 µm sont obtenues (EG202), puis des fibres sans vésicule de diamètre compris entre

40 à 50 nm (EG199 et EG163) et enfin des sphères de diamètre 42 nm avec la présence de quelques fibres courtes dans le milieu (EG201). Les sphères ne tenant pas sous le faisceau en MET à cause de la basse T_g du PMABu, leur diamètre a été déterminé par diffusion dynamique de la lumière.

Comme dans le cas du PMAM (Figure 3-23), la fenêtre de formation des fibres de PMABu (Figure 3-26) a été déterminée. On remarque qu'elle est bien plus grande au niveau du taux d'hydrophilie théorique que celle du PMAM. En effet, la formation de fibres de PMABu est comprise entre des taux d'hydrophilie de 9,0 et 16,6% alors que la formation des fibres de PMAM est comprise entre 9,0 et 10,1%. De plus, des vésicules sont toujours présentes parmi les fibres pour le système de PMAM. Notons que le latex de PMABu n'a que très peu de coagulum. Les fibres de PMABu sont donc bien plus faciles à obtenir et leur stabilité colloïdale est bien meilleure.

L'évolution des conversions en fonction du temps est représentée sur la Figure 3-28 à gauche. Plus la concentration en macroamorceur est faible, plus la polymérisation est lente et la conversion finale faible. Toutefois, des conversions élevées proche de 95% sont obtenues pour les synthèses ayant un R_{th} de 16,6% minimum. De plus, pour chacune des synthèses, la masse molaire moyenne en nombre augmente linéairement avec la conversion même si les valeurs sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques (Figure 3-28 au centre). Cette tendance est observable pour toutes les synthèses du système PMABu. Il est important de rappeler que le copolymère dibloc est composé de 4 monomères différents. La calibration de PMAM en SEC ne permet pas de déterminer de façon précise la masse molaire de ces chaînes « exotiques » mais elle peut indiquer une tendance. Concernant la dispersité, elle atteint jusqu'à 1,5 en fin de conversion pour chaque synthèse. Enfin, les pics de SEC se déplacent vers les hautes masses molaires avec la conversion (Figure 3-28 à droite). Encore une fois, la séparation aux petites masses molaires est mauvaise, ce qui induit d'autant plus d'erreurs dans les résultats de l'analyse. Finalement, malgré la difficulté d'analyse par SEC, le bon contrôle de la copolymérisation radicalaire du méthacrylate de *n*-butyle avec un faible pourcentage de styrène et amorcée par la macroalcoxyamine a pu être démontré.

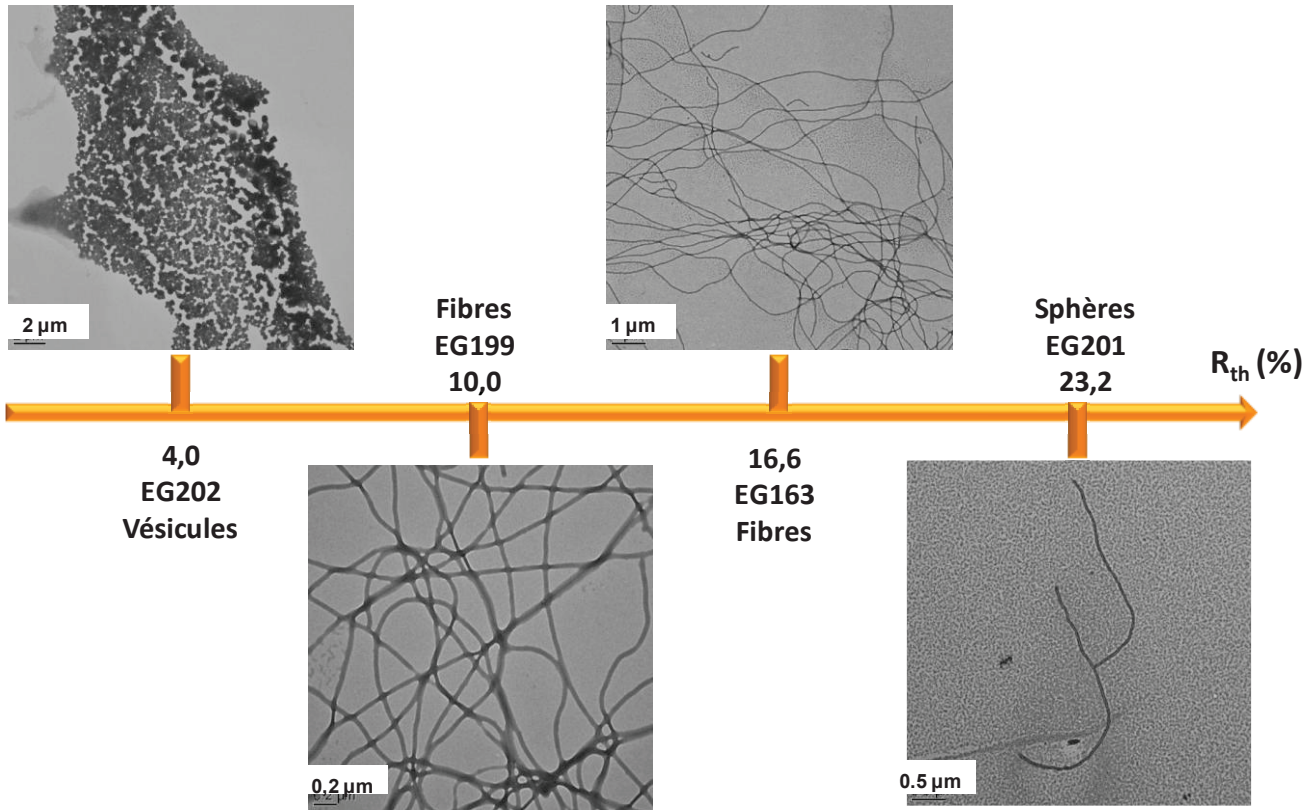


Figure 3-27 : Clichés de MET des nano-objets finaux obtenus lors de la copolymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de *n*-butyle avec un faible pourcentage de styrène, amorcée par la macroalcoxyamine présentant une M_n visée 10 000 g mol⁻¹, en fonction du pourcentage d'hydrophilie théorique R_{th} .

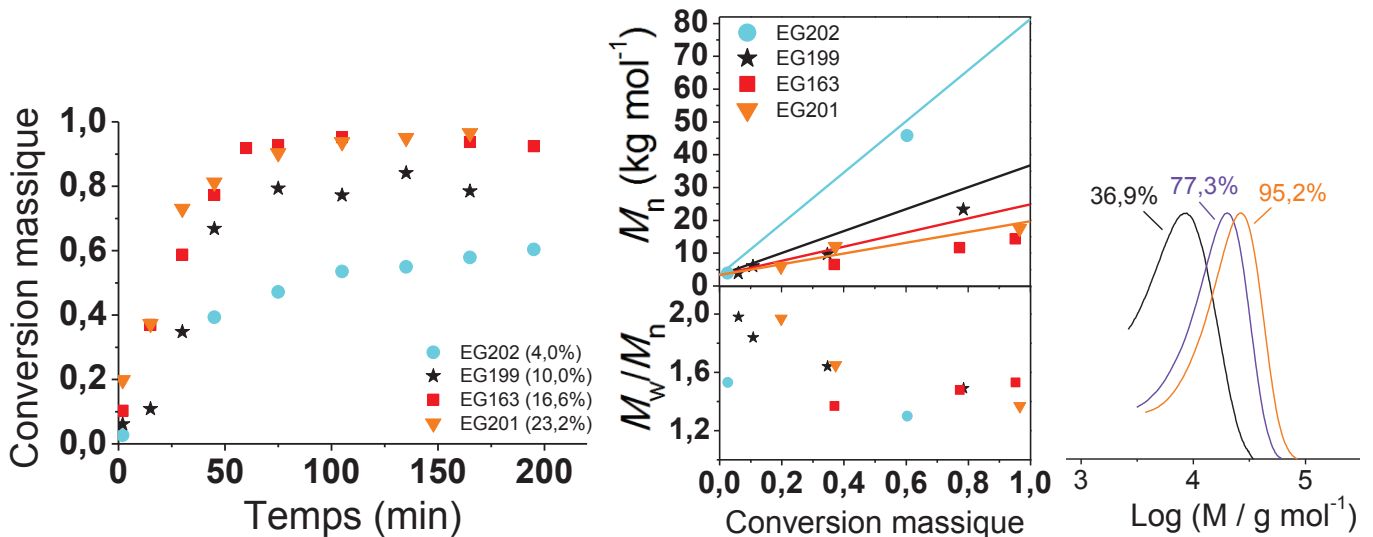


Figure 3-28 : A gauche : Evolution des conversions globales massiques obtenues par gravimétrie en fonction du temps, en fonction du taux d'hydrophilie visé. Au centre : Evolution des masses molaires moyennes en nombre et des dispersités en fonction des conversions globales massiques de la synthèse EG163. La masse molaire moyenne en nombre théorique est calculée selon $M_{n th, xm} = M_{n macro} + \frac{\sum m_{monomères}}{n_{BB}} \times x_m$. A droite : Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique de la synthèse EG163. Les résultats ont été déterminés par SEC dans le DMF + LiBr.

3.3.3.3 Explication de la différence entre les deux systèmes

La gamme de pourcentage d'hydrophilie permettant d'obtenir de fibres est relativement plus étroite pour le PMAM comparée au PMABu. Comme il a été montré précédemment, la formation de fibres de PMABu a lieu pour des taux d'hydrophilie entre 9,0 et 16,6% alors que la formation des fibres de PMAM a lieu pour des taux d'hydrophilie entre 9,0 et 10,1%. De plus, la quantité de coagulum dans le système de PMAM lors du procédé monotope n'est pas négligeable contrairement au système de PMABu.

Dans les deux systèmes de polymérisation en émulsion, les particules sont plastifiées par leur monomère respectif permettant la fusion des sphères en fibres et la réorganisation des fibres en vésicules. La température de transition vitreuse du PMABu ($\approx 25-30$ °C) étant faible par rapport à celle du PMAM (≈ 100 °C), elle permet une meilleure mobilité des chaînes qui se réorganiseront alors plus facilement. Les particules ne seront donc jamais dans leur état vitreux à la température de réaction, à savoir 90 °C, même à conversion élevée en monomère. Elles possèdent un cœur mou jusqu'à la fin de la polymérisation. Concernant le PMAM, il possède une structure vitreuse à plus basse conversion que le PMABu. A 60 - 70% de conversion, les particules rigides de PMAM auront plus de mal à fusionner.

Contrairement au procédé monotope, le procédé en deux étapes permet l'obtention de fibres de PMAM sans coagulum et l'absence de vésicules dans le domaine des fibres. La T_g du poly(acide méthacrylique) est élevée, à savoir 220 °C. Lors d'une synthèse en procédé monotope, juste après la synthèse du macroamorceur, il reste 4 g d'AMA. Ensuite, 20 g de monomères hydrophobes sont ajoutés pour effectuer l'extension de chaîne. Le bloc hydrophobe contiendra alors environ 16,6% d'AMA entraînant le durcissement des chaînes qui sont déjà très vitreuses dans le cas de la polymérisation du MAM.

Lors de la croissance du bloc hydrophobe, la stabilisation des particules par le bloc hydrophile ne devient plus suffisante. Pour maintenir leur stabilité colloïdale, les chaînes se réorganisent pour former d'autres morphologies afin de diminuer leur tension interfaciale. Dans le cas des chaînes possédant une T_g élevée, leur réorganisation n'est pas possible, conduisant à la précipitation des particules, ce qui pourrait être le cas dans le système de PMAM lors du procédé monotope.

3.3.4 Influence de la diminution de la masse molaire du bloc hydrophile sur la morphologie

La masse molaire du bloc hydrophile a été diminuée tout en gardant constants le taux de solide (15%) et le rapport d'hydrophilie du copolymère (11%). Ces paramètres vont alors conduire à une masse molaire du bloc hydrophobe plus faible, ce qui pourrait réduire le diamètre des fibres. Par conséquent,

le facteur de forme (rapport de leur longueur sur leur diamètre) ou bien le nombre de fibres pourrait alors être augmenté, ce qui augmenterait éventuellement la viscosité du latex.

Les synthèses de latex de PMAM et PMABu formés par un macroamorceur de M_n visée de 7 500 g mol⁻¹ ont été effectuées à un taux de solide de 30% (expériences non représentées). Les latex résultant présentent de très nombreux agrégats montrant clairement le manque de stabilité colloïdale des particules formées. Les synthèses suivantes (Tableau 3-16) sont focalisées sur les latex de PMABu puisque les latex de PMAM présentent déjà trop d'agrégats dans les conditions standards de départ ($M_{n\ macro\ x=1} = 10\ 000\ \text{g mol}^{-1}$). La masse molaire moyenne en nombre du macroamorceur sera diminuée à 6 200 g mol⁻¹ (EG220) et 5 000 g mol⁻¹ (EG219) pour atteindre la limite de stabilité du système. Enfin, le taux de solide est visé à 15% au départ puis il sera augmenté.

Tableau 3-16 : Conditions expérimentales des macroamorceurs synthétisés à 65 °C à 250 tr min⁻¹ en conditions acides (pH = 3,6) pendant 15 min, et conditions expérimentales et caractéristiques des dispersions synthétisées à partir du méthacrylate de *n*-butyle et du styrène par le procédé monotope en conditions acides (pH = 4,5) en fonction de la masse molaire du macroamorceur visée et du taux de solide théorique (90 °C, 3 bars, 250 tr min⁻¹, 0,1 L, R_{th} = 11,0%).

Exp.	Macroamorceurs ^a				Dispersion				
	[AMA] ₀ mol L ⁻¹	[SS] ₀ mol L ⁻¹	[BB] ₀ mol L ⁻¹	$M_{n\ th\ b}$ macro, x=1 g mol ⁻¹	TS _{th} ^c %	[macro] ₀ ^d mol L ⁻¹ _{aq}	[MABu] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	$M_{n\ th, x=1}$ ^e g mol ⁻¹	x_m ^f %
EG218	0,45	$3,72 \times 10^{-2}$	$6,51 \times 10^{-3}$	7 500	15,1	$6,77 \times 10^{-3}$	0,77	25 500	73,2
EG220	0,45	$3,70 \times 10^{-2}$	$7,92 \times 10^{-3}$	6 200	15,1	$8,24 \times 10^{-3}$	0,77	20 980	68,2
EG219	0,45	$3,69 \times 10^{-2}$	$1,00 \times 10^{-2}$	5 000	15,2	$1,04 \times 10^{-2}$	0,77	16 740	74,1
EG224	0,78	$6,47 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-2}$	7 500	24,2	$1,21 \times 10^{-2}$	1,40	25 700	85,2

^a Synthèse du macroamorceur suivant les conditions expérimentales des tableaux 3-8 et 3-9.

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée à conversion totale selon

$$M_{n\ th, x=1} = M_{BB} + \frac{m_{AMA} + m_{SS}}{n_{BB}} \text{ avec } M_{BB} = 381\ \text{g mol}^{-1}.$$

^c Taux de solide théorique selon $TS_{th} = \frac{m_{solide} + m_{AMA} + m_{MAM} + m_S}{m_{tot}} \times 100$.

$$d\ [\text{macro}]_0 = \frac{m_{BB}}{M_{BB}} \times \frac{1}{V_{eau}} \text{ avec } M_{BB} = 381\ \text{g mol}^{-1}.$$

^e Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée à conversion totale selon

$$M_{n\ th, x=1} = M_{n\ macro} + \frac{\sum m_{monomères}}{n_{BB}}.$$

^f Conversion massique déterminée par gravimétrie.

L'évolution de la conversion globale massique est représentée sur la Figure 3-29. Pour un même taux de solide théorique, à savoir 15% environ, les valeurs se superposent quelle que soit la M_n visée du macroamorceur. Elles atteignent un plateau au bout de 105 minutes de polymérisation. Les conversions finales se situent en 68,2 et 74,1%. En augmentant le taux de solide (EG224 par rapport à EG218), la vitesse de polymérisation est plus élevée. Le plateau est atteint entre 45 et 75 minutes de polymérisation, et la conversion finale est de 85,2%.

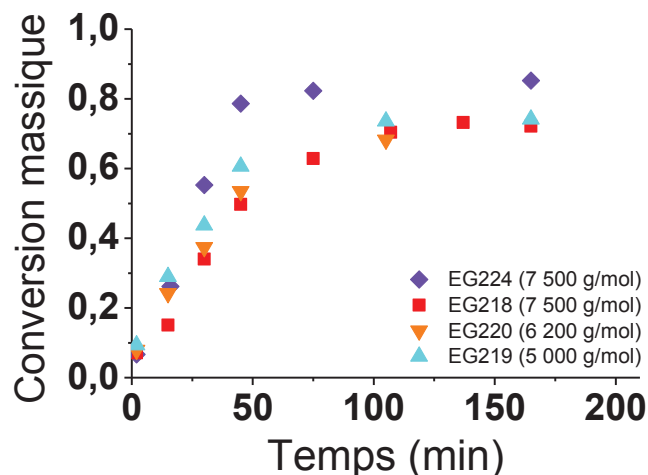


Figure 3-29 : Evolution des conversions globales massiques obtenues par gravimétrie en fonction du temps, selon la masse molaire du macroamorceur visée pour un pourcentage d'hydrophilie théorique de 11,0%.

Les latex ayant un taux de solide de 15%, présentent des aspects différents. En effet, la dispersion EG218 ($M_{n \text{ macro } x=1} = 7\,500 \text{ g mol}^{-1}$) est une crème visqueuse blanche qui s'écoule avec le temps, alors que les latex EG219 et EG220 ($M_{n \text{ macro } x=1} = 5\,000 \text{ g mol}^{-1}$ et $6\,200 \text{ g mol}^{-1}$ respectivement) sont des dispersions fluides opaques contenant de nombreux et gros agrégats.

Le latex final EG218 ($M_{n \text{ macro } x=1} = 7\,500 \text{ g mol}^{-1}$) observé par MET (Figure 3-30 à gauche) est composé de fibres de diamètre moyen de 38 nm et de nombreuses sphères. La séparation par centrifugation ($21\,000 \text{ tr min}^{-1}$ pendant 90 minutes à $15 \text{ }^\circ\text{C}$ du latex dispersé dans l'eau à un taux de solide de 1%) permet d'en déduire qu'il y a 40% en poids de sphères par rapport aux fibres, ce qui n'est pas négligeable en terme de perte de viscosité induite par les fibres. Les dispersions EG219 (Figure 3-30 au centre) et EG220 montrent la présence de sphères d'environ 19 nm et de fibres courtes de diamètre 31 nm.

Ces informations nous indiquent que la formation d'un latex sans agrégat contenant des fibres de diamètre environ 25% plus faible que le diamètre obtenu quand la M_n visée du bloc hydrophile est de $10\,000 \text{ g mol}^{-1}$, est faisable pour une M_n visée de $7\,500 \text{ g mol}^{-1}$. Toutefois de nombreuses sphères sont présentes, affectant la viscosité du latex. Pour une masse molaire de macroamorceur plus faible, la limite de stabilité des particules est atteinte. En effet, le bloc hydrophile n'est plus assez long pour assurer la stabilité des objets en suspension. La formation des fibres n'est plus possible ce qui conduit à la précipitation des particules.

Le taux de solide théorique a ensuite été augmenté à 24,2% pour la synthèse du macroamorceur ayant une M_n visée de $7\,500 \text{ g mol}^{-1}$. Le latex obtenu est opaque, fluide mais un peu visqueux. De plus, une quantité de coagulum non négligeable est présente dans le milieu. La MET (Figure 3-30 à droite) confirme la présence de quelques longues fibres de diamètre d'environ 50 nm, mais surtout la présence de bâtonnets et des particules sphériques de 56 nm de diamètre, en plus des très nombreuses petites sphères habituellement obtenues.

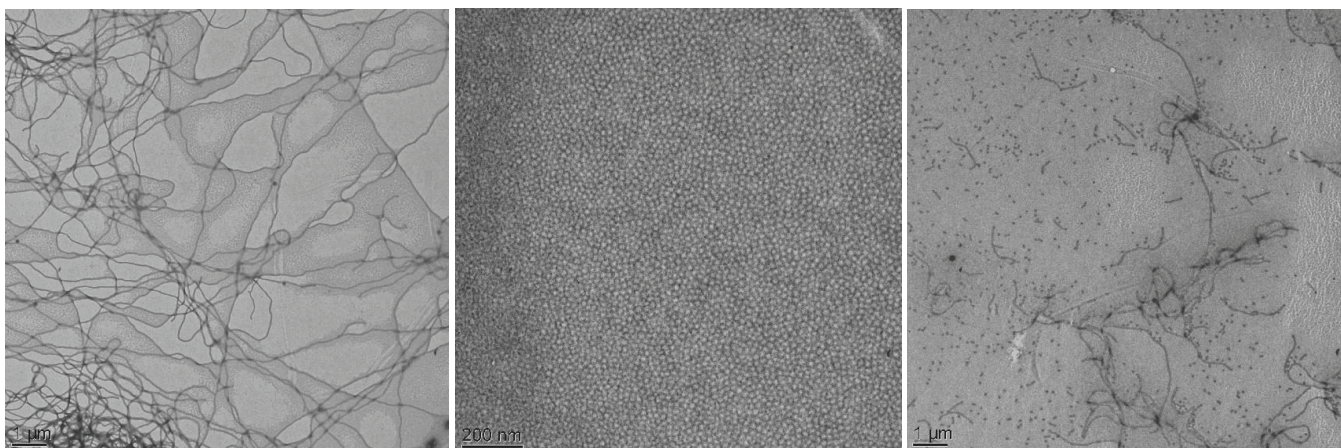


Figure 3-30 : Clichés de MET des latex EG218 (à gauche), EG219 (au centre) et EG224 (à droite) aux temps finaux.

Finalement, la masse molaire visée de $7\,500\text{ g mol}^{-1}$ pour le bloc hydrophile permet d'obtenir des fibres pour un taux de solide de 15%. Mais lorsque le taux de solide théorique visé est fixé à 24%, le bloc hydrophile est dans ces conditions trop court pour assurer une bonne stabilité colloïdale. La limite de stabilité des fibres dans le milieu donné est donc atteinte également à cette masse molaire donnée. En partant de ce principe, il faudrait donc diminuer le taux de solide en dessous de 15% pour obtenir des fibres sans coagulum. Cette hypothèse ne sera pas vérifiée car il n'est pas intéressant de travailler à trop faible tât de solide à l'échelle industrielle.

3.3.5 Réticulation du latex présentant une morphologie fibrillaire

La réticulation au cœur des fibres, qu'elles soient à base de PMAM ou de PMABu, permet d'induire une meilleure résistance mécanique et bien sûr d'éviter leur solubilisation dans un solvant non sélectif. Pour vérifier que les fibres aient été réticulées, le latex est tout d'abord dispersé dans un mélange THF/eau, 90/10 en masse. Dans le cas où une dispersion turbide est obtenue, la réticulation peut alors être confirmée. A l'inverse, pour des fibres non réticulées, le mélange devient une solution totalement translucide. Ensuite, la MET du latex dispersé dans le mélange THF/eau (90/10 m/m) puis séché permet de confirmer la réticulation par l'observation de fibres.

La transition sphères/fibres à partir des sphères s'effectuant de façon tardive (pour une conversion comprise entre 50 et 60%), il est important que l'agent réticulant, le diméthacrylate d'éthylène glycol (EGDMA), une molécule difonctionnelle représentée sur la Figure 3-31, soit introduit après cette conversion. La réticulation ne se fait donc pas tout le long des chaînes polymères mais uniquement au bout de ces chaînes (Représentation schématique sur la Figure 3-32). Le moment de l'ajout de l'agent réticulant est fixé à cette conversion pour éviter de réticuler le cœur des sphères si l'ajout s'effectue à trop basse conversion, ce qui les empêcherait de fusionner en fibres. L'ajout trop tardif de l'agent de réticulation pourrait induire une réticulation insuffisante et les fibres pourraient être dissoutes par le

solvant non sélectif, comme pour la réticulation des fibres du latex EMEG03 où l'ajout a été effectué à 75% de conversion massique (§3.2.2.3).

De façon générale, le début de la formation des fibres est observable entre 35 et 45 minutes de polymérisation. La température est alors diminuée à 40 °C, le réticulant est ajouté lentement et le latex agité pendant 20 minutes. Cette diminution de la température permet dans un premier temps de mieux contrôler l'ajout du réticulant lors du début de la formation des fibres et de s'assurer de la bonne homogénéité du milieu réactionnel. Ensuite, la température est montée à 90 °C pour permettre la réticulation et la polymérisation est poursuivie jusqu'à atteindre le plateau de conversion. Notons que l'ajout direct du réticulant à 90 °C sera également testé.

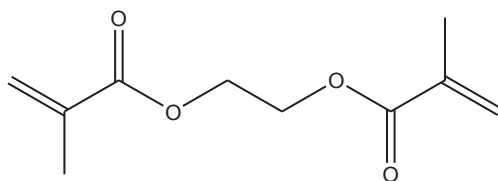


Figure 3-31 : Structure chimique du diméthacrylate d'éthylène glycol.

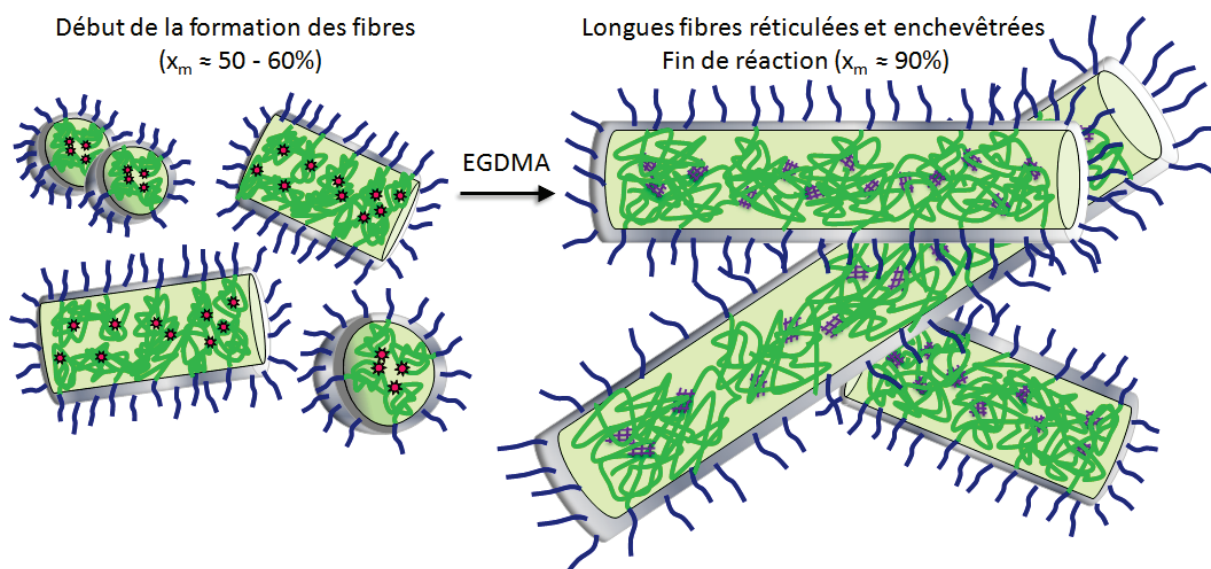


Figure 3-32 : Représentation schématique de la réticulation des fibres par le diméthacrylate d'éthylène glycol. * : fin de chaîne fonctionnalisée par l'alcoxyamine à base SG1, # : Nœud de réticulation

3.3.5.1 Mise en évidence de la réticulation des fibres

a) Fibres non réticulées

Afin de conclure sur la réticulation, les fibres non réticulées du PMAM (EG146, Tableau 3-17) ont tout d'abord subi les tests précédemment décrits. La solubilisation des fibres non réticulées dans des solvants non sélectifs et leur observation par MET sont donc effectuées afin de pouvoir les différencier des fibres réticulées.

Tableau 3-17 : Caractéristiques et résultats expérimentaux de la dispersion synthétisée à partir du méthacrylate de méthyle et du styrène, à 90 °C sous 3 bars de pression à 250 tr min⁻¹, pour un volume total de 0,1 L, par le procédé monotope en conditions acides (pH = 4,5).

Exp.	[macro] ₀ ^a	[MAM] ₀	[S] ₀	R _{th} ^b	M _{n th, x=1} ^c	x _m ^d	TS _{exp} ^e	M _{n th, xm} ^c	M _{n exp} ^f	M _w / M _n ^f
	mol L ⁻¹ _{aq}	mol L ⁻¹ _{aq}	mol L ⁻¹ _{aq}	%	g mol ⁻¹	%	%	g mol ⁻¹	g mol ⁻¹	
EG146	1,4 × 10 ⁻²	3,24	0,367	10,2	35 940	93,5	31,6	33 800	56 900	1,3

^a [macro]₀ = $\frac{m_{BB}}{M_{BB}} \times \frac{1}{V_{\text{eau}}}$ avec $M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}$. Synthèse du macroamorceur suivant les conditions expérimentales des tableaux 3-8 et 3-9.

^b Taux d'hydrophilie théorique selon $R_{th} = \frac{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS}}{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS} + m_{MAM} + m_S} \times 100$.

^c Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée selon $M_{n th, xm} = M_{n macro} + \frac{\sum m_{\text{monomères}}}{n_{BB}} \times x_m$.

^d Conversion massique déterminée par gravimétrie.

^e Taux de solide expérimental.

^f Déterminées par SEC dans le DMF + LiBr.

Le mélange THF/eau contenant le latex est totalement translucide, ce qui permet de confirmer la solubilisation totale du polymère. De plus, l'observation par MET (Figure 3-33) montre principalement des fibres dispersées dans l'eau, ainsi que des vésicules et des sphères (à gauche). Lorsque les fibres ont été dispersées dans le mélange THF/eau, des particules de polymères sont observées, ainsi que l'absence de fibres (à droite). Lors de la préparation de la grille de MET du polymère dissous dans le mélange THF/eau, le séchage de la solution s'effectue par l'évaporation du THF qui est plus rapide que celle de l'eau. L'eau étant un solvant sélectif pour les copolymères amphiphiles diblocs, ces derniers vont se réorganiser en objets sphériques avant que l'eau ait eu le temps de s'évaporer.

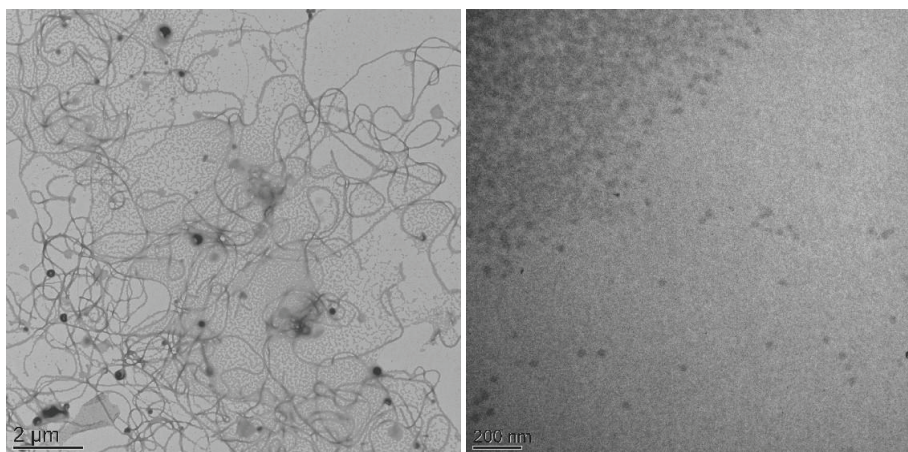


Figure 3-33 : Clichés de MET du latex de PMAM (EG146) dispersé dans l'eau (à gauche), dans le mélange THF/eau (à droite).

b) Fibres réticulées

Le Tableau 3-18 et le Tableau 3-19 récapitulent les synthèses des dispersions de PMAM et de PMABu réticulées. Ils contiennent les valeurs de la teneur en réticulant par rapport aux monomères hydrophobes en moles, en masse et en masse par rapport aux monomères restants lors de

l'introduction du réticulant à 40 °C (ou à 90 °C pour la synthèse EG225). Notons également que le taux d'hydrophilie théorique, $R_{th\ ré\acute{t}}$ a été recalculé pour prendre en compte le monomère réticulant dans les monomères hydrophobes (Tableau 3-19).

Tableau 3-18 : Caractéristiques expérimentales des dispersions synthétisées à partir du méthacrylate de méthyle ou du méthacrylate de *n*-butyle et du styrène et réticulées, à 90 °C à 250 tr min⁻¹ pour un volume total de 0,1 L, par le procédé monotope en conditions acides (pH = 4,5).

Exp.	[macro] ₀ ^a mol L ⁻¹ _{aq}	[MAM] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	[MABu] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	[S] ₀ mol L ⁻¹ _{aq}	R _{th} ^b %	Rét.total ^c %mol	Rét.total ^d %mass	Rét.x _m ^e %mass
EG175	1,4 × 10 ⁻²	3,24		0,347	10,3	0,8	1,6	3,6
EG210	1,2 × 10 ⁻²		2,00	0,305	10,0	3,5	4,8	10,2
EG212	1,2 × 10 ⁻²		1,95	0,298	10,0	1,4	2,0	5,1
EG221	1,2 × 10 ⁻²		2,00	0,304	10,0	1,4	2,0	4,5
EG222	8,2 × 10 ⁻³		1,40	0,213	10,0	3,8	5,4	12,2
EG225	9,2 × 10 ⁻³		1,40	0,214	11,0	6,7	9,3	24,9

^a $[\text{macro}]_0 = \frac{m_{BB}}{M_{BB}} \times \frac{1}{V_{\text{eau}}}$ avec $M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}$. Synthèse du macroamorceur suivant les conditions expérimentales des tableaux 3-8 et 3-9.

^b Taux d'hydrophilie théorique obtenu selon $R_{th} = \frac{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS}}{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS} + m_{MAM \text{ ou } MABu} + m_S} \times 100$.

^c $Rét.\ total\ (\%mol) = \frac{n_{EGDMA}}{\sum n_{\text{monomères hydrophobes}}} \times 100$

^d $Rét.\ total\ (\%mass) = \frac{m_{EGDMA}}{\sum m_{\text{monomères hydrophobes}}} \times 100$

^e $Rét.\ x_m\ (\%mass) = \frac{m_{EGDMA}}{(1-x_m) \times \sum m_{\text{monomères hydrophobes}}} \times 100$

Tableau 3-19 : Caractéristiques et résultats expérimentaux finaux des dispersions synthétisées à partir du méthacrylate de méthyle ou du méthacrylate de *n*-butyle et du styrène et réticulées, à 90 °C sous 3 bars de pression à 250 tr min⁻¹, pour un volume total de 0,1 L, par le procédé monotope en conditions acides (pH = 4,5). Valeurs obtenues en tenant compte du réticulant ajouté.

Exp.	TS _{th} ^a %	M _{n th, x=1} ^b g mol ⁻¹	R _{th ré\acute{t}} ^c %	x _m ^d %	TS _{exp} ^e %
EG175	34,0	35 820	10,1	98,3	33,9
EG210	31,2	36 840	9,5	96,3	30,2
EG212	30,3	36 860	9,8	92,3	28,1
EG221	30,8	36 820	9,8	93,6	28,9
EG222	24,3	36 800	9,5	94,0	23,0
EG225	25,4	36 740	10,1	94,9	24,2

^a Taux de solide théorique selon $TS_{th} = \frac{m_{\text{solide}} + m_{AMA} + m_{MAM \text{ ou } MABu} + m_S + m_{EGDMA}}{m_{tot}} \times 100$.

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée sans l'agent réticulant, selon

$$M_{n\ th, x_m} = M_{n\ macro} + \frac{\sum m_{\text{monomères}}}{n_{BB}} \times x_m$$

^c R_{th ré\acute{t}} est le taux d'hydrophilie théorique comprenant l'agent réticulant, obtenu selon

$$R_{th\ ré\acute{t}} = \frac{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS}}{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS} + m_{MAM \text{ ou } MABu} + m_S + m_{EGDMA}} \times 100$$

^d Conversion massique déterminée par gravimétrie.

^e Taux de solide expérimental.

- **Réticulation d'un latex fibrillaire de PMAM**

Le réticulant a été introduit à 58% de conversion. Le plateau de conversion atteint ensuite une valeur de 98,3% (Figure 3-34).

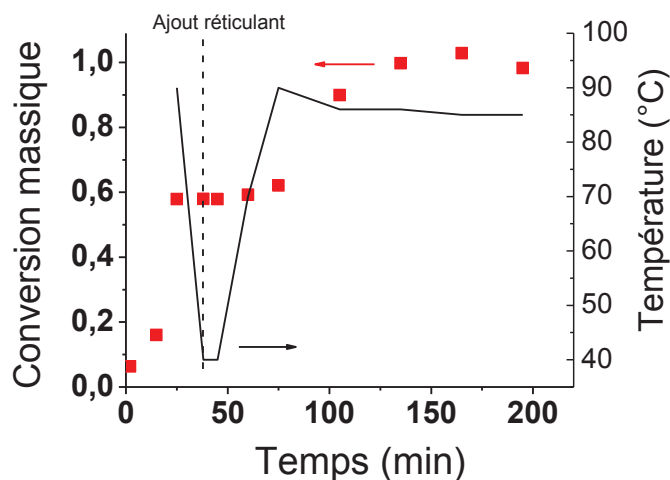


Figure 3-34 : Evolution de la conversion globale massique obtenue par gravimétrie en fonction du temps pour la synthèse EG175. Superposition avec l'évolution de la température.

Le latex final a été solubilisé dans le mélange THF/eau puisque le polymère non réticulé (EG146) est soluble dans ce mélange de solvants. La dispersion obtenue est turbide, ce qui permet de conclure qu'au moins une partie des fibres a été réticulée. Les clichés de MET (Figure 3-35 à gauche) permettent d'observer la morphologie des particules dispersées dans l'eau. Ils montrent la présence de fibres de diamètre 42 nm, de sphères de diamètre 32 nm et de vésicules de diamètres inférieurs à 1 μ m. Les clichés de MET du latex dispersé dans le mélange THF/eau montrent qu'il y a toujours la présence en majorité de particules fibrillaires (Figure 3-35 au centre). Cependant, on peut également observer sur le cliché de droite des objets non fibrillaires, de diamètres inférieurs à 100 nm, similaires à ceux observés sur le latex non réticulé dispersé dans une solution de THF/eau (Figure 3-33 à droite). Tout le polymère n'a donc pas été réticulé.

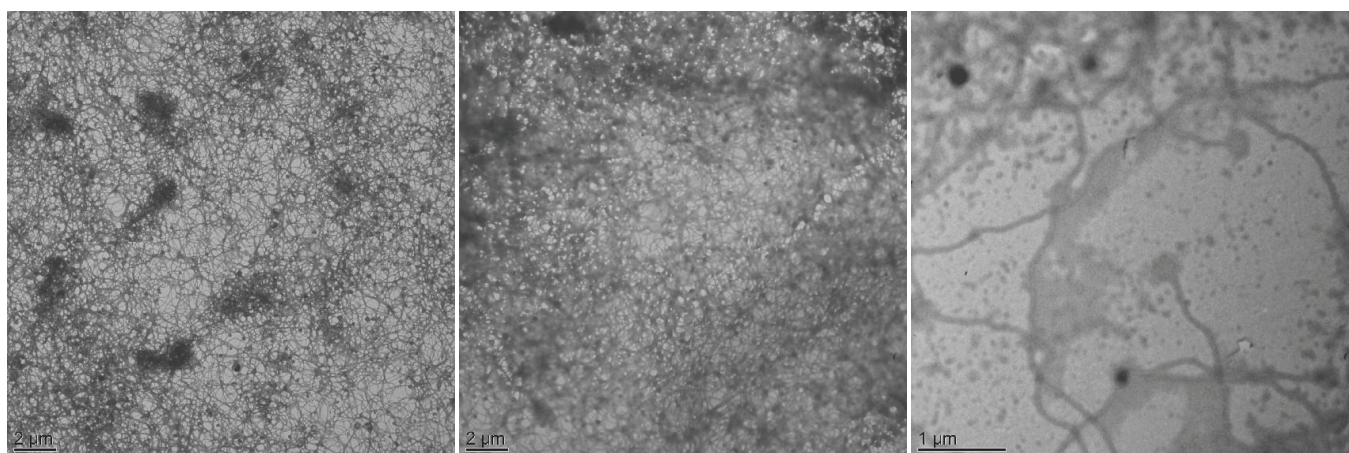


Figure 3-35 : Clichés de MET du latex EG175 dispersé dans l'eau (à gauche) et dans le mélange THF/eau 90/10 en masse (au centre et à droite).

- **Réticulation d'un latex fibrillaire de PMABu**

- Reproductibilité

L'optimisation de la réticulation est focalisée sur les fibres de PMABu puisque ces dernières montrent une meilleure stabilité. Les synthèses EG212 et EG221 atteignent une conversion au plateau élevée, à savoir 92,3% et 93,6% respectivement (Figure 3-36). Les latex correspondants sont des pâtes blanches visqueuses. La reproductibilité des synthèses a été montrée pour un taux de solide théorique d'environ 30%, un taux d'hydrophilie théorique de 10,0% et pour 2% de réticulant introduit par rapport à la quantité de monomères hydrophobes totale. Toutefois, une légère différence au niveau de la morphologie des latex dispersés dans l'eau est notable par MET (EG212 : Figure 3-37 et EG221 : Figure 3-38, à gauche). En effet, les « tâches » claires observées au milieu des fibres du latex EG221 (Figure 3-38, à gauche) marquent le début de la formation des vésicules. En effet, ces « tâches » pourraient correspondre à des « membranes bicouches » intermédiaires comme il a déjà été observé¹². En effet, les copolymères pourraient s'auto-assembler en « membranes bicouches » qui vont se refermer pour former une vésicule lorsque les tensions interfaciales deviennent trop importantes. L'observation de « méduses » et de « pieuvres » lors de la transition entre les fibres et les vésicules dans la littérature^{6, 13} et lors de notre étude (§3.2.1.3, Figure 3-7) pourrait confirmer l'hypothèse de la formation de « membranes bicouches » à partir des fibres, qui se renfermeraient pour former des vésicules. Quand le réticulant est ajouté, le taux de solide théorique s'en trouve augmenté et le taux d'hydrophilie abaissé. Le pourcentage d'hydrophilie théorique prenant en compte la quantité de réticulant est de 9,8%, ce qui est proche de la valeur en dessous de laquelle la formation des vésicules est favorisée. Ces paramètres jouent un rôle non négligeable sur la morphologie finale des particules. Les latex EG212 et EG221 ont été observés par MET après dissolution dans le mélange THF/eau 90/10 en masse puis séchage (EG212 : Figure 3-37 et EG221 : Figure 3-38, à droite). On observe que les mêmes morphologies sont obtenues, indiquant l'efficacité de la réticulation dans ces conditions.

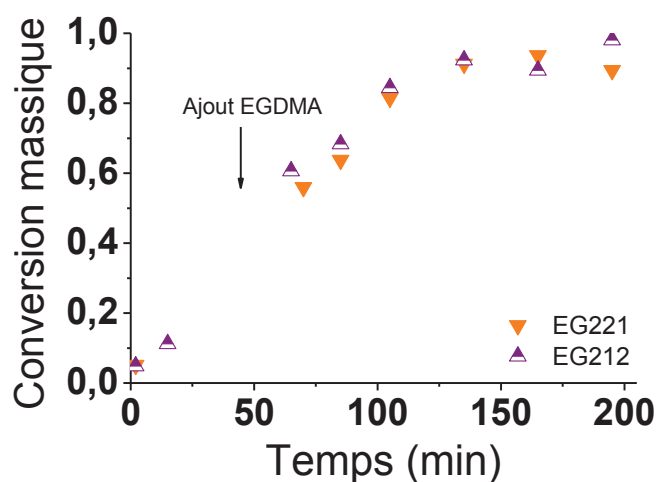


Figure 3-36 : Evolution de la conversion globale massique pour les synthèses EG212 et EG221, obtenue par gravimétrie en fonction du temps.

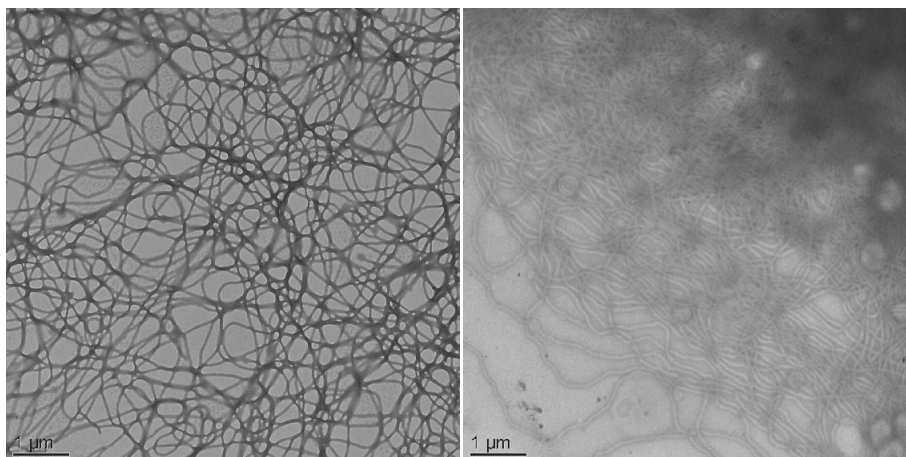


Figure 3-37 : Clichés de MET du latex EG212 dispersés dans l'eau (à gauche) et dans le mélange THF/eau 90/10 en masse (à droite).

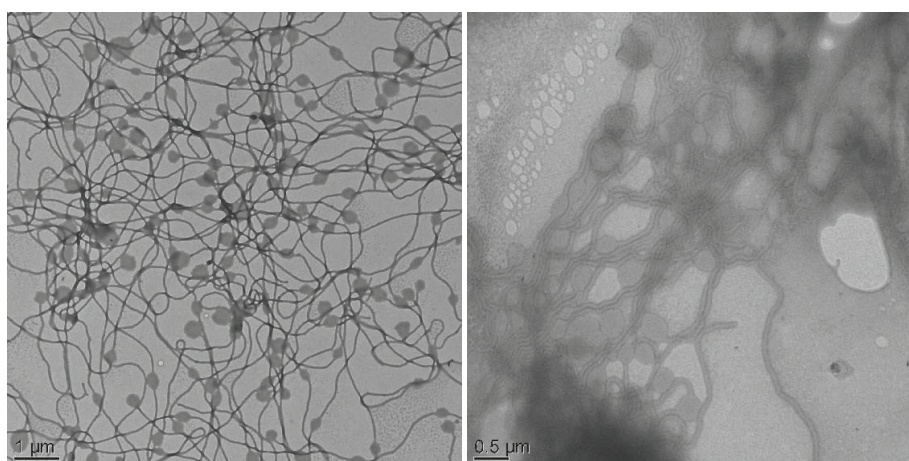


Figure 3-38 : Clichés de MET du latex EG221 dispersé dans l'eau (à gauche) et dans le mélange THF/eau 90/10 en masse (à droite).

3.3.5.2 Optimisation de la réticulation des fibres

- Effet du taux de solide

Comme précédemment observé dans les diagrammes de phases, un taux de solide trop élevé empêche la formation d'objets stables avec la morphologie prévue pour un taux d'hydrophilie donné. La synthèse EG210, dont le taux de solide théorique est de 31,2%, est comparée à la synthèse EG222 dont le taux de solide théorique est de 24,6%. A l'exception du taux de solide, les synthèses sont effectuées dans les mêmes conditions. Les agglomérats observés par MET du latex EG210 dispersé dans l'eau (Figure 3-39 à gauche) sont des regroupements de vésicules mélangées aux fibres enchevêtrées. La présence simultanée de fibres et de vésicules indique que les fibres sont en train de se réarranger en vésicules. Cela explique le fait que l'on ne peut pas observer individuellement les deux objets de façon distincte mais seulement ces gros réseaux d'objets. Les vésicules peuvent être représentées comme des points de réticulation entre les fibres. Pour un taux de solide plus faible, le latex final EG222 (Figure 3-40 à gauche) est constitué de fibres enchevêtrées en l'absence de vésicules. On peut toutefois noter la présence de ces « membranes bicouches » au milieu des fibres, correspondant à l'étape du début de

la formation des vésicules. Notons que ces mêmes objets sont observables par cryoMET (Figure 3-40 à droite).

Finalement, la diminution du taux de solide est un paramètre nécessaire mais non suffisant pour l'obtention de fibres en l'absence de vésicules ou d'agrégats. Concernant l'efficacité de la réticulation, elle est montrée par l'observation par MET des morphologies après dissolution des latex dans le mélange THF/eau puis séchage (EG210 : Figure 3-39 et EG222 : Figure 3-40, à droite) confirmant l'efficacité de la réticulation, quel que soit le taux de solide.

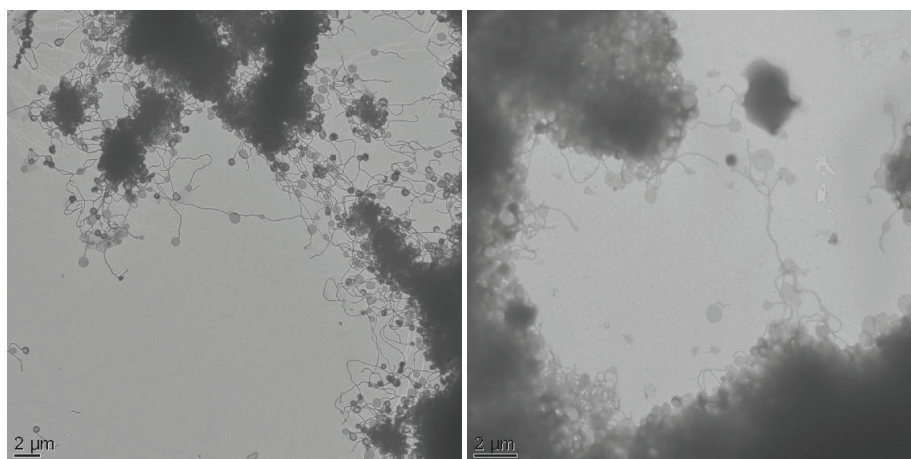


Figure 3-39 : Clichés de MET du latex EG210 ($TS_{th} = 31,2\%$) dispersé dans l'eau (à gauche) et dans le mélange THF/eau 90/10 en masse (à droite).

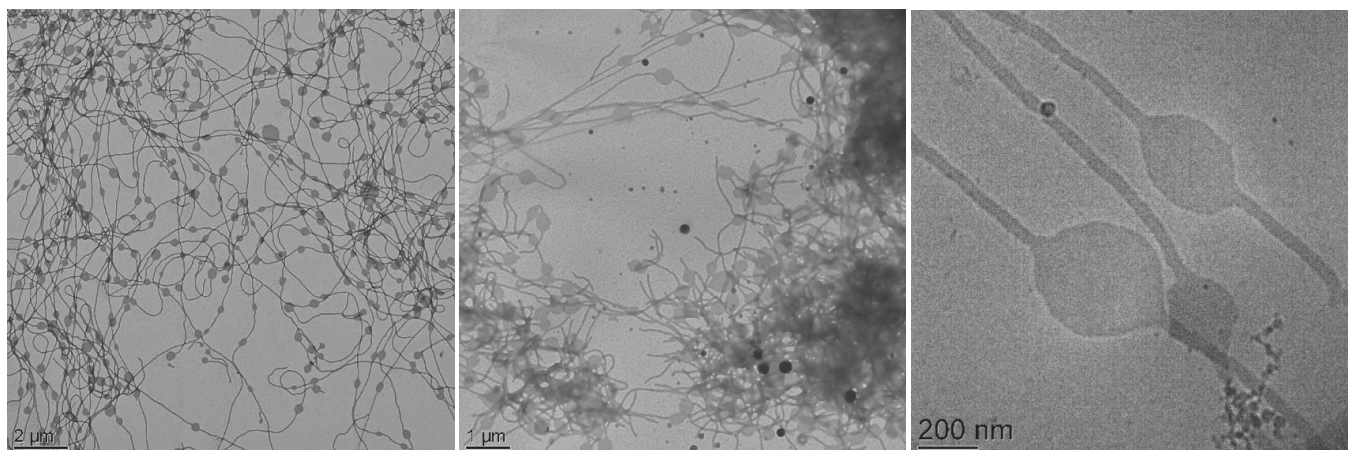


Figure 3-40 : Clichés de MET du latex EG222 ($TS_{th} = 24,6\%$) dispersés dans l'eau (à gauche) et dans le mélange THF/eau 90/10 en masse (au centre). A droite : Cliché de cryoMET du latex EG222 dispersé dans l'eau.

- Effet de la quantité de réticulant ajouté sur l'obtention de fibres réticulées

Le seul paramètre variant entre les synthèses EG210 et EG212 est la quantité de réticulant ajoutée. En effet, 4,8% massique de réticulant par rapport à la quantité totale de monomères hydrophobes est ajouté pour la synthèse EG210, et seulement 2,0% de réticulant est ajouté pour la synthèse EG212. Il

est important de préciser que le taux de solide reste élevé pour les deux latex, à savoir proche de 30%. On se rapproche donc de la limite de la formation des vésicules.

Par MET, on observe que le latex EG212 est constitué de fibres (Figure 3-37 à gauche), alors que le latex EG210 est constitué de fibres et de vésicules (Figure 3-39 à gauche).

Finalement, la synthèse EG210 représente les conditions les moins favorables pour l'obtention d'un latex contenant des fibres, à savoir un taux de solide trop élevé et une quantité de réticulant importante qui diminue le pourcentage d'hydrophilie théorique à une valeur trop faible pour obtenir des fibres. Ces conditions conduisent à l'obtention de très nombreuses vésicules.

Contrairement à ce que l'on pourrait penser, la réticulation ne fige pas directement la morphologie et le réticulant doit bien être pris en compte dans le calcul du taux d'hydrophilie théorique. De ce fait, il faut s'assurer que la valeur de ce dernier paramètre permet de rester dans la zone de formation des fibres. Notons que seulement 2,0% massique de réticulant par rapport à la quantité totale de monomère hydrophobe permet de réticuler les fibres comme le montre de cliché de MET du latex EG212 dispersés dans le mélange THF/eau (Figure 3-37).

- Mode d'ajout du réticulant

Jusqu'ici, le réticulant était ajouté lentement après diminution de la température à 40 °C. L'agitation à cette même température pendant 20 minutes permet d'homogénéiser le milieu réactionnel et de laisser le temps au réticulant de diffuser au cœur des fibres. Toutefois, l'ajout du réticulant de façon très lente à température constante, à savoir 90 °C, permet également d'obtenir des fibres réticulées (synthèse EG225 décrite par la suite). En effet, après le test de dissolution dans le mélange de THF/eau, une dispersion turbide est obtenue et l'observation de fibres par MET permet de confirmer l'efficacité de la réticulation (Figure 3-41). Ce procédé est plus simple et plus rapide tout en restant efficace.

- Efficacité de la réticulation

Les latex précédemment décrits ont tous été réticulés de manière efficace, quels que soit le taux de solide et la quantité de réticulant introduit. Même si les morphologies obtenues ne sont pas toujours celles souhaitées (présences de vésicules au lieu de fibres par exemple), ces nano-objets sont quand même observables, ce qui confirme leur réticulation.

Finalement, les paramètres influençant la morphologie finale du latex réticulé viennent d'être déterminés. Ils correspondent au taux de solide visé, au taux d'hydrophilie théorique de départ et au taux d'hydrophilie théorique final, ce qui revient pour ce dernier paramètre à prendre en compte la quantité de réticulant ajoutée. Les morphologies des latex obtenues lors des synthèses précédemment citées ont montré que les paramètres fixés sont trop près des valeurs limites favorisant la formation des vésicules.

- Conditions optimales pour l'obtention d'un latex constitué de fibres réticulées

Lors de la synthèse EG225, le taux de solide théorique a été diminué à 24,2% et le taux de d'hydrophilie théorique est fixé à 11,0%. La quantité d'ajout du réticulant correspond à 9,3% massique par rapport à la quantité de monomères hydrophobes, ce qui diminue la valeur du taux d'hydrophilie théorique $R_{th\ ret}$ à 10,1%. Notons que cette valeur reste supérieure à 10% malgré l'ajout d'une quantité de réticulant bien supérieure aux synthèses précédentes. De plus, l'ajout lent et direct du réticulant à 90 °C permet une réaction très rapide (Figure 3-41 à gauche) atteignant une conversion massique finale élevée de 94,9%.

L'efficacité de la réticulation est montrée par l'obtention d'une dispersion turbide lorsque le latex est dissous dans le mélange THF/eau 90/10 en masse. De plus, l'observation par MET indique que le latex dilué dans l'eau (Figure 3-41 au centre) contient des fibres en l'absence de vésicules et que le latex dilué dans le mélange THF/eau 90/10 en masse contient également des fibres qui ne se sont pas dissoutes dans le solvant. Ainsi, cette dernière synthèse a-t-elle permis d'identifier les meilleures conditions pour l'obtention de fibres réticulées en l'absence de vésicules.

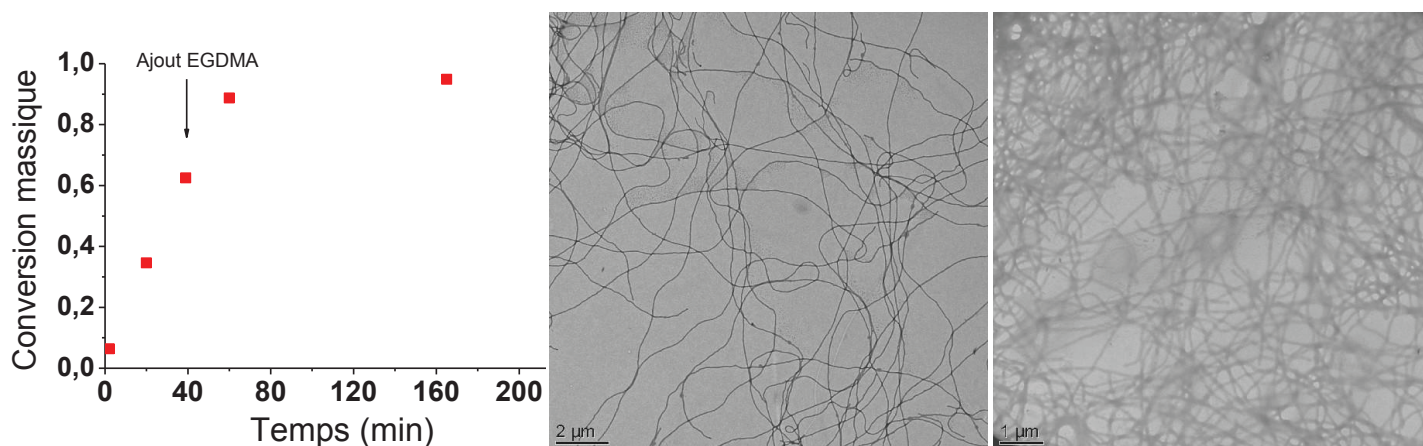


Figure 3-41 : A gauche : Evolution de la conversion globale massique pour la synthèse EG225, obtenue par gravimétrie en fonction du temps. Au centre et à droite : Clichés de MET du latex EG225 dispersé dans l'eau (au centre) et dans le mélange THF/eau 90/10 en masse (à droite).

3.3.6 « Cuisson » du latex présentant une morphologie fibrillaire

La conversion finale des monomères lors des polymérisations radicalaires contrôlées en émulsion n'est jamais totale lorsque les polymérisations sont contrôlées par les nitroxydes. L'effet radical persistant conduit irrémédiablement à des plateaux de conversions même si ces derniers peuvent atteindre des valeurs assez élevées (> 90%). Pour utiliser les latex dans des applications industrielles, il est nécessaire de consommer le monomère présent dans le milieu en fin de polymérisation. Un des moyens de réduire significativement la teneur en monomère résiduel est d'utiliser un amorceur de polymérisation radicalaire conventionnelle ajouté en toute fin, une fois le plateau de conversion atteint. C'est ce qu'on appelle la « cuisson ». Pour cela, deux types de cuisson vont être testés, à l'aide d'un amorceur thermique dans un premier temps, puis en utilisant un couple d'oxydoréduction. La cuisson

sera effectuée après l'étape de réticulation, au début du plateau de conversion. La détermination de la conversion par gravimétrie peut être faussée lors d'un prélèvement non homogène par exemple. De plus, la mesure du taux de solide par gravimétrie possède une marge d'erreur relativement importante. C'est pourquoi une analyse par RMN ^1H pour déterminer la quantité de monomère restant sera effectuée sur les latex avant et après la cuisson. Le Tableau 3-20 décrit les conditions expérimentales des deux synthèses utilisant l'EGDMA comme agent de réticulation, dans les conditions précédemment déterminées.

Tableau 3-20 : Conditions expérimentales des dispersions synthétisées à partir du méthacrylate de *n*-butyle et du styrène, et réticulées, à 90 °C sous 3 bars de pression à 250 tr min $^{-1}$, pour un volume total de 0,1 L, par le procédé monotope en conditions acides, pour un taux d'hydrophilie théorique de 11,0% et un taux de solide théorique de 25,4%, calculés après l'ajout de l'agent de réticulation.

Exp.	$[\text{macro}]_0^a$ mol L $^{-1}$ _{aq}	$[\text{MABu}]_0$ mol L $^{-1}$ _{aq}	$[\text{S}]_0$ mol L $^{-1}$ _{aq}	$[\text{EGDMA}]_0$ mol L $^{-1}$ _{aq}	$M_{n\text{ th}, x=1}^b$ g mol $^{-1}$	EGDMA.total ^c %mass	$R_{\text{th rét}}^d$ %
EG226					36 440		
EG227	$9,2 \times 10^{-3}$	1,40	0,214	0,115	36 450	9,3	10,1

^a $[\text{macro}]_0 = \frac{m_{BB}}{M_{BB}} \times \frac{1}{V_{\text{eau}}}$ avec $M_{BB} = 381 \text{ g mol}^{-1}$. Synthèse du macroamorceur suivant les conditions expérimentales des tableaux 3-8 et 3-9.

^b Masse molaire moyenne en nombre théorique calculée à conversion totale selon

$$M_{n\text{ th}, x=1} = M_{n\text{ macro}} + \frac{\sum m_{\text{monomères}}}{n_{BB}}$$

^c EGDMA.total (%mass) = $\frac{m_{EGDMA}}{\sum m_{\text{monomères hydrophobes}}} \times 100$.

^d $R_{\text{th rét}}$ est le taux d'hydrophilie théorique comprenant l'agent réticulant, obtenu selon

$$R_{\text{th rét}} = \frac{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS}}{0,27m_{AMA} + 0,54m_{SS} + m_{MABu} + m_S + m_{EGDMA}} \times 100.$$

3.3.6.1 « Cuisson » du latex à l'aide d'un amorceur thermique

Les monomères résiduels hydrophobes se trouvent dans le cœur des fibres. Il faut donc trouver un amorceur à la fois capable de diffuser dans l'eau et d'entrer dans le cœur hydrophobe des nano-objets. L'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque), ou ACPA (Figure 3-42), est une molécule comprenant deux fonctions acide carboxylique. Elle est soluble dans l'eau à pH basique et organo-soluble à pH acide. L'ACPA est donc dissous dans l'eau à l'aide d'hydroxyde de sodium (1 équivalent par fonction acide carboxylique) et est ajouté à la dispersion aqueuse acide, l'idée étant de le faire diffuser dans le cœur organique des nano-objets. Le Tableau 3-21 décrit les résultats expérimentaux de la synthèse EG226.

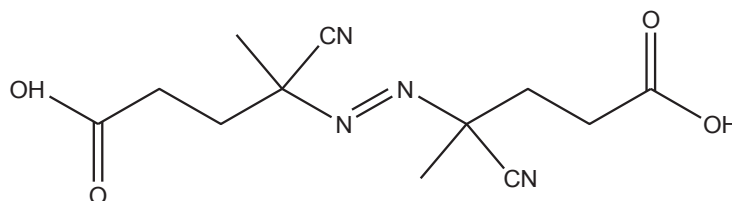


Figure 3-42 : Structure chimique de l'acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque) (ACPA).

Tableau 3-21 : Résultats expérimentaux finaux de la dispersion EG226 synthétisée à partir du méthacrylate de *n*-butyle et du styrène, à 90 °C à 250 tr min⁻¹ pour un volume total de 0,1 L, par le procédé monotope en conditions acides. Ce latex a été ensuite réticulé puis recuit à l'aide d'un amorceur thermique, l'ACPA. (Cf. Tableau 3-17 pour la synthèse du latex)

Exp.	Réticulation		Cuisson				pH
	TS _{exp} ^a	x _{m rétic} ^b	[ACPA] ₀	ACPA _{xm} ^c	TS _{exp} ^a	x _{m cuisson} ^b	
	65 min (%)	65 min (%)	mol L ⁻¹ _{aq}	%mass	205 min (%)	205 min (%)	
EG226	23,4	91,4	8,2 × 10 ⁻³	10,4	23,9	97,1	5,1

^a Taux de solide expérimental.

^b Conversion massique déterminée par gravimétrie, en prenant en compte les nouveaux composés introduits à chaque nouvelle étape (réticulation puis cuisson).

$${}^c \text{ACPA}_{xm} (\%mass) = \frac{m_{ACPA}}{\sum m_{\text{monomères hydrophobes}} \times (1 - x_m) + m_{ACPA}} \times 100.$$

La conversion globale massique atteint 91,4% au bout de 65 minutes (Figure 3-43 à gauche) et après l'étape de réticulation. La teneur en monomère résiduel n'est donc pas négligeable. La cuisson est effectuée en ajoutant lentement l'amorceur thermique à la température de polymérisation, à savoir 90 °C et sous agitation. Une conversion massique élevée de 97,1% est alors obtenue, soit 5,7% de plus après l'étape de cuisson.

Le latex obtenu est une pâte blanche très visqueuse. L'observation par MET de ce dernier dans l'eau permet de confirmer la présence d'une morphologie fibrillaire (Figure 3-43 au centre). Ce même latex dispersé dans le mélange THF/eau 90/10 en masse est une dispersion turbide. Par MET, on peut également observer la présence de nombreuses fibres indiquant l'efficacité de la réticulation (Figure 3-43 à droite).

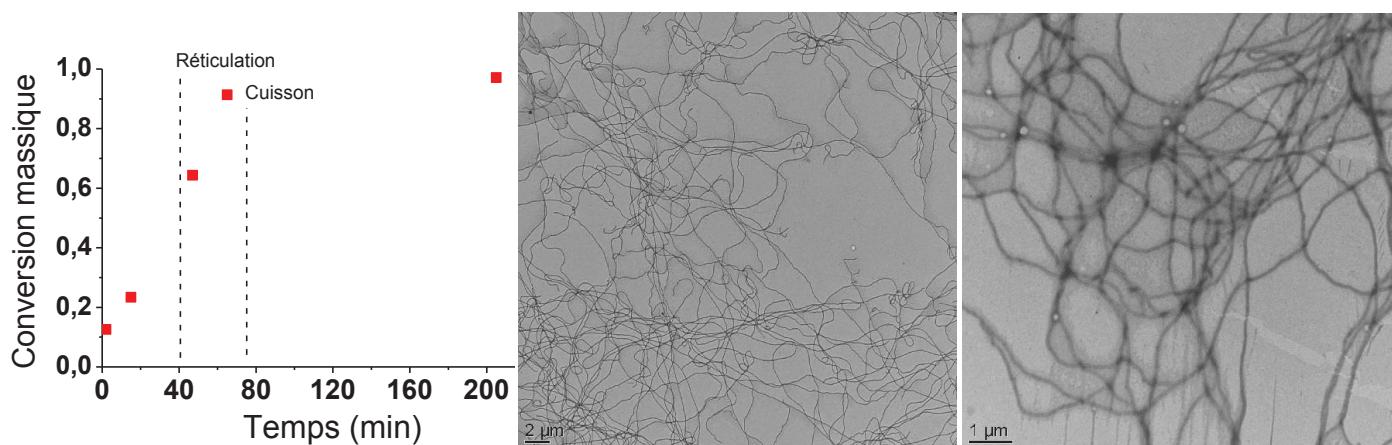


Figure 3-43 : A gauche : Evolution de la conversion globale massique pour la synthèse EG226, obtenue par gravimétrie en fonction du temps. Au centre et à droite : Clichés de MET du latex EG226 dans l'eau (au centre) et dans le mélange THF/eau 90/10 en masse (à droite).

3.3.6.2 Cuisson du latex à l'aide d'un couple d'oxydoréduction

L'hydroperoxyde de tert-butyle (Figure 3-44 à droite) est un peroxyde organique. Il va être utilisé comme source de radicaux pour la polymérisation des monomères résiduels présents dans le latex. Pour activer sa dissociation, la réaction d'oxydoréduction est effectuée à l'aide du formaldehydesulfoxylate de sodium, molécule représentée sur la Figure 3-44 à gauche. Deux espèces sont ainsi formées ; le radical *tert*-butoxy, organo-soluble, et le radical hydroxyle, hydrosoluble. Ce système permet de consommer à la fois les monomères résiduels présents dans le cœur hydrophobe des fibres et éventuellement ceux dans la phase continue aqueuse. De plus, ce système n'étant pas activé de façon thermique, la réaction peut avoir lieu à température ambiante. Toutefois, la cuisson sera effectuée à 70 °C pour favoriser la réaction de propagation. Le Tableau 3-22 décrit les résultats expérimentaux de la synthèse EG227.

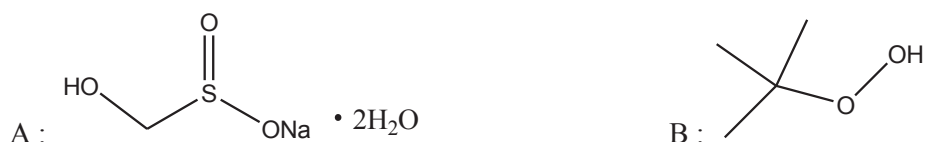


Figure 3-44 : Structures chimiques A : Formaldehydesulfoxylate de sodium (à gauche) et B : hydroperoxyde de *tert*-butyle (à droite).

Tableau 3-22 : Résultats expérimentaux finaux de la dispersion EG227 synthétisée à partir du méthacrylate de *n*-butyle et du styrène, à 90 °C à 250 tr min⁻¹ pour un volume total de 0,1 L, par le procédé monotope en conditions acides. Ce latex a été ensuite réticulé puis recuit à l'aide d'un couple d'oxydoréduction. (Cf. Tableau 3-17 pour la synthèse du latex)

Exp.	Réticulation		Cuisson					pH
	TS _{exp} ^a	x _m rét ^b	[A] ₀ ^c	[B] ₀ ^c	B _{xm} ^d	TS _{exp} ^a	x _m ^b	
	65 min (%)	65 min (%)	mol L ⁻¹ _{aq}	mol L ⁻¹ _{aq}	%mass	225 min (%)	cuisson 225 min (%)	
EG227	23,5	91,8	5,3 × 10 ⁻³	5,5 × 10 ⁻³	2,55	24,2	99,5	5,2

^a Taux de solide expérimental.

^b Conversion massique déterminée par gravimétrie, en prenant en compte les nouveaux composés introduits à chaque nouvelle étape (réticulation puis cuisson).

^c A : Formaldehydesulfoxylate de sodium et B : Hydroperoxyde de *tert*-butyle.

^d $B_{xm} (\%mass) = \frac{m_B}{\sum m_{monomères\ hydrophobes} \times (1 - x_m) + m_B} \times 100$ avec B, l'hydroperoxyde de *tert*-butyle.

Après la réticulation, la conversion globale massique atteint 91,8% au bout de 65 minutes (Figure 3-45 à gauche). L'ajout du formaldehydesulfoxylate de sodium est effectué sous agitation. Afin d'homogénéiser le milieu, l'agitation est poursuivie pendant 45 minutes. Ensuite, la température est abaissée à 60 °C pour ajouter l'hydroperoxyde de *tert*-butyle puis la cuisson est effectuée entre 70 et 80 °C. Après récupération, le latex est ensuite agité à l'aide d'une spatule pour le rendre plus homogène et éventuellement continuer de polymériser le restant de monomère. Notons que le latex devient trop visqueux en fin de polymérisation pour permettre d'effectuer des prélèvements. On ne

peut donc pas observer le plateau de conversion et la conversion finale très élevée de 99,5% a été déterminée après la récupération du latex.

Le latex est également une pâte blanche très visqueuse. La morphologie fibrillaire est confirmée par MET lorsque le latex est dispersé dans l'eau (Figure 3-45 au centre). De plus, l'efficacité de la réticulation est prouvée par l'obtention d'une dispersion turbide obtenue lorsque que le latex est introduit dans le mélange THF/eau 90/10 en masse, ainsi que par l'observation de nombreuses fibres par MET (Figure 3-45 à droite).

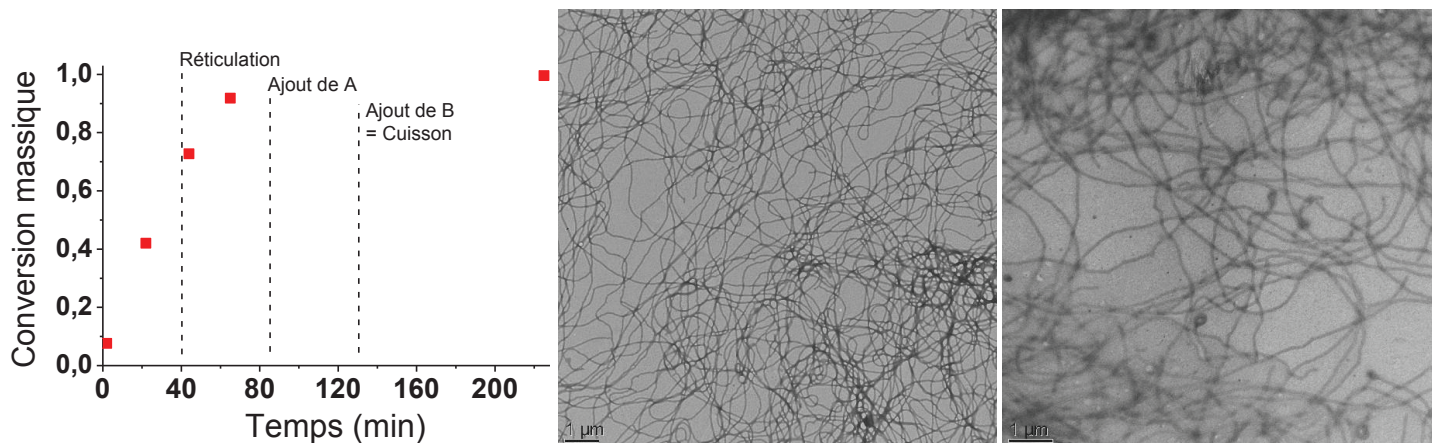


Figure 3-45 : A gauche : Evolution de la conversion globale massique pour la synthèse EG227, obtenue par gravimétrie en fonction du temps. Au centre et à droite : Clichés de MET du latex EG227 dans l'eau (au centre) et dans le mélange THF/eau 90/10 en masse (à droite).

3.3.6.3 Détermination de l'efficacité de la cuisson par analyse RMN ^1H

Les latex deviennent très visqueux de par leur morphologie fibrillaire, ce qui induit une très mauvaise agitation en fin de conversion. Le latex resté sur les pâles n'est plus en contact avec le reste du latex contenu dans le réacteur. La cuisson peut donc ne pas être totale. De plus, l'erreur effectuée sur la gravimétrie peut nous faire penser que la très haute conversion mesurée pour 99,5% de la synthèse EG227 (Tableau 3-22) est peut-être plus élevée encore. Par conséquent, l'analyse par RMN ^1H est une méthode efficace pour le vérifier.

Les latex ont été dissous dans un mélange de solvant DMSO- D_6/CDCl_3 50/50 en masse puis analysés par RMN ^1H en enregistrant 880 scans. En observant les spectres (Figure 3-46 pour le latex EG227) on peut noter que : i) Pour les deux synthèses, le réticulant EGDMA n'a pas entièrement réagi avant la cuisson après 65 minutes de polymérisation. Il est ensuite consommé au temps final après la cuisson. ii) Il reste des traces de monomère styrénique après 65 minutes de polymérisation, mais celles-ci disparaissent également après la cuisson. iii) L'hypothèse que le styrène sulfonate de sodium soit déjà entièrement polymérisé après 65 minutes de polymérisation peut être faite (faible quantité introduite par rapport au styrène, plus de 50% converti lors de l'étape de la synthèse du macroamorceur). iv) Quant au méthacrylate de *n*-butyle et à l'acide méthacrylique, ils sont fortement consommés mais pas totalement durant la cuisson.

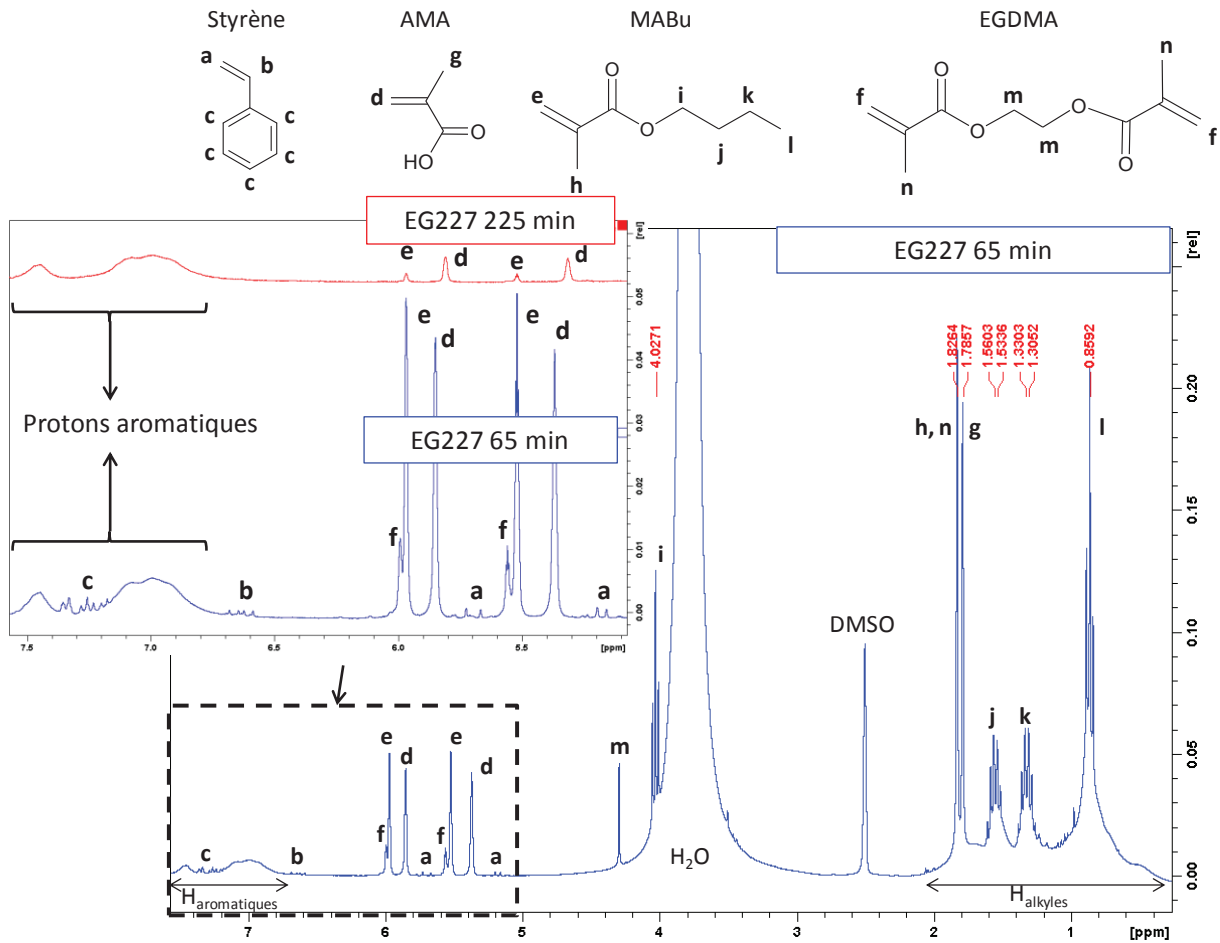


Figure 3-46 : Spectre RMN ¹H du latex EG227 avant la cuisson (65 minutes) et attribution des pics. Zoom du spectre : Superposition des spectres RMN ¹H aux faibles déplacements chimiques du latex EG227 avant la cuisson (65 minutes, en bleu) et après la cuisson (225 minutes, en rouge).

Les calculs de conversion des monomères ont été effectués dans la zone de déplacements chimiques des protons vinyliques et des protons aromatiques correspondant à ceux du styrène et du styrène sulfonate de sodium. L'intégrale du massif de pics correspondant aux protons aromatiques des monomères styréniques est prise comme référence car elle est supposée constante. Notons qu'il n'est pas possible de quantifier les conversions du MABu et de l'EGDMA car les résonances respectives correspondant à leurs protons vinyliques se situent à des déplacements chimiques trop proches pour pouvoir les différencier.

Par le calcul relatif des intégrales avant et après la cuisson, on peut en conclure que tout le styrène présent à 65 minutes a été consommé au temps final pour les deux synthèses. Concernant la synthèse EG226, 85,1% du mélange MABu et EGDMA restant a été converti à la cuisson (sachant que le pic de l'EGDMA n'est plus observable après la cuisson), et 81,0% de l'acide méthacrylique restant est converti. Pour la synthèse EG227, 92,6% du mélange MABu et EGDMA restant a été converti (le pic de l'EGDMA n'est également plus observable), et 87,3% de l'acide méthacrylique restant est converti.

Enfin, les conversions massiques calculées par RMN ^1H avant et après la cuisson sont comparées aux valeurs obtenues par gravimétrie. Pour la synthèse EG226, on observe que les valeurs aux temps finaux après la cuisson sont très proches, soit 97,2% par RMN ^1H au lieu de 97,1% par gravimétrie. Pour la synthèse EG227, on obtient 98,0% par RMN ^1H au lieu de 99,5% par gravimétrie. En revanche, pour les conversions avant la cuisson, les valeurs présente un écart non négligeable. Pour la synthèse EG226, on obtient 82,9% par RMN ^1H au lieu de 91,4% par gravimétrie (soit un écart de 10,2%) et pour la synthèse EG227, on obtient 80,8% par RMN ^1H au lieu de 91,8% par gravimétrie (soit un écart de 13,6%). Les écarts de conversion obtenus par RMN ^1H et par gravimétrie peuvent s'expliquer par l'incertitude des intégrales quand les signaux des protons vinyliques du styrène se superposent au massif des protons aromatiques. Elles peuvent également provenir du fait que le prélèvement avant cuisson a été effectué dans le réacteur à l'aide de la vanne de prélèvement lorsque le latex est déjà très visqueux alors que la conversion au temps final a été déterminée après dépotage car les prélèvements n'étaient plus possible. Il est donc concevable que le latex prélevé dans le réacteur alors qu'il était déjà très visqueux ne soit pas représentatif du milieu réactionnel. Finalement, d'après ces résultats, on peut affirmer qu'on atteint bien des conversions élevées après la cuisson, mais il reste toujours des traces de monomères. Cette analyse par RMN ^1H permet de confirmer les conversions finales obtenues par gravimétrie.

- Conclusion

Le procédé de cuisson mis en place lors de ces synthèses au laboratoire n'est pas optimal notamment par l'agitation du latex rendue difficile par sa très forte viscosité. Cependant, ces deux expériences montrent que l'ajout d'un amorceur radicalaire permet de polymériser une partie des monomères résiduels. On peut donc penser qu'en mettant en place une agitation homogène du latex, la cuisson sera d'autant plus efficace. L'amorceur redox présente l'avantage de fonctionner à température ambiante. De plus, la conversion finale obtenue après cuisson est très proche de la conversion totale. Ce système est plus efficace que l'amorceur thermique. Par conséquent, il serait préférable de tester cette cuisson dans un réacteur industriel qui possède un meilleur système d'agitation.

3.4 Etude rhéologique des latex

L'aspect rhéologique des latex a été étudié pour chaque type de morphologie, pour chacun des procédés de synthèse et en fonction de la nature du polymère, à savoir l'utilisation du méthacrylate de méthyle et du méthacrylate de *n*-butyle. Cette étude a été effectuée en conditions diluées pour avoir une dispersion dont les objets d'un facteur de forme faible, en suspension dans l'eau sont isolés et leur interaction négligeable. Cela permettra alors de mettre en évidence la particularité des objets fibrillaires dont le facteur de forme est élevé. En effet, contrairement aux latex, fluides, présentant des sphères ou des vésicules, les latex comprenant des fibres sont très visqueux. Des propriétés

rhéofluidifiantes sont attendues de ces derniers. Une sollicitation permanente sera donc imposée puisque de grandes déformations seront appliquées sur ces latex visqueux.

3.4.1 Propriétés rhéologiques des latex en fonction de leur morphologie

Comme précédemment observé, les latex ont un aspect différent en fonction de la morphologie obtenue. En effet, lors de l'obtention d'objets sphériques ou des vésicules, les latex sont plutôt fluides alors que lorsqu'on a un latex présentant une morphologie fibrillaire, le latex est une crème visqueuse. Cette viscosité est plus ou moins élevée en fonction de la proportion de fibres par rapport aux autres objets dans le latex, et bien sûr du taux de solide et donc de la quantité de fibres dans le latex. Les clichés de MET ont montré que les fibres sont de manière très générale longues de quelques microns à une vingtaine de microns, pour un diamètre de 30 à 60 nm. Ainsi, leur facteur de forme élevé permet leur enchevêtrement.

3.4.1.1 Sphères et vésicules

La Figure 3-47 montre la viscosité en fonction du taux de cisaillement des latex comprenant des sphères (à gauche) et des vésicules (à droite) dilués à 1% en masse. L'eau, qui est un fluide newtonien, est prise comme référence. La viscosité de chacun de ces latex reste constante sur toute la plage de gradients de cisaillement. Leur valeur de viscosité est très proche de celle de l'eau (simple effet de charge très diluée). En effet, pour une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1} , la viscosité est de $1,1 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ pour chacun d'eux. Ces deux types de latex possèdent donc un comportement newtonien, qu'ils soient synthétisés en une ou deux étapes pour le système de PMAM et une seule étape pour celui du PMABu. Les conditions de synthèse et la nature du polymère n'ont donc pas d'influence sur le comportement rhéologique de ces latex en conditions diluées.

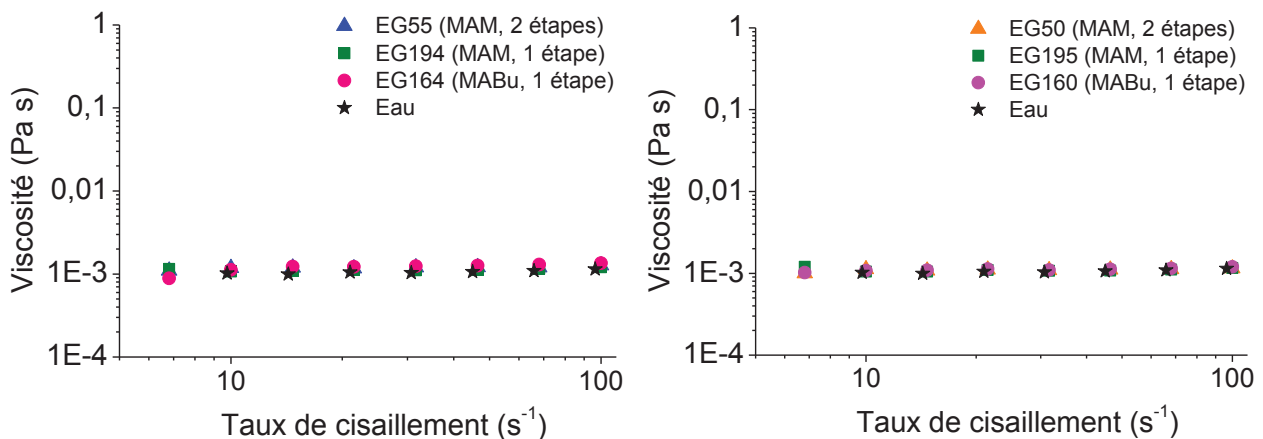


Figure 3-47 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement (géométrie couette) à 20 °C pour les latex comprenant des sphères EG55, EG194 et EG164 (à gauche) et ceux comprenant des vésicules EG50, EG195 et EG160 (à droite) dilués à 1% en taux de solide.

3.4.1.2 Morphologie fibrillaire

Les latex ayant une morphologie fibrillaire sont très visqueux et s'écoulent lentement sous l'effet de leur propre poids. C'est un effet d'anisotropie¹⁴ qui induit cette forte viscosité. La Figure 3-48 à gauche montre l'évolution en fonction de la fréquence du module élastique G' et du module de perte G'' du latex EG54 de PMAM à 20,6% de taux de solide et synthétisé en procédé deux étapes (§3.2.1.2, p.137, Tableau 3-2). Ces modules restent relativement constants sur toute la gamme de fréquence étudiée. Notons également que le module élastique G' est supérieur au module de perte G'' . La dispersion possède donc un comportement de solide viscoélastique.

Ce même latex (EG54) a été étudié après dilution à 1% de taux de solide dans l'eau distillée. Cette fois, la viscosité est observée en fonction du taux de cisaillement (Figure 3-48 à droite). On observe que la viscosité est très élevée pour de faibles vitesses de cisaillement, soit 1,26 Pa s à 0,15 s⁻¹, et qu'elle diminue fortement avec l'augmentation de cisaillement jusqu'à 6,4 × 10⁻³ Pa s à 650 s⁻¹. Le latex EMEG03 de PMAM synthétisé en deux étapes dans le réacteur industriel chez Arkema (§3.2.2.2, p.144, Tableau 3-6) a également été étudié dans les mêmes conditions. Il présente le même comportement rhéologique que le latex EG54 synthétisé au laboratoire C2P2. Cette forte diminution de viscosité avec l'augmentation de la vitesse de cisaillement est due au désenchevêtrement et à l'alignement des fibres dans le sens d'écoulement du fluide. Ce comportement particulier peut être attribué à la rigidité et au facteur de forme élevé (grand rapport entre la longueur et le diamètre de la particule) de ces fibres. Ces latex contenant une morphologie fibrillaire possèdent donc des propriétés rhéofluidifiantes pour une faible concentration.

Notons que le plateau newtonien est absent pour les latex contenant des fibres. Pour les solutions de polymère classique, le plateau est observable entre 0,1 et 10 s⁻¹ puis la viscosité diminue. Cette différence peut être attribuée à la différence de rigidité entre une chaîne de polymère et une fibre. Cette dernière présentera des masses entre enchevêtrements bien plus importantes et donc un désenchevêtrement plus rapide (d'où l'absence de plateau newtonien).

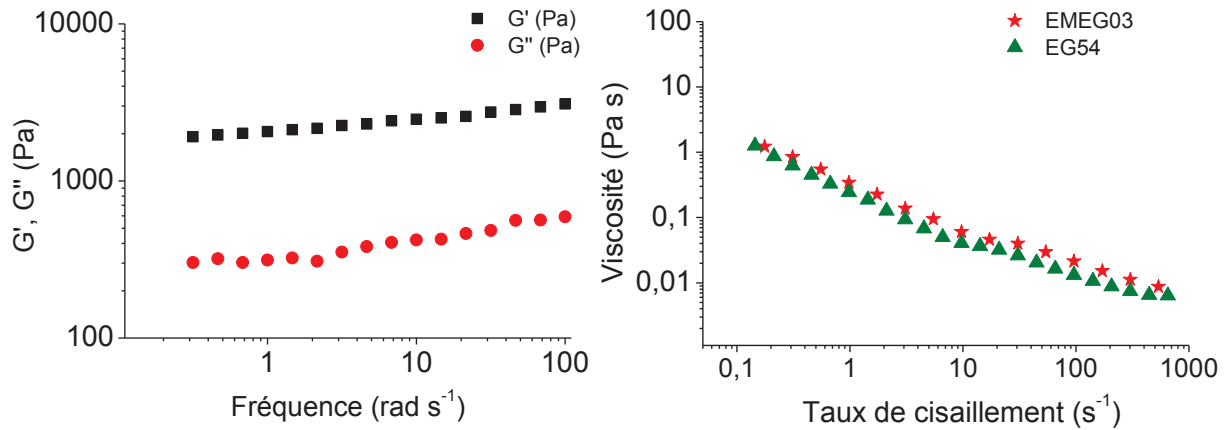


Figure 3-48 : A gauche : Evolution des modules élastique G' et de perte G'' (géométrie plan/plan) à 20 °C pour le latex EG54 non dilué. A droite : Viscosité en fonction du taux de cisaillement (géométrie couette) à 20 °C pour les latex EMEG03 et EG54 dilués à 1% en taux de solide.

Un test simple représenté sur la Figure 3-49 permet de visualiser le caractère rhéofluidifiant des dispersions possédant une morphologie fibrillaire (EG205, §3.3.3.2, p.168, Tableau 3-15). Deux gouttes d'un colorant alimentaire bleu hydrosoluble sont ajoutées dans le latex à 5% de taux de solide sous agitation magnétique. Après deux heures d'agitation on observe que le colorant ne s'est pas dispersé dans la totalité du latex mais il est resté au centre. Ce phénomène s'explique par le fait que l'agitation n'est appliquée qu'au niveau du barreau aimanté où le latex s'est fluidifié sous l'effet du cisaillement alors que sur les bords, l'agitation n'a pas lieu et le latex est resté avec un comportement de solide viscoélastique.

Ce test permet de nous rendre compte de l'importance du procédé de la polymérisation en émulsion et de l'agitation associée. Dans le cas d'un latex possédant des fibres, la viscosité devient tellement élevée que le milieu réactionnel finit par devenir inhomogène si l'agitation n'est pas optimisée. C'est le cas dans le réacteur Parr® du laboratoire C2P2 par rapport à celui d'Arkema, où une ancre est ajoutée en plus des deux pâles dans ce dernier.

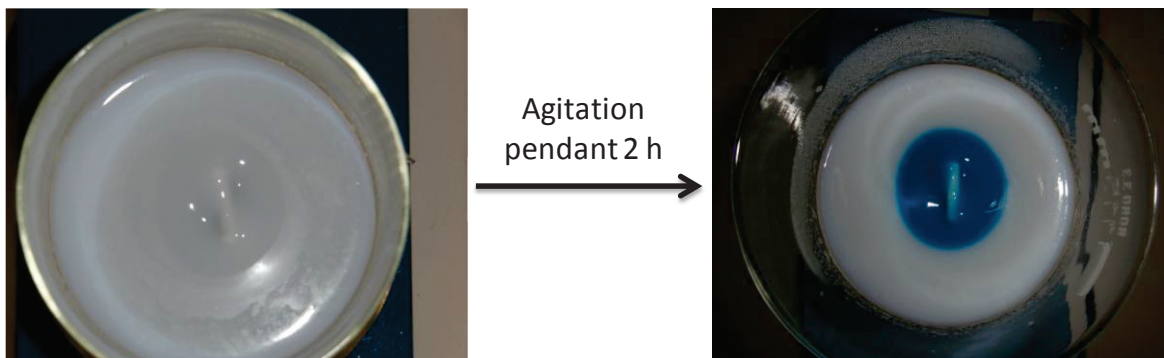


Figure 3-49 : Test d'agitation magnétique pendant 2 heures d'un latex rhéofluidifiant (EG205) dilué à 5% en taux de solide.

Finalement, le comportement rhéologique est différent en fonction de la morphologie des particules présentes dans le latex de même nature. Pour un latex contenant des sphères ou des vésicules, il se comporte comme un fluide newtonien, alors qu'un latex contenant des fibres possède un

comportement de solide viscoélastique à haute concentration et est rhéofluidifiant à faible concentration.

3.4.2 Etude du comportement rhéofluidifiant des latex possédant des particules fibrillaires

Les latex contenant des fibres possèdent des propriétés rhéofluidifiantes remarquables à des concentrations relativement faibles. Ils sont enclins à de nombreuses applications en tant qu'additifs pour la modification du comportement rhéologique de fluides aqueux ou organiques pour des formulations de peinture ou de cosmétiques par exemple. L'optimisation de ces latex au niveau de la formulation a été précédemment décrite dans ce chapitre. Le procédé monotope a permis de simplifier de façon significative la synthèse de ces latex. Toutefois, il est important de comparer leurs propriétés rhéologiques afin de confirmer leur potentiel. Le but est d'obtenir une viscosité la plus élevée possible avec un caractère rhéofluidifiant le plus marqué, et ceci à une concentration faible de 1% massique.

Un récapitulatif des latex qui suivent est présenté dans le Tableau 3-23, qui permet de les retrouver dans le chapitre plus facilement.

Tableau 3-23 : Récapitulatif des latex possédant un comportement rhéofluidifiant utilisés dans cette étude.

Latex	Procédé de synthèse	Monomère principal utilisé	Information supplémentaire	Paragraphe / Page	Tableau
EG54	2 étapes	MAM	-	§3.2.1.2 / p.137	Tableau 3-2
EMEG03	2 étapes	MAM	Synthèse dans le réacteur industriel	§3.2.2.2 / p.144	Tableau 3-6
EG205	monotope (1 étape)	MABu	-	§3.3.3.2 / p.168	Tableau 3-15
EG200	monotope (1 étape)	MABu	-	§3.3.3.1 / p.161	Tableau 3-13
EG226	monotope (1 étape)	MABu	Réticulation + cuisson ACPA	§3.3.6 / p.184	Tableau 3-20
EG227	monotope (1 étape)	MABu	Réticulation + cuisson couple rédox	§3.3.6 / p.184	Tableau 3-20
EG225	monotope (1 étape)	MABu	Réticulation	§3.3.5.1.b / p.176	Tableau 3-18
EG218	monotope (1 étape)	MABu	$M_{n \text{ macro } x = 1} = 7\,500 \text{ g mol}^{-1}$	§3.3.4 / p.172	Tableau 3-16

3.4.2.1 Etude des conditions de synthèse des latex sur leurs propriétés rhéofluidifiantes

Le latex EMEG03 de PMAM (Tableau 3-23) possède une viscosité d'environ 1 Pa s (à 0,16 s⁻¹) et un comportement rhéofluidifiant bien marqué (baisse de la viscosité de deux décades pour deux décades de gradient de cisaillement). Il sera alors pris comme référence par la suite sur la base ses propriétés

rhéologiques : viscosité aux faibles cisaillements et comportement rhéofluidifiant. En comparant la synthèse du latex EMEG03 en deux étapes avec son homologue synthétisé en procédé monotope (EG200, Tableau 3-23), on observe clairement que cette solution est rhéofluidifiante mais présente des valeurs de viscosité inférieures d'un facteur 10 sur toute la plage de gradients de cisaillement (Figure 3-50 à gauche). De plus, un latex en procédé monotope mais cette fois de nature PMABu (EG205, Tableau 3-23) indique des valeurs de viscosité plus faibles d'un facteur 2 par rapport à la référence. Cependant, il présente de meilleurs résultats que pour le latex de PMAM synthétisé en procédé monotope (EG200).

En comparant les clichés de MET, on avait précédemment observé que les latex de PMAM synthétisés en procédé monotope présentaient toujours une variété de morphologies avec des sphères, des fibres mais aussi des vésicules. De plus, des agrégats en quantité non négligeable étaient aussi présents. Pour un même taux de solide, on a donc moins de fibres dans ces latex. La formation de ces vésicules à partir des fibres induit de gros clusters indissociables. Ce sont des réseaux agglomérés formés de fibres dont les vésicules forment les nœuds reliant les fibres entre elles. Ces réseaux modifient les propriétés rhéologiques en contribuant moins à la viscosité (simple effet de charge) et ne conduisent probablement pas au caractère rhéofluidifiant.

La synthèse des latex en condition monotope a ensuite été optimisée en se concentrant sur la synthèse de PMABu (Figure 3-50 à droite). La réticulation à l'aide de l'EGDMA et la cuisson des latex de PMABu par un amorceur thermique, l'ACPA, (EG226, Tableau 3-23) et par un couple d'oxydoréduction (EG227, Tableau 3-23) ont été optimisées. Les résultats de ces derniers indiquent que ces latex possèdent de meilleures propriétés rhéologiques que le latex EG205 et leur valeur de viscosité se rapprochent fortement de celles du latex EMEG03 pris comme référence. Les deux courbes se superposant, on peut en déduire que le mode de cuisson n'a pas d'influence sur les propriétés rhéologiques des latex.

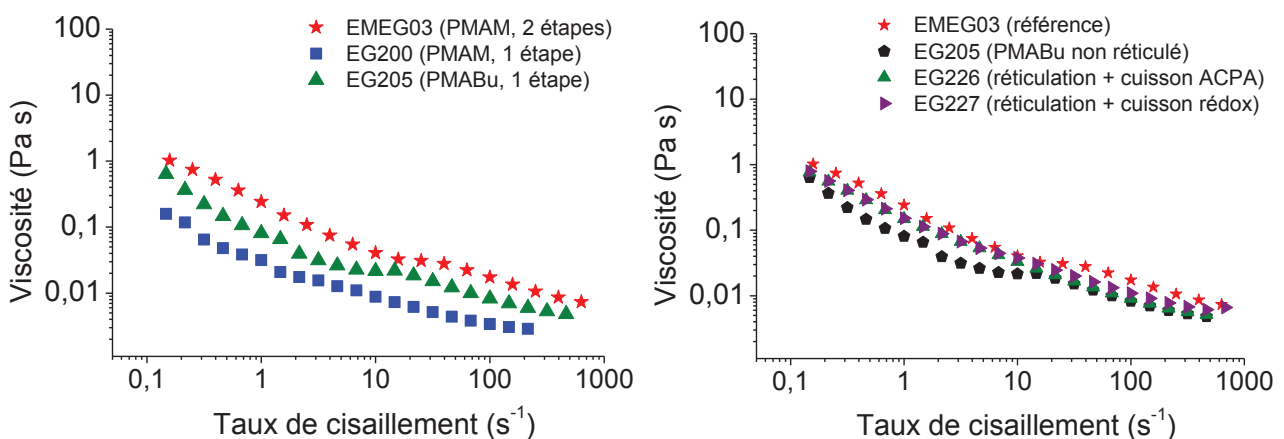


Figure 3-50 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement (géométrie couette) à 20 °C pour les latex EMEG03, EG200 et EG205 (à gauche) et EMEG03, EG205, EG226 et EG227 (à droite) dilués à 1% en taux de solide.

3.4.2.2 Effet de la température

L'effet de la température sur les latex a été étudié par Esma Ayad lors de son stage à Arkema. Deux latex réticulés à l'aide de l'EGDMA (EMEG03 et EG225) ont été étudiés et comparés. Le latex EMEG03 est composé de PMAM alors que le latex EG225 (Tableau 3-23) est composé de PMABu. Après dilution à 1% de taux de solide, ils ont été chauffés dans un réacteur sous agitation et sous pression à 140 °C. La viscosité a ensuite été mesurée à 20 °C en fonction du taux de cisaillement pour différentes durées de chauffage. Notons que la mesure dans le rhéomètre à 140 °C sous pression n'est pas possible. En effet, la faible viscosité du latex ne permet pas de la mesurer dans ces conditions.

A 24 h de chauffage à 140 °C, le latex EMEG03 est devenu un fluide transparent avec du précipité. L'observation par MET (Figure 3-51) montre que des bâtonnets, de grosses particules sphériques et des vésicules sont présents. La longueur des bâtonnets ($< 1 \mu\text{m}$) ne permet pas leur enchevêtrement. Au niveau des propriétés rhéologiques, le latex EMEG03 avait un comportement rhéofluidifiant avant chauffage (Figure 3-52 à gauche). En revanche, après 24 heures de chauffage, on observe que la viscosité est basse et relativement constante, même aux faibles vitesses de cisaillement. La viscosité ne dépasse pas $2 \times 10^{-3} \text{ Pa s}$ entre 10 et 100 s^{-1} . Notons que les mêmes valeurs de viscosité sont obtenues après 35 heures de chauffage.

Concernant le latex EG225, synthétisé par le procédé monotope et réticulé dans les mêmes conditions que les latex EG226 et EG227, on observe qu'il devient légèrement plus clair. Notons l'absence de précipité. Il semblerait que la température induise une meilleure dispersion. Quant à la viscosité du latex (Figure 3-52 à droite), on remarque qu'après 24 heures de chauffage, elle est plus élevée qu'au départ. En effet, à $0,15 \text{ s}^{-1}$ la viscosité vaut $2,43 \text{ Pa s}$ après chauffage pendant 24 heures alors qu'elle était de $0,76 \text{ Pa s}$ avant chauffage. Avec l'augmentation de la durée du chauffage à 48 heures puis à 73 heures, on remarque que la viscosité diminue légèrement. Enfin, au bout de 96 heures à 140 °C, on retrouve les mêmes valeurs de viscosité que celles obtenues avant le chauffage.

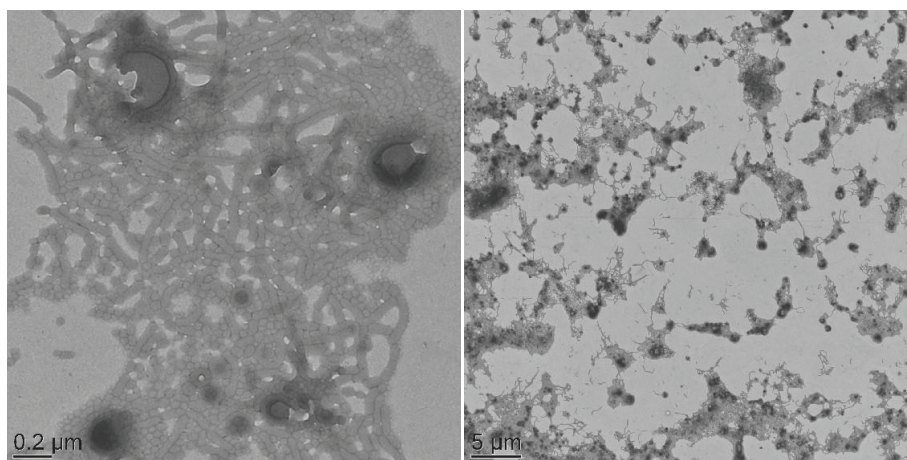


Figure 3-51 : Clichés de MET du latex EMEG03 après 35 heures de chauffage à 140 °C sous agitation.

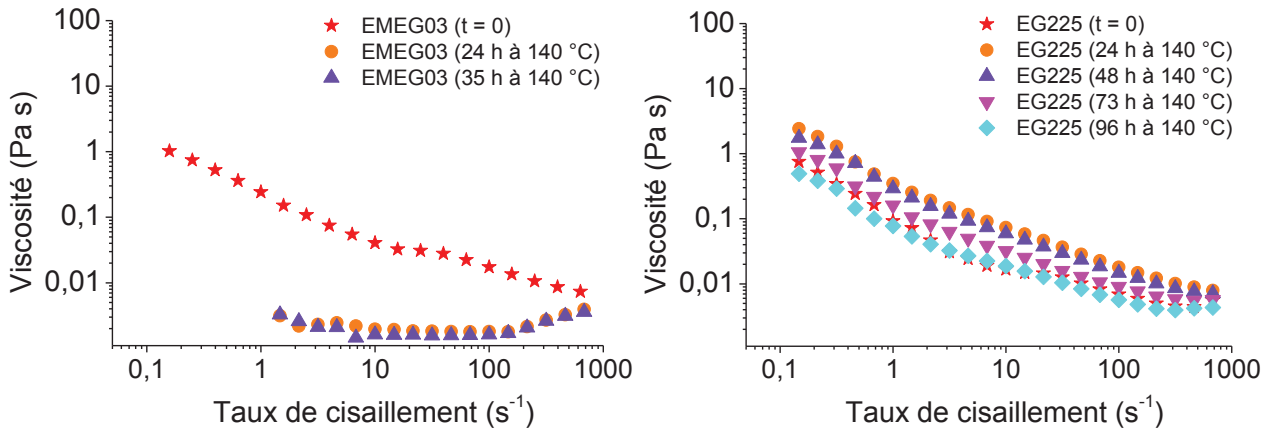


Figure 3-52 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement (géométrie couette) à 20 °C pour les latex EMEG03 à base de PMAM (à gauche) et EG225 à base de PMABu (à droite) en fonction de la durée de chauffage à 140 °C, dilués à 1% en taux de solide.

L'absence de dégradation sous l'effet de la température du latex EG225 permet de confirmer sa réticulation. A l'inverse, la réticulation du latex EMEG03 n'est pas suffisante et sa dégradation thermique a lieu, transformant les fibres initialement obtenues en particules sphériques et en bâtonnets, dont le facteur de forme est bien inférieur à celui des fibres. On peut ainsi en conclure qu'un latex réticulé résiste à de hautes températures alors qu'un latex non (ou pas suffisamment) réticulé ne résiste pas, et ceci indépendamment de leur T_g .

Finalement, pour un latex contenant des fibres non réticulées, le procédé en deux étapes (EMEG03) donne de meilleurs résultats de viscosité (de 1 Pa s à $0,16 \text{ s}^{-1}$ et comportement rhéofluidifiant marqué par la baisse de la viscosité de deux décades pour deux décades de gradient de cisaillement) que par le procédé monotope. De plus, la nature du polymère doit être prise en compte puisqu'on a vu que les latex de PMAM par le procédé monotope ne donnent pas les morphologies attendues ce qui modifie les propriétés rhéologiques de ces derniers. Après optimisation de la synthèse des latex de PMABu par le procédé monotope et après réticulation et recuit de ces derniers, on obtient des valeurs de viscosité très proches des valeurs du latex de PMAM pris comme référence (EMEG03). Enfin, la réticulation des latex permet de résister au vieillissement thermique.

3.4.2.3 Effet de la centrifugation

Le latex de référence, EMEG03, a été centrifugé et lavé pour tenter de séparer les 20% massique de sphères présentes dans ce dernier. Il en résulte une plus grande viscosité lorsqu'il y a 100% de fibres pour un même taux de solide, soit $0,54 \text{ Pa s}$ au lieu de $0,24 \text{ Pa s}$ à 1 s^{-1} (Figure 3-53 à droite). Quant à la synthèse EG218 (Tableau 3-23), la M_n visée pour le macroamorceur est de $7\,500 \text{ g mol}^{-1}$. Des fibres de petit diamètre avaient pu être obtenues mais le latex comprenait 40% en masse de sphères, ce qui diminuerait sa viscosité (Figure 3-53 à droite). Après centrifugation et lavage, on observe que la viscosité a fortement augmenté et atteint des valeurs 5 à 10 fois plus élevées, pour un taux de solide de 1%. Si on compare les deux latex contenant 100% de fibres, on peut également observer que la

viscosité est un peu plus élevée pour le latex EG218 par rapport au latex EMEG03 pour des vitesses de cisaillement inférieures à 12 s^{-1} et légèrement inférieure voire égale pour des vitesses de cisaillement supérieures à 12 s^{-1} . Cette analyse permet de montrer qu'il est possible d'augmenter la viscosité par rapport au latex présentant des fibres non purifiées, mais pas de manière significative. Les conditions idéales pour obtenir une plus forte viscosité seraient d'avoir 100% de fibres tout en étant éloigné de la fenêtre de la formation des vésicules. La seule façon d'obtenir 100% de fibres serait de centrifuger le latex, ce qui n'est pas faisable au niveau industriel.

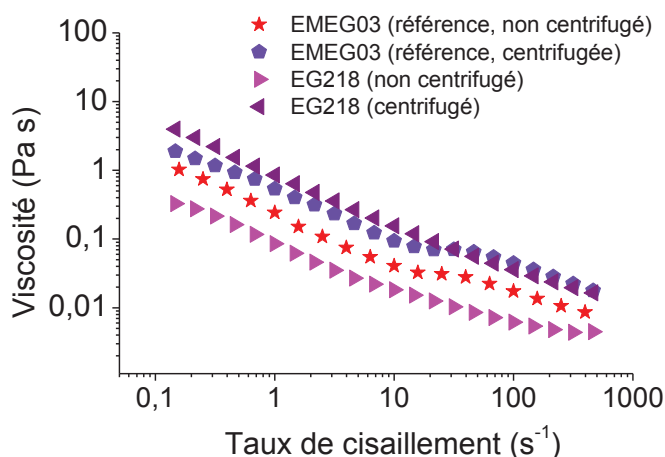


Figure 3-53 : Viscosité en fonction du taux de cisaillement (géométrie couette) à 20 °C pour les latex EMEG03 et EG218 centrifugés et non centrifugés, dilués à 1% en taux de solide.

3.5 Conclusion

La macroalcoxyamine hydrosoluble s'est révélée être un macroamorceur bien adapté pour l'auto-assemblage induit par la polymérisation. Le procédé batch *ab initio* en deux étapes sans tensioactif a permis l'obtention de latex stables contenant des morphologies de particules variées directement dans l'eau. Selon la masse molaire du bloc hydrophobe (entre $19\,000$ et $40\,700 \text{ g mol}^{-1}$), pour une même masse molaire du bloc hydrophile ($M_{n \text{ macro}} = 5\,600 \text{ g mol}^{-1}$), les copolymères diblocs amphiphiles s'auto-assemblent en nano-objets ayant des morphologies bien définies. L'aspect macroscopique des latex est directement lié à ces morphologies. Les fibres ont un facteur de forme suffisamment élevé (diamètre 42 nm et jusqu'à $5 \text{ }\mu\text{m}$ de longueur) permettant d'obtenir un latex très visqueux alors que les sphères et les vésicules conduisent à des fluides newtoniens. La correspondance entre la variation du taux d'hydrophilie du copolymère amphiphile et la morphologie finale des particules est cohérente avec les observations précédemment effectuées lors de l'auto-assemblage de copolymères à blocs amphiphiles préformés réalisé selon différents procédés.¹⁵ Ces résultats indiquent que les facteurs géométriques et thermodynamiques jouent également un rôle dans ce mécanisme d'auto-assemblage, ainsi que les facteurs de cinétique de polymérisation. Finalement, l'extrapolation de la recette du latex

contenant des particules fibrillaires en réacteur industriel au GRL à Lacq a été concluante, ce qui permet de mettre en évidence la reproductibilité de la synthèse.

L'élaboration d'un latex contenant des particules fibrillaires a également été réalisé par polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 en émulsion sans tensioactif en procédé batch monotope. L'effet de la variation de la vitesse d'agitation pour l'obtention de ces fibres a été étudié. Les diagrammes de phases de la polymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle et du méthacrylate de *n*-butyle ont été établis à l'aide du pourcentage d'hydrophilie théorique en fonction du taux de solide théorique. Ces diagrammes ont permis d'obtenir les domaines de formation des différents types de morphologie, à savoir les sphères, les fibres et les vésicules. La diminution de la masse molaire du bloc hydrophile ($M_{n\text{ th macro, }x=1} = 7\,500, 6\,200 \text{ et } 5\,000 \text{ g mol}^{-1}$) conduit à une perte de la stabilité colloïdale de la suspension. La réticulation des latex de PMABu contenant des fibres a été optimisée et deux types de cuisson de ces derniers ont été effectués et leur efficacité comparée. Les conversions ont atteint des valeurs très élevées, à savoir 98,0% pour la cuisson à l'aide d'un couple rédox et 97,2% pour la cuisson à l'aide d'un amorceur thermique.

Enfin, les propriétés rhéologiques des latex en régime dilué ont été étudiées dans ces travaux. Il a été montré que les propriétés sont différentes en fonction de la morphologie présente dans le latex. Un comportement newtonien classique est observé dans le cas des latex contenant des sphères ou des vésicules. Les propriétés les plus intéressantes sont celles des latex contenant des particules fibrillaires. En effet, de par l'anisotropie de forme de ces particules, les latex ont un comportement de solide viscoélastique à haute concentration et des propriétés rhéofluidifiantes à faible concentration. L'étude du comportement rhéologique (viscosité et caractère rhéofluidifiant) de ce type de latex en fonction du procédé de synthèse (une ou deux étapes) ou de cas particuliers (suppression des sphères) a été approfondie. Après l'optimisation des synthèses des latex de PMABu en procédé monotope, des valeurs de viscosité presque aussi élevées que celles obtenues par le procédé deux étapes ont été mesurées. De plus, la tenue à haute température (140 °C) dans le temps (96 heures) du latex réticulé montre l'importance de la réticulation et la robustesse des fibres réticulées.

Lors de la thèse de S. Brusseau en 2010¹, il avait été montré que les propriétés rhéologiques des latex de PMAM synthétisés en procédé batch en deux étapes ne sont pas altérées pour un pH acide et pour une force ionique élevée. De plus, des synthèses des latex de PMAM par le procédé monotope en condition acide ont été effectuées par Jessica Desport lors de son stage à Arkema. Des tests rhéologiques ont été effectués sur les dispersions correspondantes et il a été montré que le pH et la salinité du milieu n'ont pas non plus d'influence sur la viscosité du latex. L'insensibilité à ces paramètres donne la possibilité d'utiliser ces produits dans des applications d'autant plus variées.

3.6 Références Bibliographiques

1. Brusseau, S. *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie* **2011**.
2. Brusseau, S.; Belleney, J.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Charleux, B. *Polym. Chem.* **2010**, 1, (5), 720-729.
3. Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Couvreur, L.; Chamignon, C.; Charleux, B. *Macromolecules* **2011**, 44, (14), 5590-5598.
4. Magnet, S.; Inoubli, R.; Couvreur, L.; Charleux, B.; Brusseau, S. Filamentous polymer particles and method for preparing same by means of controlled radical polymerization in emulsion. FR2969619A1, 2012.
5. Magnet, S.; Inoubli, R.; Couvreur, L.; Charleux, B.; Brusseau, S. Filamentous particles based on block copolymers and their use as modifiers of rheology. FR2969665A1, 2012.
6. Blanazs, A.; Madsen, J.; Battaglia, G.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, (41), 16581-16587.
7. Charleux, B.; Nicolas, J. *Polymer* **2007**, 48, (20), 5813-5833.
8. Nicolas, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S. *Macromolecules* **2004**, 37, (12), 4453-4463.
9. Boissé, S. *Thèse de doctorat de l'Université Pierre et Marie Curie* **2010**.
10. Boisse, S.; Rieger, J.; Belal, K.; Di-Cicco, A.; Beaunier, P.; Li, M.-H.; Charleux, B. *Chem. Commun.* **2010**, 46, (11), 1950-1952.
11. Boisse, S.; Rieger, J.; Pembouong, G.; Beaunier, P.; Charleux, B. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, 49, (15), 3346-3354.
12. Antonietti, M.; Förster, S. *Adv. Mater.* **2003**, 15, (16), 1323-1333.
13. Fernyhough, C.; Ryan, A. J.; Battaglia, G. *Soft Matter* **2009**, 5, (8), 1674-1682.
14. Zhang, W.; Charleux, B.; Cassagnau, P. *Macromolecules* **2012**, 45, (12), 5273-5280.
15. Blanazs, A.; Armes, S. P.; Ryan, A. J. *Macromol. Rapid Commun.* **2009**, 30, (4-5), 267-277.

Chapitre 4

MATERIEL & METHODES

SOMMAIRE

4.1 Réactifs	203
4.2 Réacteurs de polymérisation sous pression	204
4.2.1 Réacteur de polymérisation Parr®	204
4.2.2 Réacteur de polymérisation Arkema	205
4.3 Modes opératoires.....	206
4.3.1 Synthèse des macroalcoxyamines hydrosolubles à base d'acide méthacrylique en solution.....	206
4.3.2 Suivi cinétique par RMN <i>in situ</i> des polymérisations pour la synthèse des macroalcoxyamines à base de monomères de type méthacrylate	207
4.3.3 Polymérisations radicalaires contrôlées en milieu aqueux dispersé.....	208
4.3.4 Méthylation des polymères	209
4.4 Caractérisation des polymères.....	210
4.4.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN).....	210
4.4.2 Calcul des conversions par RMN ¹ H	212
4.4.3 Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC).....	214
4.4.4 Détermination de la composition des copolymères par RMN ¹ H et SEC	215
4.4.5 Electrophorèse Capillaire (EC).....	216
4.5 Caractérisation des latex.....	218
4.5.1 Analyses gravimétriques	218
4.5.2 Diffusion Dynamique de la Lumière	219
4.5.3 Microscopie Electronique à Transmission	219
4.5.4 pH-métrie	221
4.5.5 Rhéologie des latex	221
4.6 Références Bibliographiques	221

4. Matériel & méthodes

Dans ce chapitre sont récapitulés les différents réactifs utilisés lors des études décrites dans ce manuscrit, les réacteurs de polymérisation sous pression ainsi que les modes opératoires pour la synthèse et la caractérisation des polymères et des latex.

4.1 Réactifs

Les réactifs utilisés sont classés dans différents tableaux selon leur catégorie, à savoir les monomères (Tableau 4-1), le nitroxyde et l'alcoxyamine (Tableau 4-2) et les autres réactifs tels que les solvants et les sels (Tableau 4-3). Tous les monomères sont utilisés sans purification.

Tableau 4-1 : Monomères utilisés

Nom	Abréviation	Caractéristiques	
		Origine	Pureté (%)
acide méthacrylique	AMA	Acros	> 99
acrylate de <i>n</i> -butyle	ABu	Aldrich	99
diméthacrylate d'éthylène glycol	EGDMA	Aldrich	98
méthacrylate de méthyle	MAM	Acros	99
méthacrylate de <i>n</i> -butyle	MABu	Aldrich	99
méthacrylate de sodium	MANa	Aldrich	99
styrène	Sty ou S	Acros	99
styrène sulfonate de sodium	SS ou NaSS	Fluka/Aldrich	90

Tableau 4-2 : Alcoxyamine et nitroxyde fournis par Arkema

Nom	Abréviation	Pureté (%)
<i>N</i> - <i>tert</i> -butyl- <i>N</i> -[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)] nitroxyde	SG1	85
acide 2-méthyl-2-[<i>N</i> - <i>tert</i> iobutyl- <i>N</i> -(diéthoxyphosphoryl)-2,2-diméthylpropyl]aminoxy] propionique	BlocBuilder® MA ou BB	99

Tableau 4-3 : Solvants et autres réactifs utilisés

Nom	Abréviation	Caractéristiques	
		Origine	Pureté (%)
éthanol	-	VWR Prolabo	-
méthanol	-	VWR Prolabo	-
dichlorométhane	-	Aldrich	-
tétrahydrofurane	THF	VWR Prolabo	99
<i>N,N</i> -diméthylformamide	DMF	Biosolve	99
bromure de lithium	LiBr	Acros	> 99
diméthylsulfoxyde	DMSO	Roth	> 99
diméthylsulfoxyde deutéré	DMSO-D6	Eurisotop/Aldrich	99
chloroforme deutéré	CDCl ₃	Eurisotop	> 99
eau permutée	H ₂ O	système Elga LabWater	-
triméthylsilyldiazométhane en solution dans l'éther diéthylique (2,0 M)	-	Aldrich	-
carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Acros	> 99
hydroxyde de sodium	NaOH	Acros	> 99
acide chlorhydrique	HCl	Acros	-
phosphite de diéthyle	-	Acros	99
persulfate de potassium	KPS	Acros	> 99
acide 4,4'-azobis(4-cyanopentanoïque)	ACPA	Aldrich	> 98
hydroperoxyde de tert-butyle	-	Aldrich	-
formaldehydesulfoxylate de sodium	-	Aldrich	-

4.2 Réacteurs de polymérisation sous pression

4.2.1 Réacteur de polymérisation Parr®

Le réacteur utilisé lors des polymérisations en émulsion sous pression effectuées au laboratoire est présenté sur la Figure 4-1. Il s'agit d'un réacteur en verre basse pression Parr® Instrument 5 100 de 300 mL. Il est surmonté d'une arrivée d'azote, d'une vanne d'introduction, d'une vanne de prélèvement et d'une sonde permettant la mesure de la température dans le milieu de polymérisation. La température est contrôlée par un bain d'huile thermostaté et l'agitation mécanique est générée par deux turbines à pales inclinées. L'agitation est contrôlée par un module extérieur. Le volume initial des polymérisations en émulsion est compris entre 90 et 140 mL.



Figure 4-1 : Photographie d'un réacteur sous pression Parr®

4.2.2 Réacteur de polymérisation Arkema

Ce réacteur industriel (Figure 4-2) est utilisé lors des polymérisations en émulsion effectuées en gros volume au Groupement de Recherches de Lacq (GRL) chez Arkema. Il s'agit d'un réacteur métallique doté d'une enceinte de 1 litre. Il est surmonté d'une arrivée d'azote, d'une vanne d'introduction et d'une sonde permettant la mesure de la température dans le milieu de polymérisation. Les prélèvements s'effectuent par une vanne de fond. La température est contrôlée par un bain thermostaté couplé à une gestion informatique. L'agitation mécanique est générée par une pale à l'extrémité de la tige d'agitation et par deux turbines à pales inclinées réparties le long de cette tige. L'agitation est réglée à 250 tr min^{-1} . Le volume initial des milieux de polymérisation en émulsion est d'environ 700 mL.



Figure 4-2 : Photographie du réacteur industriel utilisé au GRL – Arkema.

4.3 Modes opératoires

4.3.1 Synthèse des macroalcoxyamines hydrosolubles à base d'acide méthacrylique en solution

- *Etude cinétique de la polymérisation*

Le mélange comprenant les monomères et le solvant organique ou aqueux est désoxygéné pendant 20 minutes sous agitation par un bullage d'azote à température ambiante. Du nitroxyde libre, le SG1, est, selon les expériences, introduit dans le mélange. Le BlocBuilder[®] MA est ensuite dissous dans le milieu homogène et l'agitation sous bullage d'azote est poursuivie pendant 10 minutes. Le mélange est introduit dans un ballon tricol de 25 ou 50 mL, puis le ballon est plongé dans un bain d'huile thermostaté précédemment chauffé à la température souhaitée. Le montage est surmonté d'un réfrigérant et d'un thermomètre. Un léger flux d'azote est appliqué dans le ballon. Le temps zéro de la réaction est choisi de manière arbitraire lorsque la température du milieu atteint 35 °C, quelle que soit la température de polymérisation visée. Des échantillons sont prélevés régulièrement à l'aide d'une aiguille et d'une seringue et le pilulier contenant le prélèvement est plongé dans un bain de glace pour stopper la réaction. Les conversions en monomères sont suivies par analyse RMN ¹H du milieu réactionnel à l'aide de prélèvements effectués au cours du temps. Les masses molaires moyennes en nombre et la distribution des masses molaires des polymères formés, après le séchage du milieu réactionnel, sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique dans le diméthylformamide.

- *Synthèse et purification des macroalcoxyamines utilisées en tant que macroamorceurs pour la polymérisation en émulsion batch ab initio sans tensioactif*

Le mélange comprenant les monomères et le solvant organique (plus particulièrement le DMSO) est désoxygéné pendant 20 minutes sous agitation par un bullage d'azote à température ambiante. Le BlocBuilder[®] MA est ensuite dissous dans le milieu homogène et l'agitation sous bullage d'azote est poursuivie pendant 10 minutes. Le mélange est introduit dans un réacteur double enveloppe de 500 mL, surmonté d'un réfrigérant et un léger flux d'azote est appliqué pendant la réaction. Le temps zéro de la réaction est choisi de manière arbitraire dès que le bain thermostaté atteint 35 °C. Ce dernier est relié à la double enveloppe du réacteur avec une température du milieu réactionnel de consigne de 76 °C. La température du milieu réactionnel augmente durant la polymérisation et atteint 65 °C. Au bout de 15 minutes de polymérisation, le milieu réactionnel est récupéré dans un erlenmeyer qui est tout de suite fermé à l'aide d'un bouchon à jupe rabattable et est plongé dans un bain de glace pour stopper la réaction. La conversion est déterminée par analyse RMN ¹H à l'aide des prélèvements avant et après la réaction (Cf. §4.4.2).

Pour être utilisées comme amorceur en polymérisation en solution ou en émulsion, les macroalcoxyamines sont purifiées par précipitation dans un volume de dichlorométhane 10 fois supérieur à celui du milieu réactionnel, soit 5 litres de dichlorométhane qui a été précédemment

refroidi à l'aide d'un bain d'eau glacée. Les copolymères sont ensuite filtrés sur fritté de porosité n° 4 à l'aide d'une pompe à eau et d'un piège refroidi dans de l'eau glacée. Le produit obtenu est séché sous vide à température ambiante pendant 36 heures puis conservé au réfrigérateur. La masse molaire moyenne en nombre et la distribution des masses molaires des polymères purifiés et séchés sont déterminées par chromatographie d'exclusion stérique dans le *N,N*-diméthylformamide.

4.3.2 Suivi cinétique par RMN *in situ* des polymérisations pour la synthèse des macroalcoxyamines à base de monomères de type méthacrylate

Les suivis cinétiques *in situ* sont effectués par RMN et permettent d'une part la détermination des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1, d'autre part, d'évaluer l'évolution de leur concentration au cours du temps lors de la polymérisation des macroalcoxyamines à base de monomères de type méthacrylate.

- *Préparation du tube de Young*

Le conditionnement du tube de Young est effectué par purge de 3 longs cycles « vide-argon » à l'aide d'un dispositif prévu à cet effet. Le BlocBuilder® MA est pesé pour un millilitre de milieu réactionnel dans un pilulier que l'on dégaze sous argon. Dans un second pilulier sont dégazés les monomères, la référence interne (phosphite de diéthyle) et le DMSO-D6 pour un milieu réactionnel de 2 mL. 1 mL de solution est prélevé et ajouté dans le pilulier contenant le BlocBuilder® MA sous atmosphère inerte. Après solubilisation, la solution est introduite dans le tube de Young conditionné sous argon. Le milieu réactionnel est maintenu à basse température (bain de glace) jusqu'au dernier moment pour éviter toute évolution du milieu dans le temps.

- *Analyses RMN*

Pour le suivi par paliers de température, des spectres RMN ^1H et ^{31}P sont enregistrés à 27 °C, à 30 °C puis tous les 10 °C jusqu'à 90 °C, puis enfin un retour à 27 °C est prévu pour stopper la réaction et effectuer d'autres analyses RMN. Avant chaque série d'analyses à une température donnée, un palier de 15 minutes est observé lorsque la température visée est atteinte pour qu'elle reste bien homogène.

Pour le suivi cinétique à température constante, les spectres RMN ^1H et ^{31}P sont enregistrés à différents temps de polymérisation.

Dans les deux cas, il faut compter 15 minutes d'analyse RMN ^1H , ^{31}P . Lors du retour à 27 °C, les analyses RMN ^{13}C , COSY (*CO*rrelation *Sp*ectroscopY), HMBC (*HO*monuclear *M*ultiple *B*ond *C*orrelation), HSQC (*H*eteronuclear *S*ingle *Q*uantum *C*orrelation) et DEPT135 (*D*istortionless *E*nhancement by *P*olarization *T*ransfer) sont programmées. Les analyses à deux dimensions seront expliquées dans la partie 4.4.1.

4.3.3 Polymérisations radicalaires contrôlées en milieu aqueux dispersé

Les polymérisations radicalaires contrôlées menées en milieu aqueux dispersé sont décrites dans les paragraphes suivants. Pour chacune d'entre elles, des prélèvements sont effectués régulièrement afin de suivre les évolutions de la conversion globale massique en monomères par gravimétrie, des masses molaires moyennes en nombre et de la distribution des masses molaires des polymères formés par chromatographie d'exclusion stérique et enfin, du diamètre et/ou de la morphologie des particules par diffusion dynamique de la lumière et/ou par microscopie électronique en transmission respectivement.

4.3.3.1 Polymérisation en émulsion batch *ab initio* sans tensioactif dans le réacteur Parr®

La macroalcoxyamine purifiée est solubilisée sous agitation magnétique à température ambiante pendant environ 15 minutes dans une solution aqueuse contenant de l'hydroxyde de sodium (en quantité équivalente au nombre d'unités acide méthacrylique) et le sel tampon Na_2CO_3 ($0,035 \text{ mol L}^{-1}_{\text{aq}}$). Les monomères hydrophobes sont ensuite ajoutés et le mélange biphasique est désoxygéné sous agitation magnétique par bullage d'azote à température ambiante pendant 20 minutes. Le mélange est ensuite introduit dans le réacteur resté à température ambiante et qui est ensuite plongé dans le bain d'huile thermostaté. Le niveau d'huile est ajusté à celui du milieu réactionnel. Une pression de 3 bars d'azote est appliquée et l'agitation est réglée à 250 tr min^{-1} . Le temps zéro est arbitrairement déclenché à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ et la température de polymérisation est fixée à $90 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.3.2 Polymérisation en émulsion batch *ab initio* sans tensioactif dans le réacteur Arkema

La macroalcoxyamine purifiée est solubilisée sous agitation magnétique à température ambiante pendant environ 15 minutes dans une solution aqueuse contenant de l'hydroxyde de sodium (en quantité équivalente au nombre d'unités acide méthacrylique) et le sel tampon Na_2CO_3 ($0,035 \text{ mol L}^{-1}_{\text{aq}}$). Les monomères hydrophobes sont ensuite ajoutés et le mélange biphasique est désoxygéné sous agitation magnétique par bullage d'azote à température ambiante pendant 20 minutes. Le mélange est introduit dans le réacteur froid sous azote par une vanne spécifique puis l'agitation est fixée à 250 tr min^{-1} . Le réacteur est dégazé par l'application de 3 cycles vide/azote. L'ensemble est chauffé rapidement à la température de $90 \text{ }^\circ\text{C}$ avec un bain thermostaté et le temps zéro de la polymérisation est arbitrairement déclenché à $60 \text{ }^\circ\text{C}$.

4.3.3.3 Polymérisation en émulsion monotope sans tensioactif dans le réacteur Parr®

D'une part, un mélange comprenant les monomères hydrosolubles, le sel tampon Na_2CO_3 et l'eau est désoxygéné pendant 15 minutes sous agitation magnétique par un bullage d'azote à température

ambiante. D'autre part, le BlocBuilder[®] MA est dissous dans une solution d'hydroxyde de sodium ($n_{\text{NaOH } 0,4\text{M}} = 1,6 \times n_{\text{BlocBuilder}^{\text{®}} \text{ MA}}$) sous agitation magnétique par un bullage d'azote pendant 5 minutes. La solution de BlocBuilder[®] MA est introduite dans le réacteur Parr[®]. La solution de monomères hydrophiles est introduite lentement sous agitation dans le réacteur afin d'éviter la précipitation du BlocBuilder[®] MA lors du mélange des deux solutions. Le réacteur est plongé dans un bain d'huile thermostaté et le niveau d'huile est ajusté à celui du milieu réactionnel. La consigne du bain thermostaté est fixée à 90 °C. Le début de la réaction est fixé lorsque la température du milieu réactionnel atteint 50 °C. La polymérisation est effectuée pendant 15 minutes sous 1,1 bar d'azote et sous agitation à 250 tr min⁻¹. La température du milieu atteint 65 °C au bout des 15 minutes.

En parallèle, les monomères hydrophobes sont désoxygénés sous agitation magnétique par bullage d'azote à température ambiante pendant 10 minutes. Cette solution est injectée dans le réacteur après les 15 minutes de la première étape et le temps zéro de la réaction de polymérisation en émulsion est déclenché. La température du bain d'huile est alors augmentée à 110 °C pour atteindre une température de 90 °C dans le milieu réactionnel et la pression est augmentée à 3 bars d'azote.

Un prélèvement est directement effectué après quelques secondes d'agitation pour déterminer les caractéristiques de la macroalcoxyamine synthétisée *in situ* dans la première étape.

4.3.4 Méthylation des polymères

Afin de pouvoir analyser les polymères contenant des fonctions acide carboxylique par chromatographie d'exclusion stérique dans le DMF, les fonctions acide carboxylique sont transformées en fonctions ester à l'aide d'un agent méthyliant, le triméthylsilyldiazométhane. Le polymère est dissous dans un mélange THF/eau (90/10 v/v). L'eau est nécessaire pour aider à solubiliser le polymère et pour la réaction de méthylation. L'agent méthyliant, qui est une solution jaune, est ajouté goutte-à-goutte dans le milieu réactionnel et un dégagement gazeux (N₂) se produit instantanément. La coloration jaune du milieu s'estompe alors peu à peu et du triméthylsilyldiazométhane est ajouté jusqu'à une coloration jaune persistante et l'arrêt du dégagement gazeux, indiquant que l'agent méthyliant est en excès. La solution est laissée sous agitation au moins trois heures.

Dans le cas des copolymères à blocs amphiphiles synthétisés par polymérisation en émulsion, le mélange initial du polymère dans la solution THF/eau est acidifié par ajout de 2 à 5 gouttes d'acide chlorhydrique à une concentration de 1 mol L⁻¹ de manière à neutraliser les groupements carboxylate présents dans le polymère. La solution est agitée pendant une heure à température ambiante. Le mode opératoire précédent est ensuite employé.

A la fin de la réaction de méthylation, le mélange THF/eau est évaporé à température ambiante. Les polymères obtenus sont solubilisés de nouveau dans le solvant correspondant à la phase éluante de l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique, à savoir le DMF contenant du sel LiBr à une concentration de 0,01 mol L⁻¹.

4.4 Caractérisation des polymères

4.4.1 Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

La résonance magnétique nucléaire est utilisée pour :

- Déterminer les conversions en monomères et la composition des copolymères par prélèvements (RMN ^1H).
- Déterminer le taux de chaînes vivantes des macroamorceurs après purification (RMN ^{31}P).
- Suivre l'évolution des polymérisations *in situ* (RMN ^1H , RMN ^{31}P) et du produit final (RMN ^{13}C , DEPT135, HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$, HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ et $^1\text{H}/^{31}\text{P}$, COSY $^1\text{H}/^1\text{H}$).

- *COSY : COrrelation SpectroscopY*

La COSY $^1\text{H}/^1\text{H}$ permet d'établir un spectre à deux dimensions entre deux mêmes types de noyaux, à savoir les protons. Ce sont des corrélations homonucléaires en ^1J , ^2J , ^3J . Cette technique permet de déterminer les protons voisins par couplage de spins, jusqu'à trois liaisons. La diagonale du spectre correspond au spectre 1D du proton et représente la symétrie de cette carte, c'est pourquoi seule la partie au dessus de cette diagonale est traitée.

- *HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$: Heteronuclear Single Quantum Correlation*

La technique HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ permet d'établir un spectre à deux dimensions. Ce sont des corrélations hétéronucléaires en ^1J , c'est-à-dire qui relie le proton et le carbone qui le porte.

- *HMBC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ et $^1\text{H}/^{31}\text{P}$: Heteronuclear Multiple Bond Correlation*

L'analyse HMBC permet d'établir un spectre à deux dimensions de deux noyaux différents. Ce sont des corrélations hétéronucléaires à longue distance (^2J , ^3J , ^4J ...) avec une constante de couplage moyenne de 8 Hz.

- *DEPT135 : Distortionless Enhancement by Polarization Transfer*

La technique DEPT135 sur le ^{13}C permet de distinguer les signaux CH_2 et CH , positifs, et les signaux CH_3 , négatifs. Cette analyse permet d'interpréter un spectre RMN ^{13}C classique.

Le traitement des spectres est réalisé par l'intermédiaire du logiciel Topspin.

4.4.1.1 Détermination des conversions globales des monomères et de la composition par RMN ^1H

Le milieu réactionnel brut est directement dissous dans le solvant deutéré 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 Bruker cadencé à 300 MHz. Le déplacement chimique est calibré par rapport au pic du solvant utilisé. Les paramètres utilisés sont les suivants : NS = 8 scans ; AQ = 5,5 s ; D1 = 1,0 s ; SW = 10,0 ppm (O1P = 5,0 ppm) ; RG = 28,5.

4.4.1.2 Détermination du taux de chaînes vivantes des macroamorceurs par RMN ^{31}P après purification

Cette technique est employée afin d'étudier la présence du groupement SG1 sous forme d'alcoxyamine terminale dans les chaînes de polymère avec la phosphite de diéthyle comme étalon interne. Les polymères purifiés sont dissous dans le DMSO-D6 à température ambiante à une concentration comprise entre 200 et 400 mg g^{-1} . Les spectres sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un spectromètre haute résolution Bruker Avance 300 cadencé à 121,5 MHz. Les paramètres utilisés sont les suivants : NS = 4 283 scans ; AQ = 2,24 s ; D1 = 10,0 s ; SW = 120,3 ppm (O1P = 40,0 ppm) ; RG = 9 195,2.

4.4.1.3 Suivi cinétique *in situ* des synthèses des macroalcoxyamines à base de monomères de type méthacrylate

Les copolymérisations sont réalisées dans le DMSO-D6 à température variable dans des tubes de Young de 5 mm à l'aide d'un spectromètre haute résolution Bruker Avance III 400 MHz, équipé d'un aimant de 9,4 Tesla blindé et d'une sonde BBO+.

Les paramètres fixés sont différents en fonction de l'analyse effectuée. Ils sont détaillés dans le Tableau 4-4 pour la polymérisation par paliers de température et dans le Tableau 4-5 pour la polymérisation suivi dans le temps à température constante.

Les spectres RMN ^1H ont été calibrés indirectement par rapport au DMSO, avec un déplacement chimique de 2,50 ppm. Les spectres RMN ^{31}P ont été calibrés par rapport à la phosphite de diéthyle avec un déplacement chimique de 9,42 ppm, qui est elle-même calibrée par rapport à l'acide phosphorique H_3PO_4 ($\delta = 0 \text{ ppm}$) externe dans l'eau. Les spectres RMN ^{13}C ont été calibrés par rapport au DMSO, avec un déplacement chimique de 39,52 ppm.

Tableau 4-4 : Paramètres fixés en fonction du type d'analyse RMN effectuée lors du suivi cinétique par paliers de température.

RMN	NS (scans)	AQ (s)	D1 (s)	SW (ppm)		O1P (ppm)		RG	TD	
¹ H	8	2,73	2,3	15,0		6,5		16	32 768	
³¹ P	32	0,51	5,0	395,8		-50,0		2 050	65 536	
¹³ C	1 024	1,42	3,0	230,0		100,0		2 050	65 536	
DEPT135	1 024	1,42	2,0	230,0		100,0		2 050	65 536	
COSY ¹ H/ ¹ H	16	0,19	1,5	13,4		6,0		32	F2 2 048	F1 128
HMBC ¹ H/ ¹³ C	16	0,39	2,0	F2 13,0	F1 222,0	F2 6,3	F1 99,8	2 050	F2 4 096	F1 512
HSQC ¹ H/ ¹³ C	16	0,26	1,5	F2 10,0	F1 165,7	F2 4,8	F2 75,0	2 050	F2 2 048	F1 256

Tableau 4-5 : Paramètres fixés en fonction du type d'analyse RMN effectuée lors du suivi cinétique dans le temps à température constante.

RMN	NS (scans)	AQ (s)	D1 (s)	SW (ppm)		O1P (ppm)		RG	TD	
¹ H	8	2,73	2,3	15,0		6,5		32	32 768	
³¹ P	32	0,51	5,0	395,8		-50,0		2 050	65 536	
¹³ C	4 096	1,42	3,0	230,0		100,0		2 050	65 536	
DEPT135	2 048	1,42	2,0	230,0		100,0		2 050	65 536	
HMBC ¹ H/ ³¹ P	2	0,20	1,5	13,0		6,3		2 050	2 048	

4.4.2 Calcul des conversions par RMN ¹H

La conversion molaire en monomères (x) au sein d'une polymérisation s'exprime selon l'équation (4-1).

$$x = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[M]_0} = 1 - \frac{[M]_t}{[M]_0} \quad (4-1)$$

avec $[M]_0$ la concentration initiale en monomères,
 $[M]_t$ la concentration en monomères à l'instant t .

Pour calculer les conversions molaires individuelles des monomères par RMN ¹H, l'évolution des intégrations des différentes résonances caractéristiques des monomères est suivie sur la base de l'intégrale des protons aromatiques présents dans le monomère styrénique supposée constante, ou si nécessaire, à l'aide d'une référence interne, le *N,N*-diméthylformamide.

Un spectre RMN ^1H est représenté sur la Figure 4-3. Il correspond au temps zéro d'une copolymérisation de l'acide méthacrylique avec une faible fraction de styrène sulfonate de sodium, amorcée par le BlocBuilder[®] MA dans le DMSO à 76 °C. Les pics sont attribués aux protons des monomères correspondants et les intégrations sont utilisées dans les calculs des conversions.

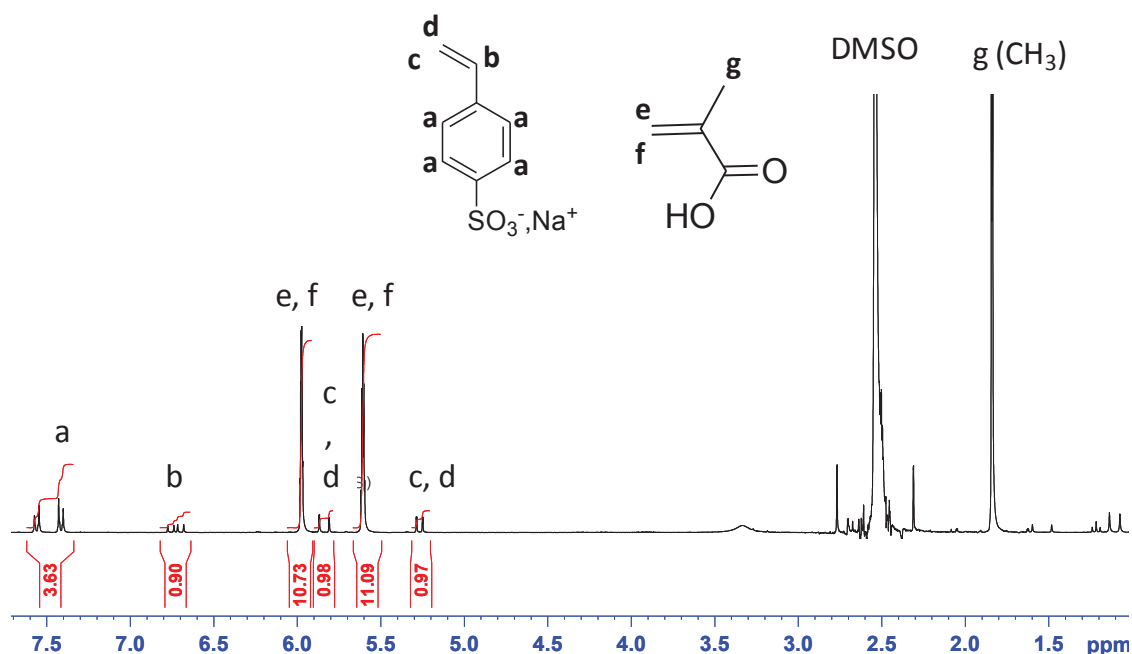


Figure 4-3 : Spectre RMN ^1H d'une copolymérisation de l'acide méthacrylique avec un faible pourcentage de styrène sulfonate de sodium, amorcée par le BlocBuilder[®] MA dans le DMSO à 76 °C.

Les deux résonances sous forme de doublets centrés sur 7,45 ppm correspondent aux quatre protons aromatiques du styrène sulfonate de sodium. Ils sont utilisés comme référence interne puisque l'intégration de ces pics, notée I_o , reste identique durant toute la polymérisation. Notons I_t l'intégration de ces pics au temps t ($I_t = I_o$).

Le styrène sulfonate de sodium possède deux doublets **c** et **d** (centrés sur 5,23 et 5,80 ppm) et un multiplet **b** (centré sur 6,7 ppm) (total de 3 protons). La valeur d'intégration pour ce monomère sera la moyenne de ces trois intégrations, notée I_{SS} , pour chaque spectre.

L'acide méthacrylique possède deux multiplets **e** et **f** à 5,57 et 5,93 ppm (total de 2 protons). De la même façon, une valeur moyenne de ces deux intégrations, notée I_{AMA} , est calculée sur chaque spectre.

Les intégrations sont rapportées à 1 proton pour chaque monomère. On obtient ainsi des valeurs d'intégrations normalisées (R) en divisant les valeurs moyennes des intégrations de chaque monomère par la référence interne aux temps correspondants, comme l'indiquent les équations (4-2) et (4-3).

$$(R_{AMA})_0 = \frac{(I_{AMA})_0}{I_0} \text{ et } (R_{AMA})_t = \frac{(I_{AMA})_t}{I_t} \quad (4-2) \quad (R_{SS})_0 = \frac{(I_{SS})_0}{I_0} \text{ et } (R_{SS})_t = \frac{(I_{SS})_t}{I_t} \quad (4-3)$$

Les conversions individuelles en monomères (x) sont ensuite calculées pour chaque temps, à l'aide de l'équation (4-4). Elles sont utilisées pour la détermination des rapports de réactivité de chacun de monomères AMA et SS lors de leur copolymérisation dans l'eau. Elles servent également à calculer les conversions massiques et molaires globales décrites par la suite.

$$x_{SS} = \frac{(R_{SS})_0 - (R_{SS})_t}{(R_{SS})_0} \text{ et } x_{AMA} = \frac{(R_{AMA})_0 - (R_{AMA})_t}{(R_{AMA})_0} \quad (4-4)$$

La conversion massique globale, notée x_w , est calculée selon l'équation (4-5). Elle est utilisée pour tracer l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre et la comparer à la valeur théorique. Les distributions des masses molaires sont également tracées en fonction de la conversion massique globale.

$$x_w = x_{AMA} \times w_{AMA,0} + x_{SS} \times w_{SS,0} \text{ avec } w_{AMA,0} = \frac{m_{AMA}}{m_{AMA} + m_{SS}} \text{ et } w_{SS,0} = \frac{m_{SS}}{m_{AMA} + m_{SS}} \quad (4-5)$$

La conversion molaire globale, notée x_{mol} , est calculée selon l'équation (4-6). Elle est utilisée pour suivre l'évolution de celle-ci en fonction du temps.

$$x_{mol} = x_{AMA} \times f_{AMA,0} + x_{SS} \times f_{SS,0} \text{ avec } f_{AMA,0} = \frac{n_{AMA}}{n_{AMA} + n_{SS}} \text{ et } f_{SS,0} = \frac{n_{SS}}{n_{AMA} + n_{SS}} \quad (4-6)$$

4.4.3 Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC)

Les polymères sont méthylés puis analysés par Chromatographie d'Exclusion Stérique (SEC) dans le DMF à l'aide d'un détecteur un diffractomètre différentiel (RI). Tous les échantillons sont préalablement filtrés sur des membranes de porosité 0,45 μm et analysés à une concentration d'environ 5 mg mL^{-1} .

- *Etude cinétique des polymérisations réalisées dans le DMSO pour la synthèse des macroalcoxyamines*

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique pour le suivi cinétique de la synthèse des macroalcoxyamines dans le DMSO ont été effectuées par Ségolène Brusseau au Laboratoire de Chimie des Polymères (Paris 6). Les analyses sont effectuées à 60 °C à un débit de 0,8 mL min^{-1} dans une solution de DMF contenant le sel de LiBr à une concentration de 1 g L^{-1} et avec du toluène comme marqueur de débit. Une précolonne de Polymer Laboratories (PI-gel 50 \times 7,5 mm) est utilisée puis la séparation est effectuée par trois colonnes (Polymer Standards Service, GRAM 30 Å et 2 \times 1 000 Å). Le système comprend un détecteur d'indice de réfraction différentiel ΔRI de Viscotek (Dual 250).

Les masses molaires sont obtenues à partir d'une calibration conventionnelle de poly(méthacrylate de méthyle). Les courbes d'étalonnage sont réalisées avec des échantillons standards fournis par Polymer Standards Service. Un logiciel de traitement OmniSEC v.4.1. fourni par Viscotek est utilisé. Une correction de débit est effectuée au moyen du toluène introduit.

- *Autres macroalcoxyamines et copolymères amphiphiles*

Toutes les autres analyses de chromatographie d'exclusion stérique ont été effectuées au laboratoire C2P2 avec l'appareil EcoSEC HLC-8320 GPC commercialisé par Tosoh. Les analyses sont effectuées à 70 °C à un débit de 1,0 mL min⁻¹ dans une solution de DMF contenant le sel de LiBr à une concentration de 0,01 mol L⁻¹. La séparation est effectuée par trois colonnes (GRAM, 10 µm, 8 × 300 mm) de chez Polymer Standards Service. Le système comprend un détecteur d'indice de réfraction différentiel ΔRI de type Bryce. Les masses molaires sont obtenues à partir d'une calibration à l'aide d'étalons étroits certifiés de poly(méthacrylate de méthyle), commercialisés par Polymer Standards Service. L'acquisition des données et le traitement des résultats sont réalisés avec le logiciel WinGPC.

4.4.4 Détermination de la composition des copolymères par RMN ¹H et SEC

La composition de chaque monomère (X^{copo}) dans le copolymère peut être calculée à partir de l'analyse RMN ¹H selon l'équation (4-7), qui comprend les conversions individuelles (x) de chaque comonomère et leur fraction molaire initiale (f).

$$X_{AMA}^{copo} = \frac{x_{AMA}(t) \times f_{AMA,0}}{x_{SS}(t) \times f_{SS,0} + x_{AMA}(t) \times f_{AMA,0}} \quad \text{et} \quad X_{SS}^{copo} = \frac{x_{SS}(t) \times f_{SS,0}}{x_{SS}(t) \times f_{SS,0} + x_{AMA}(t) \times f_{AMA,0}} \quad (4-7)$$

Rappelons que le polymère est méthylé pour pouvoir l'analyser par chromatographie d'exclusion stérique. Il faut donc tenir compte de la masse molaire du MAM remplaçant celle de l'AMA. A l'aide des compositions des copolymères précédemment déterminées par RMN ¹H, la masse molaire moyenne en nombre réelle (M_n) peut être calculée à partir de la masse molaire moyenne en nombre obtenue par chromatographie d'exclusion stérique (M_n^{SEC}). Pour cela, le degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) de chacun des polymères doit être calculé à l'aide de l'équation (4-8). Ainsi, le nombre moyen d'unités de chaque comonomère dans le copolymère statistique ($nb_{unités}$) est obtenu par l'équation (4-9). Enfin, la masse molaire moyenne en nombre réelle M_n est obtenue par l'équation (4-10).

$$DP_n = \frac{M_n^{SEC}}{(X_{AMA}^{copo} \times M_{MAM} + X_{SS}^{copo} \times M_{SS})} \quad (4-8)$$

$$\text{soit } nb_{unités}(AMA) = X_{AMA}^{copo} \times DP_n \quad \text{et} \quad nb_{unités}(SS) = X_{SS}^{copo} \times DP_n \quad (4-9)$$

$$M_n = DP_n \times [(1 - X_{SS}^{copo}) \times M_{AMA} + X_{SS}^{copo} \times M_{SS}] \quad (4-10)$$

avec $M_{MAM} = 100,11 \text{ g mol}^{-1}$, $M_{AMA} = 86,09 \text{ g mol}^{-1}$ et $M_{SS} = 206,21 \text{ g mol}^{-1}$.

La détermination du nombre d'unités monomères de chaque comonomère permet également de déterminer la structure des macroalcoxyamines P(AMA_m-co-SS_n)-SG1 avec m, le nombre s'unités AMA et n, le nombre d'unités SS.

4.4.5 Electrophorèse Capillaire (EC)

Les analyses par électrophorèse capillaire ont été effectuées à « l'University of Western Sydney », (School of Science and Health) en Australie dans le contexte d'une collaboration avec les Docteurs Patrice Castignolles et Marion Gaborieau. Ces analyses ont été effectuées sur les macroalcoxyamines préalablement synthétisées et caractérisées au laboratoire C2P2.

- *Principe*

L'électrophorèse capillaire en milieu libre est une méthode analytique basée sur les différences de mobilité électrophorétique de molécules chargées en solution. Leur séparation se fait dans un capillaire rempli d'une solution tampon sous l'influence d'un champ électrique E (Figure 4-4, à gauche). Cette solution tampon, de nature, concentration et pH définis, est un milieu conducteur qui permet le transport des espèces chargées. Lorsque du champ électrique est appliqué, les espèces chargées se déplacent et se séparent en fonction de leur rapport charge-friction. En appliquant une tension positive à l'entrée, l'ordre de migration des espèces en électrophorèse capillaire est le suivant : les cations, les espèces neutres et les anions.

La **mobilité apparente**, μ_{app} (Equation 4-11), représente le transport des espèces à séparer. Elle résulte de la mobilité propre de ces espèces, soit la **mobilité électrophorétique** μ_{ep} (Equation 4-12), qui est fonction de la charge de l'espèce, ainsi que de la mobilité du tampon, soit la **mobilité électroosmotique** μ_{eo} (Equation 4-13), qui est fonction du pH et de l'électrolyte.

Afin de calculer la mobilité électrophorétique des espèces, la correction du flux électroosmotique est effectuée à cause du phénomène d'électroosmose. L'*électroosmose*, représentée sur la Figure 4-4 à droite, est un déplacement relatif d'une couche ionique de liquide sous l'action d'un champ électrique, par rapport à une couche fixe d'ions de charges opposées. Les groupements silanols SiOH, sur la surface interne du capillaire, au contact des ions OH⁻ contenus dans le tampon, s'hydrolysent en groupements silanols SiO⁻. Des contre-ions de la solution tampon s'adsorbent contre la paroi du capillaire et neutralisent ces charges, formant ainsi une double-couche d'ions. Sous l'action du champ électrique E, les cations les moins retenus de cette double couche ionique, migrent vers la cathode entraînant avec eux les molécules de la solution tampon. La valeur du flux électroosmotique peut être déterminée en injectant un composé neutre.

Finalement, la mobilité électrophorétique dépend des mobilités apparente et électroosmotique, selon $\mu_{ep} = \mu_{app} \pm \mu_{eo}$. En prenant en compte du flux électroosmotique, la mobilité électrophorétique peut être calculée selon le temps de migration des espèces neutres (Equation 4-14).

$$\mu_{app} = \frac{L_d \times L_t}{V \times t_m} \text{ avec } L_t \text{ la longueur totale du capillaire, } L_d \text{ la longueur du capillaire détecteur, } t_m \text{ le temps de migration, et } V \text{ le champ électrique.} \quad (4-11)$$

$$\mu_{ep} = \frac{ve}{V} \text{ avec } ve, \text{ la vitesse des molécules et } V \text{ le champ électrique.} \quad (4-12)$$

$$\mu_{eo} = \frac{\varepsilon \cdot \zeta}{4 \cdot \pi \cdot \eta} \text{ avec } \varepsilon \text{ la constante diélectrique, } \zeta \text{ le potentiel zeta et } \eta \text{ la viscosité de la solution. La mobilité électroosmotique tend vers une asymptote pour un pH supérieur à 6 dans le cas d'un capillaire en quartz.} \quad (4-13)$$

$$\mu_{ep} = \frac{L_d \times L_t}{V} \times \left(\frac{1}{t_m} - \frac{1}{t_{eo}} \right) \text{ en } m^2 \cdot V^{-1} \cdot s^{-1}, \text{ avec } L_d \text{ la longueur du capillaire au détecteur (m), } L_t \text{ la longueur totale du capillaire (m), } V \text{ la tension appliquée (V), } t_m \text{ le temps de migration des espèces (s), et } t_{eo} \text{ le temps de migration des molécules neutres (s).} \quad (4-14)$$

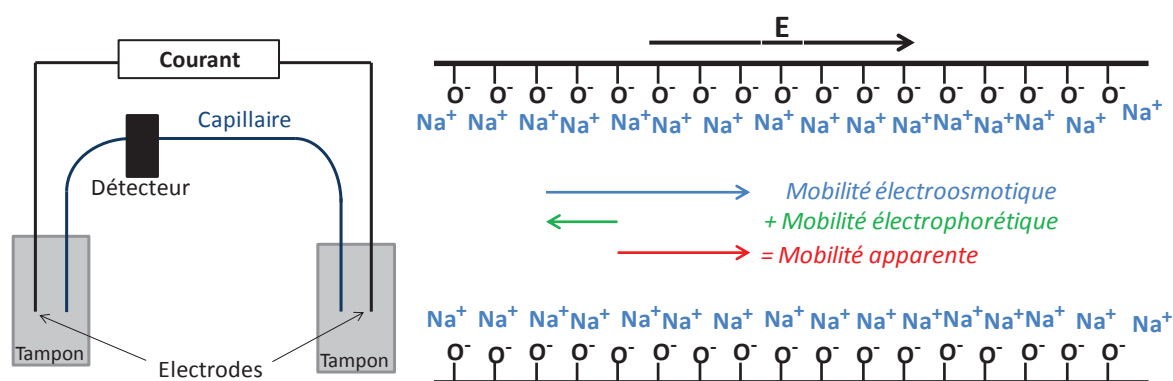


Figure 4-4 : A gauche : Schéma basique du fonctionnement de l'électrophorèse capillaire. *Figure inspirée de la référence 1.* A droite : représentation des différents types de mobilités présentes dans le capillaire sous l'application d'un champ électrique. *Figure inspirée de la référence 2.*

- *Produits*

Les produits chimiques proviennent de Sigma Aldrich sauf indication contraire. L'eau utilisée est de qualité Milli-Q (Millipore). Poly(styrène sulfonate de sodium) : $M_w \sim 1\,106 \text{ g mol}^{-1}$ (PSS1000k) et $M_w \sim 7104 \text{ g mol}^{-1}$ (PSS70k). Poly(acide méthacrylique) : $M_w \sim 1104 \text{ g mol}^{-1}$. Le PAMA provient de Polysciences. Le tampon borate de sodium a été préparé à 200 mmol L^{-1} d'acide borique, titré à pH 9,2 avec de l'hydroxyde de sodium 10 M, puis une dilution avec de l'eau a été effectuée pour obtenir une concentration de 200 mmol L^{-1} . L'oligo(acide acrylique) AA4 a été synthétisé par Y. Guillaneuf selon Gaborieau et al.³

- *Matériel, analyses et traitement des données*

Les échantillons (10 mg) ont été dissous dans l'eau (1 mL) pendant un jour pour permettre la solubilisation complète du polymère. 10 μL de DMSO ont été ajoutés pour la mesure du flux électroosmotique. La solution de borate de sodium à 200 mmol L^{-1} est utilisée comme tampon à pH 9,2^{2, 3} et filtrée avec un filtre Millipore (0,2 μm). Les séparations par électrophorèse capillaire ont été effectuées avec les systèmes 7 100 CE (Agilent Technologies) et HP 3D CE (HP). Des capillaires en quarts avec un revêtement externe en polyimide (50 μm ID, Polymicro, USA) ont été utilisés. Les mesures ont été effectuées à l'aide d'un capillaire de 80,1 cm dont la longueur au détecteur est de 71,6 cm. Le capillaire contient une fenêtre de détection haute sensibilité contenant un « trajet de lumière étendue ».

Le prétraitement s'effectue par un lavage initial de 10 minutes avec une solution de NaOH (1 M), suivi par un lavage de 5 minutes avec une solution de NaOH (0,1M), puis un lavage final de 10 minutes avec l'eau Milli-Q. Le capillaire et l'appareil d'analyse sont validés pour chaque session de mesure par l'injection du standard oligo(acide acrylique) AA4. Les détections s'effectuent par absorption UV à deux longueurs d'onde différentes dans le but de détecter les deux comonomères à 195,5 nm et seulement les unités monomère SS à 234,1 nm. Les données ont été acquises par le logiciel Chemstation A.10.01. Le traitement des résultats a été réalisé à l'aide du logiciel Origin 8.5.1. La mobilité électrophorétique est utilisée au lieu du temps de migration pour permettre la reproduction des résultats par les autres mais aussi parce que la mobilité caractérise les propriétés physiques du copolymère.⁴

4.5 Caractérisation des latex

4.5.1 Analyses gravimétriques

L'analyse gravimétrique est une technique utilisée pour déterminer les conversions globales massiques des monomères, noté x_m . Cette analyse repose sur le fait que les monomères utilisés sont volatils contrairement aux polymères dérivés. Une masse précisément pesée de latex (environ 1 g) est placée sous extraction d'air à température ambiante pendant une nuit puis dans une étuve à 105 °C jusqu'à obtenir une masse constante. La valeur de l'extrait sec (ES) permet d'accéder à la conversion en monomère (x_m).

Cette analyse est calculée de façon différente en fonction du mode de polymérisation en émulsion. La conversion en monomère pour la polymérisation en émulsion batch *ab initio* est exprimée par l'équation 4-15.

$$x_m = \frac{\tau_{\text{polymère}}}{\tau_{\text{sol}}} = \frac{ES - \tau_{\text{NV}}}{\tau_{\text{sol}}} \quad (4-15)$$

avec	x_m	la conversion en monomère,
	$\tau_{\text{polymère}}$	le taux de polymère expérimental,
	τ_{sol}	le taux de polymère théorique (masse initiale de monomère / masse totale),
	ES	l'extrait sec,
	τ_{NV}	le taux de composés non volatils (hors polymère).

La conversion en monomère pour la polymérisation en émulsion monotope est exprimée par l'équation 4-16.

$$x_m = \frac{TS_{\text{exp}} - TS_{\text{th initial}}^{\text{macro}}}{TS_{\text{th},x=1} - TS_{\text{th initial}}^{\text{macro}}} \quad (4-16)$$

avec $TS_{\text{exp}} = \frac{m_{\text{latex sec}}}{m_{\text{latex}}}$, $TS_{\text{th initial}}^{\text{macro}} = \frac{m_{\text{solide}}^{\text{macro}}}{m_{\text{total}}^{\text{émulsion}}}$ et $TS_{\text{th},x=1} = \frac{m_{\text{solide}} + m_{\text{AMA}} + m_{\text{MAM}} + m_{\text{St}}}{m_{\text{tot}}}$ (m_{solide} comprend les sels et le monomère SS).

4.5.2 Diffusion Dynamique de la Lumière

Les analyses sont effectuées sur un Zetasizer Nano Series (Nano ZS Zen 3 600) de Malvern Instruments à 25 °C avec un angle de 173 °C. L'échantillon dilué dans de l'eau permutée et filtrée est introduit dans une cuve en polystyrène. Les résultats sont traités avec le logiciel Zetasizer version 6.2. L'instrument est calibré avec un échantillon standard de latex de polystyrène dans l'eau avec des particules de 220 nm ± 6 nm. Pour toutes les analyses, le diamètre moyenné en intensité (D_i), le facteur de polydispersité (PDI) et parfois le diamètre moyen Z_{av} sont calculés à partir d'une moyenne de trois séries de mesures.

4.5.3 Microscopie Electronique à Transmission

Ces analyses ont été réalisées en libre service au centre technologique des microstructures (CTμ) à l'Université Claude Bernard Lyon 1, après avoir acquis la formation à la microscopie électronique en transmission conventionnelle.

- *Principe*

Un faisceau d'électrons est envoyé sur un échantillon mince (épaisseur de l'ordre de 100 nm) dans une colonne sous ultravide. Le faisceau est orienté grâce à un système de lentilles électromagnétiques et traverse l'échantillon. Les principales interactions électrons/matière sont les diffusions élastiques et inélastiques. Le faisceau d'électrons transmis passe alors par un système de lentilles de grandissement qui projettent l'image de l'échantillon reflétant ainsi sa structure interne, Figure 4-5. Les éléments

lourds diffusant plus d'électrons que les éléments légers, apparaissent plus contrastés (zone sombre de l'image). Les clichés sont alors pris à l'aide d'une caméra.

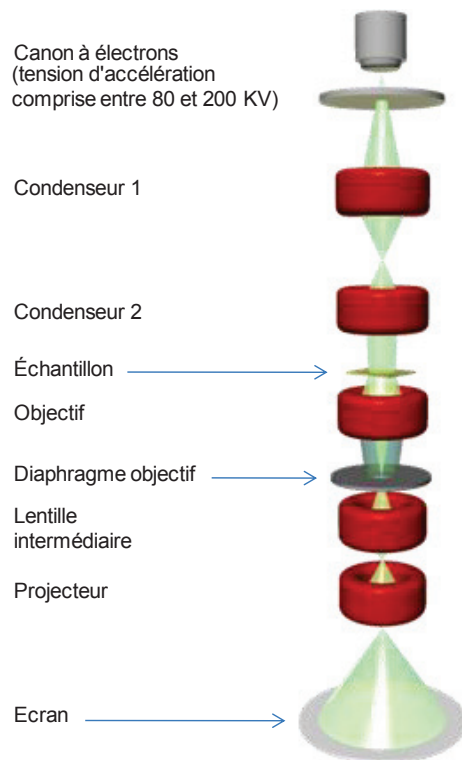


Figure 4-5 : Schéma de fonctionnement du microscope électronique à transmission *Figure issue des supports informatiques utilisés lors de la formation effectuée par le CTμ.*

- *Matériel*

Toutes les particules sont observées à l'aide d'un microscope électronique à transmission Philips CM120 en mode conventionnel à 80 keV avec une gamme de grossissements de 31 à 660K. L'acquisition des images numériques est effectuée avec une caméra GATAN Orius 200 2K × 2K.

- *Préparation des échantillons*

Les échantillons de latex sont dilués dans l'eau désionisée puis déposés sur une grille en cuivre recouverte d'un mince film de carbone et de Formvar et séché à température ambiante pendant une journée. Pour les latex réticulés, des grilles Formar en cuivre avec un revêtement silicone sont utilisées car elles sont plus résistantes au THF.

Pour les latex contenant de grosses particules (types fibres et vésicules). La dilution est effectuée en mélangeant une goutte de latex (s'il est liquide) ou une pointe de spatule (s'il est visqueux) dans 8 mL d'eau déionisée. Une série de dilutions sera effectuée jusqu'à obtenir une solution translucide si la dilution de départ ne l'est pas. L'opacité ne doit presque plus être décelable.

4.5.4 pH-métrie

Le pH des solutions est mesuré à l'aide d'un pH-mètre Mettler Toledo Seven Easy muni d'une électrode combinée Ag/AgCl, modèle Mettler Routine Pro, système Argental™ (3 mol L⁻¹ KCl + H₂O). Le pH des latex est déterminé à l'aide du même pH-mètre, muni d'une électrode combinée Ag/AgCl, modèle Mettler Expert Pro, système Argental™ (3 mol L⁻¹ KCl + H₂O).

Avant chaque mesure, l'appareil est calibré avec des solutions tampons standards. L'électrode est plongée dans l'échantillon à analyser jusqu'à l'équilibre de la valeur du pH.

4.5.5 Rhéologie des latex

Ces analyses ont été effectuées par Rabi Inoubli au sein du GRL à Lacq chez Arkema.

Le comportement rhéologique des latex synthétisés est étudié à l'aide d'un rhéomètre AntonPaar MCR301 à contrainte imposée, équipée d'une géométrie couette. Cela permet, en sollicitation permanente ou oscillatoire, d'analyser les comportements rhéologiques (viscosité en fonction de la vitesse de cisaillement, module élastique G' et visqueux G'' en fonction des fréquences de sollicitation...) de systèmes ou solutions peu visqueux. Il s'agit de deux cylindres coaxiaux verticaux, entre lesquels le fluide à analyser est introduit (diamètre du cylindre interne = 26,6 mm, diamètre du cylindre externe = 27,6 mm). Le cylindre extérieur est fixe tandis que le cylindre intérieur est animé d'un mouvement de rotation. Le réglage de l'entrefer entre les cylindres est commandé automatiquement (système AGC/AGS) et vaut 1 mm. Les vitesses de cisaillement sont augmentées de 0,1 s⁻¹ à 100 s⁻¹.

Le comportement rhéologique des latex plus visqueux, et plus particulièrement les latex de morphologie fibrillaire non dilués, est évalué via le même rhéomètre équipé d'un système de plateau avec une géométrie plan-plan (diamètre = 20 mm, 1 mm < entrefer < 2 mm). Les vitesses de cisaillement sont augmentées de 0,1 s⁻¹ à 100 s⁻¹. Les mesures des modules G' et G'' en fonction du taux de déformation pour les latex visqueux sont aussi effectuées avec cette géométrie.

Les données sont traitées avec le logiciel RHEOPLUS/32, version 3.40.

4.6 Références Bibliographiques

1. Weinberger, R., *Practical capillary electrophoresis*. Academic Press: San diego, CA, 2000.
2. Castignolles, P.; Gaborieau, M.; Hilder, E. F.; Sprong, E.; Ferguson, C. J.; Gilbert, R. G. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27, (1), 42-46.
3. Gaborieau, M.; Causon, T. J.; Guillaneuf, Y.; Hilder, E. F.; Castignolles, P. *Aust. J. Chem.* **2010**, 63, (8), 1219-1226.
4. Starkweather, M. E.; Hoagland, D. A.; Muthukumar, M. *Macromolecules* **2000**, 33, (4), 1245-1253.

Conclusion générale

Ce travail de thèse a traité de la synthèse de macroalcoxyamines à base SG1, hydrosolubles, à partir d'acide méthacrylique et de styrène sulfonate de sodium. Leur utilisation comme macroamorceurs lors de la polymérisation de monomères hydrophobes en émulsion sans tensioactif a permis l'obtention de nano-objets présentant des morphologies variées. L'obtention de latex possédant des propriétés optimales permet de les utiliser dans de nombreuses applications. De plus, la simplification du procédé en diminuant le nombre d'étapes de la synthèse est une condition nécessaire pour un procédé viable industriellement. L'objectif de ce travail a été d'optimiser la synthèse de ces latex, en particulier ceux présentant une morphologie fibrillaire.

Dans un premier temps, la synthèse de la macroalcoxyamine à base SG1 a été étudiée. Son caractère vivant a été démontré lors de synthèses effectuées en solution dans le DMSO. Un suivi cinétique de la polymérisation *in situ* par RMN a permis d'identifier les espèces issues de la dégradation du SG1 en présence des radicaux portés par des unités méthacrylate. La synthèse de macroalcoxyamines en solution aqueuse basique (pH = 7,5) à partir de méthacrylate de sodium avec un faible pourcentage de styrène sulfonate de sodium n'est pas contrôlée. En revanche, en solution aqueuse acide (pH = 3,5) les polymérisations remplissent les critères d'un système contrôlé, même si le taux de chaînes vivantes diminue avec le temps. La température, la concentration initiale en monomères et en amorceur, ainsi que la fraction initiale de styrène sulfonate de sodium ont été variées. Les rapports de réactivité du système de copolymérisation ont été déterminés dans l'eau ($r_{AMA} = 0,44$ et $r_{SS} = 1,16$). La synthèse *in situ* de la macroalcoxyamine à des températures basses (65 °C) pour une M_n visée de 10 000 g mol⁻¹ dans l'eau permet d'envisager la polymérisation en émulsion sans tensioactif en un minimum d'étapes. Enfin, une étude sur la séparation des macroalcoxyamines par électrophorèse capillaire a démontré le potentiel de cette technique pour déterminer leur composition et leur distribution de composition.

La polymérisation radicalaire contrôlée par le nitroxyde SG1 en émulsion sans tensioactif en procédé batch *ab initio* a ensuite été étudiée après purification du macroamorceur ($M_n = 5\ 600$ g mol⁻¹) préalablement synthétisé dans le DMSO à 76 °C. L'extension de chaînes dans l'eau à partir du méthacrylate de méthyle et du styrène, amorcée par la macroalcoxyamine, a permis d'obtenir des latex stables avec un taux de solide de 20%. Des conversions élevées (jusqu'à 88% massique) ont pu être atteintes en 180 minutes. Le taux d'hydrophilie du copolymère amphiphile dibloc a été diminué et différents types de morphologie ont été obtenus, à savoir des sphères, des fibres, puis des vésicules. L'extrapolation de la synthèse du latex présentant une morphologie fibrillaire dans le réacteur d'un litre du GRL d'Arkema a été un succès et a permis de synthétiser 7 fois plus de latex qu'au laboratoire C2P2.

Cependant, la multiplicité des étapes de synthèse et la purification de la macroalcoxyamine ne permet pas de produire aisément le latex de façon industrielle. C'est pourquoi, des conditions monotopes ont été établies. Pour cela, les macroalcoxyamines ($M_n = 3\ 600\ \text{g mol}^{-1}$) sont synthétisées directement dans l'eau. Elles sont utilisées sans purification et dans le même réacteur pour amorcer et contrôler la copolymérisation en émulsion du méthacrylate de méthyle et du styrène. Lors de la synthèse de la macroalcoxyamine *in situ*, la polymérisation est stoppée aux faibles conversions pour avoir le maximum de chaînes vivantes. Les monomères hydrophiles ne sont donc pas tous consommés et alors que les monomères hydrophobes sont ajoutés. Le système qui contient un mélange de monomères hydrophiles et hydrophobes conduit à un copolymère dibloc avec une « charnière » à gradient de composition contenant les deux types de monomères. La structure du copolymère n'est donc pas la même en fonction du procédé puisque un copolymère dibloc bien défini est obtenu lors du procédé réalisé en deux étapes. Néanmoins, des latex stables obtenus par auto-assemblage des copolymères à blocs amphiphiles sont formés ici sans tensioactif pour des taux de solide élevés (33%). De plus, des conversions élevées (jusqu'à 90%) sont obtenues au bout de 90 minutes. En fonction des conditions de polymérisation, les nano-objets formés peuvent également présenter des morphologies variées (sphères, fibres, vésicules). La vitesse d'agitation pour l'obtention de latex contenant des fibres s'est révélée être un paramètre important. L'obtention de latex par extension de chaînes à partir du méthacrylate de *n*-butyle permet d'obtenir des latex plus stables qu'avec le méthacrylate de méthyle, tout en conduisant à des conversions élevées (jusqu'à 96%). En effet, la faible T_g du poly(méthacrylate de *n*-butyle) pendant la croissance du bloc hydrophobe permet une meilleure réorganisation des chaînes à base de PMABu pour former d'autres morphologies. Des diagrammes de phase ont été établis pour les deux monomères (MAM et MABu), permettant de définir les morphologies souhaitées en variant le taux d'hydrophilie et le taux de solide. La réticulation des latex à base de méthacrylate de *n*-butyle contenant des fibres (taux d'hydrophilie théorique de 10,2% pour un taux de solide de 24,2%) a été optimisée et a permis de figer les morphologies.

Ces latex présentent des propriétés rhéologiques particulières en fonction de la morphologie obtenue. En effet, ceux contenant des sphères et des vésicules ont un comportement de fluides newtoniens. En revanche, les latex fibrillaires ont un comportement de solide viscoélastique et dans les conditions diluées ces latex présentent des propriétés rhéofluidifiantes. Enfin, la résistance des fibres au pH et leur tenue en température (140 °C) et dans le temps (96 h) permet de mettre en évidence la grande stabilité de ces dernières. Leurs propriétés particulières et leur résistance aux paramètres extérieurs donnent la possibilité d'utiliser ces latex dans de nombreuses applications.

La synthèse de ces latex réticulés et recuits en conditions monotopes a été un succès. La consommation des monomères résiduels volatils est déjà élevée après l'étape de recuit (< 98%) mais reste à optimiser pour répondre aux exigences de production industrielle (ordre de grandeur du ppm). L'extrapolation de la synthèse de ces latex à de gros volumes (5 L) dans le réacteur industriel d'Arkema est en cours. Elle laisse présager une optimisation importante par la robustesse du réacteur Arkema comparé au réacteur C2P2 en termes d'agitation, du contrôle de la température etc, mais

également en termes de procédé notamment par la mise en place d'un dispositif de couple d'agitation. Ce dernier permettrait de mesurer la viscosité en temps réel et d'indiquer le moment idéal (augmentation de la viscosité) pour ajouter le réticulant, juste après que les fibres aient été formées.

Annexes

ANNEXE A

Détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de l'homopolymérisation des monomères de type méthacrylate

Cette annexe A se rapporte aux données présentées dans le Chapitre 2 « Synthèse de macroalcoxyamines », partie 2.3 sur la détermination par RMN des espèces issues de la dégradation du nitroxyde SG1 lors de l'homopolymérisation des monomères de type méthacrylate.

- **RMN ^1H du BlocBuilder[®] MA**

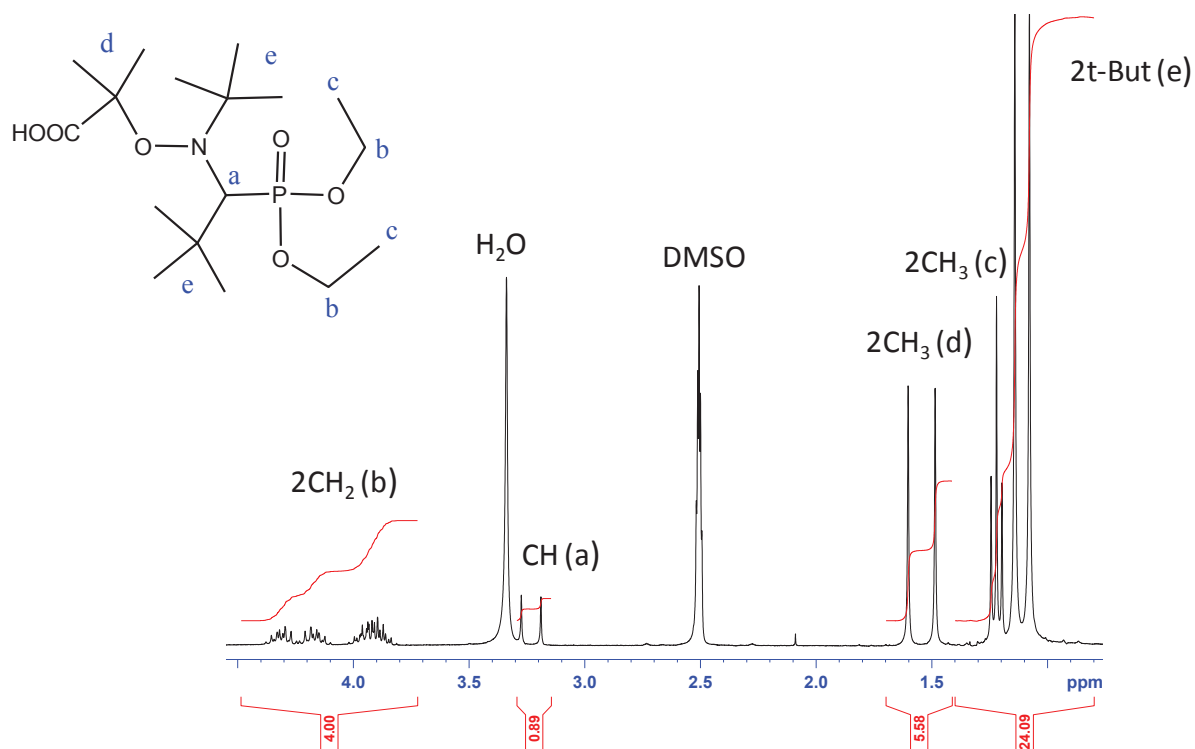


Figure A-1 : Spectre RMN ^1H du BlocBuilder[®] MA dans le DMSO-d_6 .

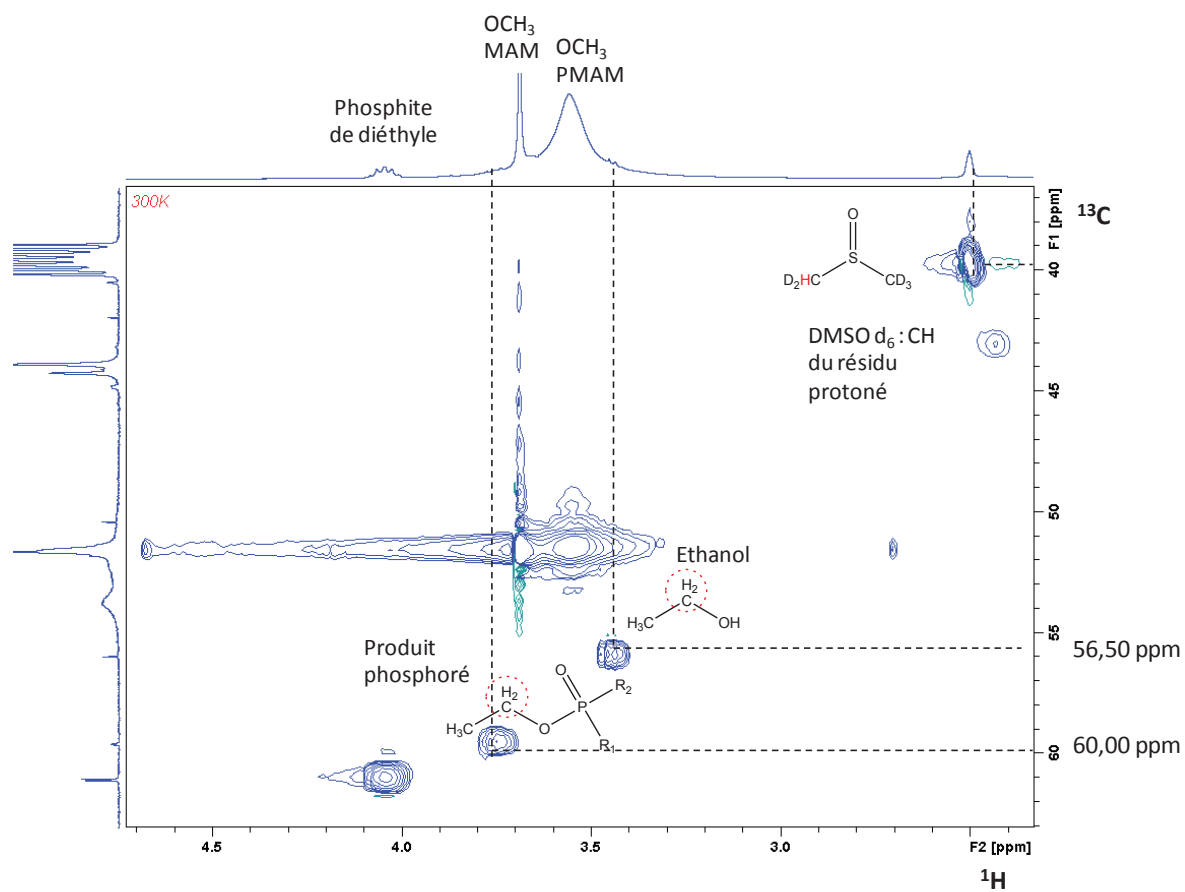
• HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ 

Figure A-2 : Spectre HSQC $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ du produit final issu de l'homopolymérisation du MAM (EG137) après retour à 27 °C.

- COSY $^1\text{H}/^1\text{H}$

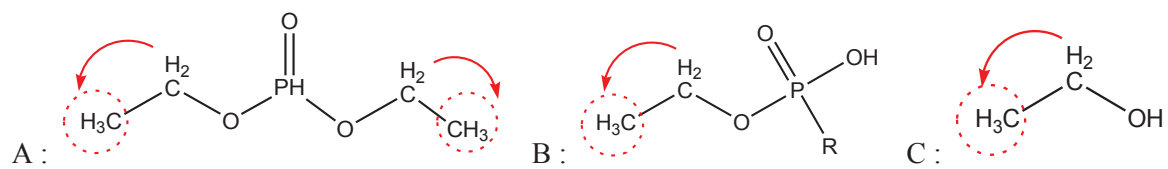
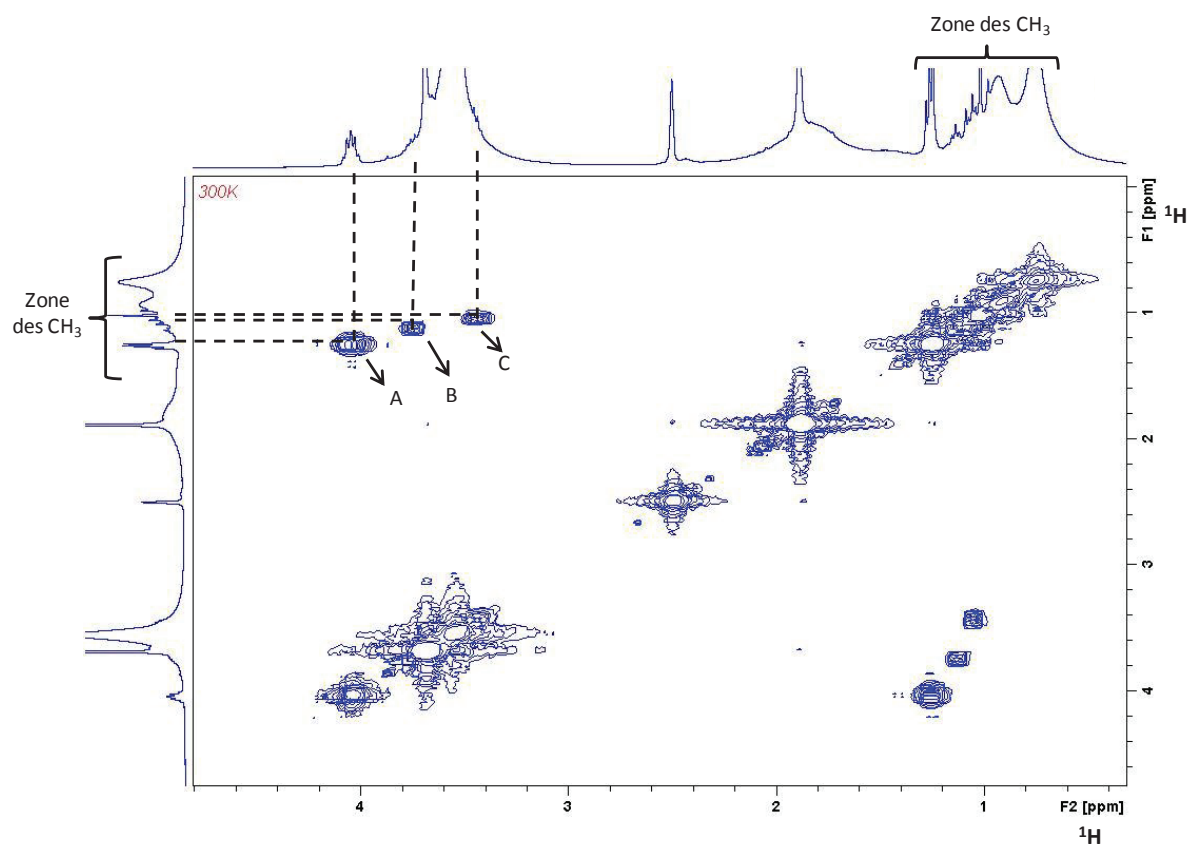


Figure A-3 : Analyse COSY $^1\text{H}/^1\text{H}$ du produit final issu de l'homopolymérisation du MAM (EG137) après retour à 27 °C. A : Phosphite de diéthyle. B : Ester d'acide phosphorique R = H, OH ou OCH_2CH_3 . C :

Ethanol. : Corrélation observée.

- RMN ^{13}C

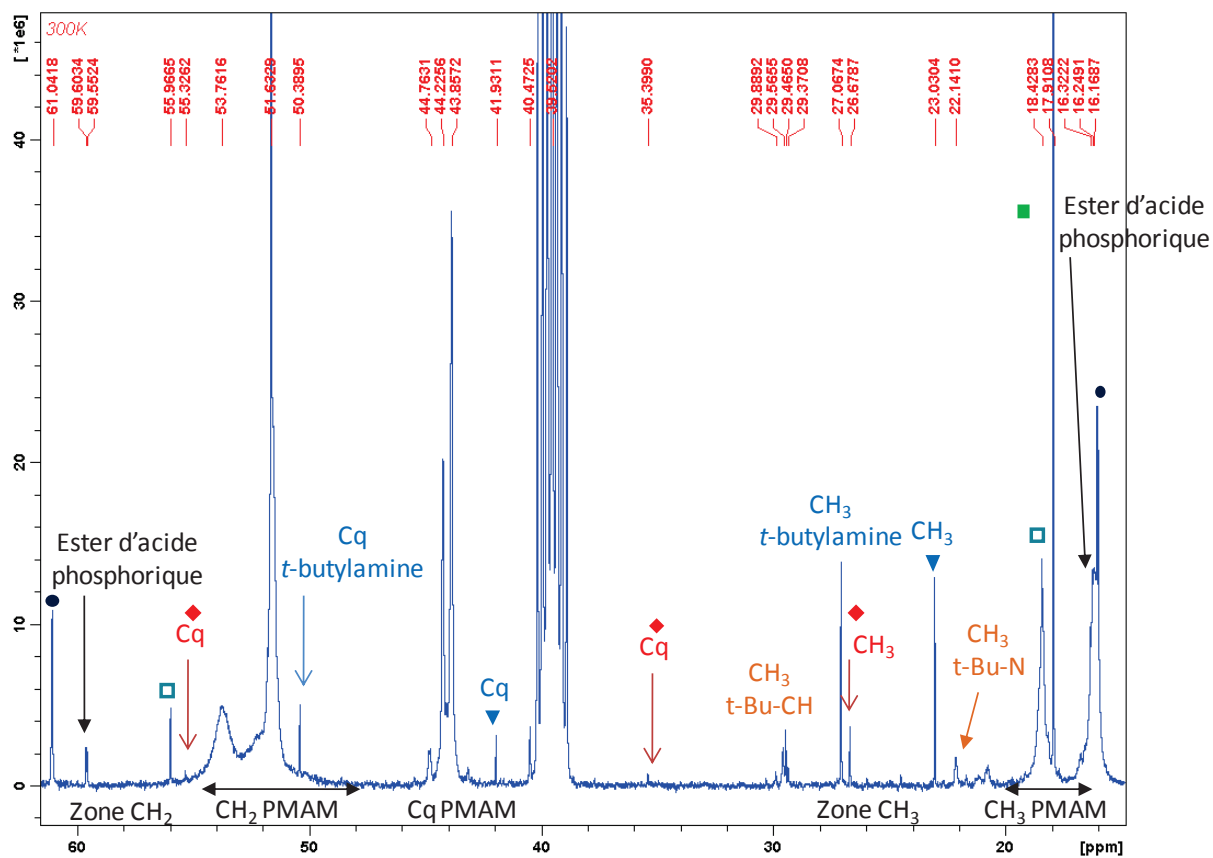


Figure A-4 : Spectre RMN ^{13}C (15 à 62 ppm) du produit final issu de l'homopolymérisation du MAM (EG137) après retour à 27 °C. ■ : Acide méthacrylique. ● : Phosphite de diéthyle. ▲ : Acétone. ▼ : Triméthylacétaldéhyde. □ : Ethanol. Cq : Carbone quaternaire. ◆ : Espèce A.

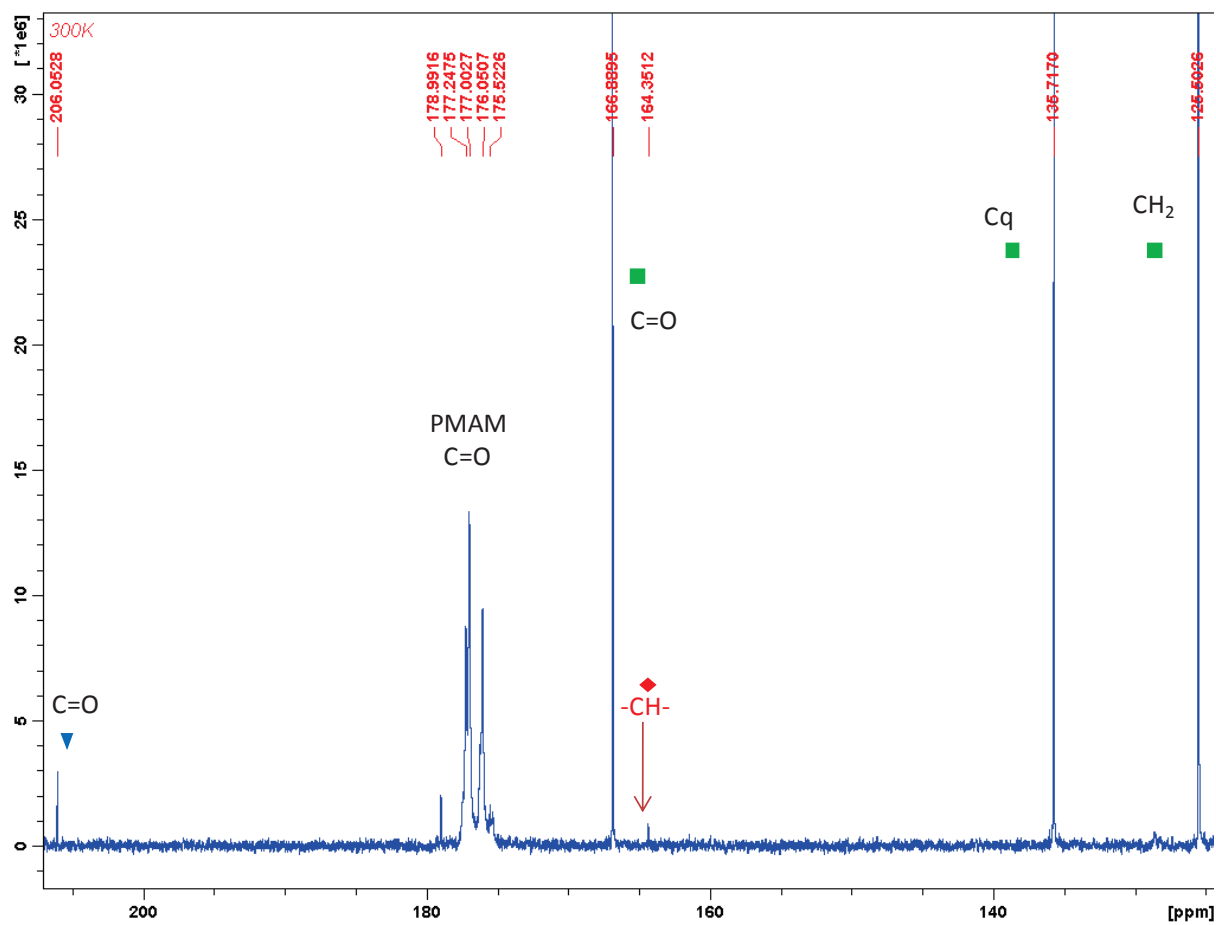


Figure A-5 : Spectre RMN ^{13}C (123 à 213 ppm) du produit final issu de l'homopolymérisation du MAM (EG137) après retour à 27 °C. ▼ : Triméthylacétaldéhyde. ■ : Méthacrylate de méthyle. ◆ : Espèce A.

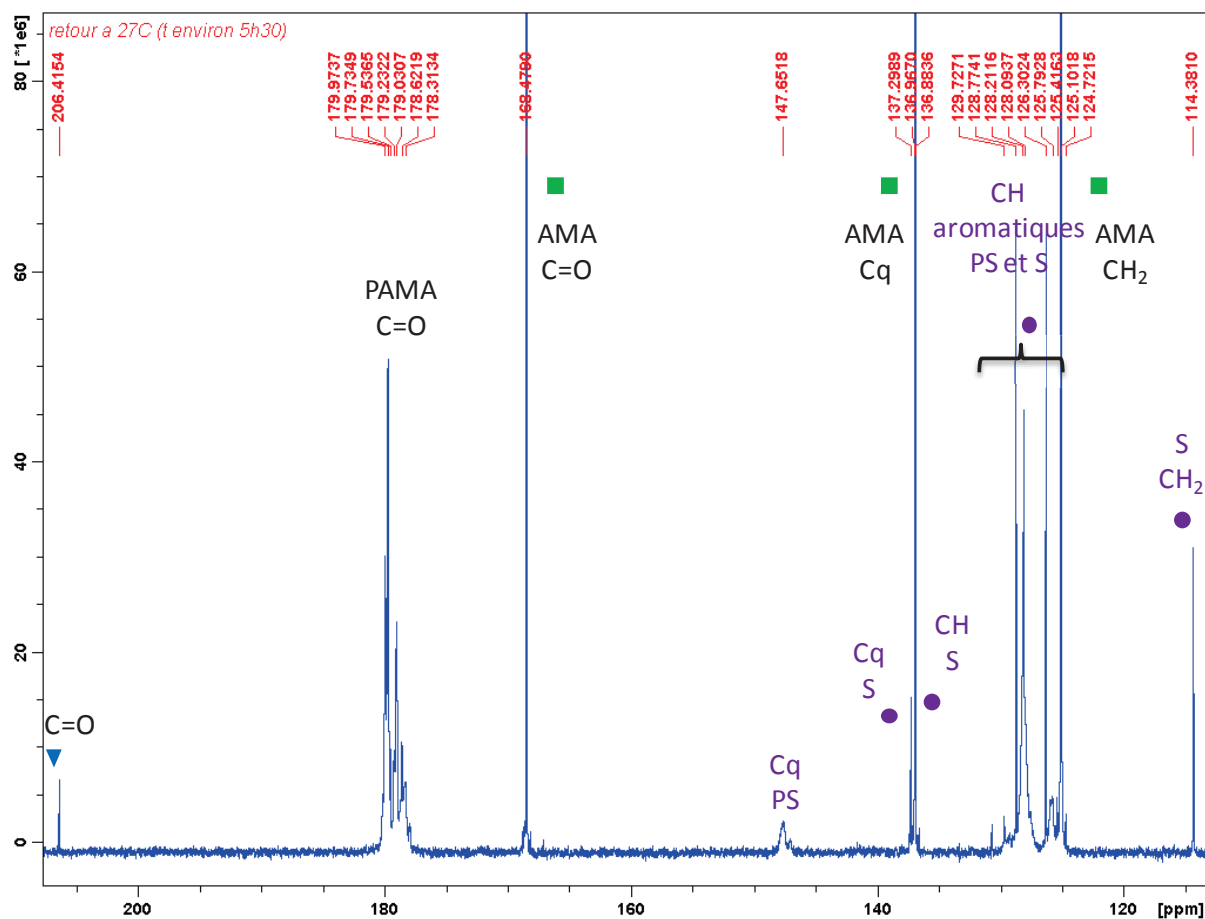


Figure A-6 : Spectre RMN ^{13}C (115 à 210 ppm) du produit final issu de la copolymérisation de l'AMA avec le styrène, après retour à 27 °C (EG123). ▼ : Triméthylacétaldéhyde. ■ : Acide méthacrylique. ● : Styrène. Cq : Carbone quaternaire.

- RMN ^1H

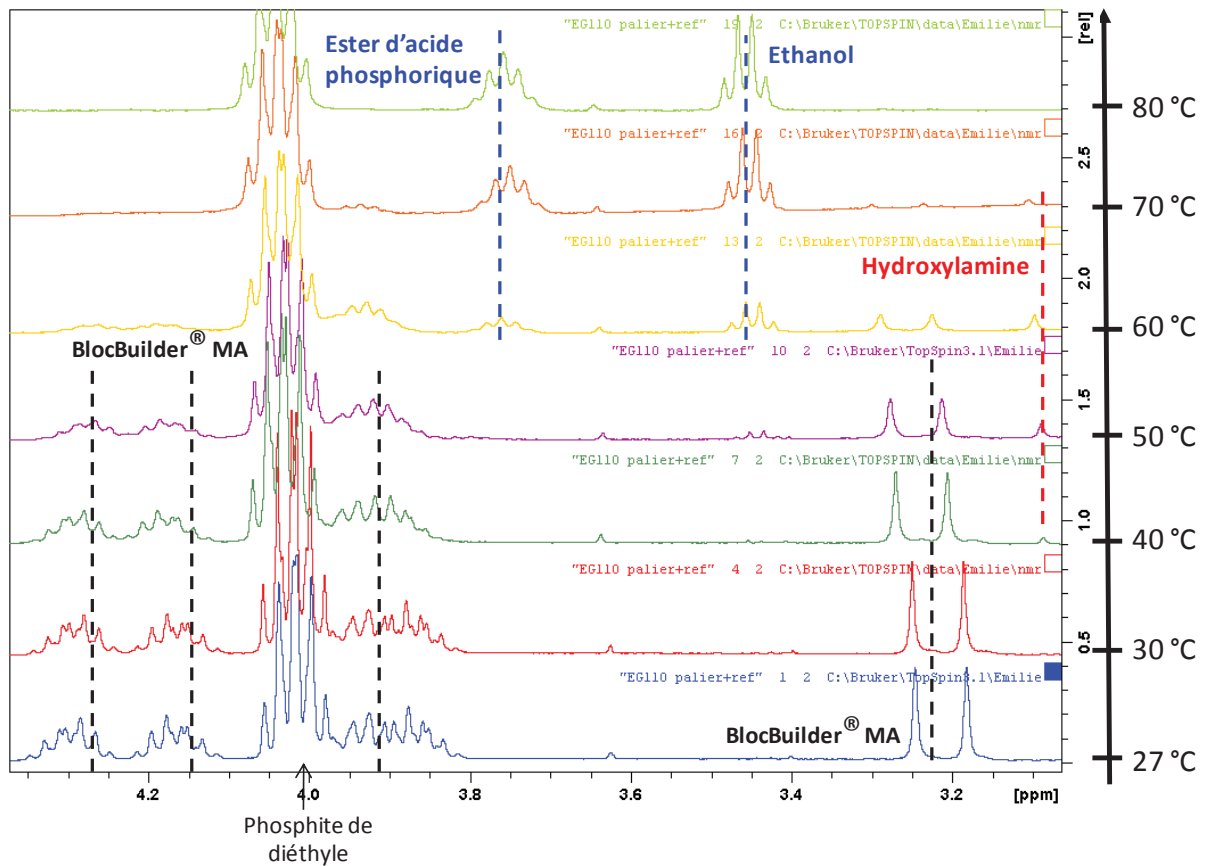


Figure A-7 : Superposition des spectres RMN ^1H à chaque température. Représentation aux faibles déplacements chimiques (EG110). Une attente de 15 minutes est imposée entre chaque température et les analyses durent 15 minutes pour chacun de ces paliers.

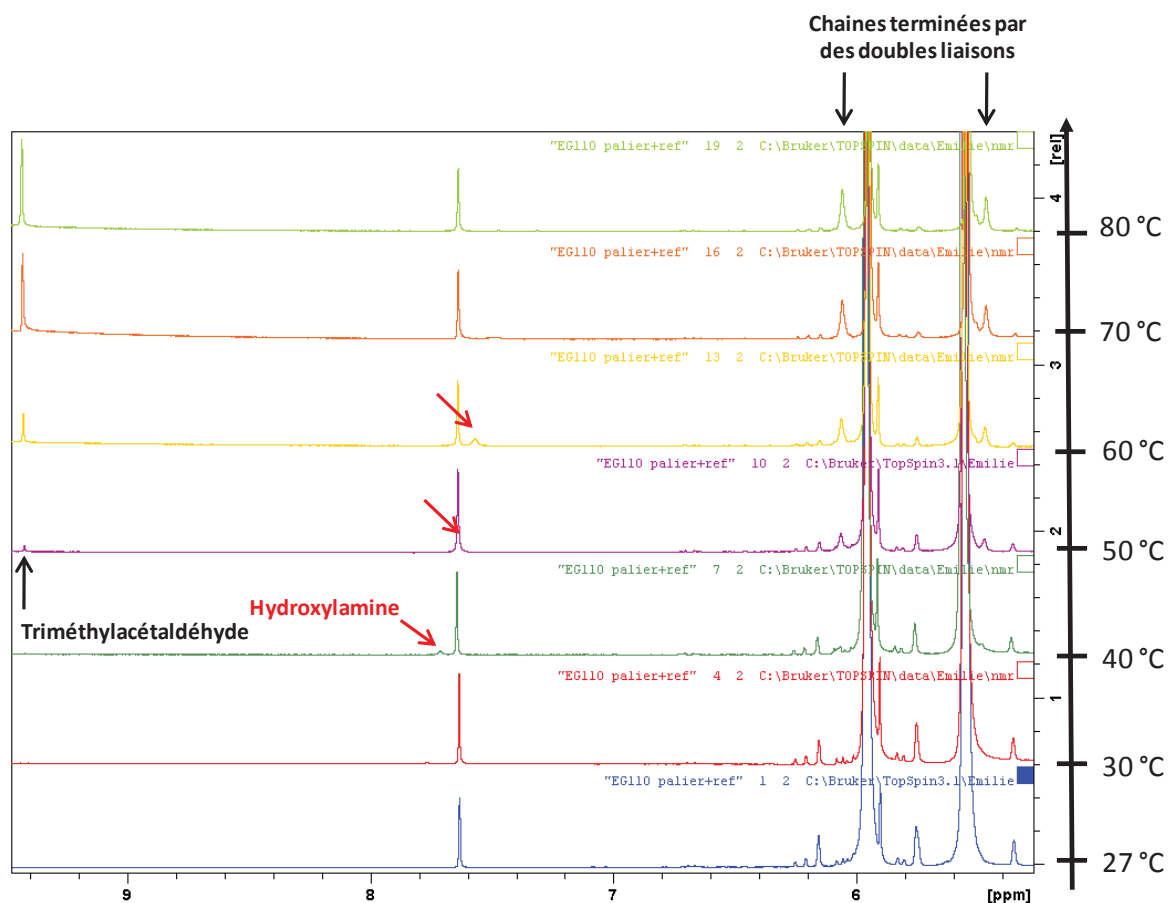


Figure A-8 : Superposition des spectres RMN ^1H à chaque température. Représentation aux déplacements chimiques élevés (EG110). Une attente de 15 minutes est imposée entre chaque température et les analyses durent 15 minutes pour chacun de ces paliers.

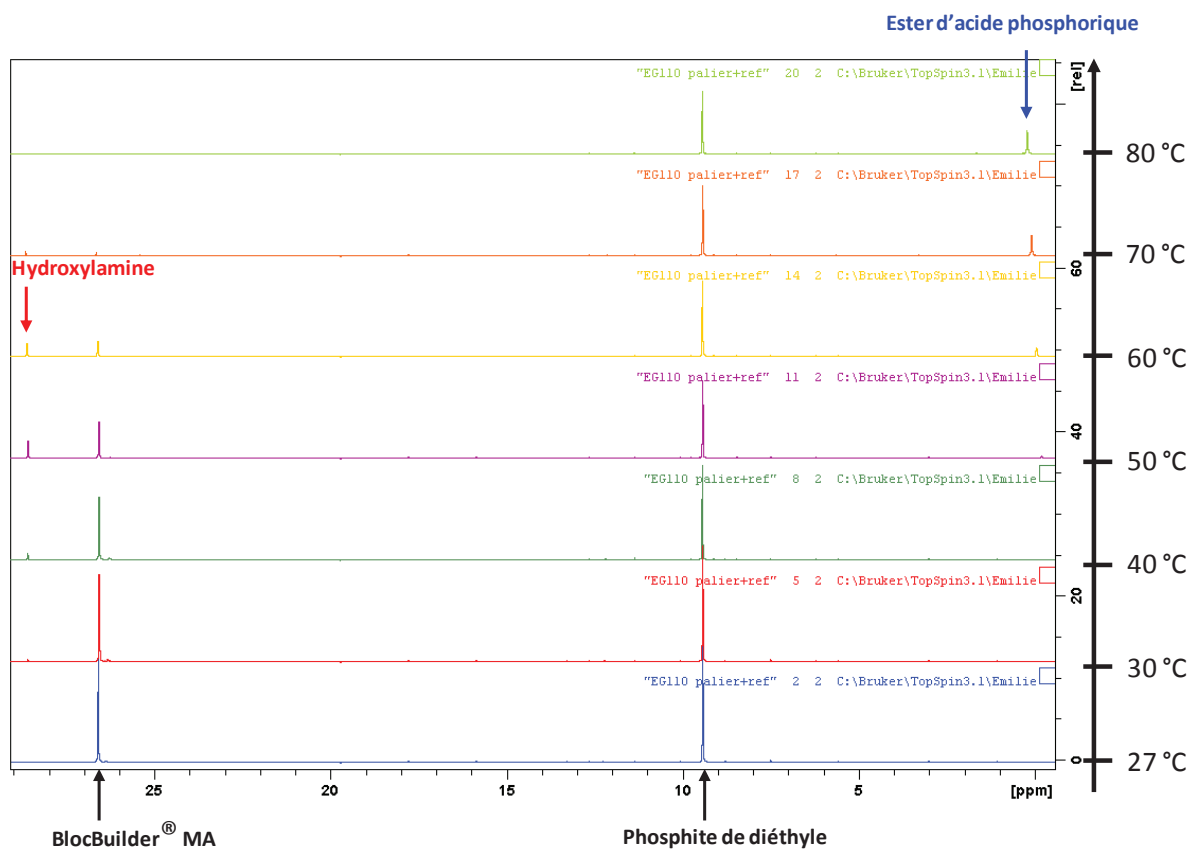
• RMN ^{31}P 

Figure A-9 : Superposition des spectres RMN ^{31}P à chaque température pour l'homopolymérisation de l'AMA (EG110). Une attente de 15 minutes est imposée entre chaque température et les analyses durent 15 minutes pour chacun de ces paliers.

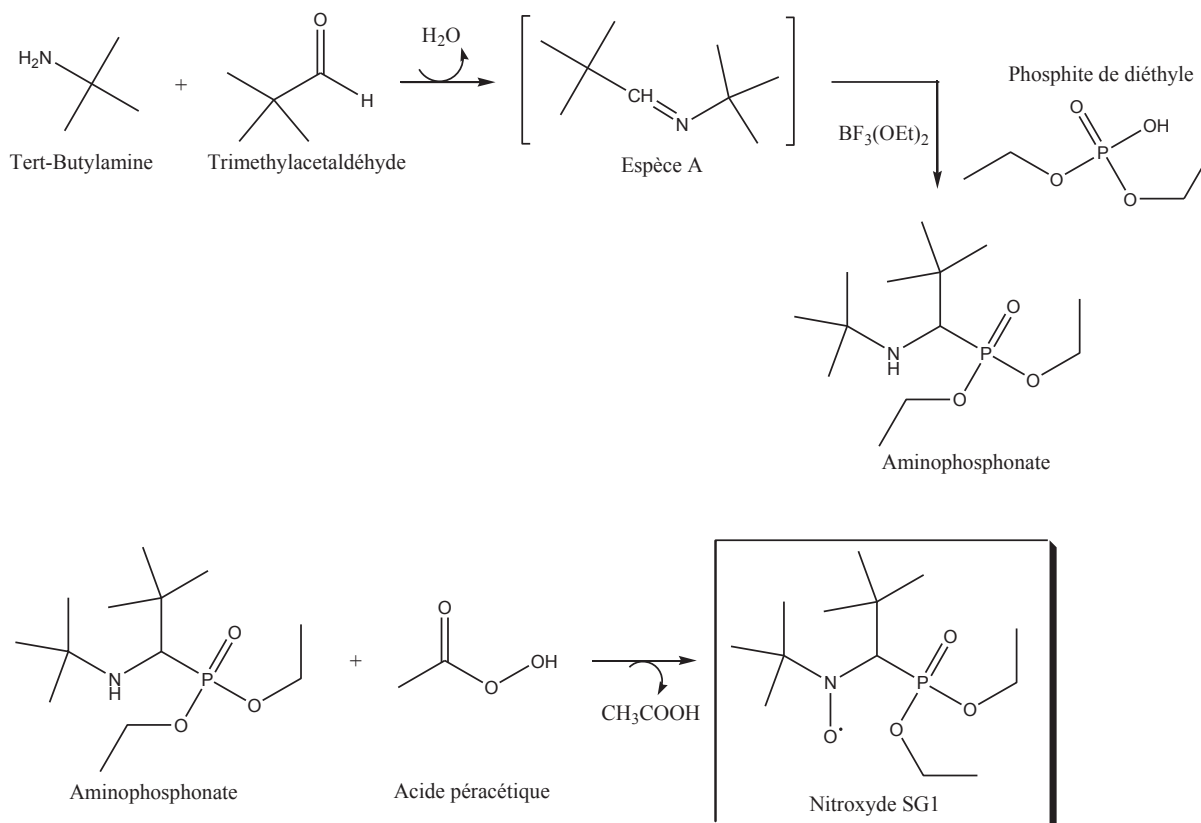


Figure A-10 : Chemin de synthèse du nitroxyde SG1.¹

¹ Guerret, O.; Couturier, J.-L.; Lutz, J.-F.; Le, M. C.; Robin, S.; Vuillemin, B. Alkoxyamine phosphonates and their use as polymerization catalysts. WO2000071501A1, 2000.

ANNEXE B

Méthodes de détermination des rapports de réactivité de deux monomères lors de leur copolymérisation

Cette annexe B se rapporte au Chapitre 2 « Synthèse de macroalcoxyamines », concernant la partie 2.4 sur l'étude de la synthèse de macroalcoxyamines en solution aqueuse. Elle décrit les méthodes de détermination des rapports de réactivité de deux monomères lors de leur copolymérisation radicalaire statistique.

Pour obtenir des matériaux aux propriétés bien particulières, il est courant d'effectuer des polymérisations comprenant des monomères de natures différentes, à savoir deux monomères dans le cas de la copolymérisation.

Le modèle d'une copolymérisation statistique doit décrire simultanément i) la composition du copolymère, ii) la distribution des séquences et iii) la cinétique de copolymérisation. Le modèle terminal et le modèle pénultième sont les principaux modèles utilisés pour la détermination de ces paramètres. Le modèle pénultième¹ tient compte de la nature de l'unité pénultième, à savoir l'avant dernière unité. Dans le modèle terminal², la réactivité du macroradical ne dépend que de la nature de l'unité terminale. Il ne décrit pas correctement l'évolution de la constante de la vitesse de propagation moyenne en fonction de la variation de la composition du mélange des monomères. Toutefois, ce modèle est bien adapté pour déterminer la composition du copolymère. Plus de précisions sur ce modèle sont données en détail par Fukuda¹ et dans la thèse de Ségolène Brusseau.

La réactivité des radicaux propageants vis-à-vis des monomères et la composition initiale du mélange de monomères influencent la répartition des unités de monomère dans la chaîne macromoléculaire. La composition du copolymère peut donc être différente de celle du mélange des monomères dont il est issu. On obtient alors une dérive de composition. Cette dernière est directement liée à la différence de réactivité des macroradicaux en croissance et à la consommation des monomères. La composition instantanée du copolymère dépend donc de la composition du mélange des monomères et des rapports de réactivités des macroradicaux.

Il est possible de calculer les rapports de réactivité de chacun des comonomères à l'aide de leurs conversions individuelles et la conversion molaire globale, déterminées par RMN ¹H lors de plusieurs suivis cinétiques de copolymérisations et dont la composition initiale du mélange des monomères est variée pour chaque série. Le modèle terminal sera alors appliqué en utilisant deux méthodes différentes.

² Fukuda, T.; Ma, Y. D.; Inagaki, H. *Macromolecules* **1985**, 18, (1), 17-26.

1) Méthode de Jaacks

Cette méthode permet de déterminer le rapport de réactivité d'un monomère A en excès par rapport au monomère B, lors d'un mélange de ces deux comonomères.³ L'hypothèse appliquée est que la propagation a lieu uniquement sur le site actif A[•]. Les équations de vitesse de consommation de chacun des monomères en négligeant la réaction de propagation sur le centre actif B[•] sont alors établies selon l'équation B-1. Cette relation, linéaire, est obtenue pour des fractions molaires en monomère B suffisamment faibles pour favoriser les macroradicaux propageant terminés par le monomère A.

$$-\frac{d[A]}{dt} = k_{p,AA}[A^{\bullet}][A] \quad \text{et} \quad -\frac{d[B]}{dt} = k_{p,BA}[B^{\bullet}][A] \quad \text{B-1}$$

Ces équations sont intégrées pour donner l'équation B-2.

$$\text{Ln} \left[\frac{[A]}{[A]_0} \right] = r_A \text{Ln} \left[\frac{[B]}{[B]_0} \right] \quad \text{autrement dit :} \quad -\text{Ln}(1 - x_A) = r_A \times (-\text{Ln}(1 - x_B)) \quad \text{B-2}$$

Finalement, la pente de la droite du graphe $-\text{Ln}(1 - x_A)$ en fonction de $-\text{Ln}(1 - x_B)$ passant par l'origine permet d'obtenir directement le rapport de réactivité du monomère A en excès lors de sa copolymérisation avec le monomère B.

2) Méthode numérique non linéaire des moindres carrés basée sur l'équation de Skeist

La méthode numérique des moindres carrés repose sur l'équation de composition de Skeist^{4,5}, équation B-3. Cette équation, tirée du modèle terminal, permet de déterminer la composition du mélange de monomères f_A et f_B , et donc indirectement F_A et F_B , la composition instantanée du copolymère en fonction de la conversion molaire globale.

$$x_{mol} = 1 - \left[\frac{f_B}{f_{B,0}} \right]^{\alpha} \times \left[\frac{f_A}{f_{A,0}} \right]^{\beta} \times \left[\frac{f_{B,0} - \delta}{f_B - \delta} \right]^{\gamma} \quad \text{B-3}$$

avec $\alpha = \frac{r_A}{1 - r_A}$; $\beta = \frac{r_B}{1 - r_B}$; $\gamma = \frac{1 - r_B \times r_A}{(1 - r_A) \times (1 - r_B)}$; $\delta = \frac{1 - r_A}{2 - r_B - r_A}$

La fraction molaire du monomère B, f_B , est tracée en fonction de la conversion molaire globale en monomères, x_{mol} , après les avoir déterminées par RMN ¹H lors du suivi cinétique de la copolymérisation. La somme des carrés des écarts entre la série de donnée expérimentales et celle obtenue par l'équation B-3, est ajustée en fixant r_A précédemment déterminé par la méthode de Jaacks, et en faisant varier le paramètre ajustable, r_B . La détermination des rapports de réactivité par la

³ Jaacks, V. *Makromol. Chem.* **1972**, 161, 161.

⁴ Skeist, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, (9), 1781-1784.

⁵ Odian, G. G., *Principles of polymerization*. J. Wiley: New York, 1994.

méthode de Skeist est effectuée par ajustement des données expérimentales avec les courbes théoriques de Skeist déterminées pour chaque série de composition initiale en monomères différente. La meilleure correspondance de toutes les courbes expérimentales avec les courbes théoriques ajustées permet de déterminer r_B .

ANNEXE C

Caractérisation des macroalcoxyamines par électrophorèse capillaire

Cette annexe C se rapporte au Chapitre 2 « Synthèse de macroalcoxyamines », concernant la partie 2.5 sur la caractérisation des macroalcoxyamines par électrophorèse capillaire (EC).

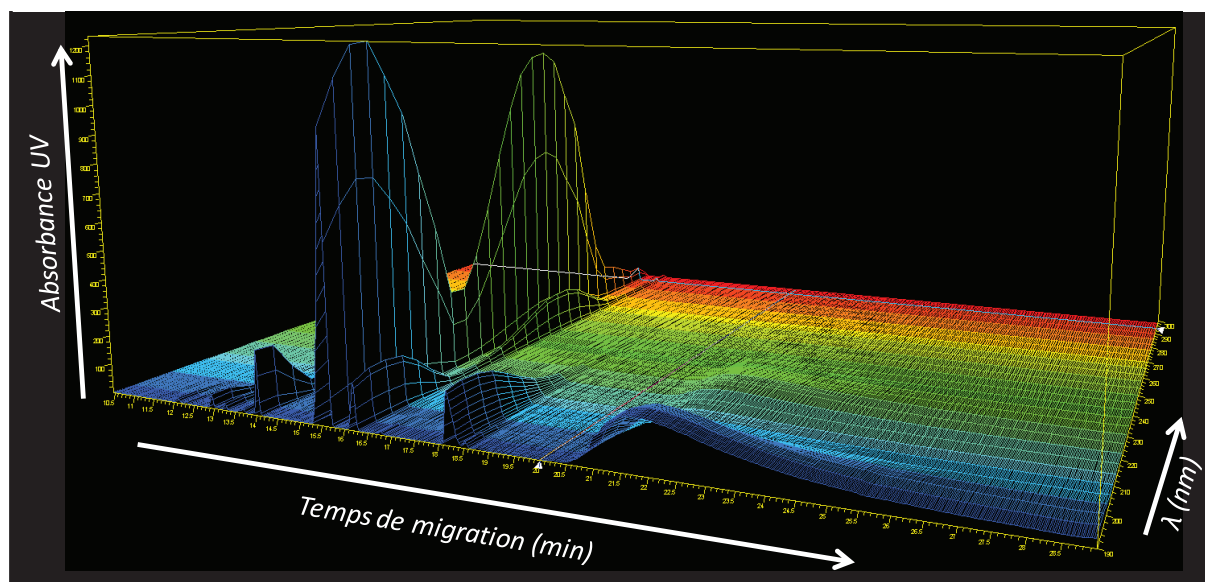


Figure C-1 : Spectre 3D de l'intensité de l'absorption UV en fonction du temps de migration du polymère EG59, obtenu par Chemistation.

Cette partie décrit l'étalonnage de la séparation par électrophorèse capillaire pour la détermination de la distribution de composition.

La concentration à l'intensité maximale du pic de polymère est calculée selon $C_i = \frac{S_{max}}{A_{tot}} * dm * C_{tot}$ avec S_{max} le maximum d'intensité du pic de polymère, A_{tot} l'intégration de l'aire du pic de polymère, $dm = dt / t^2$ entre deux points de temps de migration durant l'analyse et C_{tot} est la concentration totale de la solution. Le signal maximum est alors tracé en fonction de la concentration à chaque intensité maximale (Signal max = f(C_i), Figure C-1).

La quantification de chaque espèce est possible tout en évitant les incertitudes lors de l'élaboration du coefficient d'extinction molaire par application de la loi de Beer-Lambert et également lors de l'élaboration de la constante de calibration de la machine d'EC.

Soit $A_{\lambda}^X = a_{\lambda}^X + b_{\lambda}^X c^X$ avec x l'espèce et λ la longueur d'onde mesurée. Les constantes a_{λ}^X et b_{λ}^X sont alors déterminées pour chaque espèces et chaque longueur l'onde, à l'aide du graphe Figure C-1.

A 234,1 nm, seul le PSS absorbe. On a donc :

$$A_{234,1}^{PSS} = a_{234,1}^{PSS} + b_{234,1}^{PSS} c^{PSS}, \text{ soit } c^{PSS} = (A_{234,1}^{PSS} - a_{234,1}^{PSS}) / b_{234,1}^{PSS}.$$

A 195,5 nm, le PSS et le PAMA absorbent. On a donc :

$$A_{195,5} = A_{195,5}^{PSS} + A_{195,5}^{PMA} = a_{195,5}^{PSS} + b_{195,5}^{PSS}c^{PSS} + a_{195,5}^{PMA} + b_{195,5}^{PMA}c^{PMA},$$

$$\text{soit } c^{PMA} = (A_{195,5} - a_{195,5}^{PSS} - b_{195,5}^{PSS}c^{PSS} - a_{195,5}^{PMA}) / b_{195,5}^{PMA}.$$

On obtient finalement :

$$c^{PSS} = (A_{234,1}^{PSS} - 0,07050) / 17583$$

$$\text{et } c^{PMA} = (A_{195,5} + 1,233 - 95940c^{PSS} - 10,57) / 3355$$

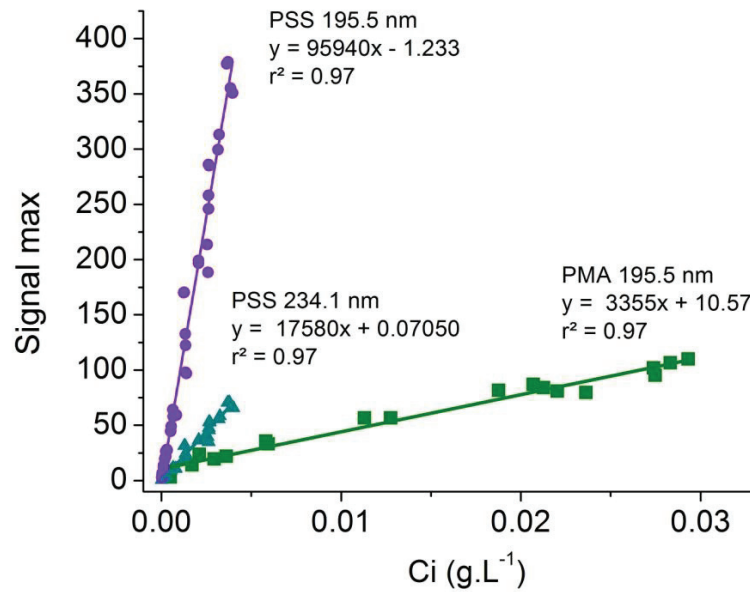


Figure C-2 : Courbe d'étalonnage de la détection par électrophorèse capillaire du PSS à 195,5 nm (ronds violets), 234,1 nm (triangles bleus) and PAMA à 195,5 nm (carrés verts).

Afin d'obtenir la composition de SS, on utilise $w_{SS} = 1 / (1 + \frac{c_{PMA}}{c_{PSS}})$. L'équation finale (C-1) sera alors la suivante :

$$w_{SS} = 1 / \left[\frac{1 + (A_{195,5} + 1,233 - 95940(A_{234,1}^{PSS} - 0,07050) / 17583) - 10,57}{3355}}{(A_{234,1}^{PSS} - 0,07050) / 17583} \right] \quad \text{C-1}$$

ANNEXE D**Publication scientifique**

La publication concerne le Chapitre 3, partie 2, sur le procédé batch ab initio en deux étapes.

Groison, E.; Brusseau, S.; D'Agosto, F.; Magnet, S.; Inoubli, R.; Couvreur, L.;
Charleux, B. *ACS Macro Letters* **2012**, 1, 47-51

ACS **Macro Letters**

Letter

pubs.acs.org/macroletters

Well-Defined Amphiphilic Block Copolymer Nanoobjects via Nitroxide-Mediated Emulsion Polymerization

Emilie Groison,[†] Ségolène Brusseau,^{†,‡} Franck D'Agosto,[†] Stéphanie Magnet,[§] Rabi Inoubli,[§] Laurence Couvreur,^{||} and Bernadette Charleux^{*,†}

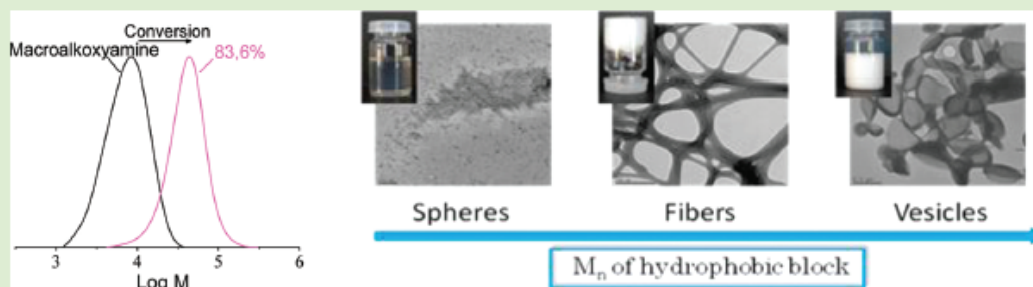
[†]Université de Lyon, Univ Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, UMR 5265, Laboratoire de Chimie Catalyse Polymères et Procédés (C2P2), Equipe LCPP, Bat 308F, 43 Bd du 11 novembre 1918, 69616 Villeurbanne, France

[‡]UPMC Univ Paris 6, CNRS, UMR 7610, Laboratoire de Chimie des Polymères, 3, rue Galilée, 94200 Ivry, France

[§]ARKEMA, Groupement de Recherches de Lacq, RN 117, B.P. n°34, 64170, Lacq, France

^{||}ARKEMA, 420, rue d'Estienne d'Orves, 92705, Colombes, France

S Supporting Information



ABSTRACT: Water-soluble macroalkoxyamines are shown to be particularly well-suited initiators for nitroxide-mediated emulsion polymerization. They lead to the synthesis of amphiphilic block copolymers that self-assemble in situ into well-defined nanoobject morphologies, in agreement with the principles of polymerization-induced micellization. Depending on the molar mass of the hydrophobic block, the formed nanoparticles are hairy spherical micelles, nanofibers, or vesicles. The nanofibers are the most intriguing and spectacular structure and strongly affect the physicochemical properties of the aqueous dispersions.

ANNEXE E

Communications écrites

Brevet FR13.57360 déposé le 25/07/2013

Well-Defined Amphiphilic Block Copolymer Nanoobjects via Nitroxide-Mediated Emulsion Polymerization. E. Groison, S. Brusseau, F. D'Agosto, S. Magnet, R. Inoubli, L. Couvreur, and B. Charleux. *ACS Macro letters*. 1, 47-51 (2012)

'All-supramolecular' Nanocapsules from Low-Molecular Weight Ureas Through Interfacial Addition Reaction in Miniemulsion. E. Groison, S. Adjili, A. Ferrand, F. Lortie, D. Portinha, N. Sintès-Zydowicz. *Macromol. Rapid Commun.* 32 (6), 491-496 (2011)

Communications orales

- Conférences

Club Emulsion, Montpellier, 2013

"*Auto-assemblage de nano-objets par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en émulsion aqueuse à l'aide d'un procédé monotope*" E. Groison, F. D'Agosto, S. Magnet, R. Inoubli, B. Charleux

JEPO40 (Journées d'Etudes des Polymères), Anduze, France, 2012

"*Auto-assemblage en milieu aqueux de nano-objets par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en émulsion*" E. Groison, S. Brusseau, F. D'Agosto, S. Magnet, R. Inoubli, L. Couvreur, B. Charleux

33rd Australasian Polymer Symposium, Hobart, Australie, 2012

"*Well-defined Amphiphilic Block Copolymer Nanoobjects via Nitroxide-Mediated Emulsion Polymerization*" E. Groison, S. Brusseau, F. D'Agosto, S. Magnet, R. Inoubli, L. Couvreur, B. Charleux

- Séminaires

UWS (University of Western Sydney), School of Science and Health, Australie, 2012

"*Controlled polymerization in emulsion to produce fibers*" E. Groison, F. D'Agosto, B. Charleux, M. Gaborieau, P. Castignolles

RACI (Royal Australian Chemical Institute), University of Western Sydney, Australie, 2012

"*Nitroxide-Mediated Polymerization in emulsion*" E. Groison, F. D'Agosto, B. Charleux

Poster

"*Well-defined Amphiphilic Block Copolymer Nanoobjects via Nitroxide-Mediated Emulsion Polymerization*" E. Groison, S. Brusseau, F. D'Agosto, S. Magnet, R. Inoubli, L. Couvreur, B. Charleux

PDM (Polymers in Dispersed Media), Lyon, France, 2012

GFP (Groupe Français d'Études et d'Applications des Polymères), Pau, France, 2011

Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes en émulsion sans tensioactif pour le développement industriel de latex à morphologies variées

Résumé : La synthèse de macroalcoxyamines hydrosolubles à partir d'acide méthacrylique et d'un faible pourcentage de styrène sulfonate de sodium a été étudiée en solution aqueuse. Ces macroalcoxyamines ont été utilisées comme macroamorceurs pour la polymérisation en émulsion sans tensioactif du méthacrylate de méthyle et du méthacrylate de *n*-butyle avec un faible pourcentage de styrène. Les copolymères diblocs amphiphiles produits s'auto-assemblent *in situ* et conduisent, en fonction de leur taux d'hydrophilie, à l'obtention de nano-objets présentant des morphologies variées (sphères, fibres, vésicules). La plus intéressante est la morphologie fibrillaire car les suspensions correspondantes présentent des propriétés rhéofluidifiantes à basse concentration et possèdent un comportement viscoélastique à haute concentration. La synthèse de ces latex a été étudiée et développée dans des conditions monotopes les plus proches possibles d'une production industrielle.

Mots clés : polymérisation radicalaire contrôlée, nitroxyde SG1, émulsion, macroalcoxyamine hydrosoluble, latex, copolymère à blocs amphiphile, morphologies, rhéologie.

Nitroxide-Mediated Polymerization induced self-assembly in emulsion for the industrial development of latexes with well-defined nanoobjects

Abstract: Water-soluble, SG1-based macroalkoxyamines composed of methacrylic acid with a low percentage of sodium 4-styrene sulfonate were synthesized in aqueous solution. These macroalkoxyamines were used as macroinitiators in the surfactant-free emulsion polymerization of methyl methacrylate or *n*-butyl methacrylate with a low percentage of styrene. The polymerization-induced self-assembly of the so-formed amphiphilic block copolymers leads to nanoobjects with various morphologies (spheres, fibers, vesicles), depending on their hydrophilic/hydrophobic balance. The most interesting morphology is the nanofiber type of organization as the suspensions present shear-thinning properties at low concentration and viscoelastic behavior at high concentration. The synthesis of these latexes was investigated and developed in one-pot conditions in order to allow further production at the industrial scale.

Keywords: controlled radical polymerization, nitroxide SG1, emulsion, water-soluble macroalkoxyamine, latex, amphiphilic block copolymer, morphologies, rheology.

Discipline : Chimie

*Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères, Procédés (C2P2)
Equipe LCPP - UMR 5265 CNRS/ESCPE/UCBLyon 1
F308 CPE - 43, Bd. du 11 Novembre 1918
69616 VILLEURBANNE Cedex*