



HAL
open science

Synthèse et utilisation de nouveaux matériaux hybrides pour la catalyse en ATRP supportée du méthacrylate de méthyle

Chirine Ben Osman

► **To cite this version:**

Chirine Ben Osman. Synthèse et utilisation de nouveaux matériaux hybrides pour la catalyse en ATRP supportée du méthacrylate de méthyle. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. Français. NNT : 2014PA066564 . tel-01230549

HAL Id: tel-01230549

<https://theses.hal.science/tel-01230549v1>

Submitted on 18 Nov 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 DOCTORAT DE
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité : Physique et Chimie des Matériaux (ED 397)

Présentée par : **CHIRINE BEN OSMAN**

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

**SYNTHÈSE ET UTILISATION DE NOUVEAUX MATÉRIAUX
HYBRIDES POUR LA CATALYSE EN ATRP SUPPORTÉE DU
MÉTHACRYLATE DE MÉTHYLE**

Soutenue le **12 Novembre 2014** devant le jury composé de :

Dr. Fanny BONNET	Chargée de Recherche, CNRS	(Examineur)
Dr. Elodie BOURGEAT-LAMI	Directrice de Recherche, CNRS	(Rapporteur)
Pr. Alain FRADET	Université Pierre et Marie Curie	(Directeur de thèse)
Pr. Laurence ROZES	Université Pierre et Marie Curie	(Examineur)
Dr. François STOFFELBACH	Université Pierre et Marie Curie	(Encadrant)
Pr. Patrice WOISEL	Université Lille 1	(Rapporteur)

« Tout vient à point à qui sait attendre »

Clément Marot

Sommaire

Remerciements

Liste des abréviations

Introduction.....1

CHAPITRE 1: ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)	9
1.1.1. Principe d'une PRC	10
1.1.2. Caractéristiques d'une polymérisation contrôlée	10
1.1.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)	12
1.1.4. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP).....	15
1.1.4.1. Principe de l'ATRP	15
1.1.4.2. Les différents composants du système d'ATRP	16
1.1.4.3. Les différentes méthodes d'ATRP.....	18
1.2. Les catalyseurs supportés en ATRP	22
1.2.1. Procédés de post-purification utilisés en ATRP homogène	22
1.2.2. Catalyseurs non supportés sur des solides	23
1.2.3. Catalyseurs supportés sur des particules de silice	25
1.2.3.1. Catalyseurs supportés sur particules de silice par adsorption physique.....	25
1.2.3.2. Catalyseurs supportés sur particules de silice par liaisons covalentes.....	33
1.2.4. Systèmes hybrides	40
1.2.5. Catalyseur lié d'une manière réversible	44
1.3. Polymères supramoléculaires comportant des motifs associatifs de type thymine/diaminopyridine et leurs dérivés proches	55
1.3.1. La chimie supramoléculaire.....	55
1.3.2. Polymères supramoléculaires	56
1.3.3. Polymères supramoléculaires formés par des liaisons hydrogène.....	57
1.3.3.1. Exemples de motifs permettant l'assemblage de molécules de faible masse molaire (briques élémentaires ou monomères)	58

1.3.3.2. Polymères supramoléculaires formés par assemblage du couple associatif thymine/diaminopyridine et leurs dérivés proches: Etat de l'art	60
1.3.3.2.1. Polymères supramoléculaires obtenus par polymérisation radicalaire conventionnelle et post-fonctionnalisation.....	62
1.3.3.2.2. Polymères supramoléculaires synthétisés par NMP.....	63
1.3.3.2.3. Polymères supramoléculaires synthétisés par ATRP	67
1.3.3.2.4. Polymères supramoléculaires synthétisés par RAFT	71
1.3.3.3.5. Polymères supramoléculaires synthétisés par ROP	75
1.3.3.2.6. Polymères supramoléculaires synthétisés par ROMP.....	76
1.3.3.2.7. Polymères supramoléculaires synthétisés par d'autres techniques de polymérisation	79
1.4. Contexte du projet.....	82

CHAPITRE 2: SYNTHÈSE DES ALCOXYAMINES ET DES COPOLYMÈRES FONCTIONNELS

2.1. Synthèse de copolymères fonctionnels destinés à l'immobilisation covalente sur les particules de silice.....	103
2.1.1. Synthèse des alcoxyamines MAMA-NHS et MAMA-APDMES.....	103
2.1.1.1. Synthèse de la MAMA-NHS	103
2.1.1.2. Synthèse de la MAMA-APDMES	104
2.1.2. Synthèse et modification des chaînes de poly(S-co-CMS) obtenues à partir de la MAMA-NHS	105
2.1.2.1. Copolymérisation du styrène (S) et du chlorométhylstyrène (CMS) par NMP. 106	
2.1.2.2. Post-modification du poly(S-co-CMS)-NHS par la 2-dipicolylamine (DiPA) 108	
2.1.3. Nouvelle stratégie de synthèse des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)	111
2.1.3.1. Copolymérisation du styrène et du CMS par NMP amorcée par l'alcoxyamine MAMA-SG1	112
2.1.3.2. Post-modification du poly(S-co-CMS)-COOH par la 2-dipicolylamine	114
2.1.3.3. Activation de la fonction acide carboxylique terminale du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-COOH	114

2.1.3.4. Désactivation de l'extrémité alcoxyamine des chaînes de poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-NHS	115
2.1.3.5. Modification du groupement NHS en extrémité de chaîne par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)	117
2.1.3.6. Modification du groupement NHS en extrémité de chaîne par le 3-aminopropyldiméthyléthoxysilane (APDMES)	120
2.2. Synthèse de copolymères fonctionnels pouvant se lier d'une manière réversible sur des particules de silice modifiées	122
2.2.1. Stratégies de synthèse d'une alcoxyamine comportant un motif donneur-accepteur de liaisons hydrogène	125
2.2.1.1. Première stratégie de synthèse de l'alcoxyamine	125
2.2.1.2. Seconde stratégie de synthèse de l'alcoxyamine	126
2.2.2. Choix du comonomère post-modifiable	128
2.2.3. Etude cinétique de la copolymérisation du styrène et du VDM par NMP amorcée par la MAMA-DAD	130
2.2.4. Caractérisation par RMN des chaînes du poly(S- <i>co</i> -VDM)-DAD	134
2.2.5. Détermination des rapports de réactivité du S et du VDM lors de la NMP	137
2.2.6.1. Post-modification du poly(S- <i>co</i> -VDM) par la 2-dipicolylamine (DiPA)	140
2.2.6.2. Post-modification du poly(S- <i>co</i> -VDM) par la dipicolylpropylamine (DiPPA)	144
2.3. Conclusion	152

CHAPITRE 3: SYNTHÈSE DE NANOPARTICULES HYBRIDES PAR IMMOBILISATION COVALENTE DES CHAÎNES FONCTIONNELLES SUR DES PARTICULES HYBRIDES

3.1. Synthèse des supports de greffage	159
3.1.1. Synthèse des particules de silice de type Stöber	160
3.1.2. Fonctionnalisation de la silice Stöber	164
3.1.2.1. Fonctionnalisation par l'APTES	164
3.1.2.2. Fonctionnalisation de la silice par un dérivé de la thymine (thymine-NHS)	167
3.1.2.3. Analyse par RMN ¹ H de l'association du couple thymine/diaminopyridine	169
3.2. Greffage covalent des chaînes fonctionnelles sur les particules de silice	170
3.2.1. Méthodes de greffage covalent des chaînes	170

3.2.2. Greffage de poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA) sur des particules de silice Stöber (SiO ₂ @OH) ou fonctionnalisées par l'APTES (SiO ₂ @NH ₂)	172
3.3. Nouvelle stratégie de synthèse de nanoparticules hybrides (support «sans» fonctions résiduelles).....	176
3.3.1. Protection des fonctions amine des particules de silice fonctionnalisées par l'APTES	177
3.3.2. Protection des fonctions silanol des particules de silice Stöber par silanisation....	178
3.3.3. Protection des fonctions résiduelles présentes sur les nanoparticules hybrides.....	180
3.3.3.1. Protection des fonctions amine résiduelles des nanoparticules hybrides par l'anhydride phtalique.....	180
3.3.3.2. Protection des fonctions silanol résiduelles des nanoparticules hybrides par le TMES	182
3.4. Conclusion.....	184

CHAPITRE 4: UTILISATION DE NANOPARTICULES HYBRIDES OBTENUES PAR GREFFAGE COVALENT DE CHAÎNES FONCTIONNELLES COMME SUPPORT CATALYTIQUE POUR L'ATRP DU MMA

4.1. Utilisation de chaînes libres de poly(S-<i>co</i>-CMS modifiés par la DiPA)-NHS comme support catalytique en ATRP du MMA	191
4.2. Utilisation de nanoparticules hybrides partiellement protégées par le TMES présentant un recouvrement de chaînes à la surface	193
4.3. Utilisation de nanoparticules hybrides de SiO₂@OH@poly(S-<i>co</i>-CMS modifiés par la DiPA) partiellement protégées par le TMES sans recouvrement de chaînes à la surface	195
4.4. Influence du support lors de la polymérisation effectuée en présence de chaînes libres	198
4.5. Etudes complémentaires en polymérisation radicalaire conventionnelle du MMA	207
4.5.1. PRC du MMA amorcées par l'AIBN en présence ou en absence de particules de SiO ₂ @OH.....	207

4.5.2. PRC du MMA amorcées par l'AIBN en présence de particules de SiO₂@OH et de bromure de cuivre (I) ou de chaînes fonctionnalisées par la DiPA..... 209

4.6. Etude de l'influence de la protection des fonctions amine présentes sur les particules de SiO₂@NH₂ sur le contrôle de la polymérisation..... 211

4.6.1. Utilisation de nanoparticules hybrides de SiO₂@NH₂@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) partiellement protégées par l'anhydride phtalique comme support catalytique en ATRP du MMA..... 214

4.6.2. Utilisation de nanoparticules hybrides de SiO₂@NH₂@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) non protégées par l'anhydride phtalique..... 217

4.7. Conclusion..... 219

CHAPITRE 5: UTILISATION DE CHAÎNES FONCTIONNELLES LIÉES D'UNE MANIÈRE RÉVERSIBLE SUR LA SILICE MODIFIÉE COMME SUPPORT CATALYTIQUE POUR L'ATRP DU MMA

5.1. Optimisation des conditions expérimentales de la polymérisation du MMA par ATRP homogène.....225

5.1.1. Utilisation de chaînes libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MAMA-DAD comme support catalytique225

5.1.2. Etude de l'influence de la présence de l'unité DAD en extrémité de chaîne sur les résultats catalytiques de la polymérisation du MMA par ATRP227

5.1.3. Etude de l'influence de la nature du solvant sur les résultats catalytiques lors de la polymérisation du MMA par ATRP.....234

5.1.4. Influence du DP_n visé sur les résultats catalytiques239

5.2. ATRP du MMA en utilisant les chaînes libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MONAMS en présence de la silice modifiée par la thymine.....243

5.3. Utilisation de chaînes fonctionnelles immobilisées d'une manière réversible sur la silice modifiée par la thymine comme support catalytique en ATRP du MMA.....247

5.4. Détermination des quantités résiduelles de cuivre dans les PMMA finaux.....250

5.5. Recyclage du catalyseur254

5.6. Conclusion.....256

CHAPITRE 6: PARTIE EXPÉRIMENTALE : MATÉRIELS ET MÉTHODES

6.1. Réactifs	263
6.2. Techniques de caractérisation	266
6.2.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	266
6.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	267
6.2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)	268
6.2.4. La chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	269
6.2.5. Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)	270
6.2.6. La physisorption de l'azote.....	270
6.2.7. Analyse élémentaire	271
6.2.8. Spectrométrie de masse	271
6.3. Synthèse des alcoxyamines	271
6.3.1. Synthèse de la MAMA-NHS.....	271
6.3.2. Synthèse de la MAMA-APDMES.....	272
6.3.3. Synthèse de la MAMA-DAD.....	273
6.4. Synthèse des (co)polymères	274
6.4.1. Copolymérisation par polymérisation radicalaire conventionnelle	274
6.4.2. (Co)polymérisation par NMP	274
6.4.3. Polymérisation du MMA par ATRP.....	275
6.5. Détermination des rapports de réactivité du styrène et du VDM lors de la NMP	276
6.6. Modification chimique des copolymères	277
6.6.1. Modification des copolymères par les ligands d'ATRP	277
6.6.1.1. Modification du poly(S-co-CMS) par la 2-dipicolylamine (DiPA).....	277
6.6.1.2. Modification du poly(S-co-VDM) par la dipicolylpropylamine (DiPPA).....	278
6.6.2. Modification de la fonction acide terminale du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) par une fonction ester activée (NHS)	279
6.6.3. Modification de la fonction ester activée terminale du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) par un aminosilane	279
6.6.3.1. Modification par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES): poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APTES	279

6.6.3.2. Modification par le 3-aminopropyldiméthyléthoxysilane (APDMES): poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-APDMES	279
6.6.4. Désactivation de l'extrémité alcoxyamine des poly(S- <i>co</i> -CMS)	280
6.7. Synthèse et fonctionnalisation de la silice Stöber	280
6.7.1. Synthèse de la silice Stöber	280
6.7.2. Fonctionnalisation de la silice Stöber	280
6.7.2.1. Fonctionnalisation de la silice avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES): SiO ₂ @NH ₂	280
6.7.2.2. Modification de la silice fonctionnalisée par l'APTES par la thymine-NHS: SiO ₂ @thymine.....	281
6.7.3. Protection des fonctions présentes sur les particules de silice	281
6.7.3.1. Protection des fonctions amine des particules de SiO ₂ @NH ₂ par l'anhydride phtalique (AP)	281
6.7.3.2. Protection des fonctions amine résiduelles des nanoparticules hybrides de SiO ₂ @NH ₂ @poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA) par l'anhydride phtalique (AP).....	282
6.7.3.3. Protection des fonctions silanol des particules de silice Stöber par le triméthyléthoxysilane (TMES).....	282
6.7.3.4. Protection des fonctions silanol résiduelles des nanoparticules hybrides de SiO ₂ @OH@poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA) par le TMES.....	283
6.7.4. Greffage des chaînes polymères sur les particules de silice	283
6.7.4.1. «Grafting onto» de poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-APTES sur les particules de silice Stöber.....	283
6.7.4.2. «Grafting onto» de poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-APDMES sur les particules de silice Stöber.....	284
6.7.4.3. «Grafting onto» de poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-NHS sur les particules de SiO ₂ @NH ₂	284
6.8. Séparation du support catalytique	284
6.9. Recyclage du support catalytique.....	285
6.10. Autres synthèses	285
6.10.1. Synthèse du N-(6-aminopyridin-2-yl) acétamide	285
6.10.2. Synthèse du N,N'-2,6-pyridinediylbis (acétamide).....	286
6.10.3. Synthèse de l'acide (6-phtalimid) hexanoïque (1).....	286
6.10.4. Synthèse du chlorure de (6-phtalimid) hexanoyle (2)	287

6.10.5. Synthèse de la DAD-phthalimide (3)	288
6.10.6. Synthèse de la DAD-NH ₂ (4)	288
6.10.7. Synthèse de la thymine-acide	289
6.10.8. Synthèse du dérivé de la thymine contenant une fonction ester activée (thymine-NHS).....	290
6.10.9. Synthèse du ligand d'ATRP : la dipicolylpropylamine (DiPPA).....	291
CONCLUSION GÉNÉRALE	293
ANNEXES	
Annexe 1: Tableau permettant de tracer le graphe $M_w = f(G_p)$ délimitant les zones de recouvrement et de non recouvrement des chaînes à la surface des particules de silice.	299
Annexe 2: Spectres RMN des copolymères fonctionnels: poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)	300
A2.1. Spectres RMN ³¹ P du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS avant et après désactivation.....	300
A2.2. Spectre RMN ¹³ C du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS désactivé	301
A2.3. Spectre RMN ¹³ C de poly(S-co-CMS modifiés)-APTES désactivé	302
Annexes 3: Spectres RMN de l'alcoxyamine MAMA-DAD et des copolymères fonctionnels: poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)	303
A3.1. Spectre RMN ¹³ C de la MAMA DAD	303
A3.2. Spectres RMN ¹³ C (partiels) du poly(S-co-VDM) obtenu à partir de la MAMA-SG1 avant et après la réaction de post-modification par la DiPA.....	304
A3.3. Spectre RMN ¹³ C du poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD	305
A3.4. Spectre RMN ¹ H du poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD	306
Annexe 4: Terminologie en spectroscopie RMN ²⁹Si	307
Annexe 5: Tableau récapitulatif des nanoparticules hybrides et polymères supplémentaires synthétisés	308
Annexe 6: RMN ²⁹Si CP/MAS des nanoparticules hybrides	310
Annexe 7: Modèles cinétiques	311
A7.1. Modèle cinétique (comparaison avec les résultats de la polymérisation F ₁ du chapitre 4).....	311
A7.2. Modèle cinétique de PR ₁	313
A7.3. Modèle cinétique de PR ₂ (comparaison avec les résultats de la polymérisation PR ₂ du chapitre 4).....	314
Annexe 8: Détermination du pourcentage en cuivre résiduel dans le PMMA à partir du résultat de l'analyse élémentaire.....	316

Remerciements

Pendant ces 3 années, j'ai eu l'opportunité de réaliser ce travail au sein du Laboratoire de Chimie des Polymères (LCP) situé sur le site Raphael à Ivry sur Seine.

Je tiens, tout d'abord, à remercier le professeur Laurence ROZES d'avoir accepté de présider le jury de thèse. Mes sincères remerciements s'adressent aussi au docteur Elodie BOURGEAT-LAMI, directrice de Recherche CNRS et au professeur Patrice WOISEL, qui m'ont fait l'honneur de juger ce manuscrit de thèse en leur qualité de rapporteur, pour leurs conseils avisés et suggestions qui ne font qu'améliorer ce manuscrit. Je remercie également le docteur Fanny BONNET, Chargée de Recherche CNRS, d'avoir examiné mon travail et d'y avoir apporté des remarques pertinentes.

Mes remerciements les plus vifs s'adressent, tout autant, au professeur Alain FRADET pour avoir supervisé mon travail et pour ses conseils avisés tout au long de la thèse. Je voudrais exprimer ma profonde gratitude au docteur François STOFFELABCH, maître de conférences, pour l'attention qu'il a manifestée à mon égard, son aide précieuse et la confiance qu'il a su m'accorder. Pendant ces 3 années, j'ai appris à consolider mes connaissances aussi bien scientifiques que techniques tout en conjuguant la rigueur et l'efficacité. Son dévouement et son optimisme ont été une motivation précieuse pour l'achèvement de ce travail de recherche dans les meilleures conditions.

Je remercie les membres du Laboratoire de Chimie des Polymères ainsi que ceux du Laboratoire de Réactivité de Surface (permanents, thésards, post-docs, stagiaires) pour m'avoir chaleureusement accueillie, pour leur aide précieuse et surtout pour la bonne ambiance qu'ils ont créée tout au long de ma thèse.

Un grand merci à ma famille et à mon mari pour m'avoir soutenue tout au long de ma thèse. Leurs encouragements quotidiens m'ont été d'une grande aide pour mener à bien ce travail. Je leur témoigne ma profonde reconnaissance. Sans eux, je ne serais pas où je suis aujourd'hui.

Liste des abréviations

AGET-ATRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome dont les espèces activatrices sont générées par transfert d'électron
ABu	Acrylate de butyle
AIBN	2,2'-Azobis(isobutyronitrile)
AP	Anhydride phtalique
APDMES	Aminopropyldiméthyléthoxysilane
APTES	Aminopropyltriéthoxysilane
ARGET-ATRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome dont les espèces activatrices sont régénérées par transfert d'électron
ATG	Analyse thermogravimétrique
ATRA	Addition radicalaire par transfert d'atome
ATRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome
BEB	α -bromoéthylbenzène
BET	Physisorption d'azote
bmin	1-Butyl-3-méthylimidazolium
BPMODA	<i>N,N</i> -Bis(2-pyridylméthyl)octadécylamine
BuI	iodobutane
BzMA	méthacrylate de benzyle
CES	Chromatographie d'exclusion stérique
CMS	Chlorométhylstyrène
δ	Déplacement chimique en RMN (ppm)
D	Dispersité (M_w/M_n)
D_n	Diamètre moyen en nombre des particules de silice (en nm)
DCC	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide
DCM	Dichlorométhane

DCU	Dicyclohexylurée
DETA	Diéthylène triamine
DAP	2,6-diaminopyridine
DPE	Diphényléther
dMBpy	4,4'-Diméthyl-2,2'-bipyridine
DiPA	2-Dipicolylamine
DMF	<i>N,N</i> -Diméthylformamide
DMSO	Diméthylsulfoxyde
DP_{n,th}	Degré de polymérisation moyen en nombre théorique
eATRP	ATRP photochimique
EBriB	2-Bromoisobutyrate d'éthyle
FT-IR	Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier
G_p	Densité de greffage en polymère (chaîne.nm ⁻²)
G_x	Densité de greffage en molécule x (molécules.nm ⁻²)
HMTETA	Hexaméthyltriéthylènetétramine
ICAR	Amorceurs pour la régénération en continu des espèces activatrices
ICP-AES	Spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
k	Constante de vitesse de dissociation de l'amorceur (s ⁻¹)
k_a	Constante de vitesse d'activation
k_d	Constante de vitesse de désactivation
k_p	constante de vitesse de propagation (L. mol ⁻¹ . s ⁻¹)
k_t	Constante de vitesse de terminaison (L. mol ⁻¹ . s ⁻¹)
MADMAE	Méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle
MAMA-NHS	2-méthyl-2[<i>N</i> -tert-butyl- <i>N</i> (1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxy] <i>N</i> - propionyloxysuccinimide
MBP	α-Bromophénylacétate de méthyle

MET	Microscopie électronique en transmission
Me₆-TREN	Tris(2-(diméthylamino)éthyl)amine
MMA	Méthacrylate de méthyle
MTF	Méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle
M_n	Masse molaire moyenne en nombre (g.mol ⁻¹)
M_{n,th}	Masse molaire moyenne en nombre théorique (g.mol ⁻¹)
MONAMS	2-[N- <i>tert</i> -butyl-N-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2'-diméthylpropyl)aminoxyl]propionate de méthyle
M_w	Masse molaire moyenne en masse (g.mol ⁻¹)
N_A	Nombre d'Avogadro
NMP	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
p	Conversion molaire en monomère
P[•]	Radical propageant
PE	Poly(éthylène)
PEG	Poly(éthylèneglycol)
PMMA	Poly(méthacrylate de méthyle)
PMDETA	N,N,N',N',N''-pentaméthyl-diéthylènetriamine
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PS	Polystyrène
RAFT	Transfert réversible par addition-fragmentation
RI	Indice de réfraction
RMN	Résonance magnétique nucléaire
ROMP	Polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle
ROP	polymérisation par ouverture de cycle
S	styrène
sCO₂	Dioxyde de carbone supercritique
T	Thymine

TMES	Triméthoxyéthoxysilane
VBIB	2-bromoisobutyrate de 2-vinyloxyéthyle
VDM	2-vinyl-4,4'-diméthyl-5-oxazolone
SdMBpyTMS	4'-[4-(3-triméthoxysilanyl)propylsulfanylbutyl]-4-méthyl-2,2'-bipyridine
SG1	Nitroxyde <i>N</i> -tert-butyl- <i>N</i> -[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyle)]
Si-ATRP	ATRP amorcée à partir d'une surface
SR&NI	Amorçage normal et inverse simultané
S_{spé.}	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
T	Température (°C)
t	Temps (min ou s)
TA	Température ambiante
TEDETA	<i>N, N, N, N</i> -Tétraéthyl-diéthylène-triamine
TEMPO	Nitroxyde 2,2,6,6-tétraméthylpiperidinyloxy
TEOS	Tétraéthoxysilane
THF	Tétrahydrofurane
TIPNO	Nitroxyde 2,2,5-triméthyl-4-phényl-3-azahexane-3-oxyle
TREN	Tris-(2-aminoéthyl)amine
% W	Perte de masse mesurée en ATG entre 120 et 800°C, exprimée en pourcentage massique

Introduction

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP) a connu ces dernières années un essor considérable car elle permet la synthèse de polymères ayant des masses molaires contrôlées ainsi que des architectures bien définies. Cependant, l'inconvénient majeur de cette technique est l'élimination coûteuse et difficile des complexes métalliques en fin de polymérisation afin d'éviter une contamination des produits. Pour cette raison, il est nécessaire de développer de nouvelles stratégies afin de concevoir des systèmes catalytiques facilement récupérables et réutilisables.

Afin de s'affranchir de l'étape de purification, divers systèmes catalytiques ont déjà été proposés dans la littérature, notamment par immobilisation du catalyseur sur des particules organiques ou inorganiques via des liaisons faibles ou covalentes. Cependant, ces systèmes catalytiques présentent parfois certaines limitations au niveau du contrôle et/ou du recyclage comme nous le verrons dans la partie bibliographique.

Dans ce contexte, Claire Bernhardt, au cours de sa thèse réalisée au sein de notre laboratoire, s'est intéressée à synthétiser et à étudier des nanoparticules hybrides combinant les propriétés de la catalyse homogène et hétérogène pour l'ATRP supportée. Ces supports catalytiques comportent un cœur inorganique de silice dense entouré par une couronne constituée de chaînes macromoléculaires fonctionnalisées par des ligands d'ATRP. Les chaînes portant les sites catalytiques sont solubles dans le milieu réactionnel ce qui permet d'obtenir des résultats en ATRP proches des systèmes homogènes lorsqu'elles sont libres en solution. Par contre, après immobilisation, les nanoparticules hybrides conduisent à un mauvais contrôle de la polymérisation ce qui a été principalement expliqué par un recouvrement des chaînes à la surface de la silice limitant l'accès aux sites catalytiques.

Notre travail s'inscrit dans le cadre d'une optimisation des conditions de synthèse et d'utilisation de ces nanoparticules hybrides en ATRP du MMA. Deux stratégies de synthèse de nanoparticules hybrides ont été élaborées. La première stratégie (Figure 1, voie 1), qui a été étudiée par C. Bernhardt, s'intéresse à immobiliser sur un support de silice, d'une manière covalente, des chaînes fonctionnelles comportant des ligands capables de complexer le bromure de cuivre.

La NMP est utilisée pour la synthèse de copolymères qui sont ensuite modifiés pour introduire le ligand d'ATRP et greffés sur la silice grâce à la fonctionnalisation de l'une des extrémités de chaîne. La poursuite de ce travail consiste à cibler des nanoparticules de SiO_2 @polymère fonctionnel ayant soit des densités de greffage en polymère plus faibles soit des chaînes plus courtes de manière à éviter leur recouvrement et ainsi favoriser la diffusion des espèces dormantes et actives vers les sites catalytiques. La seconde stratégie (Figure 1, voie 2) consiste à étudier l'influence du type d'immobilisation des chaînes fonctionnelles sur le support sur les résultats catalytiques en ATRP. Pour cela, nous avons fait appel à la chimie supramoléculaire afin d'élaborer un système catalytique hybride réversible. Les chaînes fonctionnelles sont alors immobilisées par des liaisons hydrogène sur les particules de silice modifiées.

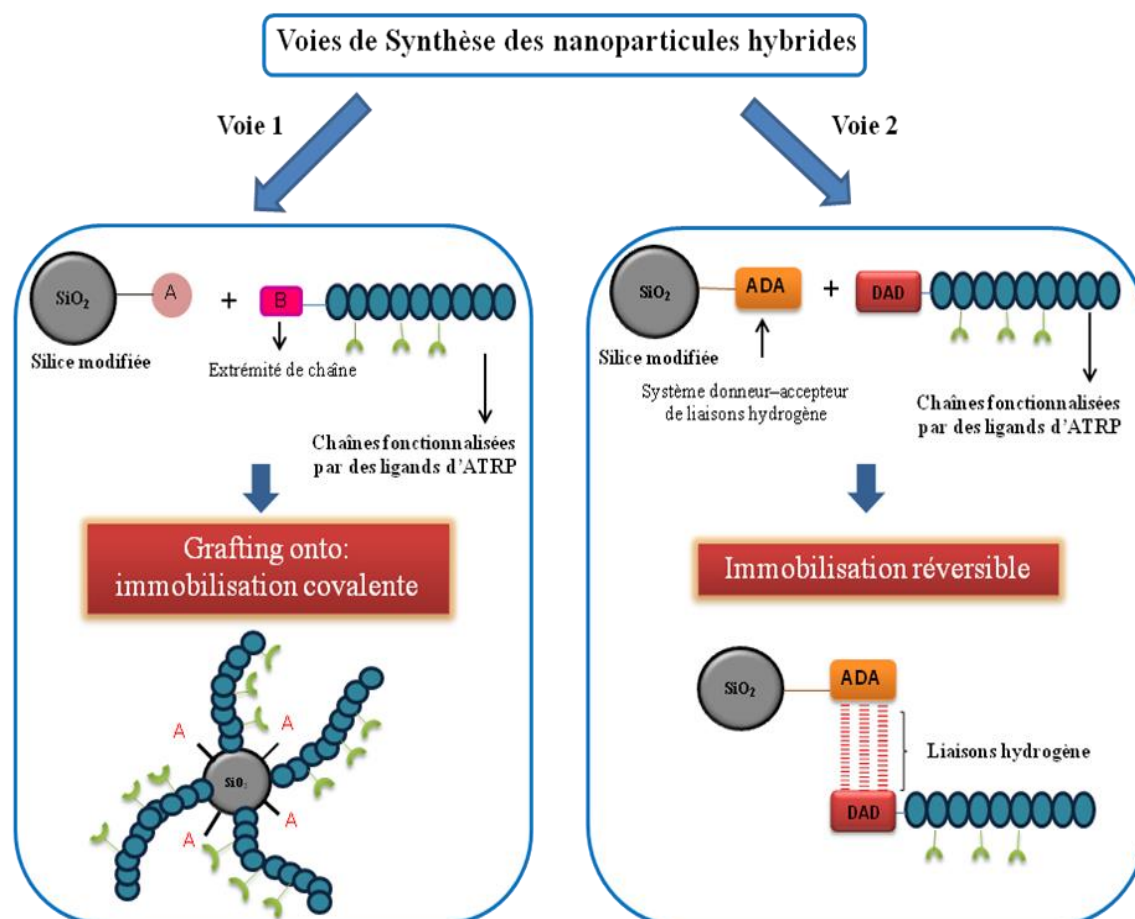


Figure 1: Schéma des deux stratégies de synthèse des nanoparticules hybrides.

Ce mémoire est divisé en 6 chapitres. **Le premier chapitre** est consacré à une étude bibliographique portant dans un premier temps sur les techniques de polymérisation

Introduction générale

radicalaire contrôlée et les différents systèmes catalytiques supportés développés pour l'ATRP. Dans un second temps, les stratégies de synthèse de polymères supramoléculaires comportant des motifs associatifs de type thymine/diaminopyridine et leurs dérivés proches seront exposées. Pour finir, un bref rappel des résultats obtenus lors de la thèse de Claire Bernhardt est également présenté.

Le second chapitre concerne la synthèse des alcoxyamines et des chaînes fonctionnalisées par des ligands d'ATRP qui seront greffées d'une manière covalente ou réversible sur des particules de silice modifiées ou non pour l'élaboration de nanoparticules hybrides employées comme supports de catalyseur lors de l'ATRP du MMA. Des études sur l'optimisation de l'introduction des ligands azotés au sein des chaînes sont également discutées.

Le greffage de ces chaînes fonctionnelles sur les particules de silice a fait l'objet **du troisième chapitre**. En premier lieu, la synthèse et la fonctionnalisation des particules de silice sont décrites. La méthode par greffage covalent des chaînes sur la surface des particules de silice est ensuite exposée.

Le chapitre 4 se concentre sur l'étude de la performance des nanoparticules hybrides, obtenues par greffage covalent, en tant que support catalytique en ATRP du MMA. L'influence du mode d'immobilisation du copolymère fonctionnel et du type de support utilisé sur les résultats catalytiques est discutée.

Dans **le chapitre 5**, la performance catalytique des chaînes fonctionnelles liées par des liaisons hydrogène sur une silice modifiée en ATRP du MMA est étudiée. L'influence de la quantité introduite de silice modifiée sur le degré de contrôle de la polymérisation ainsi que sur la quantité résiduelle de cuivre dans le polymère final après séparation des nanoparticules hybrides est abordée. Une étude du recyclage du catalyseur pour une seconde utilisation en polymérisation est également présentée.

Enfin, **le dernier chapitre** présente les modes opératoires ainsi que le matériel et les méthodes expérimentales utilisés au cours de ce travail.

Chapitre 1

Etude Bibliographique

Sommaire

1.1. La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)	9
1.1.1. Principe d'une PRC	10
1.1.2. Caractéristiques d'une polymérisation contrôlée	10
1.1.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP).....	12
1.1.4. Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP).....	15
1.1.4.1. Principe de l'ATRP	15
1.1.4.2. Les différents composants du système d'ATRP	16
1.1.4.3. Les différentes méthodes d'ATRP.....	18
1.2. Les catalyseurs supportés en ATRP	22
1.2.1. Procédés de post-purification utilisés en ATRP homogène	22
1.2.2. Catalyseurs non supportés sur des solides.....	23
1.2.3. Catalyseurs supportés sur des particules de silice	25
1.2.3.1. Catalyseurs supportés sur des particules de silice par adsorption physique	25
1.2.3.2. Catalyseurs supportés sur des particules de silice par liaisons covalentes	33
1.2.4. Systèmes hybrides	40
1.2.5. Catalyseur lié d'une manière réversible	44
1.3. Polymères supramoléculaires comportant des motifs associatifs de type thymine/diaminopyridine et leurs dérivés proches	55
1.3.1. La chimie supramoléculaire	55
1.3.2. Polymères supramoléculaires	56
1.3.3. Polymères supramoléculaires formés par des liaisons hydrogène.....	57
1.3.3.1. Exemples de motifs permettant l'assemblage de molécules de faible masse molaire (briques élémentaires ou monomères).....	58
1.3.3.2. Polymères supramoléculaires formés par assemblage du couple associatif thymine/diaminopyridine et leurs dérivés proches: Etat de l'art.....	60
1.3.3.2.1. Polymères supramoléculaires obtenus par polymérisation radicalaire conventionnelle et post-fonctionnalisation.....	62
1.3.3.2.2. Polymères supramoléculaires synthétisés par NMP.....	63
1.3.3.2.3. Polymères supramoléculaires synthétisés par ATRP	67

1.3.3.2.4. Polymères supramoléculaires synthétisés par RAFT	71
1.3.3.3.5. Polymères supramoléculaires synthétisés par ROP	75
1.3.3.2.6. Polymères supramoléculaires synthétisés par ROMP	76
1.3.3.2.7. Polymères supramoléculaires synthétisés par d'autres techniques de polymérisation	79
1.4. Contexte du projet.....	82

1. Etude Bibliographique

1.1. La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

Parmi les différentes techniques de polymérisation, la polymérisation radicalaire est la plus utilisée au niveau industriel. L'intérêt souvent accordé à cette technique est lié aux conditions expérimentales simples et moins drastiques que d'autres techniques de polymérisation (tolérance aux fonctions non protégées des réactifs et des solvants et à la présence d'eau (contrairement aux polymérisations ioniques), simplicité de mise en œuvre, applicable sur une large gamme de température). De plus, elle permet de polymériser une grande variété de monomères: les (méth)acrylates, les (méth)acrylamides, l'acrylonitrile, les styréniques...

Cependant, l'inconvénient majeur de cette polymérisation est le manque de contrôle des architectures synthétisées (au niveau de la masse molaire moyenne en nombre M_n , de la dispersité (D), de la fonctionnalité des bouts de chaîne ou de la structure du polymère). Depuis ces 20 dernières années, afin de pallier cet inconvénient, plusieurs techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) ont émergé permettant l'obtention d'architectures macromoléculaires complexes, contrôlées et bien définies.

Il convient de bien distinguer le concept d'une polymérisation vivante de celui d'une polymérisation contrôlée. D'après la terminologie de Szwarc¹ définie en 1956, une polymérisation est dite «vivante» si l'étape de propagation n'est pas interrompue lors de la polymérisation par des réactions de terminaison ou de transfert irréversibles. Dans ce cas, les extrémités des chaînes en croissance restent vivantes grâce à leur réactivité maintenue ce qui permet la synthèse de copolymères à blocs par ajout séquentiel de monomères. Cette terminologie a été utilisée pour les techniques de PRC ce qui est incorrecte car la polymérisation radicalaire n'exclut pas les réactions de terminaison ou de transfert irréversibles. Le terme recommandé par l'IUPAC est «polymérisation radicalaire avec désactivation réversible»².

1.1.1. Principe d'une PRC

Le principe d'une PRC repose sur l'établissement d'un équilibre dynamique d'activation/désactivation entre des espèces dormantes et des espèces actives propageantes permettant l'addition du monomère pour former les chaînes macromoléculaires. Un amorçage rapide par rapport à la propagation permet à toutes les chaînes de croître de façon quasi simultanée. L'équilibre, fortement déplacé vers la formation des espèces dormantes, permet de diminuer l'impact des réactions de terminaison irréversibles afin d'obtenir des chaînes polymères bien contrôlées (Figure 1.1).

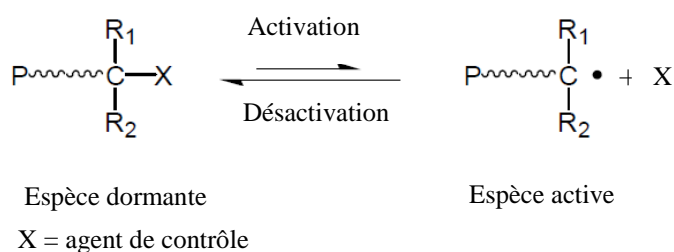


Figure 1.1: Schématisation de l'équilibre d'activation/désactivation lors d'une PRC.

1.1.2. Caractéristiques d'une polymérisation contrôlée

Une polymérisation est qualifiée de "contrôlée" selon Matyjaszewski³ si elle répond aux critères suivants :

- L'amorçage est rapide pour que toutes les chaînes soient créées et croissent de manière simultanée. De plus, la vitesse d'échange entre les chaînes dormantes et les chaînes actives doit être rapide face à la propagation. Cela permet d'obtenir une distribution des masses molaires étroite.
- L'évolution de la conversion logarithmique en fonction du temps est linéaire traduisant une concentration en centres actifs constante tout au long de la polymérisation (Equation 1.1). Un écart à la linéarité témoigne soit d'un amorçage lent (augmentation de la concentration en centres actifs au cours du temps) soit de la présence de réactions de terminaison irréversibles (diminution de la concentration en centres actifs au cours du temps).

La loi de vitesse intégrée est la suivante :

$$\ln(1/(1-p)) = k_p * [P'] \times t \quad (\text{Equation 1.1})$$

Avec p : la conversion en monomère, k_p : la constante de vitesse de propagation ($L.mol^{-1}.s^{-1}$), $[P']$: la concentration en radicaux propageants ($mol.L^{-1}$), t : le temps (s).

- En l'absence de réactions de transfert irréversibles, l'évolution de la masse molaire moyenne en nombre du polymère est linéaire en fonction de la conversion étant donné que l'amorçage est quasi-instantané et que les réactions de terminaison irréversibles sont négligeables. Cette évolution doit suivre une courbe théorique définie par :

$$M_n = DP_n \times M_{\text{mono}} + M_{\text{ext}} \quad (\text{Equation 1.2})$$

$$\text{avec } DP_n = p \times n_{\text{mono},0} / n_{\text{chaînes créées}}$$

où M_n est la masse molaire moyenne en nombre, DP_n est le degré de polymérisation moyen en nombre, M_{mono} est la masse molaire du monomère et M_{ext} est la masse molaire des extrémités de chaîne.

- La dispersité ($\mathcal{D} = M_w / M_n$) diminue en fonction de la conversion et suit une loi de Poisson ($\mathcal{D} = 1 + DP_n / (1 + DP_n)^2$).

- La fonctionnalité en extrémité de chaîne doit permettre son extension (accès à des copolymères à blocs).

Deux stratégies ont été développées pour mener à bien une polymérisation radicalaire contrôlée: le transfert réversible (e.g.: RAFT, ITP) et la terminaison réversible. Au cours de ce travail de thèse, nous avons essentiellement utilisé la seconde stratégie. Dans la partie suivante, nous présenterons donc tout d'abord, la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) puis la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) qui reposent sur une terminaison réversible.

1.1.3. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes repose sur un équilibre réversible entre des espèces dormantes et des espèces actives. La rupture homolytique de la liaison C-ON permet de libérer un radical alkyle capable de réagir avec le monomère et un radical nitroxyde stable dont le rôle est de contrôler la polymérisation (Figure 1.2).

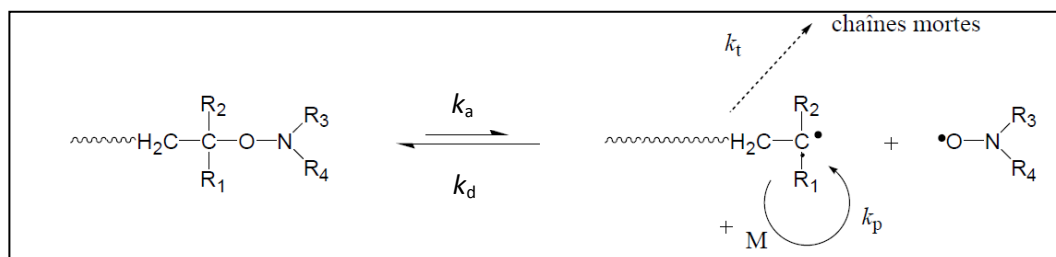


Figure 1.2: Equilibre d'activation/désactivation lors de la NMP.

La cinétique de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes est régie par l'effet radical persistant qui a été mis en évidence par Fischer^{4, 5}. Les concentrations en radicaux propageants et en radicaux stables nitroxyde sont régies par l'équilibre d'activation/désactivation décrit dans la Figure 1.2 et par la terminaison irréversible des radicaux (P'). En NMP, les concentrations en P' et (R₃)(R₄)N-O' varient donc différemment au cours de la polymérisation. La concentration en radicaux propageants devient très inférieure à celle des radicaux stables qui s'accumulent dans le milieu. L'excès de cette espèce désactivante permet de favoriser la réaction de terminaison réversible ce qui permet de maintenir une faible concentration en radicaux propageants et de minimiser les réactions de terminaison irréversibles. C'est ce que l'on appelle l'effet radical persistant.

Amorçage bicomposant

Au cours des années 80, Solomon et Rizzardo⁶ ont utilisé pour la première fois les nitroxydes en tant que pièges à radicaux carbonés. Ils ont montré qu'à faible température (< 60°C), les nitroxydes comme le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy) réagissent avec des radicaux pour former des alcoxyamines stables qui peuvent se redissocier (la liaison C-ON étant labile) à plus haute température (80-100°C).

C'est en 1993, que Georges⁷ a développé le système en effectuant la première polymérisation radicalaire contrôlée du styrène à 130°C amorcée par le peroxyde de benzoyle en présence de TEMPO comme agent de contrôle (Figure 1.3). A cause de la stabilité des alcoxyamines polystyryl-TEMPO, une température assez élevée a été nécessaire pour mener la polymérisation (>130°C) et les temps de réaction étaient assez longs (24-72h). De plus, l'utilisation du TEMPO est restreinte aux monomères styréniques.

Pour élargir la gamme des monomères polymérisables, de nouveaux nitroxydes acycliques⁸⁻¹⁰ ont été employés. Ils présentent un atome d'hydrogène sur un des carbones en α de l'azote afin de pouvoir moduler leur stabilité chimique.^{11, 12}

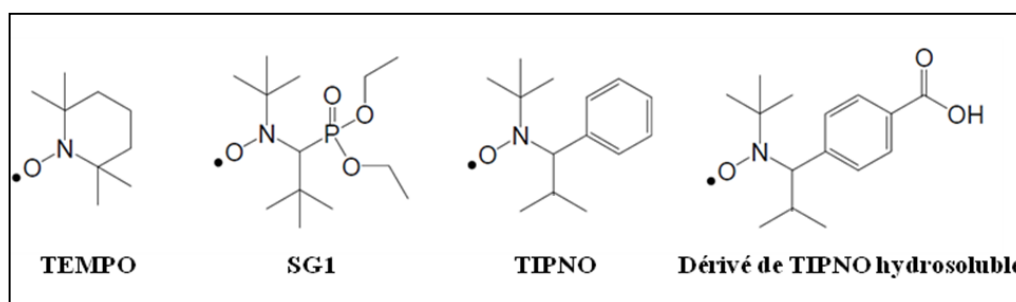


Figure 1.3: Structures chimiques des principaux nitroxydes utilisés en NMP.

Des nitroxydes acycliques β -substitués comme le SG1 et le TIPNO (Figure 1.3) ont été développés par Tordo¹¹ et Hawker¹² pour la NMP des acrylates, comme l'acide acrylique¹³, du *N,N*- diméthylacrylamide¹⁴ et de l'acétonitrile.¹² Un nouveau nitroxyde dérivé du TIPNO hydrosoluble¹⁵ (Figure 1.3) a également permis de contrôler la polymérisation du styrène sulfonate de sodium dans l'eau à 95°C.

En revanche, la polymérisation des méthacrylates n'était pas possible avec ces nitroxydes. La constante d'équilibre est trop élevée ce qui conduit à augmenter les réactions de terminaison irréversibles (recombinaison/dismutation ou réaction d'abstraction d'atome d'hydrogène entre le radical propageant et le nitroxyde) et par conséquent, à la perte du contrôle de la polymérisation.^{16, 17}

Afin de pallier ce problème, l'équipe de B. Charleux, et en particulier J. Nicolas, a réussi à contrôler la polymérisation du méthacrylate de méthyle en présence du nitroxyde SG1, en ajoutant une faible quantité de styrène (2,2-8,8 % mol.) pour diminuer la valeur de la constante d'équilibre d'activation/désactivation apparente.^{18, 19}

Amorçage monocomposant par les alcoxyamines

Comme nous l'avons décrit ci-dessus, les premiers systèmes de NMP utilisaient un amorçage bicomposant constitué d'un amorceur radicalaire conventionnel (par exemple l'AIBN) et d'un nitroxyde libre ce qui fait que l'alcoxyamine se forme in situ lors de la polymérisation. Afin d'améliorer l'efficacité de l'amorceur, des systèmes monocomposants (alcoxyamines préformées possédant une partie amorceur et une partie nitroxyde) ont été ensuite utilisés.^{20, 21} L'avantage de ce système est que l'alcoxyamine se dissocie quantitativement au début de la polymérisation sous l'action de la température ce qui permet d'avoir une efficacité d'amorçage proche de 100% et donc un meilleur contrôle de la polymérisation. Par exemple, l'amorçage a été amélioré en utilisant une l'alcoxyamine dérivée du SG1 possédant une constante de vitesse de dissociation élevée (BlocBuilder®-MA ou MAMA-SG1) (Figure 1.4). De plus, l'utilisation d'un système monocomposant permet d'introduire plus aisément une ou des fonctionnalités en extrémité de chaîne.

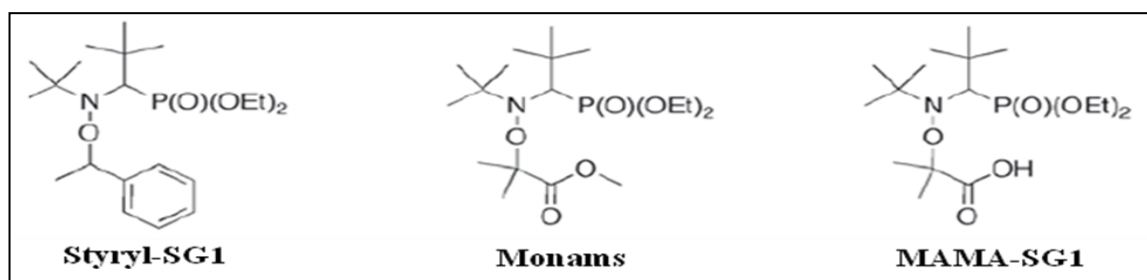


Figure 1.4: Structures des alcoxyamines les plus utilisées en NMP.

Le contrôle de l'homopolymérisation du MMA par NMP a été réalisé par Guillauneuf²² à 100°C en utilisant une alcoxyamine dérivée du DPAIO (Figure 1.5).

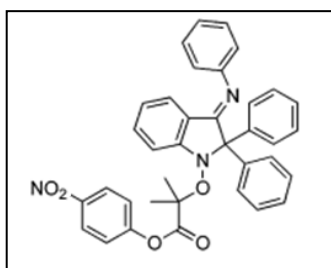


Figure 1.5: Structure de l'alkoxyamine dérivée du DPAIO

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

En 1995, Matyjaszewski²³ et Sawamoto²⁴ ont été les premiers à décrire cette technique en étendant le concept de l'addition radicalaire par transfert d'atome (ATRA)²⁵.

1.1.4.1. Principe de l'ATRP

Comme la NMP, la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (ATRP) repose sur un équilibre d'activation/désactivation rapide fortement déplacé vers les espèces dormantes (Figure 1.6). Le radical ($P\cdot$) est généré par une réaction réversible d'oxydo-réduction en utilisant un amorceur halogéné et un complexe ($M_t^n X_n / \text{Ligand}$) constitué d'un métal de transition, d'un ligand complexant et d'un contre ion (X).

Le mécanisme est le suivant : le catalyseur s'oxyde par transfert d'un atome d'halogène provenant de l'espèce dormante ($P-X$) pour générer une espèce active ($P\cdot$) et un complexe oxydé ($M_t^{n+1} X_{n+1} / \text{Ligand}$). Comme en NMP, la cinétique de la polymérisation par transfert d'atome est régie par l'effet radical persistant. La formation en excès du complexe oxydé assure la diminution de la concentration stationnaire de radicaux propageants réduisant ainsi la contribution des réactions de terminaison irréversibles. C'est la raison pour laquelle, un excès d'agent désactivant peut être introduit au début de la polymérisation pour améliorer le contrôle. L'ajout de monomères sur le radical propageant permet de faire croître les chaînes du polymère avec une constante de vitesse de propagation k_p .

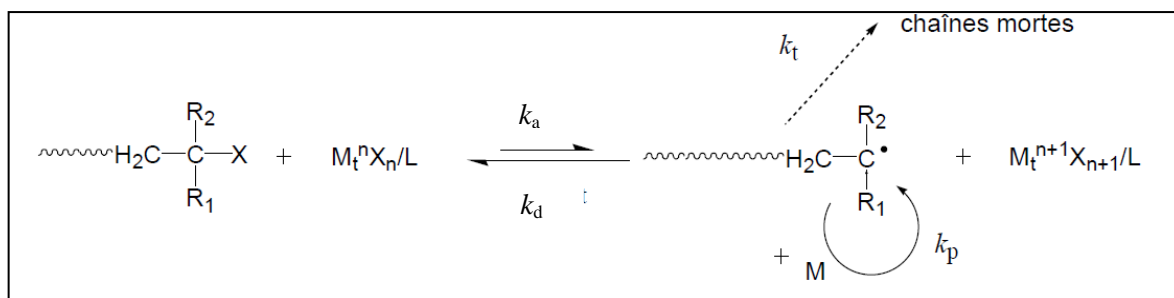


Figure 1.6: Principe de l'ATRP.

1.1.4.2. Les différents composants du système d'ATRP

Le système d'ATRP fait intervenir plusieurs composants: l'amorceur, le métal de transition, le ligand, le monomère et l'agent désactivant. Des paramètres tels que le solvant, la température et le temps de réaction peuvent influencer le bon déroulement de l'ATRP. Une bonne connaissance du rôle de chaque composant permet d'assurer une catalyse efficace et d'obtenir un bon contrôle de la polymérisation.

Le système catalytique

Un des paramètres les plus importants en ATRP réside dans le choix du catalyseur. L'efficacité du catalyseur d'ATRP est due à la capacité du métal de transition d'étendre sa sphère de coordination pour pouvoir capter un atome d'halogène et ainsi augmenter son degré d'oxydation. Des ATRP ont été menées avec succès en présence de complexes à base, par exemple, de nickel²⁶, de fer²⁷ ou de ruthénium²⁸. Les complexes métalliques à base de cuivre²⁹ sont néanmoins les plus utilisés.

En ce qui concerne le ligand, il doit être en mesure de complexer le métal et stabiliser ses différents états d'oxydation. D'une part, il permet d'augmenter la solubilité du catalyseur dans le milieu de polymérisation et d'autre part, il permet d'ajuster le potentiel redox du centre métallique pour permettre une réactivité adaptée lors de la polymérisation.³⁰ Les ligands généralement employés en ATRP sont des composés azotés ou phosphorés. Les ligands à base de phosphore sont les plus utilisés lors d'une ATRP contrôlée avec un complexe à base de fer³¹ ou de ruthénium³² mais sont moins efficaces pour l'ATRP avec un complexe à base

cuivre. En revanche, les ligands azotés³³ sont très employés dans les complexes à base de cuivre permettant de contrôler une ATRP.

Les amines les plus utilisées (Figure 1.7) sont les dérivés de la 2,2'-bipyridine (Bpy) (bidentés)³⁴, les alkyle-2-pyridylmethanimines³⁵, les amines cycliques³⁶, les tridentés comme le *N,N,N',N'',N''*-pentaméthyl-diéthylène-triamine (PMDETA) ou les tétradentés comme le tri[2-(diméthylamino)éthyl]amine (Me₆TREN).

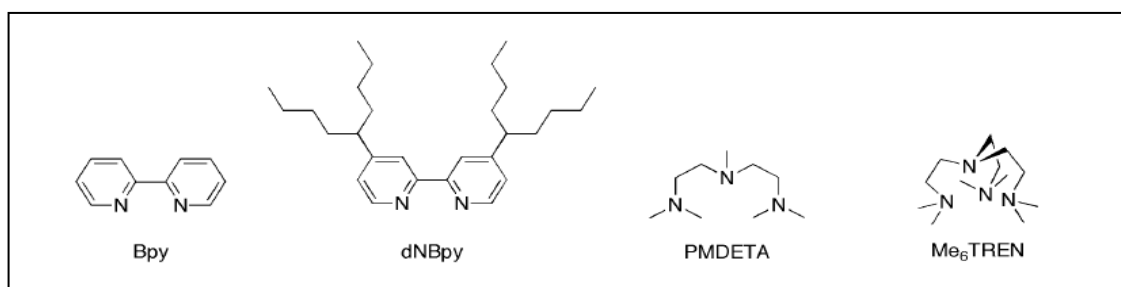


Figure 1.7: Structures de ligands azotés utilisés en ATRP.

L'amorceur

Les halogénures d'alkyle ayant un substituant activant sur le carbone en α de l'halogène tels qu'un groupement phényle ou carbonyle, sont les plus employés en ATRP (Figure 1.8). L'halogène X doit rapidement migrer entre la chaîne en croissance et le complexe du métal de transition. Généralement, l'atome d'halogène utilisé est le même dans l'amorceur et le complexe. Les atomes de chlore et de brome sont les plus utilisés (la force de la liaison R-Br est plus faible que celle de la liaison R-Cl).

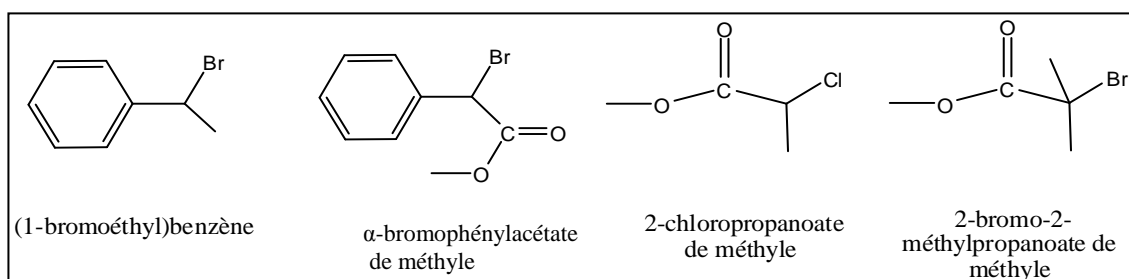


Figure 1.8: Structures de quelques amorceurs utilisés en ATRP.

Lorsque l'amorçage est rapide et quantitatif et que les réactions de transfert et de terminaison sont négligeables, alors le nombre de chaînes en croissance est constant et égal au nombre de molécules d'amorceur initialement introduit dans le milieu de polymérisation.

Les monomères

Une très grande variété de monomères peut être polymérisée en ATRP : styréniques^{37, 38}, (méth)acrylates^{39, 40}, (méth)acrylamides, acrylonitrile⁴¹... Cependant, cette méthode n'est pas très compatible avec la polymérisation des acides (méth)acryliques en particulier en raison de l'empoisonnement des catalyseurs par la coordination des monomères ou la protonation des ligands azotés utilisés.

Solvant

Une ATRP peut être réalisée en masse ou en solution, en milieu homogène ou hétérogène (e.g.: suspension ou (mini)émulsion). Lorsqu'un solvant est utilisé, il est nécessaire que la constante de transfert à ce solvant soit faible et qu'il n'engendre pas de réactions secondaires avec les autres composants du système. Les solvants utilisés sont soit des solvants non polaires tels que le toluène ou le p-xylène, soit des solvants polaires tels que le DMSO ou le DMF.

1.1.4.3. Les différentes méthodes d'ATRP

Les procédés d'amorçage de la polymérisation ont considérablement évolué au cours de ces quinze dernières années conduisant à différentes méthodes d'ATRP. Comme en NMP, il est possible de démarrer une ATRP par l'un ou l'autre des côtés de l'équilibre. Nous parlons d'ATRP directe lorsqu'un halogénure d'alkyle est mis en présence avec le complexe au degré d'oxydation bas ($M_t^n X_n / \text{Ligand}$) qui est plus sensible à l'air. L'ATRP inverse^{42, 43} (Figure 1.9) consiste à générer des radicaux en employant un amorceur radicalaire conventionnel en combinaison avec le complexe à l'état oxydé ($M_t^{n+1} X_{n+1} / \text{Ligand}$). Dans ce cas, le métal est moins sensible à l'oxygène ce qui représente un avantage indéniable par rapport à l'ATRP directe. Cependant, cette méthode exige une quantité importante de catalyseur car l'halogène présent à l'extrémité d'une chaîne dormante provient uniquement du complexe oxydé utilisé.

En outre, cette méthode ne permet pas d'obtenir des copolymères à blocs (il n'y a pas d'halogénure d'alkyle dans le milieu initial).

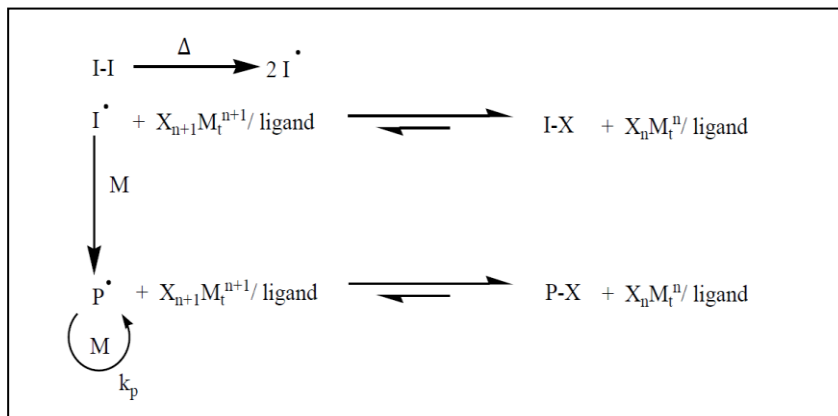


Figure 1.9: Principe de l'ATRP inverse.

Pour contourner ce problème, la méthode SR&NI (Simultaneous Reverse and Normal Initiation)^{44, 45} a été développée en utilisant simultanément une faible quantité d'amorceur conventionnel et un amorceur d'ATRP introduit en plus grande proportion. L'obtention par cette voie de copolymères à blocs a été possible mais une contamination par des chaînes du second bloc lors de la synthèse est inévitable suite à l'introduction d'une faible quantité d'amorceur conventionnel.

Il a été possible de pallier cet inconvénient en utilisant une autre forme d'ATRP: l'AGET ATRP⁴⁶ (AGET : *Activators Generated by Electron Transfer*). Le principe (Figure 1.10) consiste à introduire dans le milieu un agent réducteur qui permet de réduire in situ le complexe métallique oxydé initialement introduit. Cet agent réducteur doit être choisi de telle sorte qu'il ne perturbe pas le bon déroulement de la polymérisation.

Ces méthodes d'ATRP offrent l'avantage de pouvoir synthétiser de façon contrôlée des homopolymères et des copolymères à blocs (sauf dans le cas de l'ATRP inverse). Par contre, elles nécessitent généralement l'emploi d'une concentration importante en catalyseur dont l'élimination après la polymérisation est souvent difficile. Ainsi, il était souhaitable de développer d'autres méthodes utilisant de faibles quantités de catalyseur afin d'obtenir des polymères finaux faiblement contaminés (de l'ordre du ppm).

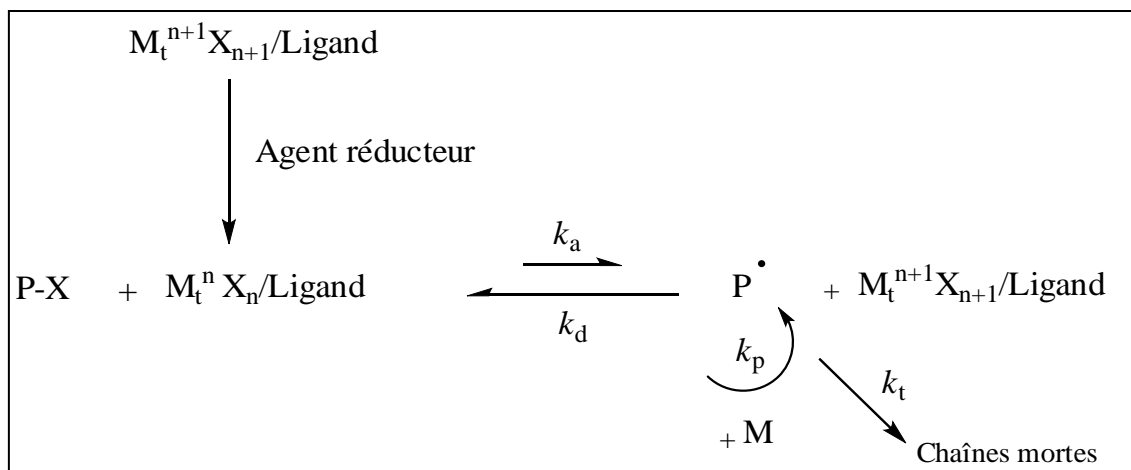


Figure 1.10: Principe de l'AGET ATRP.

Dans ce contexte, Jakubowski et Matyjaszewski⁴⁷ ont développé le concept de l'ARGET (*Activators ReGenerated by Electron Transfer*) qui permet une diminution du ratio catalyseur/amorceur grâce à l'utilisation d'un large excès d'agent réducteur (Figure 1.11). Ce dernier permet de réduire de façon continue lors de la polymérisation le complexe métallique oxydé présent initialement et s'accumulant par effet radical persistant. Cette méthode permet d'utiliser des concentrations de catalyseur très faibles (de l'ordre de quelques ppm) et même de réaliser une polymérisation en présence d'une quantité limitée d'air. Les agents réducteurs utilisables en ARGET ATRP sont, par exemple, le 2-éthylhexanoate d'étain $\text{Sn}(\text{EH})_2$ ⁴⁸, l'acide ascorbique⁴⁹, le glucose, le phénolate de sodium⁵⁰, l'hydrazine et le phénylhydrazine⁵¹. Grâce à cette méthode, par exemple, le styrène a été polymérisé en présence de 5 ppm de $\text{CuCl}_2/\text{Me}_6\text{TREN}$ et 500 ppm de $\text{Sn}(\text{EH})_2$ permettant l'obtention d'un PS de $M_n = 12\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($M_{n,\text{th}} = 12\,600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) avec une dispersité de 1,3.⁴⁷

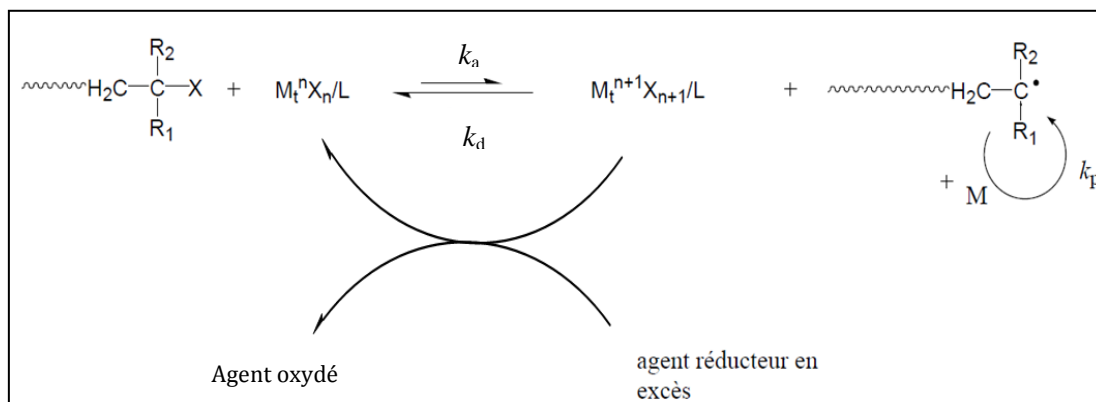


Figure 1.11: Principe de l'ARGET ATRP

Une technique similaire nommée ICAR⁵² (*Initiators for Continuous Activator Regeneration*) a également été développée pour réduire considérablement la quantité de catalyseur. Dans cette méthode, un amorceur radicalaire conventionnel (source des radicaux libres) est utilisé pour régénérer in situ le complexe à bas degré d'oxydation (activateur) en continu. Avec cette technique, les synthèses contrôlées de polystyrènes et de poly(méth)acrylates ($\mathcal{D} < 1,2$) ont été conduites avec des concentrations en catalyseur comprises entre 5 et 50 ppm.

Pour éviter l'utilisation d'un produit chimique supplémentaire (comme un agent réducteur), le concept de l'ATRP par activation/désactivation électrochimique (eATRP) a ensuite été développé⁵³. Cette méthode peut être démarrée, arrêtée et redémarrée par application d'un champ électrique. La (ré)génération de l'activateur ($M_t^n X_n / \text{Ligand}$) est accomplie par réduction cathodique (Figure 1.12). Plus récemment, l'amorçage photochimique de l'ATRP a été reportée.^{54, 55} L'activation de la polymérisation est alors contrôlée par l'application d'une source de lumière. L'arrêt de la polymérisation a lieu lorsque l'on coupe cette source. Le mécanisme de l'ATRP photochimique repose sur la photo-réduction du complexe désactivant $M_t^{n+1} X_2 / \text{Ligand}$ pour générer $M_t^n X / \text{Ligand}$ et un radical halogène selon un processus d'oxydo-réduction. Ce radical peut également réagir avec le monomère pour amorcer une chaîne de polymère.

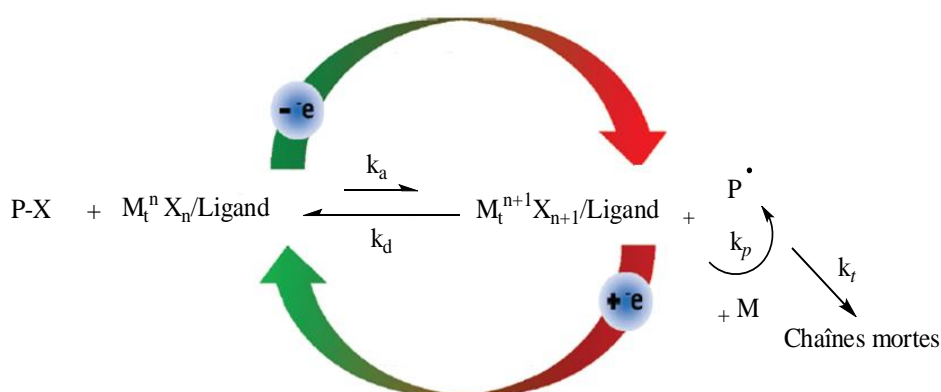


Figure 1.12: Principe de l'ATRP électrochimique (eATRP).

L'ATRP photochimique a été utilisée pour synthétiser des homopolymères ou des copolymères à blocs.⁵⁶ Des polymérisations contrôlées du MMA et MA ont également été obtenues par ATRP photochimique en présence de la lumière solaire.⁵⁶

1.2. Les catalyseurs supportés en ATRP

L'ATRP est une méthode de polymérisation souvent utilisée au sein des laboratoires pour la synthèse de polymères ayant des structures bien contrôlées et bien définies. Cependant, elle reste moins attractive pour la synthèse industrielle en raison notamment de l'emploi d'un complexe métallique pouvant contaminer le polymère final. En effet, les catalyseurs sont efficaces en ATRP homogène mais leur séparation des produits est difficile et fastidieuse. En général, les catalyseurs co-précipitent avec les polymères ce qui colore les produits et peut également les rendre toxiques. Ainsi, il est nécessaire de développer des méthodes efficaces permettant de retirer totalement le catalyseur surtout dans l'optique d'une utilisation ultérieure dans le domaine biomédical.

Après un bref rappel des principales méthodes de post-purification utilisées en ATRP homogène, nous présenterons les différents systèmes d'ATRP supportée et plus particulièrement ceux supportés sur silice qui ont été proposés dans la littérature afin de récupérer facilement le catalyseur après la polymérisation. Cet état de l'art a été fait en partie en se basant sur deux revues publiées en 2004⁵⁷ et 2007⁵⁸.

1.2.1. Procédés de post-purification utilisés en ATRP homogène

Plusieurs méthodes de purification ont été utilisées tels que des lavages avec une solution aqueuse contenant des agents de complexation ou des précipitations successives⁵⁹ dans des solvants qui peuvent dissoudre les complexes métalliques. Les complexes de cuivre (métal le plus utilisé en ATRP), en particulier de cuivre (II), sont généralement très solubles dans des solvants polaires tels que le méthanol et l'eau. Par exemple, pour purifier une solution de PMMA, plusieurs cycles de dissolution-précipitation dans le méthanol⁵⁹ sont nécessaires pour réduire la concentration du catalyseur. De cette manière, les polymères précipitent mais la majeure partie du catalyseur reste en solution. Une autre méthode de purification est la filtration d'une solution contenant le polymère à travers une colonne d'alumine ou de gel de silice. En effet, les complexes de cuivre ont une bonne affinité pour la silice ou l'alumine, en raison d'interactions avec les fonctions Si-OH ou Al-OH. Mais, l'efficacité de l'élimination du catalyseur dépend de la polarité du polymère et du solvant d'élution.

Une polarité importante du solvant ou du polymère conduit à une séparation moins efficace. A titre d'exemple, il a été constaté que le complexe CuBr/hexaméthyltriéthylènetétramine (HMTETA) pourrait être facilement retiré du PMMA par filtration à travers une colonne de gel de silice en utilisant le toluène en tant que solvant d'élution par contre une élimination moins efficace est obtenue en utilisant l'acétone.⁵⁷ Une dernière méthode de purification est l'utilisation d'une résine échangeuse d'ions à base de SO₃H (par exemple: Dowex MSC-1) pour retirer le catalyseur.⁶⁰ L'efficacité de l'élimination des complexes de cuivre dépend de la polarité du solvant, de la température, du type de la résine échangeuse d'ions et du caractère ionique des complexes métalliques. Ces techniques sont donc coûteuses en raison de l'utilisation d'une grande quantité de solvant, de gel de silice, d'alumine ou de résine. Dans ce contexte, des équipes ont cherché à développer des systèmes supportés afin de récupérer plus facilement le catalyseur après la polymérisation et parfois même de pouvoir le recycler.

Les systèmes de catalyseurs supportés peuvent être classés en trois grandes catégories : (a) catalyseurs physisorbés, (b) catalyseurs liés sur des supports par liaisons covalentes et (c) catalyseurs liés de manière réversible. Le but de cette partie n'est pas de faire une liste exhaustive de tous les systèmes catalytiques. Nous présenterons donc brièvement les systèmes catalytiques non supportés sur des solides puis nous nous focaliserons sur les systèmes catalytiques qui ont été liés par des liaisons covalentes ou faibles sur un support de silice.

1.2.2. Catalyseurs non supportés sur des solides

Des études se sont intéressées à la polymérisation biphasique liquide-liquide soit en utilisant un solvant fluoré⁶¹ soit en utilisant un liquide ionique⁶²⁻⁶⁴. C'est une approche attractive dans la mesure où en fin de polymérisation, le catalyseur occupe une phase (fluorée ou ionique) et le polymère l'autre phase. Par contre, les polymérisations sont généralement un peu moins contrôlées (dispersités supérieures à 1,3) que celles utilisant des catalyseurs homogènes probablement en raison d'une miscibilité incomplète des deux phases à la température de polymérisation. De plus, cette méthode reste assez onéreuse en raison de l'utilisation d'un liquide ionique ou d'un solvant fluoré.

Afin d'avoir une catalyse plus homogène et ainsi d'améliorer le contrôle, des chercheurs se sont intéressés à lier le catalyseur à un support soluble moléculaire (dérivés du stilbène⁶⁵) ou macromoléculaire (polyéthylène⁶⁴) en exploitant la transition soluble-insoluble dans un solvant organique.

Pour faciliter la séparation du catalyseur après la polymérisation, Matyjaszewski *et al.*⁶⁶ ont développé des ligands contenant des groupements diméthoxysilyle (Si_6TREN et $\text{Me}_3\text{Si}_3\text{TREN}$) (Figure 1.13) qui peuvent réagir avec les fonctions silanol présentes à la surface d'un gel de silice ajouté en fin de polymérisation. Ces ligands complexant les halogénures de cuivre ont permis de contrôler efficacement la polymérisation de plusieurs monomères par ATRP (MMA, ABu, méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle (MADMAE) et styrène) produisant des polymères avec des distributions étroites ($\mathcal{D} < 1,2$). En revanche, l'inconvénient de cette approche est que le catalyseur ne peut pas être réutilisé après séparation.

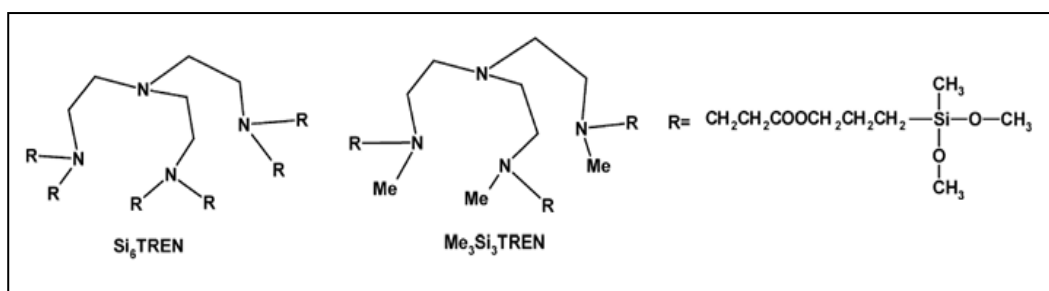


Figure 1.13: Structures des ligands Si_6TREN et $\text{Me}_3\text{Si}_3\text{TREN}$.

En 2008, Detrembleur⁶⁷ a reporté la synthèse de PMMA par ATRP en dispersion dans le dioxyde de carbone supercritique (sCO_2) à l'aide d'un copolymère statistique comportant quelques unités N,N,N',N' -tétraéthyl-diéthylène-triamine (TEDETA) pendantes et des unités monomères fluorées. La séparation du PMMA en fin de polymérisation se fait par diminution de la température du milieu ce qui entraîne la précipitation du polymère alors que le macroligand reste soluble dans le CO_2 . Le recyclage du catalyseur n'a pas été étudié.

Des catalyseurs supportés sur des résines polymères ou des solides ont été synthétisés afin de permettre une meilleure séparation par décantation ou centrifugation en fin de polymérisation. Dans ce contexte, des complexes catalytiques ont été physisorbés ou liés

d'une manière covalente sur différents types de supports tels que des résines Merrifield⁶⁸ (polystyrène-divinylbenzène contenant des unités chlorométhylstyrène), des résines de poly(acide acrylique)⁶⁹, des résines JandaJel⁶³ (résine de polystyrène faiblement réticulé par le 1,4-bis(4-vinyl phénoxy)butane et plus flexible que la résine Merrifield) ou Wang⁷⁰ (polystyrène-divinylbenzène contenant des fonctions hydroxyle), des nanotubes poreux d'halloysite⁷¹, du charbon actif⁷², des argiles (montmorillonite)⁷³ ou des particules magnétiques⁷⁴. Etant donné que notre choix de support s'est porté sur la silice, nous nous focaliserons sur les systèmes utilisant des catalyseurs physisorbés ou liés par des liaisons covalentes ou supramoléculaires (via des liaisons hydrogène) sur ce type de support.

1.2.3. Catalyseurs supportés sur des particules de silice

L'immobilisation du catalyseur sur un support de silice est d'un grand intérêt étant donné qu'elle permet une séparation plus efficace du catalyseur avec une possibilité, après récupération, de réutilisation dans l'optique de diminuer le coût du système catalytique.

1.2.3.1. Catalyseurs supportés sur des particules de silice par adsorption physique

Les premiers travaux ont commencé à la fin des années 90. Le catalyseur $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ utilisé par Haddleton⁷⁵ a été adsorbé sur un support de silice fonctionnalisée par un groupement 3-aminopropyle (silice@ NH_2) et étudié pour la polymérisation du MMA (Figure 1.14). Les masses molaires moyennes en nombre sont contrôlées mais plus élevées que les valeurs théoriques. Les dispersités sont supérieures ($D > 1,4$) à celles obtenues en utilisant le catalyseur homogène correspondant.

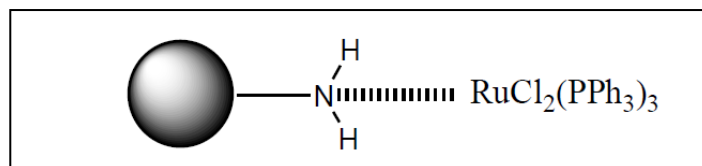


Figure 1.14: Catalyseur de $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ physisorbé sur de la silice@ NH_2 .

La présence des fonctions amine primaires à la surface du gel de silice est un facteur important. En effet, les auteurs supposent que ces fonctions agissent en tant que ligand du complexe $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ par déplacement d'au moins une phosphine. L'absence des fonctions

amine primaires (en présence de $\text{SiO}_2\text{@OH}$) provoque une diminution de l'activité du catalyseur (diminution de la constante de vitesse). En revanche, une quantité trop importante du support engendre un moins bon contrôle de la polymérisation (par exemple, la dispersité du polymère dans le cas d'un rapport molaire $[\text{NH}_2]/[\text{Ru}] = 8$ est d'environ 2,2 contre 1,5 pour un rapport $[\text{NH}_2]/[\text{Ru}] = 4$).

A la fin de la polymérisation, après décantation des particules de silice@ NH_2 , la solution de polymère est retirée via une canule et séchée sous vide. La teneur en ruthénium dans les polymères résultants a été déterminée par spectrométrie d'émission atomique par torche à plasma (ICP-AES). Une réduction de 90% de la teneur en Ru dans le polymère final a été obtenue. Par conséquent, 90% du complexe ont été adsorbés sur la surface de la silice fonctionnalisée par le groupement 3-aminopropyle ce qui a conduit les auteurs à récupérer le catalyseur et à le recycler. Ainsi, après un lavage avec du toluène dégazé et un séchage sous vide pour recycler le catalyseur, l'activité catalytique a diminué (~25%) conduisant à un moins bon contrôle de la polymérisation ($\mathcal{D} > 1,7$). Les auteurs ont attribué cette baisse d'activité soit à la perte du catalyseur physisorbé lors des lavages soit à une oxydation du Ru(II) en Ru(III).

De même, les auteurs ont étudié la polymérisation du MMA en immobilisant le complexe *N*-(*n*-pentyl)-2-pyridylméthanimine/CuBr (Figure 1.15) sur un gel de silice non fonctionnalisée et fonctionnalisée par des fonctions amine.⁷⁶ En présence de ces deux types de support, les dispersités des polymères sont comprises entre 1,3 et 1,4 et sont assez proches de celles observées lors de l'ATRP homogène du MMA. Cependant, les masses molaires moyennes en nombre sont beaucoup plus élevées que les valeurs théoriques en particulier en utilisant le gel de silice fonctionnalisée par les fonctions amine en tant que support. Les auteurs n'ont pas discuté des raisons de ce moins bon contrôle.

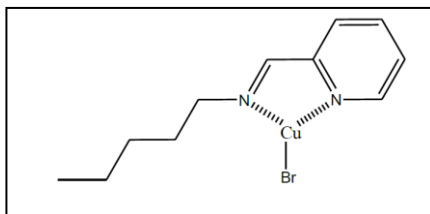


Figure 1.15: Système catalytique *N*-(*n*-pentyl)-2-pyridylméthanimine/CuBr.

Le recyclage de ces catalyseurs n'a pas été étudié car après décantation, le surnageant avait une couleur jaune traduisant le relargage du catalyseur en solution.

Shen *et al.*⁷⁷ ont adsorbé le complexe CuBr/hexaméthyltriéthylènetétramine (HMTETA) (Figure 1.16) sur un gel de silice. Les ATRP du MMA en présence de ce système catalytique ont été effectuées dans le toluène à 90°C (avec un rapport massique toluène/MMA = 2) en utilisant le α -bromophénylacétate de méthyle (MBP) comme amorceur. Elles sont contrôlées en termes de masses molaires moyennes en nombre et de faibles dispersités sont obtenues ($1,1 < \bar{D} < 1,3$).

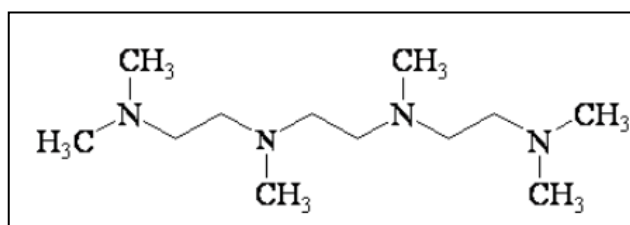


Figure 1.16: Ligand hexaméthyltriéthylènetétramine (HMTETA).

Les auteurs ont montré que la quantité du gel de silice ajoutée (rapport de CuBr/gel de silice) est un paramètre important qui joue sur le contrôle de la polymérisation, l'activité du catalyseur ainsi que sur la quantité de catalyseur résiduel dans les polymères finaux. Il a été nécessaire d'utiliser une quantité plus importante d'amorceur par rapport au catalyseur ($[\text{CuBr}]/[\text{amorceur}] = 0,5$ (rapport molaire)) afin d'obtenir une efficacité d'amorçage proche de 100%.

A la fin de la polymérisation, le système (CuBr/HMTETA)/silice a été récupéré par décantation. Le catalyseur recyclé maintient 80% puis 50% de son activité initiale lors d'une troisième utilisation. Malgré la diminution de l'activité catalytique, un meilleur contrôle de la polymérisation a été observé (efficacité d'amorçage proche de 1 et $\bar{D} < 1,2$). L'amélioration du contrôle a été expliquée par la présence de Cu(II) dans le catalyseur recyclé permettant de déplacer l'équilibre dynamique vers la formation des chaînes dormantes.

Afin d'élargir l'étude à d'autres monomères, le complexe (CuBr/HMTETA)/silice a également été utilisé pour la polymérisation du méthacrylate de 2-diméthylaminoéthyle (MADMAE) (Figure 1.17) qui est plus polaire.⁷⁸

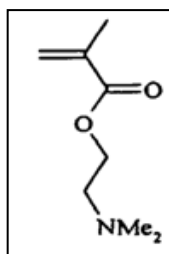


Figure 1.17: Structure du MADMAE.

Les polymérisations ont été amorcées par le 2-bromoisobutyrate de 2-vinyléthyle (VBIB) ou le 2-bromoisobutyrate d'allyle (ABIB) à 70°C ou 90°C. Des évolutions linéaires des masses molaires moyennes en nombre en fonction de la conversion ont été observées avec des valeurs proches des valeurs théoriques. Les dispersités sont inférieures à 1,2. Les résultats avec le MADMAE sont légèrement meilleurs. Pour mieux comprendre, ils ont étudié l'adsorption du complexe CuBr/HMTETA sur le gel de silice dans des mélanges toluène-MMA et toluène-MADMAE. Il a été observé qu'en ajoutant le gel de silice dans le mélange comportant le complexe en solution dans le toluène-MMA, le surnageant est incolore mettant en évidence l'adsorption du complexe sur la silice. Tandis que dans le cas du mélange toluène-MADMAE, le surnageant a une couleur grise ce qui veut dire que le complexe CuBr/HMTETA n'a pas été complètement adsorbé sur le gel de silice en présence du MADMAE. Ceci suggère que le catalyseur est plutôt en solution que sur la silice. Etant donné que l'adsorption physique du complexe CuBr/HMTETA a été possible grâce à la polarité de la surface de la silice et du complexe, les auteurs expliquent le partage du complexe entre la solution et la surface par une polarité élevée du MADMAE et une capacité de coordination (par l'intermédiaire de l'atome d'azote) par rapport au MMA.

Le recyclage du catalyseur a été étudié pour les polymérisations des deux monomères amorcées par le VBIB. Les catalyseurs recyclés ont permis un bon contrôle de la polymérisation mais présentaient une diminution importante de l'activité catalytique. En effet, dans le cas de la polymérisation du MMA, le catalyseur recyclé maintient 15% de l'activité

contre 25% pour le MADMAE. Ces résultats ont été attribués à une perte d'une partie du complexe lors du recyclage ainsi qu'à la présence du CuBr_2 formé lors de la première polymérisation.

Un procédé de polymérisation continu du MMA par ATRP a été développé pour séparer et réutiliser in situ le catalyseur $\text{CuBr}/\text{HMTETA}$ adsorbé sur la silice et introduit dans un réacteur tubulaire.⁷⁹ Ce procédé présente plusieurs avantages : (a) une production en continu du polymère suite à une introduction en continu d'une solution d'amorceur et de monomères grâce à une pompe, (b) un contrôle des masses molaires moyennes en nombre par ajustement de la vitesse d'écoulement. Les M_n sont néanmoins 1,5 fois supérieures aux valeurs théoriques et les dispersités obtenues sont élevées ($D > 1,8$). L'activité du réacteur garni du catalyseur supporté sur gel de silice est stable jusqu'à 100 h d'utilisation. La diminution de l'activité au delà de cette période a été attribuée à la perte du catalyseur lors des lavages continus dans le réacteur étant donné que le catalyseur est adsorbé physiquement sur le gel de silice. Ce résultat présume qu'un réacteur garni d'un catalyseur lié par des liaisons covalentes sur les particules peut présenter une meilleure stabilité. Par conséquent, il serait souhaitable d'élaborer un tel procédé continu d'ATRP.

Nguyen et Jones⁸⁰ ont immobilisé par adsorption physique le complexe $\text{CuBr}/4,4'$ -diméthyl-2,2'-bipyridine (dMBpy) sur la silice Carbosil pour obtenir un système catalytique recyclable pour l'ATRP hétérogène du MMA (Figure 1.18).

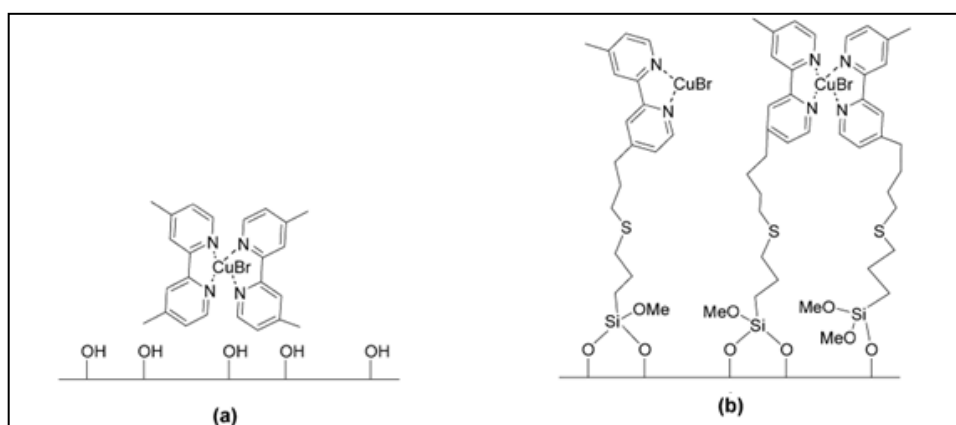


Figure 1.18: Adsorption physique (a) et immobilisation covalente (b) de CuBr/dMBpy sur la silice Carbosil.

Une étude comparative entre ce système et son correspondant lié d'une manière covalente à la surface de la silice CuBr/SdMBpyTMS (SdMBpyTMS : 4'-[4-(3-triméthoxysilyl)propylsulfanylbutyl]-4-méthyl-2,2'-bipyridine) a été effectuée pour montrer le rôle de l'immobilisation sur l'efficacité catalytique. Le catalyseur lié d'une manière covalente Carbosil-CuBr/SdMBpy est le seul qui a permis de mener la polymérisation d'une manière similaire au catalyseur homogène pour un $DP_n = 100$. Cependant, les dispersités sont un peu élevées ($\mathcal{D} \sim 1,3$). En revanche, dans les mêmes conditions, le catalyseur physisorbé contrôle faiblement la polymérisation avec des conversions n'excédant pas 56%. Pour le système physisorbé, l'évolution de la conversion logarithmique molaire au cours du temps montre la présence de réactions de terminaison qui s'explique par une distance courte entre le catalyseur et la surface limitant ainsi sa mobilité (les chaînes du polymère ont du mal à interagir avec le catalyseur immobilisé pour des raisons de gêne stérique). Plus la M_n du polymère croît, plus ce phénomène devient important. Les dispersités sont plus élevées dans le cas d'un $DP_n = 300$ ($\mathcal{D} > 1,5$) que dans le cas d'un $DP_n = 100$ ($\mathcal{D} > 1,3$). En revanche, lors de l'immobilisation covalente, grâce à la présence de l'espaceur, le site actif est probablement plus accessible ce qui pourrait expliquer les meilleurs résultats obtenus dans ce cas.

A la fin de la polymérisation, les particules ont été séparées par centrifugation. Les solutions ont été analysées par microanalyse pour déterminer les concentrations en cuivre résiduel. Les polymérisations effectuées en présence de catalyseur immobilisé de manière covalente présentent des quantités non détectables en cuivre résiduel à l'encontre des polymérisations effectuées avec le catalyseur physisorbé car un relargage de cuivre a été observé mais la teneur reste moins importante que dans le cas des polymérisations par ATRP homogène ([Cu] = 2000 ppm). Il est à noter que les valeurs des concentrations en cuivre résiduel après récupération du catalyseur n'ont pas été données dans la publication. Le lessivage des espèces de cuivre, dans le cas du système physisorbé, a également été mis en évidence par une analyse par spectroscopie UV. Dans le cas du catalyseur physisorbé, la teneur en cuivre résiduel pour un DP_n visé de 100 est inférieure à celle observée pour un DP_n de 300. Les auteurs ont expliqué ce résultat par une moins bonne récupération du catalyseur en raison de la viscosité importante de la solution en présence des chaînes du polymère de masses molaires élevées.

Un nouveau procédé de régénération du catalyseur à base d'AIBN a été utilisé (1 éq. par rapport au cuivre) pour réduire efficacement le Cu(II) formé en Cu(I). Dans le cas du système

physisorbé recyclé, des résultats décevants sont obtenus en raison d'une régénération peu efficace du catalyseur. Le complexe (CuBr/dMBpy) semble présenter des interactions avec la surface entravant ainsi sa régénération. Cependant, dans le cas du catalyseur immobilisé par une liaison covalente, les conversions obtenues sont plus élevées que celles obtenues en présence du catalyseur recyclé sans régénération avec des dispersités relativement faibles ($\bar{D} \sim 1,25$). La présence d'un espaceur entre le site catalytique et la surface du support semble favoriser une meilleure accessibilité de l'agent régénérant et par conséquent une meilleure régénération du catalyseur. Compte-tenu de ces résultats, le système lié d'une manière covalente sur le support est plus efficace en termes de contrôle de la polymérisation et de recyclage.

En 2006, l'ATRP du styrène a été réalisée en utilisant le complexe (CuCl₂ / *N,N,N',N',N''*-pentaméthyl-diéthylène-triamine) (CuCl₂/PMDETA) à 110°C en présence de silice et d'une quantité définie d'air⁸¹ (Figure 1.19).

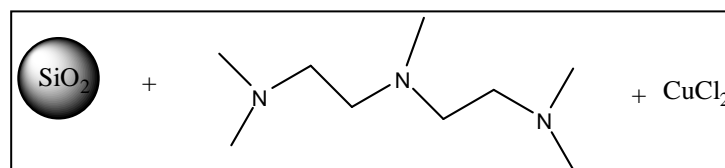


Figure 1.19: Complexe développé par Hizal.⁸¹

Cette nouvelle approche est basée sur la production in-situ du Cu(I) par une réaction de transfert d'électron entre un dérivé du phénol et le Cu(II). Du phénolate de sodium ou le p-méthoxyphénol sont utilisés en tant qu'agents réducteurs des complexes de Cu(II). La production in-situ de Cu(I) permet de générer une faible concentration de Cu(I) ce qui favorise une faible concentration en radicaux propageants. En outre, la présence des espèces Cu(II) (radical persistant) améliore la désactivation et rend les réactions de terminaison irréversibles négligeables. Les masses molaires moyennes en nombre augmentent linéairement en fonction de la conversion et sont en bonne corrélation avec les valeurs théoriques jusqu'à des conversions élevées de 85%. Les dispersités diminuent en fonction de la conversion et atteignent des valeurs inférieures à 1,2. A la fin de la polymérisation, le catalyseur supporté sur silice a été récupéré par filtration et lavé avec du toluène. L'analyse par spectrométrie d'absorption atomique du polymère final a attesté que la majorité du cuivre

initialement introduit est présente sur la silice. Le polymère final est presque exempt de cuivre ($[Cu] = 5,74$ ppm). En revanche, l'analyse élémentaire de la teneur en azote du système recyclé a montré que 25% du ligand initial ont été relargués en solution lors de l'étape du recyclage. Or, lors de la première polymérisation, un rapport élevé $[amine]/[Cu(II)] = 10$ a été utilisé afin d'augmenter la vitesse de la polymérisation comme il a déjà été reporté pour la polymérisation oxydative des phénols.⁸² Donc, l'inconvénient de cette méthode est le rajout de cette quantité de ligand relargué pour effectuer la deuxième polymérisation dans les mêmes conditions. Le catalyseur recyclé conserve 90% de son activité initiale lors de la deuxième polymérisation. La croissance linéaire de la M_n en fonction de la conversion (conversion finale = 81%) et les dispersités inférieures à 1,3 attestent du bon contrôle de la polymérisation.

En 2011, les performances des complexes $CuBr/PMDETA$ et $CuBr_2/PMDETA$ physisorbés sur un support de silice hydratée ont été testées en catalyse par phase aqueuse (SAPC) du méthacrylate de benzyle (BzMA) en AGET ATRP et ATRP dans l'anisole à 25°C. Une polymérisation du MMA a été également effectuée en ATRP dans l'anisole à 60°C.⁸³

Les polymérisations par ATRP du BzMA et MMA ont été effectuées en présence de l'amorceur 2-bromoisobutyrate d'éthyle (EBriB) et d'une petite quantité d'eau sur les supports (avec un rapport massique H_2O/gel de silice = 0,30). En absence d'eau et en ajoutant la PMDETA dans la solution d'anisole contenant le mélange silice/ $Cu(I)Br$ ou silice/ $Cu(II)Br_2$, la couleur de la silice devient verte et l'anisole prend une couleur légèrement verte traduisant la présence d'une partie du catalyseur en solution. En revanche, en hydratant la silice, la solution devient transparente ce qui indique une rétention complète du système catalytique sur la surface. Les polymérisations ne sont pas contrôlées. Les M_n expérimentales sont plus élevées que les valeurs attendues et les polymères obtenus présentent des dispersités supérieures à 1,5. Ces résultats ne sont pas en accord avec les résultats obtenus en présence d'une montmorillonite⁸⁴ où un bon contrôle de la polymérisation a été obtenu et les dispersités des polymères étaient inférieures à 1,3. En ajoutant du $Cu(II)$ lors des ATRP ($[Cu(II)]/[Cu(I)] = 0,25$), aucune amélioration au niveau des dispersités n'a été observée ce qui indique une vitesse de désactivation lente.

Une AGET ATRP du BzMA a été réalisée en présence du complexe Cu(II)Br₂/PMDETA adsorbé sur la silice hydratée (avec un rapport massique H₂O/gel de silice = 0,30) en utilisant l'ascorbate de sodium en tant qu'agent réducteur et l'EBriB en tant qu'amorceur en solution dans l'anisole à 25°C. Les polymères obtenus présentent des dispersités comprises entre 1,5 et 1,6 ce qui confirme que l'accessibilité au catalyseur lors de la désactivation est limitée à l'interface hydratée du support. La mauvaise performance de la catalyse en phase aqueuse en présence de silice hydratée a été attribuée à la mobilité réduite du catalyseur comparée à la montmorillonite hydratée. Par ailleurs, la difficulté de l'accès du catalyseur à la phase organique où sont présentes les chaînes défavorise la désactivation rapide des radicaux propageants. De plus, ce résultat a été expliqué par une éventuelle différence de réarrangement des molécules d'eau sur les deux surfaces à cause de la nature des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les surfaces. Les PMMA finaux précipités ont été dissous dans du DMSO et analysés par spectroscopie UV. Aucune absorbance de la solution du PMMA dans le DMSO à $\lambda = 716$ nm (longueur d'onde d'absorption du complexe CuBr₂/PMDETA) n'a été observée confirmant l'absence de cuivre résiduel. La performance des catalyseurs physisorbés sur la montmorillonite hydratée et recyclés a été validée plus de 21 fois. En revanche, l'étude du recyclage de ces catalyseurs immobilisés sur la silice hydratée n'a pas été réalisée.

Compte-tenu de tous ces résultats, l'utilisation des catalyseurs physisorbés sur les supports de silice a permis d'avoir, dans la plupart des cas, des polymérisations assez contrôlées mais avec des activités catalytiques réduites lors du recyclage. Pour remédier à ce problème, des chercheurs se sont focalisés sur des systèmes catalytiques dans lesquels le catalyseur est lié au support par liaison covalente. Dans la partie suivante, nous en exposerons quelques exemples.

1.2.3.2. Catalyseurs supportés sur des particules de silice par liaisons covalentes

En 1999, Haddleton⁷⁶ a décrit le premier catalyseur supporté par liaison covalente pour l'ATRP. Le catalyseur supporté est composé de CuBr complexé à un ligand pyridylméthanimine qui est lié de façon covalente sur des particules de silice.

Ce système a été obtenu par chauffage à reflux d'une solution contenant de la pyridine-2-carbaldéhyde et le support fonctionnalisé par des amines primaires (Figure 1.20). Ce système a été ensuite testé en ATRP du MMA en solution dans le toluène amorcée par l'EBriB à 90°C.

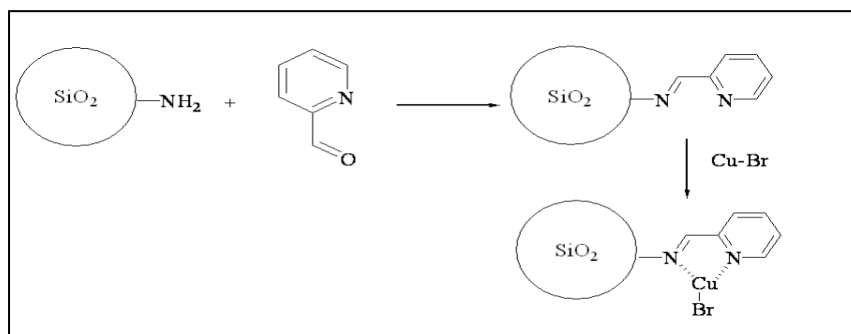


Figure 1.20: Complexe CuBr/pyridylméthanimine immobilisé d'une manière covalente sur des particules de silice.

En comparant les résultats avec ceux obtenus avec les catalyseurs physiquement adsorbés, un moins bon contrôle a été obtenu en présence du catalyseur immobilisé d'une manière covalente. Les masses molaires moyennes en nombre sont très supérieures aux valeurs théoriques et les dispersités des polymères finaux sont plus élevées ($\bar{D} \sim 1,6$) par rapport aux valeurs obtenues avec les catalyseurs adsorbés physiquement sur le support ($\bar{D} \sim 1,4$). Une étude du recyclage du catalyseur lié d'une manière covalente a été effectuée. Une diminution de l'activité catalytique a été observée au cours des cycles accompagnée d'une augmentation progressive des dispersités des polymères après chaque recyclage ($\bar{D} \sim 2$). Les auteurs proposent les explications suivantes : (a) une éventuelle perte de catalyseur lors des lavages, (b) une oxydation partielle du Cu(I) en Cu(II) au cours de la polymérisation, (c) des réactions secondaires inconnues qui dégradent le catalyseur au cours des diverses utilisations. La concentration résiduelle du catalyseur dans le polymère final n'a pas été déterminée.

La même année, Kickelbick *et al.*⁸⁵ ont greffé les ligands tris-(2-aminoéthyl)amine (S-TREN) et diéthylènetriamine (S-DETA) sur des supports de silice d'une manière covalente (Figure 1.21). Différents types de silice (gel de silice avec des pores de 60 Å et une distribution de taille comprise entre 5 et 25 µm, poudre de silice de 0,5 µm et silice Aérosil non poreuse de diamètre moyen de 12 nm) ont été utilisés pour immobiliser ces deux ligands

afin de les tester après complexation avec du CuBr en ATRP du styrène amorcée par le α -bromoéthylbenzène (BEB) à 90°C.

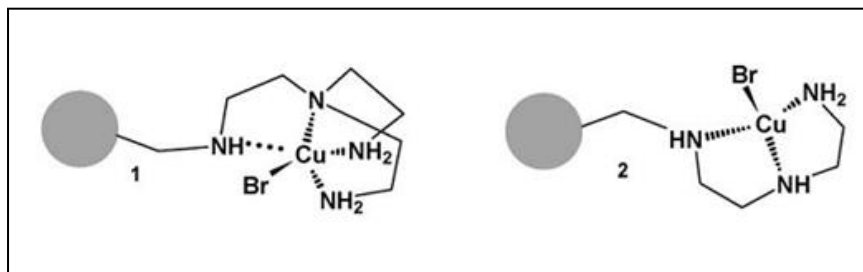


Figure 1.21: Systèmes constitués de : 1- tris-(2-aminoéthyl)amine (S-TREN)/CuBr, 2- diéthylènetriamine (S-DETA)/CuBr.

Au cours des polymérisations effectuées en présence de gel de silice et d'Aérosil, une augmentation de la viscosité du milieu réactionnel a été observée après 2 heures de réaction. Les masses molaires moyennes en nombre sont 1,5 fois plus élevées que les valeurs théoriques avec des distributions larges ($2 < D < 10$). Ces résultats ont été expliqués par un amorçage incomplet. Ainsi, il a été conclu que ces systèmes ne permettent pas de contrôler efficacement la polymérisation dans ces conditions. La quantité de particules utilisée semble être un facteur déterminant sur le contrôle de la polymérisation. Une augmentation de la concentration particulaire conduit à des M_n expérimentales plus éloignées des valeurs théoriques mais une diminution des dispersités des polymères est obtenue. Pour améliorer la vitesse de désactivation, l'ajout de Cu(II)Br₂ a été réalisé (dans le cas du gel de silice), les M_n sont alors plus proches des valeurs théoriques mais les dispersités restent élevées.

L'inconvénient majeur de l'utilisation de l'Aérosil par rapport aux particules de silice est la viscosité trop importante de la solution lorsqu'on augmente la concentration des particules dans le milieu. Par conséquent, la mobilité des particules ainsi que celle du catalyseur ne peuvent être maintenues que par une forte agitation afin de rompre les agglomérats de particules. La poudre de silice a été utilisée pour évaluer l'influence de la taille des particules sur le déroulement de la polymérisation. Une quantité plus faible en ligand a été immobilisée sur la poudre de silice à cause de sa structure non poreuse (faible surface spécifique) par rapport au gel de silice et à l'Aérosil. Contrairement aux résultats obtenus avec les deux autres

supports, les M_n observées sont inférieures aux valeurs théoriques avec des distributions des masses molaires larges. Ce résultat a été expliqué par des réactions de transfert non identifiées.

L'équipe de Shen⁸⁶ s'est intéressée à complexer du CuBr sur un gel de silice fonctionnalisée par la N,N,N',N' -tétraéthyl-diéthylène-triamine (TEDETA) (Figure 1.22). Dans un premier temps, la TEDETA a été couplée au triméthoxysilylpropylacrylate via la réaction de Michael, puis cet organosilane a été greffé d'une manière covalente sur la silice.

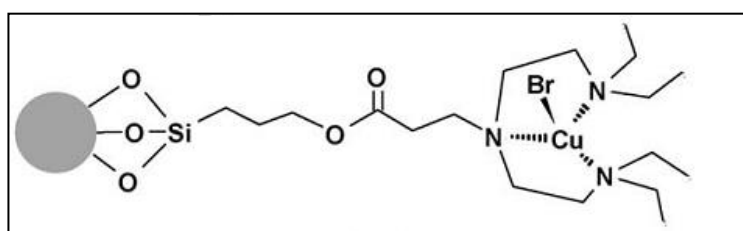


Figure 1.22: Complexe CuBr/TEDETA immobilisé par liaison covalente sur un gel de silice.

Des polymérisations du MMA amorcées par le MBP en solution dans le diphenyléther à 80°C ont été conduites d'une manière contrôlée en termes de masses molaires moyennes en nombre et de dispersités ($D \sim 1,4$). Plusieurs paramètres ont été optimisés pour avoir une vitesse de polymérisation élevée ainsi qu'un bon contrôle de la polymérisation. Un rapport molaire de CuBr/amorceur de 1,5 a été nécessaire en raison de la faible mobilité du catalyseur supporté. Une quantité trop faible ou très importante en gel de silice semble affecter le degré de contrôle de la polymérisation. Des polymérisations ont été effectuées avec des rapports massiques gel de silice/CuBr de 5, 10 et 20. Pour un rapport de 5, les M_n sont beaucoup plus élevées que les valeurs attendues avec une efficacité d'amorçage de 50% traduisant des réactions secondaires au début de la polymérisation. Une efficacité d'amorçage de 90% a été observée pour le rapport gel de silice/CuBr = 10 (les M_n sont très proches des valeurs théoriques). Les dispersités sont d'environ 1,4-1,5 mais sont plus élevées que pour la polymérisation conduite avec un rapport de silice/CuBr = 5. En ce qui concerne le rapport silice/CuBr = 20, la solution devient très visqueuse après 50% de conversion. Des phénomènes similaires ont également été observés par Matyjaszewski *et al.*⁶⁸. La haute viscosité du mélange réactionnel réduit à la fois la mobilité du gel de silice et la diffusion des chaînes du polymère induisant une vitesse de polymérisation plus lente.

Le catalyseur supporté de la polymérisation menée avec un rapport de silice/CuBr = 5 a été récupéré par simple décantation et lavage avec du diphényléther. La deuxième et la troisième polymérisation en présence du catalyseur recyclé sont contrôlées (les masses molaires moyennes obtenues sont légèrement supérieures aux valeurs théoriques avec $\bar{D} \sim 1,5-1,6$). En revanche, les activités catalytiques de la 2^{ème} et la 3^{ème} utilisation ont diminué ce qui pourrait s'expliquer par la présence de Cu(II) dans le catalyseur recyclé. Le système catalytique a été régénéré par ajout de cuivre métallique sous forme de copeaux pour réduire le Cu(II) en Cu(I) à 35°C pendant 24 h. L'utilisation des copeaux offre l'avantage de pouvoir séparer complètement le cuivre métallique du catalyseur après régénération. En présence de cuivre métallique résiduel dans le milieu (sans séparation), le catalyseur régénéré présente la même activité au début de la polymérisation que le catalyseur utilisé lors de la première polymérisation. Cependant, aucun contrôle de la polymérisation n'a été observé: la M_n diminue en fonction de la conversion et les dispersités sont d'environ 1,7 ce qui s'apparente à une polymérisation radicalaire conventionnelle. Les auteurs ont expliqué cela par une réduction du Cu(II) par le cuivre métallique résiduel au cours de la polymérisation ce qui entraîne une très faible concentration de Cu(II) et par conséquent une perte de contrôle de la polymérisation. Après régénération et séparation des copeaux, le catalyseur régénéré montre une activité plus élevée que le catalyseur recyclé sans régénération mais son activité reste plus faible que celle du catalyseur de la première polymérisation. La polymérisation est bien contrôlée en termes de masses molaires moyennes en nombre et de dispersités comparée à la première polymérisation.

Le complexe CuBr/bipyridine a été immobilisé par Nguyen et Jones^{87, 88} sur trois supports à base de silice: deux silices mésoporeuses SBA-15 dont la taille des pores sont de 50 Å et 100 Å et une non poreuse Carbosil (Figure 1.23). Ils se sont interrogés sur l'effet de la structure de la silice et de la taille des pores sur le bon déroulement de l'ATRP. En utilisant la silice mésoporeuse (50 Å et 100 Å), un moins bon contrôle a été obtenu. En effet, en présence de SBA-15 (50 Å)/CuBr/SdMBpy, un PMMA est obtenu à 44% de conversion ayant une dispersité élevée ($\bar{D} = 4,7$).

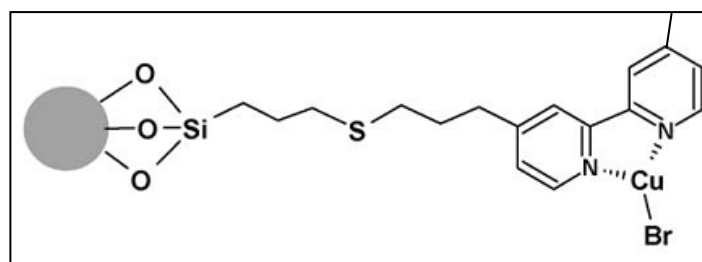


Figure 1.23: Complexe CuBr/ bipyridine.

L'utilisation d'une taille de pores plus grande SBA-15 (100 Å) a permis l'obtention d'une conversion plus élevée (77%) ainsi qu'un «meilleur» contrôle ($\mathcal{D} = 2,1$). Cependant, ces polymérisations restent moins contrôlées comparées aux polymérisations menées avec des catalyseurs homogènes ($\mathcal{D} \sim 1,3$). Par contre, la silice Carbosil (silice non poreuse) s'est avérée être le support le plus efficace en ATRP du MMA. Une conversion supérieure à 70% est obtenue et les polymères présentent des distributions étroites ($\mathcal{D} < 1,35$). En se basant sur ces résultats, les auteurs attestent que la porosité est un paramètre clé qui joue sur l'efficacité des polymérisations et particulièrement sur l'accessibilité des chaînes au catalyseur qui peut être limitée par la taille des pores.

Seul le système catalytique lié sur la silice non poreuse (Carbosil) a été recyclé car une très faible quantité de cuivre a été relarguée en solution ($< 1\%$ par rapport au cuivre initialement introduit) par rapport au catalyseur lié sur la silice mésoporeuse SBA15 ($\sim 3,6\%$). Les vitesses de la deuxième et troisième polymérisations sont lentes traduisant une diminution de l'activité catalytique du système. En revanche, une légère amélioration de l'évolution de la M_n en fonction de la conversion a été observée pour ces deux polymérisations grâce à la présence de désactivateur (CuBr_2) généré par l'effet radical persistant lors de la première polymérisation ($\mathcal{D} \sim 1,2$). Pour augmenter la vitesse de la polymérisation, une régénération du catalyseur par l'AIBN a été effectuée. 1 éq. d'AIBN par rapport à la quantité de cuivre a été ajouté dans le toluène à 90°C pendant 15 min. Cette durée de traitement a été optimisée afin d'avoir le maximum de Cu(I) immobilisé. La vitesse de la polymérisation en présence du catalyseur recyclé et régénéré est plus rapide mais reste inférieure à la première polymérisation (catalyseur non recyclé). Les polymères finaux présentent des dispersités assez faibles et comparables à celles obtenues lors de la première polymérisation ($\mathcal{D} \sim 1,3$).

Plus récemment, Zhao *et al.*⁸⁹ ont immobilisé un complexe de nickel ($\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$) sur une silice mésoporeuse (SBA-15) fonctionnalisée par de l'APTES. Les fonctions NH_2 peuvent se lier au Ni(II) pour former le catalyseur hétérogène qui peut être ensuite séparé facilement du milieu. Le choix de la silice repose sur le fait que la présence des fonctions silanol peut influencer l'efficacité de l'ATRP supportée comme c'est le cas en présence de l'acide de Lewis faible $\text{Al}(\text{O}^i\text{Pr})_3$ ⁹⁰ en catalyse homogène en présence de $\text{NiBr}_2(\text{PPh}_3)_2$. L'efficacité de ce catalyseur a été testée pour l'ATRP du MMA amorcée par l'EBriB en solution dans le toluène à 90°C. Les auteurs ont étudié les impacts, sur l'activité du catalyseur, de la quantité de fonctions NH_2 sur le support SBA-15@ NH_2 et de la quantité ajoutée dans le milieu de PPh_3 libre. Des polymérisations du MMA ont été effectuées dans le toluène en variant les rapports $[\text{NH}_2]_0/[\text{Ni}]_0$ de 1 à 4 pour étudier l'influence du support. Les résultats montrent qu'avec des rapports $[\text{NH}_2]_0/[\text{Ni}]_0$ allant de 1 à 3, les conversions sont plus élevées que celles obtenues lors de l'utilisation du catalyseur homogène pour un même temps de polymérisation (après 6 h). La conversion finale du monomère est juste un peu plus basse lors de l'utilisation du rapport $[\text{NH}_2]_0/[\text{Ni}]_0 = 4$. Les dispersités des polymères obtenus pour les rapports $[\text{NH}_2]_0/[\text{Ni}]_0$ variant de 1 à 4 sont comprises entre 1,1 et 1,3. Ces résultats montrent que plus la quantité de SBA-15@ NH_2 augmente, plus la conversion en monomère et les dispersités diminuent.

L'influence de la présence de PPh_3 libre en solution a également été étudiée en effectuant des polymérisations en présence de 6, 12 et 18 équivalents de PPh_3 libre par rapport au NiBr_2 . Les meilleurs résultats sont obtenus avec 6 ou 12 équivalents de ligand libre. Les M_n augmentent linéairement pour des conversions inférieures à 55% et les dispersités sont inférieures à 1,3. Avec 18 équivalents, la réaction est plus rapide mais la M_n décroît légèrement en fonction de la conversion. Les auteurs ont expliqué ce résultat par la présence d'un excès de PPh_3 libre qui réduit la capacité de NH_2 à complexer le Ni(II). Par conséquent, il y a plus d'espèces Ni(II) influencées par les fonctions silanol de surface entraînant une conversion en monomère plus élevée.

Compte-tenu de tous les résultats mentionnés ci-dessus, les auteurs montrent que la présence des fonctions NH_2 et la présence de la PPh_3 libre jouent un rôle primordial sur les résultats catalytiques. Ils proposent un processus basé sur une balance synergique entre les

deux espèces. Les fonctions NH_2 retiennent les complexes de Ni(II) pour qu'ils ne passent pas en solution mais la quantité de PPh_3 libre détache le catalyseur du support pour catalyser la polymérisation du MMA.

Le système catalytique a été recyclé par filtration et lavages avec du toluène dégazé et les polymérisations ont été effectuées dans les mêmes conditions que précédemment. Des résultats assez similaires sont obtenus lors des deux premiers essais. Mais lors du troisième recyclage, les dispersités sont plus élevées ce qui a été expliqué par une éventuelle oxydation du catalyseur ou une perte lors de chaque étape de recyclage. D'une manière générale, les activités catalytiques élevées des catalyseurs recyclés non régénérés signifient que la majeure partie du catalyseur est encore immobilisée sur le support et que seule une petite partie a été relarguée en solution.

1.2.4. Systèmes hybrides

Les chercheurs s'intéressent de plus en plus à l'amélioration de la mobilité du catalyseur (supporté) en solution. Ils se sont donc tournés vers une nouvelle approche qui consiste à immobiliser le catalyseur sur des chaînes polymères solubles qui sont principalement liées de manière covalente sur des supports organiques ou inorganiques. De cette manière, le catalyseur lié sur le polymère interagit de manière plus efficace avec les espèces en solution.

Jusqu'à présent, peu d'études ont été décrites dans la littérature pour une application en ATRP. La ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) est une méthode simple et efficace pour la préparation de polymères fonctionnels et la modification de surfaces.⁹¹ Dans ce contexte, Kröl *et al.*⁹² ont synthétisé par ROMP des supports fonctionnalisés par des polynorbornènes fonctionnels qui sont liés par un ou plusieurs points d'accroche. Ces supports (diamètre: 40-63 μm) ont été synthétisés par fonctionnalisation de la surface de la silice par du norborn-2-ène-5-yltrichlorosilane suivie par un greffage, selon deux méthodes (Figure 1.24) (grafting through et grafting onto), de macromolécules formées par ROMP comportant des unités monomères contenant un ligand d'ATRP (dipyridylamide ou terpyridine).

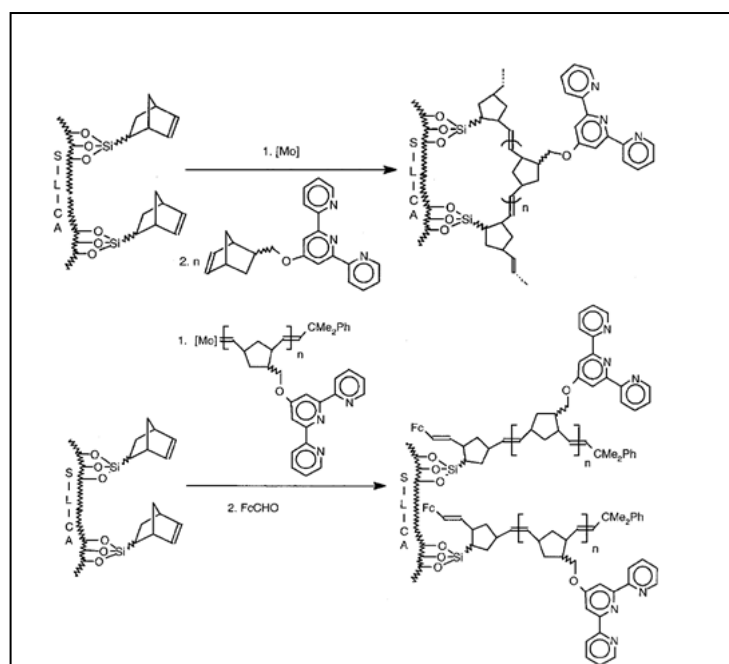


Figure 1.24: Supports fonctionnalisés par des polynorbornènes fonctionnels.

Les performances de ces systèmes catalytiques à base de Cu (I) ont été testées pour l'ATRP du styrène à 110°C dans le toluène en utilisant comme amorceur, l'EBriB. Ces supports n'ont pas permis de contrôler efficacement la polymérisation du styrène par ATRP. En effet, un faible niveau de contrôle de la polymérisation a été obtenu. Après 2 heures de polymérisation, des polystyrènes de $M_n = 80000 \text{ g.mol}^{-1}$ à 30% de conversion (conversion maximale atteinte) ont été obtenus avec une distribution large ($D \sim 1,8$). Ces résultats ont été expliqués par une vitesse de désactivation assez lente induisant la terminaison rapide des radicaux propageants. La proximité des sites catalytiques le long des chaînes carbonées (homopolymères) pourrait être à l'origine de ce faible contrôle. L'analyse par absorption atomique des PS témoigne qu'ils sont pratiquement exempts de cuivre résiduel (teneur en cuivre = 100 ppb).

Pour améliorer la mobilité du catalyseur, Shen *et al.*⁹³ ont introduit un espaceur entre le complexe et le support. Ces systèmes ont été étudiés pour l'ATRP du MMA après complexation de CuBr avec un ligand d'ATRP (TEDETA et 2-dipicolylamine (DiPA)) présent à l'extrémité d'un espaceur de taille variable (poly(éthylène glycol) : PEG_x (x = nombre d'unités d'EG avec x = 1, 3 et 10) (Figure 1.25).

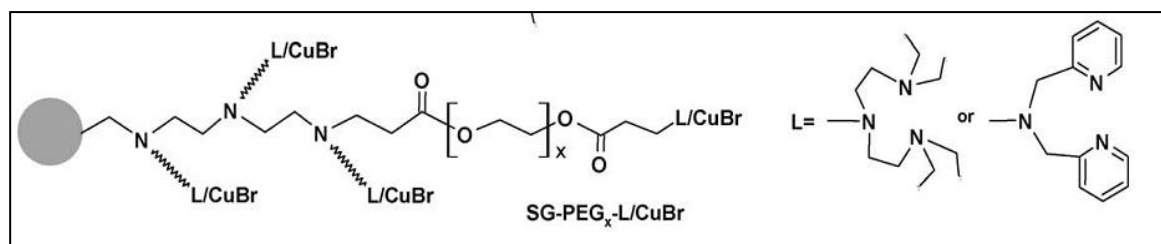


Figure 1.25: Système catalytique développé par Shen *et al.*⁹³

Une activité catalytique élevée et un meilleur contrôle de la polymérisation du MMA ont été obtenus lors de l'utilisation optimale d'un espaceur contenant 3 motifs d'EG. Dans ce cas, les masses molaires moyennes en nombre sont proches des valeurs théoriques et les dispersités sont faibles. En effet, un espaceur court (1 unité EG) a entraîné une diminution à la fois de l'activité du catalyseur et du degré de contrôle de la polymérisation.

Par exemple, en comparant les différentes efficacités d'amorçage, une efficacité de 57 % avec S-PEG₁-TEDETA/CuBr a été obtenue par rapport à 75 % avec S-PEG₃-TEDETA/CuBr et 70 % avec S-PEG₁₀-TEDETA/CuBr. Les dispersités des PMMA sont comprises entre 1,4 et 1,6 pour S-PEG₁-TEDETA/CuBr, entre 1,2 et 1,4 pour S-PEG₃-TEDETA/CuBr et 1,4 à 1,5 pour S-PEG₁₀-TEDETA/CuBr. En utilisant la DiPA comme ligand, de plus basses dispersités sont obtenues en utilisant le support S-PEG₃-DiPA/CuBr ($\bar{D} < 1,3$). D'après ces résultats, les auteurs ont conclu que lorsque l'espaceur est court (1 motif d'EG), un manque de mobilité du catalyseur est envisageable. En revanche, dans le cas d'un PEG trop long (10 motifs de EG), la chaîne est moins déployée en solution ce qui réduit l'accessibilité des radicaux aux sites catalytiques et par conséquent une diminution du contrôle de l'ATRP du MMA est observée. Une étude de recyclage des systèmes catalytiques a été discutée. Le support S-PEG₃-TEDETA/CuBr recyclé conserve presque la même activité catalytique que lors de la première polymérisation contrairement au S-PEG₁-TEDETA/CuBr recyclé où une diminution de 22% de l'activité catalytique a été observée. En ce qui concerne les masses molaires moyennes en nombre, elles sont beaucoup plus proches des valeurs théoriques traduisant une efficacité d'amorçage de presque 100% comparé à 75 % lors de la première polymérisation. Cette amélioration a été attribuée à la présence du Cu(II) dans le système recyclé.

Il est nécessaire de mentionner que ce catalyseur supporté a également été capable de catalyser la polymérisation d'autres monomères comme la MADMAE et des copolymérisations tout en gardant des dispersités inférieures à 1,3. Les concentrations en cuivre résiduel dans les polymères finaux n'ont pas été déterminées.

Un système catalytique hybride a été développé par l'équipe de Detrembleur⁶⁷, il est composé d'un ligand dérivé du TEDETA immobilisé sur des chaînes de poly(acrylate d'heptadécafluorodécyle-co-acrylate de 2-hydroxyéthyle) (Figure 1.26). Ces macroligands ayant en extrémité de chaîne une fonction thiol ont été immobilisés par grafting onto sur des particules de silice de surface spécifique égale à 380 m².g⁻¹ (Carbosil) ayant été préalablement modifiée par le 3-glycidoxypropyltriméthoxysilane. Tout d'abord, la performance des macroligands libres a été testée en ATRP homogène du méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle (MTF) amorcée à 70°C par le MBP dans le CO₂ supercritique (sCO₂) en présence de CuBr.

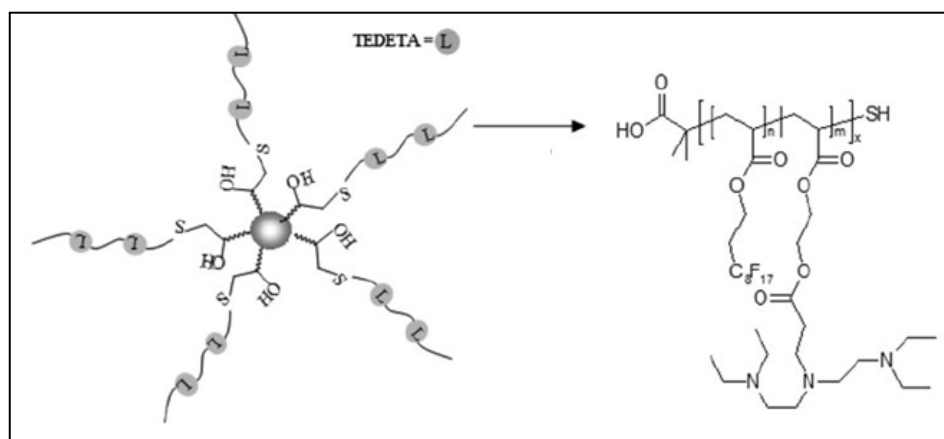


Figure 1.26: Structure du système hybride développé par Detrembleur.⁶⁷

Deux masses molaires différentes de macroligands fluorés ont été utilisées : $M_n = 15\ 000$ g.mol⁻¹, 4 unités TEDETA par chaîne et $M_n = 5000$ g.mol⁻¹, 2 unités TEDETA par chaîne. Les polymérisations sont contrôlées et permettent d'obtenir des polymères de masses molaires moyennes en nombre proches des valeurs théoriques et des dispersités faibles ($D < 1,2$) pour des conversions élevées (~ 80%). A titre comparatif, l'utilisation de la TEDETA libre a été testée dans les mêmes conditions et un moins bon contrôle a été obtenu en raison d'une faible solubilité du catalyseur dans le milieu.^{67, 94} Ensuite, la performance des macroligands immobilisés sur des particules de silice Carbosil (0,06 macroligand.nm⁻²) a été étudiée. Des conversions élevées ont été obtenues (~ 85%). Les masses molaires moyennes en nombre sont

proches des valeurs théoriques et les polymères obtenus présentent des dispersités faibles. Néanmoins, la masse molaire du macroligand semble avoir un impact sur la distribution des masses molaires du PMTF formé. En effet, en augmentant la masse molaire du macroligand, la dispersité augmente (passe de 1,1 à 1,35). Par contre, aucune influence de la taille du copolymère sur la vitesse de polymérisation n'a été observée contrairement aux travaux reportés par Shen *et al.* qui ont montré un effet de la taille de l'espaceur PEG lors de la polymérisation du MMA par ATRP supportée.⁹⁵

Les auteurs ont expliqué ce résultat par les propriétés uniques du $s\text{CO}_2$ ayant une faible viscosité et une haute densité ainsi qu'à l'utilisation d'une petite taille du support ($\sim 0,3 \mu\text{m}$). Ainsi, une meilleure diffusion des espèces actives est obtenue permettant une désactivation efficace sur les surfaces. Ce résultat rejoint le constat de Faucher et Zhu⁹⁶ sur le concept d'isolation géographique des sites catalytiques qui est responsable des problèmes de désactivation rencontrés en ATRP supportée plutôt que la limite de diffusion du polymère. En effet, dans le cas de grandes particules (pour une quantité donnée), la distance entre particules désactivantes est plus élevée donc la diffusion des radicaux vers une surface devient plus difficile pendant leur temps de vie. Par conséquent, plus la particule est de petite taille, plus la concentration particulaire est augmentée et plus la distance inter-particulaire est diminuée favorisant ainsi la réaction de désactivation.

Après avoir retiré le CO_2 , le produit précipité a été remis en solution dans le THF et la séparation du support catalytique a été effectuée par centrifugation. D'après les analyses obtenues par ICP, plus de 98,5 % du catalyseur ont été retirés permettant d'obtenir un PMTF avec une concentration en cuivre aussi basse que 63 ppm par rapport à $[\text{Cu}]_0 = 4314 \text{ ppm}$. L'étude du recyclage de ce système catalytique n'a pas été réalisée.

1.2.5. Catalyseur lié d'une manière réversible

Les études précédentes ont montré que l'immobilisation des catalyseurs d'une manière covalente sur les supports entraînait parfois un ralentissement de la désactivation du radical en croissance favorisant la formation de chaînes non contrôlées. La performance des supports catalytiques a été optimisée par l'utilisation de bras espaceurs, de chaînes greffées solubles ou par l'ajout d'espèces désactivantes afin d'améliorer le contrôle grâce à une meilleure

désactivation. Cependant, ces catalyseurs ne permettent pas d'avoir une aussi bonne activité catalytique comparés aux catalyseurs homogènes non supportés. En conséquence, il est préférable lors d'une ATRP que le catalyseur reste libre dans le milieu lors du processus de polymérisation.

Ainsi, une nouvelle approche a été développée par l'équipe de Shen^{97, 98} visant à immobiliser le catalyseur d'une manière réversible via des liaisons hydrogène sur un support. L'intérêt de ce système repose sur la possibilité de formation et de rupture des liaisons hydrogène en fonction de la température. A la température de la polymérisation (température élevée), les liaisons hydrogène se rompent libérant le catalyseur en solution ce qui permet alors de conduire une ATRP « homogène ». En revenant à la température ambiante, les liaisons hydrogène se reforment permettant au catalyseur de s'immobiliser à nouveau sur le support et par conséquent une séparation plus facile du milieu réactionnel peut être réalisée.

Le choix de Shen⁹⁷ s'est porté sur un système à 3 liaisons hydrogène étant donné qu'une seule liaison hydrogène est trop faible pour assurer une association suffisante. Le système est constitué de silice fonctionnalisée par la thymine de configuration ADA (accepteur-donneur de liaisons hydrogène) (SiO_2 @thymine) sur laquelle un cœur diaminopyridine (configuration complémentaire DAD) modifié par deux unités TEDETA est lié via des liaisons hydrogène (Figure 1.27).

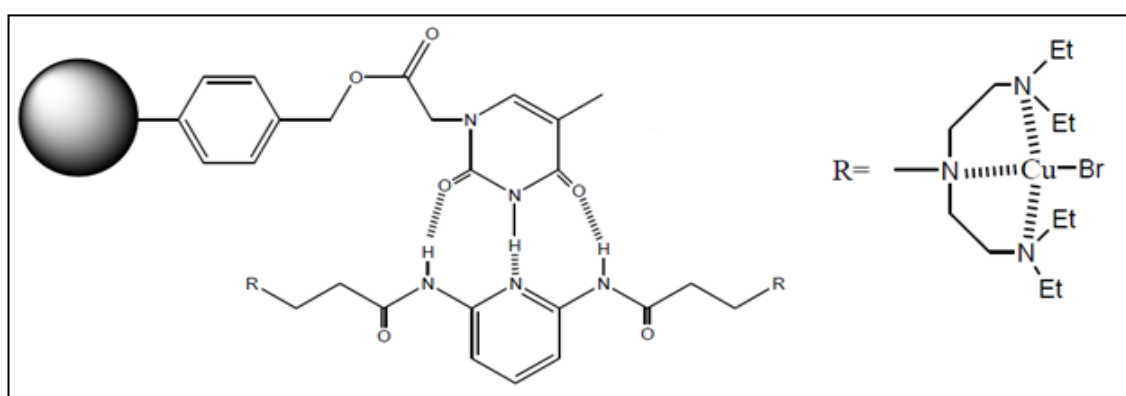


Figure 1.27 : Système catalytique réversible développé par Shen.⁹⁷

Des polymérisations du MMA en présence de SiO₂@thymine ont été conduites avec différents rapports molaires thymine/diaminopyridine (T/DAP) de 1,1, 1,5, 1,8 et 3,0. Un impact du rapport T/DAP sur la cinétique des polymérisations du MMA a été observé. En présence des rapports T/DAP = 1,1 et 1,5, les cinétiques sont quasi similaires à celle obtenue en absence de SiO₂@thymine. Cependant, en augmentant la quantité de silice et donc de thymine (T/DAP = 3), la vitesse de polymérisation diminue à un tiers de la vitesse de la polymérisation sans le support de silice. Ces résultats suggèrent qu'en présence d'un excès de SiO₂@thymine, seule une petite fraction du catalyseur peut se dissocier du support à la température de polymérisation (ici 60°C) pour participer à la polymérisation. En effet, l'augmentation de la concentration de la thymine favorise la formation des liaisons hydrogène avec la diaminopyridine ce qui entraîne une diminution de la concentration du catalyseur en solution. Des PMMA contrôlés ont été obtenus avec des dispersités de 1,1 et 1,4 pour des rapports T/DAP de 1,1 et 1,5 respectivement. Concernant le rapport T/DAP = 3, les masses molaires moyennes en nombre sont supérieures aux masses molaires théoriques et les distributions des masses molaires sont larges ($\bar{D} \sim 2$). Les teneurs en cuivre résiduel ont été déterminées dans les polymères finaux. Ces valeurs dépendent des rapports T/DAP utilisés. Plus le rapport augmente, plus les quantités en cuivre résiduel sont faibles. A titre d'exemple, 1,23% de la quantité de cuivre introduite restent dans le polymère pour un rapport de T/DAP = 1,8. Le rapport optimal permettant à la fois d'avoir un bon contrôle de la polymérisation et la plus faible quantité en cuivre résiduel est de l'ordre de 1,5-2.

Les catalyseurs des polymérisations menées avec les rapports T/DAP de 1,5 et 1,8 ont été recyclés sans régénération. Les activités catalytiques des catalyseurs ont été respectivement réduites à 54% et 64% de l'activité initiale. Cependant, une amélioration du contrôle de la polymérisation a été constatée. Les efficacités d'amorçage sont 0,89 et 0,99 pour les catalyseurs recyclés pour T/DAP = 1,5 et 1,8 respectivement comparé à 0,63 et 0,57 pour les catalyseurs des premières polymérisations. Les masses molaires moyennes en nombre sont donc plus proches des valeurs théoriques et les dispersités des polymères sont plus faibles que celles obtenues lors des premières polymérisations. Cette réduction de l'activité catalytique a été expliquée par les auteurs par la présence de Cu(II) généré par l'effet radical persistant lors de la première polymérisation et non par une perte du catalyseur au cours de la récupération

du catalyseur. Donc, en présence de Cu(II), la vitesse de désactivation augmente entraînant une vitesse de polymérisation plus lente et une amélioration du contrôle de la polymérisation. Les polymères obtenus en utilisant les catalyseurs recyclés sans régénération pour des rapports T/DAP = 1,1-1,8 présentent des concentrations en cuivre résiduel encore plus faibles. Des valeurs comprises entre 0,13% et 0,74% par rapport à la quantité de cuivre initialement introduite ont été obtenues. Par conséquent, ces polymères ne présentent aucune coloration.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons présenté les systèmes catalytiques supportés sur des solides ou non qui ont été synthétisés afin de séparer efficacement le catalyseur par décantation ou centrifugation en fin de polymérisation. Le Tableau 1.1 récapitule les systèmes catalytiques supportés sur silice développés pour l'ATRP supportée.

Plusieurs études se sont intéressées à l'adsorption physique des catalyseurs sur des supports de silice afin d'avoir un bon contrôle de la polymérisation et la possibilité de recycler le catalyseur. Des polymérisations plus ou moins contrôlées ont été obtenues en raison de la forte proximité du site catalytique et du support qui limite son accessibilité. De plus, des activités catalytiques réduites ont été rapportées lors du recyclage étant donné qu'une partie du catalyseur physisorbé est relarguée en solution.

Pour remédier à ce problème, les chercheurs se sont tournés vers les catalyseurs supportés sur des solides via un lien covalent. Le problème majeur associé à cette stratégie est la mobilité limitée du catalyseur qui réduit l'accessibilité des espèces dormantes et actives. En outre, l'étude de ces systèmes en ATRP a montré qu'il est parfois nécessaire de rajouter un catalyseur libre en solution ce qui augmente la teneur en métal dans les produits finaux.

Dans le but d'améliorer la mobilité du catalyseur en solution, quelques équipes se sont intéressées à élaborer des supports hybrides dans lesquels le catalyseur est immobilisé sur des chaînes polymères greffées sur des particules. Seuls deux systèmes, développés par Detrembleur⁶⁷ et Shen⁹³, ont permis de contrôler efficacement une ATRP mais avec un nombre limité de ligands par greffon (≤ 4).

Pour améliorer encore plus la mobilité du catalyseur, Shen^{97, 98} s'est intéressé à immobiliser un cœur diaminopyridine (configuration DAD) modifié par deux unités TEDETA sur un support de silice modifiée par la thymine (configuration ADA) via des liaisons hydrogène. En exploitant, le caractère réversible des liaisons hydrogène en fonction de la température, des PMMA ayant une M_n bien contrôlée ont été obtenus avec des dispersités < 1,4. Le recyclage du système catalytique a cependant montré une baisse importante de l'activité initiale. De plus, dans ce système, chaque molécule greffée ne contient que deux sites catalytiques.

Tableau 1.1. Tableau récapitulatif des différents systèmes catalytiques supportés sur silice et des principaux résultats obtenus en ATRP.

Mode de greffage du catalyseur	Système catalytique	Monomère(s) étudié(s)	Caractéristiques des polymères	Degré de contrôle de la polymérisation ^a	Recyclage	% de métal résiduel	Réf.
Par adsorption physique	RuCl ₂ (PPh ₃) ₃ adsorbé sur SiO ₂ @NH ₂ (D = 40-63 μm, S _{spé.} (BET) = 550 m ² .g ⁻¹ , mésoporeuse, D _{pores} = 60 Å, 9% fonctionnalisée par l'APTES)	MMA	$\bar{D} > 1,4$	±	Perte de 25% de l'activité catalytique $\bar{D} > 1,7$	10	74
	CuBr/N-(n-pentyl)-2-pyridylméthanimine adsorbé sur SiO ₂ @OH (D = 40-63 μm, S _{spé.} (BET) = 550 m ² .g ⁻¹ , mésoporeuse, D _{pores} = 60 Å) ou SiO ₂ @NH ₂ (9% fonctionnalisée par l'APTES)	MMA	$\bar{D} \sim 1,3-1,4$	±	Non étudié	Non donné	75

	CuBr/HMTETA adsorbé sur SiO ₂ @OH (D = 40-63 μm, S _{spé.} (BET) = 550 m ² .g ⁻¹ , mésoporeuse, D _{pores} = 60 Å)	MMA	$D < 1,3$	+	Perte de 20 à 50% de l'activité catalytique	Non donné	76
		MADM-AE	$D < 1,2$	+	Perte de 75% de l'activité catalytique	Non donné	77
	CuCl ₂ /PMDETA sur SiO ₂ @OH (D = 63-200 μm, S _{spé.} (BET) = 500 m ² .g ⁻¹ , mésoporeuse, D _{pores} = 60 Å)	S	$D < 1,2$	+	Perte de 10% de l'activité catalytique	25	80
	CuBr/dMBpy adsorbé sur la silice Carbosil (D = 0,2-0,3μm, S _{spé.} (BET) = 335 m ² .g ⁻¹ , non poreuse)	MMA	$D > 1,5$	+	Régénération à base d'AIBN Diminution de l'activité catalytique	Non donné	79

	CuBr/PMDETA CuBr ₂ /PMDETA adsorbés sur silice hydratée ($D = 40-75 \mu\text{m}$, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mésoporeuse, $D_{\text{pores}} = 60 \text{ \AA}$, %w $\text{H}_2\text{O}/\text{gel de silice} = 30$	BzMA, MMA	$D > 1,5$	-	Non étudié	0 (UV)	82
Par liaison covalente	CuBr/ <i>N</i> -(<i>n</i> -pentyl)-2- pyridylméthanimine lié sur $\text{SiO}_2@OH$ ou $\text{SiO}_2@NH_2$ ($D = 40-63 \mu\text{m}$, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 550 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mésoporeuse, $D_{\text{pores}} = 60 \text{ \AA}$, 9% fonctionnalisée par l'APTES)	MMA	$D \sim 1,6$	-	$D \sim 1,6$ Diminution de l'activité catalytique	Non donné	75
	CuBr/S-TREN, CuBr/S-DETA liés sur gel de silice ($D = 5-25 \mu\text{m}$, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) \sim 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mésoporeuse, $D_{\text{pores}} = 60 \text{ \AA}$) et de la silice Aérosil ($d = 12 \text{ nm}$, $S_{\text{spé.}}(\text{BET})$ $\sim 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, non poreuse)	SS	$2 < D < 10$	-	Non étudié	Non donné	84

	CuBr/TEDETA lié sur un gel de silice ($D = 40-75 \mu\text{m}$, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, mésoporeuse, $D_{\text{pores}} = 60 \text{ \AA}$)	MMA	$D \sim 1,4$	\pm	Régénération avec Cu(0) Diminution de l'activité catalytique $D \sim 1,5$	Non donné	85
	CuBr/bipyridine lié sur SBA-15 (mésoporeuse, $D_{\text{pores}} = 50-100 \text{ \AA}$, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 795-895 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ou Carbosil ($D = 0,2-0,3 \mu\text{m}$, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 335 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, non poreuse)	MMA	SBA-15 ($D \sim 2,1- 4,7$) Carbosil ($D < 1,35$)	\pm $+$	Régénération par AIBN Diminution de l'activité catalytique $D \sim 1,2- 1,3$	< 1	86-87
	NiBr ₂ (PPh ₃) ₂ lié sur une silice SBA-15@NH ₂ ($D_{\text{pores}} = 7,4 \text{ nm}$, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 305 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, %N (analyse élémentaire) = 0,2-3,18%)	MMA	$D = 1,1-1,3$	$+$	Augmentation de l'activité catalytique, $D > 1,3$ (2ème recyclage)	Non donné	88

	Catalyseur ancré sur un oligomère: CuBr/TEDETA lié sur silice via un PEG (espaceur)($D = 40-63 \mu\text{m}$, mésoporeuse, $D_{\text{pores}} = 60 \text{ \AA}$)	MMA MADM AE	$D = 1,2-1,61$ $57\% < f < 75\%$ $D < 1,3$	+ (en présence de 3 unités de PEG) +	0-22% perte d'activité catalytique $D = 1,2-1,4$	Non donné	92
	Catalyseur ancré sur un polymère: CuBr/TEDETA immobilisé sur des chaînes de poly(acrylate)s greffées sur silice ($D = 0,3 \mu\text{m}$, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 380 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). Polymérisations dans le CO_2 supercritique	MTF	$D = 1,1-1,35$	+	Non étudié	1,5	66
	Catalyseur disposé sur un polymère: CuBr/dipyridylamide immobilisé sur des chaînes de polynorbornènes greffées sur silice ($d = 40-63 \mu\text{m}$, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 490 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$).	S	$D \sim 1,8$	-	Non étudié	~ 0	91

<p>lié d'une manière réversible sur silice</p>	<p>CuBr/TEDETA-DAP lié sur silice @thymine ($D = 40-75 \mu\text{m}$, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$). MMA $D = 1,1- 1,4$ + (57% < f < 63% Perte de 36-46% l'activité catalytique, $D = 1,2-1,3$ 0,74-5,17 96</p>
---	---

^a +: bon, ±: moyen, -: mauvais contrôle.

En s'inspirant de ces travaux, nous avons opté lors de notre seconde stratégie d'élaboration du support catalytique (Cf. Introduction), pour la synthèse de chaînes portant des ligands complexant le bromure de cuivre α -fonctionnalisées par une unité diaminopyridine (DAD : donneur-accepteur de liaisons hydrogène) pouvant se lier par des liaisons hydrogène sur des particules de silice modifiées par des unités thymine (ADA). Nous avons ainsi effectué une étude bibliographique portant sur le couple associatif hétéro-complémentaire thymine/diaminopyridine (T/DAP).

1.3. Polymères supramoléculaires comportant des motifs associatifs de type thymine/diaminopyridine et leurs dérivés proches

Dans cette partie, nous introduirons tout d'abord brièvement le concept de la chimie supramoléculaire puis nous exposerons les stratégies de synthèse élaborées pour obtenir des (co)polymères possédant les motifs hétéro-complémentaires (Figure 1.28) : thymine et diaminopyridine (T/DAP) capables d'établir des liaisons hydrogène localisés soit en extrémités de chaîne soit au niveau de leur squelette permettant un auto-assemblage supramoléculaire. Nous présenterons également quelques travaux effectués sur des molécules dont les structures se rapprochent de celles de la thymine et de la diaminopyridine et quelques applications qui en découlent (modification de surface, miscibilité d'un mélange de polymères).

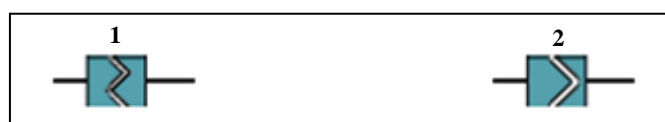


Figure 1.28: Représentation schématique de 1) motifs auto-complémentaires
2) motifs hétéro-complémentaires.

1.3.1. La chimie supramoléculaire

La chimie supramoléculaire a été définie par Jean-Marie Lehn comme étant «la chimie au-delà de la molécule». ⁹⁹ Située aux interfaces de la chimie, de la physique et de la biologie, la chimie supramoléculaire consiste en la formation d'édifices (macro)moléculaires *via* l'association de deux ou plusieurs espèces chimiques maintenues ensemble par des liaisons

intermoléculaires non covalentes et réversibles (e.g. : liaisons hydrogène, forces de Van der Waals, liaisons de coordination, interactions donneur-accepteur d'électron). Cette chimie a connu un essor considérable au cours des dernières années car elle offre la possibilité de pouvoir développer de nouveaux matériaux aux propriétés innovantes dans de nombreux domaines comme la médecine, la catalyse ou encore dans la chimie des polymères.

1.3.2. Polymères supramoléculaires

Dans l'optique de générer des matériaux aux propriétés macroscopiques ajustables et réversibles à partir de la chimie supramoléculaire, de nouveaux polymères ont émergé: les **polymères supramoléculaires** constitués de (macro)molécules fonctionnalisées par des groupements associatifs capables de former des interactions non covalentes entre eux et qui sont incorporés spécifiquement au sein des chaînes du polymère.

Ils sont classés en deux catégories (Figure 1.29):

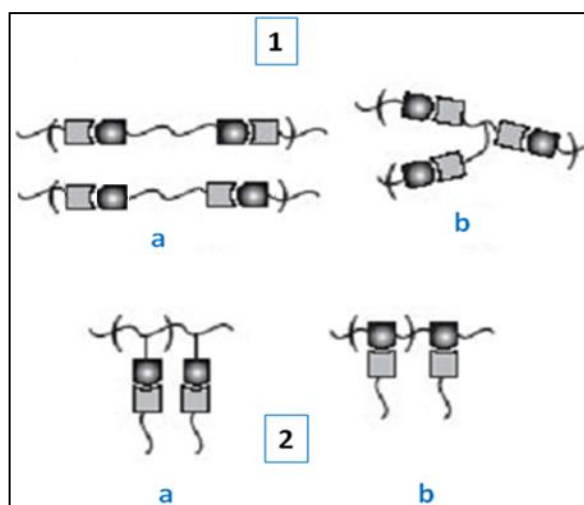


Figure 1.29: Les différentes structures de polymères supramoléculaires.

- Les polymères supramoléculaires à chaîne principale (1): issus de la fonctionnalisation, par des unités associatives, des extrémités de (macro)molécules (a) linéaires ou (b) en étoile.
- Les polymères supramoléculaires à chaînes pendantes (2): un des sites associatifs est fixé de manière latérale à un squelette covalent (a) ou est situé au sein de la chaîne principale (b).

Les polymères supramoléculaires peuvent être élaborés par l'association de petites molécules (monomères incorporant deux ou plusieurs motifs) ou à partir de polymères fonctionnalisés par des sites associatifs (macromonomères). L'approche macromoléculaire ouvre la voie à la synthèse d'une large gamme de polymères supramoléculaires plus complexes comparés aux systèmes basés sur l'assemblage de petites molécules formant généralement des polymères de faibles masses molaires.

1.3.3. Polymères supramoléculaires formés par des liaisons hydrogène

Comme nous l'avons mentionné précédemment, les polymères supramoléculaires peuvent être formés par diverses interactions non covalentes réversibles. Dans cette partie, nous nous limiterons aux polymères formés par des liaisons hydrogène.

L'utilisation des liaisons hydrogène est prépondérante dans la chimie des polymères supramoléculaires en raison de leur sensibilité à une variété de stimuli externes, tels que le solvant, le pH, et la température.⁹⁹ Les forces des liaisons hydrogène simples ou doubles sont fortement influencées par la nature du donneur et de l'accepteur ainsi que par la polarité du solvant, ce qui les rend moins intéressantes pour la préparation d'architectures macromoléculaires complexes. La force et la spécificité des liaisons d'hydrogène peuvent être améliorées en combinant à la fois des liaisons hydrogène multiples dans une unité et un agencement particulier des sites donneurs et accepteurs.⁹⁹ L'inspiration pour cette approche provient de la structure de l'ADN composée de deux brins de nucléotides qui se lient par des liaisons hydrogène (Figure 1.30).

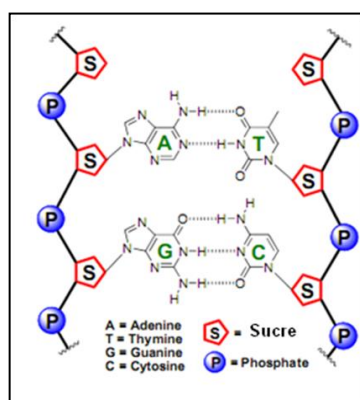


Figure 1.30: Formation des liaisons hydrogène entre deux brins d'ADN.¹⁰⁰

Les appariements entre l'adénine (A) et la thymine (T) ou entre la guanine (G) et la cytosine (C) sont essentiellement responsables de la stabilisation de la double hélice d'ADN.

1.3.3.1. Exemples de motifs permettant l'assemblage de molécules de faible masse molaire (briques élémentaires ou monomères)

L'association de briques élémentaires par liaisons hydrogène semble être une méthode particulièrement intéressante pour réaliser des architectures nano-structurées bien définies. Les premiers travaux d'assemblage de motifs par des liaisons hydrogène ont été effectués par l'équipe de J.-M. Lehn.¹⁰¹ Ils ont développé des systèmes ayant la propriété de cristal liquide en assemblant des motifs hétéro-complémentaires par association via 3 liaisons hydrogène du couple diacyldiaminopyridine/uracile (Figure 1.31). Le mélange équimolaire de ces deux monomères a la propriété cristal-liquide sur une large gamme de température alors que les deux monomères sont des solides cristallins qui fondent pour donner directement un liquide isotrope. Cette approche a été étendue à des molécules multifonctionnelles permettant de former des réseaux de type cristal-liquide.

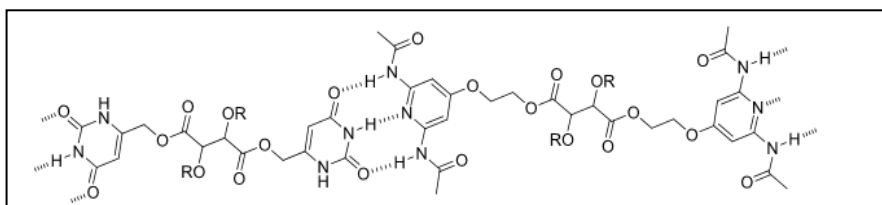


Figure 1.31: Assemblage supramoléculaire par formation de liaisons hydrogène entre la 2,6-diacétyldiaminopyridine et l'uracile.

Depuis, de très nombreux travaux ont tiré profit des liaisons hydrogène pour générer des assemblages supramoléculaires. A titre d'exemple, des monomères basés sur deux motifs uréidopyrimidone (UPy) séparés par un espaceur (une chaîne alkyle) (Figure 1.32) et développés par le groupe de Meijer¹⁰² ont permis une augmentation significative de la viscosité d'une solution de chloroforme traduisant leur auto-assemblage.

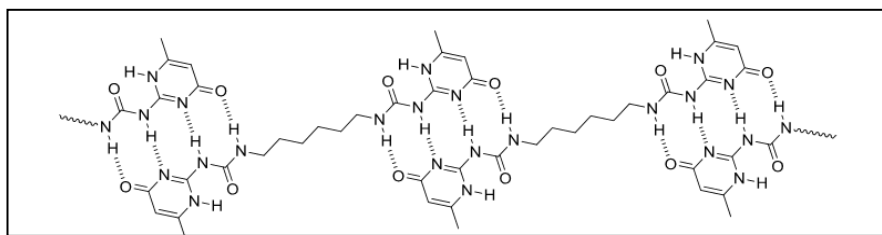


Figure 1.32: Polymère supramoléculaire linéaire formé par des liaisons hydrogène entre les unités auto-complémentaires uréidopyrimidone (UPy).

Une grande attention a également été accordée aux monomères de type «bis-urée» étudiés notamment par le groupe de Bouteiller (Figure 1.33) et qui ont permis l'obtention de polymères supramoléculaires.

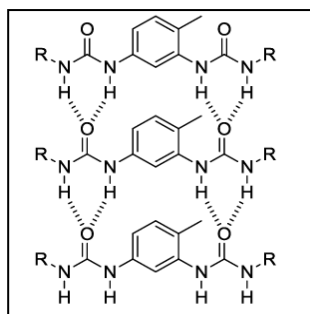


Figure 1.33: Polymère supramoléculaire formé par des bis-urées.

Des chercheurs se sont tournés vers des motifs à triple et quadruple liaisons hydrogène en raison de leurs constantes d'association significativement plus élevées que celles de simple et double liaisons hydrogène ce qui permet de générer des assemblages supramoléculaires plus stables.¹⁰³ Par exemple, les groupes de Meijer¹⁰⁴ et Zimmerman¹⁰⁵ se sont intéressés aux molécules formant quatre liaisons hydrogène tels que l'uréidopyrimidinone (UPy) et l'uréidoguanosine (UG) en tant que précurseurs de polymères supramoléculaires. Ils peuvent former des hétérocomplexes stables avec le motif diamidonaphthyridine (Napy ou DAN) (Figure 1.34).

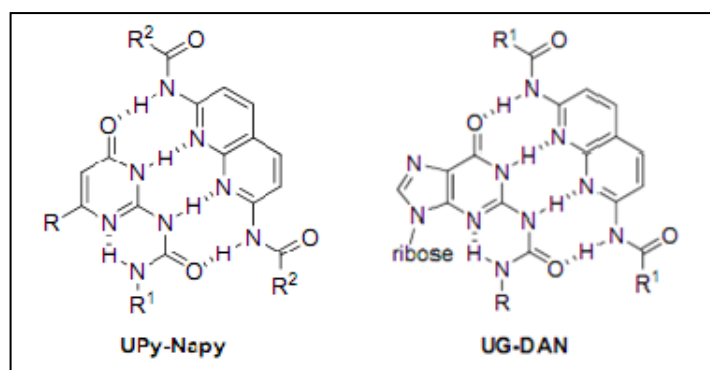


Figure 1.34: Auto-assemblages associatifs à base de UPy-Napy et de UG-DAN.

En 1988, un système associatif hétéro-complémentaire appelé «récepteur de Hamilton»¹⁰⁶ a été décrit par Chang et Hamilton. Ce système est basé sur les interactions spécifiques via 6 liaisons H entre un barbiturate (ADA-ADA) et un récepteur composé de deux unités 2,6-diaminopyridine (DAD-DAD). Ce type de structure à forte constante d'association ($K_a = 10^3 - 10^6$)¹⁰⁷ a été employé par le groupe de Lehn pour générer des assemblages supramoléculaires linéaires ou tridimensionnels à partir de monomères de faible masse molaire.¹⁰⁸

1.3.3.2. Polymères supramoléculaires formés par assemblage du couple associatif thymine/diaminopyridine et leurs dérivés proches: Etat de l'art

La chimie supramoléculaire a été étendue au domaine des macromolécules (polymères fonctionnalisés par les sites associatifs) ouvrant la voie à l'élaboration de matériaux supramoléculaires combinant la réversibilité et la modularité des liaisons faibles aux propriétés inhérentes des polymères.

Comme nous l'avons déjà mentionné, les polymères supramoléculaires se divisent en deux catégories. Une large gamme de polymères et copolymères à blocs téléchéliques supramoléculaires linéaires a été synthétisée. Les copolymères à blocs ($---b---$) sont synthétisés en mélangeant des homopolymères fonctionnalisés par des unités associatives hétéro-complémentaires ($A---B + A---B$) ou auto-complémentaires ($A---A + A---A$) à chaque extrémité de chaîne. Des études se sont également focalisées sur la fonctionnalisation de monomères^{109, 110} avant leur polymérisation pour former des polymères supramoléculaires à

sites associatifs pendants. Des exemples de polymères fonctionnalisés par des sites associatifs sont présentés dans la partie suivante.

Les chercheurs ont mis l'accent sur le système associatif hétéro-complémentaire diaminopyridine-thymine (DAP-T) (Figure 1.35) qui forme un complexe à trois liaisons hydrogène et présente une faible auto-dimérisation dans des solvants non polaires ($K_{\text{dim}} < 50$)⁹⁹. Notre intérêt pour ces molécules réside dans le fait qu'elles sont commercialement disponibles et qu'elles présentent en plus une constante d'association raisonnablement élevée (de l'ordre de 10^2)¹¹¹⁻¹¹³

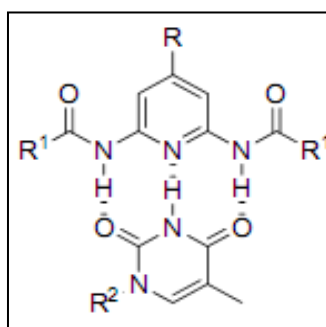


Figure 1.35: Système associatif hétéro-complémentaire diaminopyridine-thymine.

Nous allons à présent exposer les différentes stratégies de synthèse utilisées pour l'incorporation d'un motif thymine ou diaminopyridine au sein d'une macromolécule permettant des assemblages supramoléculaires. Quelques travaux concernant une base proche de la thymine (l'uracile) et le récepteur d'hamilton (composé de deux unités 2,6 diaminopyridine) seront également présentés.

L'introduction d'un motif à liaisons hydrogène peut être réalisée lors des différentes étapes de la synthèse d'un polymère (amorçage, propagation : fonctionnalisation des monomères, transfert ou terminaison) ou par post-modification d'un polymère. Pour cela, différentes méthodes de polymérisation ont été utilisées : la polymérisation radicalaire conventionnelle, la PRC (principalement la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP), la polymérisation contrôlée par transfert d'atome (ATRP) ou la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible (RAFT)), la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) et la polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle (ROMP).

L'utilisation d'un amorceur ou d'un agent de contrôle fonctionnel lors d'une polymérisation contrôlée est intéressante dans la mesure où elle permet d'assurer une fonctionnalisation quasi-quantitative des extrémités des chaînes surtout celles de polymères de fortes masses molaires contrairement à la post-fonctionnalisation (moins aisée du fait de la forte dilution des fonctions réactives au sein des chaînes). Cette étude bibliographique sera principalement consacrée à la fonctionnalisation des amorceurs ou des agents de transfert.

1.3.3.2.1. Polymères supramoléculaires obtenus par polymérisation radicalaire conventionnelle et post-fonctionnalisation

L'équipe de Rotello¹¹⁴ a synthétisé un copolymère statistique poly(S-co-CMS) ($M_n = 5280 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 1,46$) par copolymérisation radicalaire conventionnelle du styrène (S) et du chlorométhylstyrène (CMS) en utilisant l'AIBN comme amorceur. Ce copolymère a ensuite été fonctionnalisé par un motif diaminopyridine (DAP) en le faisant réagir avec un diacyldiaminopyridine (2,6-dipropamidopyrid-4-one) (Figure 1.36.-1) en présence de carbonate de potassium en solution dans du DMF à 65°C.¹¹³ Une analyse par RMN ¹H a montré que 50% des motifs CMS ont été modifiés par le diacyldiaminopyridine. Ensuite, de petites molécules di-fonctionnalisées par la thymine¹¹⁵ (Figure 1.36.-3, 4 ou 5) ont été mises en présence de ce copolymère générant des microsphères stables dont la taille varie avec la nature de l'espaceur.

Le caractère réversible des liaisons hydrogène entre les deux unités associatives a été montré par une dissolution complète à 50°C dans le chloroforme suivie par une reformation des agrégats sphériques en retournant à température ambiante sans aucune altération structurale.

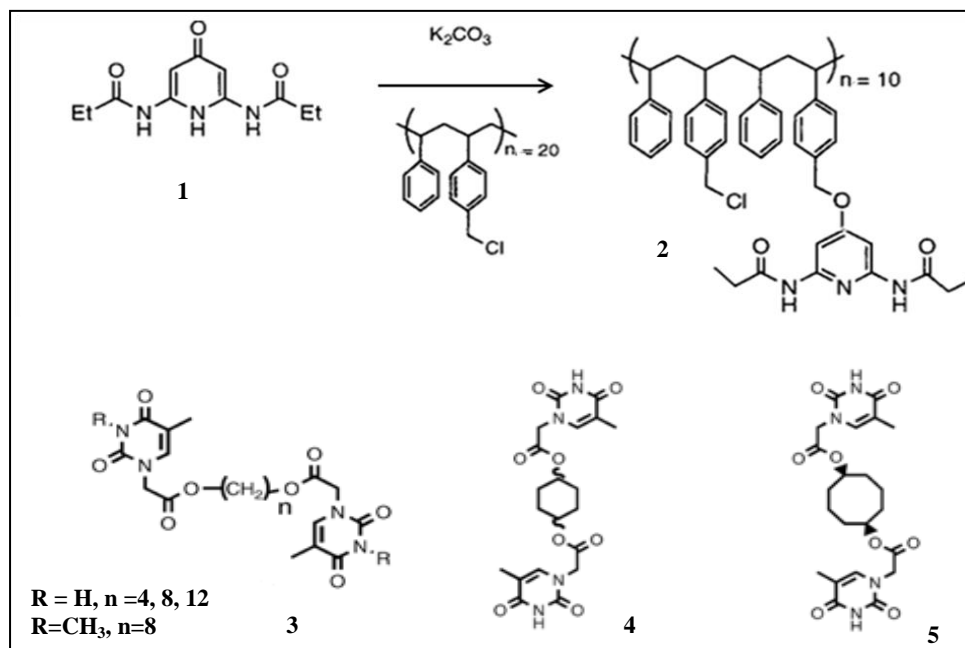


Figure 1.36: Structures du (1) 2,6-dipropionamidopyridin-4-one, (2) du copolymère statistique poly(*S-co-CMS*) modifié par le motif DAP, (3,4,5) des molécules di-fonctionnalisées par le motif thymine.¹¹⁴

1.3.3.2.2. Polymères supramoléculaires synthétisés par NMP

Polymères α -fonctionnalisés

Le premier exemple d'incorporation d'un motif associatif en position α des macromolécules lors d'une polymérisation par NMP, a été décrit par Mather *et al.*¹¹⁶ en 2004. Des alcoxyamines contenant un motif uracile (Uracil-TEMPO et Uracil-DEPN) ont été synthétisées et utilisées lors des polymérisations du styrène et de l'acrylate de *n*-butyle respectivement (Figure 1.37). Les polymérisations sont bien contrôlées et les polymères (PS et PABu) obtenus comportant le motif uracile ont des dispersités faibles ($\bar{D} \sim 1,2$). Leur association auto-complémentaire en un copolymère supramoléculaire à blocs a été mise en évidence par RMN ^1H dans le chloroforme et par des études rhéologiques.

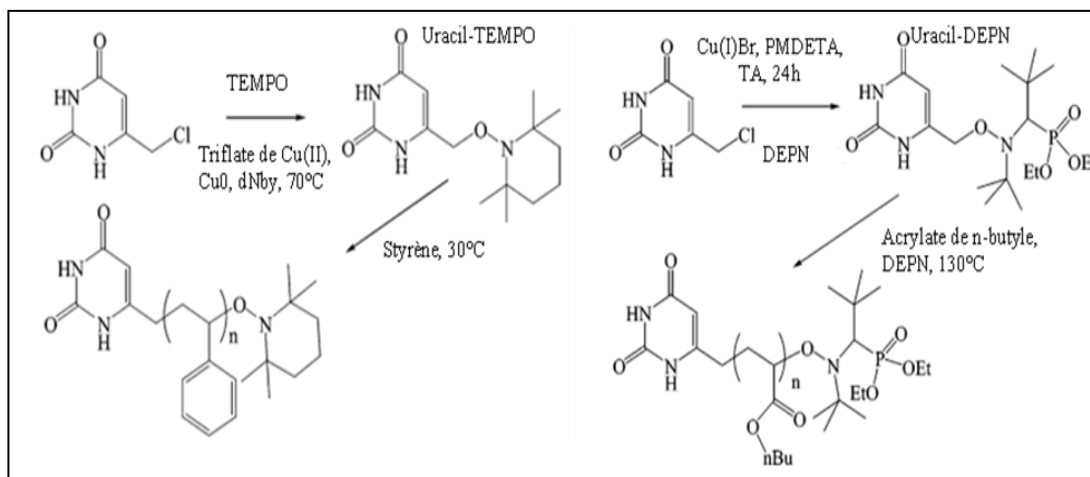


Figure 1.37: Stratégies de synthèse des amorceurs Uracil-TEMPO, Uracil-DEPN et des polymères fonctionnels PS et PABu.¹¹⁶

Copolymères fonctionnalisés de manière latérale

Des copolymères statistiques de poly(*S-co-CMS*) synthétisés par NMP^{12, 117, 118} par l'équipe de Rotello en utilisant l'alcoxyamine présentée dans la Figure 1.38 ont été modifiés par des unités DAP¹¹⁹ pour former des microsphères (assemblage auto-complémentaire) dans le chloroforme.

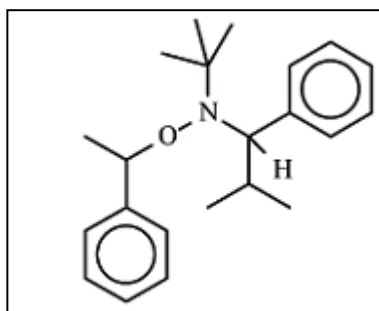


Figure 1.38: Structure de l'alcoxyamine NMP utilisée par l'équipe de Rotello¹¹⁸

La post-modification complète des unités CMS du copolymère a été menée dans les mêmes conditions que celles mentionnées précédemment (Figure 1.39). La taille des sphères a pu être contrôlée par la longueur des chaînes et le taux de fonctionnalisation du polymère par les unités DAP. En effet, l'importante proportion en unité DAP dans les copolymères a permis

l'obtention de microsphères via la formation de deux liaisons hydrogène entre les unités (Figure 1.39).

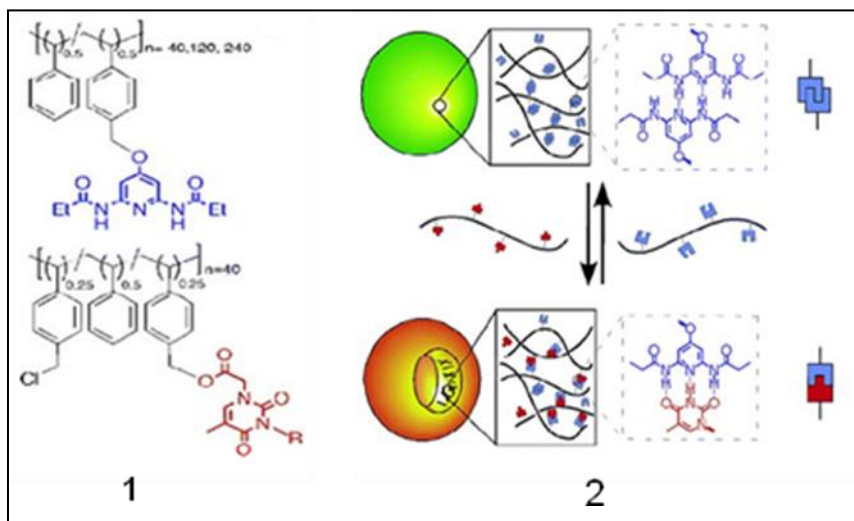


Figure 1.39: 1- Structures des copolymères statistiques fonctionnalisés par la DAP et la thymine, 2- Changement de morphologie des microsphères en vésicules par interactions non covalentes.¹¹⁹

Un changement de morphologie réversible (Figure 1.39) de ces microsphères dans le chloroforme a été observé par addition de poly(*S-co-CMS*) synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle amorcée par l'AIBN¹²⁰ et fonctionnalisé par un site de reconnaissance complémentaire au DAP (un motif thymine)¹¹⁹. La fonctionnalisation a été menée d'une manière similaire en utilisant un dérivé de thymine portant une fonction acide. En effet, en ajoutant une solution d'un copolymère fonctionnalisé par la thymine à une solution d'un polymère fonctionnalisé par la DAP, la formation spontanée d'agrégats géants vésiculaires ou polymèresomes par reconnaissance spécifique selon un processus RIPs (Recognition Induced Polymersomes)¹²¹ a été obtenue.

Ces structures sont formées par le biais de trois liaisons hydrogène entre les motifs latéraux complémentaires et ont été caractérisées par différentes techniques de microscopie. Des applications en tant qu'agent de ciblage, microréacteur ou système d'encapsulation de principe actif ont été envisagées par les auteurs. Cette approche supramoléculaire est

intéressante dans la mesure où elle permet d'atteindre des processus contrôlés d'assemblage ainsi que des matériaux nano-structurés tridimensionnels.

En 2006, dans la continuité de ce travail, en utilisant les mêmes copolymères statistiques synthétisés par NMP et modifiés par la DAP présentés ci-dessus, Thibault¹²² a réussi à obtenir des polymèresomes (RIPs) réticulés (Figure 1.40) par irradiation UV ($\lambda = 200-300$ nm). En effet, les points de réticulation sont formés par réaction de la double liaison ($C_5=C_6$) de deux thymine adjacentes sous irradiation. Ces vésicules sont également stables en présence de solvants compétitifs aux liaisons hydrogène.

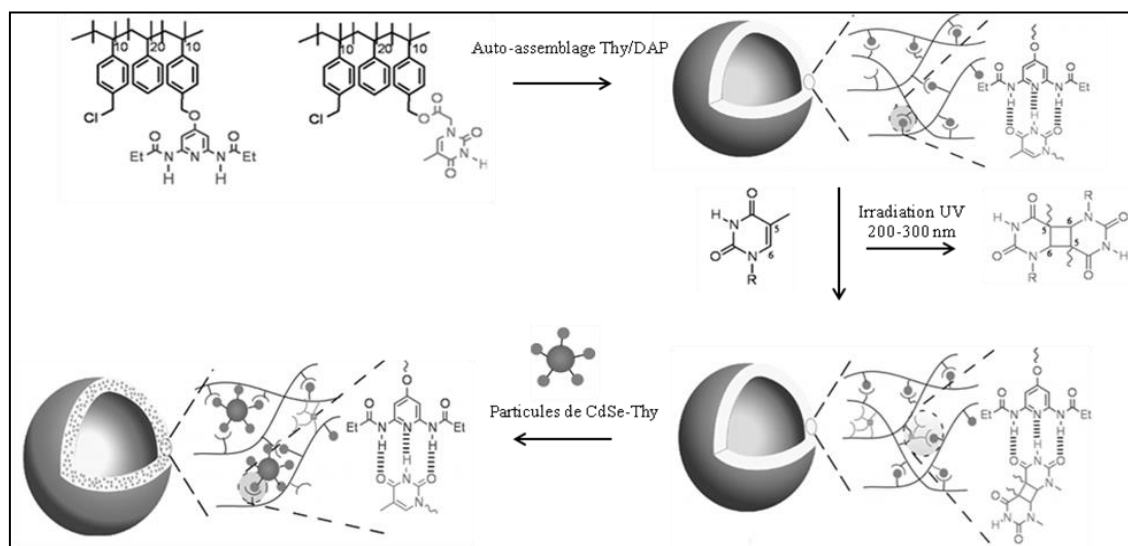


Figure 1.40: Formation de polymèresomes réticulés par assemblage de copolymères modifiés par la DAP et la thymine.¹²²

Norsten *et al.*¹²³ ont étudié l'adsorption et la désorption d'un polystyrène synthétisé par NMP et comportant en extrémité de chaîne un motif composé de trois unités diaminopyridine (DAP) (TriDAP-PS) (Figure 1.41). Ce PS α -fonctionnalisé a été lié de manière réversible sur une surface de silice fonctionnalisée avec des sites de reconnaissance complémentaires thymine (T). Le caractère dynamique réversible des liaisons hydrogène permettant l'adsorption et la désorption du film de PS a été contrôlé par des traitements avec différents solvants (toluène, éthanol, THF). Cette étude a pour but de tester la stabilité des polymères liés et par conséquent leur désorption. De plus, les auteurs ont étudié les structures topographiques des films du polymère dans différents solvants: une couche de polymère

homogène avec une interface relativement lisse a été obtenue dans le toluène qui est un bon solvant pour le PS. En revanche, dans l'éthanol, le PS collapse ce qui induit un effondrement total de la structure confirmé par la microscopie à force atomique (AFM).

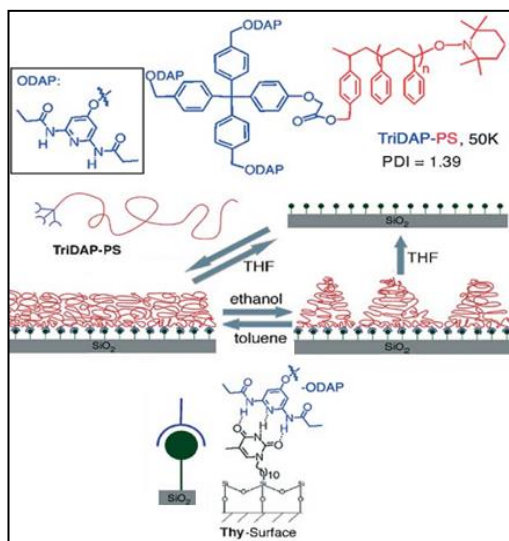


Figure 1.41: Illustration de l'adsorption et la désorption réversible d'un TriDAP-PS sur une surface fonctionnalisée par la thymine.¹²³

1.3.3.2.3. Polymères supramoléculaires synthétisés par ATRP

Dans le cas d'une ATRP, pour synthétiser des chaînes α -fonctionnalisées ayant un atome d'halogène à l'autre extrémité, on utilise généralement un amorceur fonctionnel ($R_{\text{fonctionnel}}-X$ avec $X = \text{Cl}$ ou Br). Dans ce contexte, plusieurs travaux se sont intéressés à synthétiser des amorceurs d'ATRP portant des motifs à liaisons hydrogène de type UPy ou Napy^{124, 125}, nucléobase^{126, 127}, barbiturate^{126, 128} ou bis-uréidodeazapterine (Bis-DeAP)^{129,130} pour synthétiser des polymères bien définis et α -fonctionnalisés par ces motifs.

Polymères ayant une partie centrale associative

Das *et al.*¹³¹ ont synthétisé des PMMA contenant une unité diaminopyridine modifiée localisée au centre des chaînes en élaborant un amorceur d'ATRP dérivé de la DAP (Figure 1.42). Les auteurs ont étudié l'effet de la longueur des chaînes du polymère sur la valeur de la constante d'association.¹³¹ Par exemple, en variant la M_n du PMMA de 4000 à 25000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$, les constantes d'associations augmentent de 282 à 522.

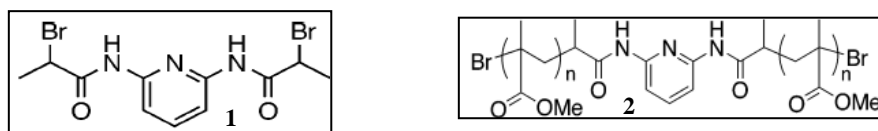


Figure 1.42: 1- Amorceur fonctionnalisé par la DAP pour l'ATRP du MMA 2- PMMA fonctionnalisé par la DAP synthétisé par ATRP.

Polymères hétéro-télechéliques

Une autre approche a été employée par le groupe de Barner-Kowollik^{126, 132} pour obtenir des polymères hétéro-télechéliques ($M_n = 6000-8200 \text{ g.mol}^{-1}$). Grâce à la modification de l'extrémité halogénée des chaînes α -fonctionnalisées, l'incorporation d'un second site de reconnaissance à liaisons hydrogène a été possible. Ainsi, la synthèse de polystyrènes télechéliques α - ω fonctionnalisés par la thymine et la diaminopyridine (T-PS-DAP)¹²⁶ a été reportée en combinant l'ATRP et la chimie « click » (Figure 1.43).

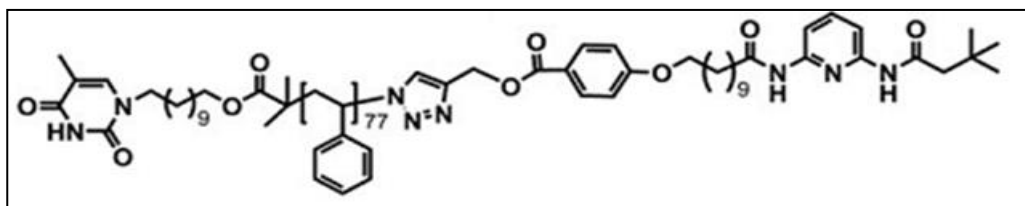


Figure 1.43: Structure du PS télechélique α - ω fonctionnalisé par la thymine et la diaminopyridine.

Tout d'abord, un PS α -fonctionnalisé par la thymine a été synthétisé à partir d'un amorceur d'ATRP bromé fonctionnalisé par ce motif (Figure 1.44). Après polymérisation, l'extrémité bromée des chaînes du polymère a été transformée en une fonction azoture par substitution nucléophile avec NaN_3 . Ensuite, un motif DAP portant une fonction alcyne a été introduit à cette extrémité par une réaction de cycloaddition de Huisgen [3+2].

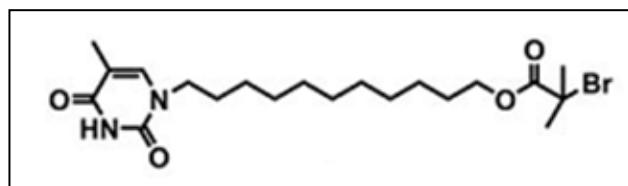


Figure 1.44: Structure de l'amorceur d'ATRP bromé fonctionnalisé par la thymine.

Des études d'auto-assemblage des chaînes à faibles concentrations ont été effectuées dans le dichlorométhane et suivies par RMN et par diffusion dynamique de lumière (DDL). Les auteurs ont montré la formation de macromolécules cycliques (Figure 1.45) qu'ils expliquent par une moins bonne accessibilité aux sites de reconnaissance quand il s'agit d'un polymère, induisant un échange réduit dans des solutions diluées et la formation de structures cycliques stables. L'analyse par DDL dans le CH_2Cl_2 à 25°C a confirmé ce résultat par la détermination du diamètre hydrodynamique D_h des polymères à concentrations variables.

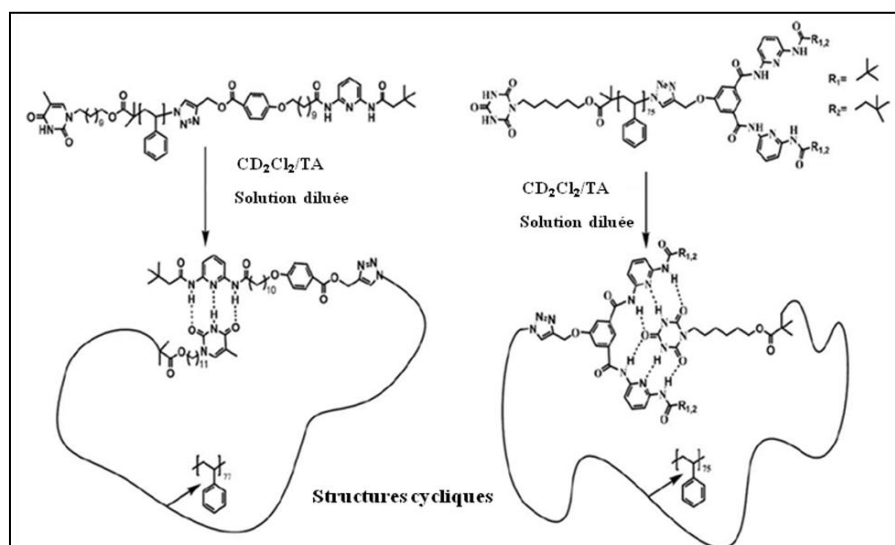


Figure 1.45: Formation de structures cycliques via des liaisons hydrogène intra-chaînes.

Le même groupe a également étudié l'auto-assemblage de polymères supramoléculaires à base de PS téléchéliques fonctionnalisés par un acide cyanurique (CA) et un motif d'Hamilton (HR) par formation de liaisons hydrogène entre ces deux motifs dans des milieux dilués. Ils ont montré que l'encombrement stérique des groupements R (*t*-butyle (R_1) ou néopentyle (R_2)) (Figure 1.45) peut affecter l'efficacité du processus d'auto-assemblage en terme de liaisons intermoléculaires/intramoléculaires. L'analyse par RMN ^1H a montré que le groupement néopentyle renforce les liaisons hydrogène entre le CA et le HR ce qui aboutit à des assemblages cycliques à faibles concentrations. Un tel résultat est attendu étant donné que ce groupement est plus flexible et donc une meilleure accessibilité au motif CA est envisageable.

Copolymères fonctionnalisés de manière latérale

Nandwana *et al.*¹³³ ont reporté l'assemblage entre des quantum dots et un polymère fluorescent afin de faciliter le transfert d'énergie par résonance de fluorescence (FRET) du quantum dot au chromophore lié sur le polymère (Figure 1.46). Des copolymères statistiques incorporant des unités monomères fonctionnalisées par un motif diaminopyridine (DAP) et des unités monomères fonctionnalisées par un chromophore flavine (FI) (poly(MMA-*co*-DAP-*co*-FI)) ont été synthétisés par ATRP. Les ATRP ont été amorcées par le 2-bromoisobutyrate d'éthyle (EBriB) dans le DMSO à 40°C en utilisant le système catalytique Cu(I)Cl/Cu(II)Br₂/PMDETA. Du MMA a été incorporé dans le squelette du copolymère pour favoriser sa solubilité dans des solvants non polaires. Un bon contrôle de la polymérisation a été obtenu avec une dispersité faible ($\mathcal{D} < 1,1$).

Des nanoparticules de ZeSe ont été modifiées par le site de reconnaissance complémentaire à partir d'un alkyle thiol portant le motif thymine (T) pour obtenir les quantum dots modifiés (QDs-T)¹⁰⁹. En solution dans le dichlorométhane qui est un solvant non compétitif, l'addition du poly(MMA-*co*-DAP-*co*-FI) aux QDs-T conduit à la formation de nanocomposites polymère/quantum dots suite à l'assemblage des unités T/DAP (Figure 1.46).

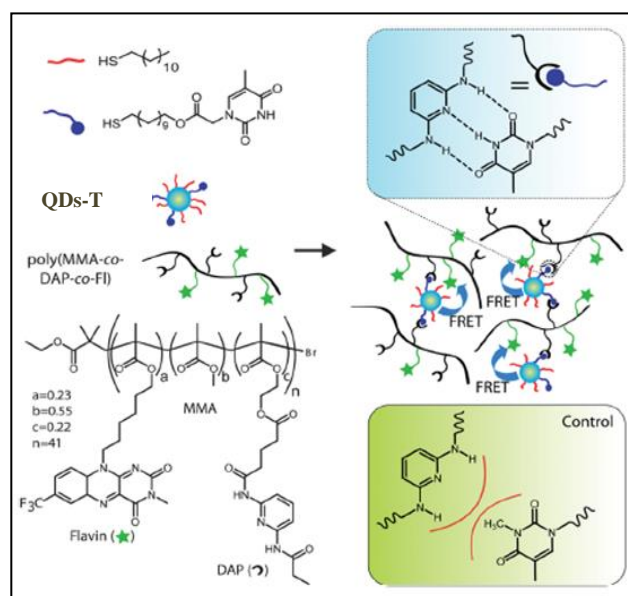


Figure 1.46: Auto-assemblage entre les QDs-T et le poly(MMA-*co*-DAP-*co*-FI).¹³³

Cette reconnaissance a été étudiée par microscopie électronique en transmission (MET) et par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS). Par MET, en absence du copolymère, les particules (QDs-T de $D = 3,5$ nm) sont essentiellement monodisperses (aucune agrégation n'a été observée). En revanche, en ajoutant le copolymère, des agrégats de nanoparticules ont été observés grâce aux interactions par liaisons hydrogène dues au couple T/DAP.

Des chaînes contrôlées α -fonctionnalisées (ou fonctionnalisées de manière latérale) ont été synthétisées grâce à la fonctionnalisation d'amorceurs ATRP (ou de monomères) par des motifs à liaisons hydrogène. Il convient de noter qu'aucune étude n'a mentionné une possibilité de complexation de la thymine ou de la diaminopyridine avec le cuivre lors de l'ATRP. Nous pouvons donc en conclure qu'à priori la présence de la thymine ou de la DAP au sein des chaînes ne semble pas perturber le déroulement d'une ATRP. De plus, en 2007, une étude¹³⁴ s'est intéressée à effectuer des ATRP de monomères modifiés par différentes nucléobases tels que la thymine, la cytosine et la guanine et les auteurs ont constaté que des complexations de la guanine et cytosine avec le cuivre ont eu lieu ce qui n'est pas le cas de la thymine. Ces constatations sont importantes pour une partie de notre étude étant donné que nous effectuerons des ATRP du MMA en présence de chaînes ayant en bout de chaîne un motif DAP et de particules de silice modifiées par la thymine.

1.3.3.2.4. Polymères supramoléculaires synthétisés par RAFT

En RAFT, une large gamme de monomères vinyliques a été utilisée pour synthétiser d'une manière contrôlée des polymères fonctionnalisés sans avoir recours à des métaux de transition ce qui rend cette méthode de polymérisation avantageuse par rapport à l'ATRP. De plus, contrairement à la NMP, les méthacrylates peuvent être plus facilement polymérisés par cette voie. En fonctionnalisant l'agent de transfert (de type thiocarbonylthio), une fonctionnalisation quasiment quantitative des polymères peut être assurée. Étant donné que l'introduction du motif associatif dans le groupe activant Z peut être accompagnée par une perte importante de fonctionnalité due à l'hydrolyse, l'aminolyse ou à des réactions de terminaison, les motifs thymine et DAP sont généralement incorporés dans le groupement partant R de l'agent RAFT.

Polymères en étoile (AB_2) et copolymères à blocs (ABA)

Bernard *et al.*¹³⁵ se sont intéressés à synthétiser des polymères en étoile (type AB_2) grâce à des agents RAFT de type xanthate modifiés par le motif thymine ou diaminopyridine. Ces précurseurs ont été utilisés pour la synthèse contrôlée de poly(acétate de vinyle) (PVAc) en masse. L'assemblage supramoléculaire a été mis en évidence par RMN ^1H et par CES en associant un PVAc α -fonctionnalisé thymine et un PVAc comportant une unité 2,6-diacylldiaminopyridine (complémentaire de la thymine) localisée au centre de la chaîne (Figure 1.47).

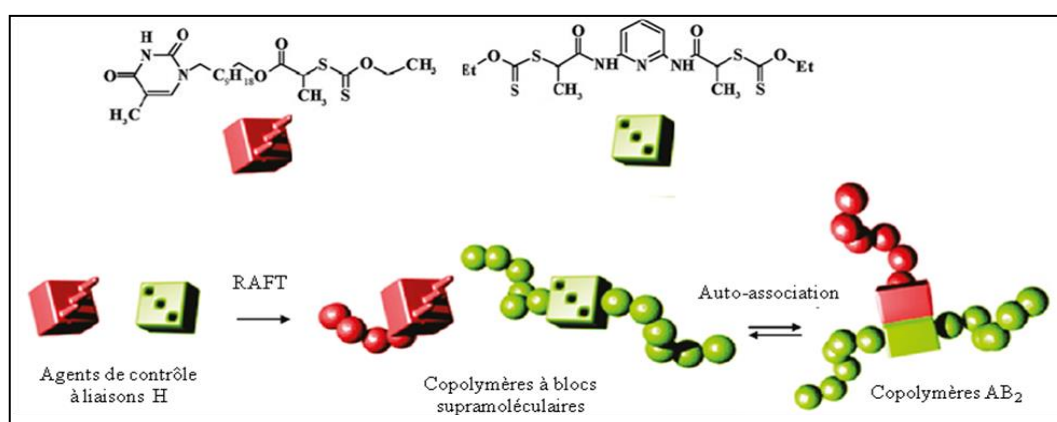


Figure 1.47: Stratégie de synthèse de copolymères supramoléculaires de type AB_2 .¹³⁵

Dans la suite de ce travail, différents agents de transfert de type xanthate, dithiobenzoate, et trithiocarbonate à base de thymine ou DAP (CTA_1 , CTA_2 , CTA_3 , CTA_4) (Figure 1.48) ont été utilisés pour les polymérisations RAFT d'une large gamme de monomères (acétate de vinyle, MMA, isoprène et styrène). Des assemblages supramoléculaires de type AB_2 ¹³⁶ (Figure 1.47) tels que PVAc- PS_2 , PMMA- PS_2 ou PI- PS_2 ont été réalisés et observés par MET. Les constantes d'association des différents assemblages (80-90) ont été déterminées par RMN ^1H en solution dans le CDCl_3 .

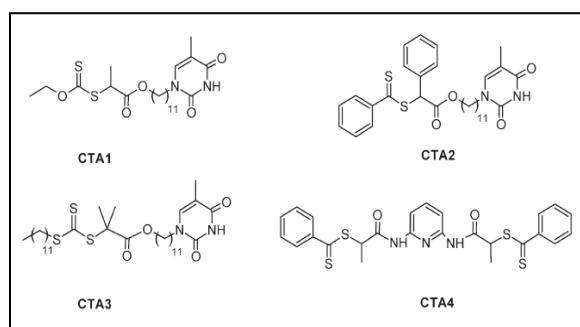


Figure 1.48: Structures des agents de contrôle fonctionnalisés par le motif thymine ou DAP.

En 2011, la même équipe¹³⁷ a décrit l'élaboration de nouveaux agents de transfert fonctionnels comportant un ou deux motifs à liaisons hydrogène permettant la synthèse de polymères α,ω - et α -fonctionnalisés par polymérisation RAFT capables de s'assembler spontanément en copolymères à blocs supramoléculaires. Tout d'abord, un agent de transfert symétrique de type trithiocarbonate α,ω -fonctionnalisé par la thymine (TTC-T) a été synthétisé (Figure 1.49).

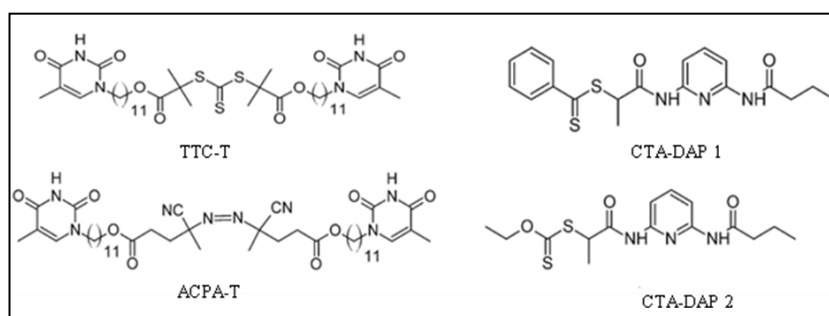


Figure 1.49: Structures des agents RAFT fonctionnalisés par la thymine ou la DAP et de l'amorceur radicalaire fonctionnalisé par la thymine.

Des polymérisations par RAFT en masse de l'ABu et du styrène ont été effectuées en présence d'un amorceur azoïque fonctionnalisé (ACPA-T) et du TTC-T permettant l'introduction quasi quantitative de groupements thymine associatifs aux deux extrémités des chaînes. Ainsi, des polymères téléchéliques α,ω -fonctionnalisés par la thymine bien contrôlés ont été obtenus. Des agents de transfert porteurs d'un motif complémentaire diaminopyridine (DAP) ont également été synthétisés pour générer des polymères α -fonctionnalisés par la DAP (Figure 1.49) dans le but d'étudier leur capacité à s'associer spontanément en solution

avec les polymères α - ω -fonctionnalisés par la thymine pour former des copolymères à blocs supramoléculaires (Figure 1.50).

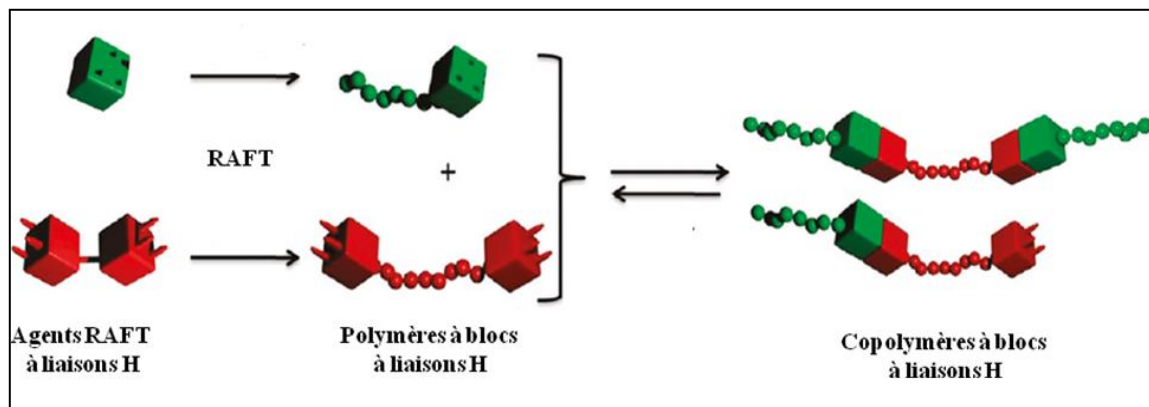


Figure 1.50: Stratégie de synthèse de copolymères à blocs supramoléculaires.¹³⁷

Une étude par RMN ^1H en fonction de la température dans le chloroforme deutérié a permis de mettre en évidence la capacité des agents de transfert hétéro-complémentaires à s'associer de manière réversible en solution. Le déplacement chimique des protons NH des motifs thymine et DAP vers les champs faibles témoigne de la présence de l'assemblage. Ce résultat a également été montré pour l'assemblage des polymères fonctionnalisés en solution.

(Co)polymères fonctionnalisés de manière latérale

L'utilisation des liaisons hydrogène pour inhiber la séparation de phases de polymères en améliorant leur miscibilité a fait l'objet de plusieurs recherches. Gooch *et al.*¹³⁸ ont mis en évidence l'importance de l'association à trois liaisons hydrogène sur la miscibilité de polymères. Des (co)polymères à base de styrène et de MMA modifiés respectivement par les motifs DAP et uréidopyrimidine (UPy)¹³⁸ (poly(S-co-S-DAP), $M_n = 21600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, poly(MMA-co-MMA-UPy), $M_n = 15100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) (Figure 1.51) ont été synthétisés par RAFT avec des dispersités inférieures à 1,4. L'auto-assemblage supramoléculaire a été possible en utilisant un mélange poly(S-co-S-DAP)/poly(MMA-co-MMA-UPy) comportant des proportions importantes de motifs à liaisons hydrogène ($3,4 < \% \text{ mol.} < 14$) alors que le mélange PS/PMMA est non miscible en absence de ces motifs hétéro-complémentaires. Cet assemblage associatif a été mis en évidence par DSC, IR et AFM.

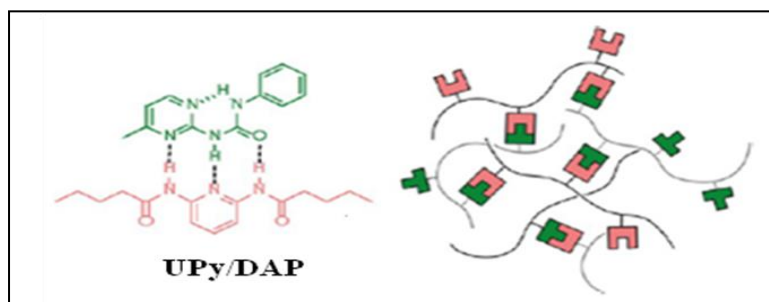


Figure 1.51: Auto-assemblage de copolymères fonctionnalisés par le couple associatif UPy/DAP.¹³⁸

Tao *et al.*¹³⁹ ont montré que l'utilisation d'un agent médiateur contenant le motif thymine et une longue chaîne alkyle (1-octylthymine) permettait de contrôler la stéréospécificité de la polymérisation radicalaire du monomère *N*-(6-acétamidopyridin-2-yle) acrylamide qui possède un motif (DAP) complémentaire de la thymine. Le contrôle des masses molaires des polymères synthétisés par RAFT a été possible grâce aux agents RAFT de type dithiobenzoate (CDB) et trithiocarbonate (CPETC) (Figure 1.52). Des polymères bien définis et syndiotactiques ($r = 73\%$ et 76% à 60°C et 20°C respectivement) ont été obtenus dans le chloroforme. La haute syndiotacticité a été attribuée aux interactions fortes des triples liaisons hydrogène.

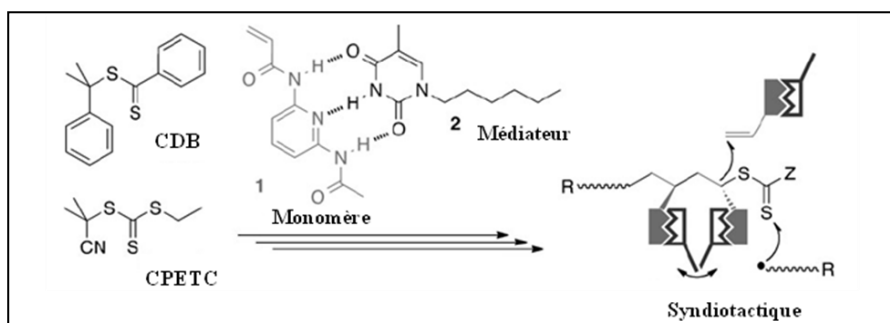


Figure 1.52: Polymérisation radicalaire (RAFT) stéréospécifique par la formation de triples liaisons hydrogène.

1.3.3.5. Polymères supramoléculaires synthétisés par ROP

La polymérisation par ouverture de cycle des lactones est une méthode bien connue pour l'obtention de polyesters aliphatiques de structures contrôlées, tels que le poly(ϵ -caprolactone

(PCL) ou le poly(acide lactique) (PLA). Plusieurs études se sont intéressées à combiner cette méthode de polymérisation avec la reconnaissance par des liaisons hydrogène des nucléobases (thymine/adénine/uracile) pour élaborer différentes architectures supramoléculaires.¹⁴⁰⁻¹⁴²

Afin de synthétiser des polymères par cette méthode, des amorceurs ont été conçus en incorporant une ou deux fonctions hydroxyle au motif à liaisons hydrogène. Il est intéressant de mentionner que Das *et al.*¹³¹ ont été les premiers à utiliser cette stratégie en modifiant la diaminopyridine pour incorporer deux sites d'amorçage (Figure 1.53, 1-). Le précurseur a permis l'élaboration par ROP de macromolécules constituées d'unités DL-lactide avec une partie centrale à liaisons hydrogène (Figure 1.53, 2-). La force d'association de ce polymère avec un groupement chromophore complémentaire (la flavine) a été étudiée.

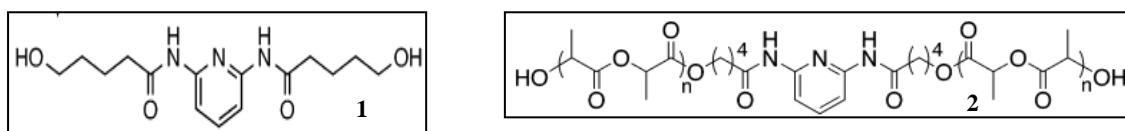


Figure 1.53: 1- Amorceur fonctionnalisé par le motif DAP, 2- PLA-DAP-PLA synthétisé par ROP.

1.3.3.2.6. Polymères supramoléculaires synthétisés par ROMP

La ROMP a attiré l'attention des polyméristes en raison de ses avantages par rapport à d'autres procédés de polymérisation.^{143, 144} En effet, des polymères bien contrôlés peuvent être obtenus dans des conditions douces avec des temps de réaction courts^{145,146} en utilisant des catalyseurs (e.g.: Grubbs) qui sont tolérants à plusieurs groupements fonctionnels.^{147, 148} Par contre, cette méthode de polymérisation ne s'applique qu'aux alcènes cycliques contraints (cyclobutadiène, cyclooctène, norbornène, etc).

Polymères homo-téléchéliques et α -fonctionnalisés

En 2005, le groupe de Weck¹⁴⁹ a synthétisé par ROMP une variété de polymères téléchéliques α - ω fonctionnalisés par des motifs à liaisons hydrogène en présence d'agents de transfert bifonctionnels fonctionnalisés par la thymine ou la diaminopyridine. L'incorporation

de ces agents au cours de la ROMP du cyclooctène et de ses dérivés a été effectuée dans le chloroforme en utilisant un catalyseur de Grubbs (Figure 1.54).

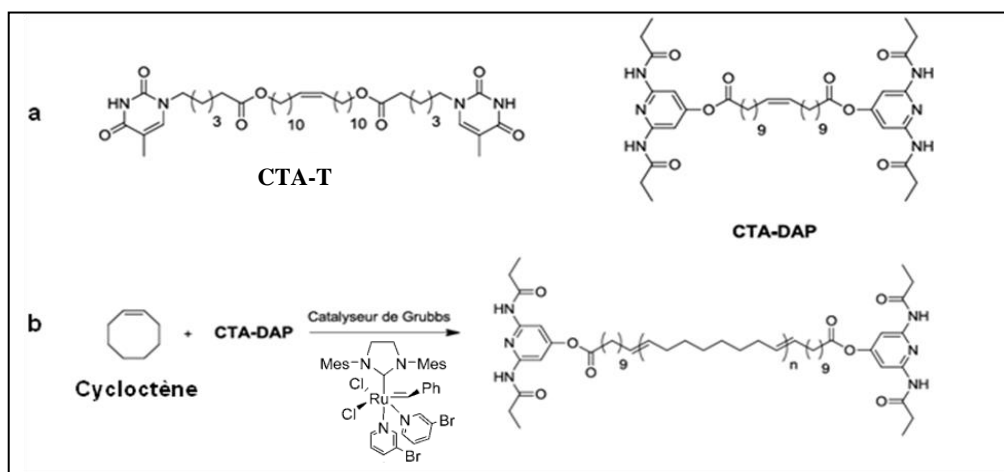


Figure 1.54: a- Structures des agents de transfert difonctionnalisés par la thymine et la DAP, b- Synthèse d'un poly(cyclooctène) α,ω fonctionnalisé par la DAP par ROMP en présence d'un agent de transfert difonctionnalisé par la DAP.

De bons contrôles de polymérisation ont été obtenus. Les analyses par CES des poly(cyclooctène) téléchéliques et de ses dérivés ont montré l'absence d'agent de transfert résiduel prouvant ainsi leur incorporation quantitative au sein des chaînes. L'auto-assemblage des homopolymères téléchéliques (T-polymère-T et DAP-polymère-DAP) en copolymères à blocs est rapide et efficace et a été mis en évidence par RMN ^1H , IR.

Cette approche a été étendue au couple associatif barbiturate/récepteur de Hamilton (Ba/HR) en synthétisant des agents de transfert α,ω -fonctionnalisés HR ainsi que des agents de terminaison α -fonctionnalisés par un motif Ba ou HR¹⁵⁰ (Figure 1.55, A, B). Un agent de terminaison stoppe la croissance d'une chaîne par le transfert du groupe fonctionnel désiré à l'extrémité de la chaîne (Figure 1.55, C). Les agents de transfert α,ω -fonctionnalisés HR ont permis d'obtenir des poly(norbornène)s et des dérivés homo-téléchéliques. Des poly(cyclooctène)s et des dérivés α -fonctionnalisés ont été obtenus grâce aux agents de terminaison α -fonctionnalisés. L'assemblage des polymères téléchéliques et α -fonctionnalisés offre la possibilité de concevoir des copolymères diblocs ou triblocs supramoléculaires¹⁵⁰ (Figure 1.56).

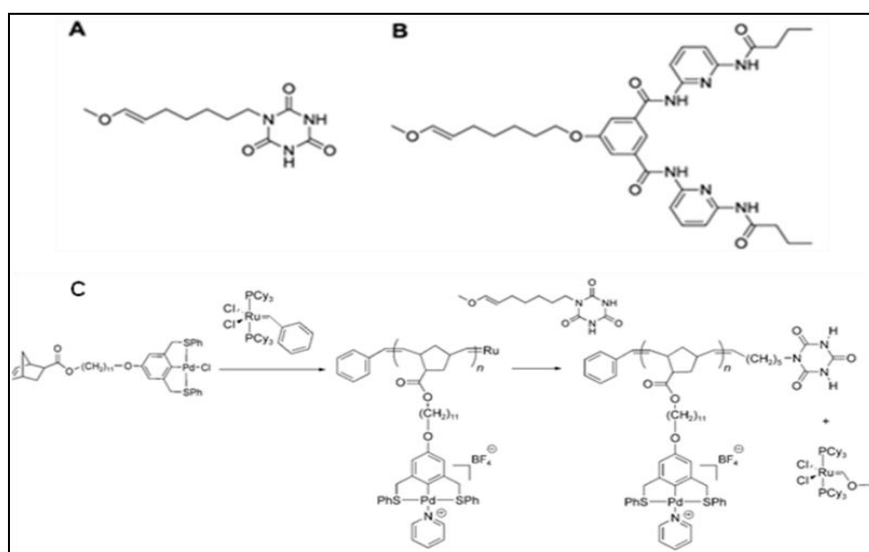


Figure 1.55: Structures des agents de terminaison fonctionnalisés (A) barbiturate, (B) récepteur de Hamilton, (C) formation des chaînes α -fonctionnalisées par un agent de terminaison fonctionnalisé par un motif barbiturate.

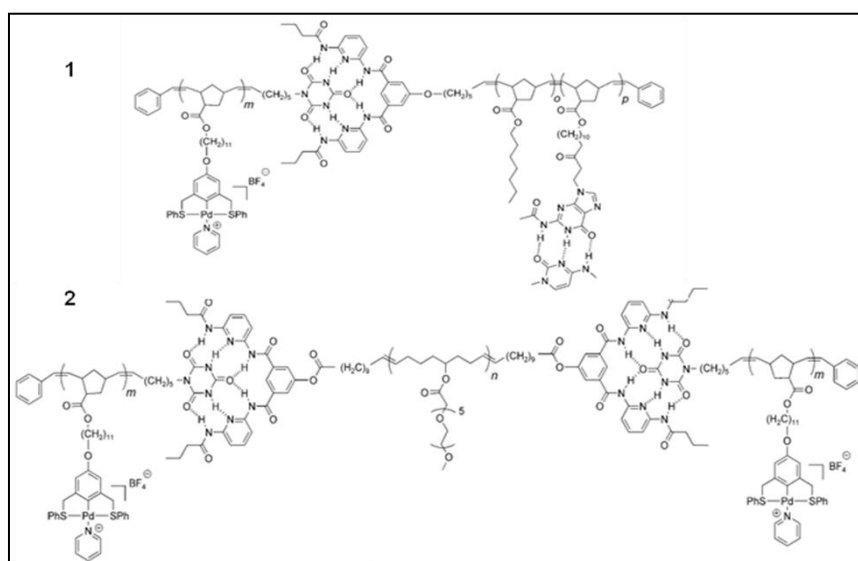


Figure 1.56: Structures du copolymère dibloc AB (1) et du copolymère tribloc AB'A (2).

Une autre stratégie^{150, 151} a été développée par le groupe de Weck pour synthétiser des polymères téléchéliques de structures bien définies en une étape. Pour ce faire, ils ont synthétisé des catalyseurs de Grubbs modifiés soit par un motif DAP, soit par un récepteur de Hamilton (Figure 1.57) qui sont utilisés ensuite pour amorcer la ROMP des dérivés du norbornène. Un agent de terminaison fonctionnalisé par la pyridine¹⁵¹ (Figure 1.57, b) a été

ajouté permettant à la fois d'arrêter la polymérisation et d'agir en tant que ligand de coordination de complexes de Pd (II) (Figure 1.57, c). Par conséquent, en utilisant cette approche, des copolymères supramoléculaires triblocs ABC ont été obtenus.

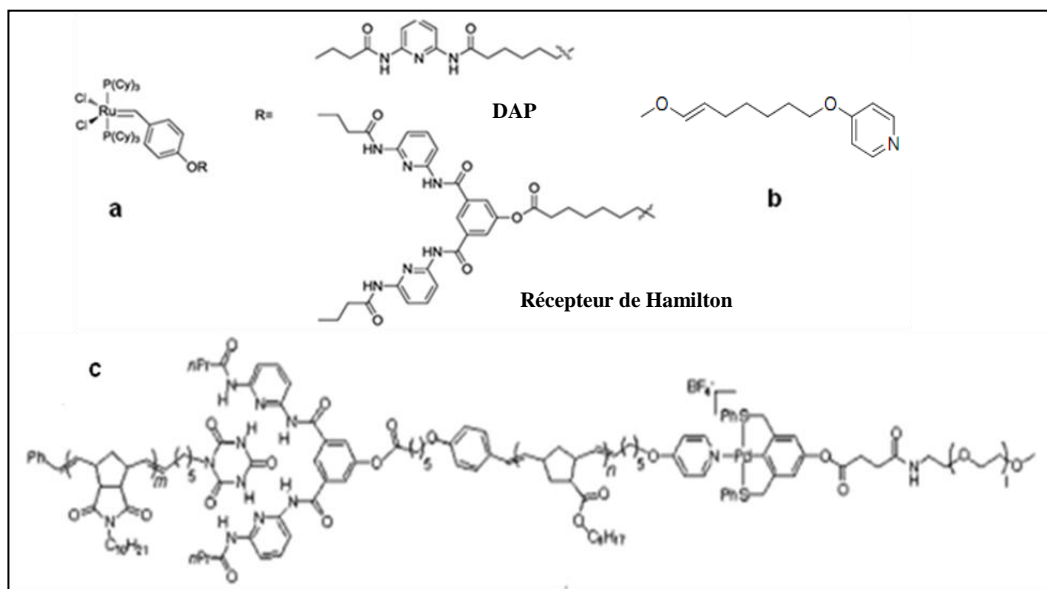


Figure 1.57: a- Structures des catalyseurs de Grubbs fonctionnalisés par la DAP ou le récepteur de Hamilton, b- Structure de l'agent de terminaison fonctionnalisé par la pyridine, c- Structure du copolymère supramoléculaire tribloc ABC.

1.3.3.2.7. Polymères supramoléculaires synthésés par d'autres techniques de polymérisation

Polymères homo-téléchéliques

Le groupe de Binder¹⁵² a synthésés par polycondensation des poly(éther-cétone) (PEK) α,ω -fonctionnalisés par la triazine ($M_n = 3700-15000 \text{ g.mol}^{-1}$) et par polymérisation cationique, des poly(isobutylène) (PIB) α,ω -fonctionnalisés par la thymine^{152, 153} (Figure 1.58). La constante d'association entre les chaînes polymères basée sur le couple associatif à trois liaisons hydrogène thymine/triazine est de 870 dans le chloroforme.

L'introduction de motifs associatifs dans des polymères non miscibles permet de limiter leur séparation de phase. Ainsi, des mélanges équimolaires de PEK/PIB en solution dans le

chloroforme ont été réalisés. Les auteurs ont remarqué un système biphasé dans le cas de mélanges PEK/PIB non associatifs. En revanche, en utilisant des copolymères à blocs supramoléculaires PEK-triazine/PIB-thymine, ils ont obtenu un système homogène présentant des nanophases.

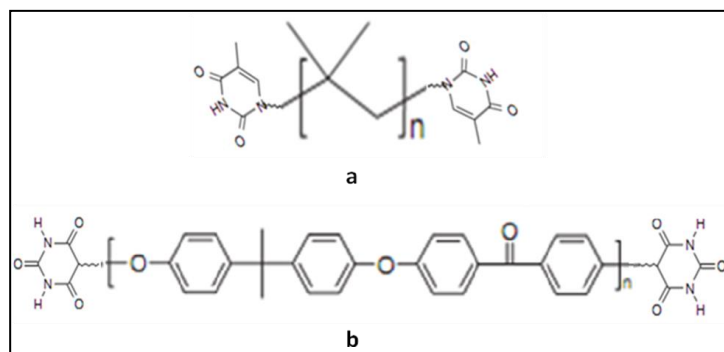


Figure 1.58: (a) PIB α,ω -fonctionnalisés par la thymine, (b) PEK α,ω -fonctionnalisés par la triazine.

Le groupe de Binder^{152, 153} a également étudié l'association réversible de poly(éther-cétone) téléchéliques fonctionnalisés par des barbiturates (PEK-Ba, $M_n = 4600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T_g = 155^\circ\text{C}$) et de polyisobutylènes téléchéliques porteurs de récepteurs de Hamilton (PIB-HR, $M_n = 9600 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T_g = -62^\circ\text{C}$) (Figure 1.59).

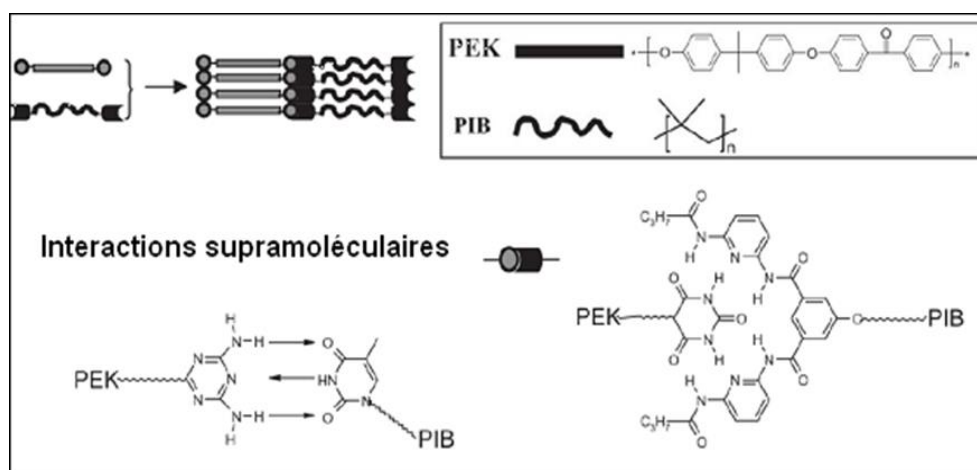


Figure 1.59: Auto-assemblage de polymères téléchéliques (PEK et PIB) via les couples associatifs: thymine/triazine et barbiturate/récepteur de Hamilton.¹⁵³

Les auteurs ont pu montrer par SAXS une conservation de microstructure du mélange PEK-Ba/PIB-HR à des températures élevées (jusqu'à 230 °C). Ce résultat met en évidence la grande stabilité de ce couple associatif comparé au couple triazine/thymine (décrit précédemment) pour lequel une disparition de la microstructure dès 145 °C a été observée.

Conclusion

Depuis une quinzaine d'années, la chimie supramoléculaire attire de plus en plus les chercheurs afin de développer de nouveaux matériaux aux propriétés innovantes pour diverses applications. En combinant la chimie supramoléculaire et les méthodes de polymérisation, de nouvelles architectures supramoléculaires ont été élaborées générant des matériaux aux propriétés macroscopiques contrôlables et réversibles. L'auto-assemblage entre les chaînes via des liaisons hydrogène a suscité le plus grand intérêt en raison de leur grande sensibilité à des stimuli extérieurs.

Plusieurs études se sont intéressées au couple diaminopyridine-thymine (T/DAP) formant un couple à trois liaisons hydrogène de type DAD-ADA avec une constante d'association assez élevée de l'ordre de 10^2 . L'introduction des groupements associatifs au sein des chaînes peut être effectuée en utilisant plusieurs approches telles que la post-modification de polymères et la fonctionnalisation de monomères. Cette dernière approche permet d'avoir des sites associatifs pendants alors que la post-polymérisation peut être utilisée pour introduire les sites de reconnaissance en bout de chaîne. Cependant, elle ne permet pas d'assurer une fonctionnalisation quasi-quantitative des extrémités des chaînes surtout celles de polymères de fortes masses molaires due à une dilution des fonctions réactives.

Pour pallier ce problème, l'incorporation des motifs associatifs en bout de chaîne des polymères a été effectuée au cours de la polymérisation en utilisant un amorceur, un agent de contrôle ou un catalyseur fonctionnel lors des différentes méthodes de polymérisation (la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC), la polymérisation par ouverture de cycle (ROP) et la polymérisation par métathèse d'ouverture de cycle (ROMP)). Cette méthode est intéressante dans la mesure où elle permet d'obtenir des polymères α - ou α,ω -fonctionnalisés

capables de s'assembler spontanément (si les motifs sont complémentaires) en structures complexes.

1.4. Contexte du projet

Notre travail s'intéresse à élaborer de nouveaux catalyseurs hybrides pour l'ATRP supportée qui permettent à la fois de contrôler efficacement les polymérisations par ATRP de monomères usuels et de séparer facilement le catalyseur du milieu réactionnel en fin de polymérisation. Ils permettront ainsi d'obtenir des polymères non colorés ne contenant pas ou très peu (quelques ppm) de résidu métallique (du cuivre dans notre cas) et d'être recyclables tout en conservant une activité catalytique élevée (même après plusieurs cycles de polymérisation).

C'est dans cette optique et dans le cadre du travail de thèse de Claire Bernhardt¹⁵⁴ que des particules hybrides de type «cœur-écorce» ont été synthétisées et utilisées comme support catalytique pour la polymérisation du MMA par ATRP. Le cœur, constitué de silice dense de type Stöber, est entouré par une couronne de chaînes polymères fonctionnalisées par des ligands d'ATRP (Figure 1.60).

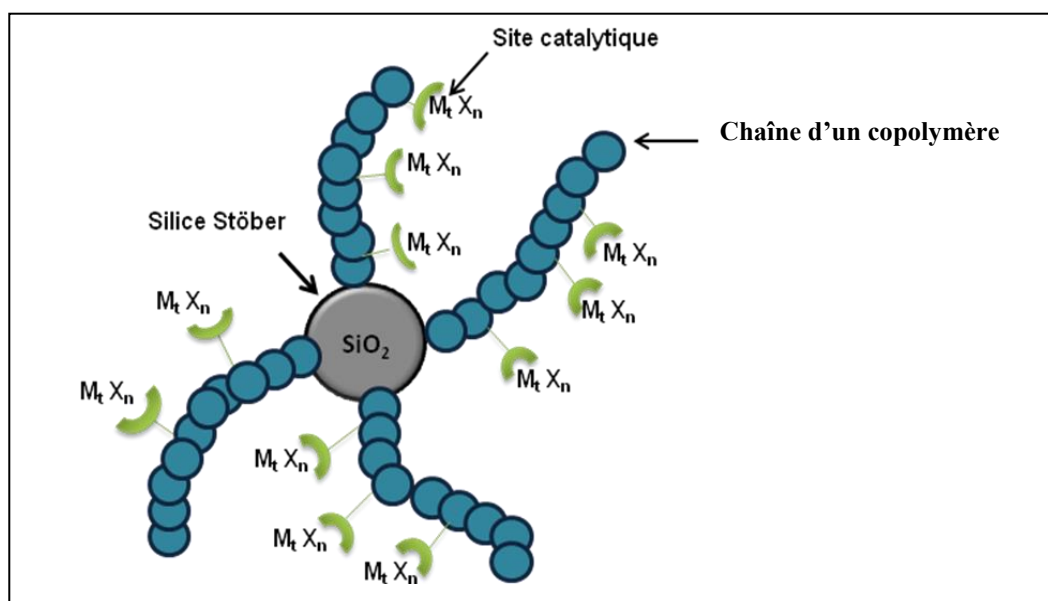


Figure 1.60: Structure d'une nanoparticule hybride de type «cœur-écorce».

Ces chaînes, solubles dans le milieu de polymérisation, offrent l'avantage de mieux solubiliser le système catalytique comparé à un système de catalyse hétérogène ce qui devrait permettre de conduire la polymérisation par ATRP d'une façon plus homogène.

La silice dense de type Stöber a été utilisée comme support afin de s'affranchir des problèmes de mobilité souvent rencontrés avec un système poreux.¹⁵⁵ De plus, elle est facile à synthétiser et le diamètre des particules peut être contrôlé en jouant sur les concentrations initiales en réactifs introduits dans le milieu réactionnel. Des particules de silice dont le diamètre moyen est d'environ 180 nm ont été ciblées afin d'éviter l'isolation géographique des sites catalytiques reportée par Faucher *et al.*⁹⁶ qui pourrait être responsable des problèmes de désactivation rencontrés en catalyse supportée par ATRP. En effet, dans ce cas la désactivation d'un macroradical par une particule différente de celle qui l'a généré est favorisée.

Comme cette thèse s'inscrit dans la continuité du travail de thèse de Claire Bernhardt, nous allons à présent faire un bref rappel des premiers résultats obtenus sur lesquels nous sommes basés pour optimiser la synthèse et l'utilisation des catalyseurs hybrides pour la catalyse supportée.

Deux voies de synthèse des chaînes fonctionnelles ont été élaborées. La première voie, qui est la plus directe, consiste à copolymériser deux monomères dont l'un contient déjà le ligand destiné à l'ATRP (Figure 1.61, 1). Pour cela, un monomère fonctionnel comportant un ligand azoté tridenté a été synthétisé: le *N,N*-bis(pyridylméthyl)-3-aminopropylacrylate (Figure 1.62). Une copolymérisation de l'ABu et du *N,N*-bis(pyridylméthyl)-3-aminopropylacrylate (5 %mol.) a ensuite été effectuée par NMP amorcée par l'alcoxyamine MAMA-NHS, développée par Vinas *et al.*¹⁵⁶ portant une fonction ester activée. Il a été cependant difficile de conclure quand au caractère contrôlé de la polymérisation en raison de difficultés liées à la caractérisation du copolymère. En effet, les chromatogrammes présentaient une trainée aux faibles masses molaires ce qui est probablement dû à des interactions du motif *N,N*-bis(pyridylméthyle) avec le gel des colonnes chromatographiques¹⁵⁷ et rend difficile l'accès aux valeurs exactes des M_n et des dispersités des copolymères comportant ce type de ligand azoté tridenté.

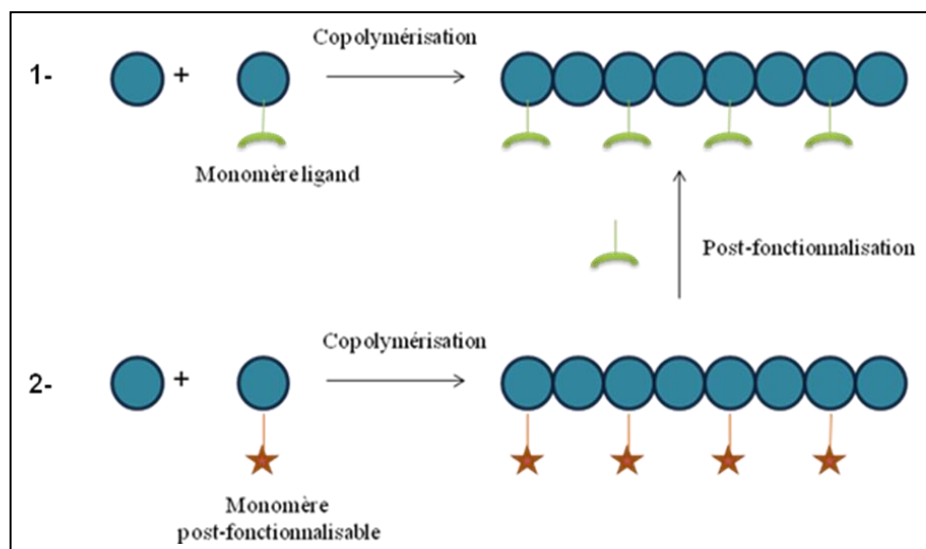


Figure 1.61 : Stratégies de synthèse des polymères fonctionnels pour l'ATRP.

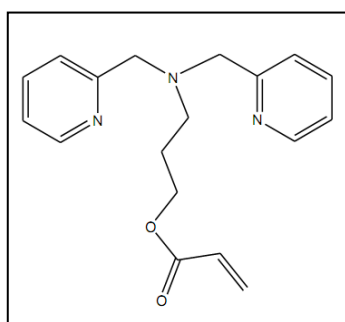


Figure 1.62 : Synthèse du *N,N*-bis(pyridylméthyl)-3-aminopropylacrylate.

Suite à ces problèmes de caractérisation, une nouvelle stratégie a été mise au point permettant de post-modifier par un ligand azoté d'ATRP un copolymère préalablement synthétisé (Figure 1.61, 2). Le choix a été porté sur un copolymère à base de styrène (S) et de chlorométhystyrène (CMS) synthétisé par NMP amorcée par l'alcoxyamine MAMA-NHS. Un bon contrôle de la polymérisation a été obtenu et les chaînes de poly(S-*co*-CMS) ont ensuite été post-modifiées par la 2-dipicolylamine (DiPA) (Figure 1.63) en optimisant le protocole proposé par Antonioli *et al.*¹⁵⁸ afin que 100% des unités de CMS soient modifiées.

Ces chaînes fonctionnelles libres ont été utilisées avec succès comme support catalytique pour la polymérisation du MMA par ATRP en solution dans le diphényléther et amorcée par le α -bromophénylacétate de méthyle (MBP) avec un rapport MBP/CuBr/ligand de 1/1/1.

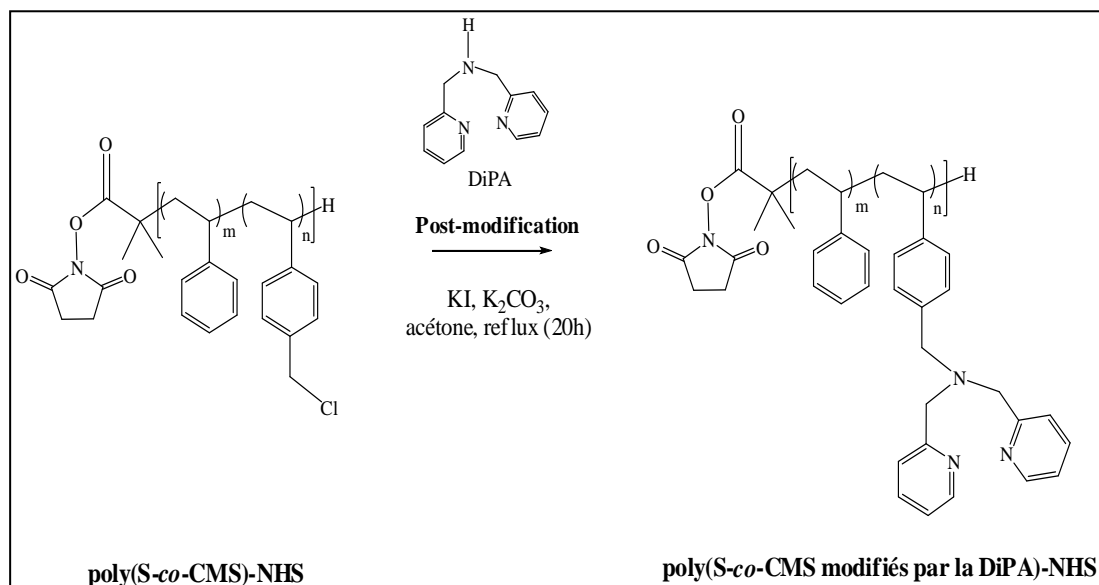


Figure 1.63 : Réaction de post-modification du poly(S-co-CMS)-NHS par la DiPA.

Plusieurs paramètres ont été étudiés afin d'optimiser l'utilisation des chaînes fonctionnelles libres comme support catalytique pour la polymérisation du MMA par ATRP homogène. Il a notamment été mis en évidence que l'augmentation de la quantité de ligand sur la chaîne conduit à un élargissement des distributions en début de polymérisation et qu'il est donc préférable d'utiliser un copolymère ayant une proportion molaire en ligand inférieure à 50%. Cette étude a également permis de montrer que la partie alcoxyamine terminale d'un polymère synthétisé par NMP doit être obligatoirement désactivée avant son utilisation en ATRP si la température de la polymérisation est supérieure à 60°C.

Après avoir montré la performance de ces chaînes libres en ATRP homogène du MMA, une stratégie de synthèse a été développée pour synthétiser des nanoparticules hybrides de type silice@polymère fonctionnel destinées à la catalyse supportée en ATRP. Des chaînes fonctionnelles de poly(S-co-CMS modifiées par la DiPA) obtenues à partir de la MAMA-NHS ($M_n = 16930 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 1,2$) dont la partie alcoxyamine a été préalablement désactivée, ont été greffées sur des particules de silice fonctionnalisées par le 3-aminopropyl triéthoxysilane (APTES) ($S_{spé.} = 14,7 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $G_{APTES} = 3,75 \text{ APTES.nm}^{-2}$) via un couplage ester activé/amine primaire (Figure 1.64).

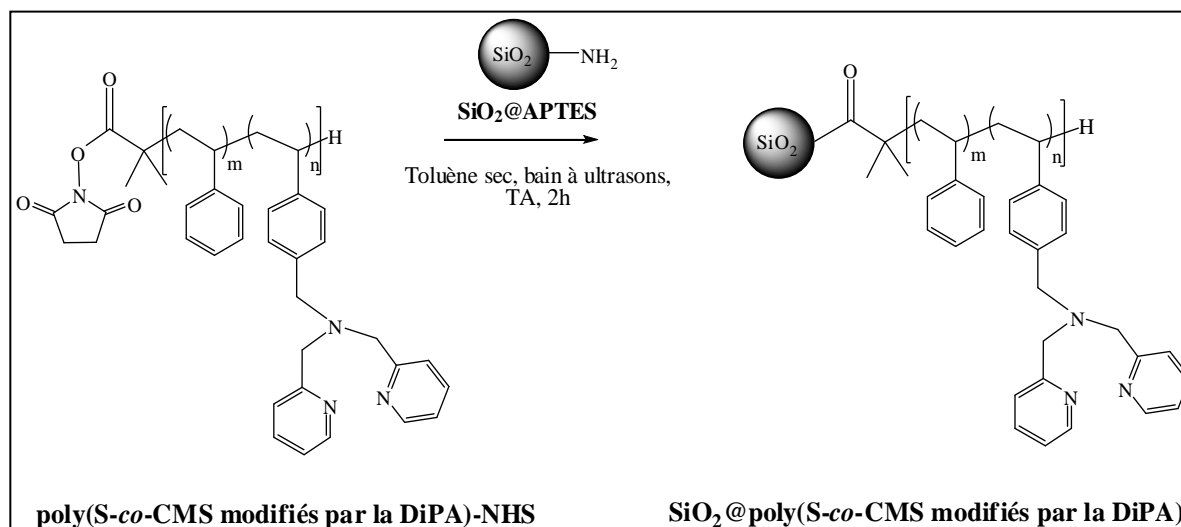


Figure 1.64: Greffage des chaînes fonctionnelles de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS sur des particules de silice fonctionnalisées par l'APTES.

La méthode de greffage a été optimisée dans le but de diminuer le temps de réaction et d'augmenter la densité de greffage des chaînes. Une densité de greffage de $0,12 \text{ chaîne.nm}^{-2}$ a été obtenue. La performance de ces nanoparticules hybrides a ensuite été testée lors de la polymérisation du MMA par ATRP. Les résultats ont montré un mauvais contrôle de la polymérisation contrairement aux chaînes fonctionnelles libres en solution. En effet, les masses molaires moyenne en nombre obtenues sont très supérieures aux valeurs théoriques et varient peu au cours de la polymérisation (22000 g.mol^{-1}). De plus, les dispersités sont très élevées ($D > 2,6$).

En se basant sur ces résultats, l'influence du support et plus précisément des fonctions amine résiduelles sur le contrôle a été mise en cause. Une polymérisation du MMA par ATRP a été effectuée en absence de chaînes libres de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) et en présence de particules de SiO₂@APTES, de CuBr et de l'amorceur. Un amorçage de la polymérisation a été constaté et des chaînes non contrôlées ont été obtenues ce qui laisse supposer que les fonctions amine peuvent être à l'origine du mauvais contrôle.

Afin de pallier ce problème, une nouvelle stratégie de synthèse fut mise au point afin d'éviter la présence des fonctions amine sur le support lors de la catalyse par ATRP supportée. Elle consiste tout d'abord à modifier l'extrémité NHS des chaînes fonctionnelles

par l'APTES puis à les greffer sur les particules de silice Stöber non modifiées par condensation des fonctions silanol présentes sur la silice avec les fonctions éthoxy (Figure 1.65).

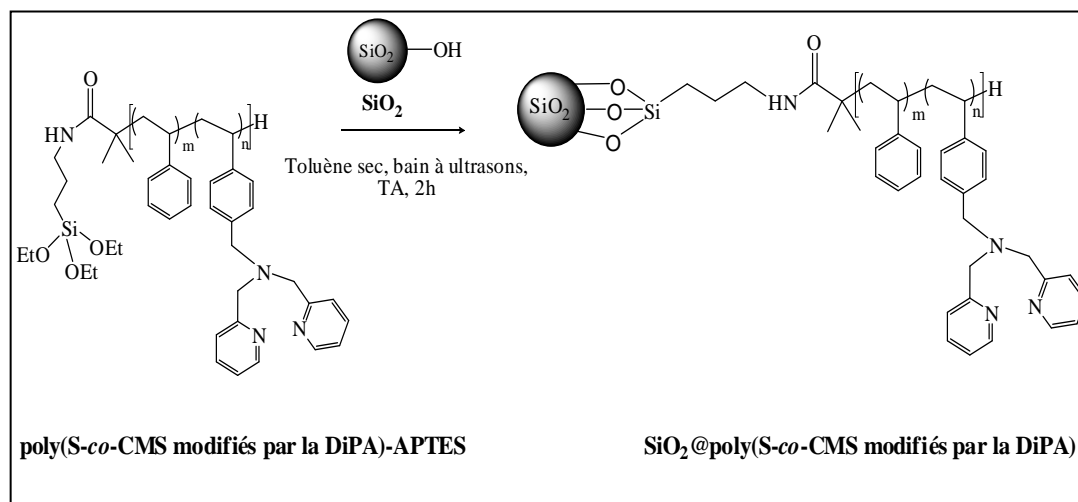


Figure 1.65: Greffage des chaînes fonctionnelles poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APTES sur des particules de silice Stöber.

Des chaînes fonctionnelles ($M_n = 17330 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 1,2$) ont été greffées sur des particules de silice avec une densité de greffage de $0,067 \text{ chaîne.nm}^{-2}$. Cependant, malgré l'absence des fonctions amine sur le support, aucune amélioration n'a été observée en testant ces nouvelles nanoparticules hybrides lors de la polymérisation du MMA. Le problème de contrôle de la polymérisation par ATRP ne peut donc pas être restreint à la seule présence des fonctions amine résiduelles sur le support. L'immobilisation des chaînes portant les sites catalytiques semble également causer l'absence de contrôle. Afin de faciliter la mobilité et donc l'accessibilité au catalyseur, un court espaceur de polystyrène ($M_n = 3\,800 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 1,19$) a été introduit entre le poly(S-co-CMS modifiés) et la surface des particules de silice. Malgré l'introduction de cet espaceur, aucune amélioration du contrôle de la polymérisation de MMA par ATRP n'a été observée. Ce résultat suppose que les problèmes d'accessibilité au catalyseur peuvent être dus soit à une mauvaise conformation des chaînes soit à l'existence d'interactions entre le support et le motif 2-dipicolylamine du ligand.

Pour répondre à la première hypothèse et en s'inspirant des travaux de Faucher *et al.*⁹⁶, une étude menée au laboratoire (Figure 1.67) a montré que l'on pouvait avoir un recouvrement des chaînes en surface qui limiterait l'accessibilité des espèces dormantes et actives aux complexes présents sur les chaînes si la masse molaire de la chaîne et la densité de greffage sont trop importantes. En effet, en calculant le rayon de giration d'une chaîne de PS (polymère model en solution dans le toluène) ayant une masse molaire définie, nous pouvons calculer l'aire projetée sur la surface de la particule et la comparer à l'aire sur laquelle une chaîne est greffée à partir de la densité de greffage. Si l'aire projetée est supérieure à la surface sur laquelle une chaîne est présente, un recouvrement des chaînes est possible.

En prenant comme exemple, des chaînes de $M_w = 17330 \text{ g.mol}^{-1}$ greffées sur la silice avec une densité de greffage de $0,067 \text{ chaîne.nm}^{-2}$, l'aire ($\pi \times R_g^2$) projetée sur la surface de la particule de silice est d'environ 48 nm^2 (Figure 1.66). La densité de greffage implique la présence d'une chaîne sur 15 nm^2 de surface ce qui veut dire qu'un recouvrement des chaînes est probable sur la surface limitant ainsi l'accessibilité des radicaux aux sites catalytiques et donc leur désactivation ce qui était le cas avec les nanoparticules hydrides préalablement testées par C. Bernhardt. Suite à ces travaux et dans le but d'optimiser le système catalytique, nous avons réalisé le graphique présenté dans la Figure 1.67 permettant de délimiter les zones de recouvrement et de non recouvrement des chaînes en fonction de la masse molaire moyenne en masse M_w du PS et de la densité de greffage (voir Annexe 1).

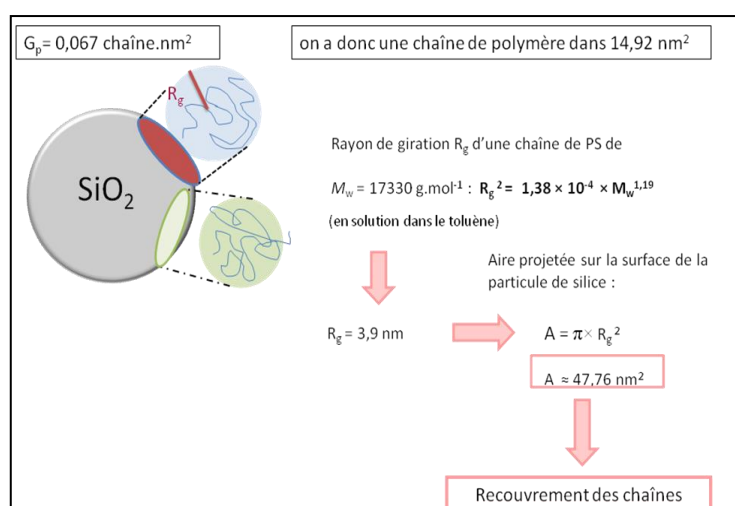


Figure 1.66: Exemple de calcul mettant en évidence le recouvrement des chaînes sur les particules de silice.

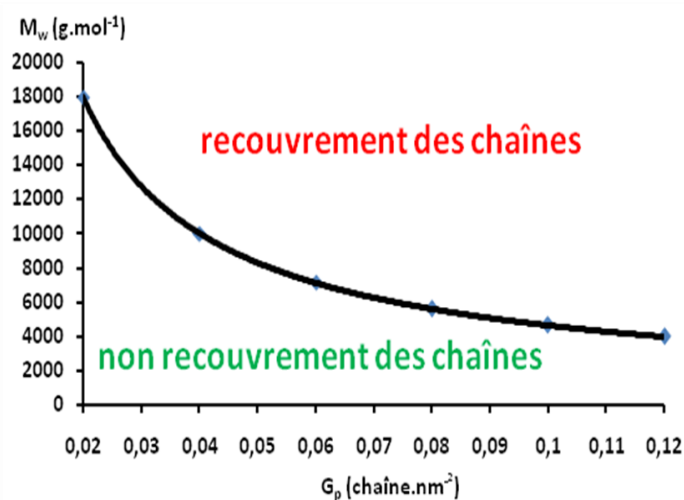


Figure 1.67: Délimitation de la zone de recouvrement et de la zone de non recouvrement des chaînes à la surface des particules de silice en fonction de la M_w du PS et de la densité de greffage, G_p .

Nous orienterons donc nos premières études vers l'utilisation de nanoparticules SiO_2 @poly(S-co-CMS modifiés) dont les chaînes sont plus courtes et la densité de greffage plus faible afin d'éviter leur recouvrement à la surface. Pour cela, nous synthétiserons dans un premier temps des chaînes de poly(S-co-CMS) par NMP de $M_n < 10000 \text{ g.mol}^{-1}$ que nous modifierons pour introduire des ligands d'ATRP. Ces chaînes fonctionnalisées seront ensuite greffées sur des particules de silice modifiées ou non en visant une densité de greffage inférieure ou égale à $0,04 \text{ chaîne.nm}^{-2}$ (Figure 1.67). La performance de ces nanoparticules hybrides sera par la suite testée en ATRP supportée du MMA.

Références bibliographiques

1. M. Szwarc, 1956, **178**, 1168-1169.
2. A. D. Jenkins, R. G. Jones and G. Moad, *Pure Appl.Chem.*, 2010, **82**, 483-491.
3. K. Matyjaszewski, *J. Phys. Org. Chem.*, 1995, **8**, 197-207.
4. H. Fischer, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 3581-3610.
5. H. Fischer, *J. Polym. Sci. part A: Polym. Chem.*, 1999, **37**, 1885-1900.
6. D.H. Solomon, E. Rizzardo and P. Cacioli, *US4581429*, 1986.
7. M. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier and G. K. Hamer, *Macromolecules*, 1993, **26**, 2987-2988.
8. J.M. Catala, F. Bubel and S. O. Hammouch, *Macromolecules*, 1995, **28**, 8441-8443.
9. S. Jousset and J. M. Catala, *Macromolecules*, 2000, **33**, 4705-4710.
10. E. Drockenmuller and J. M. Catala, *Macromolecules*, 2002, **35**, 2461-2466.
11. S. Grimaldi, J. P. Finet, F. Le Moigne, A. Zeghdaoui, P. Tordo, D. Benoit, M. Fontanille and Y. Gnanou, *Macromolecules*, 2000, **33**, 1141-1147.
12. D. Benoit, V. Chaplinski, R. Braslau and C. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1999, **121**.
13. L. Couvreur, B. C. C. Lefay, J. Belleney, O. Guerret and S. Magnet, *Macromolecules*, 2003, **36**, 8260-8267.
14. T. Diaz, A. Fischer, A. Jonquière, A. Brembilla and P. Lochon, *Macromolecules*, 2003, **36**, 2235-2241.
15. R. Nicolay, L. Marx, P. Hémerly and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2007, **40**, 6067-6075.
16. D. Bertin, D. Gimes, C. Le Mercier, S. R. A. Marque and P. Tordo, *J. Org. Chem.*, 2004, **69**, 4925-4930.
17. F. Chauvin, P. E. Dulfis, D. Gimes, Y. Guillaneuf, S.R.A. Marque, P. Tordo and D. Bertin, *Macromolecules*, 2006, **39**, 5238-5250.
18. B. Charleux, J. Nicolas and O. Guerret, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5485-5492.
19. J. Nicolas, C. Dire, L. Mueller, J. Belleney and B. Charleux, *Macromolecules*, 2006, **39**, 8274-8282.
20. C. J. Hawker, G.G. Barclay, A. Orellana, J. Dao and W. Devonport, *Macromolecules*, 1996, **29**, 5245-5254.

21. C. J. Hawker, *J. Am. Chem. Soc.*, 1994, **116**, 11185-11186.
22. Y. Guillaneuf, D. Gigmes, S.R.A. Marque, P. Astolfi, L. Greci, P. Tordo and D. Bertin, *Macromolecules*, 2007, **40**, 3108-3114.
23. K. Matyjaszewski and J. Xia, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 2921-2990.
24. M. Kamigaito, T. Ando and M. Sawamoto, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 3689-3745.
25. F. Minisci, *Acc. Chem. Res.*, 1975, **8**, 165-171.
26. C. Granel, Ph. Dubois, R. Jérôme and Ph. Teyssie, *Macromolecules*, 1996, **29**, 8567-8582.
27. K. Min, H. Gao and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3825-3830.
28. M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto and T. Higashimura, *Macromolecules*, 1995, **28**, 1721-1723.
29. J. Wang and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5614-5615.
30. J. Qiu, K. Matyjaszewski, L. Thouin and C. Amatore, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 1625-1631.
31. K. Matyjaszewski, M. Wei, J. Xia and N. E. Mcdermott, *Macromolecules*, 1997, **30**, 8161-8164.
32. F. Simal, A. Demonceau and A. F. Noels, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5614-5615.
33. J. Huang and K. Matyjaszewski, 2005, **38**, 3577-3583.
34. D. Haddleton, M. Crissman, B. Dana, D. Duncalf, A. Heming, D. Kukulj and A. Shooter, *Macromolecules*, 1999, **32**, 2110-2119.
35. M. Teodorescu and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1999, **32**, 4826-4831.
36. V. Percec and B. Barboiu, *Macromolecules*, 1995, **28**, 7970-7972.
37. Y. Kotani, M. Kamigaito and M. Sawamoto, *Macromolecules*, 2000, **33**, 6746-6751.
38. K. Davis, H. Paik and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1999, **32**, 1767-1776.
39. K. Beers, S. Boo, S. Gaynor and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1999, **32**, 5772-5776.
40. K. Matyjaszewski, S. Jo, H. J. Paik and S. G. Gaynor, *Macromolecules*, 1997, **30**, 6396-6400.
41. C. Hou, C. Ji, R. Qu, C. Wang, C. Sun, W. Zhou and M. Yu, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2007, **105**, 1575-1580.
42. J. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1999, **32**, 5199-5202.
43. J. Xia and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1997, **30**, 7692-7696.

44. M. Li, N. M. Jahed, K. Min and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2004, **37**, 2434-2441.
45. K. Min, M. Li and K. Matyjaszewski, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2005, **43**, 3616-3622.
46. K. Min, H. Gao and K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 3825-3830.
47. W. Jakubowski, K. Min and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2006, **39**, 39-45.
48. W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2005, **38**, 4139-4146.
49. K. Min, H. Gao and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2007, **40**, 1789-1791.
50. Y. Gnanou and G. Hizal, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 351-359.
51. S. Fleischmann, B. M. Rosen and V. Percec, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2010, **48**, 1190-1196.
52. L. Mueller, W. Jakubowski and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2007, **40**, 6464-6472.
53. A. J. D. Magenau, N. C. Strandwitz, A. Gennaro and K. Matyjaszewski, *Science*, 2011, **332**, 81-84.
54. B. P. Fors and C. J. Hawker, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2012, **51**, 8980-8983.
55. Y. Kwak and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 2010, **43**, 5180-5183.
56. D. Konkolewicz, K. Schröder, J. Buback, S. Bernhard and K. Matyjaszewski, *ACS Macro Lett.*, 2012, **1**, 1219-1223.
57. Y. Shen, H. Tang and S. Ding, *Prog. Polym. Sci.*, 2004, **29**, 1053-1078.
58. S. Faucher and S. Zhu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2007, **45**, 553-565.
59. A. M. Kasko, A. M. Heintz and C. Pugh, *Macromolecules*, 1998, **31**, 256-271.
60. K. P. Matyjaszewski, T.; Gaynor, S., *Macromolecules*, 2000, 1476-1478.
61. D. Haddleton, S. G. Jackson and S. A. F. Bon, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 1542-1543.
62. T. Sarbu and K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 3379-3391.
63. A. J. Carmichael, D. M. Haddleton, S. A. F. Bon, S. A. F. and K. R. Seddon, *Chem. Commun.*, 2000, **2000**, 1237-1238.
64. S. Ding, M. Radosz and Y. Shen, *Macromolecules*, 2005, **38**, 5921-5928.
65. J. Parvole, L. Ahrens, H. Blas, J. Vinas, C. Boissière, C. Sanchez, M. Save and B. Charleux, *J. Polym. Sci. Part. A : Polym. Chem.*, 2010, **43**, 173-185.

66. J. Gromada, J. Spanswick and K. Matyjaszewski, *Macromol. Chem. Phys.*, 2004, **205**, 551-566.
67. B. Grignard, C. Calberg, C. Jerome, W. Wang, S. Howdle and C. Detrembleur, *Chem. Commun.*, 2008, 5803-5805.
68. R. Fish, *Chem. Eur. J.*, 1999, **6**, 1677-1680.
69. Z. Huang, Y. Zhang, H. Li and Y. Liu, *Applied Catalysis A: General*, 2007, **332**, 192-199.
70. D. Fournier, S. Pascual, V. Montembault and L. Fontaine, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 5316-5328.
71. S. Barrientos-Ramírez, E.V. Ramos-Fernández, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, M.M. Pastor-Blas and A. González-Montiel, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **120**, 132-140.
72. S. Barrientos-Ramírez, G. M. G. M. de Oca-Ramírez, A. Sepúlveda-Escribano, M.M. Pastor-Blas, A. González-Montiel and F. Rodríguez-Reinoso, *Catal. Today*, 2010, **150**, 42-48.
73. F. Djouani, F. Herbst, M. Chehimi and K. Benzarti, *Surf. Interface Anal.*, 2010, **42**, 1019-1024.
74. S. Ding, Y. Xing, M. Radosz and Y. Shen, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6399-6405.
75. D. M. Haddleton, D.J. Duncalf, D. Kukulj and A. P. Radigue, *Macromolecules*, 1999, **32**, 4769-4775.
76. D.M. Haddleton, D. Kukulj and A. P. Radigue, *Chem. Commun.*, 1999, 99-100.
77. Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng and R. Pelton, *Macromolecules*, 2000, **33**, 5427-5431.
78. Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng and R. Pelton, *Macromol. Chem. Phys.*, 2000, **201**, 1387-1394.
79. Y. Shen, S. Zhu and R. Pelton, *Macromol. Rapid. Commun.*, 2000, **21**, 956-959.
80. J. Nguyen and C. Jones, *J. Catal.*, 2005, **232**, 276-294.
81. G. Hizal, U. Tunca, S. Aras and H. Mert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 77-87.
82. S. Kobayashi and H. Higashimura, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**, 1015-1048.
83. R. Aggarwal and D. Baskaran, *Macromolecules*, 2011, **44**, 8805-8818.
84. S. Munirasu, R. Aggarwal and D. Baskaran, *Chem. Commun.*, 2009, 4518-4520.

85. G. Kickelbick, H. J. Paik and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1999, **32**, 2941-2947.
86. Y. Shen, S. Zhu, F. Zeng and R. Pelton, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2001, **39**, 1051-1059.
87. J. V. Nguyen and C.W. Jones, *J. Polym. Sci., Part A: Polym.*, 2004, **42**, 1384-1399.
88. J. V. Nguyen and C. W. Jones, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1190-1203.
89. S. Zhao, J. Zhao, L. Lou and S. Liu, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2011, **137**, 36-42.
90. H. Uegaki, Y. Kotani, M. Kamigaito and M. Sawamoto, *Macromolecules*, 1997, **30**, 2249-2253.
91. M. R. Buchmeiser, F. Sinner, M. Mupa and K. Wurst, *Macromolecules*, 2000, **33**, 32-39.
92. R. Kröll, C. Eschbaumer, U.S. Schubert, M. R. Buchmeiser and K. Wurst, *Macromol. Chem. Phys.*, 2001, **202**, 645-653.
93. Y. Shen, S. Zhu and R. Pelton, *Macromolecules*, 2001, **34**, 5812-5818.
94. J. Xia, T. Johnson, S. G. Gaynor, K. Matyjaszewski and J. DeSimone, *Macromolecules*, 1999, **32**, 4802-4805.
95. Y. Shen, S. Zhu and R. Pelton, *Macromolecules*, 2001, **34**, 5812-5818.
96. S. Faucher and S. Zhu, *Macromolecules*, 2006, **39**, 4690-4695.
97. S. Ding, J. Yang, M. Radosz and Y. Shen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 22-30.
98. J. Yang, S. Ding, M. Radosz and Y. Shen, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1728-1734.
99. L. Brunsveld, B. J.B. Folmer, E.W.Meijer and R.P. Sijbesma, *Chem. Rev.*, 2001, **101**, 4971-4097.
100. *Thèse de Yang Sikyung, Georgia Institute of Technology*, 2009.
101. M. J. Brienne, J. Gabard, J. M. Lehn and I. Stobor, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1989, 1868-1870.
102. W. C. Yount, D.M. Loveless and S.L. Craig, *Angew Chem Int Ed Engl.*, 2005, **44**, 2746-2748.
103. S. K. Chang, D. V. Engen, E. Fan and A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1991, **113**, 7640-7645.

104. G. B. W. L. Ligthart, H. Ohkawa, R. P. Sijbesma and E.W. Meijer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 810-811.
105. T. Park and S.C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 11582-11590.
106. S. K. Chang and A. D. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.*, 1988, **110**, 1318-1319.
107. V. Berl, I. Huc, J.M. Lehn, A. DeCian and J. Fischer, *Eur. J. Org. Chem.*, 1999, 3089-3094.
108. V. Berl, M. Schmutz, M. J. Krische, R.G. Khoury and J.M. Lehn, *Chem. Eur. J.*, 2002, **8**, 1227-1244.
109. H. Bazzi and H.F.Sleiman, *Macromolecules*, 2002, **35**, 9617-9620.
110. B. D. Mather, M. B. Baker, F. L. Beyer, M. A. G. Berg, M. D. Green and T. E. Long, *Macromolecules*, 2007, **40**, 6834-6845.
111. J. Bernard, F. Lortie and B. Fenet, *Macromol Rapid Commun.*, 2009, **30**, 83-88.
112. T. Kelen and F. Tüdös, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1974, **1**, 487-492.
113. F. Ilhan, M. Gray and V. M. Rotello, *Macromolecules*, 2001, **34**, 2597-2601.
114. R. Deans, F. Ilhan and V. Rotello, *Macromolecules*, 1999, **32**, 4956-4960.
115. R. J. Thibault, P. J. Hotchkiss, M. Gray and V. M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 11249-11252.
116. B. D. Mather, J. B. Lizotte and T. E. Long, *Macromolecules*, 2004, **37**, 9331-9337.
117. H. Xu, R. Hong, T. Lu, O. Uzun and V.M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **128**, 3162-3163.
118. E. Harth, B. V. Hom, V. Y. Lee, D. S. Germack, C. P. Gonzales and R. D. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 8653-8660.
119. H. Xu, O. Uzun, A. Sanyal, H. Nakade and V.M. Rotello, *Polymer reprints*, 2005, **46**, 1149-1150.
120. L. M. Dupray and T. J. Meyer, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 6299-6307.
121. F. Ilhan, T. Galow, M. Gray, G. Clavier and V.M. Rotello, *J. Am. Chem. Soc.*, 2000, **122**, 5895-5896.
122. R. J. Thibault, O. Uzun, R. Hong and V. M. Rotello, *Adv. Mater.*, 2006, **18**, 2179-2183.
123. H. Xu, T. B. Norsten, O. Uzun, E. Jeoung and V. M. Rotello, *Chem. Commun.*, 2005, 5157-5159.

124. M. J. K. K. E. Feldman, T. F. A. De Greef, E. W. Meijer, E. J. Kramer, C. J. Hawker, *Macromolecules*, 2008, **41**, 4694-4700.
125. M. H. Wrue, A. C. McUmbler and M. Anthamatten, *Macromolecules*, 2009, **42**, 9255-9262.
126. T. R. O. Altintas, C. Barner-kowollik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2011, **49**, 2566-2576.
127. A. Likhitsup, S. Yu, Y. H. Ng, C. L. Chai and E. K. Tam, *Chem. Commun.*, 2009, 4070-4072.
128. O. Altintas, U. Tunca and C. Barner-kowollik, *Polymer Chemistry*, 2011, **2**, 1146.
129. E. M. Todd and S. C. Zimmerman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 14534-14535.
130. E. M. Todd and S. C. Zimmerman, *Tetrahedron*, 2008, **64**, 8558-8570.
131. K. Das, H. Nakade, J. Penelle and V. M. Rotello, *Macromolecules*, 2004, **37**, 310-314.
132. O. Altintas, P. Gerstel, N. Dingenouts and C. Barner-Kowollik, *Chem. Commun.*, 2010, **46**, 6291-6293.
133. V. Nandwana, B. Fitzpatrick, Q. Liu, K. M. Solntsev, X. Yu, G. Y. Tonga, S. Eymur, M. Tonga, G. Cooke and V. M. Rotello, *Polymer Chemistry*, 2012, **3**, 3072.
134. H. J. Spijker, F. L. V. Delft and J. C. M. V. Hest, *Macromolecules*, 2007, **40**, 12-18.
135. J. Bernard, F. Lortie and B. Fenet, *Macromol Rapid Commun.*, 2009, **30**, 83-88.
136. S. Chen, A. Bertrand, X. Chang, P. Alcouffe, C. Ladavière, J.-F. o. Gérard, F. d. r. Lortie and J. Bernard, *Macromolecules*, 2010, **43**, 5981-5988.
137. A. Bertrand, S. Chen, G. g. Souharce, C. Ladavière, E. Fleury and J. Bernard, *Macromolecules*, 2011, **44**, 3694-3704.
138. A. Gooch, N. S. Murphy, N. H. Thomson and A. J. Wilson, *Macromolecules*, 2013, **46**, 9634-9641.
139. Y. Tao, K. Satoh and M. Kamigaito, *Macromol Rapid Commun.*, 2011, **32**, 226-232.
140. I. H. Lin, C.-C. Cheng, W.-T. Chuang, J.-K. Chen, U. S. Jeng, F.-H. Ko, C.-W. Chu, C.-F. Huang and F.-C. Chang, *Soft Matter.*, 2013, **9**, 9608.
141. I. H. Lin, C.-C. Cheng, Y.-C. Yen and F.-C. Chang, *Macromolecules*, 2010, **43**, 1245-1252.
142. B. D. M. A. S. Karikari, T. E. Long, *Biomacromolecules*, 2007, **8**, 302-308.
143. M. R. Buchmeiser, *Chem. Rev.*, 2000, **100**, 1565-1604.
144. B. M. Novak, W. Risse and R. H. Grubbs, *Adv. Polym. Sci.*, 1992, **102**.

145. M. Weck, P. Schwab and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, 1996, **29**, 1789-1793.
146. P. Schwab, R. H. Grubbs and J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 100-110.
147. G.C. Bazan, R. R. Schrock, H.N. Cho and V.C. Gibson, *Macromolecules*, 1991, **24**, 4495-4502.
148. R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.*, 1990, **23**, 158-165.
149. M. N. Higley, J. M. Pollino, E. Hollembeak and M. Weck, *Chem. Eur. J.*, 2005, **11**, 2946-2953.
150. A. V. Ambade, C. Burd, M. N. Higley, K. P. Nair and M. Weck, *Chem. Eur. J.*, 2009, **15**, 11904-11911.
151. A. V. Ambade, S. K. Yang and M. Weck, *Angew Chem Int Ed Engl.*, 2009, **48**, 2894-2898.
152. M. H. Binder, M. J. Kunz, C. Kluger, G. Hayn and R. Saf, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1749-1759.
153. W.H. Binder, S. Bernstorff, C. Kluger, L. Petraru and M.J. Kunz, *Adv. Mater.*, 2005, **17**, 2824-2828.
154. *Thèse de Claire Bernhardt, Université Pierre et Marie Curie*, 2011.
155. P. Pasetto, H. Blas, F. Audouin, C. Boissière, C. Sanchez, M. Save and B. Charleux, *Macromolecules*, 2009, **42**, 5983-5995.
156. J. Vinas, N. Chagneux, D. Gignes, T. Trimaille, A. Favier and D. Bertin, *Polymer*, 2008, **49**, 3639-3647.
157. A. D. Levins, X. Wang, A. O. Moughton, J. Skey and R. O'Reilly, *Macromolecules*, 2008, **41**, 2998-3006.
158. B. Antonioli, B. Buchner, J.K. Clegg, K. Gloe, L. Gotzke, A. Heine, A. Jager, K.A. Jolliffe, O. Kataeva, V. Kataev, R. Klingeler, T. Krause, L.F. Lindoy, A. Popa, W. Seichter and M. Wenzel, *Dalton Trans.*, 2009, 4795-4805.

Chapitre 2

Synthèse des alcoxyamines et des copolymères fonctionnels

Sommaire

2.1. Synthèse de copolymères fonctionnels destinés à l’immobilisation covalente sur les particules de silice.....	103
2.1.1. Synthèse des alcoxyamines MAMA-NHS et MAMA-APDMES.....	103
2.1.1.1. Synthèse de la MAMA-NHS	103
2.1.1.2. Synthèse de la MAMA-APDMES	104
2.1.2. Synthèse et modification des chaînes de poly(S-co-CMS) obtenues à partir de la MAMA-NHS	105
2.1.2.1. Copolymérisation du styrène (S) et du chlorométhylstyrène (CMS) par NMP.	106
2.1.2.2. Post-modification du poly(S-co-CMS)-NHS par la 2-dipicolylamine (DiPA)	108
2.1.3. Nouvelle stratégie de synthèse des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)	111
2.1.3.1. Copolymérisation du styrène et du CMS par NMP amorcée par l’alcoxyamine MAMA-SG1	112
2.1.3.2. Post-modification du poly(S-co-CMS)-COOH par la 2-dipicolylamine	114
2.1.3.3. Activation de la fonction acide carboxylique terminale du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-COOH	114
2.1.3.4. Désactivation de l’extrémité alcoxyamine des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS.....	115
2.1.3.5. Modification du groupement NHS en extrémité de chaîne par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)	117
2.1.3.6. Modification du groupement NHS en extrémité de chaîne par le 3-aminopropyltriméthyléthoxysilane (APDMES).....	120
2.2. Synthèse de copolymères fonctionnels pouvant se lier d’une manière réversible sur des particules de silice modifiées.....	122
2.2.1. Stratégies de synthèse d’une alcoxyamine comportant un motif donneur-accepteur de liaisons hydrogène	125
2.2.1.1. Première stratégie de synthèse de l’alcoxyamine	125
2.2.1.2. Seconde stratégie de synthèse de l’alcoxyamine	126
2.2.2. Choix du comonomère post-modifiable	128

2.2.3. Etude cinétique de la copolymérisation du styrène et du VDM par NMP amorcée par la MAMA-DAD	130
2.2.4. Caractérisation par RMN des chaînes du poly(S-co-VDM)-DAD.....	134
2.2.5. Détermination des rapports de réactivité du S et du VDM lors de la NMP	137
2.2.6.1. Post-modification du poly(S-co-VDM) par la 2-dipicolylamine (DiPA)	140
2.2.6.2. Post-modification du poly(S-co-VDM) par la dipicolylpropylamine (DiPPA). 144	
2.3. Conclusion.....	152

2. Synthèse des alcoxyamines et des copolymères fonctionnels

Ce chapitre présente la synthèse de polymères fonctionnalisés par des ligands d'ATRP qui seront greffées sur des particules de silice pour l'élaboration de nanoparticules hybrides employées comme supports de catalyseur lors de polymérisation radicalaire contrôlée du MMA. Pour les deux stratégies de synthèse exposées dans l'introduction générale, nous présenterons tout d'abord la synthèse des alcoxyamines utilisées puis nous détaillerons la synthèse et la caractérisation des différents copolymères à base de styrène fonctionnalisés par des ligands d'ATRP. Des études sur l'optimisation de l'introduction de ces ligands azotés (amines primaire et secondaire) au sein des chaînes seront également abordées.

2.1. Synthèse de copolymères fonctionnels destinés à l'immobilisation covalente sur les particules de silice

La première stratégie consiste à introduire une fonction à l'une des extrémités de chaîne capable de réagir avec une fonction présente à la surface de la silice. Comme nous avons choisi d'utiliser la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) pour synthétiser les polymères fonctionnels qui seront ensuite utilisés pour l'ATRP supportée, nous avons employé des alcoxyamines fonctionnalisées. Nous avons donc synthétisé deux amorceurs de NMP dérivés de l'alcoxyamine BlocBuilder[®]MA(MAMA-SG1) commercialisée par la société Arkema.

2.1.1. Synthèse des alcoxyamines MAMA-NHS et MAMA-APDMES

2.1.1.1. Synthèse de la MAMA-NHS

La synthèse de cette alcoxyamine comportant une fonction ester succinimidique a été reportée par Vinas *et al.*¹ et se fait par réaction de la MAMA-SG1 avec la *N*-hydroxysuccinimide (NHS) en présence de *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) à 0°C dans du THF pendant 1h30 sous atmosphère inerte (Figure 2.1). Une première élimination de la dicyclohexylurée (DCU) formée au cours de la réaction a été effectuée. Ensuite, le filtrat réduit d'un tiers, est placé à - 20°C pendant 24h. Une seconde filtration est réalisée et le filtrat obtenu est précipité dans du pentane froid. La pureté de la MAMA-NHS, obtenue sous la

forme d'une poudre blanche avec un rendement de 64%, a été confirmée par RMN ^1H . Cette alcoxyamine a ensuite été utilisée pour synthétiser une seconde alcoxyamine (la MAMA-APDMES) et les copolymères fonctionnels qui seront greffés par « grafting onto » (Cf. Chapitre 3) sur des particules de silice fonctionnalisées par des amines primaires.

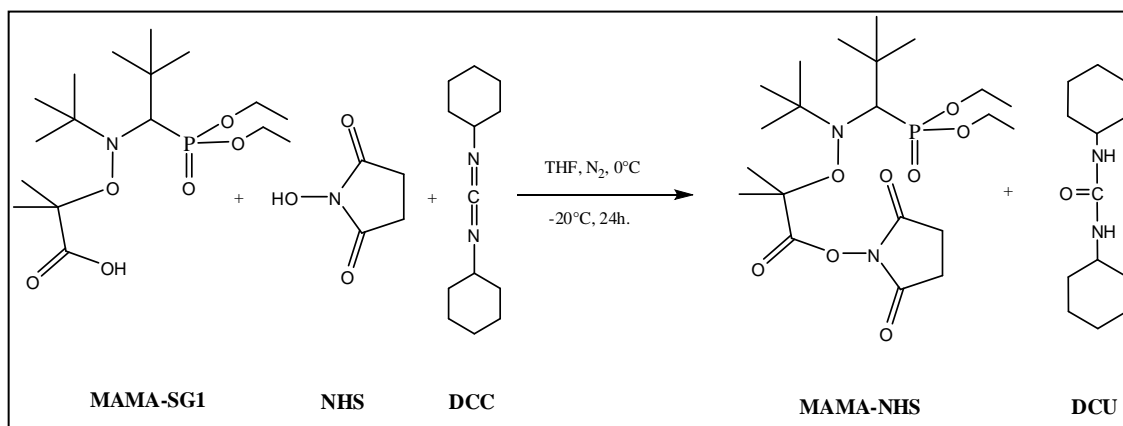


Figure 2.1: Schéma réactionnel de la synthèse de la MAMA-NHS.

2.1.1.2. Synthèse de la MAMA-APDMES

Nous avons également envisagé de greffer sur des particules de silice Stöber ($\text{SiO}_2@\text{OH}$) des copolymères fonctionnels dont les extrémités de chaîne sont modifiées par le 3-aminopropyldiméthyléthoxysilane (APDMES). Pour cela, nous avons synthétisé l'alcoxyamine MAMA-APDMES (Figure 2.2) selon un mode opératoire² décrit dans la littérature.

La réaction consiste à faire réagir la fonction ester succinimide de l'alcoxyamine MAMA-NHS avec l'APDMES via une amidification dans des conditions douces. La MAMA-NHS (1 éq.) a été mise en présence de l'APDMES (2 éq.) dans du THF anhydre. La réaction a été menée pendant 1h30 à 0°C sous argon. Une huile jaune limpide est obtenue après des lavages dans l'éther diéthylique et a été analysée par RMN ^1H pour confirmer sa structure. Le spectre RMN ^{13}C dans le CD_2Cl_2 révèle la présence d'un pic à 176 ppm qui correspond au carbone de la fonction amide formée.

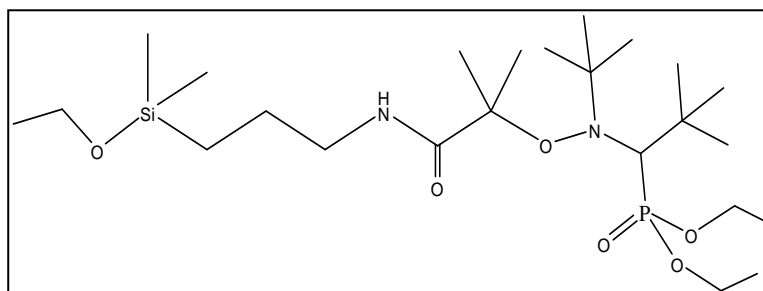


Figure 2.2: Structure de la MAMA-APDMES.

2.1.2. Synthèse et modification des chaînes de poly(*S-co*-CMS) obtenues à partir de la MAMA-NHS

Pour la synthèse des copolymères (poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-NHS), nous avons utilisé la stratégie décrite par C. Bernhardt.³ Un schéma récapitulatif de toutes les étapes de synthèse de ces copolymères et des nanoparticules hybrides, SiO₂@poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA), est représenté ci-dessous (Figure 2.3).

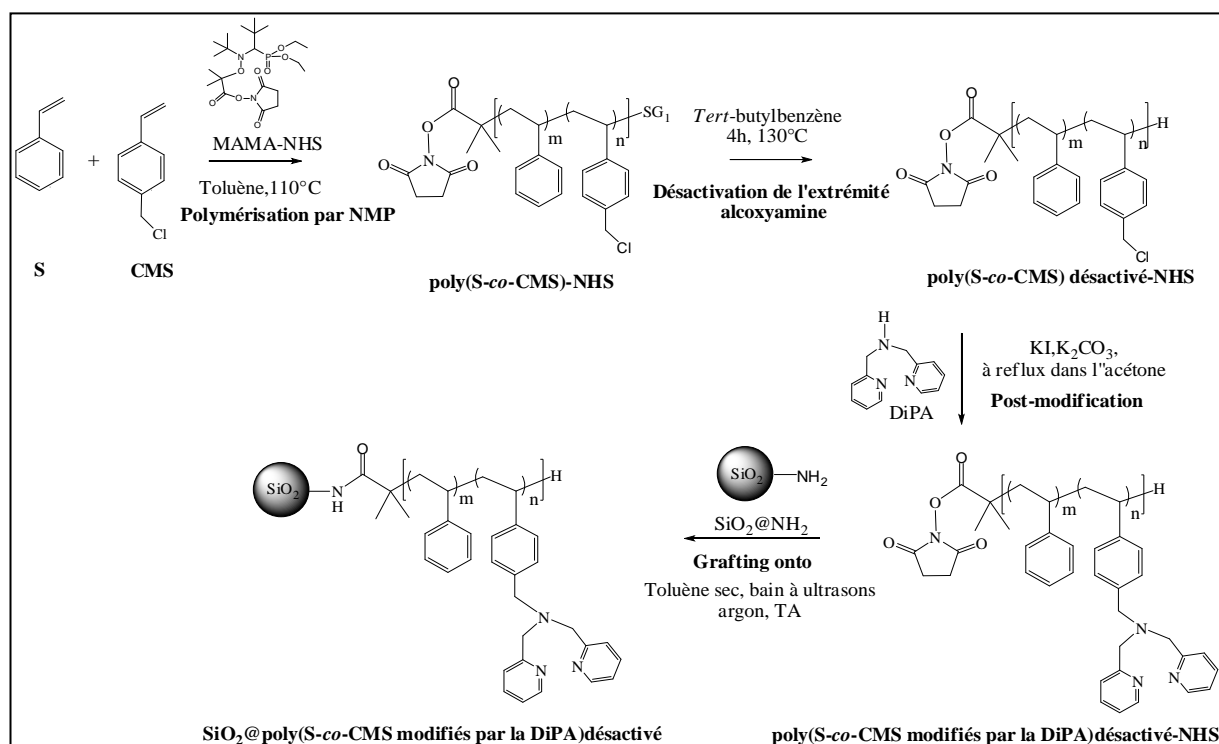


Figure 2.3: Schéma global de la stratégie de synthèse des nanoparticules hybrides SiO₂@poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA).

Durant la thèse de Claire Bernhardt, des nanoparticules hybrides sur lesquelles étaient greffées des chaînes de copolymères de $M_n > 15000 \text{ g.mol}^{-1}$ avec des densités de greffage allant de 0,06 à 0,12 chaîne.nm⁻² ont été testées en ATRP du MMA mais les polymérisations n'étaient pas contrôlées. Ce manque de contrôle a été expliqué, en se basant sur le graphe montrant la zone de recouvrement en fonction de la M_w et de la densité de greffage des chaînes décrit dans le premier chapitre (partie 4), par un éventuel recouvrement des chaînes sur la silice.

Ainsi, nous avons décidé de synthétiser des chaînes courtes ($M_n < 10000 \text{ g.mol}^{-1}$) qui seront greffées sur la silice avec des densités de greffage n'excédant pas 0,04 chaîne.nm⁻² pour éviter le recouvrement des chaînes. Ces chaînes courtes offrent également l'avantage d'une quantification plus aisée des fonctions en bout de chaîne par RMN.

2.1.2.1. Copolymérisation du styrène (S) et du chlorométhylstyrène (CMS) par NMP

Une copolymérisation par NMP du styrène (S) et du chlorométhylstyrène (CMS) a été effectuée en solution dans le toluène (50% mass.) à 110°C en utilisant l'alcoxyamine MAMA-NHS. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Tableau 2.1.

Tableau 2.1: Copolymérisation du styrène et du CMS par NMP amorcée par la MAMA-NHS dans le toluène à 110°C, $DP_{n,0} = [\text{Monomères}]_0 / [\text{MAMA-NHS}]_0$

Réf.	[S] ₀ mol.L ⁻¹	[CMS] ₀ mol.L ⁻¹	[MAMA-NHS] ₀ mol.L ⁻¹	[Toluène] ₀ mol.L ⁻¹	%mol. en CMS ^a	DP _{n,0}
P ₁	3,0	1,1	17,9	4,7	26,7	232

^a Pourcentage molaire initial en CMS par rapport à la quantité initiale en monomères.

Dans le cadre des travaux de C. Bernhardt³, le caractère contrôlé de la polymérisation a déjà été confirmé (au moins jusqu'à 40% de conversion). En effet, la masse molaire moyenne en nombre expérimentale évoluait linéairement en fonction de la conversion et les valeurs

étaient très proches des valeurs théoriques indiquant une grande efficacité d'amorçage. De plus, les dispersités obtenues étaient faibles ($D < 1,1$).

En se basant sur les résultats cinétiques précédemment obtenus, la polymérisation a été arrêtée après 95 minutes afin d'obtenir de courtes chaînes (M_n faible). La conversion massique globale finale des monomères a été déterminée par gravimétrie ($x_{\text{mass.}} = 13,7\%$). Après une précipitation dans le méthanol et un séchage, le copolymère a été analysé par RMN¹H (Figure 2.4) et par CES en solution dans le THF.

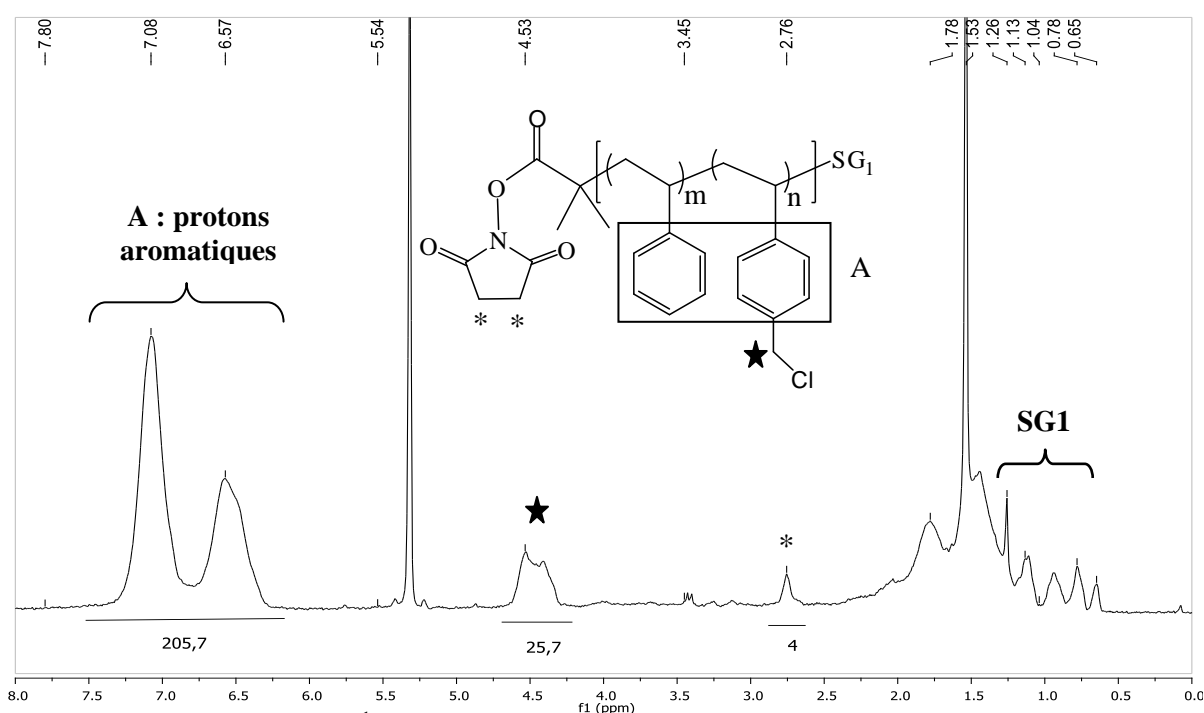


Figure 2.4: Spectre RMN ¹H du poly(S-co-CMS) obtenu à partir de la MAMA-NHS (200 MHz, CD₂Cl₂).

A partir du spectre RMN ¹H (Figure 2.4), la proportion en CMS dans le copolymère a été déterminée en se basant sur le rapport des intégrales des protons méthyléniques du CMS à environ 4,5 ppm et des protons aromatiques du CMS et du styrène entre 6 et 7,5 ppm. La proportion en unités CMS insérées dans le copolymère (%mol. en CMS = 29,4) est légèrement plus élevée que la quantité introduite initialement (%mol. en CMS = 26,7) ce qui est probablement dû à une légère dérive de composition lors de la copolymérisation.

Ainsi, nous pouvons dire que le copolymère est statistique et que les motifs CMS sont bien répartis le long de la chaîne carbonée. La masse molaire moyenne en nombre du copolymère a été déterminée par RMN ^1H grâce à l'intégration du pic correspondant aux protons méthyléniques de la NHS en extrémité de chaîne à 2,76 ppm. D'après l'analyse RMN ^1H , une chaîne est constituée en moyenne de 13 unités de CMS et de 31 unités de styrène ce qui correspond à une masse molaire moyenne en nombre de $5690 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. La masse molaire moyenne en nombre déterminée par CES (THF, calibration PS) est de $4130 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une dispersité de 1,17.

2.1.2.2. Post-modification du poly(S-co-CMS)-NHS par la 2-dipicolylamine (DiPA)

Le choix du ligand s'est porté sur la 2-dipicolylamine (DiPA) qui est une molécule tridentée capable de complexer des dérivés métalliques comme le bromure de cuivre. La fonction amine secondaire de cette molécule réagit avec le motif CMS permettant l'incorporation du ligand d'ATRP le long de la chaîne carbonée (Figure 2.5).

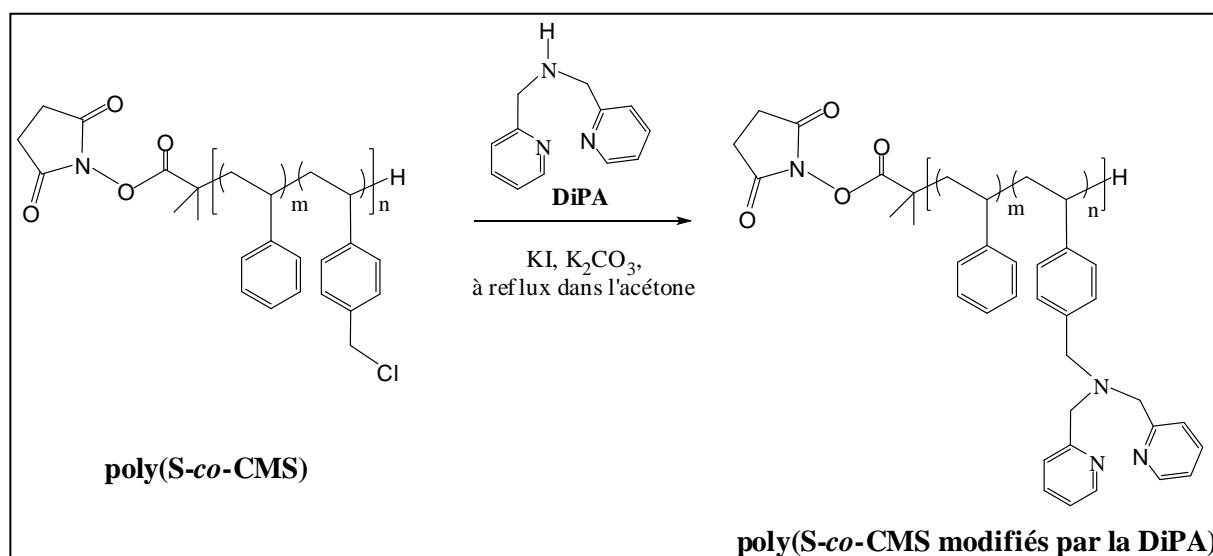


Figure 2.5: Schéma de la réaction de post-modification du poly(S-co-CMS) par la 2-dipicolylamine.

Les conditions expérimentales utilisées par Antonioli⁴ ont été adaptées pour effectuer la post-modification du copolymère. Ce dernier a été mis en contact avec la 2-dipicolylamine en présence d'iodure de potassium et de carbonate de potassium dans l'acétone à reflux (Figure

2.5). Le spectre RMN ^1H (Figure 2.6) montre une disparition complète du pic à 4,5 ppm correspondant aux $\text{CH}_2\text{-Cl}$ du motif CMS et l'apparition d'un pic vers 3,6 ppm correspondant aux CH_2 en alpha de l'azote du motif 2-dipicolylamine ce qui met en évidence une efficacité de post-modification de 100%. Par ailleurs, il est indispensable de modifier toutes les unités CMS car elles pourraient jouer le rôle d'amorceur lors de l'ATRP du MMA. Les caractéristiques du copolymère fonctionnel sont présentées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2: Caractéristiques du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS

Réf.	%mol. en DiPA ^a	M_n^b (g.mol ⁻¹)
P ₂	29,4	7740

^{a,b} déterminés par RMN ^1H , M_n (g.mol⁻¹) = $(M_{\text{CMS modifié}} \times DP_{n(\text{CMS modifié})}) + (M_{\text{(S)}} \times DP_{n(\text{S})}) + M_{\text{MAMA-NHS}}$.

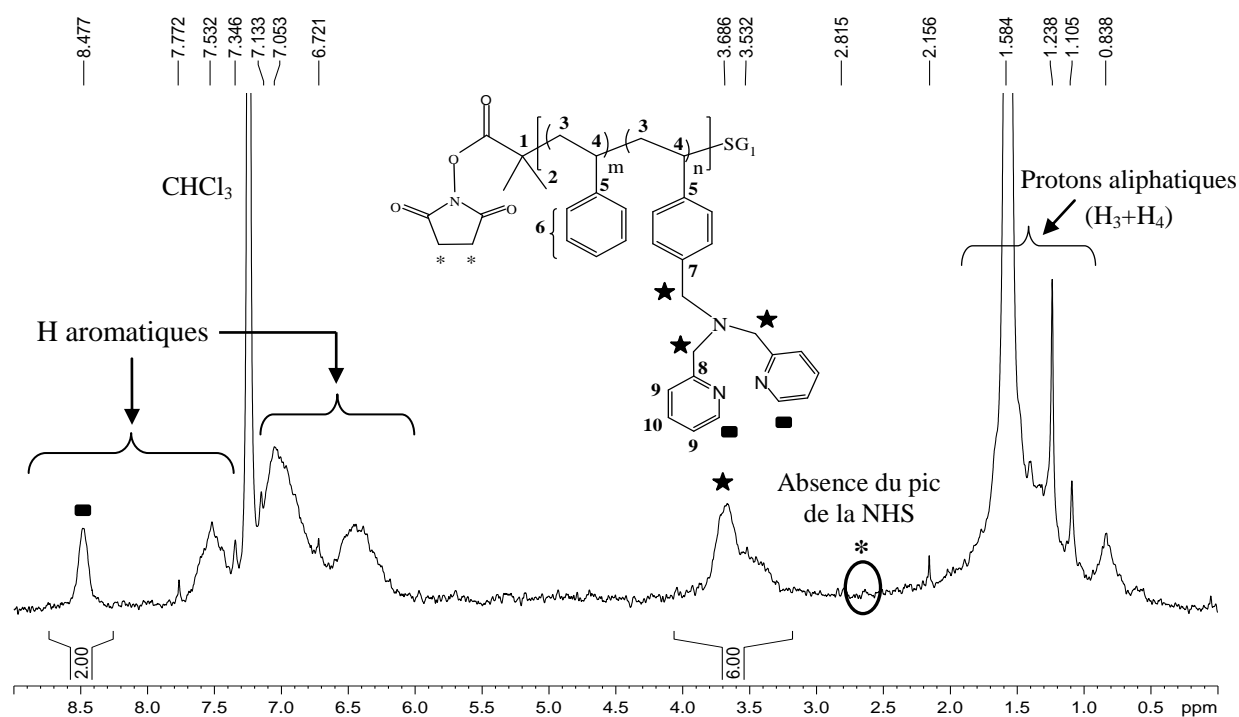


Figure 2.6: Spectre RMN ^1H du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS (200 MHz, CDCl_3).

En revanche, nous notons une quasi disparition du pic de la fonction ester activée (NHS) à 2,8 ppm. Cette disparition suggère qu'en présence de la DiPA dans ces conditions

expérimentales (basiques, sous reflux), les chaînes perdent la fonction ester activée en bout de chaîne ce qui empêcherait leur greffage ultérieur sur la silice. La perte du groupement NHS a également été confirmée par une analyse par RMN ^{13}C (Figure 2.7).

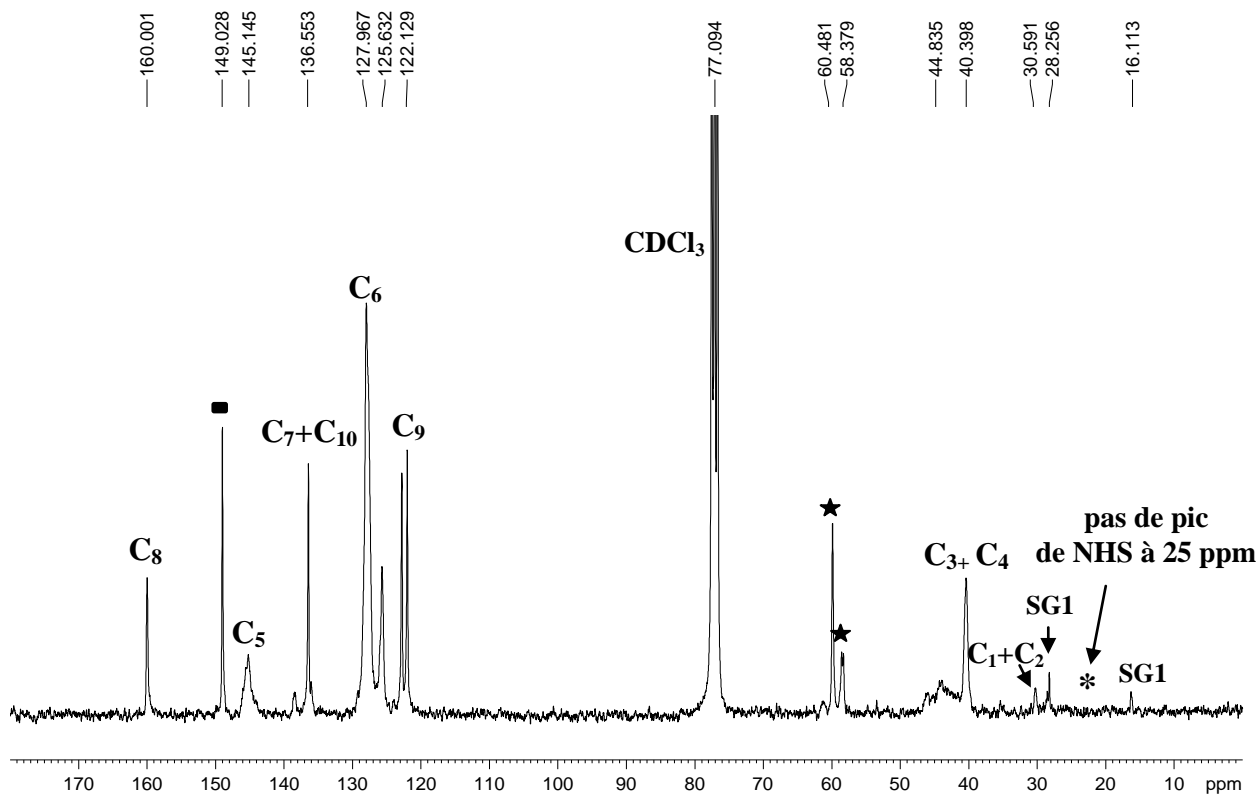


Figure 2.7: Spectre RMN ^{13}C du poly(*S-co-CMS* modifiés par la DiPA) (75,4 MHz, CDCl_3).

Le spectre RMN ^{13}C (Figure 2.7) montre la présence des pics caractéristiques du copolymère post-modifié. En revanche, les pics correspondant aux carbones méthyléniques et aux fonctions carbonyle de la NHS à 25 ppm et 168 ppm respectivement sont absents. Il est à noter que les déplacements chimiques des deux pics ont été déterminés par l'analyse RMN ^{13}C d'un polystyrène synthétisé par NMP amorcée par la MAMA-NHS. La perte du groupement NHS pourrait être due à une substitution de ce groupement par la 2-dipicolylamine suite à une amidification au cours de la réaction de post-modification réalisée à reflux dans l'acétone. Une deuxième hypothèse serait une hydrolyse de la fonction ester activée et l'obtention d'une fonction acide carboxylique terminale. Malheureusement, malgré une analyse par RMN ^{13}C effectuée avec un temps d'acquisition long (46h), nous n'avons pas réussi à expliquer cette perte car aucun pic n'a été observé à des déplacements chimiques

supérieurs à 170 ppm qui pourrait montrer la présence du carbone d'une fonction amide ou acide carboxylique.

Par ailleurs, cette perte du groupement NHS n'avait pas pu être mise en évidence en analysant les spectres RMN ^1H des longues chaînes synthétisées par Bernhardt³. La disparition du pic de NHS sur le spectre RMN ^1H du copolymère modifié avait été expliquée par une longueur trop importante des chaînes. Par conséquent, afin de s'affranchir du problème de la perte du groupement NHS dans les conditions basiques de la post-modification, une nouvelle stratégie de synthèse a été mise au point.

2.1.3. Nouvelle stratégie de synthèse des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)

La nouvelle stratégie s'intéresse tout d'abord à synthétiser des chaînes de poly(S-co-CMS) par NMP amorcée par l'alcoxyamine BlocBuilder[®] puis à les modifier par la DiPA dans les mêmes conditions. Ensuite, la fonction acide carboxylique en bout de chaîne sera activée par estérification avec le *N*-hydroxysuccinimide en présence de l'agent de couplage :*N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC).

Les chaînes fonctionnelles seront greffées sur la silice de deux manières :

- 1- Soit par un greffage des chaînes ayant en bout de chaîne une fonction ester activée sur des particules de silice fonctionnalisées par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) ($\text{SiO}_2@\text{NH}_2$) via un couplage ester activé/amine primaire.
- 2- Soit, les chaînes fonctionnelles seront modifiées par un aminosilane par réaction entre la fonction ester activée et l'amine primaire de l'aminosilane.

Ensuite, elles seront greffées sur la silice Stöber par condensation des fonctions silanol présentes sur la silice avec les fonctions éthoxy hydrolysées.

Le schéma suivant (Figure 2.8) résume la synthèse des nanoparticules hybrides.

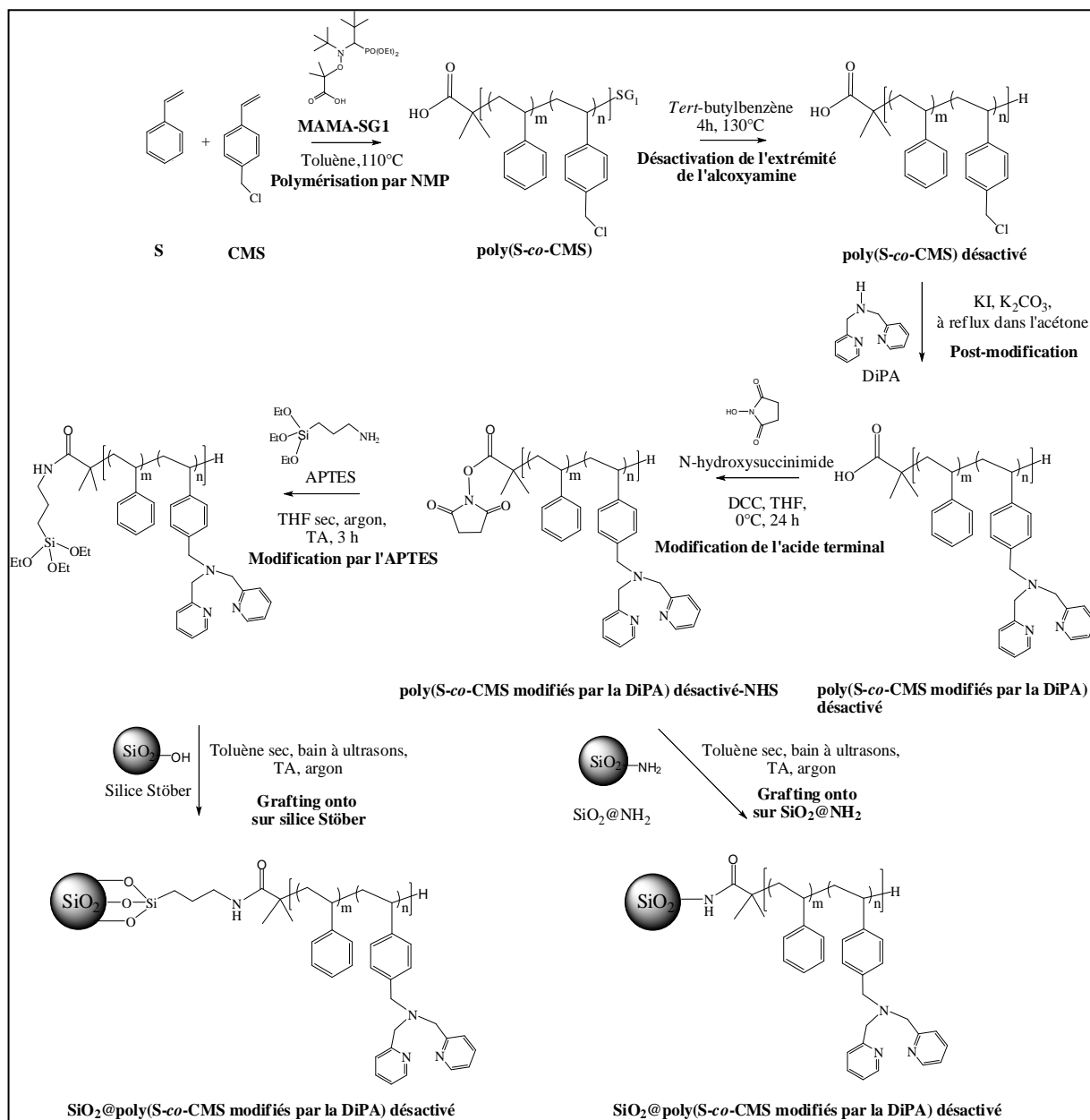


Figure 2.8: Schéma récapitulatif de la stratégie de synthèse des nanoparticules hybrides.

2.1.3.1. Copolymérisation du styrène et du CMS par NMP amorcée par l'alcoxyamine MAMA-SG1

La copolymérisation du styrène et du CMS amorcée par la MAMA-SG1 a été effectuée dans les mêmes conditions que précédemment (en solution dans le toluène (50% mass.) à

110°C). Les conditions expérimentales de la copolymérisation sont rapportées dans le Tableau 2.3.

Tableau 2.3: Copolymérisation du styrène et du CMS par NMP amorcée par la MAMA-SG1 dans le toluène à 110°C, $DP_{n,0} = [\text{Monomères}]_0 / [\text{MAMA-SG1}]_0$.

Réf.	[S] ₀ mol.L ⁻¹	[CMS] ₀ mol.L ⁻¹	[MAMA-SG1] ₀ mol.L ⁻¹	[Toluène] ₀ mol.L ⁻¹	%mol. en CMS ^a	DP _{n,0}
P ₃	3,0	1,1	17,9	4,6	26,7	232

^a Pourcentage molaire initial en CMS par rapport à la quantité initiale en monomères.

La polymérisation a été arrêtée après 95 minutes et le polymère a été précipité dans le méthanol. Le copolymère final a été analysé par RMN ¹H (CD₂Cl₂, 200 MHz) pour déterminer le %mol. en CMS introduit au sein des chaînes (31,3 %mol.). Pour déterminer la masse molaire moyenne en nombre par RMN ¹H du poly(S-co-CMS)-NHS obtenu à partir de la MAMA-NHS, nous nous étions basés sur l'intégration du pic des protons méthyléniques de la fonction NHS en extrémité de chaîne. Cependant, dans le cas du copolymère obtenu à partir de la MAMA-SG1, ceci n'est pas possible car le pic du proton de la fonction acide carboxylique terminale n'est pas visible sur le spectre RMN ¹H. Nous avons donc eu recours à la CES «triple détection» en solution dans le THF pour déterminer l'incrément d'indice de réfraction dn/dC et par la suite, la masse molaire moyenne en nombre absolue.

Connaissant la M_n (5590 g.mol⁻¹) et le pourcentage molaire des unités CMS (obtenu par RMN), nous avons pu remonter au nombre moyen d'unités CMS par chaîne noté : a.

Le calcul est détaillé ci-dessous :

$$\begin{aligned}
 M_n &= M_{(\text{CMS})} \times a + M_{(\text{S})} \times b + M_{(\text{MAMA-SG1})} \\
 a/(a+b) &= 0,313 \\
 \text{avec } a &= DP_n(\text{CMS}), b = DP_n(\text{S}), M_{\text{MAMA-SG1}} = 381 \text{ g.mol}^{-1}
 \end{aligned}
 \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} a = 14 \\ b = 30 \end{array}$$

Le copolymère final comporte donc 14 unités CMS et 30 unités styrène. Les caractéristiques du copolymère sont rapportées dans le Tableau 2.4.

Tableau 2.4: Caractéristiques du poly(*S-co*-CMS)-COOH synthétisé par NMP à partir de la MAMA-SG1.

Réf.	M_n^a (g.mol ⁻¹)	\bar{D}^a	%mol. en CMS ^b
P ₃	5590	1,08	31,3

^a La masse molaire moyenne en nombre absolue déterminée par CES avec un détecteur à diffusion statique de la lumière.

^b Déterminé par RMN ¹H.

2.1.3.2. Post-modification du poly(*S-co*-CMS)-COOH par la 2-dipicolylamine

Le copolymère a été modifié par la 2-dipicolylamine dans les conditions mentionnées auparavant. Une post-fonctionnalisation de 100% a été également mise en évidence par RMN ¹H. Les caractéristiques du copolymère modifié sont présentées dans le Tableau 2.5.

Tableau 2.5: Caractéristiques du poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-COOH.

Réf.	%mol. en DiPA ^a	M_n^b (g.mol ⁻¹)
P ₄	31,3	7920

^a Déterminé par RMN ¹H.

^b M_n (g.mol⁻¹) = $M_{(CMS \text{ modifié})} \times DP_{n(CMS \text{ modifié})} + M_{(S)} \times DP_{n(S)} + M_{MAMA-SG1}$.

2.1.3.3. Activation de la fonction acide carboxylique terminale du poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-COOH

Jusqu'à présent, aucune étude n'a montré le greffage direct d'une fonction acide carboxylique sur un silanol. Des études menées sur la modification de la fonction acide carboxylique du BlocBuilder[®]MA au sein du laboratoire Chimie Provence (travaux non publiés)² ont montré que les réactions d'estérification dans des conditions classiques (DCC) ne donnent pas de résultats concluants. En revanche, en passant par la fonction ester activée

(NHS), le greffage sur des particules de silice fonctionnalisées par des fonctions amine est possible.

La modification de l'extrémité de chaîne a été effectuée en adaptant les conditions utilisées pour la synthèse de l'alcoxyamine MAMA-NHS. Nous avons fait réagir le poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA) **P₄** ayant en bout de chaîne la fonction acide carboxylique avec le *N*-hydroxysuccinimide en présence de DCC dans du THF à 0°C pendant 24 heures.

En comparant les spectres RMN ¹H du copolymère avant (**P₄**) et après modification (**P₅**) (Figure 2.9), nous notons l'apparition d'un pic à 2,62 ppm que nous attribuons à la présence de la fonction ester activée (NHS) en extrémité de chaîne. En tenant compte de l'intégration de ce pic, nous avons pu déterminer que 61% des chaînes sont modifiées par le groupement NHS.

2.1.3.4. Désactivation de l'extrémité alcoxyamine des chaînes de poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-NHS

Lors des travaux de C. Bernhardt³, il a déjà été constaté que la partie alcoxyamine d'un copolymère synthétisé par NMP ne doit pas être obligatoirement désactivée si nous réalisons ensuite l'ATRP du MMA à 60°C. Cependant, nous avons décidé d'éliminer la partie nitroxyde afin d'éviter d'éventuelles interactions entre le groupement SG1 et la surface de silice. Plusieurs équipes^{5, 6} ont effectué l'élimination de l'extrémité alcoxyamine d'un PS synthétisé à partir du BlocBuilder[®]MA en chauffant une solution de polymère dans du *tert*-butylbenzène à 130°C sous air en présence ou en absence de thiol.

Nous avons choisi de mener la désactivation des chaînes de poly(*S-co*-CMS modifiés par DiPA) en absence de thiol. Le copolymère a été mis en solution dans le *tert*-butylbenzène et le mélange a été porté à 130°C pendant 4 h. Ensuite, le copolymère **P₆** a été précipité dans de l'hexane froid et caractérisé par RMN ³¹P dans du CDCl₃ en présence d'une référence interne : la diéthylphosphite (dont le signal caractéristique se situe à 7,1 ppm).

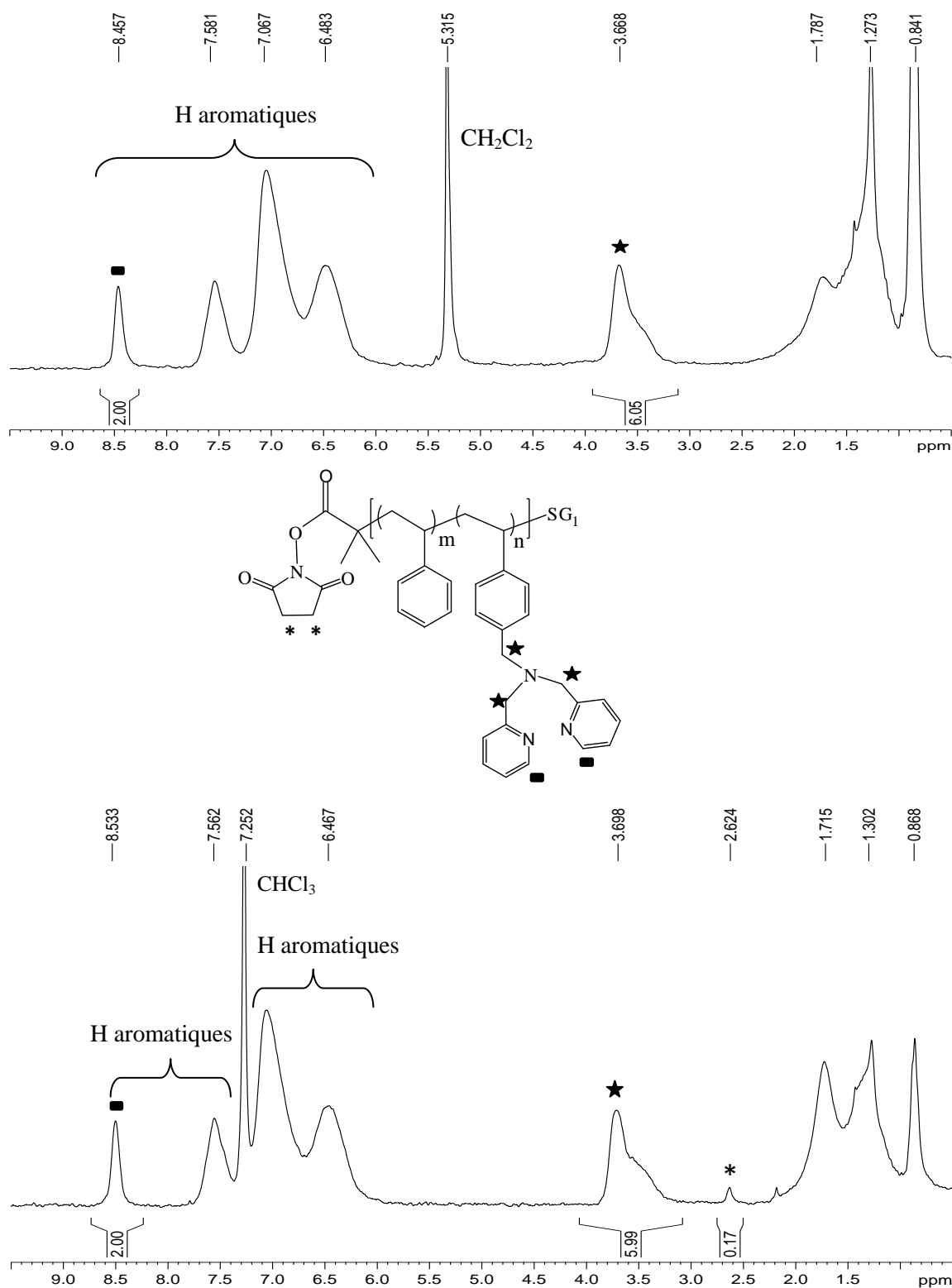


Figure 2.9: Spectres RMN ^1H du poly(*S-co-CMS*)-COOH avant (en haut, P₄, 200 MHz, CD_2Cl_2) et après activation (en bas, P₅, 200 MHz, CDCl_3).

A partir du spectre RMN ^{31}P du copolymère désactivé (Annexe 2.1), nous notons la disparition des pics caractéristiques du phosphore du nitroxyde qui apparaissent entre 26,5 et 27,9 ppm pour le polymère de départ. Ainsi ces conditions sont adaptées pour éliminer le groupement SG1.

Etant donné que la désactivation se fait à 130°C, nous avons également vérifié par RMN ^{13}C que le groupement NHS est toujours présent après la désactivation. Le spectre RMN ^{13}C (Annexe 2.2) confirme l'élimination de la partie alcoxyamine du fait de l'absence des pics caractéristiques de cette dernière (entre 7 et 40 ppm). Nous notons la présence des pics caractéristiques de la fonction ester activée à 25,4 ppm, 169 ppm et 172,8 ppm qui correspondent respectivement aux carbones méthyléniques et aux fonctions carbonyle du groupement NHS et au carbone de la fonction ester. Par conséquent, ces résultats montrent une conservation de la fonction ester activée lors de la désactivation à 130°C. Pour la suite de ce travail, la désactivation a été effectuée avant la post-modification afin d'éviter l'éventuelle oxydation du motif 2-dipicolylamine sous air.

Les chaînes fonctionnelles poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS seront ensuite greffées sur des particules de silice fonctionnalisées par l'APTES ($\text{SiO}_2@\text{NH}_2$) (Cf. Chapitre 3).

2.1.3.5. Modification du groupement NHS en extrémité de chaîne par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES)

Une deuxième voie de synthèse des nanoparticules hybrides vise à greffer des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) désactivées sur des particules de silice Stöber non modifiées ($\text{SiO}_2@\text{OH}$) afin d'obtenir des nanoparticules ne possédant pas de fonctions amine en surface. En effet, des études antérieures ont montré que ces fonctions amine semblent causer une diminution de l'efficacité d'amorçage et un moins bon contrôle lors de la polymérisation du MMA par ATRP. La méthode de greffage a été inspirée des travaux de synthèse des amorceurs d'ATRP silylés.^{7,8}

Dans ce contexte, nous avons choisi, dans un premier temps, d'utiliser un aminosilane triéthoxylé, le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES). Nous avons eu recours à une méthode de synthèse douce, conduite à température ambiante permettant de limiter les réactions de condensation des éthoxysilanes défavorables pour leur greffage sur le support. Le copolymère fonctionnel **P**₆ (1 éq.) et l'APTES (2 éq.) sont mis en solution dans du THF anhydre et la réaction est menée sous argon à température ambiante pendant 3 heures. Après réaction, la solution est filtrée pour éliminer la *N*-hydroxysuccinimide libérée et le polymère est précipité dans l'hexane à froid. Le copolymère modifié a été analysé par RMN ¹H (Figure 2.10) (et RMN ¹³C, Cf. Annexe 2.3). L'analyse du spectre RMN ¹H du copolymère **P**₇ (Figure 2.10) montre la disparition du pic dû au groupement NHS à 2,62 ppm et l'apparition du pic dû aux protons *CH*₂ liés à l'atome de silicium caractéristique de l'APTES (c) qui ne peut être quantifié. En considérant une modification quantitative par l'APTES, l'intégration du pic à 3,7 ppm correspondant aux groupements méthylène en alpha de l'azote de la DiPA ainsi que ceux de l'APTES (b+e) devrait être de 6,57. Par conséquent, en se basant sur ce pic, les extrémités des chaînes semblent être modifiées par l'organosilane.

Le spectre RMN ¹³C (Cf. Annexe 2.3) révèle les pics caractéristiques du copolymère modifié. Nous notons également la disparition des pics du groupement NHS à 25 et 169 ppm et l'apparition des pics entre 7,9 et 22,7 ppm correspondant à l'APTES. De plus, un pic à 177,2 ppm attribué au carbone de la fonction amide est observé ce qui est en accord avec la valeur reportée dans la littérature pour l'APTES-MAMA^{2,3} (176,4 ppm). Cependant, l'intensité du pic est faible.

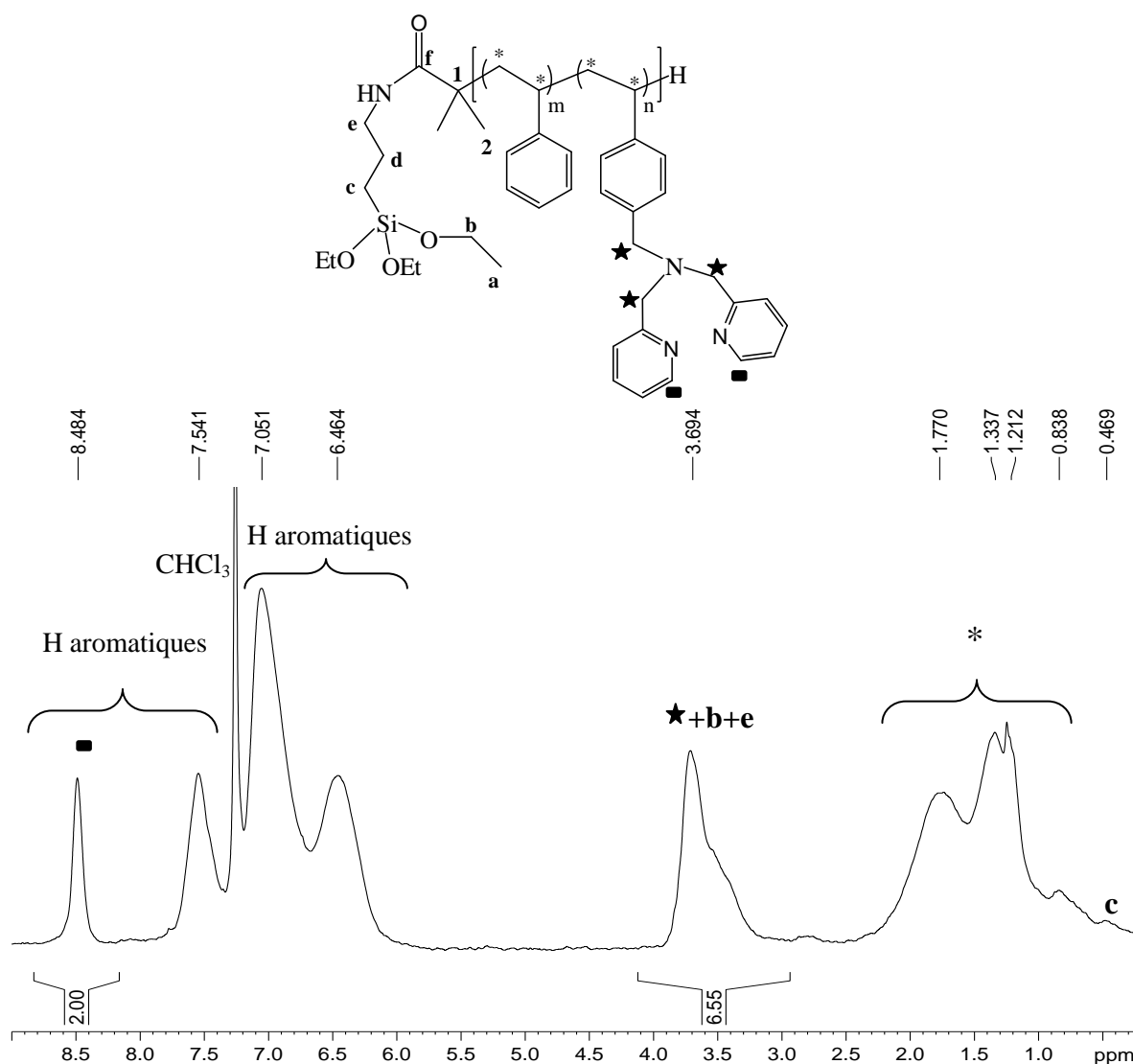


Figure 2.10: Spectre RMN ^1H du poly(*S-co-CMS* modifiés par la DiPA) désactivé-APTES **P7** (200 MHz, CDCl_3).

Pour remédier au problème de quantification des bouts de chaînes, nous avons décidé de remplacer l'APTES (aminosilane triéthoxylé) par l'APDMES (aminosilane monoéthoxylé) étant donné que le pic correspondant aux groupements méthyle en alpha de l'atome de silicium sort à un déplacement chimique très faible ($< 0,1$ ppm). De plus, l'utilisation de cet aminosilane permettrait d'une part de limiter le phénomène d'auto-condensation des molécules avant leur greffage et d'autre part, d'obtenir de faible densité de greffage⁹ des chaînes évitant ainsi leur recouvrement.

2.1.3.6. Modification du groupement NHS en extrémité de chaîne par le 3-aminopropyldiméthyléthoxysilane (APDMES)

La réaction de modification avec l'APDMES a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que celles effectuées en présence de l'APTES mais en utilisant un large excès d'APDMES par rapport à la fonction ester activée (7 équivalents d'APDMES). Nous avons utilisé un poly(*S-co-CMS* modifiés par la DiPA) désactivé-NHS ($M_n = 8560 \text{ g.mol}^{-1}$, % mol. en DiPA = 33,3, $D = 1,08$).

En analysant le spectre RMN ^1H du copolymère après modification avec l'APDMES (**P₈**, Figure 2.11), nous observons l'apparition du pic des deux groupements méthyle de l'APDMES en alpha de l'atome de silicium vers 0,07 ppm en faveur d'une diminution du pic correspondant à la NHS à 2,56 ppm. Ce résultat montre que le couplage a bien eu lieu. Etant donné que la chaîne de copolymère comporte 16 unités de DiPA, l'intégrale du pic relatif aux deux groupements méthyles de l'APDMES devrait être de 0,38 ce qui n'est pas le cas. Comme pour les chaînes modifiées par l'APTES, nous nous sommes alors basés sur l'intégration du pic à 3,68 ppm. Si toutes les chaînes sont modifiées par l'APDMES, la valeur de l'intégration doit être de 6,25. Donc, 80% des chaînes semblent présenter l'APDMES en extrémité de chaîne.

En résumé, l'introduction de l'APTES ou de l'APDMES en extrémité des chaînes des copolymères pose un problème de quantification. Afin d'avoir des extrémités modifiées à 100%, nous avons pensé à synthétiser une alcoxyamine fonctionnelle MAMA-APDMES pour amorcer la copolymérisation du styrène et du chlorométhylstyrène. Un essai de polymérisation du styrène par NMP à 110°C à partir de cette alcoxyamine a été réalisé. Cependant, l'analyse par CES du polymère synthétisé montre un doublement de la masse molaire moyenne en nombre obtenue du polymère final comparée à la masse molaire moyenne en nombre théorique. Suite à ce résultat, cette stratégie de synthèse des chaînes fonctionnelles amorcées par l'APDMES-MAMA a été abandonnée.

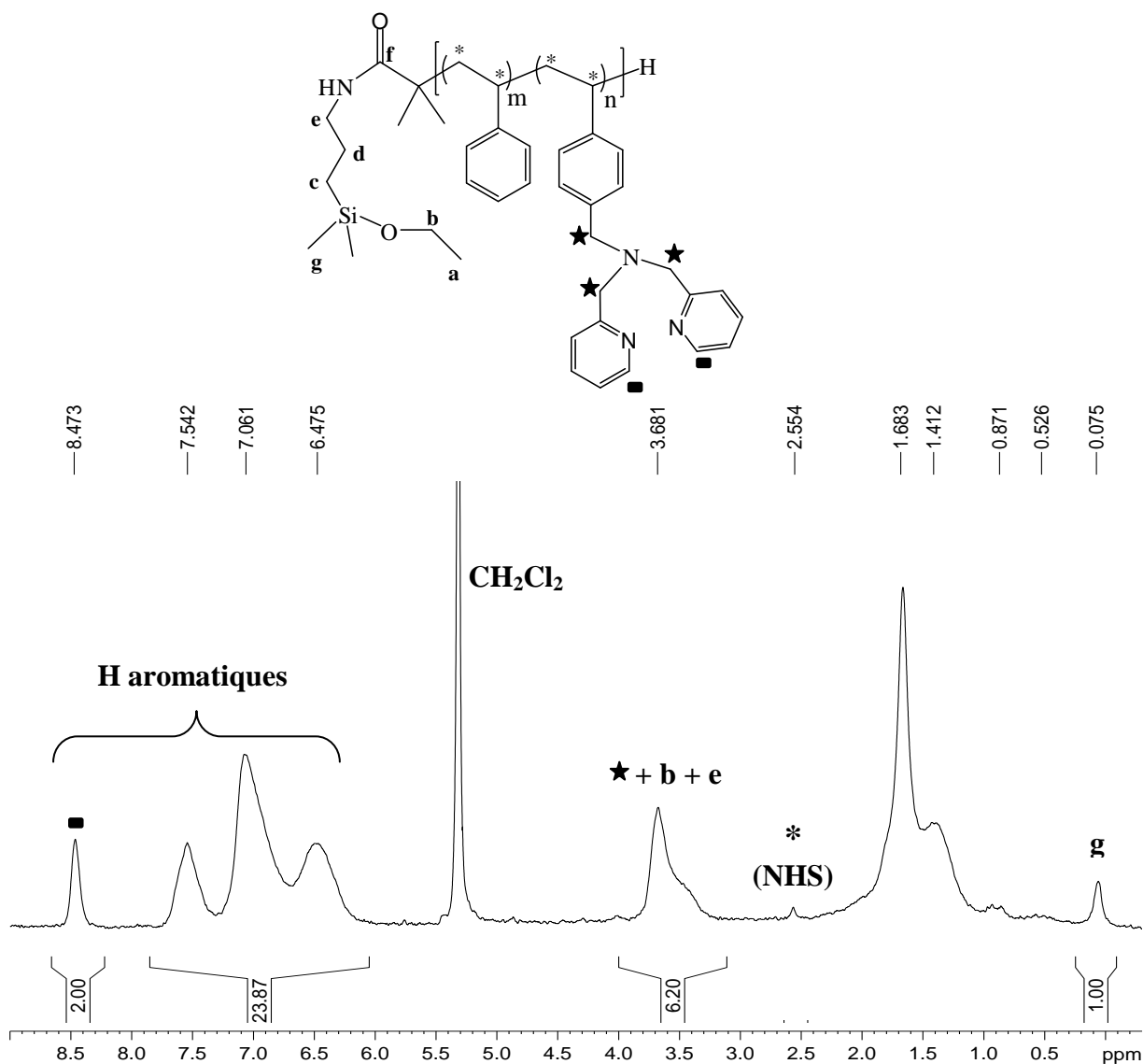


Figure 2.11: Spectre RMN ^1H du poly(S-co-CMS modifiés) désactivé-APDMES **P₈** (200 MHz, CD_2Cl_2).

Il est à noter que d'autres lots de copolymères fonctionnels dont les extrémités ont été modifiées par le groupement NHS ou les aminosilanes mono- et triéthoxylés (APDMES et APTES respectivement) ont été synthétisés. Leurs caractéristiques sont présentées dans l'Annexe 5.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons réussi à synthétiser par deux stratégies de synthèse, des copolymères portant des ligands d'ATRP pouvant complexer le cuivre qui seront greffés sur des particules de silice afin d'obtenir des nanoparticules hybrides que l'on utilisera comme support catalytique pour la polymérisation du MMA par ATRP.

La première stratégie de synthèse des chaînes consiste tout d'abord à copolymériser du styrène avec du chlorométhylstyrène par NMP en utilisant une alcoxyamine commercialisée par ARKEMA (MAMA-SG1). Ces chaînes ont été désactivées et modifiées par la 2-dipicolylamine afin d'introduire des sites catalytiques tout au long des chaînes. Ensuite, une activation de la fonction acide carboxylique par un groupement NHS a été effectuée permettant le greffage des chaînes fonctionnelles sur des particules de silice fonctionnalisées par l'APTES via un couplage ester activé/amine primaire. Une seconde voie de synthèse a été mise au point pour greffer les chaînes fonctionnelles sur des particules de silice Stöber non modifiées. Pour cela, les groupements NHS en bout de chaîne ont été modifiés par des aminosilanes mono- et triéthoxylés (APDMES et APTES respectivement) suite à une amidification dans des conditions douces. Les copolymères fonctionnels ont été caractérisés par RMN pour vérifier leur structure. Le greffage de ces chaînes fonctionnelles fera l'objet du 3^{ème} chapitre.

2.2. Synthèse de polymères fonctionnels pouvant se lier d'une manière réversible sur des particules de silice modifiées

En parallèle de la stratégie de synthèse des nanoparticules hybrides par greffage covalent des chaînes fonctionnelles sur les particules de silice, nous avons élaboré une nouvelle stratégie de synthèse afin de rendre les catalyseurs supportés plus libres en solution et donc plus accessibles. Suite aux travaux de Shen^{10,11}, nous avons fait appel au caractère réversible des liaisons hydrogène pour élaborer un système catalytique hybride réversible pour l'ATRP supportée du MMA. Le système décrit par Shen¹¹ (Figure 2.13B) est composé d'une silice fonctionnalisée par la thymine (configuration ADA : système accepteur-donneur de liaisons hydrogène) pouvant se lier à un dérivé de la 2,6-diaminopyridine (configuration DAD)

modifié par deux unités TEDETA (ligand d'ATRP aliphatique) via des liaisons hydrogène. Ce système a été utilisé en ATRP du MMA et une polymérisation contrôlée a été obtenue ($\mathcal{D} < 1,2$).

Le principe de fonctionnement du système catalytique supporté de manière réversible est schématisé dans la Figure 2.13. A la température de la polymérisation, les liaisons hydrogène se rompent permettant la libération des chaînes fonctionnelles et donc du catalyseur dans le milieu réactionnel et par conséquent une meilleure accessibilité. En revenant à la température ambiante, les liaisons hydrogène se reforment permettant au catalyseur de s'immobiliser sur le support ce qui facilite sa séparation du milieu réactionnel.

Nous avons opté pour un système similaire composé de silice modifiée par la thymine (ADA) permettant à des copolymères fonctionnels comportant une unité DAD en extrémité de chaîne de se lier via des liaisons hydrogène (Figure 2.12A).

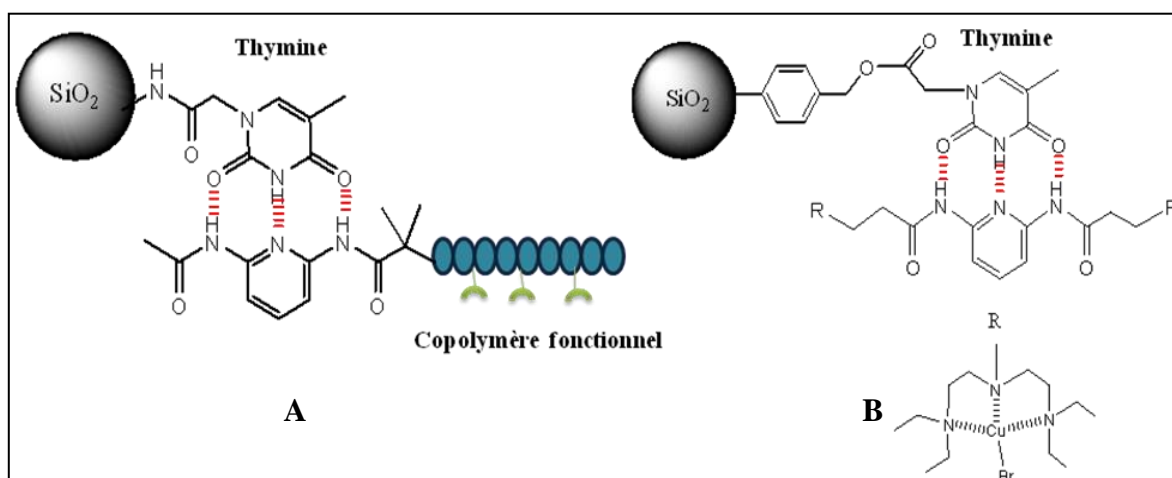


Figure 2.12: (A) Système catalytique envisagé, (B) système catalytique développé par Shen¹¹.

Notre système présente plusieurs intérêts par rapport au système décrit par Shen. En effet, comme plusieurs sites catalytiques sont ancrés sur la même chaîne, ce système permettra de réduire considérablement la quantité de silice présente dans le milieu de polymérisation (à concentration égale en catalyseur).

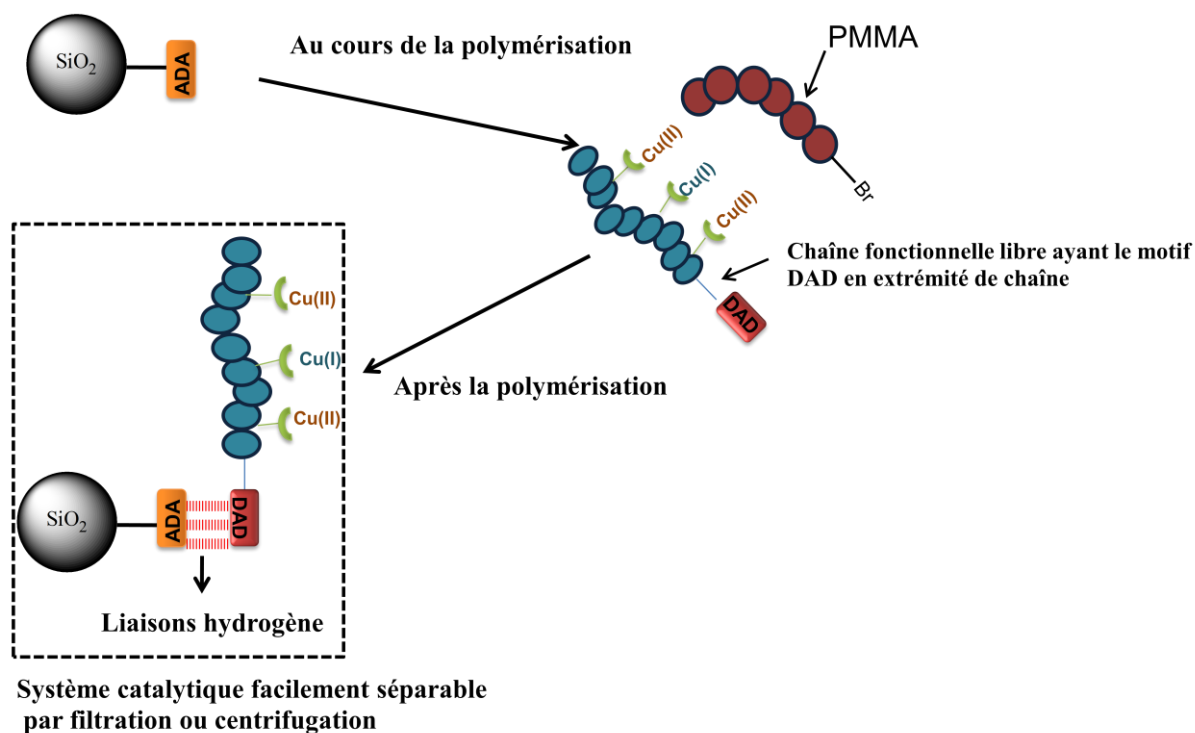


Figure 2.13: Principe de fonctionnement du système catalytique supporté de manière réversible.

Nous minimiserons ainsi les interactions possibles entre le catalyseur et la surface de la silice et les réactions secondaires dues à la présence de la silice. Nous réduirons également considérablement la viscosité du milieu ce qui devrait conduire à la fois à un meilleur contrôle de la polymérisation et à une séparation plus aisée du système en fin de polymérisation.

Comme dans le cas des chaînes liées de manière covalente au support, nous avons choisi d'utiliser la NMP pour synthétiser les chaînes fonctionnelles pouvant se lier de manière réversible sur les particules de silice fonctionnalisées par le motif thymine. Nous allons donc utiliser une alcoxyamine comportant le motif complémentaire (DAD) comme amorceur de la polymérisation afin d'obtenir des chaînes α -fonctionnalisées. Dans cette partie, nous décrirons donc, tout d'abord, la synthèse d'une nouvelle alcoxyamine qui sera ensuite utilisée pour amorcer et contrôler la copolymérisation du styrène et du 2-vinyl-4,4-diméthyl-2-oxazoline-5-one (VDM) par NMP. Pour finir, nous présenterons les études d'optimisation des réactions de post-modification de ces copolymères avec les ligands d'ATRP.

2.2.1. Stratégies de synthèse d'une alcoxyamine comportant un motif donneur-accepteur de liaisons hydrogène

2.2.1.1. Première stratégie de synthèse de l'alcoxyamine

En NMP, l'introduction d'une fonctionnalité spécifique à l'une des extrémités des chaînes d'un polymère peut se faire soit en utilisant une alcoxyamine fonctionnelle soit en post-modifiant les extrémités. Afin d'éviter l'introduction du motif associatif en bout de chaîne par post-modification d'un polymère, nous avons décidé d'introduire le motif donneur-accepteur de liaisons hydrogène (DAD) dans la structure de l'alcoxyamine.

Nous avons donc modifié dans un premier temps la 2,6-diaminopyridine en faisant réagir une des fonctions amine par réaction avec l'anhydride acétique selon un mode opératoire¹² rapporté dans la littérature. Ensuite, cette molécule a été couplée à la MAMA-NHS pour former une nouvelle alcoxyamine (Figure 2.14) capable d'amorcer une polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes.

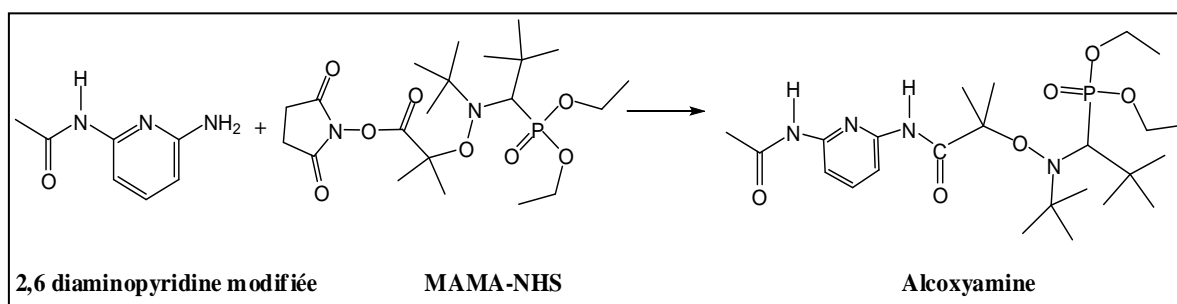


Figure 2.14: Stratégie de synthèse d'une nouvelle alcoxyamine portant l'unité DAD.

La réaction de couplage a été effectuée à température ambiante pendant 20 heures en solution dans le THF en utilisant des quantités stœchiométriques. Le suivi de la réaction a été effectué par RMN ¹H. Suite à une réactivité limitée de la fonction NH₂ directement liée au cycle aromatique, la réaction de couplage n'est pas totale (l'intégrale du pic correspondant à la fonction NH₂ à 5,7 ppm indique que 35% des fonctions amine ont réagi). Nous pourrions utiliser une température plus élevée pour améliorer le couplage mais ceci n'est pas envisageable étant donné que la MAMA-NHS se dissocie à faible température.

Pour remédier à cette limitation, nous avons choisi d'éloigner la fonction NH_2 du cycle aromatique en introduisant un espaceur flexible aliphatique permettant l'amélioration à la fois de la réactivité de l'amine et de l'accessibilité au motif DAD (vis-à-vis de la silice modifiée par la thymine).

2.2.1.2. Seconde stratégie de synthèse de l'alcoxyamine

Nous avons synthétisé une alcoxyamine que nous avons appelée MAMA-DAD selon une synthèse multi-étapes (Figure 2.15). Dans un premier temps, nous avons protégé la fonction amine de l'acide 6-amino hexanoïque (1) avec l'anhydride phtalique à reflux dans le toluène¹³ en utilisant un dispositif Dean Stark pendant 65 heures. Après cela, nous avons formé le chlorure d'acyle¹⁴ (3) en présence de chlorure d'oxalyle à reflux dans le dichlorométhane anhydre pendant 6 heures. Nous l'avons ensuite couplé à la 2,6-diaminopyridine modifiée (*N*-(6-aminopyridin-2-yl) acétamide)¹² (4) en présence de triéthylamine dans du CH_2Cl_2 anhydre pendant une nuit à température ambiante.¹⁵ Le composé 5, purifié sur colonne de silice, a été obtenu avec un rendement de 38%. Une déprotection de la fonction amine (protégée à la première étape) a été effectuée en utilisant l'hydrazine à reflux dans le méthanol.¹⁶ Comme précédemment, cette molécule déprotégée (6) a été purifiée sur colonne de silice et un rendement de 55% a été obtenu. La dernière étape de synthèse consiste à faire réagir le composé 6 avec l'alcoxyamine MAMA-NHS (7). L'amidification de la MAMA-NHS a été effectuée dans du DMF à 0°C pendant 2 heures permettant la formation de la MAMA-DAD. Après purification, cette nouvelle alcoxyamine obtenue avec un rendement de 63% (dernière étape) a été caractérisée par RMN ^1H (Figure 2.16).

Le spectre RMN ^1H a permis de confirmer la structure de l'alcoxyamine par la présence simultanée des 3 protons N-H et des 3 protons aromatiques du cœur pyridine à des déplacements chimiques compris entre 7,5 ppm et 8,5 ppm. Le spectre RMN ^1H montre également la présence des pics relatifs à la partie nitroxyde SG1.

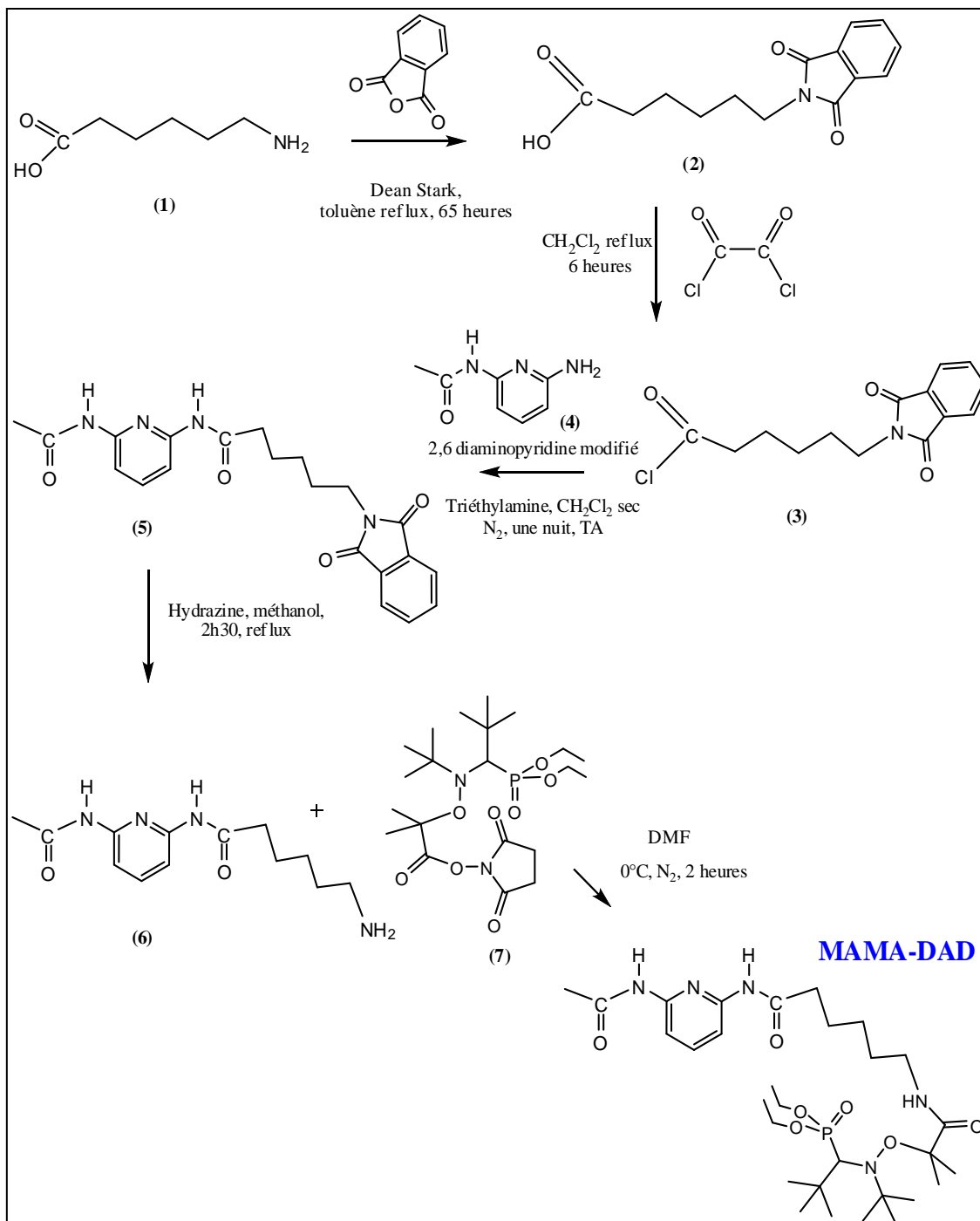


Figure 2.15: Schéma de la stratégie de synthèse de la MAMA-DAD.

L'analyse du spectre RMN ^{13}C (Annexe 3.1) a notamment révélé la présence de 3 pics aux déplacements chimiques de 168,9, 171,6 et 176,7 ppm qui correspondent aux 3 carbones des fonctions amide. Ces résultats prouvent que l'amidification a bien eu lieu et que nous avons bien obtenu le produit désiré.

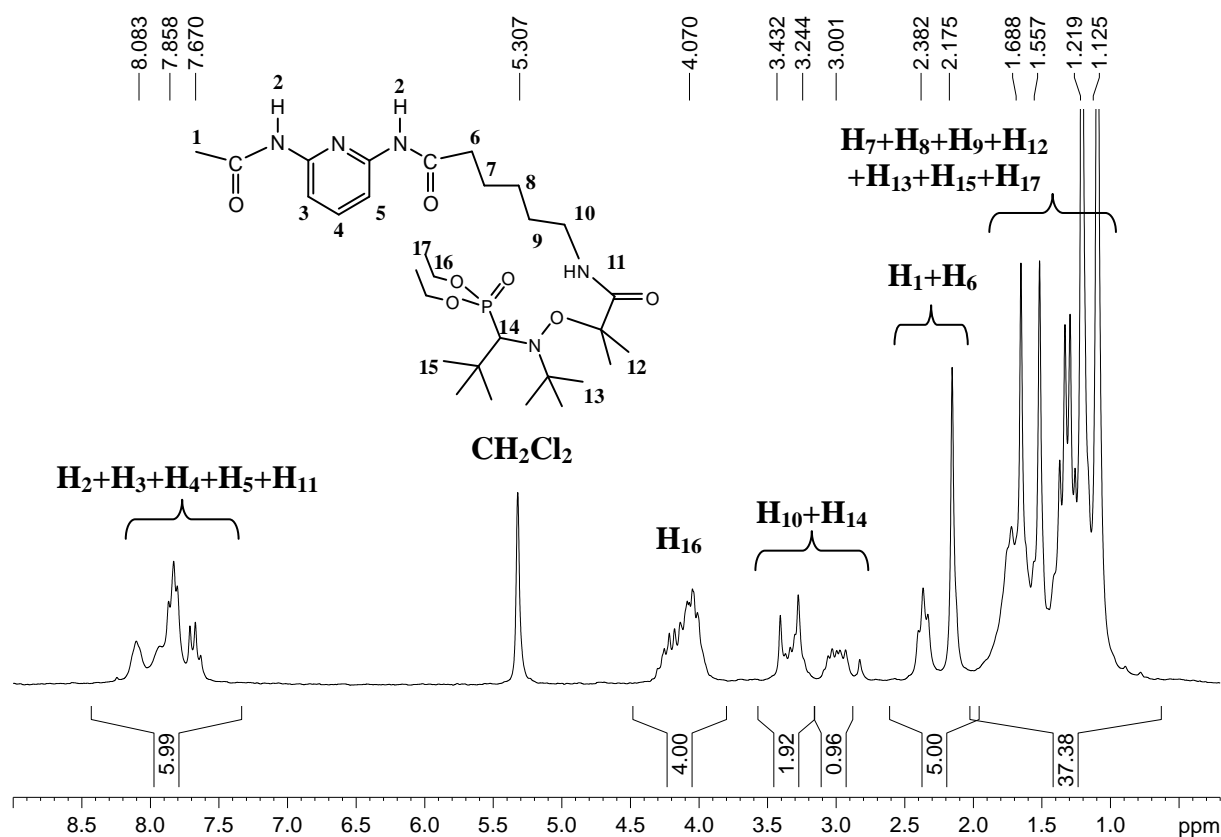


Figure 2.16: Spectre RMN ^1H de la MAMA-DAD (200 MHz, CD_2Cl_2).

Après avoir synthétisé la MAMA-DAD, nous avons étudié la copolymérisation du styrène (S) et du 2-vinyl-4,4-diméthyl-2-oxazoline-5-one (ou diméthylvinylazlactone, VDM) par NMP amorcée par cette nouvelle alcoxyamine. Avant cela, nous présenterons brièvement le VDM ainsi que quelques travaux de la littérature effectués avec ce monomère.

2.2.2. Choix du comonomère post-modifiable

Nous avons remplacé le CMS, monomère utilisé pour la synthèse des chaînes immobilisées de manière covalente, par le VDM (Figure 2.17) afin d'éviter une éventuelle réaction de quaternisation entre le motif $\text{CH}_2\text{-Cl}$ et le motif DAP lors de la copolymérisation à température élevée ($T = 110^\circ\text{C}$). Notre choix s'est porté sur ce monomère qui a été largement utilisé dans la littérature car les cycles azlactone présentent l'avantage d'être de bons agents d'acylation. En 2001, la chimie des azlactones a fait l'objet d'une revue.¹⁷

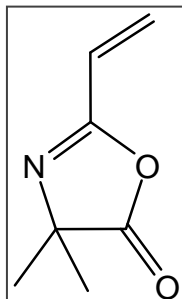


Figure 2.17: Structure du VDM.

Ce monomère a retenu l'attention des chercheurs car il possède:

- une liaison vinylique permettant la synthèse de (co)polymères ou une réaction de Michael.
- un cycle azlactone électrophile réactif vis-à-vis d'une variété d'hétéro-nucléophiles tels que des amines et des alcools.¹⁸ L'ouverture du cycle azlactone (Figure 2.18) permet alors de former respectivement un amide ou un ester sans formation de sous produits. Par contre, la réaction d'ouverture du cycle est lente, donc, il est nécessaire d'ajouter un catalyseur¹⁸ pour accélérer la réaction.

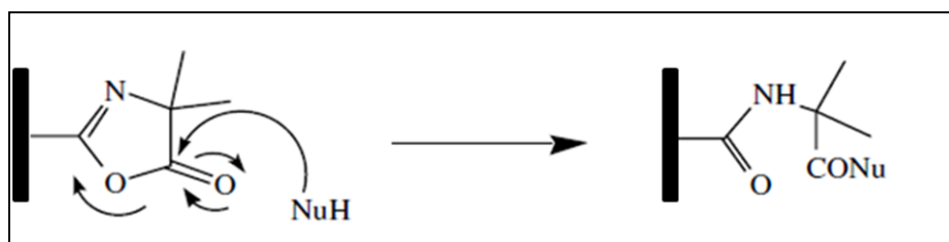


Figure 2.18: Ouverture du cycle azlactone par un nucléophile.¹⁹

Les travaux de Heilmann¹⁷, Fréchet^{20,21} et Fournier²² se sont intéressés à synthétiser divers supports fonctionnalisés par des cycles azlactone tels que des supports solubles, des films, des monolithes ou des supports insolubles. Ces supports ont été principalement utilisés pour l'immobilisation de biomolécules (protéines, enzymes, ADN), de ligands ou pour capter des composés aminés.

Nous allons présenter brièvement les supports fonctionnalisés par des cycles azlactone élaborés par D. Fournier²³ car ils ont également été utilisés pour la polymérisation du MMA par ATRP supportée. Dans le cadre de la thèse de D. Fournier²³, des supports réticulés

insolubles sous forme de billes (résine de Wang) fonctionnalisés par des cycles azlactone ont été synthétisés et utilisés en tant que précurseurs de systèmes catalytiques supportés.²⁴ Ces supports appelés « résines Rasta » ont été synthétisés par greffage de (co)polymères à base de VDM de structure bien définie (homopolymère et copolymère statistique: poly(VDM-co-S) obtenus par ATRP par « grafting from ») sur des résines de Wang.²⁴ Ces (co)polymères greffés ont ensuite été modifiés en introduisant un ligand d'ATRP, le *N,N,N',N'*-tétraéthyl-diéthylène-triamine (TEDETA), formant ainsi des sites catalytiques après complexation avec du bromure de Cu(I). L'efficacité de ces systèmes catalytiques a été étudiée pour la polymérisation du MMA par ATRP. Malheureusement, les polymérisations n'étaient pas contrôlées (M_n très supérieures aux valeurs théoriques et $D > 2$) ce qui a été expliqué par un problème d'accessibilité entre les espèces propageantes et les complexes.

2.2.3. Etude cinétique de la copolymérisation du styrène et du VDM par NMP amorcée par la MAMA-DAD

Nous nous sommes intéressés à la synthèse d'un copolymère de styrène (S) et de VDM au lieu d'un homopolymère (PVDM) afin d'éloigner les unités azlactone les unes des autres. Une modification ultérieure des cycles azlactone par les ligands d'ATRP permettrait ainsi d'améliorer l'accessibilité des radicaux propageants et des espèces dormantes aux sites catalytiques lors de l'ATRP de MMA.

La copolymérisation du styrène et du VDM a été conduite par NMP amorcée par la MAMA-DAD en solution à 110°C dans du toluène anhydre (50 %mass.) (Figure 2.19). Le choix du solvant anhydre a pour but d'éviter l'ouverture du cycle azlactone par l'hydrolyse lors de la polymérisation. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Tableau 2.6.

Les conversions des monomères au cours du temps sont déterminées par RMN ¹H dans l'acétone-d₆ en se basant sur les évolutions des intégrales des protons du groupement CH₂ de la fonction vinylique du styrène à 5,2-5,7 ppm et des 3 protons vinyliques du VDM entre 5,9 ppm et 6,3 ppm au cours du temps. La copolymérisation a été arrêtée à une conversion globale molaire d'environ 50%.

Tableau 2.6: Copolymérisation du styrène et du VDM en solution dans le toluène anhydre à 110°C amorcée par la MAMA-DAD, $DP_{n,0} = [\text{Monomères}]_0/[\text{MAMA-DAD}]_0$.

Réf.	[S] (mol.L ⁻¹)	[VDM] (mol.L ⁻¹)	MAMA-DAD (mmol.L ⁻¹)	Toluène (mol.L ⁻¹)	%mol. en VDM ^a	$DP_{n,0}$
P ₁₂	3,98	0,45	23,4	4,6	10	188

^a%mol. en VDM : pourcentage molaire en VDM par rapport à la quantité initiale en monomères.

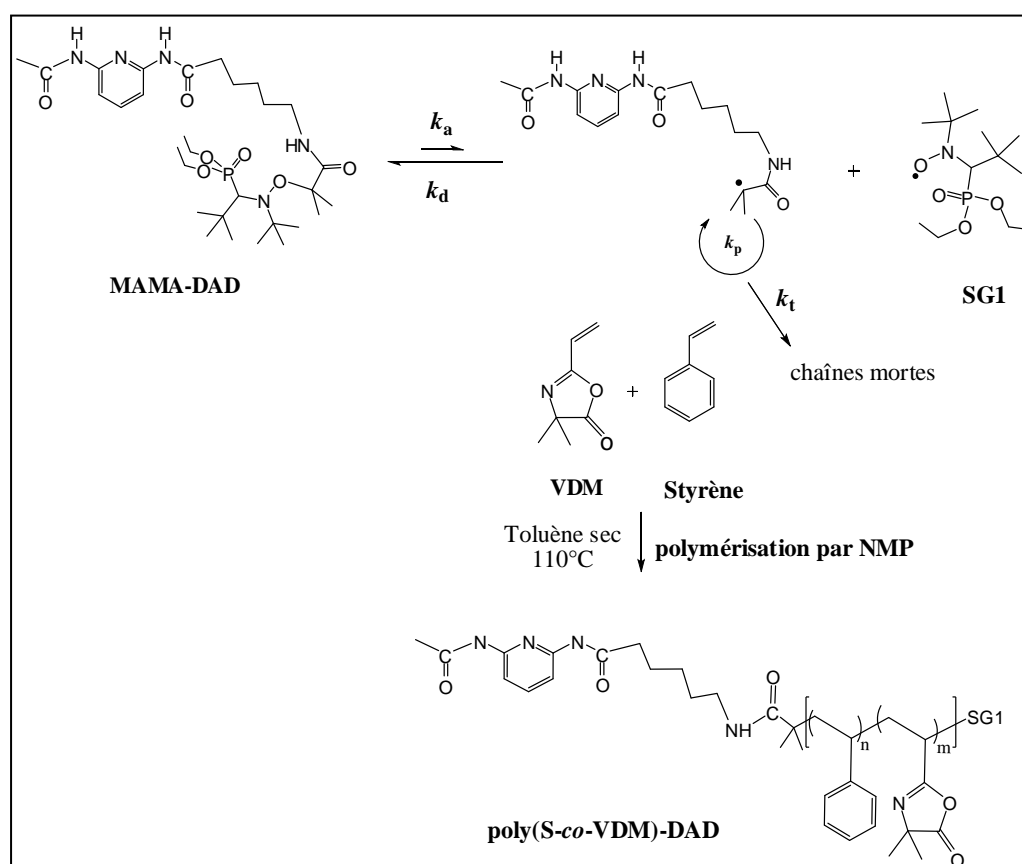


Figure 2.19: Schéma de la copolymérisation du styrène et du VDM par NMP amorcée par la MAMA-DAD.

Les différents prélèvements effectués au cours de la polymérisation ont été analysés par CES en solution dans le THF afin de déterminer la M_n et la distribution des masses molaires par rapport à une calibration réalisée à partir de standards de PS. Les résultats cinétiques de la copolymérisation ainsi que les caractéristiques du copolymère final sont rassemblés dans le Tableau 2.7.

Tableau 2.7: Résultats cinétiques de la copolymérisation du S et du VDM dans le toluène à 110°C amorcée par la MAMA-DAD et les caractéristiques du copolymère obtenu.

Réf.	Temps (min)	Conv. globale ^a (p, %mol.)	$M_{n,th}$ ^b (g.mol ⁻¹)	$M_{n,CES}$ ^c (g.mol ⁻¹)	\bar{D} ^c	$M_{n,CES}$ ^d du copolymère final (g.mol ⁻¹)	\bar{D} ^d	Composition finale (%mol.)
	60	12,1	3300	3390	1,47			
	140	25,9	6135	6100	1,35			(S/VDM) 80,1/19,9
P₁₂	220	36,6	8355	7970	1,36	17240	1,04	
	350	45,8	10300	10014	1,36			
	390	49,5	11008	10200	1,39			

^a Conversion globale molaire des monomères déterminée par RMN ¹H, conv. globale (%mol.) = conv. en S (%mol.) × %mol. en S_{initial} + conv. en VDM (%mol.) × %mol. en VDM_{initial}.

^b $M_{n,th} = ((\text{conv. globale (\%mass.)} \times (\text{masse de S}_{\text{initiale}} + \text{masse de VDM}_{\text{initiale}})) / \text{nombre de mole de MAMA-DAD}) + M_{\text{MAMA-DAD}}$.

^c M_n et \bar{D} déterminées par CES dans le THF, via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS.

^d M_n et \bar{D} du copolymère final déterminées par CES dans le THF avec un détecteur à diffusion statique de la lumière.

L'évolution de la conversion globale molaire logarithmique est linéaire au cours du temps traduisant une concentration en radicaux constante tout au long de la polymérisation (Figure 2.20A). Les masses molaires moyennes en nombre expérimentales sont proches des valeurs théoriques et croissent linéairement en fonction de la conversion (Figure 2.20B). Pour cette copolymérisation, les chromatogrammes d'exclusion stérique sont symétriques et montrent la présence d'une seule population de chaînes contrôlées se déplaçant vers les masses molaires élevées au cours de la polymérisation (Figure 2.20C). Les dispersités sont comprises entre 1,35 et 1,47. La masse molaire moyenne en nombre absolue du polymère final (après précipitation) est de 17240 g.mol⁻¹ (déterminée par CES dans le THF).

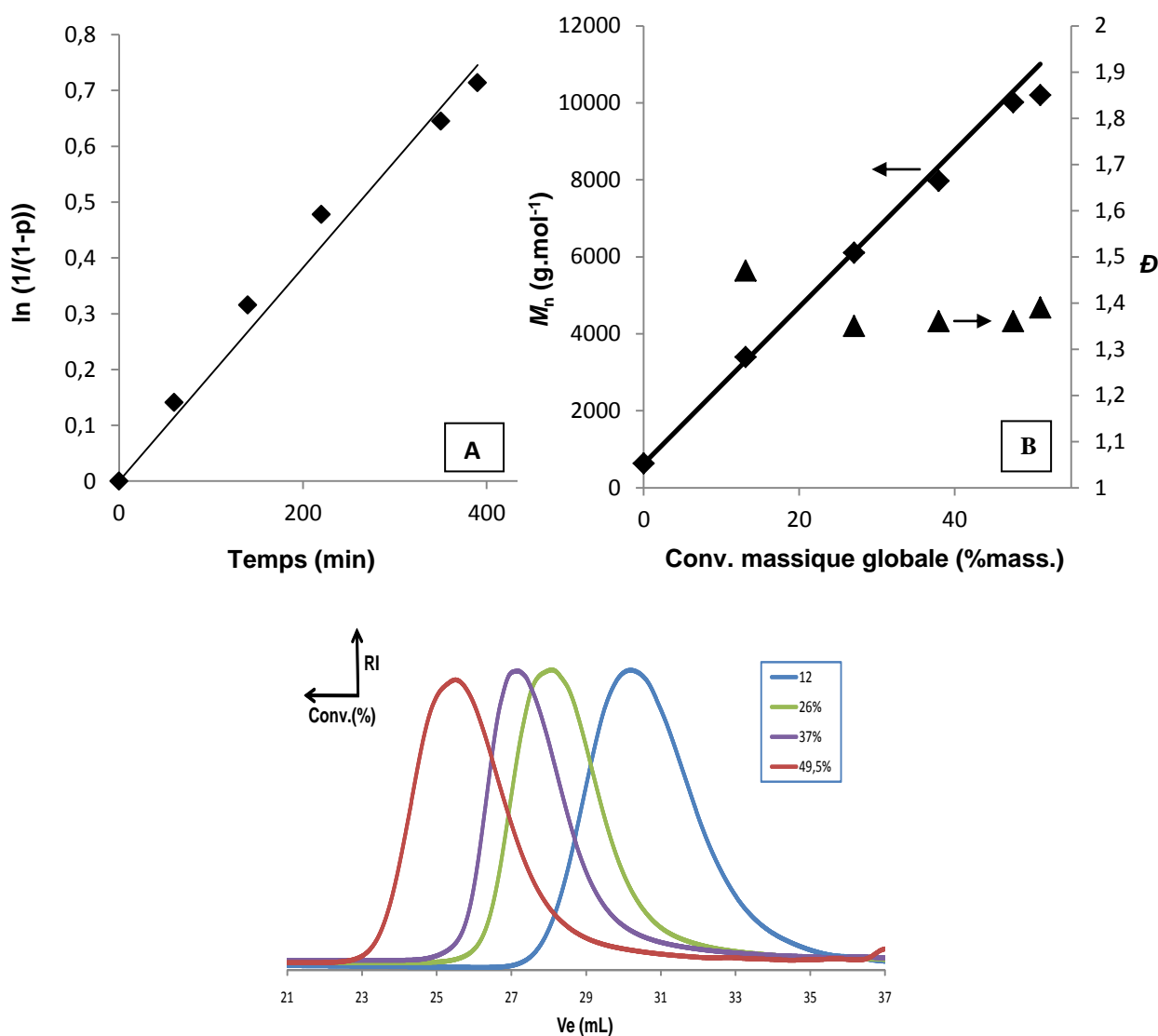


Figure 2.20: (A) Evolution de la conversion globale molaire logarithmique en fonction du temps, (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (\blacklozenge), de la dispersité (\blacktriangle) et de la masse molaire moyenne en nombre théorique (-) en fonction de la conversion globale massique (CES THF, calibration PS), (C) évolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PS) lors de la copolymérisation du S et du VDM amorcée par la MAMA-DAD à 110°C dans du toluène anhydre.

Ces résultats témoignent de l'efficacité de la MAMA-DAD à contrôler la copolymérisation du S et du VDM dans le toluène à 110°C au moins jusqu'à 50% de conversion globale molaire.

2.2.4. Caractérisation par RMN des chaînes du poly(S-co-VDM)-DAD

Comme nous l'avons déjà mentionné, la copolymérisation a été effectuée dans du toluène anhydre pour éviter l'hydrolyse des cycles azlactone pendant la polymérisation. Après la polymérisation, une précipitation a été effectuée dans le cyclohexane et le copolymère final obtenu a été caractérisé par RMN ^{13}C (Figure 2.21) dans du CD_2Cl_2 .

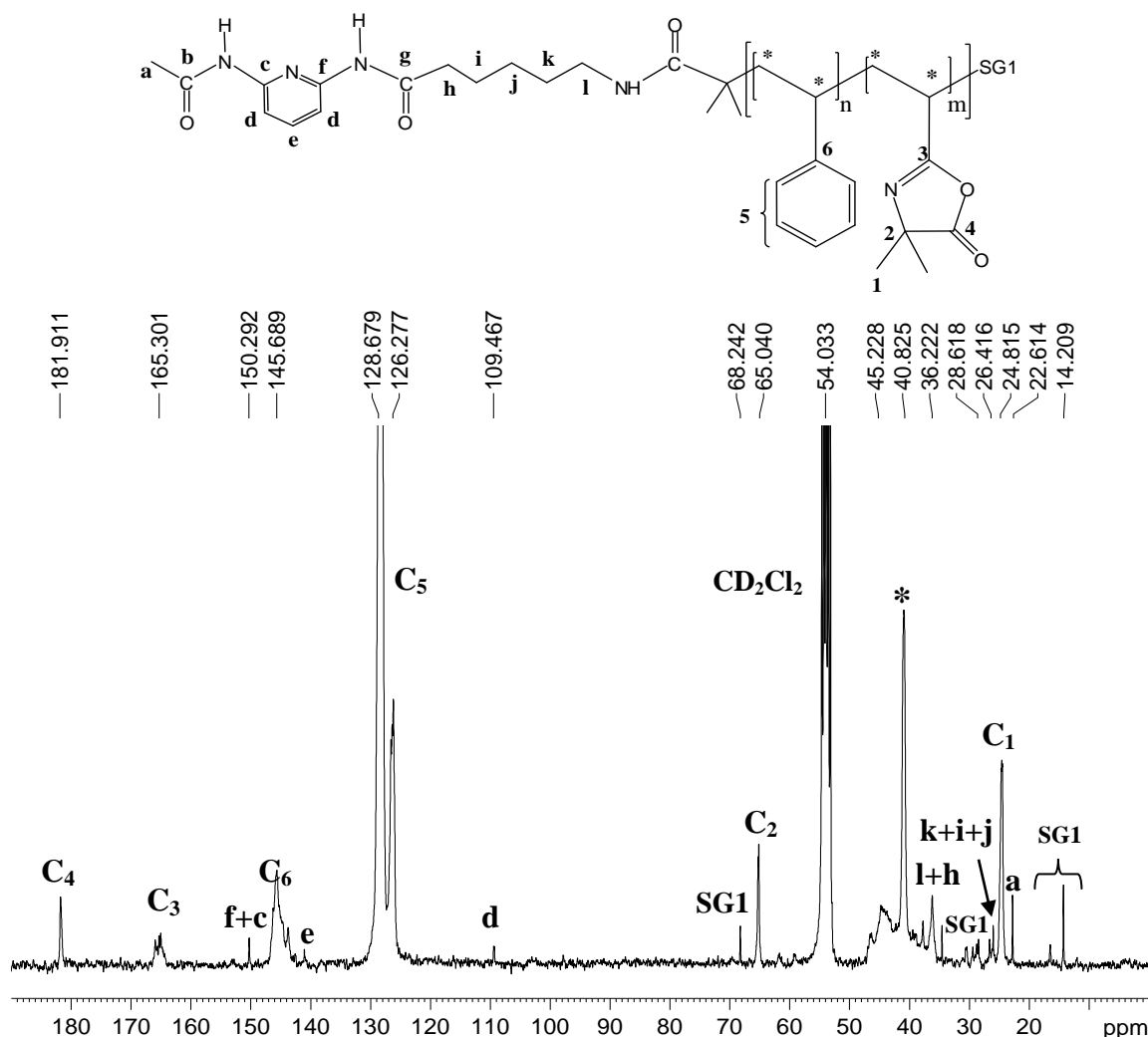


Figure 2.21: Spectre RMN ^{13}C du poly(S-co-VDM) synthétisé par NMP en présence de la MAMA-DAD (75,4 MHz, CD_2Cl_2).

L'analyse du spectre RMN ^{13}C confirme bien la présence des cycles azlactone non ouverts. En effet, nous notons la présence des pics caractéristiques du cycle: à 24,8 ppm correspondant aux groupements méthyle en alpha de l'azote $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ (C₁), à 65 ppm correspondant au carbone lié aux 2 groupements méthyle en alpha de l'azote $\text{NC}(\text{CH}_3)_2$ (C₂), à

165,3 ppm correspondant au carbone de la double liaison C=N (C_3) et un pic plus déblindé à environ 182 ppm que nous attribuons au carbone de la fonction ester du cycle (C_4). Dans le cas d'une ouverture de cycle par hydrolyse (Figure 2.22), nous aurions pu observer un pic à 173 ppm correspondant au carbone de la fonction amide CONH ainsi qu'un pic à 178 ppm relatif au carbone de la fonction acide carboxylique selon les valeurs rapportées dans la littérature.²⁵

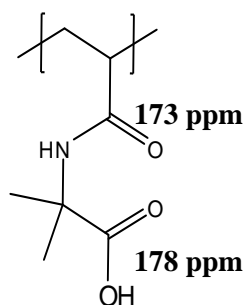
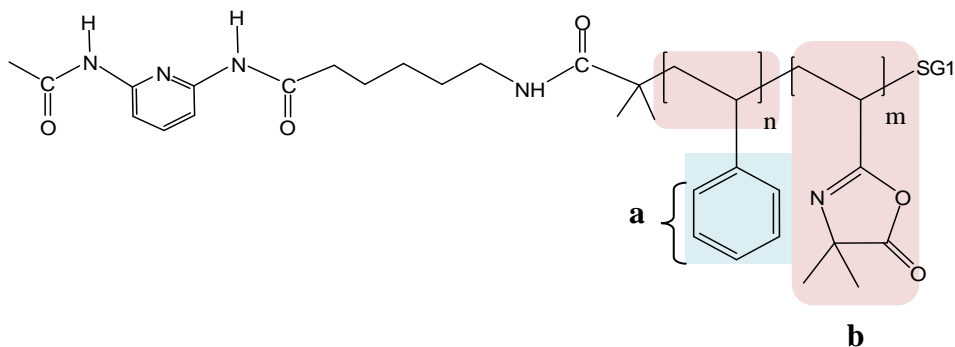


Figure 2.22: Structure d'un cycle azlactone ouvert

Le spectre RMN ^{13}C révèle également la présence du motif DAD en extrémité de chaîne (Figure 2.21). Par conséquent, nous pouvons dire que les conditions expérimentales de polymérisation utilisées sont adaptées pour la synthèse d'un copolymère à base d'azlactone non hydrolysé et présentant une unité DAD en bout de chaîne.

En analysant le spectre RMN 1H (Figure 2.23) dans du CD_2Cl_2 , nous avons pu déterminer la proportion d'unités VDM introduites au sein de la chaîne en se basant sur les intégrales des pics relatifs aux 5 protons aromatiques du styrène entre 6 et 8 ppm et du massif entre 0,5 et 2,5 ppm qui correspond à la somme des intégrations des 6 protons des $C(CH_3)_2$ du cycle azlactone et celles des protons aliphatiques de la chaîne (12 protons au total dont 3 dus à l'unité styrène). Il convient de noter qu'il a été nécessaire de retirer l'intégration du pic dû à la faible quantité d'eau présente dans le CD_2Cl_2 de l'intégrale du massif. La détermination de la quantité d'eau a été réalisée en analysant par RMN 1H , le même volume de CD_2Cl_2 utilisé lors de l'analyse du copolymère. Le calcul de la composition finale du copolymère par RMN 1H est présenté ci-dessous. Dans le calcul, nous avons négligé les pics dus à la MAMA-DAD.

Calcul du pourcentage molaire de VDM dans le copolymère final



$$\% \text{ mol. en VDM} = \frac{n_{VDM}}{n_{VDM} + n_S} \times 100$$

$$\% \text{ mol. en VDM} = \frac{1}{1 + \frac{n_S}{n_{VDM}}} \times 100$$

où

$$\left\{ \begin{array}{l} n_S \propto \frac{a}{5} \\ n_{VDM} \propto \frac{b - (3 \times \frac{a}{5}) - I_{H_2O}}{9} \end{array} \right.$$

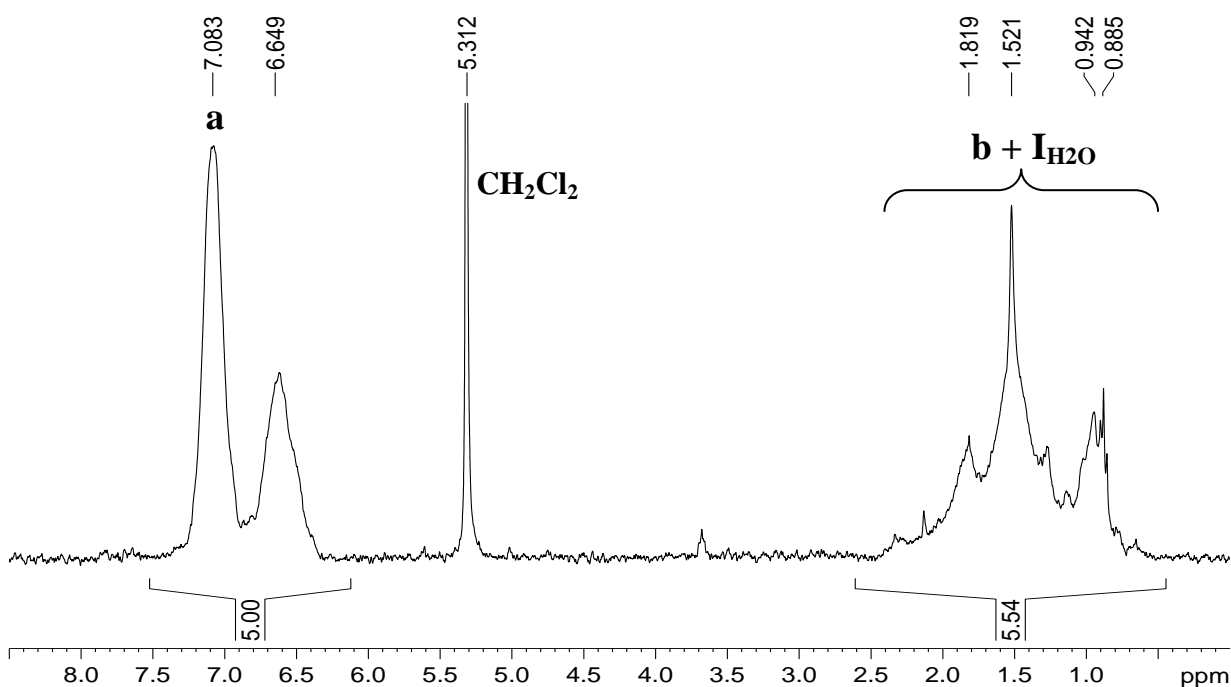


Figure 2.23: Spectre RMN ^1H du poly(S-co-VDM) synthétisé par NMP en présence de la MAMA-DAD (200 MHz, CD_2Cl_2).

La proportion en unités VDM insérées dans le copolymère (% mol. de VDM = 19,9) est plus élevée que la quantité introduite initialement (% mol. de VDM = 10) ce qui traduit une dérive de composition assez importante lors de la copolymérisation.

Cette dérive, en accord avec les résultats rapportés dans la littérature^{17,26}, s'explique par les valeurs des rapports de réactivité des monomères. Des rapports de réactivité de $r_{\text{VDM}} = 0,45$ et $r_{\text{S}} = 0,35$ ont été déterminés pour une polymérisation radicalaire classique en solution. En ATRP dans le toluène à 60°C, des rapports de réactivité $r_{\text{VDM}} = 0,59$ et $r_{\text{S}} = 0,50$ ont été obtenus. Cela implique une insertion plus rapide du VDM au sein des chaînes par rapport au styrène pour des fractions molaires initiales $< 0,4$ (calcul basé sur le modèle terminal). Ces rapports de réactivité ne permettent pas d'expliquer la « forte » dérive observée lors de notre polymérisation (passage de 10 à 20%).

Nous avons donc choisi de déterminer les rapports de réactivité du S et du VDM qui, jusqu'à présent, n'ont pas été déterminés en NMP, afin de mieux connaître la structure du copolymère synthétisé.

2.2.5. Détermination des rapports de réactivité du S et du VDM lors de la NMP

Nous avons effectué des copolymérisations du S et du VDM par NMP dans les conditions citées auparavant mais en utilisant l'alcoxyamine MAMA-SG1 avec des fractions molaires initiales en VDM variant de 0,15 à 0,80. Les méthodes les plus utilisées pour la détermination des rapports de réactivités sont les méthodes de Fineman-Ross²⁷ et de Kelen-Tüdös^{28,29} pour lesquelles les réactions sont arrêtées à des faibles taux de conversion. Dans notre cas, nous avons opté pour la méthode de Kelen-Tüdös étendue^{30,31} pour déterminer les rapports de réactivité. L'avantage de cette méthode réside dans le fait qu'elle est applicable à n'importe quelle conversion (qui doit être déterminée) avec des compositions initiales $f_{a,0}$ variables par l'analyse des copolymères obtenus. Les résultats des copolymérisations sont présentés dans la partie expérimentale (Chapitre 6). Les rapports de réactivité ainsi déterminés sont $r_{\text{VDM}} = 0,37$ et $r_{\text{S}} = 0,16$.

Le diagramme de composition traçant la composition instantanée en VDM du copolymère en fonction de la composition initiale en VDM (Figure 2.24) montre que pour des compositions molaires initiales inférieures à 0,55, les unités VDM ont tendance à s'insérer préférentiellement par rapport au styrène. Donc sous cette fraction azéotropique, le poly(S-co-VDM) sera plus riche en VDM par rapport au mélange initial de monomères (sauf dans le cas

d'une conversion totale). Un copolymère à gradient de composition, plus riche en VDM du côté du motif DAD que du côté du groupement SG1, sera obtenu (le gradient sera plus ou moins important selon la fraction initiale en monomères et selon la conversion globale atteinte).

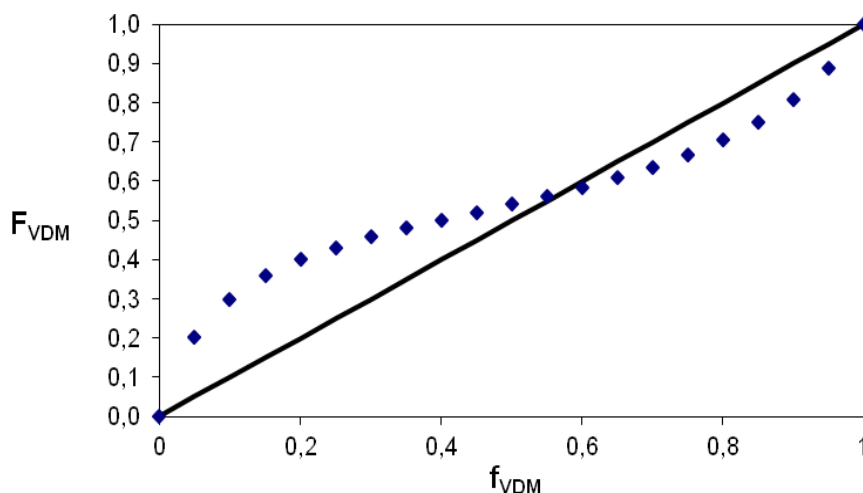


Figure 2.24: Diagramme de composition lors de copolymérisation du S et du VDM par NMP.

Nous sommes partis d'un mélange contenant 10% de VDM et 90% de styrène et nous nous sommes arrêtés à une conversion globale molaire d'environ 50%. A partir d'une méthode simplifiée sous excel basée sur les équations du modèle terminal de copolymérisation et utilisant la composition initiale du mélange de monomères et les rapports de réactivités des monomères obtenus par ATRP²⁶, polymérisation radicalaire classique¹⁷ et NMP, nous avons déterminé les fractions molaires de VDM attendues dans le copolymère (Tableau 2.8). En comparant les résultats, nous constatons que la fraction molaire en VDM obtenue dans le copolymère final synthétisé par NMP (19,9%) est assez proche de la valeur théorique calculée avec nos rapports de réactivité (19,1%). Tandis que les valeurs obtenues pour l'ATRP et la polymérisation radicalaire classique sont beaucoup plus éloignées (13,8% et 15,8% respectivement). Cette constatation nous laisse penser que les rapports de réactivité que nous avons déterminés sont les plus justes.

Tableau 2.8: Fractions molaires en VDM calculées dans le copolymère final en se basant sur les rapports de réactivité déterminés par ATRP, polymérisation radicalaire classique et NMP.

%mol. en VDM (ATRP)	%mol. en VDM (PR classique)	%mol. en VDM (NMP)	%mol. en VDM trouvé (P ₉)
13,8	15,8	19,1	19,9

Après avoir synthétisé un copolymère de $M_n = 17240 \text{ g.mol}^{-1}$ contenant 19,9% de VDM et 80,1% de styrène, nous nous sommes intéressés à synthétiser un copolymère plus court dans les mêmes conditions expérimentales en visant une M_n inférieure à 10000 g.mol^{-1} . Dans ce cas, nous avons diminué le pourcentage molaire initial en VDM de 10% à 7% pour obtenir, à une conversion finale en monomères plus faible, une fraction en VDM similaire dans le copolymère final. Les conditions expérimentales sont détaillées dans le Tableau 2.9.

Tableau 2.9: Copolymérisation du styrène et du VDM en solution dans le toluène à 110°C amorcée par la MAMA-DAD, $DP_{n,0} = [\text{Monomères}]_0 / [\text{MAMA-DAD}]_0$.

Réf.	[S] (mol.L ⁻¹)	[VDM] (mol.L ⁻¹)	MAMA-DAD (mmol.L ⁻¹)	Toluène (mol.L ⁻¹)	% mol. en VDM ^a	$DP_{n,0}$
P ₁₃	4,0	0,3	23,3	4,8	7	183

^a %mol. en VDM : pourcentage molaire en VDM par rapport à la quantité initiale en monomères.

Le copolymère obtenu possède une masse molaire moyenne en nombre de 10060 g.mol^{-1} et une dispersité de 1,14 (conversion globale molaire = 36,4% après 6h30). Le pourcentage molaire en unités VDM insérées dans le copolymère final est de 21%.

2.2.6. Optimisation de la post-modification du poly(S-co-VDM) par des ligands d'ATRP

Nous avons tout d'abord choisi de modifier le poly(S-co-VDM) par le même ligand d'ATRP que celui utilisé lors de la post-modification du poly(S-co-CMS) : la 2-dipicolylamine (DiPA).

2.2.6.1. Post-modification du poly(S-co-VDM) par la 2-dipicolylamine (DiPA)

Dans la littérature, plusieurs équipes^{32,33} ont étudié l'ouverture des cycles azlactone par une amine primaire. Fournier²⁴, en s'inspirant des recherches de Fréchet³⁴, a modifié un copolymère statistique de poly(S_{0,67}-co-VDM_{0,33}), synthétisé par Si-ATRP (Surface Initiated - Atom Transfer Radical Polymerization : ATRP amorcée à partir d'une surface) et immobilisé sur une résine de Wang, par une amine secondaire, la TEDETA (Figure 2.25). Cette post-modification a été menée dans du DMSO à 65°C pendant 24h en présence du 1,8-diazabicyclo (5.4.0) undéc-7-ène (DBU) qui est un catalyseur souvent utilisé pour l'ouverture du cycle par un alcool³³.

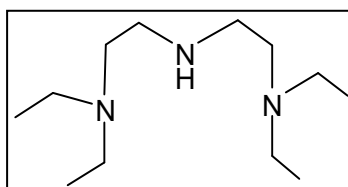


Figure 2.25: Structure de la TEDETA.

L'utilisation de 0,1 éq. de DBU par rapport au cycle azlactone a conduit à une ouverture partielle des cycles. En revanche, en présence d'un équivalent de DBU, l'ouverture des cycles fut totale. Des analyses par spectroscopie IR ont mis en évidence l'absence de la bande caractéristique du cycle azlactone à 1820 cm⁻¹ et l'apparition d'une large bande de vibration à 3300 cm⁻¹ correspondant à la liaison N-H de la fonction amide formée suite à l'ancrage de l'amine. La teneur en azote a été déterminée par analyse élémentaire pour s'assurer que l'ouverture du cycle provenait bien de l'immobilisation du ligand et non d'une hydrolyse due à la présence d'eau résiduelle dans le milieu. Dans ces conditions, un taux de modification par le ligand de 84,6% a été obtenu.

En s'inspirant de ces résultats, nous avons adapté les conditions expérimentales décrites ci-dessus pour la post-modification du poly(S-co-VDM) synthétisé à partir de la MAMA-DAD. Avant de travailler sur ce copolymère, nous avons choisi d'optimiser les conditions d'introduction de la DiPA en utilisant des chaînes de poly(S-co-VDM) obtenues à partir de la MAMA-SG1 (**P**₁₄, **P**₁₅). Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.10. Dans un premier

temps, nous avons effectué une réaction en présence de 2 équivalents de DiPA et 1 équivalent de DBU par rapport au cycle azlactone, dans du DMSO anhydre pendant 48 heures (**P₁₄**, Tableau 2.10). Le polymère a ensuite été précipité dans du cyclohexane et caractérisé par RMN ¹³C (Figure 2.26).

Tableau 2.10: Conditions expérimentales et résultats de l'immobilisation de la DiPA sur les chaînes de poly(*S-co*-VDM) obtenues à partir de la MAMA-SG1 **P₁₄** (**P₁₄**, $M_n = 17400 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,21$, %mol. en VDM = 35,0), **P₁₅** (**P₁₅**, $M_n = 17200 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,18$, %mol. en VDM = 35,9) dans le DMSO anhydre, à 75°C pendant 48h.

Réf.	DBU ^a (éq.)	DiPA ^a (éq.)	Ouverture des cycles azlactone ^b	Taux de post- modification par la DiPA ^b (%mol.)
P₁₄	1	2	partielle	0
P₁₅	2	2	oui	0

^a Nombre d'équivalents calculé par rapport au cycle azlactone

^b Déterminé par RMN ¹H et RMN ¹³C

En comparant les spectres RMN ¹³C du poly(*S-co*-VDM) (Figure 2.26) avant et après modification, nous remarquons la présence simultanée de deux pics à 64,9 ppm (**C₂**) et 57,6 ppm (**C_{2'}**) correspondant aux carbones en alpha des deux groupements méthyle C(CH₃)₂ dans un cycle non ouvert et ouvert respectivement. Aucun pic caractéristique des cycles aromatiques de la DiPA (entre 120 et 160 ppm) n'a été observé. En revanche, suite à l'ouverture du cycle azlactone (sans modification), deux nouveaux pics apparaissent à 173,6 ppm (**C_{3'}**) et 179,9 ppm (**C_{4'}**) qui sont attribués respectivement aux carbones de la fonction amide et de la fonction acide carboxylique. Le pic à 181,45 (**C₄**) correspond au carbone de la fonction ester du cycle azlactone qui n'a pas été ouvert. Des pics dus au DBU résiduel sont présents sur le spectre ce qui montre que la précipitation dans le cyclohexane est inefficace pour retirer le DBU n'ayant pas réagi.

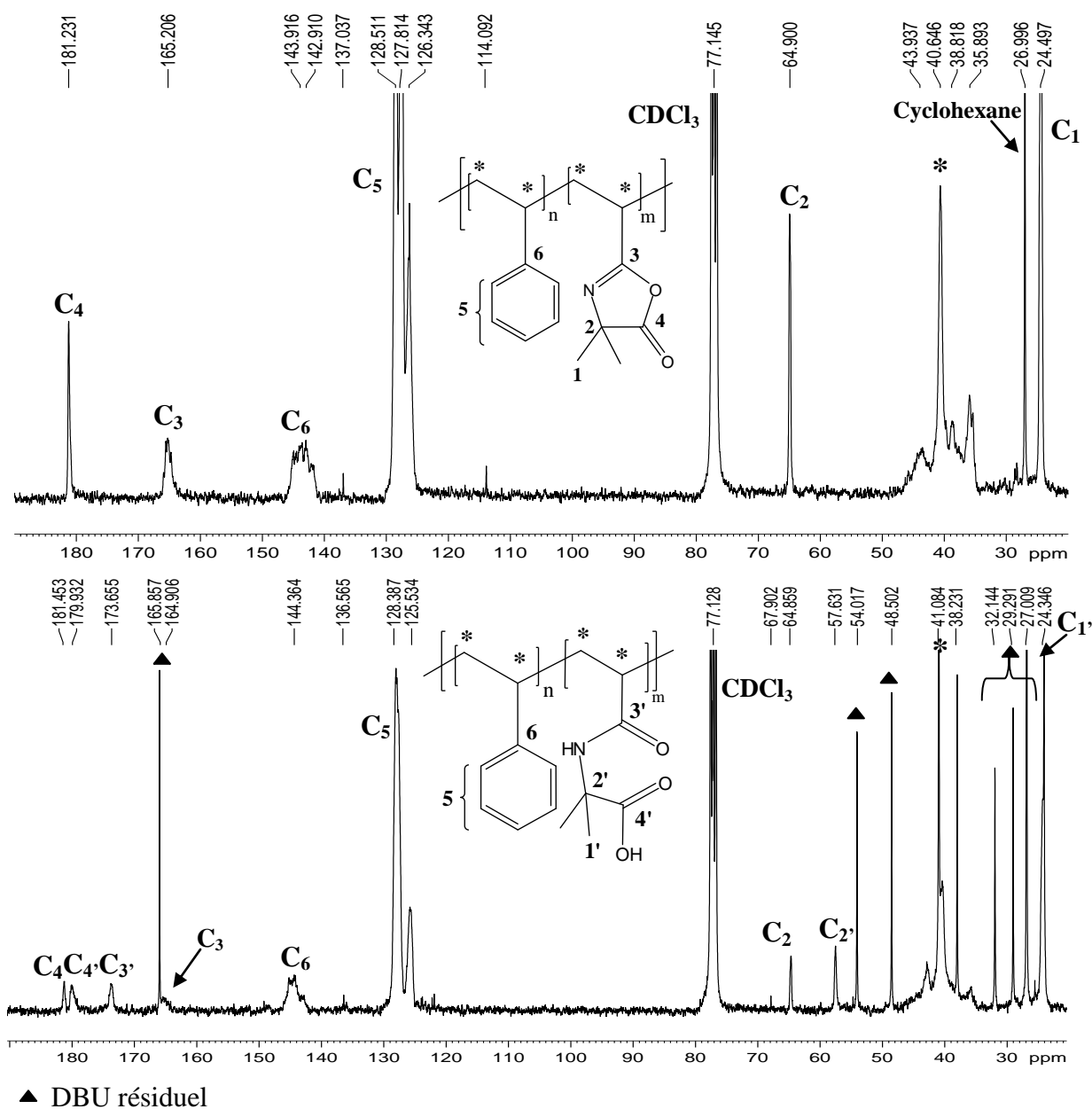


Figure 2.26: Spectres RMN ^{13}C du poly(*S-co-VDM*) obtenu à partir de la MAMA-SG1 avant (en haut) et après sa modification par la DiPA (en bas) (75,4 MHz, CDCl_3).

L'analyse du spectre RMN ^1H dans le CDCl_3 (Figure 2.27) est en accord avec celle du spectre RMN ^{13}C . Une quasi absence des pics caractéristiques de la DiPA à 3,8 ppm et 8,4 ppm a été constatée montrant que les molécules de DiPA n'ont pas réagi.

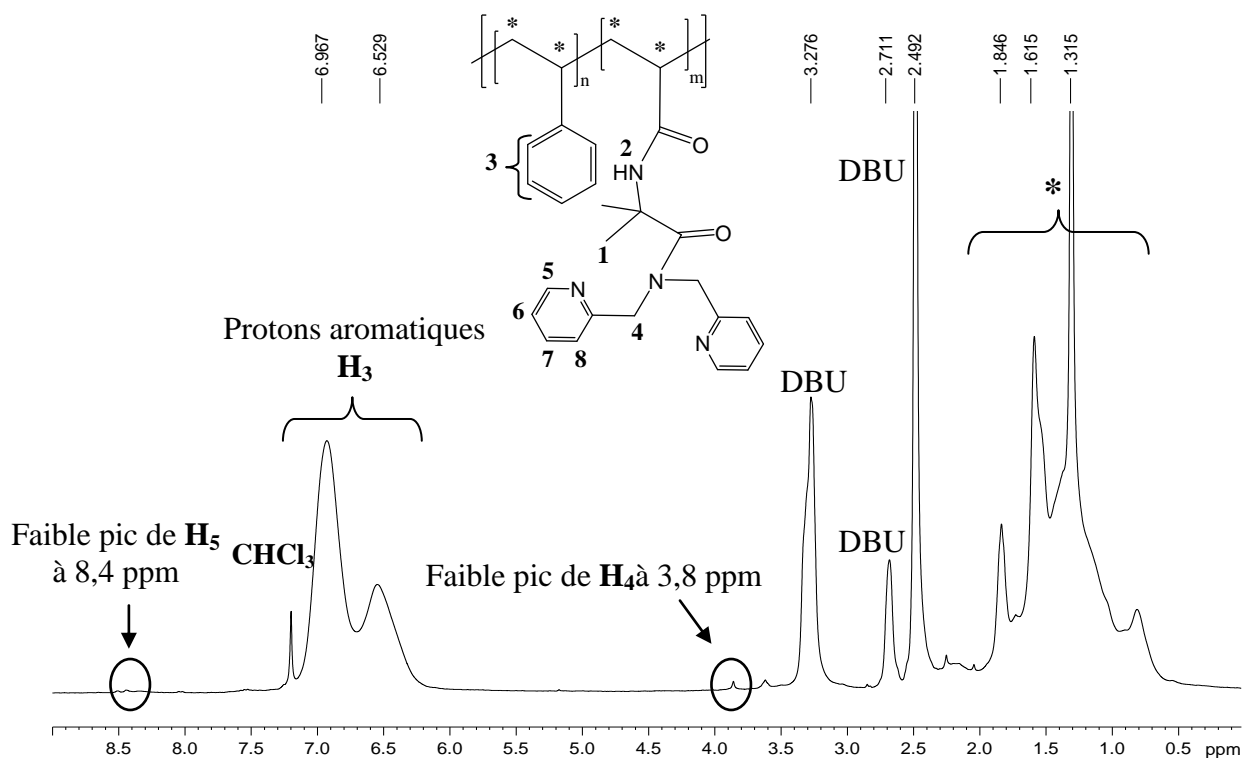


Figure 2.27: Spectre RMN ^1H du poly(S-co-VDM) obtenu à partir de la MAMA-SG1 après la réaction de post-modification par la DiPA (200 MHz, CDCl_3).

Nous pouvons donc en conclure que ces conditions expérimentales sont inadaptées pour la post-modification du copolymère par la DiPA. Nous avons refait la réaction de post-modification dans les mêmes conditions mais en présence de deux équivalents de DBU par rapport au cycle azlactone (**P**₁₅, Tableau 2.10). En comparant les spectres RMN ^{13}C du copolymère avant et après la post-modification (Annexe 3.2), une disparition totale du pic à 65 ppm (**C**₂) a été notée indiquant une ouverture totale des cycles azlactone. Cependant, aucun pic relatif à la DiPA n'a été observé. Nous n'avons donc pas réussi à modifier le copolymère par la DiPA en présence de deux équivalents de DBU malgré l'utilisation d'un solvant préalablement séché. Selon la structure de l'amine secondaire utilisée (TEDETA ou DiPA), nous observons donc une grande différence de réactivité. Nous pensons à une diminution de la réactivité de l'amine secondaire (DiPA) vis-à-vis des unités azlactone en raison d'un plus fort encombrement stérique (présence des deux cycles pyridine) par rapport à l'amine secondaire aliphatique (TEDETA).

2.2.6.2. Post-modification du poly(S-co-VDM) par la dipicolylpropylamine (DiPPA)

Suite à ces résultats, nous avons décidé d'utiliser un autre ligand aromatique dérivé de la DiPA : la dipicolylpropylamine (DiPPA) (Figure 2.28).

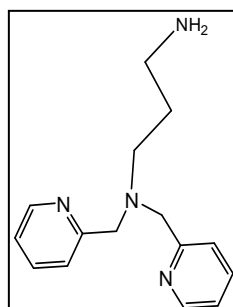


Figure 2.28: Structure de la dipicolylpropylamine (DiPPA).

Notre choix s'est porté sur cette amine pour les raisons suivantes:

- Tout d'abord, cette molécule est tridentée, capable de complexer le cuivre et possède surtout une fonction amine primaire qui est théoriquement plus réactive qu'une amine secondaire vis-à-vis des cycles azlactone.
- De plus, elle devrait permettre une meilleure flexibilité des sites catalytiques. Ainsi, une meilleure accessibilité des chaînes en croissance lors de l'ATRP du MMA est envisageable.

La synthèse de la dipicolylpropylamine³⁵ (DiPPA) a été effectuée en deux étapes à partir de la DiPA (Figure 2.29). La première étape consiste à faire réagir le 3-bromopropylphthalimide avec la 2-dipicolylamine en présence d'iodure de tétrabutylammonium et de carbonate de sodium dans du THF anhydre. Après purification sur colonne de silice, une huile légèrement orange a été obtenue avec un rendement de 32%. Ensuite, une déprotection dans l'éthanol en présence de monohydrate d'hydrazine a été effectuée permettant l'obtention du ligand tridenté comportant une fonction amine primaire avec un rendement de 94%. La structure de la molécule a été confirmée par RMN ¹H (chapitre 6).

Nous nous sommes ensuite focalisés sur la détermination des conditions optimales pour post-modifier les chaînes avec la DiPPA.

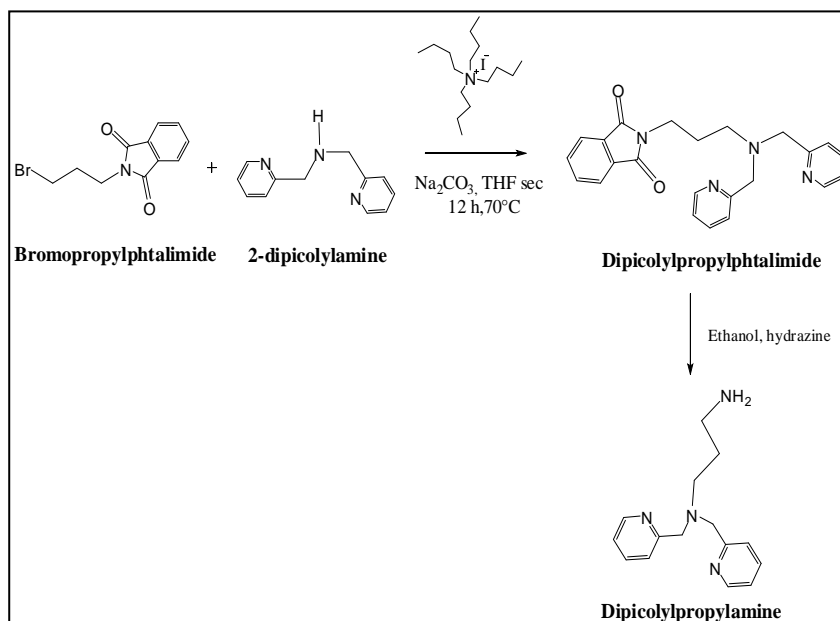


Figure 2.29: Schéma de la stratégie de synthèse de la dipicolylpropylamine.

Nous avons entrepris des études préliminaires dans les mêmes conditions que celles mentionnées précédemment en utilisant des chaînes de poly(S-co-VDM) obtenues à partir d'une alcoxyamine nommée : MONAMS (2-[*N-tert*-butyl-*N*-(1-diéthoxyphosphoryl-2,2'-diméthylpropyl)aminoxyl]propionate de méthyle). Deux copolymères de M_n différentes ont été testés (**P₁₆** et **P₁₇**). Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 2.11.

Tableau 2.11: Conditions expérimentales et résultats de l'immobilisation de la DiPPA sur les chaînes de poly(S-co-VDM) obtenues à partir de la MONAMS, **P₁₆** (**P₁₆**, $M_n = 17200 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,21$, % mol. en VDM = 23,5), **P₁₇** (**P₁₇**, $M_n = 5520 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,12$, % mol. en VDM = 28,8) dans le DMSO anhydre, à 75°C pendant 48h.

Réf.	DBU ^a (éq.)	DiPPA ^a (éq.)	Taux de post-modification par la DiPPA ^b (%mol.)
P₁₆	2	2	99,0
P₁₇	2	2	95,2

^a Nombre d'équivalents calculé par rapport au cycle azlactone.

^b Déterminé par RMN ¹H.

Après réaction, ces copolymères ont été purifiés par dialyse dans l'acétone pendant 3 jours pour éliminer la DiPPA et le DBU résiduels. Après séchage, ces produits ont été caractérisés par RMN ^1H . L'analyse des spectres RMN ^1H dans le CD_2Cl_2 atteste de la réussite de l'introduction du ligand au sein des chaînes grâce à la présence des pics caractéristiques de la DiPPA. Nous ne présentons ici que le spectre RMN ^1H du copolymère **P₁₆'** (Figure 2.30).

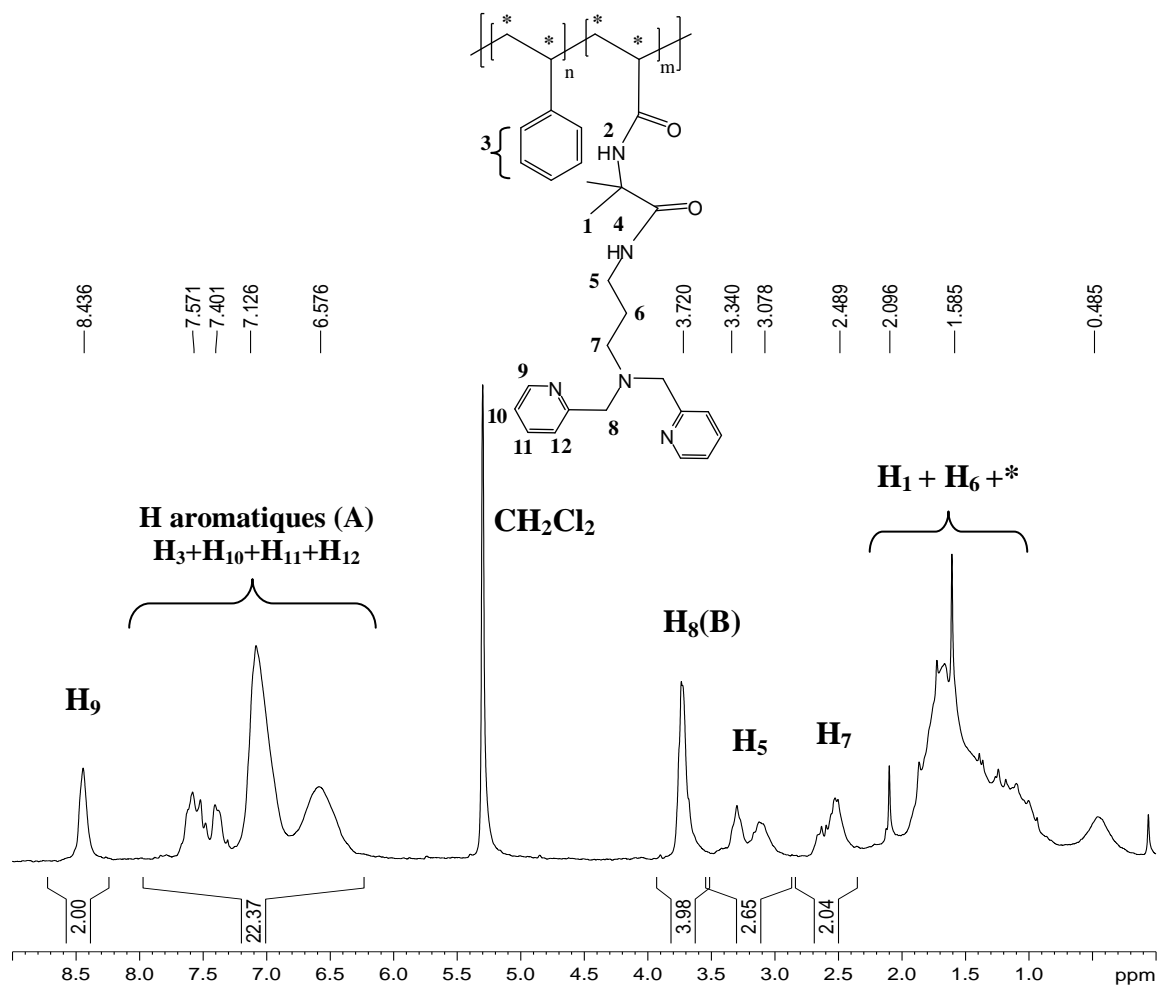


Figure 2.30: Spectre RMN ^1H du poly(*S-co-VDM* modifiés par la DiPPA) (**P₁₆'**) obtenu à partir de la MONAMS (200 MHz, CD_2Cl_2).

Il a été possible d'accéder au pourcentage de VDM modifié au sein de la chaîne à partir du spectre RMN ^1H . En fixant l'intégrale du pic à 8,43 ppm (correspondant aux protons en alpha de l'azote du cycle aromatique du motif 2-dipicolylamine (**H₉**)) à 2, nous nous sommes basés sur les intégrales des protons aromatiques relatifs à la DiPPA et au styrène (A) (entre 6

et 8 ppm) ainsi que sur l'intégrale du pic relatif à la DiPPA à 3,72 ppm (B) correspondant aux CH_2 en alpha de l'azote du motif 2-dipicolylamine (**H₈**). Le calcul est détaillé en dessous.

$$\left. \begin{aligned} n_S &\propto \frac{A-6 (H_{10}+H_{11}+H_{12})}{5 (H_3)} \\ n_{DiPPA} &\propto \frac{B}{4 (H_8)} \end{aligned} \right\} \begin{aligned} \% \text{ mol. en DiPPA} &= \frac{n_{DiPPA}}{n_{DiPPA} + n_S} \times 100 \\ \% \text{ mol. en VDM}_{\text{modifié}} &= \frac{\% \text{ mol. en DiPPA}}{\% \text{ mol. en VDM}_{\text{initial}}} \times 100 \end{aligned}$$

La post-modification avec la DiPPA est donc quasi quantitative dans ces conditions pour des copolymères de $M_n < 20000 \text{ g.mol}^{-1}$ (Tableau 2.11). L'analyse des spectres RMN ^{13}C dans le $CDCl_3$ appuie les résultats obtenus par RMN 1H . A titre d'exemple, en comparant les spectres du copolymère **P₁₆** avant et après modification par la DiPPA (Figure 2.31), nous notons l'absence totale des pics correspondant au cycle azlactone à 65,3 ppm (**C₂**), 166,1 ppm (**C₃**) et 182,1 ppm (**C₄**) et la présence des pics caractéristiques de la DiPPA. De plus, le pic à environ 174 ppm indique la présence des carbones des fonctions amide formées (**C_{3''}**+**C_{4''}**) suite à l'introduction de la DiPPA dans les chaînes. Nous n'observons pas le pic à 178 ppm relatif au carbone de la fonction acide ce qui indique que l'hydrolyse est faible dans ces conditions.

L'analyse par spectroscopie FT-IR du copolymère poly(*S-co-VDM*) (**P₁₇**, Tableau 2.11) montre la présence des bandes caractéristiques des cycles azlactone²⁴ à 1820 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$) et à 1668 cm^{-1} ($\nu_{C=N}$) (Figure 2.32). Après post-modification du copolymère par la DiPPA (**P_{17'}**), l'analyse du spectre IR met en évidence l'ouverture du cycle par le ligand. Nous notons la disparition totale de la bande de vibration ($\nu_{C=O}$) à 1820 cm^{-1} et l'apparition des bandes caractéristiques des fonctions amide formées à 1650 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$: vibration d'élongation) et à 3300 cm^{-1} (ν_{N-H} : vibration d'élongation).

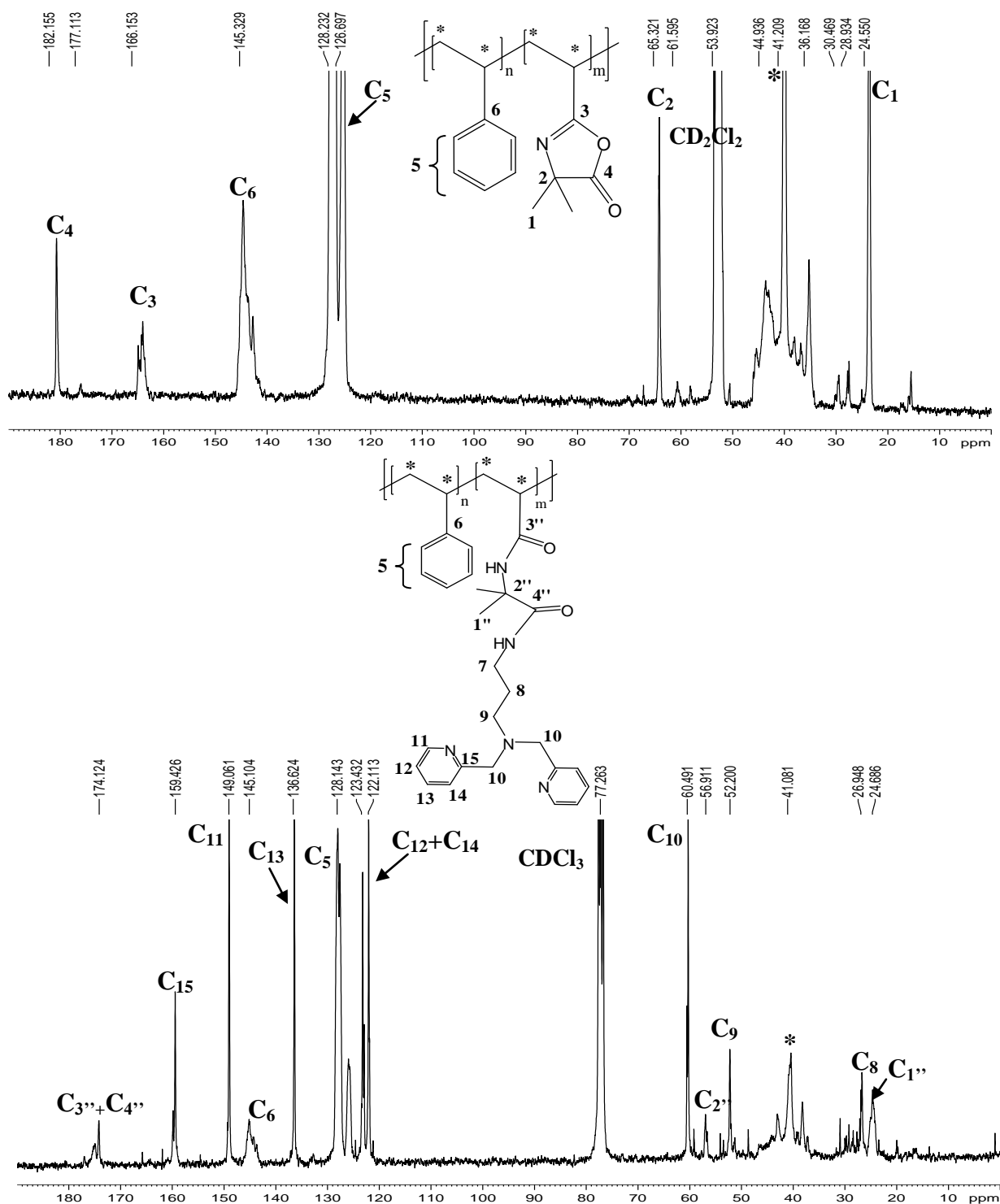


Figure 2.31: Spectres RMN ^{13}C du poly(*S-co-VDM* modifiés par la DiPPA) (P_{16}') obtenu à partir de la MONAMS avant (en haut, 75,4 MHz, CD_2Cl_2) et après sa modification avec la DiPPA (en bas, 75,4 MHz, CDCl_3).

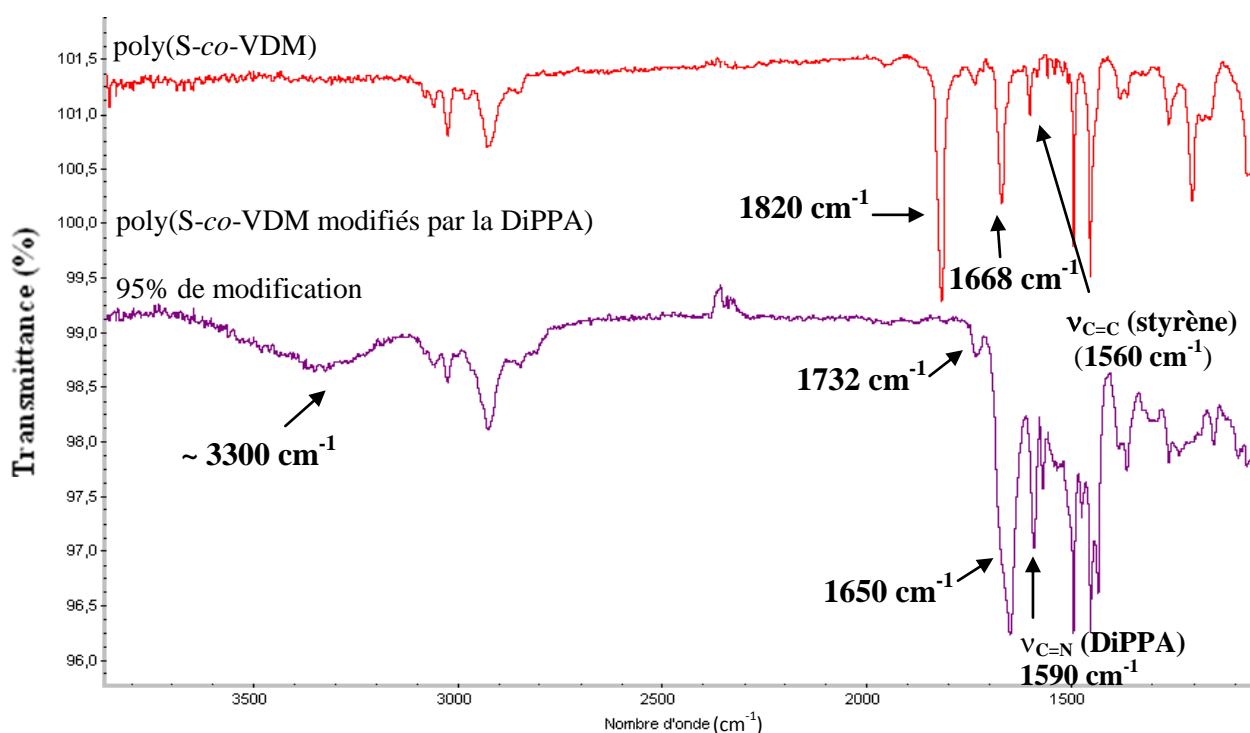


Figure 2.32: Superposition des spectres IR du copolymère poly(S-co-VDM) (P_{17}) avant et après post-modification par la DiPPA (taux de modification par la DiPPA = 95%).

L'introduction de la DiPPA est également confirmée par la présence de la bande de vibration ($\nu_{C=N}$) des cycles aromatiques de la DiPPA à 1590 cm^{-1} . Par ailleurs, nous notons la présence d'une faible bande à 1732 cm^{-1} caractéristique de l'acide formé²³ suite à l'hydrolyse du cycle.

Suite à ces résultats, nous pouvons dire que ces conditions expérimentales sont adaptées pour l'introduction de la DiPPA sur les chaînes avec un taux de post-modification supérieur à 95%. Comme nous l'avons déjà mentionné, Fournier²⁴ a immobilisé la TEDETA (amine secondaire aliphatique) sur deux supports fonctionnalisés azlactone : une structure homopolymère Wang-g-PVDM et une structure copolymère statistique Wang-g-P($S_{0,67}$ -stat-VDM $_{0,33}$). Des taux de modification, déterminés par analyse élémentaire de l'azote, de 85% pour le copolymère statistique et 83% pour l'homopolymère avaient été obtenus. Avec la DiPPA, le taux de modification est donc plus élevé ce qui pourrait s'expliquer par une réactivité plus importante de l'amine primaire vis-à-vis des cycles azlactone par rapport à l'amine secondaire utilisée par Fournier²⁴ et que dans notre cas, la post-modification des

copolymères par la DiPPA est effectuée en milieu homogène. L'échec de la modification par la DiPA a donc été résolu en utilisant la DiPPA en raison de la présence dans cette molécule d'une chaîne alkyle flexible et d'une fonction amine primaire permettant une meilleure réactivité vis-à-vis des cycles azlactone.

Dans la continuité de ce travail, nous avons conservé ces conditions expérimentales pour modifier les chaînes de poly(*S-co-VDM*) obtenues par l'alcoxyamine MAMA-DAD. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 2.12.

Tableau 2.12: Conditions expérimentales et résultats de l'immobilisation de la DiPPA sur les chaînes de poly(*S-co-VDM*) obtenues à partir de la MAMA-DAD, **P₁₂** (**P₁₂**: $M_n = 17240$ g.mol⁻¹, $\mathcal{D} = 1,04$, %mol. en VDM = 19,9), **P₁₃** (**P₁₃**: $M_n = 10060$ g.mol⁻¹, $\mathcal{D} = 1,14$, %mol. en VDM = 21,1) dans le DMSO anhydre, à 75°C pendant 48h.

Réf.	DBU ^a (<i>éq.</i>)	DiPPA ^a (<i>éq.</i>)	Taux de modification par la DiPPA ^b (%mol.)
P₁₂	2	2	75,3
P₁₃	2	2	68,7

^aNombre d'équivalents de DiPA et de DBU calculé par rapport au cycle azlactone.

^bDéterminé par RMN ¹H.

Après avoir effectué des dialyses dans l'acétone pendant 3 jours, ces copolymères ont été caractérisés par RMN ¹H. Le taux de modification par la DiPPA, déterminé par RMN ¹H, est très inférieur à 95% contrairement aux chaînes de poly(*S-co-VDM*) modifiés par la DiPPA)-MONAMS. Des modifications partielles de 68,7 et 75,3% ont été obtenues (Tableau 2.12). La présence du motif DAD en extrémité de chaîne semble donc avoir une influence sur l'efficacité de la post-modification.

Comme dans le cas de la post-modification du copolymère obtenu par la MONAMS, l'analyse par RMN ¹³C du copolymère **P₁₃** (Annexe 3.3) montre l'absence des pics caractéristiques du cycle azlactone et la présence de ceux de la DiPPA traduisant l'introduction du ligand sur les chaînes sans hydrolyse du cycle car nous n'observons pas de

pic à environ 178 ppm relatif au carbone de la fonction acide. Cependant, les résultats de l'analyse du spectre RMN ^1H (Annexe 3.4) ne sont pas en accord avec ces constatations car une ouverture partielle et non totale des cycles azlactone par la DiPPA a été constatée.

L'analyse du spectre IR du copolymère (\mathbf{P}_{15}) dont les cycles VDM sont hydrolysés (Figure 2.33) montre l'apparition d'une bande ($\nu_{\text{C=O}}$) caractéristique de la fonction acide à 1732 cm^{-1} qui est plus intense comparée à celle observée dans le spectre IR du copolymère modifié à 95% par la DiPPA (\mathbf{P}_{17}). Par contre, l'analyse du spectre IR du copolymère dont des unités VDM ont été modifiées à ~69% (\mathbf{P}_{13}) ne montre pas la présence de cette bande. Une détermination par analyse élémentaire de la teneur en azote des copolymères avant et après modification avec la DiPPA serait envisageable afin de confirmer ces résultats. Pour la suite du travail, nous avons choisi de travailler avec les taux de modifications partielles de 68,7 et 75,3% déterminés à partir de la RMN ^1H .

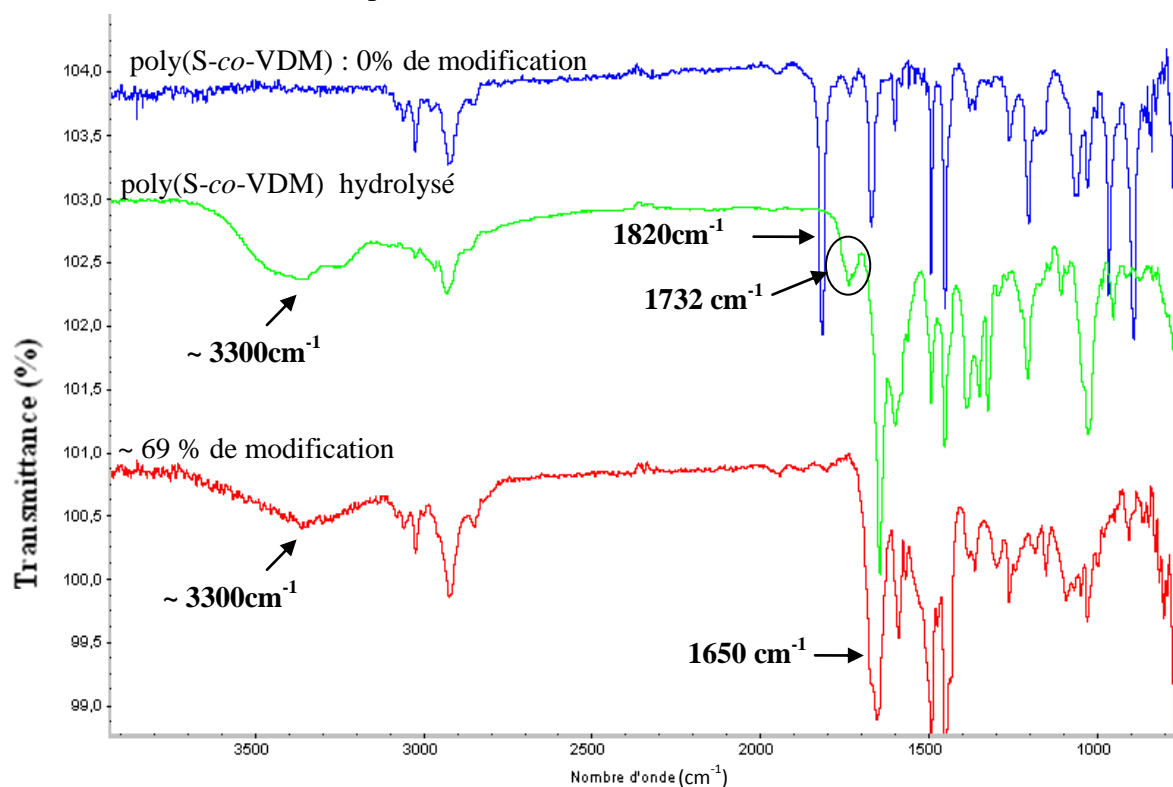


Figure 2.33: Spectres IR des copolymères poly(S-co-VDM) avant et après modification par la DiPPA (taux de modification de \mathbf{P}_{13} ~ 69%).

Les performances catalytiques des poly(*S-co*-VDM modifiés par la DiPPA) obtenus à partir de la MAMA-DAD avant et après leur immobilisation réversible sur des particules de silice modifiées par la thymine seront présentées dans le chapitre 5.

2.3. Conclusion

L'objectif de notre travail étant l'élaboration de nanoparticules hybrides de type SiO_2 @polymère fonctionnel portant des ligands d'ATRP, deux stratégies de synthèse ont été développées. La première stratégie consiste à immobiliser sur un support de silice, des chaînes fonctionnalisées par des ligands d'ATRP d'une manière covalente. Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux effectués par C. Bernhardt³ afin d'optimiser ce système catalytique.

Nous nous sommes donc intéressés à élaborer des nanoparticules hybrides en greffant des chaînes courtes avec des densités de greffage faibles afin d'éviter leur recouvrement à la surface et d'améliorer l'accessibilité des espèces actives et dormantes aux sites catalytiques. Pour cela, nous avons copolymérisé du styrène et du chlorométhylstyrène par NMP en utilisant une alcoxyamine commerciale (MAMA-SG1). Les ligands d'ATRP (la 2-dipicolylamine) ont ensuite été introduits tout au long des chaînes par post-modification. Une activation de la fonction acide carboxylique terminale par un groupement NHS a été réalisée ce qui permettra le greffage covalent des chaînes fonctionnelles sur des particules de silice fonctionnalisées par l'APTES (SiO_2 @ NH_2). Les esters activés en bout de chaîne ont également été modifiés par un aminomonoéthoxysilane (l'APDMES) suite à une amidification dans des conditions douces ce qui permettra un greffage sur des particules de silice Stöber non fonctionnalisées (SiO_2 @OH).

La seconde stratégie de synthèse s'intéresse à plus «homogénéiser» les catalyseurs supportés en faisant appel à la chimie supramoléculaire. Pour cela, des chaînes fonctionnalisées par des ligands d'ATRP pouvant se lier d'une manière réversible sur des particules de silice modifiées ont été élaborées. Tout d'abord, nous avons réussi à synthétiser une nouvelle alcoxyamine contenant le nitroxyde SG1 et une partie radical amorceur portant le motif donneur-accepteur de liaisons hydrogène (DAD) que nous avons appelée MAMA-DAD. Cette alcoxyamine a permis de contrôler efficacement la copolymérisation du styrène et

du VDM par NMP et ainsi d'obtenir des chaînes post-modifiables et α -fonctionnalisées par un dérivé de la diaminopyridine. Les rapports de réactivité des deux monomères déterminés par la méthode de Kelen-Tüdös étendue ($r_{\text{VDM}} = 0,37$, $r_{\text{S}} = 0,16$) ont mis en évidence la synthèse d'un copolymère à gradient plus riche en unités VDM du côté du motif DAD.

Une étude d'optimisation de la réaction de post-modification des chaînes a ensuite été menée avec deux ligands d'ATRP : la 2-dipicolylamine (DiPA) et la dipicolylpropylamine (DiPPA). Nous avons montré que les conditions expérimentales décrites dans la littérature²⁴ ne permettaient pas la modification du copolymère par une amine secondaire encombrée : la 2- dipicolylamine (DiPA). Cependant, la post-modification des chaînes par un ligand similaire mais contenant une chaîne alkyle et une fonction amine primaire (DiPPA) est possible avec un taux de modification variable selon la M_n du copolymère.

Le greffage des chaînes fonctionnelles ayant en extrémité une fonction ester activée (NHS) ou le groupement APDMES sur des particules de $\text{SiO}_2@NH_2$ et de $\text{SiO}_2@OH$ respectivement fera l'objet du prochain chapitre.

Références bibliographiques

1. J. Vinas, N. Chagneux, D. Gignes, T. Trimaille, A. Favier and D. Bertin, *Polymer*, 2008, **49**, 3639-3647.
2. *Thèse de Jérôme Vinas, Université de Provence*, 2008.
3. *Thèse de Claire Bernhardt, Université Pierre et Marie Curie*, 2011.
4. B. Antonioli, B. Buchner, J.K. Clegg, K. Gloe, L. Gotzke, A. Heine, A. Jager, K.A. Jolliffe, O. Kataeva, V. Kataev, R. Klingeler, T. Krause, L.F. Lindoy, A. Popa, W. Seichter and M. Wenzel, *Dalton Trans.*, 2009, 4795-4805.
5. S. Marque, C. Le Mercier, P.Tordo and a. H. Fischer, *Macromolecules*, 2000, **33**, 4403-4410.
6. J. Nicolas, C. Dire, L. Mueller, J. Belleney and B. Charleux, *Macromolecules*, 2006, **39**, 8274-8282.
7. M. J. Mulvihill, B. L. Rupert, R. He, A. Hochbaum, J. Arnold and P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 16040-16041.
8. H. Blas, M. Save, C. Boissière, C. Sanchez and B. Charleux, *Macromolecules*, 2011, **44**, 2577-2588.
9. J. Parvole, L. Ahrens, H. Blas, J. Vinas, C. Boissière, C. Sanchez, M. Save and B. Charleux, *J. Polym. Sci. Part. A : Polym. Chem.*, 2010, **43**, 173-185.
10. J. Yang, S. Ding, M. Radosz and Y. Shen, *Macromolecules*, 2004, **37**, 1728-1734.
11. S. Ding, J. Yang, M. Radosz and Y. Shen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 22-30.
12. D. Wan, K. Satoh and M. Kamigaito, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6882-6886.
13. J. B. Crawford, G. Chen, D. Gauthier, T. Wilson, B. Carpenter, I. R. Baird and G. J. Bridger, *Org. Process Res. Dev.*, 2008, **12**, 823-830.
14. E. Guénin, M. Monteil, N. Bouchemal, T. Prangé and M. Lecouvey, *Eur. J. Org. Chem.*, 2007, **2007**, 3380-3391.
15. K. Das, H. Nakade, J. Penelle and V.M. Rotello, *Macromolecules*, 2004, **37**, 310-314.
16. M.G. Baud, T. Leiser, P. Haus, S. Samlal, A.C. Wong, R.J. Wood, V. Petrucci, M. Gunaratnam, S.M. Hughes, L. Buluwela, F. Turlais, S. Neidle, F.J. Meyer-Almes, A.J. White and M.J. Fuchter, *J. Med. Chem.*, 2012, **55**, 1731-1750.

17. S. M. Heilmann, J. K. Rasmussen and L. R. Krepski, *J. Polym. Sci., A, Polym. Chem.*, 2001, **39**, 3655–3677.
18. M. Goodman and C. B. Glaser, *J. Org. Chem.*, 1954, **35**, 1970.
19. A. Guyomard, D. Fournier, S. Pascual, L. Fontaine and J. F. Bardeau, *Eur. Polym. J.*, 2004, **40**, 2343-2348.
20. A. Tripp, F. Svec and J. M. J. Fréchet, *J. Comb. Chem.*, 2001, 216-223.
21. D.S. Peterson, T. Rohr, F. Svec and J.M.J. Fréchet, *Anal. Chem.*, 2003, **75**, 5328-5335.
22. D. Fournier, S. Pascual, L. Fontaine, *Macromolecules*, 2004, 330-335.
23. *Thèse de David Fournier, Université du Maine, 2005.*
24. D. Fournier, S. Pascual, V. Montembault and L. Fontaine, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 5316-5328.
25. J. M. Messman, B.S. Lokitz, J. M. Pickel and S. M. Kilbey, *Macromolecules*, 2009, **42**, 3933-3941.
26. D. Fournier, S. Pascual, L. Montembault, D.M. Haddelton and L. Fontaine, *J. Comb. Chem.*, 2006, 522-530.
27. N. Gatica, L. Gargallo and D. Radic, *Eur. Polym. J.*, 2002, **38**, 1371-1375.
28. A.D. Azzahari, R. Yahya and A. Hassan, *Sains Malaysiana.* , 2013, **42**, 509-514.
29. T. Kelen and F. Tüdös, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 1974, **1**, 487-492.
30. A. M. Parambil, Y.M. Puttaiahgowda and P. Shankarappa, *Turk. J. Chem.*, 2012, **36**, 397-409.
31. L.G. Stanek, S.M. Heilmann and W. B. Gleason, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2003, **41**, 3027-3037.
32. G. J. Drtina, S. M. heilmann, D. M. Moren, J. K. Rasmussen, L. R. Krepski, R. A. Pranis and T. C. Turek, *Macromolecules*, 1996, **29**, 4486-4489.
33. B. Guichard, C. Noel, D. Reyx, M. Thomas, S. Chevalier and J. P. Senet, *Macromol. Chem. Phys.*, 1998, **199**, 1657-1674.
34. J.A. Tripp, F. Svec and J. M. J. Fréchet, *J. Comb. Chem.*, 2001, **3**, 216-223.
35. S. James, K. P. Maresca, D. G. Allis, J. F. Valliant, W. Eckelman, J. W. Babich and J. Zubieta, *Bioconjugate. Chem.*, 2006, **17**, 579-589.

Chapitre 3

Synthèse de nanoparticules hybrides par immobilisation covalente de chaînes fonctionnelles sur des particules de silice

Sommaire

3.1. Synthèse des supports de greffage	159
3.1.1. Synthèse des particules de silice de type Stöber	160
3.1.2. Fonctionnalisation de la silice Stöber.....	164
3.1.2.1. Fonctionnalisation par l'APTES	164
3.1.2.2. Fonctionnalisation de la silice par un dérivé de la thymine (thymine-NHS)	167
3.1.2.3. Analyse par RMN ¹ H de l'association du couple thymine/diaminopyridine	169
3.2. Greffage covalent des chaînes fonctionnelles sur les particules de silice	170
3.2.1. Méthodes de greffage covalent des chaînes	170
3.2.2. Greffage de poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA) sur des particules de silice Stöber (SiO ₂ @OH) ou fonctionnalisées par l'APTES (SiO ₂ @NH ₂)	172
3.3. Nouvelle stratégie de synthèse de nanoparticules hybrides (support «sans» fonctions résiduelles).....	176
3.3.1. Protection des fonctions amine des particules de silice fonctionnalisées par l'APTES	177
3.3.2. Protection des fonctions silanol des particules de silice Stöber par silanisation.....	178
3.3.3. Protection des fonctions résiduelles présentes sur les nanoparticules hybrides.....	180
3.3.3.1. Protection des fonctions amine résiduelles des nanoparticules hybrides par l'anhydride phtalique.....	180
3.3.3.2. Protection des fonctions silanol résiduelles des nanoparticules hybrides par le TMES	182
3.4. Conclusion.....	184

3. Synthèse des nanoparticules hybrides par immobilisation covalente de chaînes fonctionnelles sur des particules de silice

Ce chapitre porte sur la synthèse de nanoparticules hybrides qui seront ensuite utilisées comme support catalytique pour la polymérisation du MMA par ATRP (Cf. Chapitres 4 et 5). Nous présenterons dans un premier temps la synthèse et la fonctionnalisation des particules de silice permettant de greffer d'une manière covalente ou réversible les chaînes fonctionnalisées par les ligands d'ATRP. La méthode par greffage covalent des chaînes sur la surface des particules de silice sera ensuite décrite.

3.1. Synthèse des supports de greffage

Notre choix s'est orienté vers la silice dense dite « Stöber » pour diverses raisons. Tout d'abord, la silice est un matériau peu coûteux, faiblement réactif et stable thermiquement. Le diamètre des particules peut être contrôlé en adaptant les concentrations initiales en réactifs introduits dans le milieu réactionnel. De plus, la modification chimique de sa surface est relativement aisée. Nous avons choisi de travailler avec une silice dense (non poreuse) afin de s'affranchir des problèmes de diffusion et de gêne stérique dus au confinement des chaînes lors de l'utilisation des nanoparticules hybrides pour la catalyse supportée en ATRP. Dans ce travail, nous avons ciblé des particules dont le diamètre moyen est inférieur à 200 nm suite aux travaux de Faucher et Zhu¹ qui postulent que l'isolation géographique des sites catalytiques est responsable des problèmes de désactivation rencontrés en ATRP supportée. En effet, si la distance entre particules est trop élevée, l'activation et la désactivation d'une même chaîne macromoléculaire par des particules différentes est impossible pendant le temps de vie du radical. Par conséquent, il faut réduire la distance inter-particulaire en augmentant la concentration particulaire ce qui peut se faire en réduisant la taille des particules (pour une quantité de silice donnée).

3.1.1. Synthèse des particules de silice de type Stöber

Procédé sol-gel

La silice colloïdale est définie comme une dispersion stable de particules dans un milieu liquide (eau, alcool, solvant organique). Parmi les nombreuses méthodes qui ont été développées pour synthétiser des particules de silice, celle que nous avons choisi d'utiliser dans ce travail de thèse est la voie sol-gel².

Les particules de silice sont formées par hydrolyse-condensation d'un alcoxyde de silicium, le plus souvent le tétraéthoxysilane (TEOS). Ce mode de synthèse est simple et réalisé à température modérée. Stöber *et al.*³ ont été parmi les premiers, en 1968, à décrire une voie de synthèse en milieu eau-alcool-ammoniacal permettant d'obtenir des particules de forme sphérique et relativement monodisperses. Le diamètre des particules ainsi obtenues varie de 0,01 μm à 2 μm selon les conditions de synthèse mises en œuvre. Suite à ces travaux, de nombreuses équipes^{4,5} se sont intéressées à produire des particules de taille mieux définie et plus monodisperses en essayant de comprendre le mécanisme de formation des particules de silice. Afin d'améliorer le procédé de synthèse, l'influence de plusieurs paramètres⁵, tels que la concentration, la température et le temps de réaction, sur la taille et la polydispersité des particules synthétisées par la voie sol-gel a été étudiée.

Réactions intervenant lors du procédé sol-gel

La voie sol-gel est caractérisée par des réactions d'hydrolyse-condensation (Figure 3.1). Les mécanismes et les cinétiques de ces deux réactions qui ont lieu simultanément dépendent fortement de plusieurs paramètres tels que le type de catalyse (basique ou acide), la nature des substituants de l'alcoxysilane, la concentration du catalyseur ou la nature du solvant. Dans cette partie, ces paramètres ne seront pas discutés. Une brève description de ces deux réactions sera présentée.

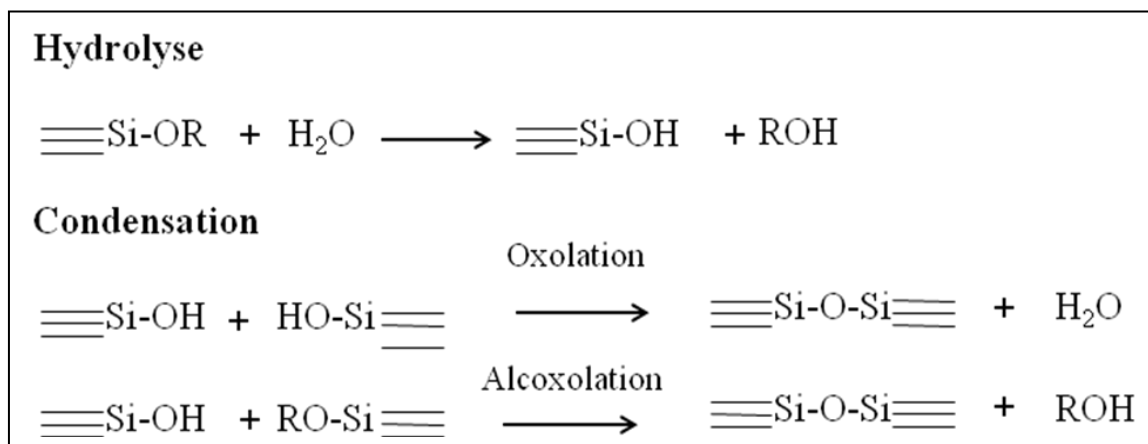


Figure 3.1: Réactions mises en jeu lors de la formation des particules de silice.

L'hydrolyse

L'hydrolyse correspond à la conversion par substitution nucléophile d'un groupement alcoxy en une fonction hydroxy libérant une molécule d'alcool et permettant la formation d'une fonction silanol réactive. La cinétique de la réaction est gouvernée par le type de catalyse : elle peut être catalysée en milieu acide ou basique. L'hydrolyse est généralement favorisée en milieu acide.

La condensation

Les fonctions silanol formées lors de l'étape d'hydrolyse entraînent la formation des ponts siloxanes Si-O-Si selon deux types de réactions : condensation de deux groupements silanols et libération d'une molécule d'eau (oxolation) ou condensation entre une fonction alcoxysilyle et une fonction silanol et libération d'un alcool (alcoxolation). Comme pour l'hydrolyse, ces deux réactions sont des réactions de substitution nucléophile.

Synthèse et caractérisation

Nous avons synthétisé des particules de silice de type Stöber par voie sol-gel à partir de l'hydrolyse/condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) en milieu basique en respectant un

rapport TEOS/NH₄OH/H₂O/EtOH égal à 1/1,5/26,5/73. Le protocole de synthèse est détaillé dans la partie expérimentale (Chapitre 6).

Les particules de silice ont été analysées par microscopie électronique en transmission (MET) et les clichés montrent des particules sphériques denses et individualisées (Figure 3.2).

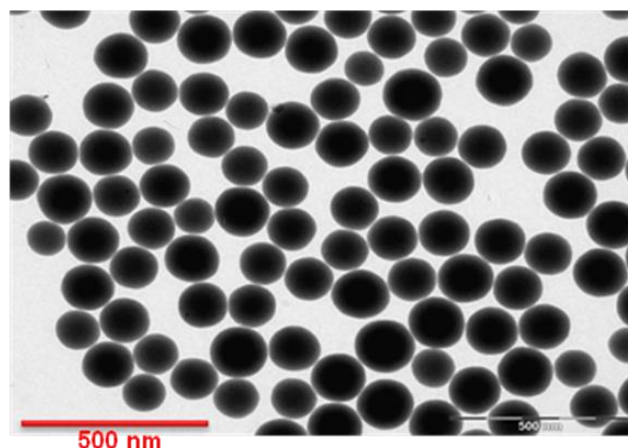


Figure 3.2: Cliché de MET des particules de silice Stöber.

Différents lots de silice ont été synthétisés d'une manière similaire et ont également été caractérisés par physisorption d'azote (méthode BET). Les caractéristiques de ces lots sont détaillées dans le Tableau 3.1.

La surface spécifique (en m².g⁻¹) a été calculée à partir du diamètre moyen déterminé à partir des clichés obtenus par MET et de la mesure des diamètres d'au moins 500 particules en utilisant l'équation 3.1⁶.

$$S_{\text{spé.}} = \frac{6}{\rho \times D_n} \quad \text{Equation 3.1}$$

où D_n : diamètre moyen en nombre des particules, obtenu par analyse des images TEM (en m),
 ρ : masse volumique de la silice dense ($2,27 \cdot 10^{+6} \text{ g.m}^{-3}$)^{7, 8}.

Tableau 3.1: Caractéristiques des lots de particules de silice Stöber synthétisés.

Réf.	Caractérisation par MET		Caractérisation par BET	
	D _n (nm)	Ecart-type ^a	S _{spé.} (m ² .g ⁻¹)	S _{spé.} (m ² .g ⁻¹)
S ₁	192	14,3	13,7	18,5
S ₂	165	13,9	16,0	37,6
S ₃	167	16,5	15,8	35,6
S ₄	170	15,2	15,5	30,5

^a Ecart-type du diamètre moyen en nombre (D_n).

Malgré la conservation d'un rapport molaire identique en réactifs pour chaque synthèse, une différence entre les tailles des particules est notée (surtout pour le premier lot). Cette différence pourrait s'expliquer par un temps de réaction plus long pour les lots S₂, S₃ et S₄ (89h) que pour le premier lot S₁ (60h). D'autres paramètres (la vitesse d'agitation, la température ambiante, etc...) pourraient également influencer la taille des particules.

Les valeurs des surfaces spécifiques obtenues par physisorption d'azote (BET) sont plus élevées que celles obtenues par MET. Cette différence, expliquée par une microporosité interne, a été déjà rapportée dans la littérature⁹⁻¹², principalement par Lecloux *et al.*¹³ qui ont étudié les isothermes de physisorption d'azote de particules de silices colloïdales monodisperses en fonction du diamètre des particules (allant de 8 à 200 nm). Une deuxième explication concerne le fait que la surface spécifique déterminée par MET est calculée en supposant que les particules sont sphériques, denses, monodisperses et non poreuses. Nous pouvons également remarquer que plus les particules sont petites, plus la surface spécifique déterminée par la physisorption d'azote est importante. Cette tendance a été aussi retrouvée dans les travaux de Lecloux *et al.*¹³ et de Blaaderen¹⁴.

La porosité des particules Stöber^{12,14,15} a fait sujet de plusieurs divergences et demeure controversée. Dans la littérature, les densités de greffage sont déterminées soit en utilisant la surface spécifique (BET)^{16 17} ou celle déterminée par MET^{18,19}. Pour la suite de notre étude,

nous avons fait le choix de retenir la surface spécifique déterminée par physisorption d'azote car elle semble être plus correcte en faisant intervenir la porosité des particules.

3.1.2. Fonctionnalisation de la silice Stöber

Introduction

La fonctionnalisation d'une surface de silice permet d'introduire des fonctions chimiques différentes des fonctions silanol à la surface. Ceci est rendu possible grâce à la réaction entre les fonctions silanol et des molécules telles que les chlorosilanes^{20,21} et les alcoxysilanes^{2,22}. Le greffage de chlorosilane entraîne un dégagement d'acide (HCl) susceptible de déstabiliser la dispersion des particules. Dans le cas d'un alcoxysilane, le seul sous-produit formé lors du greffage est un alcool (généralement de l'éthanol) qui est inerte vis-à-vis de la stabilité de la dispersion des particules.

Après examen de la littérature, nous avons choisi d'utiliser des alcoxysilanes. Ils peuvent être classés en 3 catégories (a) mono, (b) di et (c) trifonctionnels. Il est possible de jouer sur leur structure pour moduler leur réactivité et trouver un bon compromis entre l'efficacité du greffage et la stabilité de la molécule. L'alcoxysilane doit être suffisamment stable pour éviter des réactions indésirables d'auto-condensation et doit favoriser en même temps une densité de greffage élevée à la surface des particules. En d'autres termes, plus le nombre de groupements alcoxy est élevé, plus la capacité à se greffer à la surface des particules est importante. Cependant, plus les groupements alcoxy sont réactifs, plus la probabilité d'auto-condensation des précurseurs augmente. En prenant en considération ces données, nous avons opté pour un aminosilane triéthoxylé, le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES).

3.1.2.1. Fonctionnalisation par l'APTES

Pour le greffage par «grafting onto» (Cf. paragraphe 3.2.1) des chaînes fonctionnelles ayant en extrémité une fonction ester activée, la silice a été préalablement fonctionnalisée

avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES) (Figure 3.3) afin d'introduire des fonctions amine en surface ($\text{SiO}_2@\text{NH}_2$) nécessaires au couplage.

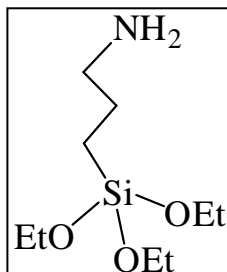


Figure 3.3: Structure de l'APTES.

La fonctionnalisation de la silice se fait dans des conditions douces par réaction de condensation entre les fonctions silanol présentes à la surface des particules et les fonctions éthoxysilyle de l'APTES. Le protocole est détaillé dans la partie expérimentale (Chapitre 6). La silice Stöber (1 éq. en fonction OH, 5 fonctions $\text{OH}\cdot\text{nm}^{-2}$)²³ est placée sous vide à 120°C pendant 1h30 pour éliminer les molécules d'eau et les molécules organiques résiduelles adsorbées sur la surface puis refroidie à température ambiante et mise sous N_2 . Ensuite du toluène sec (considéré en général comme un bon solvant pour la fonctionnalisation de particules de silice) et de l'APTES (1,4 éq.) ont été introduits dans le milieu réactionnel. La fonctionnalisation est menée pendant une nuit à 35°C sous N_2 .

Après lavages et séchage, les particules ont été caractérisées par analyse thermogravimétrique (ATG). Lors de l'analyse, la silice modifiée est calcinée sous azote jusqu'à 800°C à une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. En raison de la présence d'une quantité variable d'eau physisorbée à la surface des particules qui peut venir perturber l'exactitude de la mesure, la perte de masse a été calculée entre 120°C et 800°C afin de ne pas prendre en compte la perte d'eau.

Plusieurs lots de silices fonctionnalisées par l'APTES ($\text{SiO}_2@\text{NH}_2$) ont été synthétisés. Les thermogrammes obtenus avant (S_5 , $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 29 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ et $G_{\text{OH}} = 5 \text{ molécules}\cdot\text{nm}^{-2}$) et après fonctionnalisation (S_5) sont présentés dans la Figure 3.4. La densité de greffage (G_{APTES}) est déterminée à partir des pourcentages de perte de masse de la silice avant et après greffage de la molécule (Tableau 3.2) selon l'équation 3.2.

Equation 3.2: Calcul de la densité de greffage $G_{\text{APTÉS}}$ (en molécules.nm⁻²) de l'APTÉS à la surface des particules de silice Stöber de surface spécifique, $S_{\text{spé.}}$ (BET).

$$G_{\text{APTÉS}} = \frac{\frac{W\%_{120-800}(\text{SiO}_2@\text{NH}_2)}{100 - W\%_{120-800}(\text{SiO}_2@\text{NH}_2)} - \frac{W\%_{120-800}(\text{silice})}{100 - W\%_{120-800}(\text{silice})}}{M_{\text{APTÉS}} \times S_{\text{spé.}}} \times N_A$$

Où

$S_{\text{spé.}}$: surface spécifique (nm².g⁻¹)

N_A : nombre d'Avogadro (6,02.10²³.mol⁻¹)

$W\%_{120-800}$: perte de masse déterminée par ATG entre 120 et 800°C (%)

$M_{\text{APTÉS}}$: masse molaire de la partie organique greffée de l'APTÉS = 58 g.mol⁻¹

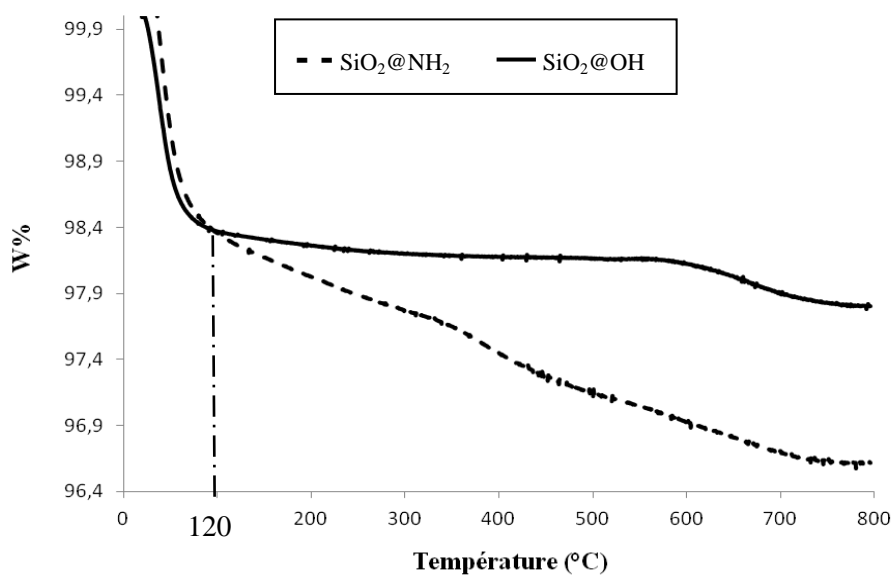


Figure 3.4: Superposition des thermogrammes de l'échantillon de silice Stöber avant (S_5) et après fonctionnalisation par l'APTÉS (S_5' , SiO₂@NH₂).

Tableau 3.2: Pertes de masse des particules de silice Stöber avant et après greffage de l'APTES entre 120°C et 180°C et les densités de greffage correspondantes.

Réf. de SiO ₂ @NH ₂	Réf. de SiO ₂ @OH	S _{spé.} (BET) (m ² .g ⁻¹)	W% ₁₂₀₋₈₀₀ (SiO ₂ @OH)	W% ₁₂₀₋₈₀₀ (SiO ₂ @NH ₂)	G _{APTES} (molécules.nm ⁻²)
S ₂	S ₂	37,6	0,87	2,22	3,8
S ₃	S ₃	35,6	0,95	2,25	3,9
S ₄	S ₄	30,5	1,28	2,66	4,9
S ₅	S ₅	29,0	0,53	1,64	4,0

Les valeurs obtenues pour le greffage de l'APTES sur les particules Stöber correspondent à celles reportées dans la littérature.²⁴ Nous utiliserons les particules fonctionnalisées S₅ pour le greffage des copolymères fonctionnels ayant la fonction ester activée (NHS) en extrémité des chaînes.

3.1.2.2. Fonctionnalisation de la silice par un dérivé de la thymine (thymine-NHS)

La synthèse de particules de silice modifiées par des unités thymine (SiO₂@thymine) de configuration ADA (accepteur-donneur de liaisons hydrogène) a pour but d'immobiliser de façon réversible, via des liaisons hydrogène, des copolymères fonctionnels ayant en extrémité des chaînes le motif diaminopyridine de configuration DAD.

La synthèse de la SiO₂@thymine a été élaborée en 3 étapes (Figure 3.5):

- La première étape consiste à faire réagir la thymine avec l'acide bromoacétique en présence de KOH (milieu aqueux basique) selon le mode opératoire rapporté dans la littérature.²⁵ Une thymine comportant une fonction acide carboxylique que nous appellerons thymine-acide est ainsi formée.
- Ensuite, la fonction acide a été activée en utilisant la *N*-hydroxysuccinimide (NHS) et le *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) comme agent de couplage dans un mélange DMF/THF à température ambiante pendant 24 heures.²⁶ Une thymine comportant une fonction ester activée que nous appellerons thymine-NHS est ainsi formée.
- Enfin, la thymine-NHS a été mise en réaction avec la fonction amine présente à la surface des particules de SiO₂@NH₂.

Après séchage de la $\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ comme noté précédemment, de la thymine-NHS a été introduite puis l'ajout de DMF séché sur tamis moléculaire a été effectué. La thymine-NHS est introduite en excès (2,6 équivalents par rapport à la quantité en fonctions amine présentes sur la silice déterminée par ATG). La fonctionnalisation est menée à température ambiante sous N_2 pendant 4 jours.

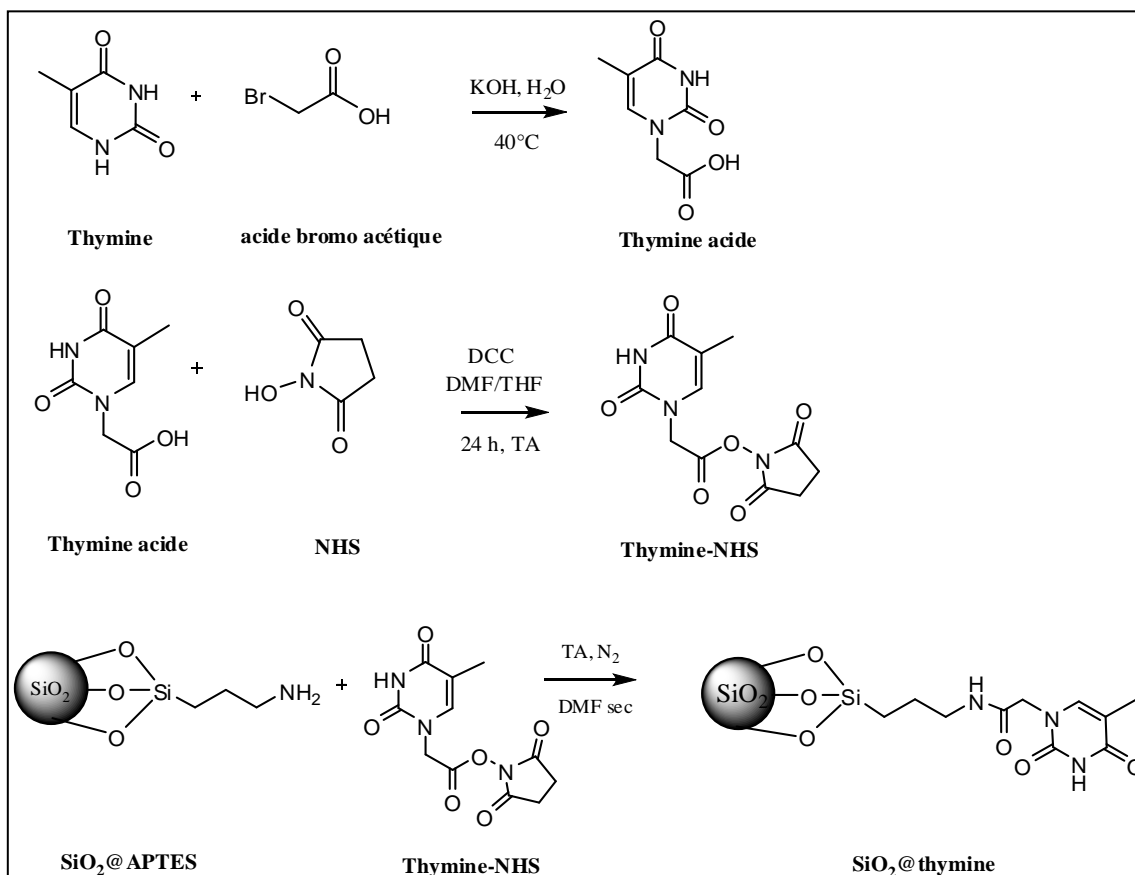


Figure 3.5: Stratégie de synthèse de la silice modifiée par la thymine.

La $\text{SiO}_2@\text{thymine}$ a ensuite été lavée par des cycles de centrifugation-redispersion avec du DMF avant d'être séchée sous vide et caractérisée par ATG. Les pourcentages de perte de masse de la silice avant et après modification par la thymine-NHS ont permis de déduire la densité de greffage (G_T) à partir de l'équation 3.2 en utilisant une masse molaire du motif thymine de $166 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Les densités de greffage obtenues sont présentées dans le Tableau 3.3.

Tableau 3.3: Densités et efficacités de greffage des motifs thymine sur les particules de silice fonctionnalisées par l'APTES **S₆** (SiO₂@NH₂ **S₄**: D_n = 170 nm, S_{spé.(BET)} = 30,5 m².g⁻¹, G_{APTES} = 4,9 molécules.nm⁻²) ; **S₇** (SiO₂@NH₂ **S₃**: D_n = 167 nm, S_{spé.(BET)} = 35,6 m².g⁻¹, G_{APTES} = 3,9 molécules.nm⁻²).

Réf. du support final	Nature du Support final	S _{spé.(BET)} (m ² .g ⁻¹)	G _{APTES} (molécules.nm ⁻²)	G _T (molécules.nm ⁻²)	Efficacité de greffage (%)
S₆	SiO ₂ @thymine	30,5	4,9	2,6	53,0
S₇	SiO ₂ @thymine	35,6	3,9	3,1	79,5

Les molécules de thymine-NHS ont été greffées sur les particules de SiO₂@NH₂ avec des efficacités de greffage de 53 et 79,5%. Ces deux lots de silice modifiée ont été utilisés pour l'immobilisation des chaînes de poly(S-co-VDM modifiées par la DiPPA), obtenues à partir de la MAMA-DAD (Cf. Chapitre 2), via des liaisons hydrogène.

3.1.2.3. Analyse par RMN ¹H de l'association du couple thymine/diaminopyridine

En s'inspirant des travaux dans la littérature, nous avons envisagé de mettre en évidence l'association du couple SiO₂@thymine/diaminopyridine-copolymère par RMN ¹H en solution dans le toluène-d₈. Le toluène (très peu polaire) a été choisi pour se rapprocher des conditions expérimentales de la polymérisation (solvant souvent utilisé en ATRP).

Pour ce faire, nous avons analysé des chaînes de polystyrène obtenues à partir de la MAMA-DAD (M_n = 5100 g.mol⁻¹) et des particules de silice modifiées par la thymine **S₇** (D_n = 167 nm, S_{spé.(BET)} = 35,6 m².g⁻¹, G_T = 3,1 thymines.nm⁻²) dans du toluène-d₈ ([T] = [DAP] = 0,43 mmol.L⁻¹) à T = 25°C et à la température de la polymérisation du MMA (T = 60°C). Les résultats obtenus se sont avérés non concluants probablement à cause de l'inhomogénéité du mélange en présence de la silice. Nous avons ensuite refait ces analyses en utilisant des concentrations plus importantes mais les résultats étaient similaires. Suite à ces résultats, nous avons refait l'analyse en remplaçant la SiO₂@thymine par la molécule thymine-NHS. Mais, l'étude de l'association n'a pas été possible à cause de la non solubilité de la thymine-NHS dans le toluène à température ambiante. Il faudrait ainsi synthétiser une autre molécule ayant une chaîne alkyle entre la thymine et la NHS pour améliorer sa solubilité.

3.2. Greffage covalent des chaînes fonctionnelles sur les particules de silice

L'immobilisation de macromolécules à la surface des particules de silice peut se faire soit par physisorption des chaînes via des interactions faibles soit par greffage covalent. Dans ce paragraphe, nous décrirons tout d'abord brièvement les 3 principales méthodes de greffage covalent puis nous présenterons le greffage de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) sur des particules de silice Stöber ou fonctionnalisées par l'APTES.

3.2.1. Méthodes de greffage covalent des chaînes

Le grafting through

Dans cette méthode de greffage, des unités monomères sont greffées de manière covalente à la surface de la silice. Lors de la polymérisation du monomère en solution, ces unités sont incorporées dans la chaîne en croissance (Figure 3.6). Ainsi, les chaînes du polymère sont liées à la surface par une ou plusieurs liaisons. Les densités de greffage sont généralement similaires à celles obtenues par grafting onto.

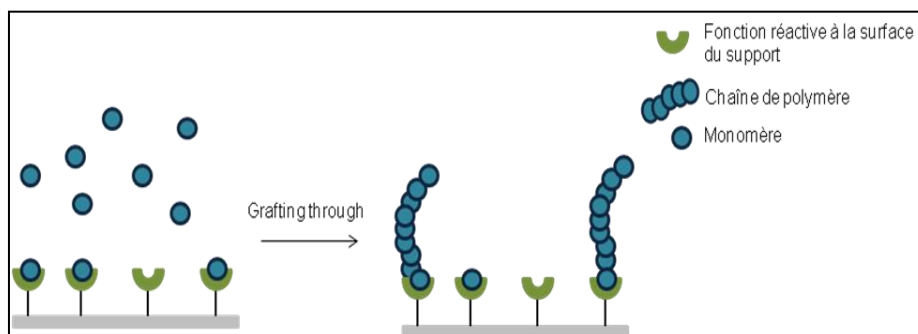


Figure 3.6: Principe de l'immobilisation par grafting through.

Le grafting from

Cette méthode consiste à immobiliser un amorceur ou un agent de transfert de polymérisation à la surface du support de façon à conduire la polymérisation du monomère depuis la surface des particules (Figure 3.7). Elle permet d'obtenir une densité de greffage plus importante par rapport aux deux autres méthodes.

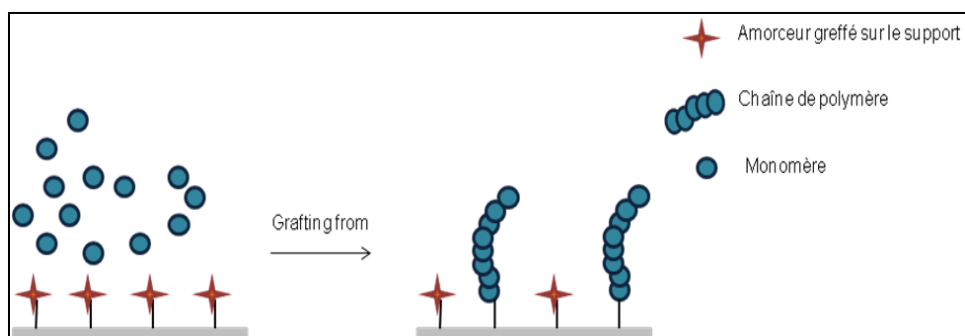


Figure 3.7: Principe de l'immobilisation d'un amorceur ou agent de transfert par grafting from.

Le grafting onto

Cette méthode (utilisée dans notre étude) consiste à greffer un polymère préalablement synthétisé ayant une extrémité de chaîne réactive sur une surface comportant une fonction compatible (Figure 3.8). Les polymères greffés peuvent être synthétisés par n'importe quel type de polymérisation (radicalaire, radicalaire contrôlée, anionique). Par grafting onto, les densités de greffage des chaînes sont généralement plus faibles ($< 0,2$ chaîne.nm⁻²) que celles obtenues par grafting from. En effet, la densité de greffage est contrôlée par la diffusion du polymère en surface. Plus la longueur des chaînes est importante, plus la surface occupée par les premières chaînes greffées est importante ce qui entrave l'accès de nouvelles chaînes libres vers les sites réactionnels restants réduisant ainsi leur diffusion. De plus, cette méthode présente un inconvénient supplémentaire car le passage de la conformation étalée des chaînes greffées à la conformation brosse n'est pas thermodynamiquement favorable.²⁷

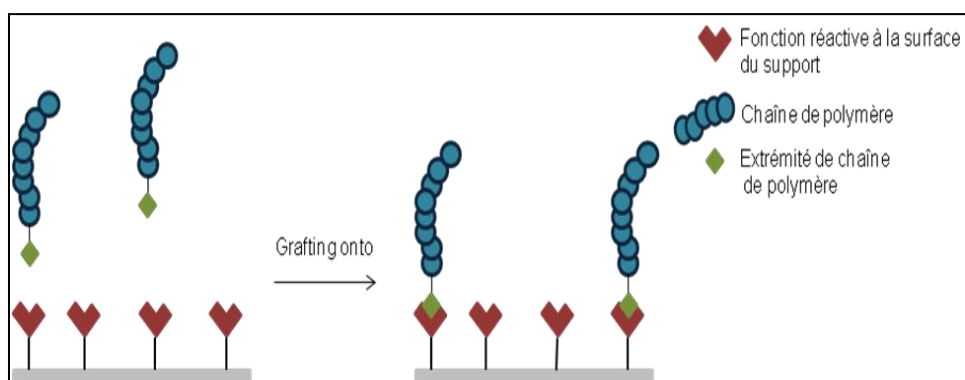


Figure 3.8: Principe de l'immobilisation par grafting onto.

Nous avons cependant choisi d'utiliser la méthode de « grafting onto » pour élaborer nos nanoparticules hybrides car cette technique nous permet de synthétiser et de caractériser facilement les chaînes polymères avant greffage (sans qu'un dégreffage du polymère sur les nanoparticules finales ne soit nécessaire). De plus, leur efficacité catalytique en ATRP avant immobilisation peut être étudiée.

3.2.2. Greffage de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) sur des particules de silice Stöber (SiO₂@OH) ou fonctionnalisées par l'APTES (SiO₂@NH₂)

Au cours de ce travail, nous avons synthétisé des chaînes fonctionnelles ayant en extrémité des chaînes soit des organosilanes (APTES ou APDMES) ou une fonction ester activée (CO-NHS) afin de les greffer respectivement sur des particules de silice Stöber (SiO₂@OH) ou fonctionnalisées par l'APTES (SiO₂@NH₂). Pour le greffage sur les particules de silice non modifiées, la structure de l'aminosilane utilisé pour fonctionnaliser les chaînes devrait avoir une influence sur la densité de greffage. En effet, d'après la littérature, les densités de greffage des composés monoéthoxysilanes sont 3 fois moins élevées que pour les composés triéthoxysilanes.^{20,24}

Le greffage des chaînes a été effectué dans un bain à ultrasons à température ambiante afin de bien disperser les particules de silice. La cinétique de greffage des chaînes fonctionnelles en fonction du temps n'a pas été étudiée. Compte-tenu des résultats de greffage précédemment obtenus au sein du laboratoire en utilisant un bain à ultrasons, nous avons opté pour des temps de réactions courts (< 15 min) afin d'obtenir des densités de greffage faibles. Après séchage de la SiO₂@NH₂ comme noté précédemment, du toluène anhydre est introduit suivi par l'ajout du polymère à greffer ($n_{\text{polymère}} \sim 0,01 \times n_{\text{NH}_2}$). Le milieu est dégazé sous argon pendant 20 min puis la solution est mise dans un bain à ultrasons à température ambiante pendant 13 min (Figure 3.9).

Après réaction, les particules sont lavées puis séchées avant d'être caractérisées par ATG. Les thermogrammes de SiO₂@NH₂ avant et après greffage des chaînes fonctionnelles de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS de $M_n = 10760 \text{ g.mol}^{-1}$ sont présentés dans la Figure 3.10.

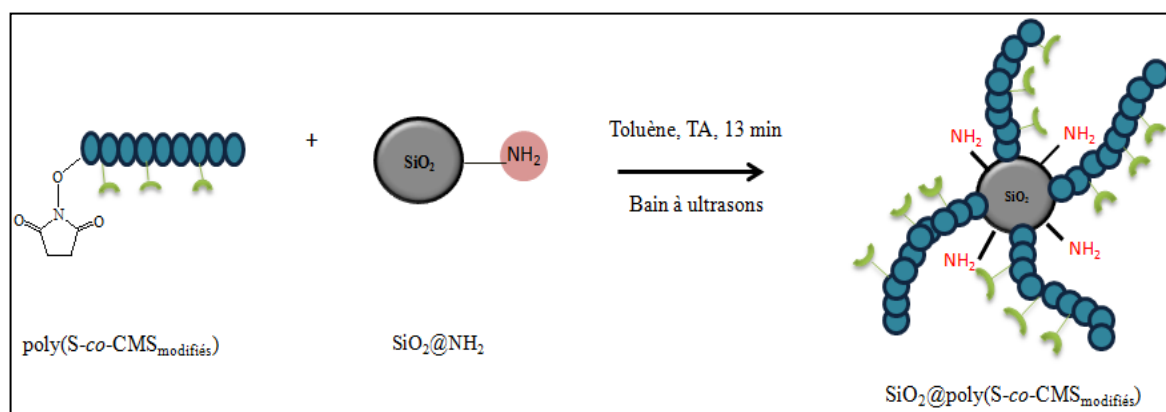


Figure 3.9: Greffage des chaînes de poly(S-co-CMS modifiées par la DiPA)-NHS sur des particules de silice fonctionnalisées par l'APTES.

La densité de greffage du copolymère (G_p) est déduite à partir des pourcentages de perte de masse des silices avant et après greffage des chaînes selon l'équation 3.3 et le résultat est présenté dans le Tableau 3.4.

Equation 3.3: Calcul de la densité de greffage G_p (en chaîne.nm⁻²) des chaînes de masse molaire M_n à la surface des particules de silice fonctionnalisées par l'APTES, de surface spécifique $S_{spé.}$ (BET).

$$G_p = \frac{\frac{W\%_{120-800}(\text{SiO}_2@NH_2 + \text{polymère})}{100 - W\%_{120-800}(\text{SiO}_2@NH_2 + \text{polymère})} - \frac{W\%_{120-800}(\text{SiO}_2@NH_2)}{100 - W\%_{120-800}(\text{SiO}_2@NH_2)}}{M_n \times S_{spé.}} \times N_A$$

Où

$S_{spé.}$: surface spécifique (nm².g⁻¹)

N_A : nombre d'Avogadro (6,02.10²³.mol⁻¹)

W%₁₂₀₋₈₀₀ : perte de masse déterminée par ATG entre 120 et 800°C (%)

M_n : masse molaire du polymère = 10760 g.mol⁻¹

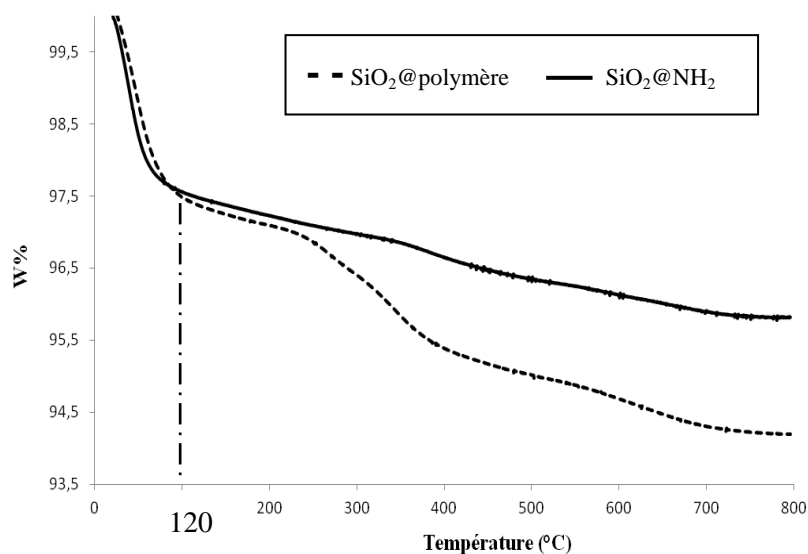


Figure 3.10: Superposition des thermogrammes d'un échantillon de silice avant ($\text{SiO}_2@\text{NH}_2$) et après le greffage des chaînes fonctionnelles ($\text{SiO}_2@\text{polymère}$).

Tableau 3.4: Caractérisation par analyse thermogravimétrique des nanoparticules hybrides \mathbf{G}_1 obtenues par «grafting onto» des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS (\mathbf{P}_9 , $M_n = 10760 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 1,1$, % mol. de DiPA = 29) sur des particules de $\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ (\mathbf{S}_5 , $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 29 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $G_{\text{APTÉS}} = 4,0 \text{ molécules.nm}^{-2}$).

Réf.	Réf. du Support de départ	Temps (min)	$n_{\text{polym},0}/n_{\text{NH}_2,0}$	$W\%_{120-800}$ $\text{SiO}_2@\text{NH}_2$	$W\%_{120-800}$ $\text{SiO}_2@\text{polymère}$	G_p (chaîne.nm ⁻²)
\mathbf{G}_1	\mathbf{S}_5	13	0,01	1,64	3,13	0,03

Pour une durée de 13 min dans un bain à ultrasons, nous avons donc obtenu des nanoparticules hybrides avec une densité de greffage faible de $0,03 \text{ chaîne.nm}^{-2}$. Cette valeur est en accord avec celles rapportées dans la littérature pour le greffage par grafting onto de polymères non fonctionnels sur le même type de support.²⁴ La présence de motifs dipicolylamine au sein des chaînes ne semble donc pas gêner leur greffage sur la silice. Il est important de noter ici qu'avec cette densité de greffage et la M_n du copolymère greffé, nous sommes bien, en théorie, en présence de nanoparticules hybrides sur lesquelles les chaînes ne se recouvrent pas (Cf. Chapitre 1, partie 4).

Le protocole de fonctionnalisation de la silice Stöber est similaire à celui décrit pour la $\text{SiO}_2@\text{NH}_2$. Après séchage de la silice Stöber, du toluène sec est introduit suivi par l'ajout du polymère à greffer ($n_{\text{polymère}}/n_{\text{OH}}$ variant de 0,01 à 0,16, Tableau 3.5). Le milieu est dégazé sous argon pendant 20 min. La solution est ensuite mise dans un bain à ultrasons à température ambiante pour un temps de réaction variant de 5 à 10 min. Les résultats des densités de greffage du poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA) ayant en extrémité des chaînes soit le motif APTES soit le motif APDMES sur les particules de silice Stöber sont présentés dans le Tableau 3.5.

En greffant des chaînes de poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-APDMES de $M_n = 8950 \text{ g.mol}^{-1}$ (Tableau 3.5, **G₂** et **G₃**) pendant 10 min, de faibles densités de greffage sont obtenues (0,025 et 0,04 chaîne.nm⁻²). Pour les chaînes de poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-APTES de M_n similaire (Tableau 3.5, **G₄** et **G₅**), des densités de greffage de 0,036 et 0,06 chaîne.nm⁻² sont obtenues pour des temps de réaction plus courts et des surfaces spécifiques de silice plus faibles (avec des rapports $n_{\text{polym}}/n_{\text{OH}}$ plus importants).

En conclusion, en utilisant un bain à ultrasons avec un temps de greffage court (< 15 min), des chaînes fonctionnelles ayant une fonction ester activée ($M_n = 10760 \text{ g.mol}^{-1}$) ou une fonction éthoxysilyle en bout de chaîne ($M_n = 8950 \text{ g.mol}^{-1}$) ont été greffées avec des densités de greffage faibles ($G_p < 0,04 \text{ chaîne.nm}^{-2}$ pour **G₁** et **G₂**). En se basant sur le graphe représentant la variation de $M_w = f(G_p)$ (chapitre 1, partie 4), nous pouvons supposer que les chaînes immobilisées sur la surface de la silice sont bien séparées (non recouvrement) ce qui devrait permettre l'amélioration de l'accessibilité des espèces dormantes et actives aux sites catalytiques lors de la polymérisation par ATRP.

Par la suite, ces nanoparticules hybrides seront utilisées comme support catalytique lors de la polymérisation du MMA par ATRP (Chapitre 4).

Tableau 3.5: Caractérisation par analyse thermogravimétrique des nanoparticules hybrides **G₂** (SiO₂@OH, **S₂**: D_n = 165 nm, S_{spé.(BET)} = 37,6 m².g⁻¹ et G_{OH} = 5 molécules.nm⁻² sur lesquelles sont greffées des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APDMES (**P₈**: M_n = 8610 g.mol⁻¹, Đ = 1,08, %mol. de DiPA = 33,3); **G₃** (SiO₂@OH, **S₄**: D_n = 170 nm, S_{spé.(BET)} = 30,5 m².g⁻¹ et G_{OH} = 5 molécules.nm⁻² sur lesquelles sont greffées des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APDMES (**P₈**: M_n = 8610 g.mol⁻¹, Đ = 1,08, %mol. de DiPA = 33,3); **G₄** (SiO₂@OH, **S₁**: D_n = 192 nm, S_{spé.(BET)} = 18,5 m².g⁻¹ et G_{OH} = 5 molécules.nm⁻² sur lesquelles sont greffées des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APTES (**P₇**: M_n = 8150 g.mol⁻¹, Đ = 1,2, %mol. de DiPA = 31,3); **G₅** (SiO₂@OH, **S₈**: D_n = 179 nm, S_{spé.(BET)} = 19,5 m².g⁻¹ et G_{OH} = 5 molécules.nm⁻² sur lesquelles sont greffées des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APTES (**P₇**: M_n = 8150 g.mol⁻¹, Đ = 1,2, %mol. de DiPA = 31,3). Détermination des densités de greffage (G_p) en polymère en fonction de la surface spécifique S_{spé.(BET)} de la silice et des pertes de masse obtenues par ATG (W%) avant et après greffage.

Réf.	Réf. du Support de départ	S _{spé.(BET)} (m ² .g ⁻¹)	Temps (min)	n _{polym.,0} /n _{OH,0}	W% ₁₂₀₋₈₀₀ (silice avant greffage)	W% ₁₂₀₋₈₀₀ (silice après greffage)	G _p (chaîne.nm ⁻²)
G₂	S₂	37,6	10	0,009	0,88	2,23	0,025
G₃	S₄	30,5	10	0,01	0,54	2,28	0,040
G₄	S₁	18,5	7	0,02	1,54	2,40	0,036
G₅	S₈	19,5	5	0,15	0,66	2,33	0,060

3.3. Nouvelle stratégie de synthèse de nanoparticules hybrides (support «sans» fonctions résiduelles)

Dans le cadre de la thèse de C. Bernhardt²¹, il a été montré que les fonctions amine présentes sur la silice, SiO₂@NH₂ (en présence de CuBr et d'un amorceur) pouvaient conduire à une polymérisation non contrôlée et donc influencer le contrôle de la polymérisation. Pour pallier ce problème, nous avons donc décidé de protéger les fonctions

amine ainsi que les fonctions silanol résiduelles sur les particules de silice après l'immobilisation des chaînes. Nous avons tout d'abord protégé les fonctions amine des particules de SiO₂@NH₂ pour déterminer l'efficacité maximale de protection en absence des chaînes fonctionnelles greffées.

3.3.1. Protection des fonctions amine des particules de silice fonctionnalisées par l'APTES

Les fonctions amine ont été protégées de deux manières :

- Une réaction d'alkylation des fonctions amine avec l'iodobutane a été conduite en présence de K₂CO₃ dans du DMF à 90°C pendant une nuit.^{22,28,29}
- En parallèle, une deuxième méthode³⁰ de protection des fonctions amine a été effectuée en utilisant l'anhydride phtalique (3 éq. par rapport aux fonctions amine) dans le toluène à 90°C pendant 24 heures.

Après lavage et centrifugation des particules de silice, les densités de greffage **G_X** des deux molécules ont été déterminées par ATG (à partir de l'équation 3.2) en utilisant comme masse molaire de la partie organique greffée : M(BuI) (iodobutane) = 57 g.mol⁻¹ et M(AP) (anhydride phtalique) = 130 g.mol⁻¹ et les résultats sont présentés dans le Tableau 3.6.

Tableau 3.6: Détermination des densités de greffage de l'iodobutane (**G_{BuI}**) et de l'anhydride phtalique (**G_{AP}**) sur des particules de SiO₂@NH₂ (**S₂**: D_n = 165 nm, S_{spé.}(BET) = 37,6 m².g⁻¹ et G_{APTES} = 3,8 molécules.nm⁻²; **S₃**: D_n = 167 nm, S_{spé.}(BET) = 35,6 m².g⁻¹ et G_{APTES} = 3,9 molécules.nm⁻²) et des efficacités de protection par ATG.

Réf.	S _{spé.} (BET) (m ² .g ⁻¹)	G _{APTES,0} (molécules.nm ⁻²)	G _{BuI} (molécules.nm ⁻²)	G _{AP} (molécules.nm ⁻²)	Efficacité de protection (%)
S ₉	37,6	3,8	3,26	-	85
S ₁₀	35,6	3,9	-	3,29	84

En supposant que l'iodobutane et l'anhydride phtalique réagissent d'une manière équimolaire avec les fonctions amine, des densités de greffage de 3,26 et 3,29 NH_2 protégées. nm^{-2} sont respectivement obtenues ce qui correspond à une efficacité de greffage d'environ 85% pour les deux types de protection.

Pour la suite des travaux, nous avons travaillé avec les particules de silice protégées par l'anhydride phtalique car si l'alkylation est multiple sur une même fonction amine alors l'efficacité de protection calculée est plus faible.

3.3.2. Protection des fonctions silanol des particules de silice Stöber par silanisation

Plusieurs études se sont intéressées à la modification chimique de la surface de la silice afin de stabiliser les particules en les rendant hydrophobes (pour éviter leur agrégation). L'hydrophobisation de la silice par modification chimique est généralement obtenue par greffage de silanes qui peuvent être mono- ou multifonctionnels tels que les chlorosilanes³¹⁻³³, des alcoxysilanes^{34,35} ou l'hexaméthylidisilazane $((\text{CH}_3)_3\text{Si-NH-Si}(\text{CH}_3)_3$, HMDS)^{36,37}.

Une attention particulière a été accordée à l'hexaméthylidisilazane^{38,39} et au chlorotriméthylsilanes^{33,40}, qui après greffage, conduisent à la formation de groupements triméthylsilane (TMS) stables liés d'une manière covalente. Dans notre cas, nous avons décidé de protéger les fonctions silanol avec un alcoxysilane et en particulier avec un silane monofonctionnel, le triméthyléthoxysilane (TMES) qui comporte 3 groupements méthyles et une fonction éthoxysilyle (Figure 3.11).

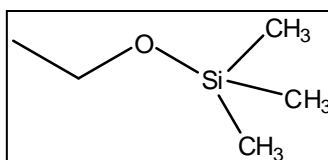


Figure 3.11: Structure du triméthyléthoxysilane.

Nous avons choisi cette molécule car nous connaissons bien la chimie de modification de la silice par les alcoxysilanes. De plus, cette molécule devrait permettre de modifier la polarité

de la surface et la rendre plus hydrophobe ce qui permettrait de diminuer son affinité avec le cuivre.

Protection des fonctions silanol de la silice Stöber par le triméthyléthoxysilane (TMES)

Un premier essai de protection de la silice Stöber a été effectué. L'hydrophobisation des particules de silice Stöber a été effectuée en solution dans le toluène anhydre sous argon à 35°C pendant 3 jours (Figure 3.12). Ensuite, la silice protégée a été lavée, centrifugée et séchée avant d'être analysée par ATG.

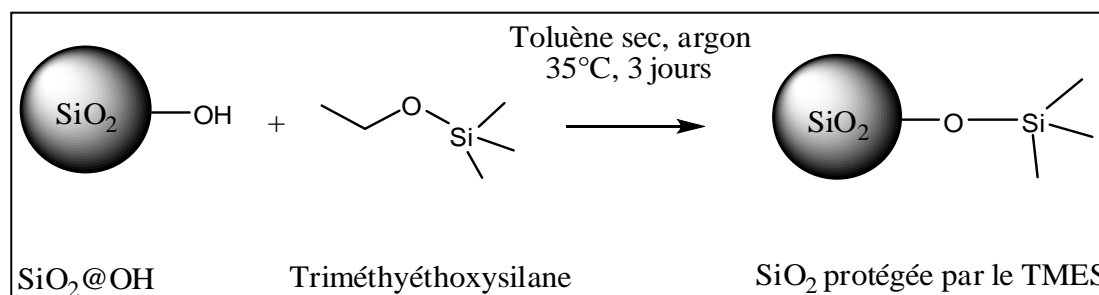


Figure 3.12: Schéma de la protection de la silice Stöber par le TMES.

Les densités de greffage de TMES sur les particules de silice Stöber sont présentées dans le Tableau 3.7 et sont déterminées toujours selon la même équation (Equation 3.2) en utilisant une masse molaire de la partie organique greffée du TMES : $M_{\text{TMES}} = 45 \text{ g.mol}^{-1}$.

Tableau 3.7: Détermination des densités de greffage de TMES sur les particules de silice Stöber ($\text{SiO}_2\text{@OH}$, S_1 , S_3) et des efficacités de protection par ATG.

Réf.	Réf. du support de départ	$S_{\text{spé. (BET)}} \text{ (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}\text{)}$	$G_{\text{OH}} \text{ (molécules.nm}^{-2}\text{)}$	$G_{\text{TMES}} \text{ (molécules.nm}^{-2}\text{)}$	Efficacité de protection ^a (%)
S_1	S_1	18,5	5	1,65	33
S_{11}	S_3	35,6	5	1,85	37

^a calculée par rapport au nombre de fonctions silanol présentes sur la surface de silice, $G_{\text{OH}} = 5 \text{ molécules OH.nm}^{-2}$.

Dans la littérature, différentes techniques d'analyse (FT-IR, analyse élémentaire du carbone, RMN du ^{29}Si CP/MAS) ont été utilisées pour déterminer la densité de greffage du

HMDS et des chlorosilanes. Différents taux de greffage ont été rapportés (entre 1,69 et 2,55 TMS.nm^{-2}).^{38,40,41} Les densités de greffage de TMES que nous avons obtenues sont de 1,65 et 1,85 unités TMES.nm^{-2} et elles sont proches des valeurs mentionnées ci-dessus. Cependant, elles restent inférieures aux valeurs théoriques de recouvrement rapportées dans la littérature (1,9-2,8 TMES.nm^{-2}).^{33,38} Cette limitation a été expliquée par l'encombrement stérique du groupement TMS (à cause de son volume important) qui gêne l'accès de nouvelles molécules aux fonctions silanol résiduelles ce qui explique la conversion limitée des fonctions silanol.^{38,39,42}

En supposant que les particules de $\text{SiO}_2\text{@OH}$ présentent 5 molécules OH.nm^{-2} , les efficacités de greffage obtenues sont de 33 et 37%. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles obtenues lors de la modification de la silice avec le HMDS qui permet également de greffer des groupements TMS sur la surface.⁵

3.3.3. Protection des fonctions résiduelles présentes sur les nanoparticules hybrides

3.3.3.1. Protection des fonctions amine résiduelles des nanoparticules hybrides par l'anhydride phtalique

La protection des fonctions amine des nanoparticules hybrides par l'anhydride phtalique a été effectuée en adaptant les conditions expérimentales de la protection des particules de $\text{SiO}_2\text{@NH}_2$ (Figure 3.13). La protection a été effectuée dans le toluène anhydre à 90°C sous argon en présence de 3 équivalents d'anhydride phtalique par rapport aux fonctions amine pendant 5 jours. Nous avons augmenté le temps de la réaction de 1 à 5 jours afin de favoriser l'accès des molécules d'anhydride phtalique à la surface de la silice sur laquelle des chaînes fonctionnelles sont greffées.

Après réaction, les nanoparticules hybrides protégées ont été lavées par des cycles de centrifugation-redispersion et analysées par ATG. La densité de greffage de l'anhydride phtalique a été déterminée selon l'équation 3.2 (Tableau 3.8) en utilisant une masse molaire de la partie organique greffée de l'anhydride phtalique ($M_{\text{AP}} = 130 \text{ g.mol}^{-1}$).

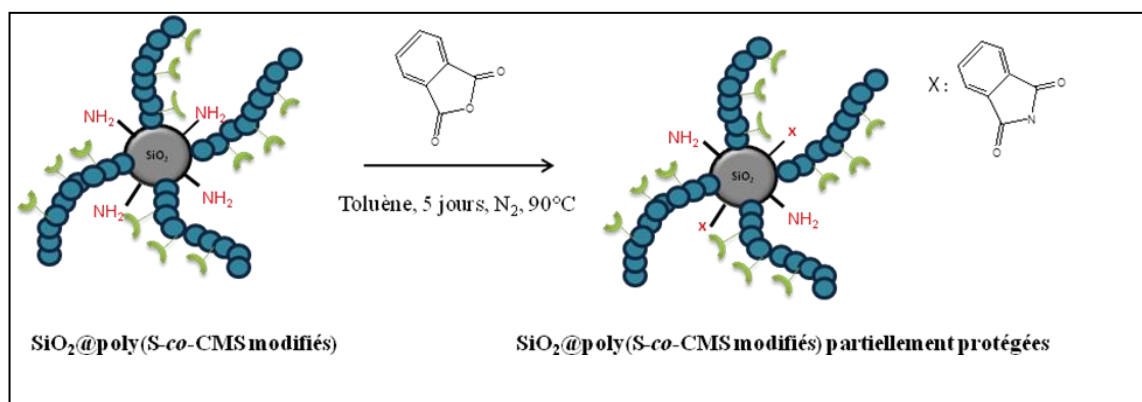


Figure 3.13: Protection des fonctions amine résiduelles des nanoparticules hybrides par l’anhydride phtalique.

Tableau 3.8: Densité de greffage des molécules d’anhydride phtalique sur les nanoparticules hybrides déterminée par ATG, G_1' (S_5' , $S_{spé.}(BET) = 29 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $G_{APTES} = 4 \text{ molécules} \cdot \text{nm}^{-2}$) sur lesquelles sont greffées des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) (P_9 , $M_n = 10760 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D = 1,1$, %mol. de DiPA = 29, $G_P = 0,03 \text{ chaîne} \cdot \text{nm}^{-2}$) et l’efficacité de protection correspondante.

Réf.	$S_{spé.}(BET)$ ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	G_{APTES} ($\text{molécules} \cdot \text{nm}^{-2}$)	G_{AP} ($\text{molécules} \cdot \text{nm}^{-2}$)	Efficacité de protection (%)
G_1'	29,0	4,0	1,19	30

L’efficacité de protection des fonctions amine présentes sur les nanoparticules hybrides a été réduite de 85% à 30% par comparaison avec les particules de $\text{SiO}_2 @ \text{NH}_2$ et cela malgré un temps de réaction plus long. La présence des chaînes polymères limite donc l’accès des molécules d’anhydride phtalique aux fonctions amine encore présentes à la surface.

Afin de s’assurer que les chaînes restent greffées dans les conditions de protection, nous avons mis en solution des nanoparticules hybrides (non protégées) dans du toluène pendant 5 jours à 90°C . Ensuite, nous avons effectué des lavages par centrifugation-redispersion. La perte de masse mesurée par ATG est inchangée ce qui indique que les chaînes restent bien greffées sur la surface.

La performance catalytique de ces nanoparticules hybrides dont les fonctions amine résiduelles sont partiellement protégées sera étudiée pour la polymérisation du MMA par ATRP supportée et les résultats seront présentés dans le prochain chapitre.

3.3.3.2. Protection des fonctions silanol résiduelles des nanoparticules hybrides par le TMES

La protection des nanoparticules hybrides par le TMES a été effectuée dans les mêmes conditions expérimentales que les particules de silice Stöber (sous argon, à 35°C dans le toluène) (Figure 3.14). Cependant, nous avons prolongé le temps de la réaction de 3 jours à 1 semaine pour favoriser la réaction de protection. La densité de greffage du TMES sur les nanoparticules hybrides a été déterminée par ATG et est présentée dans le Tableau 3.9.

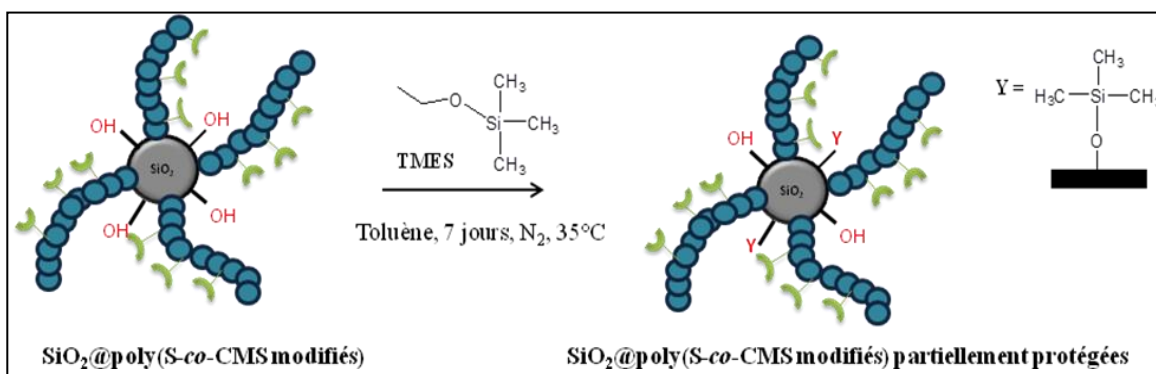


Figure 3.14: Protection des fonctions silanol résiduelles des nanoparticules hybrides par le triméthyléthoxysilane.

Conformément aux particules de silice Stöber protégées par le TMES, l'efficacité de protection des fonctions silanol résiduelles reste faible ce qui pourrait s'expliquer par l'encombrement stérique dû à la présence des chaînes fonctionnelles. Ce lot de nanoparticules hybrides sera utilisé ultérieurement en polymérisation du MMA par ATRP supportée (Chapitre 4).

Tableau 3.9: Densité de greffage en TMES sur les nanoparticules hybrides déterminée par ATG, G_6' à partir de G_6 (Annexe 5) : ($\text{SiO}_2@OH$, S_2 , $D_n = 165$ nm, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 37,6$ m².g⁻¹ et $G_{OH} = 5$ molécules.nm⁻²) sur lesquelles sont greffées des chaînes de poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-APDMES (P_8 , $M_n = 8610$ g.mol⁻¹, $D = 1,08$, %mol. de DiPA = 33,3, $G_P = 0,025$ chaîne.nm⁻²) et l'efficacité de protection correspondante.

Réf.	$S_{\text{spé.}}(\text{BET})$ (m ² .g ⁻¹)	G_{OH} (molécules.nm ⁻²)	G_{TMES} (molécules.nm ⁻²)	Efficacité de protection ^a (%)
G_6'	37,6	5	1,45	29

^a calculée par rapport au nombre de fonctions silanol restantes à la surface de silice, $G_{OH} = (5-0,025)$ molécules.nm⁻².

Nous avons analysé les nanoparticules hybrides protégées par RMN ²⁹Si solide afin de vérifier d'une part, le greffage du TMES et d'autre part, la présence des chaînes fonctionnelles greffées. Nous avons travaillé sur un lot de nanoparticules hybrides partiellement protégées par le TMES G_7 ($\text{SiO}_2@OH$, S_{12} , $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 23$ m².g⁻¹; $G_{\text{TMES}} = 1,1$ TMES.nm⁻²) sur lesquelles des chaînes de poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-APTES de $M_n = 8150$ g.mol⁻¹ (% mol. de DiPA = 31,3) sont greffées avec une densité de greffage de 0,1 chaîne.nm⁻² (Annexe 5).

L'APTES est un aminosilane triéthoxylé et peut se lier sur la surface de la silice soit par une seule (T^1), deux (T^2) ou 3 liaisons (T^3) (Figure 3.15). En se basant sur la nomenclature de la spectroscopie RMN ²⁹Si (Annexe 4), nous nous attendions à observer des pics aux déplacements chimiques de -48, -56 et -67 ppm relatifs aux espèces T^1 , T^2 , T^3 .⁴³ Sur le spectre RMN ²⁹Si CP/MAS (Annexe 6), nous notons la présence d'un pic à -48 ppm que nous attribuons à l'espèce T^1 mais qui sort dans la zone des bandes de vibrations. Malheureusement, à cause d'un élargissement de la bande de vibration, nous ne pouvons pas savoir si les espèces T^2 et T^3 sont également présentes. En revanche, nous observons la présence d'un pic à 14,7 ppm qui a été attribué au silicium du groupement TMS (M^1). Cette valeur est en bon accord avec les déplacements chimiques de 13,1 ppm⁴⁴ ou 14 ppm^{45,46} obtenus pour des unités M^1 liées à des unités Q^4 (M^1-Q^4) et qui ont été attribués à des espèces

greffées par liaisons covalentes et non à des espèces condensées ou adsorbées. Le greffage covalent du TMES est ainsi mis en évidence.

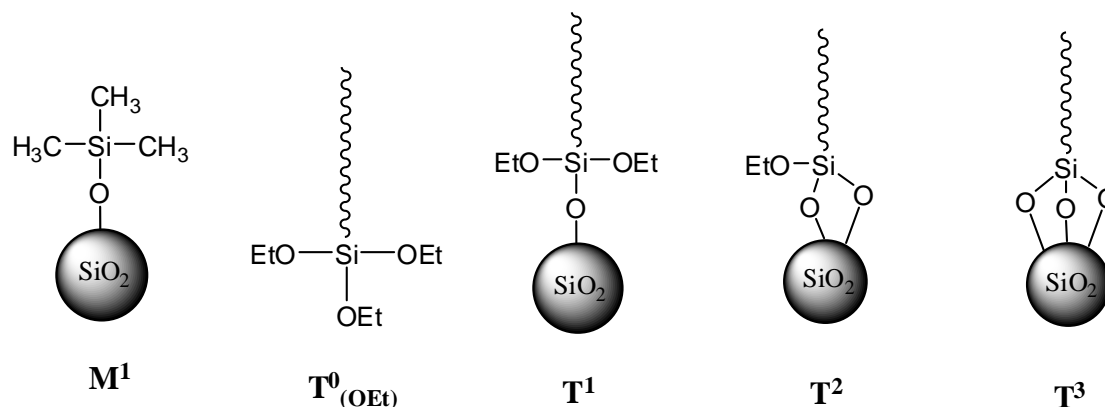


Figure 3.15: Différentes espèces greffées à la surface des particules de silice: TMES (M^1) et APTES (T^n).

3.4. Conclusion

Nous avons synthétisé des nanoparticules hybrides de type $SiO_2@polymère$ de deux manières :

- Soit par greffage de chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) ayant une fonction ester activée (NHS) en extrémité ($M_n = 10760 \text{ g.mol}^{-1}$) sur des particules de silice fonctionnalisées par l'APTES.
- Soit par greffage des chaîne de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) ayant une fonction éthoxysilyle en bout de chaîne ($M_n = 8950 \text{ g.mol}^{-1}$) sur des particules de silice Stöber.

Le greffage des chaînes a été effectué dans des conditions douces à température ambiante en solution dans le toluène en utilisant un bain à ultrasons. Un temps de réaction court a permis l'obtention de nanoparticules hybrides sur lesquelles les chaînes fonctionnelles ($M_n \sim 10000 \text{ g.mol}^{-1}$) sont greffées avec une densité de greffage inférieure ou égale à $0,04 \text{ chaîne.nm}^{-2}$. Ainsi, en se basant sur l'étude présentée dans le premier chapitre (partie 4), nous pouvons supposer que ces nanoparticules ne présentent pas de recouvrement de chaînes ce qui

devrait permettre une amélioration d'accessibilité des espèces actives et dormantes aux sites catalytiques lors de l'ATRP du MMA.

Afin de s'affranchir du problème d'amorçage de la polymérisation en présence de fonctions amine résiduelles sur les particules de silice, les nanoparticules hybrides ont été partiellement protégées par l'anhydride phtalique (efficacité de protection = 37%). En utilisant le triméthyléthoxysilane (TMES) pour la protection des fonctions silanol résiduelles, une efficacité de protection faible (29%) a été également obtenue. Le TMES devrait permettre de rendre les nanoparticules plus hydrophobes afin de diminuer l'adsorption des complexes de cuivre sur les fonctions silanol au cours de la polymérisation du MMA par ATRP. La faible efficacité de protection peut s'expliquer par l'accès limité des molécules aux sites réactifs sur la surface en raison de la présence des chaînes du copolymère fonctionnel.

Ces nanoparticules hybrides partiellement protégées ont été utilisées en polymérisation du MMA par ATRP et les résultats seront présentés dans le 4^{ème} chapitre.

Références bibliographiques

1. S. Faucher and S. Zhu, *Macromolecules*, 2006, **39**, 4690-4695.
2. A. P. Legrand, H. Hommel, A. Tuel, A. Vidal, H. Balard, E. Papirer, P. Levitz, R. Erre, H. Van. Damme, J. Gallas, O. Barres and Y. Grillet, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 1990, **33**, 91-330.
3. W. Stöber, *J. Colloid Interface Sci.*, 1968, **26**, 62-69.
4. I. A. Ibrahim, A. F. Zikry and M. A. Sharaf, *J. Am. Sci.*, 2010, **6**, 985-989.
5. R. Lindberg, G. Sundholm, B. Pettersen, J. Sjöblom and S. E. Friberg, *Colloids surf., A Physicochem. eng. asp.*, 1997, **123-124**, 549-560.
6. I. A. Rahman, P. Vejayakumaran, C. S. Sipaut, J. Ismail and C.K. Chee, *Ceram. Int.*, 2008, **34**, 2059-2066.
7. E. R. Essien, O. A. Olaniyi, L. A. Adams and R. O. Shaibu, *JMMCE*, 2012, **11**, 976-981.
8. E. A. Ustinov, D. D. Do and M. Jaroniec, *Appl. Surf. Sci.*, 2005, **252**, 548-561.
9. A. Amgoune, M. Krumova and S. Mecking, *Macromolecules*, 2008, **41**, 8388-8396.
10. A. Burneau and B. Humbert, *Colloids surf., A Physicochem. eng. asp.*, 1993, 111-121.
11. H. Giesche, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 1994, **14**, 189-204.
12. A. Labrosse and A. Burneau, *J. Non-Cryst. Solids*, 1997, **221**, 107-124.
13. A. J. Lecloux, *Colloids. Surf.*, 1986, **19**, 359-374.
14. A. V. Blaaderen, *J. Colloid Interface Sci.*, 1992, **156**, 1-18.
15. M. A. Jordi and T. A. P. Seery, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 4416-4422.
16. P. J. Dale, B. Vincent, T. Cosgrove and J. Kijlstra, *Langmuir*, 2005, **21**, 12244-12249.
17. R. R. Madathingal and S. L. Wunder, *Langmuir*, 2010, **26**, 5077-5087.
18. C. Perruchot, M. A. Khan, A. Kamitsi and S. P. Armes, *Langmuir*, 2001, **17**, 4479-4481.
19. C. Huang, T. Tassone, K. Woodberry, D. Sunday and D. L. Green, *Langmuir*, 2009, **25**, 13351-13360.
20. J. Vinas, N. Chagneux, D. Gignes, T. Trimaille, A. Favier and D. Bertin, *Polymer*, 2008, **49**, 3639-3647.
21. *Thèse de Claire Bernhardt, Université Pierre et Marie Curie*, 2011.
22. V. F. Anikin and N.F. Fed'ko, *Russ. J. Appl. Chem.*, 2006, **79**, 411-415.
23. A. de Keizer, E. M. van der Ent and L. K. Koopal, *Colloids surf., A Physicochem. eng. asp.*, 1998, **142**, 303-313.

24. J. Parvole, L. Ahrens, H. Blas, J. Vinas, C. Boissière, C. Sanchez, M. Save and B. Charleux, *J. Polym. Sci. Part. A : Polym. Chem.*, 2010, **43**, 173-185.
25. A. R. Katritzky and T. Narindoshvili, *Org. Biomol. Chem.*, 2008, **6**, 3171-3176.
26. L. Huang and R. J. Kerns, *Bioorg. Med. Chem.*, 2006, **14**, 2300-2313.
27. *Thèse de Chloé Chevigny, Université Paris Sud XI, 2009.*
28. T. Horie, M. Tsukayama, H. Kourai, C. Yokoyama, M. Furukawa and K. Ohata, *J. Med. Chem.*, 1986, **29**, 2256-2262.
29. T. Ozturk, A. S. Klymchenko, A. Capan, S. Oncul, S. Cikrikci, S. Taskiran, B. Tasan, F. B. Kaynak, S. Ozbey and A. P. Demchenko, *Tetrahedron*, 2007, **63**, 10290-10299.
30. S. Konieczny, C. P. Fik, N. J. Aversch and J. C. Tiller, *J. Biotechnol.*, 2012, **159**, 195-203.
31. C.P. Tripp and L. M. L. Hair, *Langmuir*, 1992, **8**, 1120-1126.
32. S. W. Hwang, T. Y. Kim and S. H. Hyun, *Microporous and Mesoporous Mater.*, 2010, **130**, 295-302.
33. X. S. Zhao and G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B*, 1998, **102**, 1556-1561.
34. N. Garcia, E. Benito, J. Guzman and P. Tiemblo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 5052-5060.
35. N. García, E. Benito, P. Tiemblo, M. M. B. Hasan, A. Synytska and M. Stamm, *Soft Matter*, 2010, **6**, 4768.
36. J. L. Gurav, A. V. Rao and B. U. K. H., *J. Alloys Compd.*, 2009, **471**, 296-302.
37. P. B. Sarawade, J. K. Kim, A. Hilonga and H. T. Kim, *Solid State Sciences*, 2010, **12**, 911-918.
38. D. W. Sindorf and G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.*, 1982, **86**, 5208-5219.
39. T. Takei, A. Yamazaki, T. Watanabe and M. Chikazawa, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 1997, **188**, 409-414.
40. Y. Nakamura, M. Shinoda, K. Danjo, K. Iida and A. Otsuka, *Adv. Powder. Technol.*, 1990, **1**, 39-50.
41. L. R. Snyder and J. W. Ward, *J. phys. Chem.*, 1966 **70**, 3941-3952.
42. B. A. Morrow and A. J. McFarlan, *Langmuir*, 1991, **7**, 1695-1701.
43. N. E. Fauré, P. J. Halling and S. Wimperis, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 1042-1048.
44. *Thèse de Sophie de Morendo, Université Pierre et Marie Curie, 2004.*
45. X. S. Zhao and G. Q. Lu, *J. Phys. Chem.*, 1998, **102**, 1556-1561.
46. M. Ilibi, T. B. de Queiroz, J. Ren, L. De Cola, A. S. de Camargo and H. Eckert, *Dalton Trans.*, 2014, **43**, 8318-8330.

Chapitre 4

Utilisation de nanoparticules hybrides obtenues par greffage covalent de chaînes fonctionnelles comme support catalytique pour l'ATRP du MMA

Sommaire

4.1. Utilisation de chaînes libres de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS comme support catalytique en ATRP du MMA	191
4.2. Utilisation de nanoparticules hybrides partiellement protégées par le TMES présentant un recouvrement de chaînes à la surface	193
4.3. Utilisation de nanoparticules hybrides de SiO₂@OH@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) partiellement protégées par le TMES sans recouvrement de chaînes à la surface	195
4.4. Influence du support lors de la polymérisation effectuée en présence de chaînes libres	198
4.5. Etudes complémentaires en polymérisation radicalaire conventionnelle du MMA	207
4.5.1. PRC du MMA amorcées par l'AIBN en présence ou en absence de particules de SiO ₂ @OH.....	207
4.5.2. PRC du MMA amorcées par l'AIBN en présence de particules de SiO ₂ @OH et de bromure de cuivre (I) ou de chaînes fonctionnalisées par la DiPA.....	209
4.6. Etude de l'influence de la protection des fonctions amine présentes sur les particules de SiO₂@NH₂ sur le contrôle de la polymérisation	211
4.6.1. Utilisation de nanoparticules hybrides de SiO ₂ @NH ₂ @poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) partiellement protégées par l'anhydride phtalique comme support catalytique en ATRP du MMA.....	214
4.6.2. Utilisation de nanoparticules hybrides de SiO ₂ @NH ₂ @poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) non protégées par l'anhydride phtalique.....	217
4.7. Conclusion.....	219

4. Utilisation de nanoparticules hybrides obtenues par greffage covalent de chaînes fonctionnelles comme support catalytique pour l'ATRP du MMA

Précédemment, nous avons présenté la synthèse de chaînes fonctionnelles de poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA) et leur greffage sur des particules de silice afin d'élaborer des nanoparticules hybrides de type silice@polymère fonctionnel. Des densités de greffage faibles ont été visées afin d'éviter le recouvrement des chaînes à la surface des particules et ainsi améliorer l'accessibilité des espèces actives et dormantes aux sites catalytiques lors de l'ATRP.

Dans ce chapitre, nous étudierons la polymérisation du MMA par ATRP en présence de ces nanoparticules hybrides en tant que support catalytique. Nous discuterons de l'influence du mode d'immobilisation du copolymère fonctionnel et du type de support utilisé sur les résultats catalytiques.

Nous avons testé dans un premier temps la performance des chaînes libres fonctionnalisées par la DiPA en ATRP homogène du MMA avant leur immobilisation par greffage covalent sur les particules de silice.

4.1. Utilisation de chaînes libres de poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-NHS comme support catalytique en ATRP du MMA

Les conditions expérimentales de la polymérisation du MMA en présence de chaînes libres de poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-NHS sont présentées dans le Tableau 4.1. Le suivi cinétique de la réaction est réalisé par RMN ^1H en solution dans l'acétone- d_6 . La cinétique de la réaction est du premier ordre (Figure 4.1A) traduisant une concentration en radicaux constante au cours de la polymérisation.

Tableau 4.1: Conditions expérimentales utilisées lors de l'ATRP du MMA amorcée par l' α -bromophénylacétate de méthyle (MBP) en présence de chaînes libres de poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-NHS (**P₁₉** : $M_n = 13500 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,1$, % mol. de DiPA = 27,7), $DP_{n,0} = [MMA]_0/[MBP]_0 = 147$, $T = 60^\circ\text{C}$, solvant = diphényléther (DPE).

Réf.	MMA/DiPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	$[MMA]_0$ mol.L^{-1}	$[MBP]_0$ mmol.L^{-1}	$[DPE]_0$ mol.L^{-1}
L₁	147/1,1/1/1,1	1,4	9,3	5,4

La M_n expérimentale varie linéairement en fonction de la conversion et les valeurs sont très proches des M_n théoriques avec une efficacité d'amorçage de 93%. Les chromatogrammes montrent la présence d'une seule population de chaînes dont la masse molaire moyenne en nombre augmente avec la conversion (Figure 4.2). Les dispersités sont un peu élevées avant 40% de conversion ($\bar{D} = 1,7\text{-}2,1$) et atteignent 1,3 en fin de polymérisation.

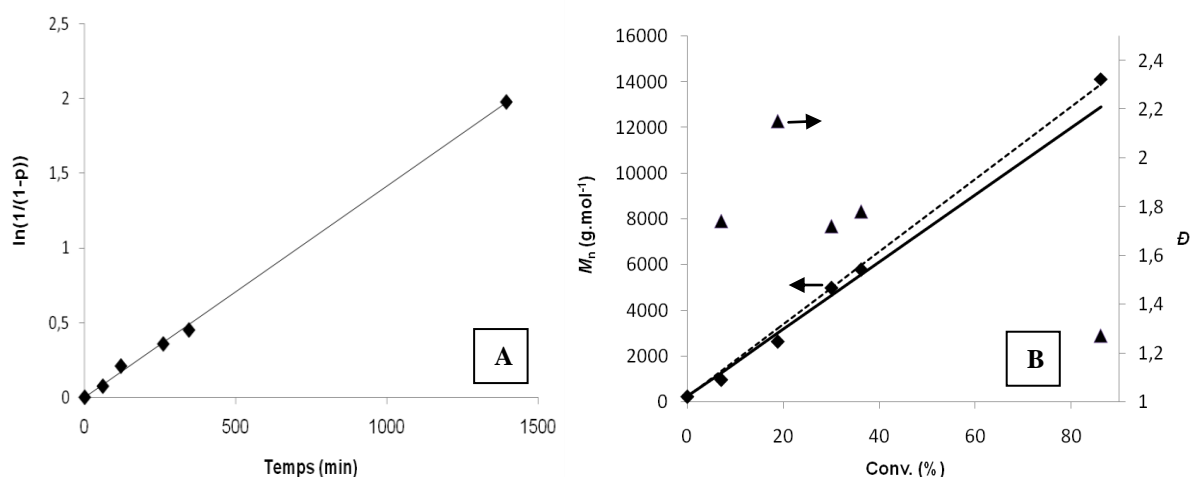


Figure 4.1: (A) Evolution de la conversion logarithmique au cours du temps, (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (◆), de la dispersité (▲), de la masse molaire moyenne en nombre théorique (-), avec une efficacité d'amorçage de 93% (---) en fonction de la conversion lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcée par le MBP en présence de chaînes libres de poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-NHS.

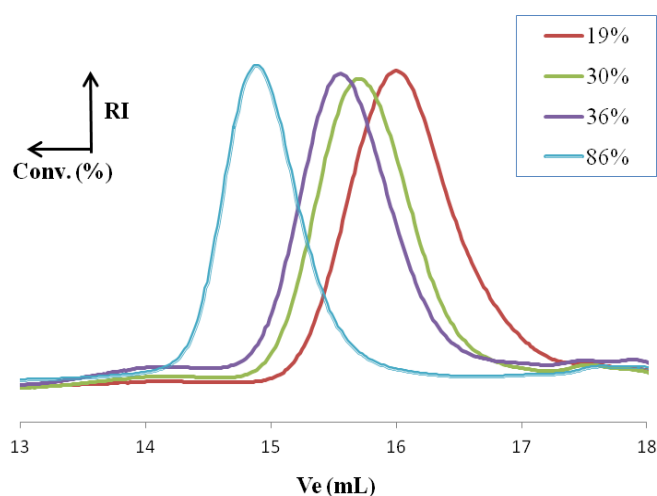


Figure 4.2: Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcée par le MBP en présence de chaînes libres de poly(*S-co-CMS* modifiés par la DiPA)-NHS.

Ces résultats témoignent du bon contrôle de la polymérisation du MMA par ATRP en présence de chaînes libres de poly(*S-co-CMS* modifiés par la DiPA) en tant que support catalytique.

Après avoir validé la performance des chaînes libres, nous avons souhaité tout d'abord compléter l'étude de C. Bernhardt¹ en étudiant l'influence, sur les résultats d'ATRP du MMA, de la protection des fonctions silanol de surface lors de l'utilisation de nanoparticules hybrides présentant un recouvrement de chaînes.

4.2. Utilisation de nanoparticules hybrides partiellement protégées par le TMES présentant un recouvrement de chaînes à la surface

Nous avons effectué une polymérisation du MMA par ATRP en présence de nanoparticules hybrides partiellement protégées par le TMES (**G₈**) ($\text{SiO}_2@OH$ **S₁₂**: $S_{\text{spé.}}$ (BET) = $23 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $G_{OH} = 5 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$; $G_{\text{TMES}} = 1,93 \text{ TMES} \cdot \text{nm}^{-2}$) sur lesquelles sont greffées des chaînes de poly(*S-co-CMS* modifiés par la DiPA)-APTES (**P₇**: $M_n = 8150 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, $D = 1,2$, %mol. de DiPA = 31,3) avec une densité de greffage de chaînes de $0,1 \text{ chaîne} \cdot \text{nm}^{-2}$

(recouvrement de chaînes). Le nombre de moles de fonctions silanol en surface par rapport au nombre de moles de ligand DiPA ($n_{\text{silanol}}/n_{\text{DiPA}}$) est égal à 2 après protection. Ce paramètre sera calculé pour toutes les polymérisations effectuées en présence de particules de silice Stöber afin d'étudier l'influence de la quantité de fonctions silanol présentes sur le degré de contrôle de la polymérisation. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2: Conditions expérimentales utilisées lors de l'ATRP du MMA en utilisant des nanoparticules hybrides de $\text{SiO}_2@OH@poly(S-co-CMS)$ modifiés par la DiPA (**G₈**) (**S₁₂**, $S_{\text{spé.}}$ (BET) = $23 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $G_{\text{OH}} = 5 \text{ OH}.\text{nm}^{-2}$; **P₇**: $M_n = 8150 \text{ g}.\text{mol}^{-1}$, $D = 1,2$, $G_p = 0,1 \text{ chaîne}.\text{nm}^{-2}$; $G_{\text{TMES}} = 1,93 \text{ TMES}.\text{nm}^{-2}$), $DP_{n,0} = [\text{MMA}]_0/[\text{MBP}]_0 = 154$, $T = 60^\circ\text{C}$, solvant = diphényléther (DPE).

Réf.	MMA/DiPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	[MMA]₀ mol.L⁻¹	[MBP]₀ mmol.L⁻¹	[DPE]₀ mol.L⁻¹	%mass. de SiO₂^a
H₁	154/1/1/1	0,98	6,3	5,6	9,5

^a %mass. de SiO_2 : pourcentage massique en nanoparticules hybrides partiellement protégées dans le milieu de polymérisation.

La conversion logarithmique n'est pas linéaire au cours du temps et montre une baisse de la concentration en radicaux progageants au cours du temps (Figure 4.3A). Dans ce cas, la masse molaire moyenne en nombre expérimentale est quasi constante tout au long de la polymérisation et les valeurs obtenues sont supérieures à $25000 \text{ g}.\text{mol}^{-1}$ avec des dispersités supérieures à 2,2 (Figure 4.3B).

En utilisant des nanoparticules hybrides sur lesquelles un recouvrement des chaînes fonctionnelles est probable et dont les fonctions silanol sont partiellement protégées par le TMES, nous retrouvons des résultats similaires à ceux obtenus dans la thèse de C. Bernhardt¹. Par conséquent, la protection ne permet pas d'améliorer le contrôle de la polymérisation. Nous avons alors synthétisé des nanoparticules hybrides de $\text{SiO}_2@OH@poly(S-co-CMS)$

modifiés par la DiPA) partiellement protégées par le TMES sans recouvrement de chaînes à la surface que nous avons testées en ATRP du MMA.

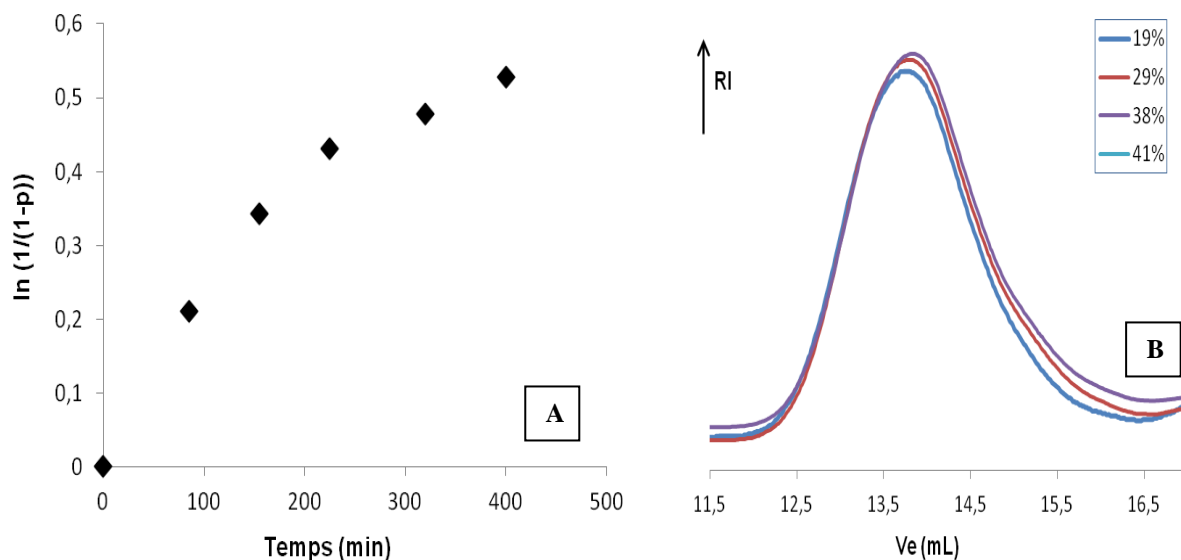


Figure 4.3: (A) Evolution de la conversion logarithmique au cours du temps, (B) évolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcée par le MBP en présence de nanoparticules hybrides de $\text{SiO}_2@OH@poly(S-co-CMS$ modifiés par la DiPA) partiellement protégées par le TMES et présentant un recouvrement de chaînes (G_8).

4.3. Utilisation de nanoparticules hybrides de $\text{SiO}_2@OH@poly(S-co-CMS$ modifiés par la DiPA) partiellement protégées par le TMES sans recouvrement de chaînes à la surface

Les nanoparticules hybrides de $\text{SiO}_2@OH@poly(S-co-CMS$ modifiés par la DiPA) partiellement protégées par le TMES (G_6) ayant une faible densité de greffage ($G_p = 0,025$ chaîne. nm^{-2} correspondant à un rapport $n_{\text{silanol}}/n_{\text{DiPA}} = 8$) ont été étudiées en tant que support catalytique lors de la polymérisation du MMA par ATRP. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 4.3.

Tableau 4.3: Conditions expérimentales utilisées lors de l'ATRP du MMA en présence de nanoparticules hybrides de SiO₂@OH@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) (**G₆**) (**S₂**, S_{spé.} (BET) = 37,6 m².g⁻¹, G_{OH} = 5 OH.nm⁻²; **P₈**: M_n = 8610 g.mol⁻¹, D = 1,08, G_p = 0,025 chaîne.nm⁻²; G_{TMES} = 1,45 TMES.nm⁻²), DP_{n,0} = [MMA]₀/[MBP]₀ = 154, T = 60°C, solvant = diphényléther (DPE).

Réf.	MMA/DiPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[MBP] ₀ mmol.L ⁻¹	[DPE] ₀ mol.L ⁻¹	%mass. de SiO ₂ ^a
H ₂	154/1/1/1,1	0,98	6,4	5,6	18,4

^a %mass. de SiO₂: pourcentage massique en nanoparticules hybrides partiellement protégées par le TMES dans le milieu de polymérisation.

Dans ce cas, la cinétique de la polymérisation n'est toujours pas du premier ordre (Figure 4.4A). Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.4B, la M_n expérimentale décroît en fonction de la conversion ce qui montre un caractère non contrôlé de la polymérisation. De plus, la valeur obtenue à 90% de conversion est plus faible que la M_n théorique ce qui pourrait être dû à la présence de réactions de transfert irréversibles lors de la polymérisation. Les chromatogrammes se déplacent vers les masses molaires faibles en fonction de la conversion (Figure 4.4, C). Une distribution multimodale (avec une dispersité > 3) est observée mettant en évidence la formation de plusieurs populations lors de la polymérisation.

Dans la littérature, peu de travaux évoquent la décroissance de la M_n en fonction de la conversion lors d'une ATRP supportée. Shen et al.² ont observé une légère décroissance en présence de particules de silice Stöber et d'une unité diaminopyridine (DAP) modifiée par deux ligands TEDETA. Les auteurs ont expliqué ce résultat par d'éventuelles interactions aussi bien entre le cuivre et les fonctions silanol présentes à la surface de la silice qu'entre le cuivre et les liaisons N-H du cœur DAP.

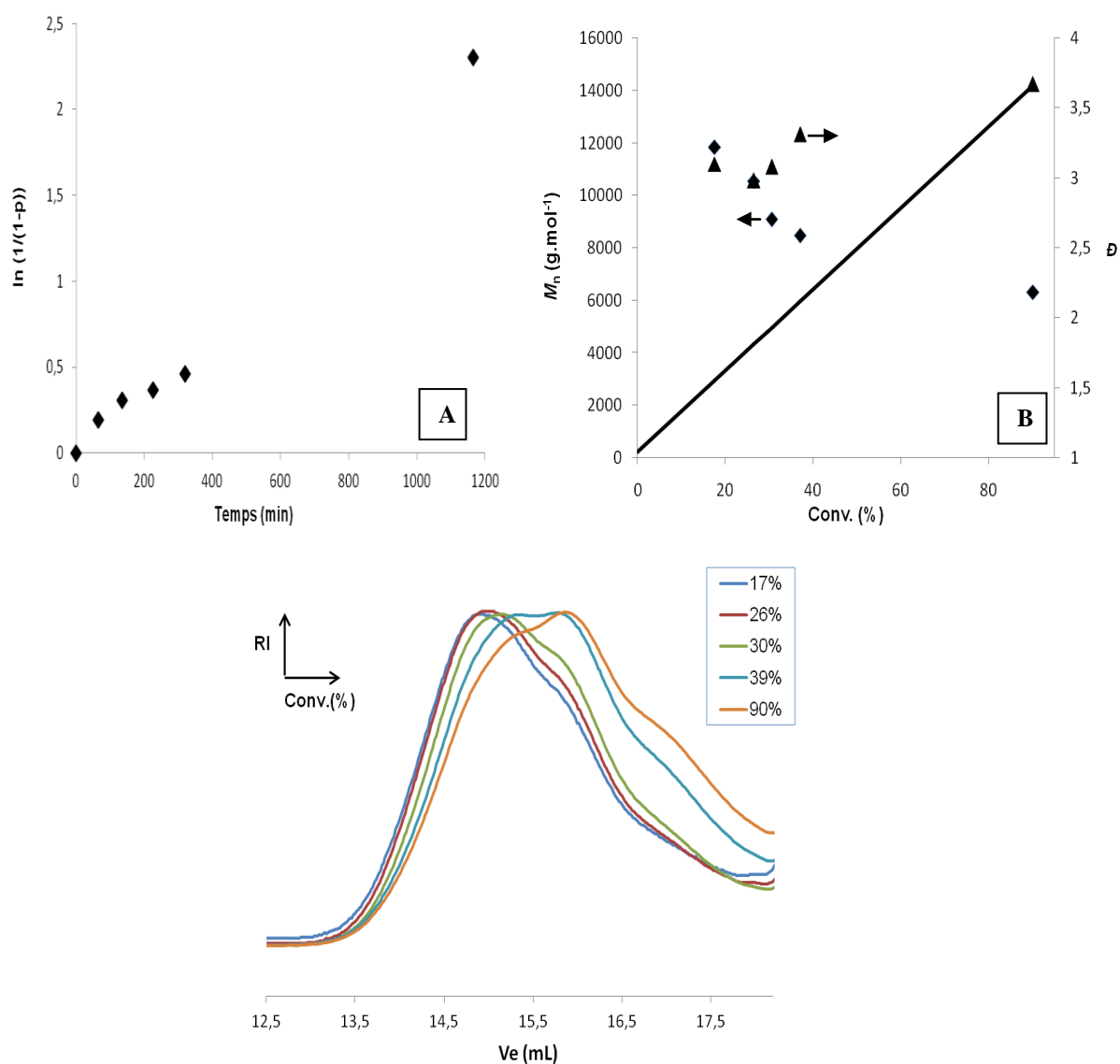


Figure 4.4: (A) Evolution de la conversion logarithmique au cours du temps, (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (\blacklozenge), de la dispersité (\blacktriangle) et de la masse molaire moyenne en nombre théorique (-) en fonction de la conversion, (C) évolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcée par le MBP en présence de nanoparticules hybrides de $\text{SiO}_2@OH@poly(S-co-CMS)$ modifiés par la DiPA) partiellement protégées par le TMES (G_6).

Cependant, dans notre cas, la décroissance de la M_n est plus importante. Kickelbick *et al.*³ ont également observé des M_n expérimentales inférieures aux valeurs théoriques avec des

dispersités élevées en utilisant de la silice de diamètre 5 μ m sur laquelle le ligand diéthylènetriamine (S-DETA) est lié d'une manière covalente. Ce résultat a été expliqué par des réactions de transfert non identifiées.

En conclusion, l'utilisation des nanoparticules hybrides partiellement protégées par le TMES sur lesquelles les chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APDMES sont faiblement greffées ($G_p = 0,025$ chaîne.nm⁻²) ne permet pas d'obtenir un bon contrôle de la polymérisation. Afin d'expliquer pourquoi la polymérisation n'est pas contrôlée en présence de nanoparticules hybrides même avec une faible densité de greffage, nous avons étudié l'influence de la présence du support dans le milieu sur le contrôle de la polymérisation effectuée avec des chaînes libres.

4.4. Influence du support lors de la polymérisation effectuée en présence de chaînes libres

Les polymérisations du MMA ont été conduites en utilisant des chaînes fonctionnelles obtenues par polymérisation radicalaire classique en présence de particules de silice Stöber non modifiées ($n_{\text{silanol}}/n_{\text{DiPA}} = 11,3$) ou partiellement modifiées par le triméthyléthoxysilane (TMES) ($n_{\text{silanol}}/n_{\text{DiPA}} = 6,7$). Ces polymérisations ont été effectuées dans les mêmes conditions que celle effectuée en présence de nanoparticules hybrides partiellement protégées (**H₂**) avec un pourcentage massique de DiPA par gramme de silice (%mass. de DiPA.g⁻¹) égal à 0,82. Les conditions expérimentales des polymérisations sont reportées dans le Tableau 4.4.

L'évolution de la conversion logarithmique de la polymérisation en présence de silice Stöber est quasi linéaire au cours du temps ce qui n'est pas le cas de la silice protégée (Figure 4.5A). Des conversions supérieures à 80% sont atteintes après 22 heures en présence de particules de SiO₂@OH qu'elles soient partiellement protégées ou non par le TMES.

Tableau 4.4: Conditions expérimentales utilisées lors des ATRP du MMA amorcées à 60°C par le MBP en présence de chaînes libres de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) synthétisées par polymérisation radicalaire classique (P_{10} , $M_n = 19830 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 1,6$, %mol. de DiPA = 22,2) et de particules de $\text{SiO}_2\text{@OH}$ (F_1) (S_3 , $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 35,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $G_{\text{OH}} = 5 \text{ OH.nm}^{-2}$) ou de particules de $\text{SiO}_2\text{@OH}$ partiellement protégées par le TMES (F_2) (S_{11} , $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 35,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $G_{\text{OH}} = 3,15 \text{ OH.nm}^{-2}$, $G_{\text{TMES}} = 1,85 \text{ TMES.nm}^{-2}$), $DP_{n,0} = [\text{MMA}]_0/[\text{MBP}]_0 = 154$, solvant = diphényléther (DPE).

Réf.	G_{TMES} (molécules.nm ⁻²)	MMA/DiPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	$[\text{MMA}]_0$ mol.L ⁻¹	$[\text{MBP}]_0$ mmol.L ⁻¹	$[\text{DPE}]_0$ mol.L ⁻¹	%mass. de SiO_2^a
F_1	-	154/1,04/1/1,1	0,98	6,3	5,6	19,2
F_2	1,85	154/1,04/1/1,1	0,98	6,3	5,6	19,2

^a %mass. de SiO_2 : pourcentage massique en particules de silice@OH dans le milieu de polymérisation.

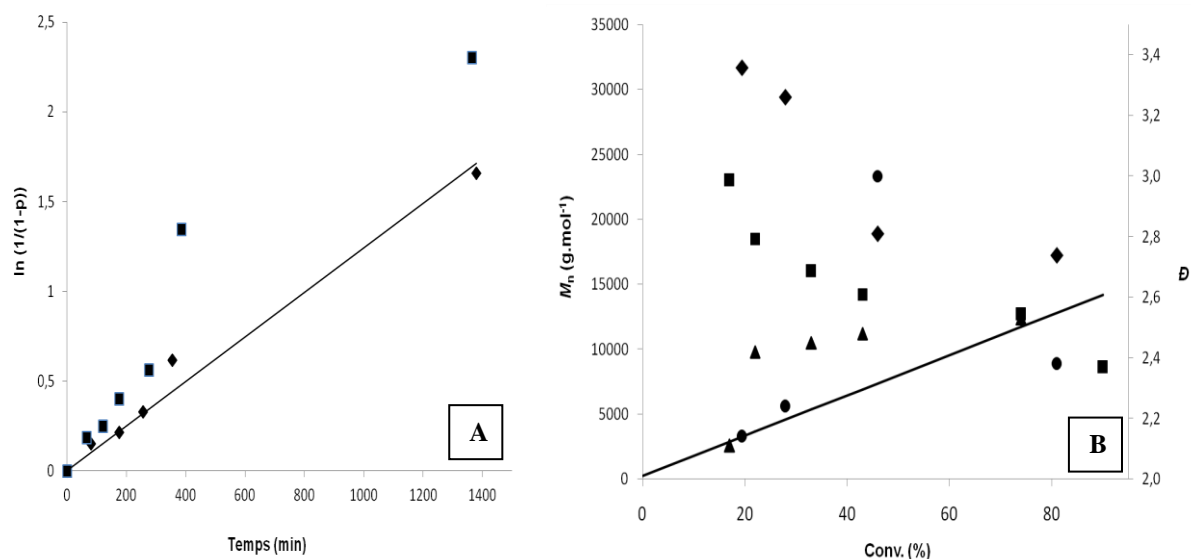


Figure 4.5: (A) Evolutions des conversions logarithmiques au cours du temps F_1 (◆) F_2 (■), (B) évolutions des masses molaires moyennes en nombre expérimentales F_1 (◆), F_2 (■), des dispersités F_1 (●), F_2 (▲), des masses molaires moyennes en nombre théoriques en fonction de la conversion lors des ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcées par le MBP en présence de chaînes libres de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) synthétisées par polymérisation radicalaire classique et de particules de $\text{SiO}_2\text{@OH}$ (F_1) ou partiellement protégées par le TMES (F_2) (% mass. de DiPA.g⁻¹ = 0,82).

Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.5B, les M_n expérimentales décroissent également en fonction de la conversion ce qui montre le caractère non contrôlé des polymérisations. Nous notons qu'en présence de particules de $\text{SiO}_2\text{@OH}$ partiellement protégées par le TMES, les M_n expérimentales obtenues ($8600 \text{ g.mol}^{-1} < M_n < 23000 \text{ g.mol}^{-1}$) sont inférieures à celles obtenues lors de la polymérisation en présence de particules de $\text{SiO}_2\text{@OH}$ non protégées ($17000 \text{ g.mol}^{-1} < M_n < 32000 \text{ g.mol}^{-1}$) mais sont supérieures aux valeurs théoriques au moins jusqu'à 70% de conversion. Les chromatogrammes obtenus (Figures 4.6A et 4.6B) présentent donc un déplacement des distributions vers les masses molaires faibles en fonction de la conversion. Cette décroissance peut être expliquée par une consommation lente de l'amorceur mais dans ce cas nous ne devrions pas obtenir des valeurs inférieures aux valeurs théoriques (cas de F_2 à 90% de conversion). Des réactions de transfert doivent donc être également présentes lors de la polymérisation.

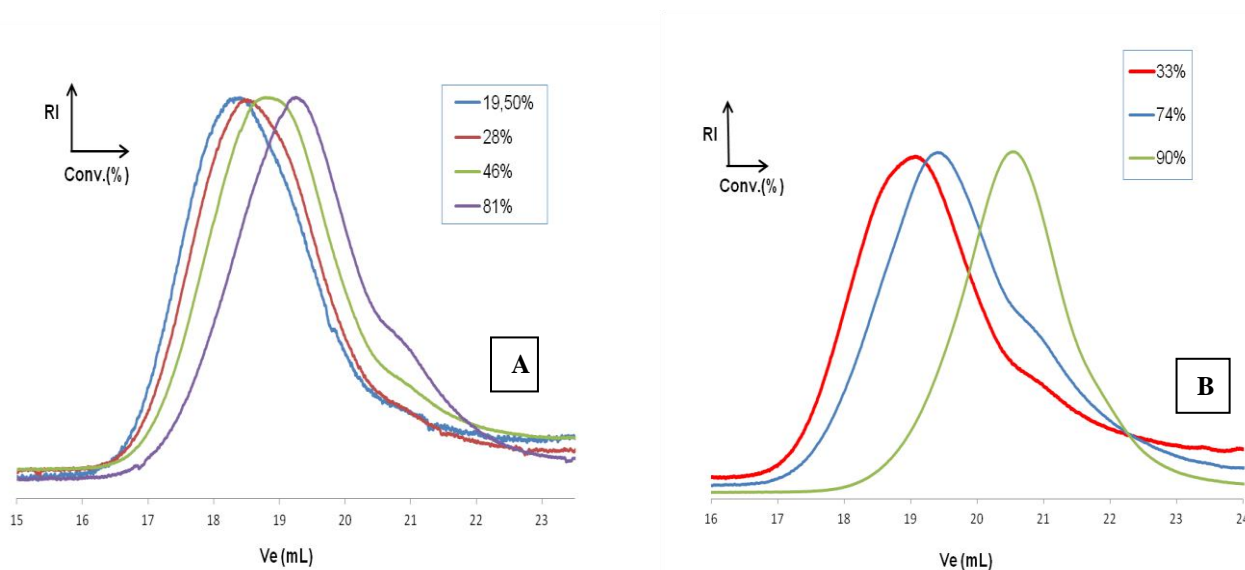


Figure 4.6: Evolutions des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) en présence de particules de $\text{SiO}_2\text{@OH}$ non protégées (A) et partiellement protégées par le TMES (B) lors des ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcées par le MBP en présence de chaînes libres de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) synthétisées par polymérisation radicalaire classique et de particules de $\text{SiO}_2\text{@OH}$ (F_1) ou partiellement protégées par le TMES (F_2) (% mass. de DiPA. $\text{g}^{-1} = 0,82$).

Afin de mieux comprendre pourquoi nous observons une décroissance de la M_n avec la conversion, nous avons employé un modèle cinétique (Annexe 7) basé sur les hypothèses suivantes :

- La dissociation du MBP est lente (l'amorçage est lent).
- La terminaison se fait uniquement par dismutation des radicaux (et en l'absence de réaction de transfert).

Pour traduire un amorçage lent du MBP, nous avons considéré une constante de vitesse de dissociation de l'amorceur (k) de 10^{-5} s^{-1} (valeur proche de la constante de dissociation de l'AIBN à 60°C). Pour la constante de vitesse de propagation, k_p , à 60°C du MMA, elle est égale à $833 \text{ L. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.⁴ Pour la terminaison, la constante de vitesse a été prise égale à $8,4 \times 10^7 \text{ L. mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 60°C . Avec ce modèle, à la fois l'évolution de la conversion avec le temps (Figure 4.7A) et l'évolution de la M_n avec la conversion (Figure 4.7B) sont proches de celles observées lors de la polymérisation en présence de particules de $\text{SiO}_2@\text{OH}$ non protégées (\mathbf{F}_1). Une observation similaire est obtenue pour la polymérisation \mathbf{F}_2 avec les particules partiellement protégées par le TMES mais avec une constante, k , quatre fois plus importante (Annexe 7.1).

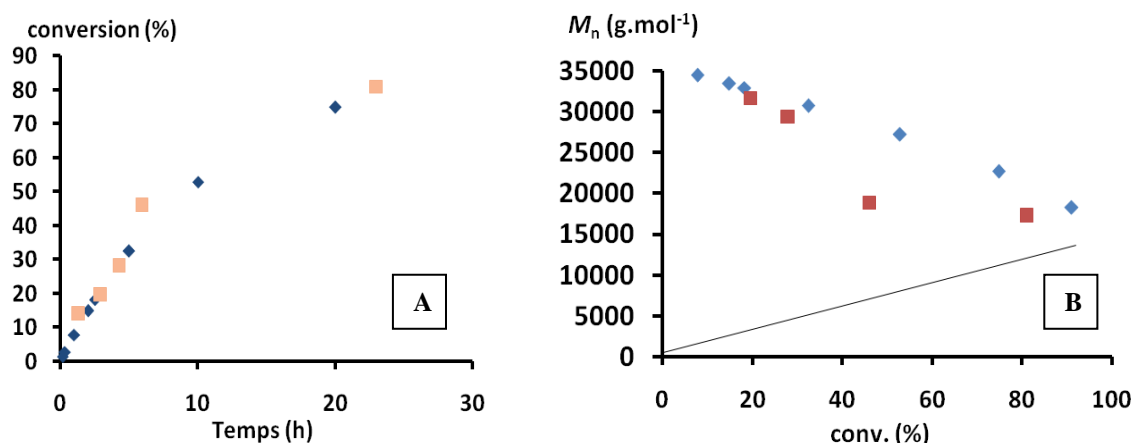


Figure 4.7: (A) Comparaison des évolutions des conversions au cours du temps selon le modèle (◆) et lors de la polymérisation \mathbf{F}_1 (■), (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la conversion déterminée à partir du modèle (◆) et comparaison avec les valeurs obtenues lors de la polymérisation \mathbf{F}_1 (■).

Les résultats obtenus lors des polymérisations du MMA en utilisant des chaînes libres fonctionnelles obtenues par polymérisation radicalaire classique en présence de particules de $\text{SiO}_2@OH$ protégées ou non pourraient donc s'expliquer par un amorçage lent du MBP qui serait dû à un accès limité aux sites catalytiques. En effet, si les chaînes libres sont adsorbées sur les particules de silice (Figure 4.8), les complexes sont peu accessibles ce qui conduirait à un amorçage et à une désactivation des macroradicaux lents et donc à un non contrôle de la polymérisation. En présence de silice partiellement protégée, l'accès semble un peu plus favorisé (k plus élevée) mais non suffisant pour obtenir un contrôle.

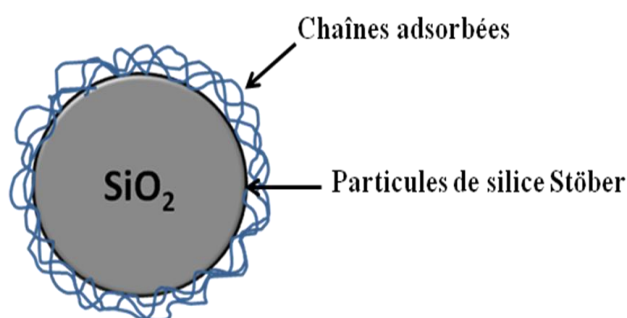


Figure 4.8: Schéma représentant l'adsorption des chaînes du copolymère fonctionnel sur la surface de silice Stöber.

Les résultats précédemment obtenus en ATRP du MMA avec les nanoparticules hybrides sur lesquelles un recouvrement des chaînes est possible (**H₁**), ne présentaient pas cette décroissance de la M_n . Une des différences est qu'elles ont une densité de greffage plus importante ($G_p \sim 0,1$ chaîne.nm⁻²). La polymérisation avait donc été effectuée en présence d'un %mass. de DiPA.g⁻¹ de silice plus important d'environ 1,8 (un peu plus que le double du %mass. de DiPA.g⁻¹ que nous avons utilisé lors de la polymérisation **H₂**: 0,84).

Afin de pouvoir comparer nos résultats avec ceux obtenus avec les nanoparticules hybrides sur lesquelles un recouvrement des chaînes est possible, nous avons refait les deux polymérisations dans les mêmes conditions mais en utilisant un %mass. de DiPA.g⁻¹ de 2,1. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 4.5.

Tableau 4.5: Conditions expérimentales utilisées lors des ATRP du MMA amorcées à 60°C par le MBP en présence de chaînes de poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA) synthétisées par polymérisation radicalaire classique (**P**₁₀, $M_n = 19830 \text{ g.mol}^{-1}$, $\mathcal{D} = 1,6$, %mol. de DiPA = 22,2) et de particules de SiO₂@OH (**F**₃) (**S**₁, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 18,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $G_{\text{OH}} = 5 \text{ OH.nm}^{-2}$) ou partiellement protégées par le TMES (**F**₄) (**S**₁, $S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 18,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $G_{\text{OH}} = 3,35 \text{ OH.nm}^{-2}$, $G_{\text{TMES}} = 1,65 \text{ TMES.nm}^{-2}$), $\text{DP}_{n,0} = [\text{MMA}]_0/[\text{MBP}]_0 = 154$, solvant : diphényléther (DPE).

Réf.	G_{TMES} (molécules.nm ⁻²)	MMA/DiPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[MBP] ₀ mmol.L ⁻¹	[DPE] ₀ mol.L ⁻¹	%mass. de SiO ₂ ^a
F ₃	-	147/1,2/1/1,1	1,4	9,5	5,3	13,8
F ₄	1,65	147/1,2/1/1,1	1,4	9,5	5,3	13,8

^a %mass. de SiO₂: pourcentage massique en particules de SiO₂@OH dans le milieu de polymérisation.

Les évolutions des conversions logarithmiques sont quasi linéaires au cours du temps (Figure 4.9A). En ce qui concerne la polymérisation menée en présence de particules de SiO₂@OH partiellement protégées par le TMES, la masse molaire moyenne en nombre expérimentale évolue quasi-linéairement en fonction de la conversion et les valeurs sont assez proches des valeurs théoriques pour la distribution resserrée sur la population contrôlée à part le dernier point obtenu à 80% de conversion ($\mathcal{D} < 1,7$) (Figure 4.9B). La superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique (Figure 4.9C) révèle la présence d'une population majoritaire de chaînes contrôlées qui se déplace vers les masses molaires élevées en fonction de la conversion. Nous notons la présence d'une faible proportion de chaînes aux fortes masses molaires probablement due à un moins bon contrôle dans les premiers instants de la polymérisation.

Lors de la polymérisation en présence des particules de SiO₂@OH non protégées, les masses molaires moyennes en nombre expérimentales obtenues sont inférieures aux valeurs théoriques traduisant la présence de réactions de transfert irréversibles (Figure 4.9B). La superposition des chromatogrammes montre la présence d'une population de chaînes qui évolue très légèrement en fonction de la conversion (Figure 4.9D) avec une dispersité inférieure à 1,9.

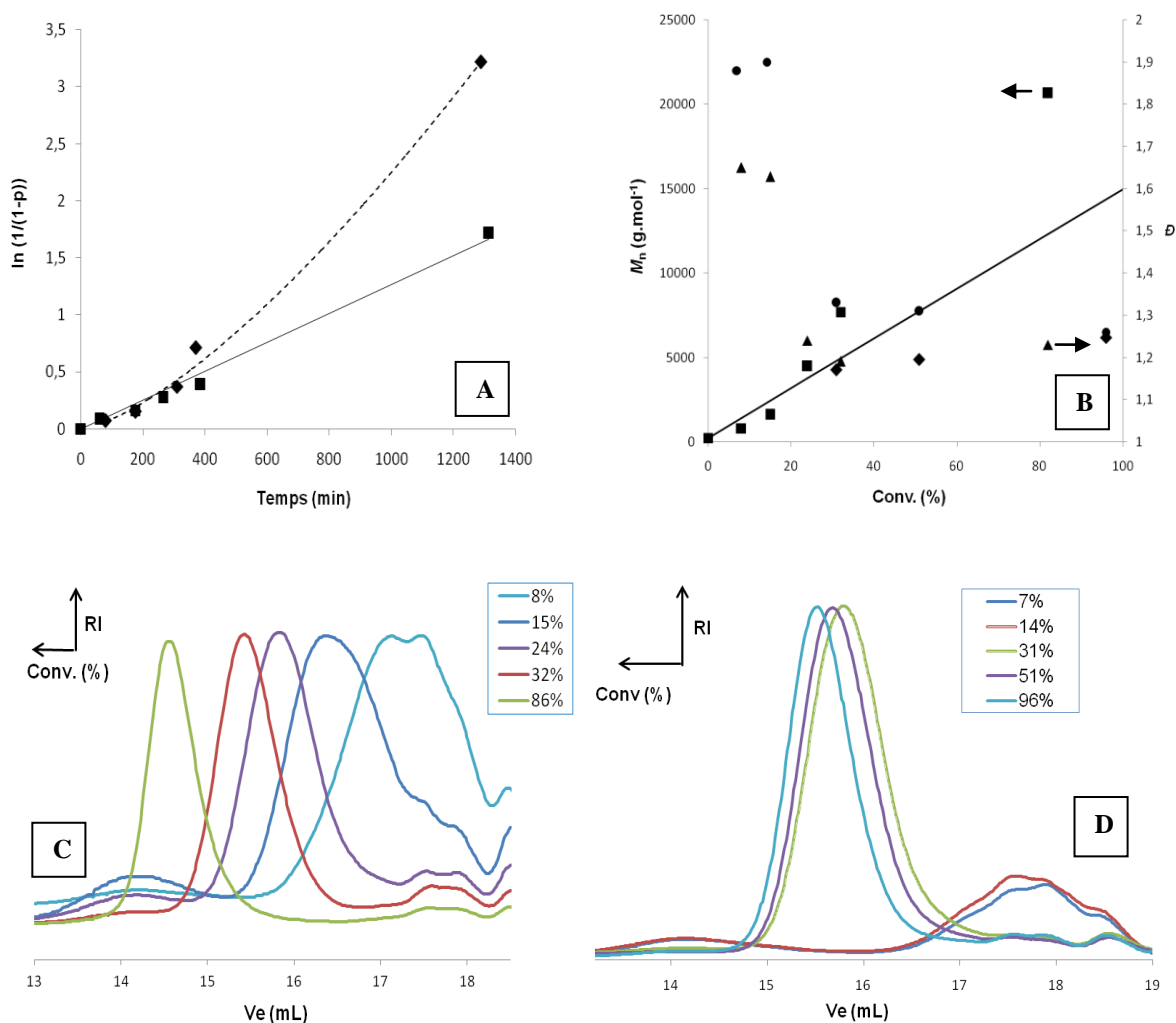


Figure 4.9: (A) Evolutions des conversions logarithmiques au cours du temps F_3 (♦) F_4 (■), (B) évolutions des masses molaires moyennes en nombre expérimentales F_3 (♦), F_4 (■), des dispersités F_3 (●), F_4 (▲), des masses molaires moyennes en nombre théoriques en fonction de la conversion, évolutions des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors des ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcées par le MBP en présence de chaînes libres de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) synthétisées par polymérisation radicalaire classique et de particules de $SiO_2@OH$ ((D), F_3) ou partiellement protégées par le TMES ((C), F_4) (%mass. de DiPA, $g^{-1} = 2,1$).

Comme nous pouvons le constater, une nette amélioration du contrôle de la polymérisation du MMA est obtenue en protégeant même partiellement les fonctions silanol des particules de silice Stöber et en utilisant une proportion massique en DiPA par gramme

de silice égale à 2,1. En effet, en utilisant un pourcentage de 0,82, de fortes M_n sont obtenues et une décroissance de cette dernière en fonction de la conversion a été constatée (Figure 4.5B). Le passage d'une polymérisation non contrôlée à contrôlée en augmentant le %mass. de DiPA.g⁻¹ de silice de 0,82 à 2,1 pourrait être expliqué par le fait qu'une partie des chaînes est adsorbée (complexes peu accessibles) et que l'autre partie des chaînes en solution (non adsorbées) permet le contrôle (Figure 4.10).

L'analyse du rapport $n_{\text{silanol}}/n_{\text{DiPA}}$ des polymérisations semble appuyer cette hypothèse. Nous avons remarqué que moins les fonctions silanol sont présentes sur la surface (réduction du rapport $n_{\text{silanol}}/n_{\text{DiPA}}$) plus le contrôle de la polymérisation est amélioré. En effet, en présence d'un large excès de fonctions silanol ($n_{\text{silanol}}/n_{\text{DiPA}} = 6,7$) dans le cas de la polymérisation effectuée en présence de particules de silice Stöber protégées par le TMES avec un %mass. de DiPA.g⁻¹ de silice de 0,82 (F₂), les chaînes semblent s'adsorber sur la surface ce qui limite l'accessibilité des espèces activées et désactivées aux complexes. Alors qu'en présence de moins de fonctions silanol ($n_{\text{silanol}}/n_{\text{DiPA}} = 1,5$) comme dans le cas de la polymérisation effectuée en présence de particules de silice Stöber protégées par le TMES avec un %mass. de DiPA.g⁻¹ de silice de 2,1 (F₄), seule une partie des chaînes est adsorbée sur la surface.



Figure 4.10: Schéma représentant la répartition des chaînes fonctionnelles dans le milieu réactionnel.

En conclusion, lors des polymérisations effectuées en présence de particules de SiO₂@OH protégées (partiellement) ou non par le TMES et en utilisant un %mass. de DiPA g⁻¹ de support d'environ 0,82, une perte de contrôle a été constatée probablement due à un manque d'accessibilité de l'amorceur et des radicaux propageants aux complexes de cuivre. Ce problème n'a pas été observé en protégeant les particules de SiO₂@OH et en utilisant un %mass. de DiPA.g⁻¹ de support plus important (~2) correspondant à une densité équivalente de greffage des chaînes fonctionnelles plus importante. Ces résultats suggèrent qu'une fraction des chaînes est inefficace suite à des interactions avec les fonctions silanol.

Un récapitulatif des résultats obtenus lors des ATRP du MMA est présenté dans le Tableau 4.6.

Tableau 4.6: Tableau récapitulatif des résultats obtenus lors des ATRP du MMA effectuées en présence de chaînes libres et de particules de silice.

Paramètre étudié	Expériences comparées	Résultat catalytique
Influence de la protection des fonctions silanol des particules de SiO₂@OH (%mass. de DiPA.g⁻¹ de silice = 0,82)	F ₁ : SiO ₂ @OH + chaînes libres F ₂ : SiO ₂ @OH partiellement protégées par le TMES + chaînes libres	Polymérisation non contrôlée (décroissance de la M _n expérimentale en fonction de la conversion) dans les deux cas
Influence du %mass. de DiPA.g⁻¹ de silice (ici = 2,1) et influence de la protection des fonctions silanol des particules de SiO₂@OH	F ₃ : SiO ₂ @OH + chaînes libres F ₄ : SiO ₂ @OH partiellement protégées par le TMES + chaînes libres	Passage d'une polymérisation non contrôlée à contrôlée après protection des fonctions silanol lorsque nous augmentons le %mass. de DiPA.g ⁻¹ de silice (on réduit le rapport n _{silanol} /n _{DiPA})

4.5. Etudes complémentaires en polymérisation radicalaire conventionnelle du MMA

Afin de déterminer la source des réactions de transfert irréversibles et donc comprendre l'obtention de M_n inférieures, à conversions élevées, aux valeurs attendues pour un système contrôlé, nous avons réalisé une série d'expériences en polymérisation radicalaire conventionnelle (PRC) du MMA. Chacune de ces expériences a été effectuée en présence d'un constituant du système catalytique utilisé lors de la polymérisation par ATRP.

4.5.1. PRC du MMA amorcées par l'AIBN en présence ou en absence de particules de SiO₂@OH

Tout d'abord, nous avons réalisé deux polymérisations du MMA par PRC en présence et en absence de particules de SiO₂@OH. Ces deux polymérisations ont été amorcées par l'AIBN dans le diphenyléther en absence de chaînes fonctionnalisées par les ligands d'ATRP et du bromure de cuivre (CuBr). La quantité de particules de SiO₂@OH introduite est équivalente à la quantité utilisée lors des polymérisations conduites en présence de nanoparticules hybrides. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 4.7.

Tableau 4.7: Conditions expérimentales utilisées lors des polymérisations radicalaires conventionnelles du MMA effectuées en l'absence et en présence de particules de silice Stöber (S_3 , $S_{spé.}(BET) = 35,6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $G = 5 \text{ molécules OH} \cdot \text{nm}^{-2}$) et amorcées par l'AIBN, $DP_{n,0} = [MMA]_0/[AIBN]_0 = 139$, $T = 60^\circ\text{C}$, solvant = diphenyléther (DPE).

Réf.	MMA/AIBN/DiPA/Cu (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[AIBN] ₀ mmol.L ⁻¹	[DPE] ₀ mol.L ⁻¹	%mass. de SiO ₂ @OH
PR ₁	139/1/-/-	1,4	10	5,3	-
PR ₂	139/1/-/-	1,4	10	5,3	17,9

Les évolutions des conversions logarithmiques des deux polymérisations sont linéaires au cours du temps et présentent des constantes de vitesse apparentes quasi similaires ($k_{app.} \sim 2,8 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$) (Figure 4.11). La présence de la silice dans le milieu ne semble donc pas avoir d'influence sur la cinétique de la polymérisation.

En absence de particules de $\text{SiO}_2@OH$, nous observons comme attendu une décroissance de la M_n expérimentale avec la conversion (ici de 120000 à 80000 g.mol^{-1}). En présence de particules de $\text{SiO}_2@OH$, les M_n expérimentales sont inférieures à celles obtenues en absence de la silice Stöber et sont quasi constantes en fonction de la conversion ($\sim 80000 \text{ g.mol}^{-1}$). La présence des fonctions silanol semble donc être à l'origine de réactions de transfert.

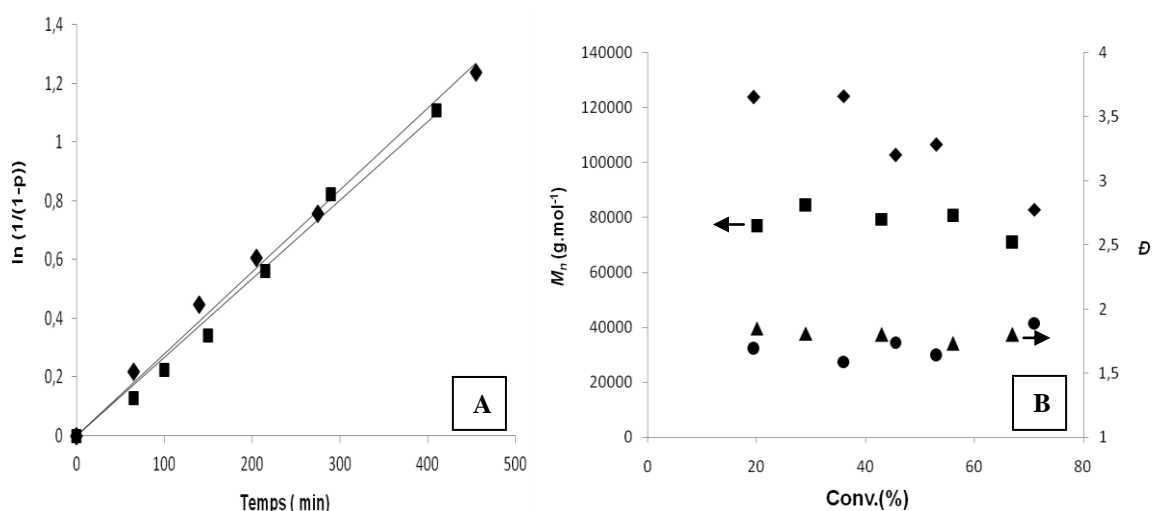


Figure 4.11: (A) Evolutions des conversions logarithmiques au cours du temps, PR₁ (◆) PR₂ (■), (B) évolutions des masses molaires moyennes en nombre expérimentales PR₁ (◆) PR₂ (■) et des dispersités PR₁ (●), PR₂ (▲) en fonction de la conversion lors des PRC du MMA amorcées par l'AIBN à 60°C dans le DPE en absence (PR₁) et en présence de particules $\text{SiO}_2@OH$ (PR₂).

Nous avons également employé un modèle cinétique basé sur les hypothèses mentionnées dans les Annexes 7.2 et 7.3. L'évolution constante de la M_n avec la conversion (Annexe 7.3) est proche de celle observée lors de la polymérisation en présence de particules de $\text{SiO}_2@OH$

(**PR**₂) en considérant une constante de transfert de 4. Jusqu'à présent, nous ignorons l'origine de ces réactions de transfert, des études plus approfondies devront être effectuées.

4.5.2. PRC du MMA amorcées par l'AIBN en présence de particules de SiO₂@OH et de bromure de cuivre (**I**) ou de chaînes fonctionnalisées par la DiPA

Nous avons réalisé deux autres polymérisations du MMA en présence de particules de SiO₂@OH et de CuBr ou de chaînes fonctionnalisées par la DiPA. La polymérisation menée en présence de chaînes fonctionnelles a été effectuée en utilisant un %mass. de DiPA.g⁻¹ de SiO₂ de 2,1. Les conditions sont présentées dans le Tableau 4.8.

Tableau 4.8: Conditions expérimentales utilisées lors des polymérisations radicalaires conventionnelles du MMA amorcées par l'AIBN et effectuées en présence de particules de silice Stöber (**S**₃, S_{spé.}(BET) = 35,6 m².g⁻¹, G = 5 molécules OH.nm⁻²) et de CuBr (**PR**₃) ou de chaînes fonctionnalisées par la DiPA (**PR**₄) (**P**₁₁: M_n = 23000 g.mol⁻¹, D = 1,49, %mol. de DiPA = 20,3), DP_{n,0} = [MMA]₀/[AIBN]₀ = 139, T = 60°C, solvant = DPE.

Réf.	MMA/AIBN/DiPA/Cu (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[AIBN] ₀ mmol.L ⁻¹	[DPE] ₀ mol.L ⁻¹	% mass. de SiO ₂
PR ₃	139/1/-/1,4	1,4	10,0	5,4	17,9
PR ₄	105/1/1,2/-	1,4	13,3	5,4	17,7

Les évolutions des conversions logarithmiques sont linéaires au cours du temps (Figure 4.12A). Les M_n expérimentales des deux polymérisations décroissent en fonction de la conversion et sont comprises entre 35000 et 60000 g.mol⁻¹ (Figure 4.12B). Nous pouvons constater une diminution des M_n avec la conversion par rapport aux valeurs obtenues lors de la polymérisation effectuée en présence de particules SiO₂@OH (**PR**₂, Tableau 4.7) durant laquelle la M_n expérimentale était relativement constante au cours de la polymérisation (80000 g.mol⁻¹). Les dispersités sont élevées (D > 1,8) et supérieures à celles obtenues lors de

la polymérisation menée en présence de $\text{SiO}_2\text{@OH}$. Ces résultats montrent que la présence de cuivre ou de ligand semblent également favoriser des réactions de transfert.

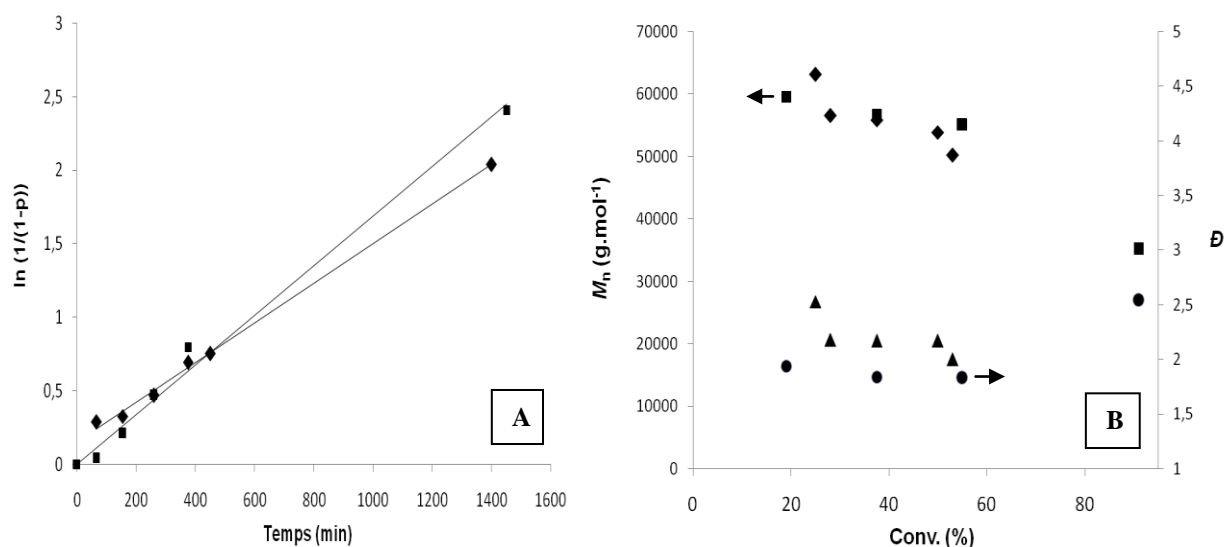


Figure 4.12: (A) Evolutions des conversions logarithmiques au cours du temps, PR_3 (◆) PR_4 (■), (B) évolutions des masses molaires moyennes en nombre expérimentales PR_3 (◆) PR_4 (■) et des dispersités PR_3 (▲), PR_4 (●) en fonction de la conversion lors des PRC du MMA amorcées par l'AIBN à 60°C dans le DPE en présence de particules de $\text{SiO}_2\text{@OH}$ et de Cu(I)Br (PR_3) ou de chaînes fonctionnalisées par la DiPA (PR_4).

Pour conclure cette étude, nous avons effectué une PRC du MMA en présence de particules de $\text{SiO}_2\text{@OH}$ et du système catalytique Cu(I)/ligand . Et dans ce cas, les M_n expérimentales obtenues ($\sim 60000 \text{ g.mol}^{-1}$) sont du même ordre de grandeur que les deux polymérisations effectuées en présence de particules de $\text{SiO}_2\text{@OH}$ et de Cu(I) ou de chaînes fonctionnalisées par la DiPA. Compte-tenu de tous ces résultats, nous pouvons dire que l'ensemble du système catalytique ($\text{SiO}_2\text{@OH}$ et L/Cu) peut être responsable des plus faibles M_n précédemment observées suite à des réactions de transfert.

Une première étude menée au sein du laboratoire par C. Bernhardt¹ avait montré que la présence de fonctions amine à la surface de la silice pouvait également influencer le contrôle de la polymérisation. En effet, un amorçage du MMA conduisant à une polymérisation non

contrôlée a été observé en l'absence des chaînes fonctionnalisées par les ligands (en présence de MBP, CuBr et de SiO₂@NH₂). Ce résultat laisse supposer que ces fonctions résiduelles peuvent aussi être à l'origine d'un moins bon contrôle de l'ATRP du MMA lors de l'utilisation des nanoparticules hybrides de type SiO₂@NH₂@polymère fonctionnel. Pour remédier à ce problème, nous avons protégé les fonctions amine résiduelles sur les particules de SiO₂@NH₂ par l'anhydride phtalique (Cf. Chapitre 3). Nous avons donc commencé par étudier la polymérisation du MMA en présence de ces particules protégées et de chaînes libres de poly(S-*co*-CMS modifiés par la DiPA) avant de tester les particules hydrides. Une étude comparative avec la polymérisation effectuée en présence de particules de SiO₂@NH₂ non protégées dans les mêmes conditions a été effectuée.

4.6. Etude de l'influence de la protection des fonctions amine présentes sur les particules de SiO₂@NH₂ sur le contrôle de la polymérisation

Des polymérisations du MMA ont été conduites en présence de chaînes libres de poly(S-*co*-CMS modifiés par la DiPA) (%mass. de DiPA.g⁻¹ = 0,74) et de particules de SiO₂@NH₂ protégées ou non par l'anhydride phtalique. Des chaînes de poly(S-*co*-CMS modifiés par la DiPA) synthétisées par polymérisation radicalaire conventionnelle ont été utilisées afin d'éviter leur greffage sur les particules de SiO₂@NH₂ lors de la polymérisation. Les conditions expérimentales des polymérisations sont présentées dans le Tableau 4.9.

L'évolution de la conversion logarithmique de la polymérisation en présence de la silice non protégée est quasi linéaire au cours du temps ce qui n'est pas le cas en présence de la silice protégée (Figure 4.13A). Lors de la polymérisation en présence de la SiO₂@NH₂ protégée, la M_n expérimentale croit linéairement en fonction de la conversion et les valeurs obtenues sont proches des valeurs théoriques au moins jusqu'à 80% de conversion (Figure 4.13B).

Tableau 4.9: Conditions expérimentales utilisées lors des ATRP du MMA en présence de chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) synthétisées par polymérisation radicalaire classique (\mathbf{P}_{11} , $M_n = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$, $\bar{D} = 1,49$, %mol. de DiPA = 20,3) et de particules de $\text{SiO}_2@NH_2$ (\mathbf{F}_5) (\mathbf{S}_3 , $S_{spé. (BET)} = 35,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $G_{APTES} = 3,9 \text{ molécules.nm}^{-2}$) ou de particules de $\text{SiO}_2@NH_2$ protégées par l'anhydride phtalique (\mathbf{F}_6) (\mathbf{S}_{10} , $S_{spé. (BET)} = 35,6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $G_{APTES} = 0,61 \text{ molécule.nm}^{-2}$, $G_{AP} = 3,29 \text{ AP.nm}^{-2}$), $DP_{n,0} = [MMA]_0/[MBP]_0 = 154$, solvant : DPE.

Réf.	G_{AP} (molécules d'AP.nm ⁻²)	MMA/DiPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	$[MMA]_0$ mol.L ⁻¹	$[MBP]_0$ mmol.L ⁻¹	$[DPE]_0$ mol.L ⁻¹	%mass. de SiO ₂ ^a
\mathbf{F}_5	-	154/1/1/1	0,98	6,3	5,6	20,4
\mathbf{F}_6	3,29	154/1/1/1	0,98	6,3	5,6	19,8

^a %mass. de SiO₂: pourcentage massique en particules de SiO₂@NH₂ dans le milieu de polymérisation.

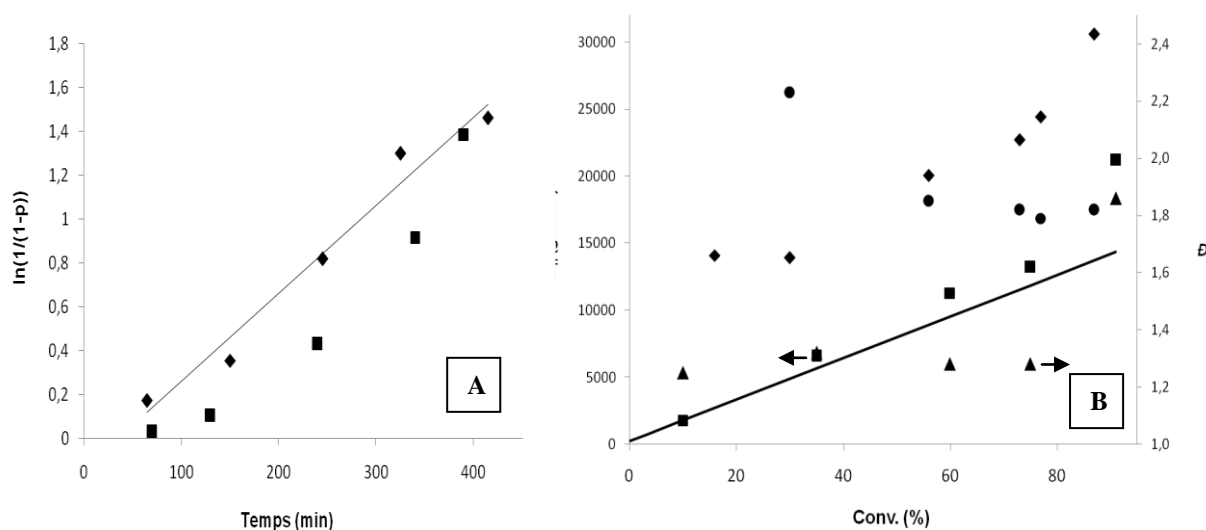


Figure 4.13: (A) Evolutions des conversions logarithmiques au cours du temps \mathbf{F}_5 (◆) \mathbf{F}_6 (■), (B) évolutions des masses molaires moyennes en nombre expérimentales \mathbf{F}_5 (◆), \mathbf{F}_6 (■), des dispersités \mathbf{F}_5 (●), \mathbf{F}_6 (▲), des masses molaires moyennes en nombre théoriques en fonction de la conversion (-) lors des ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcées par le MBP en présence de chaînes libres de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) synthétisées par polymérisation radicalaire classique (%mass. de DiPA.g⁻¹ = 0,74) et de particules de SiO₂@NH₂ protégées (\mathbf{F}_6) ou non (\mathbf{F}_5) par l'anhydride phtalique.

La superposition des chromatogrammes (Figure 4.14B) montre la présence d'une population de chaînes contrôlées qui se déplace vers les masses molaires élevées avec une dispersité inférieure à 1,4 (jusqu'à 80% de conversion). Le polymère obtenu à 90% de conversion présente une dispersité élevée ($D = 1,86$) qui est due à un élargissement de la distribution vers les fortes masses molaires.

Concernant la polymérisation en présence de la $\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ non protégée, la M_n expérimentale évolue linéairement en fonction de la conversion (après 20% de conversion) mais les valeurs obtenues sont très supérieures aux valeurs attendues (Figure 4.13B). Les dispersités sont supérieures à celles obtenues lors de la polymérisation en présence de $\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ protégée ($D > 1,8$). Les chromatogrammes montrent un déplacement vers les masses molaires élevées en fonction de la conversion (Figure 4.14A).

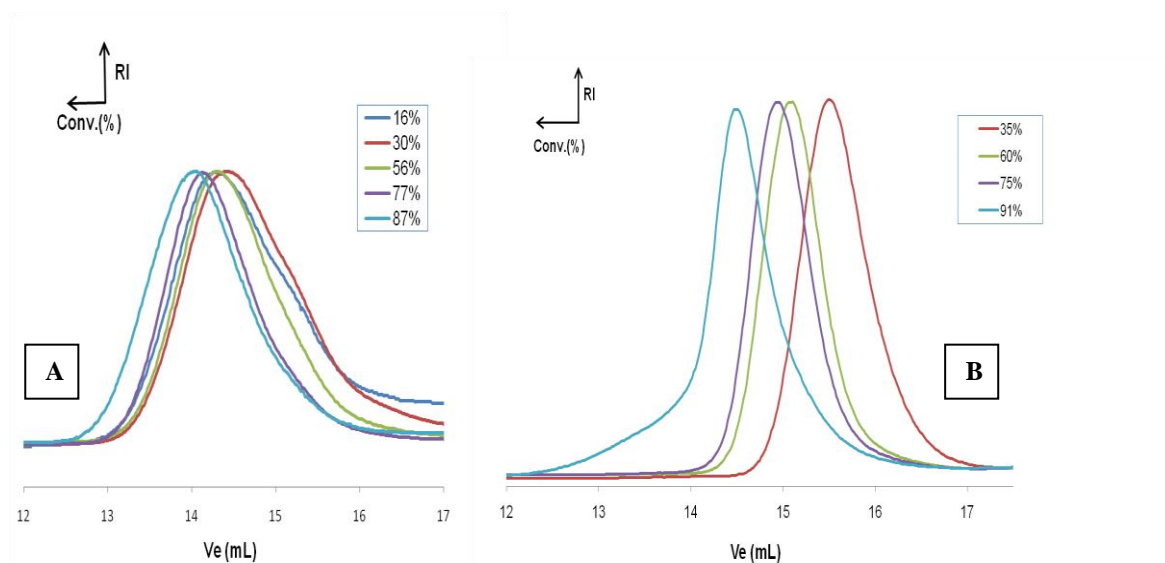


Figure 4.14: Evolutions des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors des ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcées par le MBP en présence de chaînes libres de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) synthétisées par polymérisation radicalaire classique ($\% \text{mass. de DiPA.g}^{-1} = 0,74$) et de particules de $\text{SiO}_2@\text{NH}_2$ protégées (B) ou non (A) par l'anhydride phtalique.

Nous pouvons ainsi en conclure que la protection des fonctions amine améliore nettement le contrôle de la polymérisation en termes de masses molaires moyennes en nombre et de distributions des masses molaires. De plus, contrairement aux résultats obtenus en présence des particules de SiO₂@OH protégées ou non par le TMES, le fait de protéger les fonctions amine résiduelles présentes à la surface des nanoparticules permet d'obtenir une ATRP contrôlée du MMA et cela avec une densité équivalente de greffage faible afin d'éviter le recouvrement des chaînes greffées ce qui est très encourageant pour la suite de notre étude.

Nous avons donc testé la performance des nanoparticules hybrides SiO₂@NH₂@poly(S-*co*-CMS modifiées par la DiPA) partiellement protégées par l'anhydride phtalique en ATRP du MMA. Une étude comparative avec les résultats d'une polymérisation menée en présence de nanoparticules hybrides ne présentant pas de recouvrement de chaînes et dont les fonctions amine ne sont pas protégées sera également présentée.

4.6.1. Utilisation de nanoparticules hybrides de SiO₂@NH₂@poly(S-*co*-CMS modifiés par la DiPA) partiellement protégées par l'anhydride phtalique comme support catalytique en ATRP du MMA

Les nanoparticules hybrides de SiO₂@NH₂@poly(S-*co*-CMS modifiés par la DiPA) partiellement protégées par l'anhydride phtalique, dont la synthèse a été décrite au chapitre 3 (**G₁'**), ont été testées en ATRP du MMA dans les mêmes conditions que les nanoparticules hybrides de SiO₂@OH@poly(S-*co*-CMS modifiés par la DiPA) partiellement protégées par le TMES (**H₂**, Tableau 4.3) avec un %mass. de DiPA.g⁻¹ de silice = 0,86. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 4.10.

La conversion logarithmique est quasi linéaire au cours du temps (Figure 4.15A). La masse molaire moyenne en nombre expérimentale décroît en fonction de la conversion (Figure 4.15B) ce qui se traduit par un déplacement de la distribution vers les masses molaires faibles au cours de la polymérisation (Figure 4.16). Les distributions des masses molaires sont larges ($\mathcal{D} > 2,5$).

Tableau 4.10: Conditions expérimentales utilisées lors de l'ATRP du MMA en présence de nanoparticules hybrides de SiO₂@NH₂@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) (**H**₃) (**G**₁: **S**₅: S_{spé.} (BET) = 29 m².g⁻¹, G_{APTES} = 4 molécules.nm⁻²; **P**₉: M_n = 10760 g.mol⁻¹, Đ = 1,1, G_p = 0,03 chaîne.nm⁻²; G_{AP} = 1,19 AP.nm⁻²), DP_{n,0} = [MMA]₀/[MBP]₀ = 154, T = 60°C, solvant = diphényléther (DPE)

Réf.	MMA/DiPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[MBP] ₀ mmol.L ⁻¹	[DPE] ₀ mol.L ⁻¹	%mass. de SiO ₂ ^a
H ₃	154/1/1/1	0,98	6,3	5,6	18,0

^a %mass. de SiO₂ : pourcentage massique en nanoparticules hybrides partiellement protégées par l'anhydride phtalique dans le milieu de polymérisation.

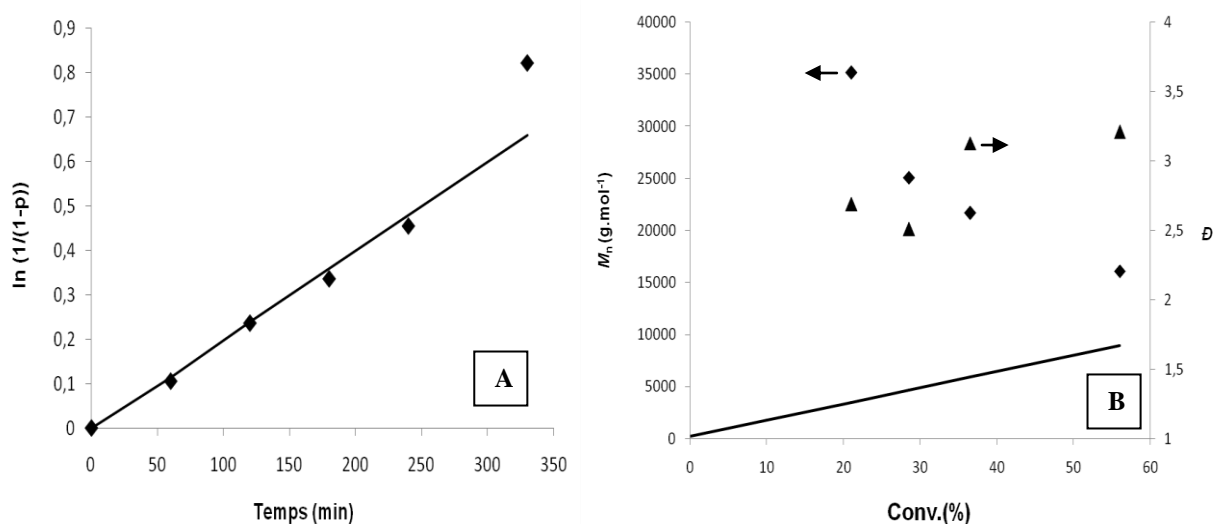


Figure 4.15: (A) Evolution de la conversion logarithmique au cours du temps, (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (◆), de la dispersité (▲) et de la masse molaire moyenne en nombre théorique (-) en fonction de la conversion lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcée par le MBP en présence de nanoparticules hybrides de SiO₂@NH₂@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) partiellement protégées par l'anhydride phtalique (**G**₁) avec un %mass. de DiPA.g⁻¹ de silice = 0,86.

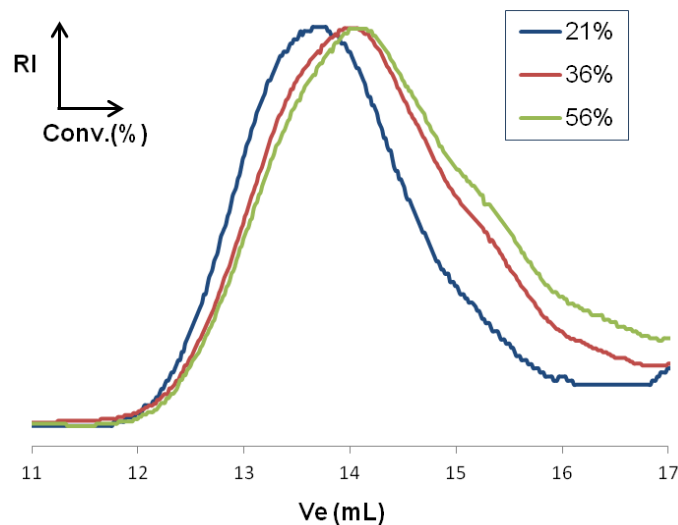


Figure 4.16: Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcée par le MBP en présence de nanoparticules hybrides de $\text{SiO}_2@NH_2@poly(S-co-CMS)$ modifiés par la DiPA) partiellement protégées par l'anhydride phtalique (G_1) avec un %mass. de DiPA.g⁻¹ de silice = 0,86.

Ces résultats sont surprenants et inattendus compte tenu du fait que, comme nous l'avons vu précédemment, l'ATRP en présence de chaînes fonctionnelles libres et de particules de $\text{SiO}_2@NH_2$ protégées par l'anhydride phtalique (%mass. de DiPA.g⁻¹ de support = 0,74) présente un bon contrôle de la polymérisation (**F**₆, Tableau 4.9).

Ici, après l'immobilisation des chaînes fonctionnelles sur les particules de $\text{SiO}_2@NH_2$, la polymérisation s'apparente à une polymérisation radicalaire conventionnelle avec un amorçage lent comme ce fut le cas lors de l'utilisation de particules de $\text{SiO}_2@OH$ en présence des chaînes libres (pour une densité de greffage faible). Deux paramètres pourraient expliquer ce résultat: 1) le lien covalent entre la chaîne fonctionnalisée et la surface entraîne une adsorption plus prononcée et donc une mauvaise accessibilité aux sites catalytiques. 2) La protection par l'anhydride phtalique des fonctions amine résiduelles a été moins efficace pour les particules hybrides que pour les particules de $\text{SiO}_2@NH_2$.

Afin de compléter cette étude, nous avons également étudié la polymérisation en utilisant les mêmes nanoparticules hybrides non protégées même si un moins bon contrôle de la polymérisation est attendu dans ce cas.

4.6.2. Utilisation de nanoparticules hybrides de SiO₂@NH₂@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) non protégées par l'anhydride phtalique

La polymérisation du MMA a été effectuée dans les mêmes conditions en utilisant un % mass. de DiPA.g⁻¹ de silice = 0,86. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 4.11.

Tableau 4.11: Conditions expérimentales utilisées lors de l'ATRP du MMA en présence de nanoparticules hybrides de SiO₂@NH₂@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) (**H₄**) (**G₁**: **S₅**: S_{spé.}(BET) = 29 m².g⁻¹, G_{APTES} = 4 molécules.nm⁻² ; **P₉**: M_n = 10760 g.mol⁻¹, Đ = 1,1, G_p = 0,03 chaîne.nm⁻²), DP_{n,0} = [MMA]₀/[MBP]₀ = 154, T = 60°C, solvant = DPE.

Réf.	MMA/DiPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[MBP] ₀ mmol.L ⁻¹	[DPE] ₀ mol.L ⁻¹	%mass. de SiO ₂ ^a
H₄	154/1/1/1	0,98	6,3	5,6	18,0

^a %mass. de SiO₂: pourcentage massique en nanoparticules hybrides dans le milieu de polymérisation.

L'évolution de la conversion logarithmique n'est pas linéaire au cours du temps et la M_n expérimentale est quasi constante tout au long de la polymérisation (de l'ordre de 25000 g.mol⁻¹ avec une distribution des masses molaires supérieure à 2 (Figures 4.17). En utilisant les nanoparticules hybrides non protégées par l'anhydride phtalique, les résultats catalytiques s'apparentent à ceux obtenus lors de la polymérisation radicalaire conventionnelle en présence de SiO₂@OH (**PR₂**). La même tendance avait été observée en testant les nanoparticules hybrides synthétisées par C. Bernhardt¹ (S_{spé.}(BET) = 14,7 m².g⁻¹, G_{APTES} = 3,75 molécules.nm⁻²) sur lesquelles un recouvrement des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) était possible (M_n = 15650 g.mol⁻¹, Đ = 1,26, G_p = 0,087 chaîne.nm⁻²). Nous remarquons qu'en protégeant partiellement les fonctions amine résiduelles, une décroissance

de la M_n est constatée au cours de la polymérisation qui n'est pas observée dans le cas des mêmes nanoparticules hybrides non protégées (H_4).

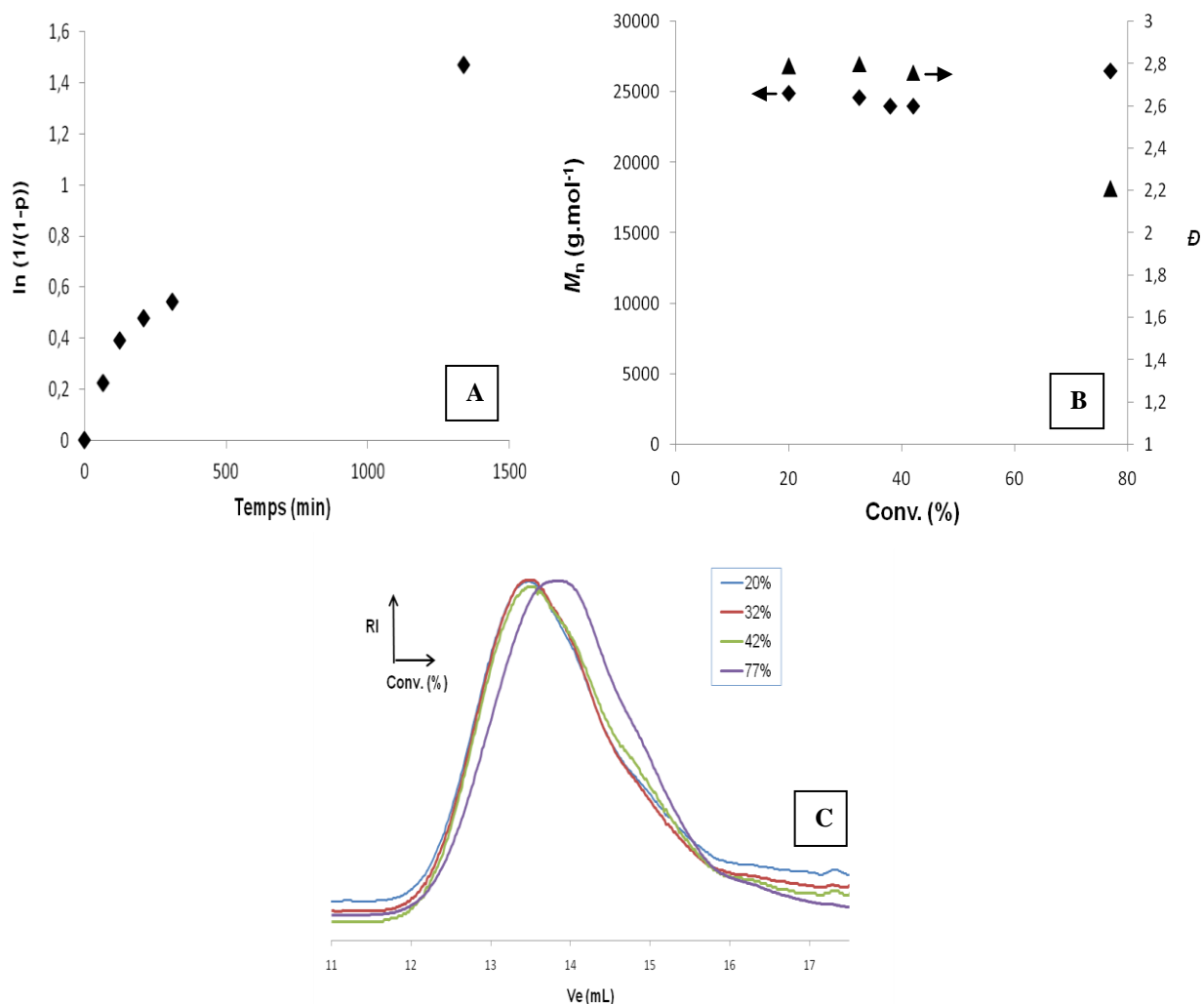


Figure 4.17: (A) Evolution de la conversion logarithmique au cours du temps, (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (\blacklozenge), de la dispersité (\blacktriangle) en fonction de la conversion, (C) évolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcée par le MBP en présence de nanoparticules hybrides de $SiO_2@NH_2@poly(S-co-CMS)$ modifiés par la DiPA non protégées par l'anhydride phtalique (G_1).

En conclusion, l'utilisation des nanoparticules hybrides ayant de faibles densités de greffage et des fonctions amine partiellement protégées ne semble pas permettre d'obtenir le contrôle de la polymérisation du MMA par ATRP.

4.7. Conclusion

L'objectif de ce travail a consisté à optimiser le système catalytique hybride élaboré au sein du laboratoire par C. Bernhardt¹ afin d'améliorer le contrôle de la polymérisation. Pour cela, nous avons synthétisé des nanoparticules hybrides de SiO₂@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) sur lesquelles des chaînes courtes ($M_n \sim 10000 \text{ g.mol}^{-1}$) fonctionnalisées par des ligands d'ATRP ont été greffées avec des densités de greffage faibles (inférieures à 0,04 chaîne.nm⁻²) pour ne pas avoir de recouvrement de chaînes sur la surface et ainsi favoriser les étapes d'activation et de désactivation des espèces lors de la polymérisation. Afin de limiter l'influence de la présence de fonctions silanol ou amine résiduelles sur les particules de silice, elles ont été respectivement partiellement protégées par le TMES et l'anhydride phtalique. La performance de ces nanoparticules hybrides a été étudiée en ATRP supportée du MMA mais les polymérisations s'avèrent être non contrôlées (Cf. Tableau 4.12).

L'adsorption des chaînes à la surface des particules semble être la principale raison du non contrôle car elle limite l'accès aux complexes de cuivre et ainsi favorise un amorçage lent de l'halogénure d'alkyle suivi d'une polymérisation non contrôlée en solution. De plus, des réactions de transfert irréversibles semblent intervenir lors de la polymérisation en présence des particules de silice. Nous observons ainsi, selon les cas, soit une décroissance de la M_n en fonction de la conversion (avec des valeurs initialement très supérieures aux valeurs attendues) soit une M_n expérimentale quasi constante en fonction de la conversion et toujours très supérieure aux valeurs attendues.

En utilisant le poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA), le contrôle de l'ATRP du MMA n'a été possible que dans les trois cas suivants:

- Polymère libre (non immobilisé et en absence du support de silice)
- Polymère libre (non immobilisé) en présence de particules de $\text{SiO}_2@OH$ partiellement protégées par du TMES avec une densité équivalente de greffage élevée
- Polymère libre (non immobilisé) en présence de particules de $\text{SiO}_2@NH_2$ partiellement protégées par l'anhydride phtalique avec une densité équivalente de greffage faible

Le dernier cas était celui qui permettait d'éviter un recouvrement des chaînes à la surface des particules de silice mais comme tous les autres essais avec des particules hybrides, après immobilisation covalente des chaînes fonctionnalisées par la DiPA, l'ATRP du MMA ne fut pas contrôlée.

Suite à ces résultats, nous avons opté pour la synthèse de chaînes fonctionnelles pouvant se lier d'une manière réversible (par des liaisons hydrogène) sur des particules de silice modifiées. L'intérêt de ces nouveaux systèmes catalytiques hybrides est de remédier aux problèmes rencontrés lors de l'immobilisation covalente sur les particules de silice des chaînes portant les sites catalytiques. Leur performance catalytique sera présentée dans le chapitre suivant.

Tableau 4.12: Tableau récapitulatif des résultats catalytiques obtenus lors des ATRP du MMA effectuées en présence de nanoparticules hybrides.

Type de nanoparticules hybrides	Expériences	Résultats catalytiques
Nanoparticules hybrides de SiO ₂ @OH@poly(S-co-CMS modifiés)-APTES présentant un recouvrement de chaînes	H₁ : Protection partielle des fonctions silanol	- Pas de contrôle de la polymérisation: M_n expérimentale quasi constante en fonction de la conversion
Nanoparticules hybrides de SiO ₂ @OH@poly(S-co-CMS modifiés)-APDMES ne présentant pas de recouvrement de chaînes	H₂ : Protection partielle des fonctions silanol	- Pas de contrôle de la polymérisation: décroissance de la M_n expérimentale en fonction de la conversion
Nanoparticules hybrides de SiO ₂ @NH ₂ @poly(S-co-CMS modifiés)-NHS ne présentant pas de recouvrement de chaînes	H₃ : Protection partielle des fonctions amine H₄ : pas de protection	- Pas de contrôle de la polymérisation: décroissance de la M_n expérimentale en fonction de la conversion - Pas de contrôle de la polymérisation: M_n expérimentale quasi constante en fonction de la conversion

Références bibliographiques

1. *Thèse de Claire Bernhardt, Université Pierre et Marie Curie, 2011.*
2. S. Ding, J. Yang, M. Radosz and Y. Shen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 22-30.
3. G. Kickelbick, H. J. Paik and K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, 1999, **32**, 2941-2947.
4. K. Matyjaszewski and T. P. Davis, *Handbook of Radical Polymerization*, 2002.

Chapitre 5

Utilisation de chaînes fonctionnelles liées d'une manière réversible sur la silice modifiée comme support catalytique pour l'ATRP du MMA

Sommaire

5.1. Optimisation des conditions expérimentales de la polymérisation du MMA par ATRP homogène	225
5.1.1. Utilisation de chaînes libres de poly(<i>S-co-VDM</i> modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MAMA-DAD comme support catalytique.....	225
5.1.2. Etude de l'influence de la présence de l'unité DAD en extrémité de chaîne sur les résultats catalytiques de la polymérisation du MMA par ATRP.....	227
5.1.3. Etude de l'influence de la nature du solvant sur les résultats catalytiques lors de la polymérisation du MMA par ATRP	234
5.1.4. Influence du DP_n visé sur les résultats catalytiques	239
5.2. ATRP du MMA en utilisant les chaînes libres de poly(<i>S-co-VDM</i> modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MONAMS en présence de la silice modifiée par la thymine	243
5.3. Utilisation de chaînes fonctionnelles immobilisées d'une manière réversible sur la silice modifiée par la thymine comme support catalytique en ATRP du MMA	247
5.4. Détermination des quantités résiduelles de cuivre dans les PMMA finaux	250
5.5. Recyclage du catalyseur	254
5.6. Conclusion	256

5- Utilisation de chaînes fonctionnelles liées d'une manière réversible sur la silice modifiée comme support catalytique pour l'ATRP du MMA

Dans ce chapitre, nous testerons la performance catalytique de chaînes fonctionnelles de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD liées sur une silice modifiée par des unités thymine via des liaisons hydrogène pour la polymérisation du MMA par ATRP. La synthèse et la post-fonctionnalisation des chaînes ont été décrites dans le 2^{ème} chapitre. Une comparaison des résultats catalytiques par rapport aux chaînes fonctionnelles libres sera également présentée. Nous discuterons de l'influence de la quantité introduite de silice modifiée sur le degré de contrôle de la polymérisation ainsi que sur la quantité résiduelle de cuivre dans le polymère final après séparation des particules hybrides. Ensuite, nous aborderons l'étude du recyclage du catalyseur pour une seconde utilisation en polymérisation.

5.1. Optimisation des conditions expérimentales de la polymérisation du MMA par ATRP homogène

5.1.1. Utilisation de chaînes libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MAMA-DAD comme support catalytique

Dans cette partie, les chaînes de $M_n \sim 13500 \text{ g.mol}^{-1}$ seront considérées comme des chaînes courtes et les chaînes de M_n plus élevées ($= 23000 \text{ g.mol}^{-1}$) comme des chaînes longues. Les polymérisations du MMA ont été conduites en solution dans le diphényléther (DPE) à 60°C en utilisant des chaînes courtes de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) (**A₁**) (**P₁₃**: $M_n = 13300 \text{ g.mol}^{-1}$) et longues (**A₂**) (**P₁₂**: $M_n = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$). Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 5.1.

La polymérisation menée en présence des chaînes courtes (Tableau 5.1, **A₁**) ne démarre pas contrairement à celle effectuée en présence du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) (**P₁₉**: $M_n = 13500 \text{ g.mol}^{-1}$, $D = 1,1$, % mol. de DiPA = 27,7) (Cf. Chapitre 4, **L₁**).

Lors de l'ajout de l'amorceur (α -bromophénylacétate de méthyle : MBP), la solution jaunâtre vire vers le vert ce qui indique l'oxydation du Cu(I) en Cu(II). Cependant, nous avons remarqué une précipitation rapide du support catalytique dès les premiers instants de la polymérisation. Cette précipitation pourrait être à l'origine de l'arrêt prématuré de la polymérisation et donc de l'absence d'une conversion « détectable » (terminaison rapide des radicaux propageants créés et inaccessibilité des espèces dormantes aux sites catalytiques).

Tableau 5.1: Conditions utilisées lors des ATRP du MMA en présence des poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenus à partir de la MAMA-DAD : **A₁** (**P₁₃**: $M_n = 13300 \text{ g.mol}^{-1}$, % mol. de DiPPA = 13,5), **A₂** (**P₁₂**: $M_n = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$, %mol. de DiPPA = 15), $DP_{n,0} = [\text{MMA}]_0/[\text{MBP}]_0 = 147$, $T = 60^\circ\text{C}$, solvant : DPE = diphényléther.

Réf.	MMA/DiPPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[MBP] ₀ mmol.L ⁻¹	[DPE] ₀ mol.L ⁻¹
A₁	147/1/1/1	1,03	7,1	5,6
A₂	147/1/1/1	1,39	9,5	5,9

Une deuxième polymérisation a été effectuée dans les mêmes conditions en utilisant de plus longues chaînes obtenues à partir de la MAMA-DAD, de $M_n = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$ (Tableau 5.1, **A₂**). L'ATRP présente alors un temps d'inhibition de 2 heures et des conversions de 37% et de 62% sont observées après respectivement 5 et 22 heures puis la polymérisation devient plus lente (une conversion de 72% est atteinte après 46 h). Comme nous pouvons le constater dans la Figure 5.1A, la cinétique n'est pas du premier ordre.

Nous avons passé les prélèvements obtenus après 5 h, 22 h et 46 h en CES en solution dans du THF. A partir de 62% de conversion, les masses molaires moyennes en nombre sont supérieures à 14000 g.mol^{-1} (pour une M_n théorique de 9350 g.mol^{-1} à 62%) et n'évoluent pas en fonction de la conversion ce qui est visible lorsque nous observons la superposition des chromatogrammes (Figure 5.1B). Par contre, les dispersités sont inférieures à 1,27. Donc, la polymérisation du MMA effectuée en présence de longues chaînes (**A₂**) progresse lentement au

cours du temps après un temps d'inhibition et n'est pas contrôlée. En revanche, la polymérisation en présence de courtes chaînes ne démarre pas.

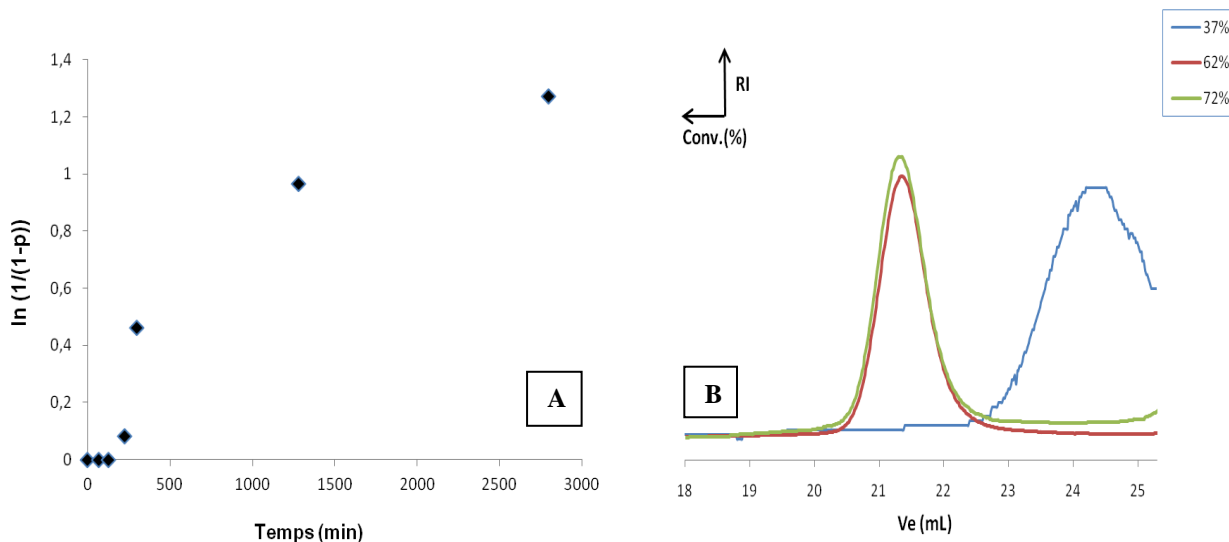


Figure 5.1: (A) Evolution de la conversion logarithmique en fonction du temps, (B) évolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE amorcée par le MBP à 60°C en présence de chaînes libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD (A_2).

Ces résultats catalytiques sont inattendus dans le sens où les polymérisations du MMA conduites en présence de chaînes libres de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) obtenues à partir de la MAMA-NHS (Cf. Chapitre 4) qu'elles soient courtes ou longues sont bien contrôlées. En se basant sur cette constatation, nous nous sommes interrogés sur l'influence de l'extrémité de chaîne (l'unité DAD) sur les résultats catalytiques.

5.1.2. Etude de l'influence de la présence de l'unité DAD en extrémité de chaîne sur les résultats catalytiques de la polymérisation du MMA par ATRP

Afin d'étudier l'éventuel impact de l'unité DAD sur les résultats catalytiques, nous avons choisi d'effectuer des polymérisations du MMA en utilisant des chaînes libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues par une autre alcoxyamine nommée MONAMS, fournie par Arkema (Figure 5.2). Les conditions réactionnelles sont présentées dans le Tableau 5.2.

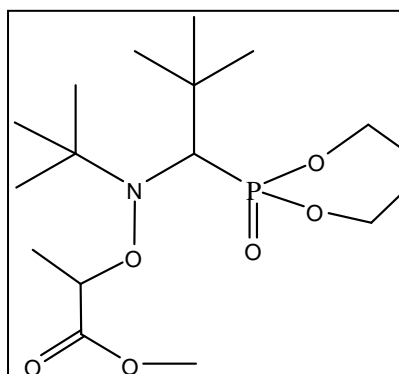


Figure 5.2: Structure de l'alkoxyamine MONAMS.

Tableau 5.2: Conditions expérimentales des ATRP du MMA en utilisant les poly(*S-co*-VDM modifiés par la DiPPA) obtenus à partir de la MONAMS : **A₃** (**P₁₇**: $M_n = 8400 \text{ g.mol}^{-1}$, %mol. de DiPPA = 27,4), **A₄** (**P₁₆**: $M_n = 26250 \text{ g.mol}^{-1}$, %mol. de DiPPA = 23,3), $DP_{n,0} = [\text{MMA}]_0/[\text{MBP}]_0 = 147$, $T = 60^\circ\text{C}$, solvant: DPE.

Réf.	MMA/DiPPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	[MMA]₀ mol.L⁻¹	[MBP]₀ mmol.L⁻¹	[DPE]₀ mol.L⁻¹
A₃	147/1/1/1	1,4	9,5	5,35
A₄	147/1/1/1	1,4	9,5	5,35

La polymérisation en présence de chaînes libres courtes de poly(*S-co*-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MONAMS (Tableau 5.2, **A₃**) évolue en fonction du temps contrairement à la polymérisation menée en présence de chaînes courtes obtenues à partir de la MAMA-DAD (Tableau 5.1, **A₁**) qui ne démarre pas. L'évolution de la conversion logarithmique n'est pas linéaire au cours du temps mais la masse molaire moyenne en nombre expérimentale croît linéairement en fonction de la conversion et les valeurs déterminées par CES sont en bon accord avec les valeurs théoriques (Figure 5.3B). Le déplacement des chromatogrammes vers les masses molaires élevées en fonction de la conversion (Figure 5.3C) témoigne du bon contrôle de la polymérisation. Les dispersités sont inférieures à 1,45 indiquant des distributions des masses molaires assez étroites.

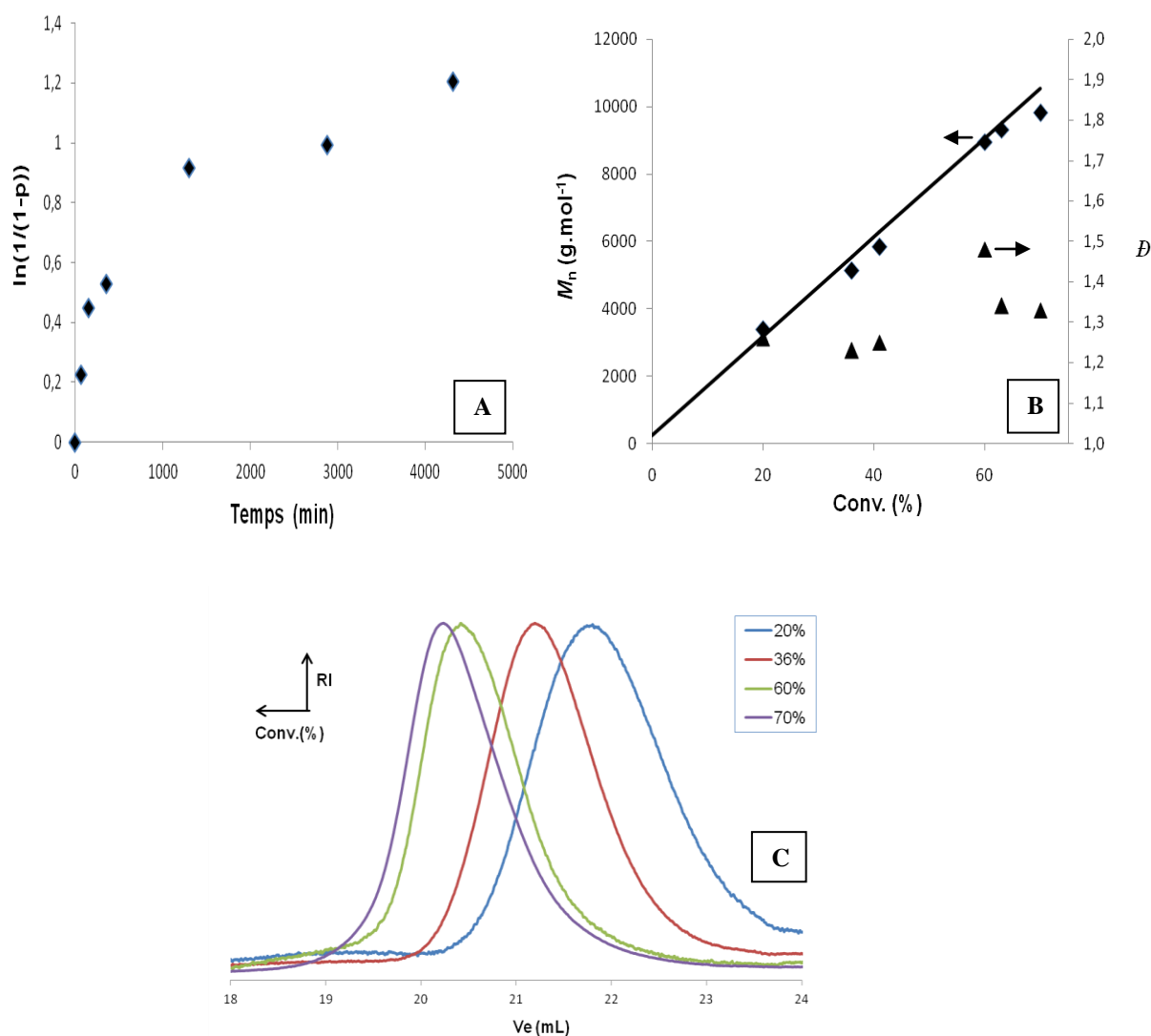


Figure 5.3: (A) Evolution de la conversion logarithmique en fonction du temps, (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (◆), de la dispersité (▲) et de la masse molaire moyenne en nombre théorique en fonction de la conversion (-), (C) évolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcée par le MBP en présence de chaînes libres courtes de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MONAMS (A₃).

Nous avons étendu cette étude aux longues chaînes obtenues à partir de la MONAMS de $M_n = 26250 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tableau 5.2, A₄). Un bon contrôle de la polymérisation a également été obtenu contrairement à la polymérisation conduite avec de longues chaînes obtenues à partir de

la MAMA-DAD. La conversion logarithmique molaire est quasi-linéaire au cours du temps pour des conversions inférieures à 45% (Figure 5.4A), sans période d'inhibition alors que la polymérisation du MMA en utilisant les chaînes fonctionnelles obtenues à partir de la MAMA-DAD présente un temps d'inhibition de 2 heures. La masse molaire moyenne en nombre expérimentale croît linéairement en fonction de la conversion avec une efficacité d'amorçage de 83% (Figure 5.4B). Les chromatogrammes obtenus par CES en solution dans du THF sont symétriques (au delà de 27% de conversion), monomodaux et montrent un bon déplacement vers les masses molaires élevées en fonction de la conversion (Figure 5.5). Les dispersités décroissent en fonction de la conversion de 1,43 à 1,26.

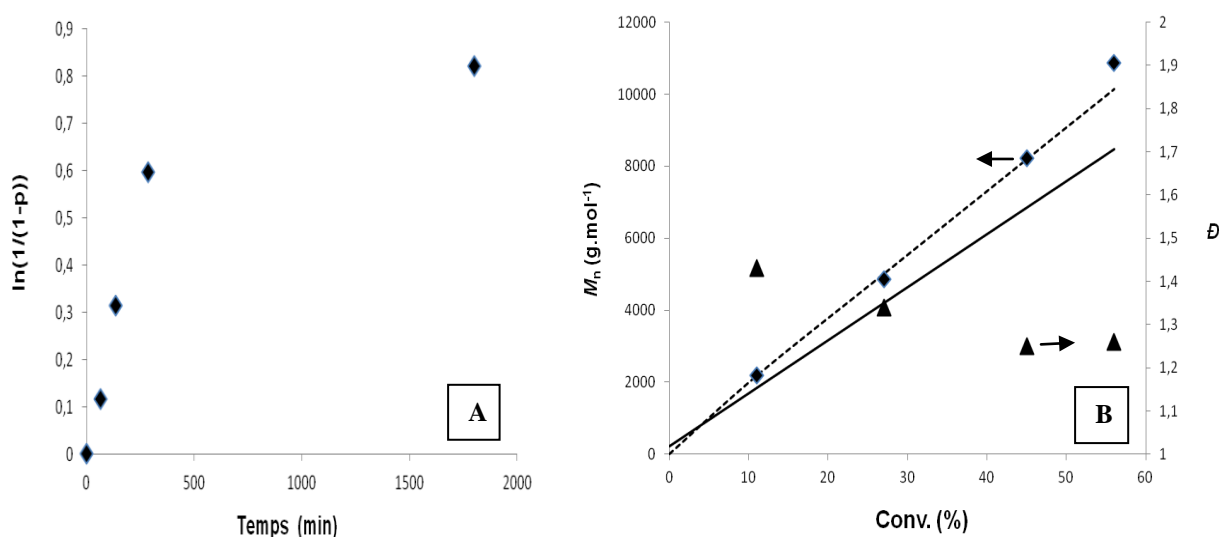


Figure 5.4: (A) Evolution de la conversion logarithmique en fonction du temps, (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (◆), de la dispersité (▲), de la masse molaire moyenne en nombre théorique (-), avec une efficacité d'amorçage de 83% (---) en fonction de la conversion lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcée par le MBP en présence de longues chaînes libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA obtenues à partir de la MONAMS (A₄).

Comme nous pouvons le constater, les chaînes fonctionnelles obtenues à partir de la MONAMS permettent d'obtenir une polymérisation contrôlée du MMA par ATRP que les chaînes soient courtes ou longues ce qui semble indiquer que ce n'est pas la structure ou la

taille des poly(*S-co*-VDM modifiés par la DiPPA) qui est responsable de l'échec des polymérisations effectuées en présence des chaînes obtenues à partir de la MAMA-DAD.

C'est donc la présence du motif DAD en bout de chaîne qui semble affecter le bon déroulement de la polymérisation.

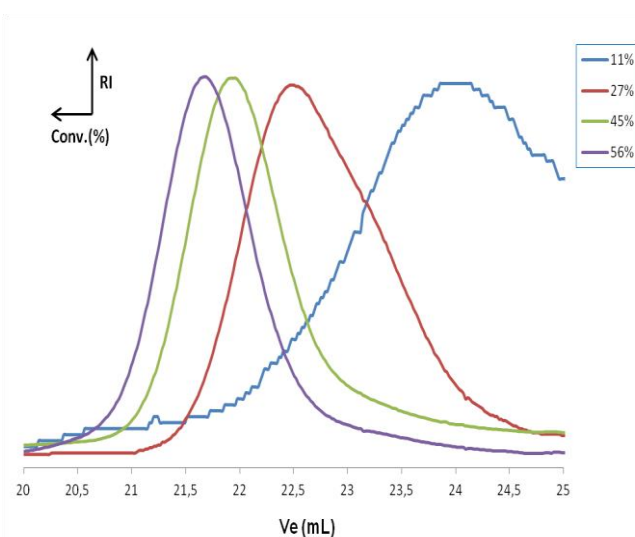


Figure 5.5: Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE à 60°C amorcée par le MBP en présence de longues chaînes libres de poly(*S-co*-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MONAMS (**A₄**).

Afin d'expliquer ce résultat, nous avons recherché les facteurs qui pourraient être responsables de l'échec de la polymérisation. Nous avons d'abord pensé à d'éventuelles interactions entre les unités DAD des chaînes par formation de liaisons hydrogène (Figure 5.6a) ce qui pourrait limiter l'accessibilité aux sites catalytiques. D'après des résultats rapportés dans la littérature, la constante de dimérisation des unités diaminopyridine est très faible (< 5 dans le chloroforme à température ambiante)¹⁻³ ce qui exclut donc cette hypothèse. En effet, cette faible constante de dimérisation a été expliquée par le fait que les carbonyles des fonctions amide préfèrent principalement se mettre en position anti par rapport à l'azote du cycle pyridinique favorisant ainsi la conformation *trans*⁴ qui est plus stable. Ainsi, dans ce cas, seulement deux liaisons hydrogène sont formées (Figure 5.6a).

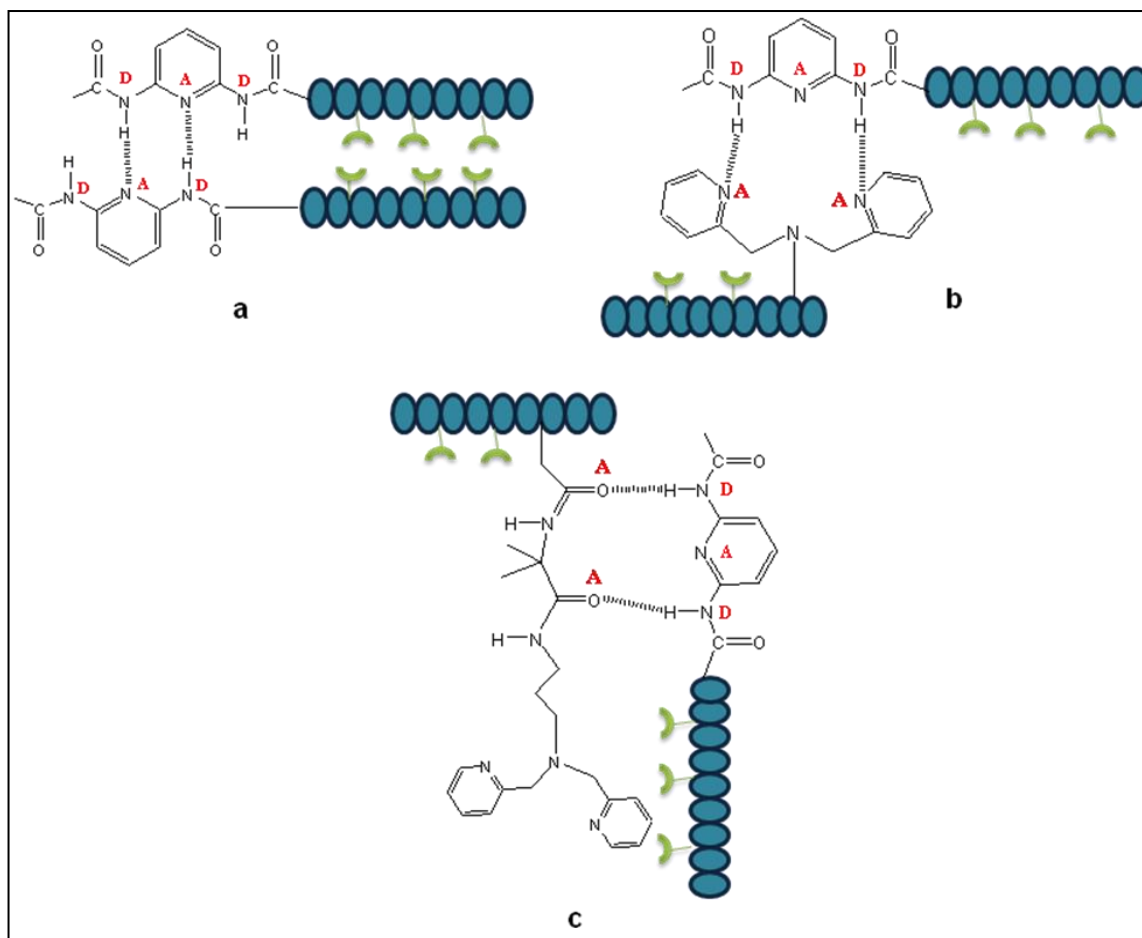


Figure 5.6: Types d'interactions possibles entre les chaînes du copolymère

Une deuxième hypothèse concerne des interactions entre l'unité monomère contenant la DiPPA et l'unité DAD en bout de chaîne. En effet, nous pouvons avoir des liaisons entre l'azote des cycles pyridine et les 2 N-H des fonctions amide du motif DAD (Figure 5.6b) ou des interactions avec les deux fonctions amide formées suite à la modification du cycle azlactone par la DiPPA (Figure 5.6c).

Nous avons réalisé une simple modélisation sur Chem Draw 3D (Figure 5.7) pour voir si la formation de ces associations est possible en se basant sur les longueurs des liaisons hydrogène formées. Dans le cas du couple pyridine/DAD (Figure 5.7A), les longueurs des liaisons entre les azotes des cœurs pyridine et les protons des fonctions amide sont de l'ordre de 2,5 Å ce qui correspond à celle d'une liaison hydrogène.

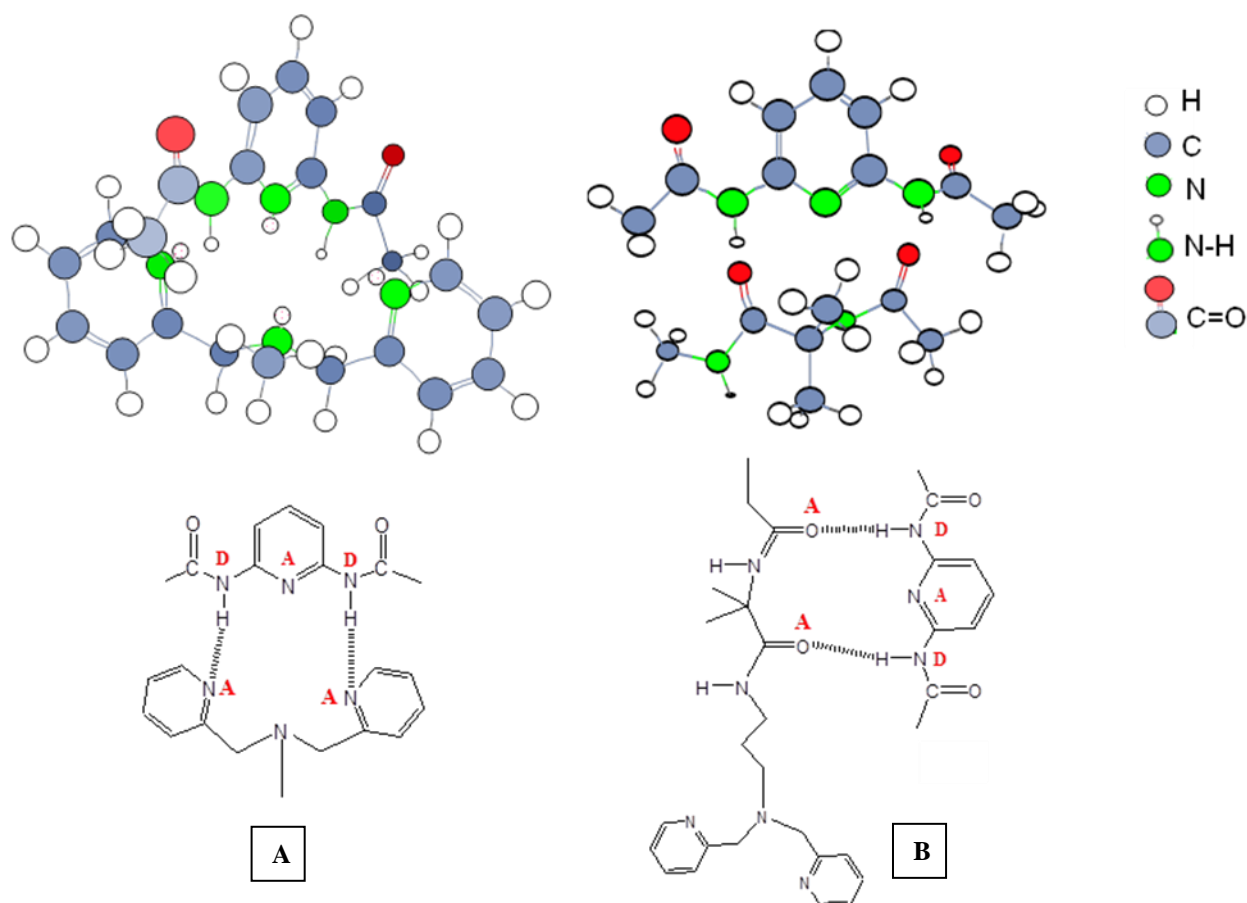


Figure 5.7: Modélisation des associations possibles entre la DAD et la DiPA (A) et les deux fonctions amide (B).

Concernant le couple formé entre la DAD et les deux fonctions amide formées suite à la modification du cycle azlactone par la DiPPA (Figure 5.7B), les longueurs des liaisons entre les oxygènes des fonctions carbonyle et les N-H du motif DAD sont plus longues ($\sim 4,5 \text{ \AA}$). Par conséquent, la formation du premier couple semble plus probable. Des études plus poussées en modélisation devraient permettre de confirmer ces premières observations. L'association entre les motifs DAD et DiPA pourrait expliquer la précipitation rapide du support catalytique dès les premiers instants de la polymérisation effectuée en présence des chaînes courtes (A_1) entraînant ainsi l'arrêt prématuré de la polymérisation. Cependant, dans le cas de la polymérisation en présence des chaînes longues, une conversion de 37% est obtenue après un temps d'inhibition

de 2 heures. Plus d'interactions semblent être présentes dans le cas de courtes chaînes par rapport aux longues chaînes car la concentration en extrémité de chaîne (DAD) est plus élevée.

Afin de savoir si des liaisons hydrogène formées entre les chaînes sont responsables des problèmes rencontrés, nous avons étudié l'impact de la nature du solvant sur les résultats catalytiques.

5.1.3. Etude de l'influence de la nature du solvant sur les résultats catalytiques lors de la polymérisation du MMA par ATRP

Utilisation du toluène

Dans un premier temps, nous avons effectué une polymérisation par ATRP en utilisant les mêmes chaînes courtes de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) que dans la polymérisation A₁ (Tableau 5.1) mais en remplaçant le diphenyléther par du toluène (anhydre). Ce solvant a été utilisé par Shen⁵ et a permis d'avoir un bon contrôle de la polymérisation en utilisant un dérivé de 2,6-diaminopyridine modifié par deux unités TEDETA et lié à une silice fonctionnalisée par la thymine via des liaisons hydrogène (Cf. Figure 2.12, Chapitre 2). Les conditions expérimentales sont résumées dans le Tableau 5.3.

Tableau 5.3: Conditions expérimentales de l'ATRP du MMA en présence du poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenu à partir de la MAMA-DAD A₅ (P₁₃'', M_n = 13300 g.mol⁻¹, %mol. de DiPPA = 13,5), DP_{n,0} = [MMA]₀/[MBP]₀ = 147, T = 60°C, solvant : toluène anhydre.

Réf.	MMA/DiPPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[MBP] ₀ mmol.L ⁻¹	[Toluène] ₀ mol.L ⁻¹
A ₅	147/1/1/1	1,3	7,0	8,6

Un résultat catalytique similaire à celui obtenu lors de l'ATRP effectuée dans le diphenyléther (A₁) a été obtenu (absence de polymérisation). Afin de diminuer les éventuelles

interactions par liaison hydrogène, nous avons envisagé de rajouter dans le milieu une faible quantité de solvant polaire, du DMF.

Ajout d'une faible quantité de solvant polaire (DMF)

Les polymérisations ont été conduites dans le diphényl'éther en présence d'une faible quantité de DMF (5% mass.). Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 5.4.

Tableau 5.4: Conditions expérimentales des ATRP du MMA en présence des poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenus à partir de la MAMA-DAD, **A₆** (**P₁₂**, $M_n = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$, %mol. de DiPPA = 15), **A₇** (**P₁₃**, $M_n = 13300 \text{ g.mol}^{-1}$, %mol. de DiPPA = 13,5), $DP_{n,0} = [MMA]_0/[MBP]_0 = 147$, $T = 60^\circ\text{C}$, solvant : DPE, % mass. de DMF = 5.

Réf.	MMA/DiPPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[MBP] ₀ mmol.L ⁻¹	[DPE] ₀ mol.L ⁻¹	[DMF] ₀ mol.L ⁻¹
A₆	147/1/1/1	0,98	6,7	5,3	0,66
A₇	147/1/1/1	1,32	9,0	5,1	0,64

Tout d'abord, nous avons effectué une polymérisation en présence des chaînes longues obtenues à partir de la MAMA-DAD (Tableau 5.4, **A₆**). La cinétique de la polymérisation n'est pas du premier ordre (Figure 5.7A). Une déviation à partir de 33% de conversion est obtenue traduisant une baisse de la concentration en radicaux propageants. Cependant, nous observons une évolution linéaire de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale en fonction de la conversion avec une efficacité d'amorçage de 63% (Figure 5.7B). Les chromatogrammes sont symétriques et présentent une seule population de chaînes qui se déplace vers les masses molaires élevées en fonction de la conversion (Figure 5.7C). Le polymère final présente une distribution des masses molaires étroite ($\mathcal{D} = 1,11$).

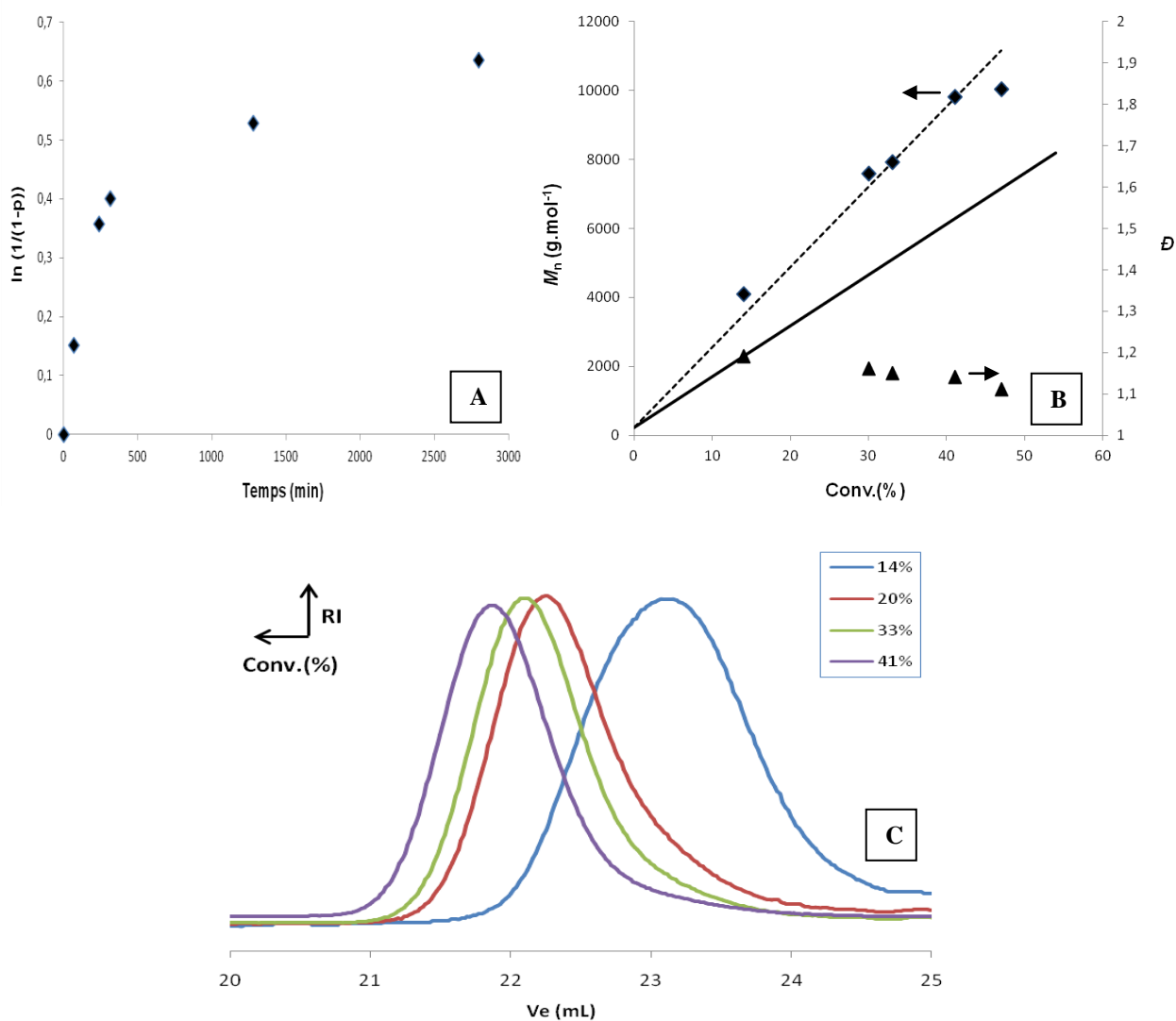


Figure 5.7: (A) Evolution de la conversion logarithmique en fonction du temps, (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (◆), de la dispersité (▲), de la masse molaire moyenne en nombre théorique (-), avec $f = 63\%$ (---) en fonction de la conversion, (C) évolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE avec 5% mass. de DMF à 60°C amorcée par le MBP en présence de chaînes longues libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD (A₆).

Nous avons ensuite effectué une polymérisation du MMA en présence des chaînes courtes obtenues à partir de la MAMA-DAD dans les mêmes conditions (Tableau 5.4, A₇) pour voir si nous conservons le contrôle de la polymérisation. La conversion logarithmique est également

non linéaire au cours du temps (Figure 5.8A) et une conversion de 56% est atteinte après 22 heures.

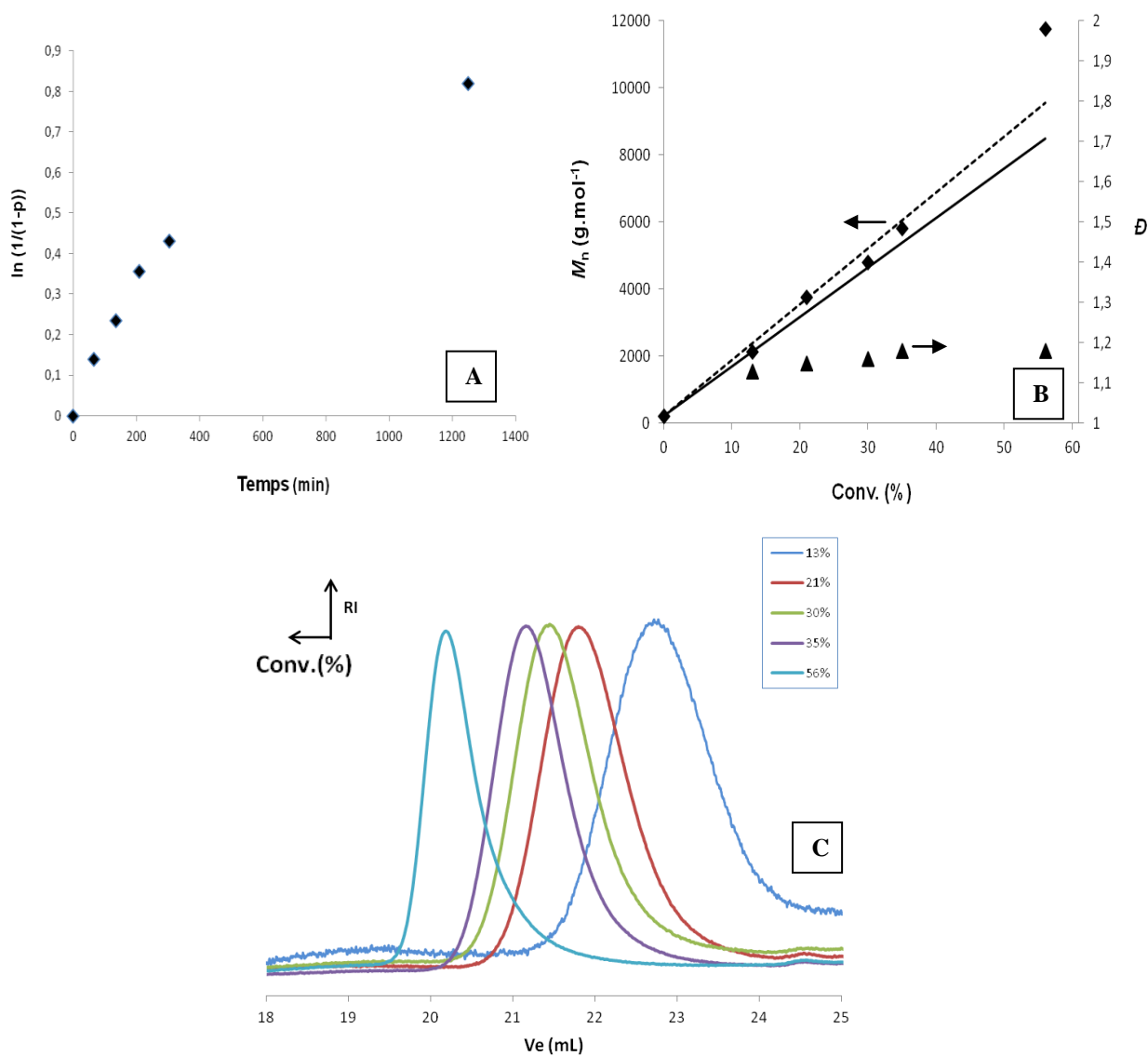


Figure 5.8: (A) Evolution de la conversion logarithmique en fonction du temps, (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (\blacklozenge), de la dispersité (\blacktriangle), de la masse molaire moyenne en nombre théorique (-), avec $f = 88\%$ (---) en fonction de la conversion, (C) évolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE avec 5% mass. de DMF à 60°C amorcée par le MBP en présence de chaînes courtes libres de poly(*S-co*-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD (**A7**).

Les masses molaires moyennes en nombre expérimentales sont proches des valeurs attendues avec une efficacité d'amorçage de 88%. Une augmentation de la M_n est notée en fin de polymérisation (Figure 5.8B). Les chromatogrammes sont monomodaux, symétriques et se déplacent vers les masses molaires élevées en fonction de la conversion (Figure 5.8, C). Les dispersités sont inférieures à 1,2. Comme nous pouvons le constater, la polymérisation du MMA en utilisant les courtes chaînes fonctionnelles en présence de 5% mass. de DMF progresse d'une manière contrôlée contrairement à la polymérisation effectuée sans DMF.

Les résultats catalytiques de ces deux polymérisations effectuées en présence soit de courtes ou de longues chaînes fonctionnelles témoignent du bon contrôle de la polymérisation du MMA menée dans du diphényléther avec 5% mass. de DMF. Par conséquent, nous pouvons en conclure qu'il semble indispensable d'utiliser le DMF pour assurer le bon déroulement de la polymérisation. En effet, ce co-solvant permet à priori de rompre les éventuelles liaisons hydrogène entre les chaînes et d'améliorer la solubilité du support catalytique entraînant ainsi une meilleure accessibilité des radicaux propageants et des espèces dormantes aux sites catalytiques.

Pour savoir si l'extrémité de chaîne DAD est bien responsable de l'échec de la polymérisation, nous avons voulu effectuer la polymérisation du MMA en présence du poly(*S-co-VDM* modifiés par la DiPPA) obtenus à partir de la MONAMS (\mathbf{P}_{17} , $M_n = 8400 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et de l'unité DAD libre (introduite en quantité stœchiométrique par rapport aux chaînes du copolymère) dans le diphényléther sans ajout de DMF. Pour cela, nous avons synthétisé la molécule *N,N'* bis-acétylpyridyldiamine (Figure 5.9) selon un mode opératoire⁶ rapporté dans la littérature mais il s'est avéré que cette dernière n'était pas soluble dans le DPE et donc nous n'avons pas pu faire cet essai. En présence de DMF, les résultats sont similaires à ceux obtenus lors des polymérisations par ATRP effectuées en présence des poly(*S-co-VDM* modifiés par la DiPPA) obtenus à partir de la MAMA-DAD dans le diphényléther en présence de 5% mass. de DMF (\mathbf{A}_6 et \mathbf{A}_7).

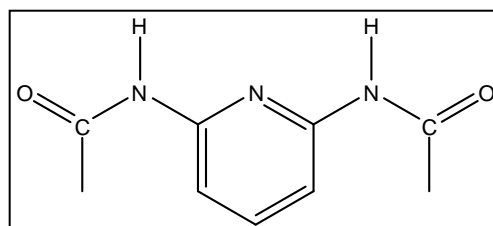


Figure 5.9: Structure du *N,N'* bis-acétylpyridyldiamine.

5.1.4. Influence du DP_n visé sur les résultats catalytiques

Après avoir trouvé les bonnes conditions expérimentales pour conduire la polymérisation du MMA par ATRP homogène, nous nous sommes intéressés à tester la performance des chaînes libres dans les mêmes conditions mais en visant un DP_n (à conversion totale) deux fois plus élevé. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 5.5.

L'évolution de la conversion logarithmique de la polymérisation conduite en présence de chaînes courtes (Tableau 5.5, **A₈**) est quasi-linéaire au cours du temps jusqu'à une conversion de 55% (Figure 5.10A).

Tableau 5.5: Conditions expérimentales des ATRP du MMA en présence des poly(*S-co-VDM* modifiés par la DiPPA) obtenus à partir de la MAMA-DAD, **A₈** (**P₁₃**, $M_n = 13500 \text{ g.mol}^{-1}$, %mol. de DiPPA = 14,5), **A₉** (**P₁₂**, $M_n = 23000 \text{ g.mol}^{-1}$, %mol. de DiPPA = 15), $DP_{n,0} = [MMA]_0/[MBP]$, $T = 60^\circ\text{C}$, solvant : DPE, % mass. de DMF = 5.

Réf.	MMA/L/MBP/CuBr (rapport molaire)	$[MMA]_0$ mol.L^{-1}	$[MBP]_0$ mmol.L^{-1}	$[DPE]_0$ mol.L^{-1}	$[DMF]_0$ mol.L^{-1}
A₈	294/1/1/1	0,98	3,30	5,30	0,66
A₉	309/1/1/1	1,38	4,50	5,05	0,64

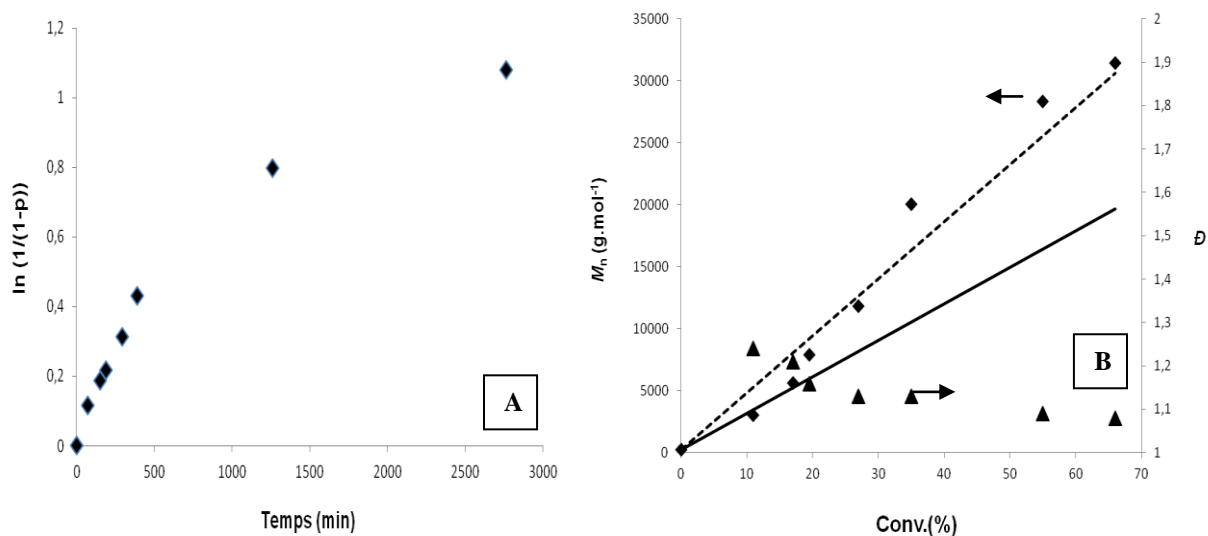


Figure 5.10: (A) Evolution de la conversion logarithmique en fonction du temps, (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (◆), de la dispersité (▲), de la masse molaire moyenne en nombre théorique (-), avec une $f = 64\%$ (---) en fonction de la conversion, lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE avec 5% mass. de DMF à 60°C amorcée par le MBP en présence de courtes chaînes libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD (**A₈**).

Dans ce cas, l'efficacité d'amorçage est de 64% comparé à 88% lors de l'essai d'ATRP visant un DP_n deux fois plus faible (**A₇**). Les chromatogrammes se déplacent bien vers les masses molaires élevées en fonction de la conversion (Figure 5.11). A 11% de conversion, une faible population de chaînes non contrôlées est observée à des masses molaires élevées traduisant un moins bon contrôle au début de la polymérisation. Cette proportion ne semble pas évoluer au cours du temps et n'est plus observable à des conversions élevées. La dispersité décroît en fonction de la conversion jusqu'à atteindre une valeur inférieure à 1,1.

En ce qui concerne la polymérisation effectuée en présence de chaînes plus longues (Tableau 5.5, **A₉**) visant un $DP_{n,0} = 309$, un meilleur contrôle de la polymérisation est obtenu par rapport à la polymérisation visant un $DP_{n,0} = 147$ (Tableau 5.4, **A₆**). La cinétique est du premier ordre jusqu'à 68% de conversion (30 heures) (Figure 5.12A).

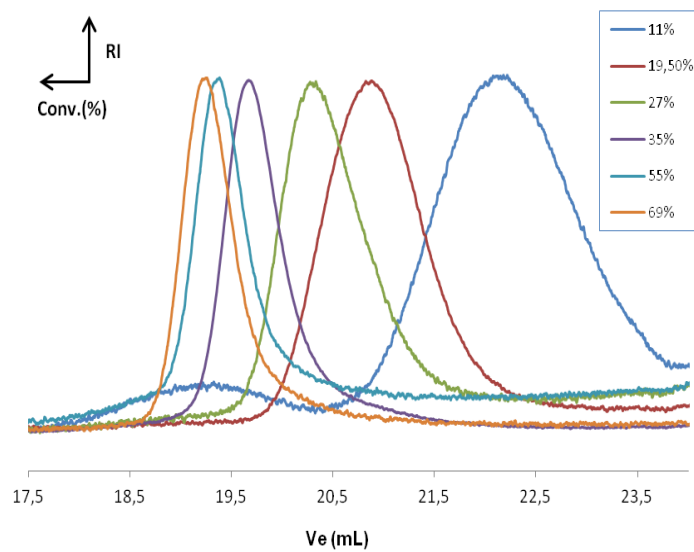


Figure 5.11: Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE avec 5% mass. de DMF à 60°C amorcée par le MBP en présence de courtes chaînes libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD (A₈).

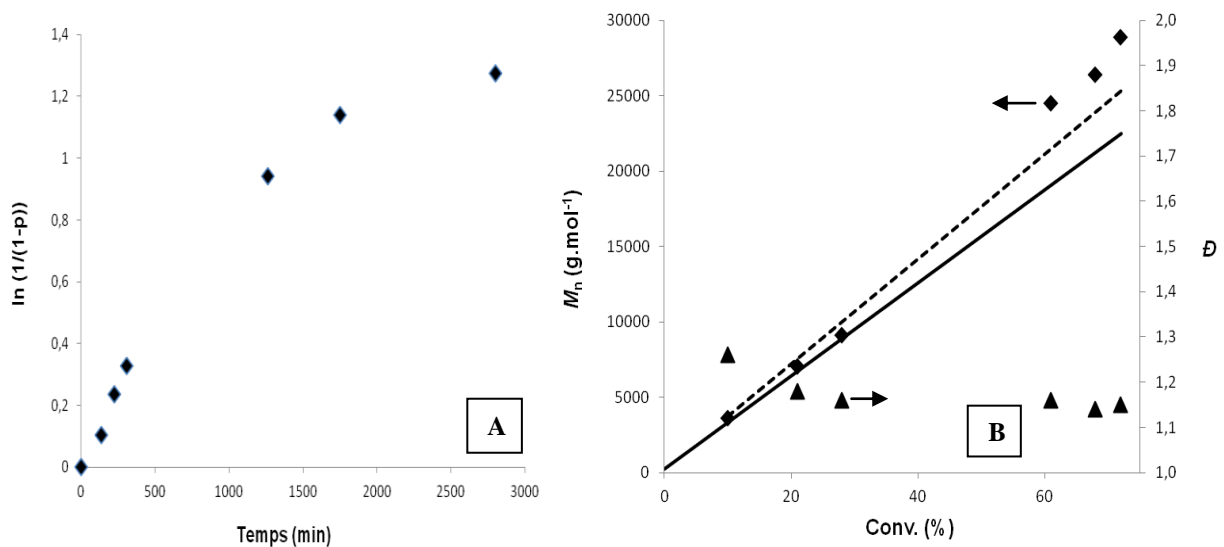


Figure 5.12: (A) Evolution de la conversion logarithmique en fonction du temps, (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre expérimentale (◆), de la dispersité (▲), de la masse molaire moyenne en nombre théorique (-), avec $f = 89\%$ (---) en fonction de la conversion lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE avec 5% mass. de DMF à 60°C amorcée par le MBP en présence de longues chaînes libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-MAMA-DAD (A₉).

Les masses molaires moyennes en nombre expérimentales sont très proches de la droite théorique et évoluent donc linéairement en fonction de la conversion avec une efficacité d'amorçage de 89% (supérieure à celle trouvée lors de l'ATRP effectuée avec un DP_n visé de 147) (Figure 5.12B). Les chromatogrammes sont monomodaux, symétriques et présentent des dispersités inférieures à 1,3 (Figure 5.13).

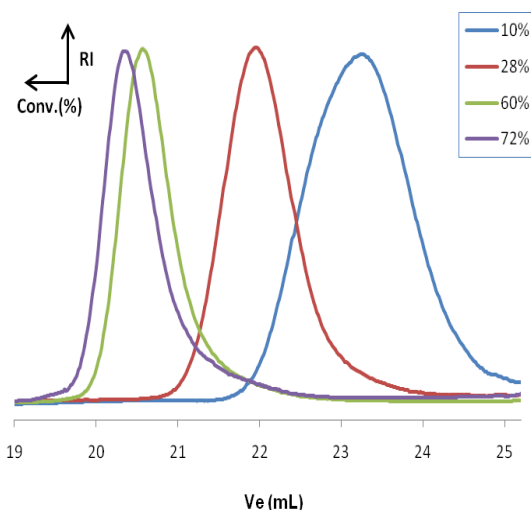


Figure 5.13: Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) lors de l'ATRP du MMA en solution dans le DPE avec 5% mass. de DMF à 60°C amorcée par le MBP en présence de longues chaînes libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-MAMA-DAD (A₉)

Conclusion

Nous avons montré que les chaînes fonctionnelles de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MAMA-DAD permettent de contrôler efficacement la polymérisation du MMA par ATRP en solution dans le DPE en présence de 5% mass. de DMF pour des $DP_{n,0}$ visés allant jusqu'à 300. En absence de DMF, une précipitation rapide du support catalytique dès les premiers instants de la polymérisation effectuée en présence de courtes chaînes a été observée. Ce résultat pourrait s'expliquer par d'éventuelles interactions entre l'unité monomère comportant la DiPPA et l'unité DAD en bout de chaîne.

Nous nous sommes ensuite intéressés au système constitué de particules de SiO₂@thymine sur lesquelles les chaînes de poly(S-*co*-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD sont liées d'une manière réversible. Nous avons donc dans un premier temps étudié l'influence de la présence de la silice modifiée dans le milieu sur le contrôle de la polymérisation. Pour cela, des polymérisations ont été conduites en présence de particules de SiO₂@thymine et de chaînes libres de poly(S-*co*-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MONAMS afin d'éviter leur immobilisation sur la silice via la formation de liaisons hydrogène.

5.2. ATRP du MMA en utilisant les chaînes libres de poly(S-*co*-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MONAMS en présence de la silice modifiée par la thymine

Dans le cadre de cette étude, nous avons effectué des expériences en présence de chaînes libres de poly(S-*co*-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues avec la MONAMS ($M_n = 8400$ g.mol⁻¹, %mol. de DiPPA = 27,4) en faisant varier le rapport molaire [thymine]/[chaînes] de 1,5 à 70 (Tableau 5.6). Il est à noter que pour les chaînes de poly(S-*co*-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD, la concentration molaire en DAD sera égale à celle des chaînes libres.

Choix des rapports molaires [thymine]/[chaînes] :

[thymine]/[chaînes] = 70 : ce rapport est déterminé de façon à avoir une densité équivalente de greffage des chaînes faible de 0,037 chaîne.nm⁻² afin d'éviter leur recouvrement selon l'étude qui a été présentée dans le chapitre 1. Le but de cette polymérisation est de reproduire les conditions de la polymérisation du MMA effectuée en présence de nanoparticules hybrides reportées au chapitre 4 en termes de quantité de silice.

[thymine]/[chaînes] = 52 : ce rapport représente le nombre minimum théorique d'unités thymine par chaîne de manière à ne pas avoir de recouvrement. Il est calculé en se basant sur le nombre d'unités thymines greffées sur la silice et la surface projetée des chaînes de $M_n = 8400$ g.mol⁻¹ sur la silice.

[thymine]/[chaînes] = 10 : ce rapport correspond au rapport [thymine]/[cuivre] = 0,75 utilisé par Shen⁷ lors de la polymérisation du MMA effectuée en présence d'un dérivé de 2,6-diaminopyridine modifié par deux unités TEDETA lié à la silice@thymine via des liaisons hydrogène. L'intérêt de cette polymérisation est de reproduire les conditions de Shen en termes de quantité de thymine par rapport au cuivre étant donné que notre système catalytique est constitué de chaînes fonctionnalisées par plusieurs ligands d'ATRP.

[thymine]/[chaînes] = 1,5 : c'est le rapport optimal trouvé par Shen⁷ qui permet à la fois d'avoir un bon contrôle de la polymérisation et d'avoir une faible concentration en cuivre résiduel dans le PMMA final après séparation.

Les conditions expérimentales des différentes polymérisations sont présentées dans le Tableau 5.6.

Tableau 5.6: Conditions expérimentales des ATRP du MMA et valeurs des efficacités d'amorçage obtenues en utilisant le poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) synthétisé à partir de la MONAMS ($M_n = 8400 \text{ g.mol}^{-1}$, % mol. de DiPPA = 27,4), $DP_{n,0} = [\text{MMA}]_0/[\text{MBP}]_0 = 155$, $T = 60^\circ\text{C}$, solvant : DPE, $\text{SiO}_2\text{@thymine S}_6$ ($S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 30,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $G_T = 2,6 \text{ thymine.nm}^{-2}$, $G_{\text{APTES}} = 4,9 \text{ molécules.nm}^{-2}$).

Réf.	[thymine]/[chaînes] (T/C)	%mass. en $\text{SiO}_2\text{@thymine}$	f (efficacité d'amorçage)
A₃ *	-	-	~ 100
B₁	1,5	0,5	53
B₂	3	1,1	57
B₃	10	3,4	49
B₄	52	15,7	42
B₅	70	22,9	perte du contrôle

* $DP_{n,0} = 147$.

Nous avons représenté les évolutions des M_n obtenues pour les différentes polymérisations en fonction de la conversion (Figure 5.14) et nous en avons tiré les conclusions suivantes :

- En absence de la SiO₂@thymine (**A₃**), la masse molaire moyenne en nombre évolue linéairement en fonction de la conversion avec une efficacité d'amorçage proche de 100%.
- En présence de la SiO₂@thymine, les masses molaires moyennes en nombre évoluent d'une manière quasi-linéaire en fonction de la conversion mais sont supérieures aux valeurs théoriques pour des rapports T/C allant de 1,5 à 52. Les dispersités sont inférieures à 1,3 pour les polymérisations menées en présence de SiO₂@thymine avec des rapports T/C allant de 1,5 à 10. Des distributions plus larges sont obtenues dans le cas de la polymérisation menée avec un excès plus important de SiO₂@thymine (T/C = 52).
- En augmentant le rapport T/C, une légère diminution de l'efficacité d'amorçage est notée par rapport à l'ATRP homogène conduite en l'absence de la SiO₂@thymine sauf pour le rapport T/C = 3. Donc, la présence de SiO₂@thymine ne semble pas influencer la polymérisation en termes de contrôle des masses molaires ou des dispersités mais elle influence l'efficacité d'amorçage.
- En présence d'un large excès de silice@thymine (T/C = 70), la polymérisation n'est plus contrôlée et s'apparente à une polymérisation radicalaire classique. Les M_n expérimentales obtenues sont supérieures à 13000 g.mol⁻¹ et ne croissent pas en fonction de la conversion (l'évolution de M_n n'est pas présentée sur le graphe ci-dessus). Ce résultat pourrait s'expliquer par une viscosité importante du milieu due à la forte présence de la SiO₂@thymine et entraînant ainsi une vitesse de désactivation lente.

Au regard de ces résultats, nous avons décidé d'effectuer les polymérisations en présence de chaînes de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD avec deux rapports [thymine]/[DAD] : 1,5 et 10.

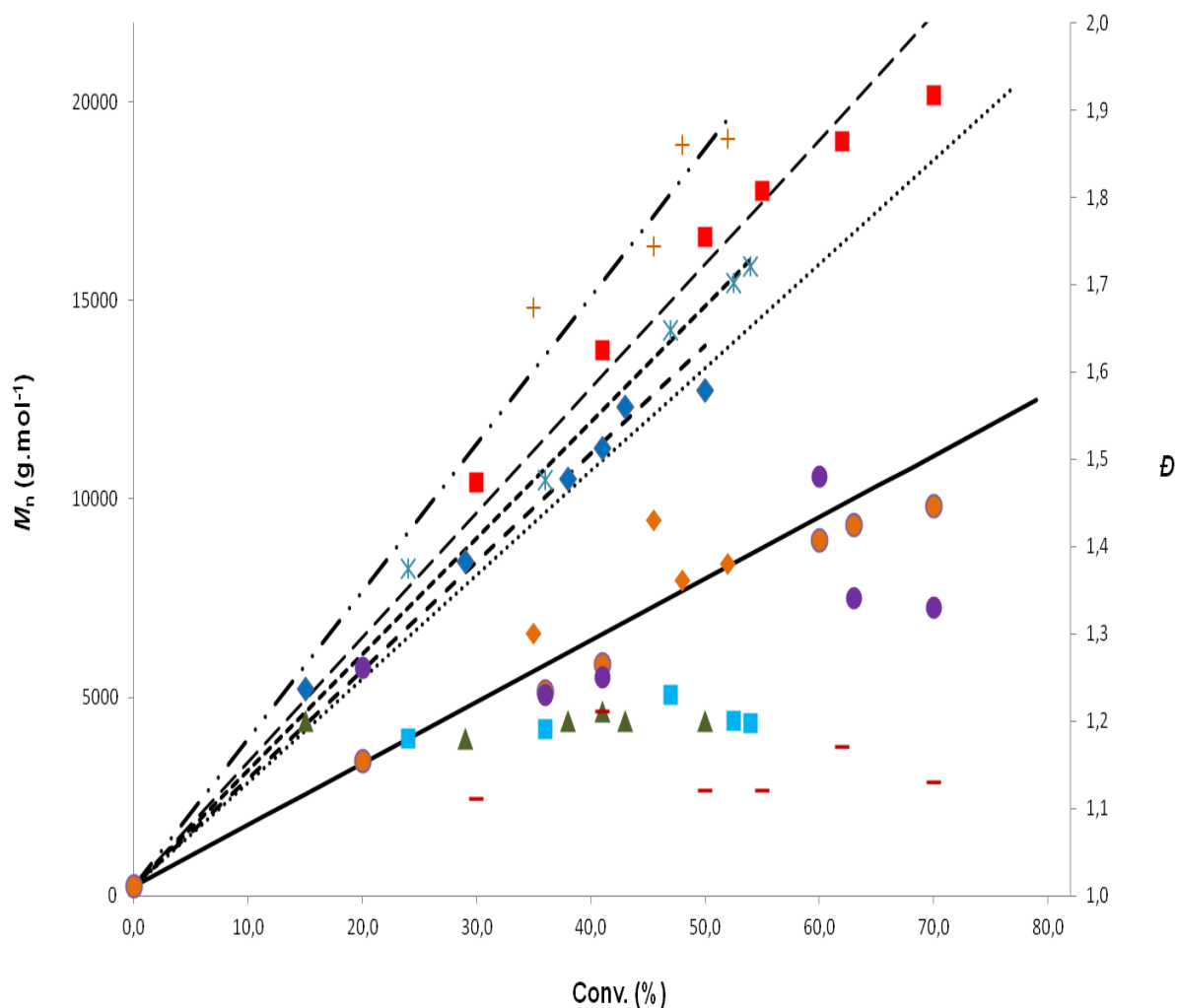


Figure 5.14: Evolutions des masses molaires moyennes en nombre expérimentales $T/C = 0$ (●), $T/C = 1,5$ (*), $T/C = 3$ (◆), $T/C = 10$ (■), $T/C = 52$ (+), des masses molaires moyennes en nombre théoriques en fonction de la conversion (-), $T/C = 1,5$, $f = 53\%$ (- - -); $T/C = 3$, $f = 57\%$ (- -); $T/C = 10$, $f = 49\%$ (- - -), $T/C = 52$, $f = 42\%$ (— ·); des dispersités en fonction de la conversion $T/C = 0$ (●), $T/C = 1,5$ (■), $T/C = 3$ (▲), $T/C = 10$ (-), $T/C = 52$ (◆) lors des ATRP du MMA en solution dans le DPE en présence de la SiO_2 @thymine \mathbf{S}_6 ($S_{\text{spé.}}(\text{BET}) = 30,5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, $G = 2,6 \text{ thymine} \cdot \text{nm}^{-2}$) à 60°C amorcées par le MBP en présence des chaînes libres de poly(*S-co*-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MONAMS.

5.3. Utilisation de chaînes fonctionnelles immobilisées d'une manière réversible sur la silice modifiée par la thymine comme support catalytique en ATRP du MMA

Les conditions expérimentales des polymérisations conduites en présence de SiO₂@thymine avec des rapports [thymine]/[DAD] de 1,5 et 10 sont présentées dans le Tableau 5.7. Une comparaison avec les résultats catalytiques des chaînes libres en solution (A₇, Tableau 5.4) a été effectuée.

Tableau 5.7: Conditions expérimentales des ATRP supportées du MMA en présence du poly(*S-co*-VDM modifiés par la DiPPA) obtenu à partir de la MAMA-DAD (P₁₃: M_n = 13500 g.mol⁻¹, %mol. de DiPPA = 14,5) et de la SiO₂@thymine S₇ (S_{spé.}(BET) = 35,6 m².g⁻¹, G_{APTES} = 0,81 molécule.nm⁻², G_T = 3,1 thymine.nm⁻²), DP_{n,0} = [MMA]₀/[MBP]₀ = 147, T = 60°C, solvant : DPE, % mass. de DMF = 5.

Réf.	thymine/ DAD	MMA/DiPPA/MBP/ CuBr (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[MBP] ₀ mmol.L ⁻¹	[DPE] ₀ mol.L ⁻¹	[DMF] ₀ mol.L ⁻¹	%mass. de SiO ₂ @thymine
A ₇	-	147/1/1/1	1,32	9,0	5,1	0,64	-
C ₁	1,5	147/1/1/1	0,98	6,7	5,3	0,66	0,36
C ₂	10	147/1/1/1	0,98	6,7	5,3	0,66	2,34

En absence ou présence de SiO₂@thymine, les cinétiques des polymérisations ont le même profil et les évolutions des conversions logarithmiques ne sont pas linéaires au cours du temps indiquant une diminution du nombre de radicaux propageants (Figure 5.15A). En présence de SiO₂@thymine, les masses molaires moyennes en nombre obtenues avec les rapports [thymine]/[DAD] = 1,5 et 10 croissent linéairement en fonction de la conversion mais elles sont supérieures aux valeurs théoriques (Figure 5.15B). La déviation par rapport à la droite théorique est d'autant plus élevée que le rapport [thymine]/[DAD] augmente traduisant ainsi une diminution de l'efficacité d'amorçage.

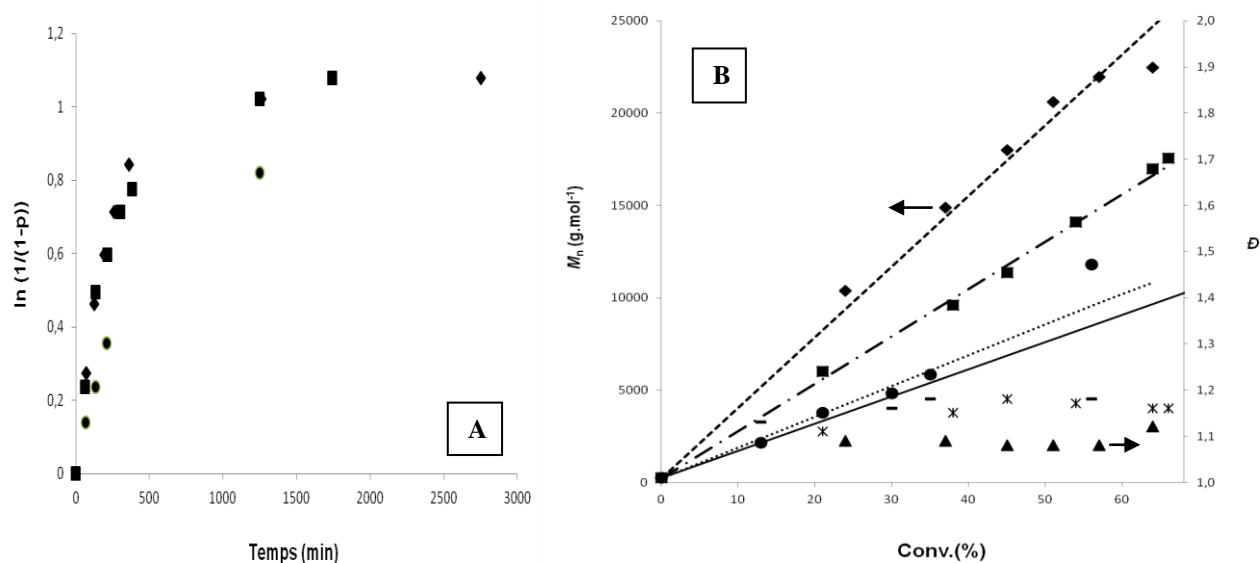


Figure 5.15: (A) Evolutions des conversions logarithmiques en fonction du temps pour T/DAD = 0 (●), T/DAD = 1,5 (■) et T/DAD = 10 (◆) (B) évolutions des masses molaires moyennes en nombre expérimentales pour T/DAD = 0 (●), T/DAD = 1,5 (■) et T/DAD = 10 (◆), des dispersités pour T/DAD = 0 (-), T/DAD = 1,5 (*), T/DAD = 10 (▲), des masses molaires moyennes en nombre théoriques en fonction de la conversion (-) pour T/DAD = 0 avec $f = 88\%$ (...), T/DAD = 1,5 avec $f = 57\%$ (—), T/DAD = 10 avec $f = 38\%$ (---) lors des ATRP du MMA en solution dans le DPE avec 5% mass. de DMF à 60°C amorcées par le MBP en présence des chaînes de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD et de la SiO₂@thymine (S₇).

Seulement 57% (T/DAD = 1,5) et 38% (T/DAD = 10) de la quantité initiale d'amorceur ont permis d'avoir des chaînes bien contrôlées par rapport à une efficacité d'amorçage de 88% obtenue lors de la polymérisation conduite en absence de la SiO₂@thymine (résultats présentés dans la partie 5.1.3). Cette diminution de l'efficacité d'amorçage pourrait s'expliquer par une consommation des radicaux primaires par des réactions secondaires au début de la polymérisation. Les chromatogrammes obtenus pour les deux polymérisations (T/DAD = 1,5 et 10) (Figure 5.16) montrent la présence d'une seule population contrôlée se déplaçant vers les masses molaires élevées en fonction de la conversion. Les distributions des masses molaires des polymères obtenus sont plus étroites ($\mathcal{D} < 1,2$) que celles obtenues lors de l'ATRP homogène (sans la SiO₂@thymine).

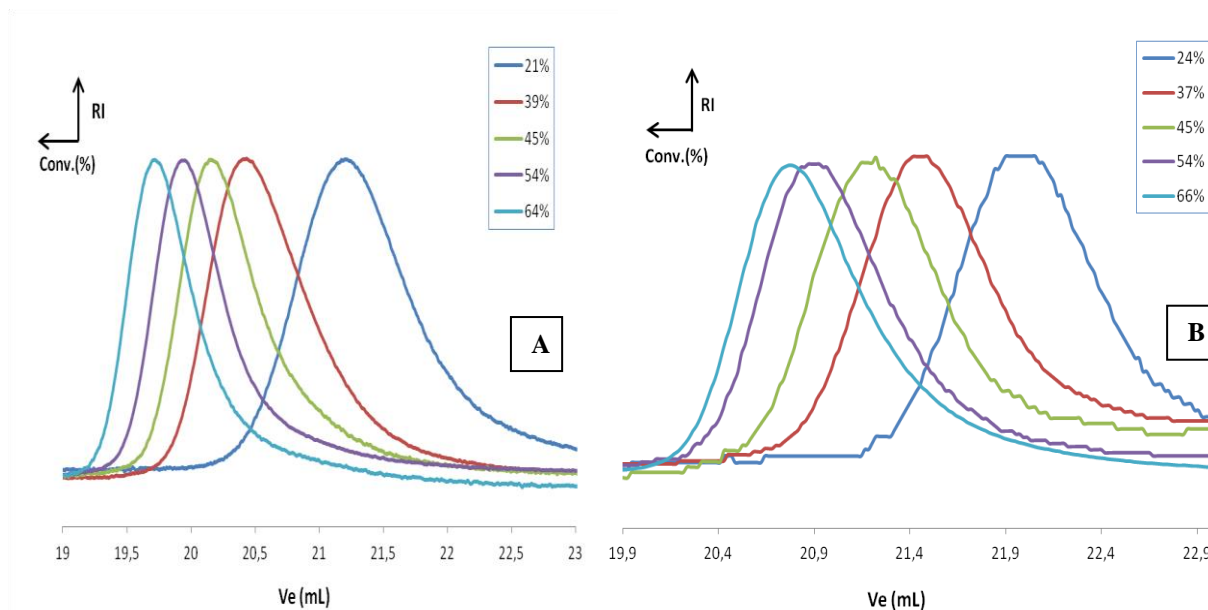


Figure 5.16: Evolutions des chromatogrammes d'exclusion stérique (CES THF, calibration PMMA) pour $T/DAD = 1,5$ (A) et $T/DAD = 10$ (B) lors des ATRP du MMA en solution dans le DPE avec 5% mass. de DMF à 60°C amorcées par le MBP en présence de chaînes courtes de poly(*S-co-VDM* modifiés par la DiPPA)-DAD et de la $SiO_2@thymine$ (**S**₇).

Une tendance similaire au niveau du facteur d'efficacité a été observée par Shen⁵ en immobilisant la 2,6-diaminopyridine (DAP) modifiée par deux unités TEDETA (ligand d'ATRP aliphatique) sur des fonctions thymine présentes sur une silice via des liaisons hydrogène. Une déviation des masses molaires moyennes en nombre expérimentales par rapport aux valeurs théoriques a été observée en augmentant le rapport T/DAP de 1,1 à 3. En effet, en utilisant un rapport $T/DAD = 3$, les masses molaires moyennes en nombre étaient très élevées par rapport aux valeurs théoriques et les dispersités étaient autour de 1,8 par rapport à 1,1 à 1,4 pour respectivement des rapports T/DAD de 1,1 et 1,5. En revanche contrairement aux travaux de Shen⁶, dans notre cas par rapport à l'ATRP homogène, des dispersités plus faibles sont obtenues lors de la polymérisation conduite avec un rapport élevé, $T/DAD = 10$.

En conclusion, les deux ATRP du MMA menées en présence de chaînes fonctionnelles liées d'une manière réversible sur la silice modifiée sont bien contrôlées malgré la diminution de l'efficacité d'amorçage par rapport à l'ATRP homogène du MMA.

Nous pouvons également comparer nos résultats catalytiques avec ceux obtenus par Fournier⁸ qui a utilisé un système catalytique supporté similaire mais d'une manière covalente sur la silice. Comme nous l'avons déjà mentionné auparavant, Fournier a immobilisé un ligand d'ATRP, le TEDETA, sur des copolymères statistiques, poly(S-co-VDM) ($M_n > 15000 \text{ g.mol}^{-1}$) liées sur une résine de Wang qui ont servies ensuite de support catalytique pour l'ATRP du MMA. Les résultats n'étaient pas satisfaisants en termes de contrôle des masses molaires moyennes en nombre et de dispersités. En effet, les M_n étaient beaucoup plus élevées que les valeurs attendues et les dispersités des PMMA étaient très élevées ($D > 2$).

Suite à ces constatations, nous pouvons en conclure que le catalyseur supporté de manière réversible est plus efficace que celui immobilisé par des liaisons covalentes. En cas d'immobilisation covalente, une mauvaise diffusion des chaînes aux sites catalytiques ancrés sur le support de silice engendre une désactivation lente des radicaux propageants ce qui induit un manque de contrôle de la polymérisation. En revanche, dans le cas d'une immobilisation réversible, à la température de la polymérisation, les chaînes fonctionnelles ayant l'unité DAD en extrémité de chaîne sont en solution ce qui permet une meilleure accessibilité aux sites catalytiques induisant un meilleur contrôle de la polymérisation.

Le deuxième enjeu de ce système catalytique est de pouvoir séparer facilement le catalyseur du milieu réactionnel (en fin de polymérisation) pour éviter la coloration et la contamination des polymères finaux par les métaux. La séparation du catalyseur fera donc l'objet de la partie suivante.

5.4. Détermination des quantités résiduelles de cuivre dans les PMMA finaux

En fin de polymérisation, les supports des polymérisations C_1 et C_2 (Tableau 5.7) ont été isolés par centrifugation. Nous avons constaté que la SiO_2 @thymine obtenue a une couleur verte ce qui semble indiquer que les chaînes fonctionnelles portant le cuivre initialement introduit sont présentes sur le support. Une coloration légèrement verte a cependant été notée pour la solution obtenue avec le rapport T/DAD = 1,5 contrairement à une solution incolore obtenue pour un rapport T/DAD = 10 (Figure 5.17).

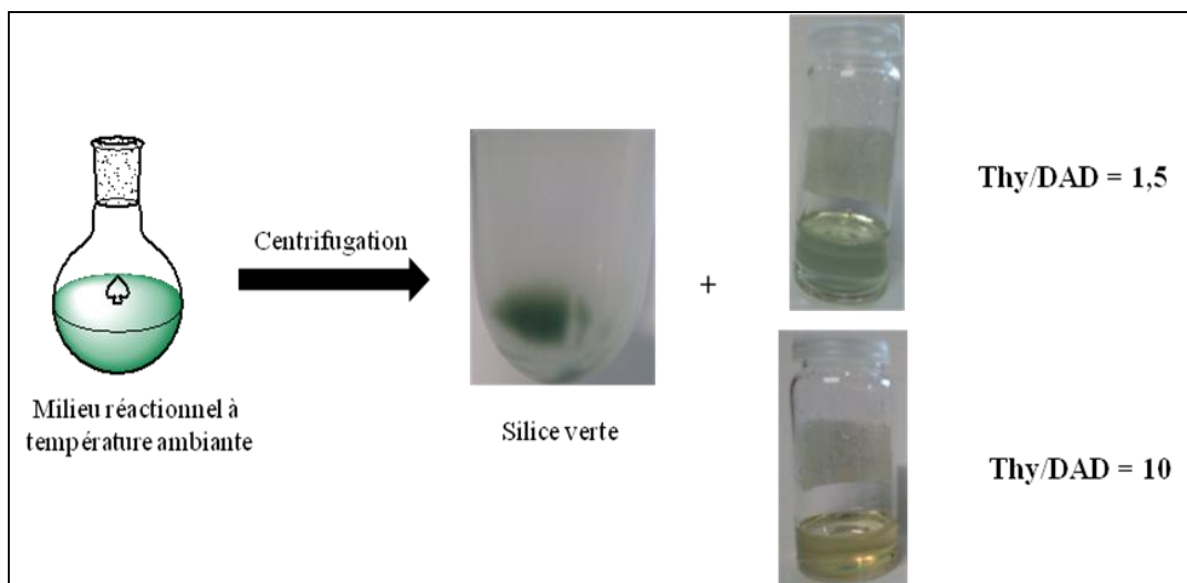


Figure 5.17: Récupération du catalyseur par centrifugation.

Après séparation du support catalytique par centrifugation, les surnageants ont été séchés pendant 3 jours à 70°C et les résidus contenant principalement les PMMA synthétisés ont été analysés par analyse élémentaire (du cuivre) afin de déterminer la quantité résiduelle de cuivre (Tableau 5.8) (Annexe 8).

Tableau 5.8: Pourcentages de cuivre résiduel déterminés à partir des analyses élémentaires des PMMA obtenus après ATRP en présence de la SiO₂@thymine **S**₇ (T/DAD = 1,5 et 10) et après séparation du support par centrifugation.

Réf.	T/DAD (rapport molaire)	% de cuivre résiduel (par rapport à la quantité initiale)
C ₁	1,5	11,6-12,6*
C ₂	10	3,3-3,6*
Shen 1	1,8	1,23
Shen 2	3	0,38

* valeur inférieure : nous considérons que le surnageant ne contient pas le copolymère-DAD.

Les résultats des analyses élémentaires du cuivre des PMMA obtenus ont permis de mettre en évidence le retrait partiel du cuivre. La teneur résiduelle en cuivre dépend du rapport T/DAD. En effet, pour un rapport T/DAD = 10, un pourcentage en cuivre résiduel plus faible (~3,4%) est obtenu comparé à ~12,1% pour un rapport T/DAD = 1,5. Un fort excès de thymine (quantité importante de SiO₂@thymine) permet donc de réduire la teneur en cuivre jusqu'à plus de 96% et cela malgré la présence du DMF dans le milieu réactionnel. Ces résultats sont en accord avec ceux déterminés par Shen.⁷ A titre d'exemple, avec un rapport T/DAD = 1,8 (Tableau 5.8), 1,23% du cuivre initialement utilisé est resté en solution. Avec un rapport T/DAD = 3 (excès plus important de thymine), la teneur résiduelle en cuivre est plus faible (0,38%).

Cependant, comme nous pouvons le constater, les valeurs obtenues par Shen sont plus faibles que les nôtres ce qui peut s'expliquer pas le fait que dans notre cas, nous avons dû introduire du DMF dans le milieu pour mener à bien le contrôle de la polymérisation et que ce co-solvant diminue les interactions entre les motifs thymine et diaminopyridine. Cette hypothèse est en accord avec une étude précédente⁹ dans laquelle les auteurs ont étudié par RMN ¹H l'impact de la nature du solvant sur la constante de dimérisation de la molécule présentée dans la Figure 5.18 en faisant varier la proportion de DMSO de 0 à 5% mol. dans le chloroforme. Ils ont constaté que l'ajout d'une faible quantité de DMSO a un effet négatif sur la stabilité du dimère. En effet, la valeur de la constante d'association chute d'un facteur de plus de 1000 suite à l'ajout de 5% de DMSO ($K_a > 10^4$ dans du chloroforme pur contre 8 avec 5% de DMSO).

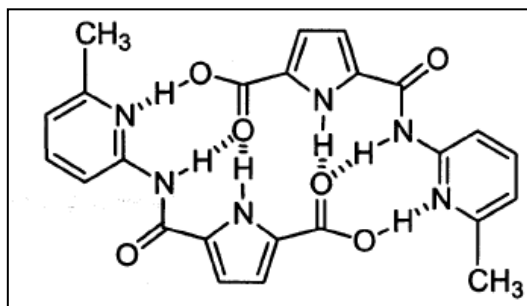


Figure 5.18: Formation de dimère.

Il serait donc nécessaire de s'affranchir de l'utilisation de ce co-solvant pour améliorer les performances de notre système qui présente plusieurs intérêts par rapport au système catalytique décrit par Shen⁷. En effet, comme il contient plusieurs sites catalytiques ancrés sur la même chaîne, une plus faible quantité de silice pourrait être utilisée ce qui permettrait de réduire la viscosité du milieu et de pouvoir séparer plus facilement le système catalytique du milieu en fin de polymérisation. Une réduction du coût du système catalytique est ainsi envisageable.

Pour mettre en évidence l'immobilisation des chaînes sur la SiO₂@thymine par des liaisons hydrogène et non par adsorption, nous avons mis les chaînes de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD (**P**₁₃: $M_n = 13300 \text{ g.mol}^{-1}$, %mol. de DiPPA = 13,5) en présence de la SiO₂@NH₂ (non modifiée par la thymine) dans les conditions expérimentales de la polymérisation (Tableau 5.9).

Tableau 5.9: Conditions employées et %mass. de chaînes fonctionnelles en solution dans le diphenyléther en présence de particules de SiO₂@NH₂ (**S**₄: $D_n = 170 \text{ nm}$, $S_{spé.} = 30,5 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, $G_{APTES} = 4,9 \text{ molécules.nm}^{-2}$) déterminé par gravimétrie.

T/DAD	Nature du support	%mass. SiO ₂ @NH ₂	[chaînes] (mmol.L ⁻¹)	Volume de DPE (mL)	%mass. de chaînes en solution DPE (4 jours)
1,5	SiO ₂ @NH ₂	0,36	0,43	8	~ 98%

Après centrifugation, nous avons déterminé par gravimétrie que 98% des chaînes fonctionnelles sont restées dans le surnageant après un temps de contact de 4 jours. L'immobilisation des chaînes de copolymère-DAD sur la silice@thymine semble donc bien se faire par liaisons hydrogène.

En conclusion, nous avons réussi à contrôler la polymérisation du MMA en utilisant un catalyseur supporté sur la silice d'une manière réversible. De plus, après séparation du

catalyseur du milieu réactionnel, le polymère synthétisé (PMMA) contient une faible teneur en cuivre lorsqu'un rapport molaire T/DAD de 10 est utilisé.

5.5. Recyclage du catalyseur

Après avoir réussi à contrôler la polymérisation du MMA en utilisant un catalyseur supporté sur la silice d'une manière réversible, nous nous sommes intéressés à son recyclage.

Nous avons procédé de la manière suivante :

A la fin de la polymérisation conduite avec un rapport T/DAD = 10 (C₂, Tableau 5.7), nous avons refroidi la solution à température ambiante afin de favoriser l'établissement des liaisons hydrogène entre la SiO₂@thymine et l'unité DAD présente à l'extrémité des chaînes du copolymère. Nous l'avons ensuite laissée sous agitation pendant 1h puis décantée pendant 24h. Après avoir retiré le surnageant avec une seringue dégazée, le support catalytique a été lavé 3 fois avec du toluène dégazé pour retirer le PMMA adsorbé sur la silice. Enfin, le support SiO₂@thymine/DAD-copolymère a été séché sous rampe à vide. Après le séchage, nous avons rajouté du DPE et du MMA dégazés avant l'ajout de l'amorceur. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 5.10.

Tableau 5.10: Conditions expérimentales de l'ATRP du MMA en présence du système recyclé contenant le poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenu à partir de la MAMA-DAD P₁₃ : $M_n = 13500 \text{ g.mol}^{-1}$, %mol. de DiPPA = 14,5 et de la SiO₂@thymine (S₇ : S_{spé.} (BET) = 35,6 m².g⁻¹, G_{APTES} = 0,81 molécules.nm⁻², G_T = 3,1 thymine.nm⁻²), $DP_{n,0} = [\text{MMA}]_0/[\text{MBP}]_0 = 147$, T = 60°C, solvant : DPE, % mass. de DMF = 5.

Réf.	T/DAD	MMA/DiPPA/MBP/CuBr (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[MBP] ₀ mmol.L ⁻¹	[DPE] ₀ mol.L ⁻¹	[DMF] ₀ mol.L ⁻¹
C ₃	10*	147/1/1/1	0,97	6,70	5,30	0,68

* en considérant que tout le copolymère-DAD est lié à la silice

Après l'ajout de l'amorceur, la polymérisation effectuée en présence du catalyseur recyclé ne démarre pas. Des hypothèses qui ont déjà été discutées dans notre étude bibliographique peuvent expliquer ce résultat :

- Perte du catalyseur supporté pendant le recyclage lors des lavages avec le toluène.
- Le catalyseur recyclé est incapable de catalyser la polymérisation à cause de la présence de Cu(II) sur les chaînes due à l'effet radical persistant.

La seconde hypothèse semble être confirmée par le fait qu'en fin de polymérisation, la conversion logarithmique n'évolue plus au cours du temps (Figure 5.15A). Nous avons alors choisi d'effectuer une régénération in-situ du Cu(I) en utilisant la triéthylamine, utilisée dans la littérature pour la régénération efficace de catalyseurs d'ATRP.¹⁰ Nous avons donc répété l'ATRP (C₂, Tableau 5.7) en présence de SiO₂@thymine et du poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenu à partir de la MAMA-DAD (T/DAD = 10). En fin de polymérisation, nous avons arrêté l'agitation et nous avons laissé décanter le support à température ambiante pendant 24 heures. Puis, nous avons retiré le surnageant et nous avons lavé le support 3 fois avec du toluène dégazé. Un équivalent de triéthylamine par rapport au cuivre et le mélange diphényléther/DMF ont été introduits. Après dégazage, le milieu a été laissé sous agitation pendant 2 heures puis le monomère (MMA) et l'amorceur ont été respectivement introduits. Les données expérimentales sont présentées dans le Tableau 5.11.

Tableau 5.11: Conditions expérimentales utilisées lors de l'ATRP du MMA en présence du support recyclé constitué du poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenu à partir de la MAMA-DAD (P₁₃: M_n = 13540 g.mol⁻¹, %mol. de DiPPA = 14,5) et de SiO₂@thymine (S₇: S_{spé.} (BET) = 35,6 m².g⁻¹, G_T = 3,1 thymine.nm⁻²), DP_{n,0} = [MMA]₀/[MBP]₀ = 147, T = 60°C, solvant : DPE, % mass. de DMF = 5.

Réf.	T/DAD	MMA/DiPPA /MBP/CuBr (rapport molaire)	[MMA] ₀ mol.L ⁻¹	[MBP] ₀ mmol.L ⁻¹	[DPE] ₀ mol.L ⁻¹	[Triéthylamine] ₀ mmol.L ⁻¹
C ₄	10	147/1/1/1	1,2	8,0	5,2	8,1

La polymérisation du MMA ne démarre toujours pas. L'ajout de la triéthylamine semble donc avoir aucun effet dans notre cas. Ce résultat pourrait s'expliquer par un problème d'accessibilité du réducteur vis-à-vis des sites catalytiques. Une optimisation des conditions de recyclage devra être réalisée afin de résoudre l'inactivité observée lors du second cycle (nous n'avons malheureusement pas eu le temps de la réaliser).

5.6. Conclusion

Dans ce chapitre, la performance des chaînes fonctionnelles liées d'une manière réversible sur la silice modifiée comme support catalytique a été testée pour l'ATRP du MMA.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à étudier la performance de courtes chaînes libres de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MAMA-DAD ($M_n \sim 14000 \text{ g.mol}^{-1}$) en ATRP homogène dans le diphényléther. Malheureusement, la polymérisation n'a pas démarré contrairement aux chaînes de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues par la MONAMS de M_n proche. Cette inactivité est due à une précipitation rapide du support catalytique dans les premiers instants de la polymérisation. Afin d'augmenter la solubilité du système, la polymérisation a été conduite en présence de 5% mass. de DMF (solvant polaire) et dans ce cas, un bon contrôle de la polymérisation a été obtenu. En effet, la masse molaire moyenne en nombre expérimentale varie linéairement en fonction de la conversion avec une efficacité d'amorçage de 88% et les dispersités sont inférieures à 1,2. Par conséquent, la présence de 5% mass. de DMF semble indispensable pour assurer le bon déroulement de la polymérisation.

Après avoir trouvé les conditions expérimentales permettant de contrôler efficacement la polymérisation du MMA par ATRP, nous avons étudié le contrôle de polymérisations effectuées en présence de ces chaînes fonctionnalisées par la DiPPA et des particules de SiO₂@thymine en faisant varier le rapport molaire [thymine]/[chaînes] (T/C). Une déviation des masses molaires moyennes en nombre par rapport aux valeurs théoriques est observée et s'avère plus importante en cas d'excès de thymine traduisant ainsi une diminution de l'efficacité d'amorçage par rapport à l'ATRP homogène du MMA (par exemple : $f = 0,57$ pour

T/C = 1,5 et $f = 0,38$ pour T/C = 10). Malgré cela, les ATRP du MMA menées en présence de chaînes fonctionnelles liées d'une manière réversible sur la silice modifiée sont bien contrôlées. Ces résultats sont en accord avec ceux déjà reportés dans la littérature qui montrent qu'un catalyseur supporté de manière réversible est plus efficace que celui immobilisé par liaison covalente. En effet, l'immobilisation covalente entraîne une mauvaise diffusion des radicaux vers les sites catalytiques liés sur la silice ce qui entraîne leur désactivation lente.

Nous avons ensuite séparé le catalyseur du milieu réactionnel par centrifugation. Nous avons montré que pour un rapport T/C = 10, il était possible de récupérer plus de 96% du cuivre initialement introduit. Ce pourcentage pourra être augmenté en optimisant le système afin de s'affranchir de l'emploi du DMF. Pour finir, nous nous sommes intéressés au recyclage du support catalytique. En utilisant les mêmes conditions que lors de la première polymérisation, la polymérisation par ATRP en présence du catalyseur recyclé n'a pas démarré. Une régénération du catalyseur en utilisant la triéthylamine a été effectuée afin de réduire le Cu(II) en Cu(I) mais aucune amélioration n'a été obtenue probablement en raison d'un problème d'accessibilité de l'agent réducteur aux sites catalytiques. Une optimisation de l'étape de régénération du catalyseur pour réduire le Cu(II) en Cu(I) devra donc être réalisée. Pour cela, il serait judicieux de faire des études préliminaires en présence du poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenu à partir de la MAMA-DAD, de CuBr₂ et d'un réducteur.

Références bibliographiques

1. E. Elacqua, D. S. Lye and M. Weck, *Acc. Chem. Res.*, 2014.
2. C. R. South, C. Burd and M. Weck, *Acc. Chem. Res.*, 2007, **40**, 63-74.
3. L. P. Stubbs and M. Weck, *Chem. Eur. J.*, 2003, 992-999.
4. F. H. Beijer, R. P. Sijbesma, J. A. J. M. Vekemans, E.W. Meijer, H. Kooijman and A. L. Spek, *J. Org. Chem.*, 1996, **61**, 6371-6380.
5. S. Ding, J. Yang, M. Radosz and Y. Shen, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2004, **42**, 22-30.
6. M.Y. Huang, C.Y. Yeh, G. H. Lee and S.M. Peng, *Dalton Trans.*, 2006, 5683-5690.
7. N. Gatica, L. Gargallo and D. Radic, *Eur. Polym. J.*, 2002, **38**, 1371-1375.
8. D. Fournier, S. Pascual, V. Montembault and L. Fontaine, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 2006, **44**, 5316-5328.
9. C. Schumck and W. Wienand, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 452-459.
10. S. Ding, Y. Xing, M. Radosz and Y. Shen, *Macromolecules*, 2006, **39**, 6399-6405.

Chapitre 6

Partie expérimentale : matériels et méthodes

Sommaire

6.1. Réactifs	263
6.2. Techniques de caractérisation.....	266
6.2.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN).....	266
6.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)	267
6.2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)	268
6.2.4. La chromatographie d'exclusion stérique (CES).....	269
6.2.5. Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)	270
6.2.6. La physisorption de l'azote.....	270
6.2.7. Analyse élémentaire	271
6.2.8. Spectrométrie de masse	271
6.3. Synthèse des alcoxyamines	271
6.3.1. Synthèse de la MAMA-NHS	271
6.3.2. Synthèse de la MAMA-APDMES.....	272
6.3.3. Synthèse de la MAMA-DAD.....	273
6.4. Synthèse des (co)polymères.....	274
6.4.1. Copolymérisation par polymérisation radicalaire conventionnelle	274
6.4.2. (Co)polymérisation par NMP	274
6.4.3. Polymérisation du MMA par ATRP	275
6.5. Détermination des rapports de réactivité du styrène et du VDM lors de la NMP	276
6.6. Modification chimique des copolymères.....	277
6.6.1. Modification des copolymères par les ligands d'ATRP	277
6.6.1.1. Modification du poly(<i>S-co</i> -CMS) par la 2-dipicolylamine (DiPA).....	277
6.6.1.2. Modification du poly(<i>S-co</i> -VDM) par la dipicolylpropylamine (DiPPA).....	278
6.6.2. Modification de la fonction acide terminale du poly(<i>S-co</i> -CMS modifiés par la DiPA) par une fonction ester activée (NHS).....	279
6.6.3. Modification de la fonction ester activée terminale du poly(<i>S-co</i> -CMS modifiés par la DiPA) par un aminosilane	279
6.6.3.1. Modification par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES): poly(<i>S-co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-APTES.....	279

6.6.3.2. Modification par le 3-aminopropyltriméthoxysilane (APDMES): poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-APDMES	279
6.6.4. Désactivation de l'extrémité alcoxyamine des poly(S- <i>co</i> -CMS)	280
6.7. Synthèse et fonctionnalisation de la silice Stöber	280
6.7.1. Synthèse de la silice Stöber	280
6.7.2. Fonctionnalisation de la silice Stöber	280
6.7.2.1. Fonctionnalisation de la silice avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES): SiO ₂ @NH ₂	280
6.7.2.2. Modification de la silice fonctionnalisée par l'APTES par la thymine-NHS: SiO ₂ @thymine	281
6.7.3. Protection des fonctions présentes sur les particules de silice	281
6.7.3.1. Protection des fonctions amine des particules de SiO ₂ @NH ₂ par l'anhydride phtalique (AP)	281
6.7.3.2. Protection des fonctions amine résiduelles des nanoparticules hybrides de SiO ₂ @NH ₂ @poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA) par l'anhydride phtalique (AP)	282
6.7.3.3. Protection des fonctions silanol des particules de silice Stöber par le triméthyléthoxysilane (TMES)	282
6.7.3.4. Protection des fonctions silanol résiduelles des nanoparticules hybrides de SiO ₂ @OH@poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA) par le TMES	283
6.7.4. Greffage des chaînes polymères sur les particules de silice	283
6.7.4.1. «Grafting onto» de poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-APTES sur les particules de silice Stöber	283
6.7.4.2. «Grafting onto» de poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-APDMES sur les particules de silice Stöber	284
6.7.4.3. «Grafting onto» de poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-NHS sur les particules de SiO ₂ @NH ₂	284
6.8. Séparation du support catalytique	284
6.9. Recyclage du support catalytique	285
6.10. Autres synthèses	285
6.10.1. Synthèse du N-(6-aminopyridin-2-yl) acétamide	285
6.10.2. Synthèse du N,N'-2,6-pyridinediylbis (acétamide)	286
6.10.3. Synthèse de l'acide (6-phtalimid) hexanoïque (1)	286

6.10.4. Synthèse du chlorure de (6-phtalimid) hexanoyle (2)	287
6.10.5. Synthèse de la DAD-phtalimide (3)	288
6.10.6. Synthèse de la DAD-NH ₂ (4)	288
6.10.7. Synthèse de la thymine-acide	289
6.10.8. Synthèse du dérivé de la thymine contenant une fonction ester activée (thymine-NHS).....	290
6.10.9. Synthèse du ligand d'ATRP : la dipicolylpropylamine (DiPPA).....	291

6. Partie expérimentale: matériels et méthodes

6.1. Réactifs

Les réactifs utilisés sont classés par catégorie: les monomères (Tableau 6.1), les alcoxyamines et amorceurs (Tableau 6.2), les ligands azotés d'ATRP (Tableau 6.3), les solvants (Tableau 6.4) et les autres réactifs (Tableau 6.5). Les monomères sont distillés sous pression réduite afin d'éliminer les inhibiteurs à l'exception du chlorométhylstyrène qui a été passé au préalable sur colonne d'alumine neutre. Le 2-vinyl-4,4-diméthyl-2-oxazoline-5-one a été fourni par la société Isochem et conservé à -40°C. Le bromure de cuivre est conservé en boîte à gants. Les solvants anhydres sont prélevés sous azote à partir d'une fontaine à solvants (MBRAUN).

Tableau 6.1- Monomères

CAS	Réactif	Abréviation	Origine	Pureté (%)
100-42-5	Styrène	S	Acros	99,5
30030-25-2	Chlorométhylstyrène (Mélange des isomères 3 et 4)	CMS	Aldrich	97
1592-20-7	Méthacrylate de méthyle	MMA	Aldrich	99
29513-26-6	2-vinyl-4,4-diméthyl-2-oxazoline-5-one	VDM	Isochem	-

Tableau 6.2- Alcoxyamines et amorceurs

CAS	Réactif	Abréviation	Origine	Pureté (%)
78-67-1	Azobisisobutyronitrile	AIBN	Aldrich	98
-	Acide 2-méthyl-2-[N-tertiobutyl-N-(diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxyl] propionique	BlocBuilder [®] MA ou MAMA	Arkema	98-99
3042-81-7	α -Bromophénylacétate de méthyle	MBP	Acros	97

-	2-[<i>N-tert</i> -butyl- <i>N</i> -(1-diéthoxyphosphoryl-2,2-diméthylpropyl)aminoxyl]propionate de méthyle	MONAMS	Arkema	95-98
---	---	--------	--------	-------

Tableau 6.3- Ligand azoté d'ATRP

CAS	Réactif	Abréviation	Origine	Pureté (%)
1539-42-0	2-dipicolylamine	DiPA	Aldrich	97

Tableau 6.4- Solvants

CAS	Réactif	Abréviation	Origine	Pureté (%)
141-78-6	Acétate d'éthyle	-	Acros	100
67-64-1	Acétone	-	VWR	99,9
67-66-3	Chloroforme	-	Acros	99
110-82-7	Cyclohexane	-	VWR	99
75-09-2	Dichlorométhane	DCM	Acros	99
123-91-1	Dioxane	-	Acros	99
68-12-2	Diméthylformamide	DMF	VWR	99,9
67-68-5	Diméthylsulfoxyde	DMSO	Aldrich	99,9
101-84-8	Diphényléther	DPE	Acros	+99
64-17-5	Ethanol	EtOH	VWR	99,8
110-54-3	Hexane	-	VWR	99
67-56-1	Méthanol	MeOH	VWR	99,9
109-99-9	Tétrahydrofurane	THF	VWR	100
108-88-3	Toluène	Tol	VWR	99,7

Tableau 6.5- Autres réactifs

CAS	Réactif	Abréviation	Origine	Pureté (%)
60-32-2	Acide 6-amino hexanoïque	-	Aldrich	99
79-08-3	Acide bromoacétique	-	Aldrich	99
919-30-2	3-aminopropyltriéthoxysilane	APTES	Aldrich	99
18306-79-1	3-aminopropyldiméthyléthoxysilane	APDMES	Aldrich	97
1336-21-6	Ammoniaque (28-30% aq.)	NH ₃	Acros	-
108-24-7	Anhydride acétique	-	Aldrich	98
85-44-9	Anhydride phtalique	AP	Aldrich	99
5460-29-7	3-bromopropylphtalimide	-	Aldrich	98
7787-70-4	Bromure de cuivre (I)	CuBr	Aldrich	99,99
584-08-7	Carbonate de potassium	K ₂ CO ₃	Acros	99
497-19-8	Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	Aldrich	99,5
79-37-8	Chlorure d'oxalyle	-	Aldrich	99
141-86-6	2,6-diaminopyridine	DAP	Aldrich	98
762-04-9	Diéthylphosphite	-	Aldrich	99
1825-62-3	Triméthyléthoxysilane	TMES	Aldrich	98
1310-58-3	Hydroxyde de potassium	KOH	Aldrich	85
311-28-4	Iodure de tétrabutylammonium	-	Aldrich	98
1310-73-2	Hydroxyde de sodium	NaOH	Aldrich	97
542-69-8	Iodobutane	BuI	Aldrich	99
7681-11-0	Iodure de Potassium	KI	Normapur	-
7803-57-8	Hydrazine monohydratée	-	Aldrich	98
538-75-0	<i>N,N'</i> -Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Aldrich	99

6066-82-6	<i>N</i> -hydroxysuccinimide	NHS	Aldrich	98
7487-88-9	Sulfate de magnésium	MgSO ₄	SDS	99
78-10-4	Orthosilicate de tétraéthyle	TEOS	Aldrich	99
98-06-6	<i>Tert</i> -butylbenzène	-	Aldrich	99
65-71-4	Thymine	T	Aldrich	99
121-44-8	Triéthylamine	TEA	Aldrich	99

6.2. Techniques de caractérisation

6.2.1. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Cette méthode a été utilisée pour :

- Caractériser les produits et les polymères synthétisés.
- Déterminer les conversions molaires des monomères (méthacrylate de méthyle, styrène, chlorométhylstyrène et 2-vinyl-4,4-diméthyl-2-oxazoline-5-one) lors des polymérisations.

RMN du proton et du carbone

Les analyses effectuées par RMN du proton (¹H) et du carbone (¹³C) ont été réalisées en solution à température ambiante dans des solvants deutériés (CDCl₃, acétone-d₆, CD₂Cl₂ et DMSO-d₆) dans des tubes de 5 mm de diamètre. Les spectres RMN ¹H et RMN ¹³C ont été enregistrés respectivement sur des spectromètres Brücker Avance 200 MHz et 300 MHz. Les déplacements chimiques sont exprimés en partie par million (ppm) et sont calibrés par rapport au pic du solvant utilisé. L'exploitation des données est effectuée grâce au logiciel 1D *Topspin*.

RMN du phosphore

Des analyses ont été effectuées par RMN du phosphore (^{31}P) sur un appareil Brücker Avance 300 MHz en utilisant le diéthylphosphite comme référence interne. Le pic caractéristique du diéthylphosphite est calibré à 7,1 ppm dans le CDCl_3 .

RMN du silicium**Solide**

La technique CP (polarisation croisée) a été utilisée. Les spectres CP MAS ont été enregistrés sur un spectromètre Brüker Avance III 500 MHz opérant à 11,4T en utilisant une sonde de 7 mm.

Paramètres	^{29}Si
Séquence	CP-MAS
Fréquence de rotation du rotor (kHz)	5
Durée entre impulsions (seconde)	5
Temps de contact (milliseconde)	5
Nombre de scans	12000

La RMN ^{29}Si solide a permis de confirmer la fonctionnalisation de la surface de la silice et de déterminer la nature du greffage des organosilanes.

6.2.2. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Une masse de 5 à 10 mg d'échantillon est placée dans une nacelle en platine puis mise dans un four. La mesure de la perte de masse (W%) d'un échantillon est effectuée avec une vitesse de chauffe de $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ de la température ambiante jusqu'à 800°C sous azote dans un thermogravimètre TA Instruments Q50. L'exploitation des données est réalisée à partir du logiciel TA Universal Analysis. Cette technique permet de déterminer la densité de greffage

des molécules (G_X) ou des polymères (G_p) sur la surface des particules de silice selon l'équation suivante:

$$G = \frac{\frac{W\%_{120-800}(\text{silice+molécule greffée})}{100-W\%_{120-800}(\text{silice+molécule greffée})} - \frac{W\%_{120-800}(\text{silice})}{100-W\%_{120-800}(\text{silice})}}{M \times S_{\text{spé.}}} \times N_A$$

Où

- $S_{\text{spé.}}$: surface spécifique ($\text{nm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
- N_A : nombre d'Avogadro ($6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)
- $W\%_{120-800}$: perte massique entre 120 et 800°C (%)
- M : masse molaire de la partie organique greffée ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$).

6.2.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

Les images de microscopie électronique en transmission ont été obtenues par Patricia Beaunier (Laboratoire de Réactivité de Surface, LRS, à l'UPMC) sur un appareil JEOL JEM 100 CX II (100 kV). Les particules de silice Stöber «nues» et fonctionnalisées sont dispersées dans l'éthanol et le tétrahydrofurane respectivement, puis déposées sur une grille de cuivre recouverte de carbone et séchées à température ambiante. Le calcul du diamètre moyen en nombre D_n d'un échantillon est réalisé avec le logiciel Image J à partir des clichés contenant au moins 500 particules.

La surface spécifique (MET) a été calculée à partir de la formule suivante :

$$S_{\text{spé.}} = \frac{6}{\rho \times D_n}$$

Où

- D_n : diamètre moyen en nombre des particules, obtenu par l'analyse des images (m)
- ρ : masse volumique de la silice dense ($2,27 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{m}^{-3}$)

6.2.4. La chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) est une chromatographie en phase liquide permettant de séparer les macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. Cette analyse permet de déterminer la masse molaire moyenne en nombre M_n , la masse molaire moyenne en masse M_w et la dispersité D .

CES dans le THF

Le THF est utilisé comme éluant avec un débit de $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. Les échantillons des polymères dissous dans du THF (contenant des traces de toluène utilisé comme marqueur de débit) sont filtrés sur des filtres en PTFE de porosité $0,45 \text{ }\mu\text{m}$ et injectés ($50\mu\text{L}$) à une concentration de $5 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ grâce à un injecteur automatique Viscotek VE52200. L'appareil est équipé de 2 colonnes (PL gel Mixed-C, $7,5 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$, diamètre des billes = $5 \text{ }\mu\text{m}$, gamme de séparation : $200 - 2 \times 10^6 \text{ Da}$) thermostatées à 40°C , d'un détecteur différentiel d'indice de réfraction (Viscotek 3580) et d'un détecteur UV à barrette de diodes (Shimadzu SPD20-AV). Les masses molaires moyennes et les dispersités sont déterminées à partir des calibrations conventionnelles réalisées avec des standards de polystyrène ou de poly(méthacrylate de méthyle) selon le polymère analysé. Le traitement a été réalisé avec le logiciel *OmniSEC*.

CES dans le THF « triple détection »

Pour déterminer la masse molaire moyenne en nombre absolue du polymère, nous avons eu recours à la CES « triple détection ». Les mesures sont réalisées avec un système Viscotek de la société Malvern Instruments. L'appareil est équipé de 3 colonnes Polymer Laboratories ($3 \times \text{PL gel } 5 \text{ }\mu\text{m Mixed C} - 300 \times 7,5 \text{ mm}$) et d'une colonne de garde (PL gel $5 \text{ }\mu\text{m}$). Les mesures sont effectuées grâce à un multi-détecteur TDA comportant un détecteur différentiel d'indice de réfraction (RI), un viscosimètre et un détecteur de diffusion statique de la lumière (Light Scattering-LS, mesure à 7° ou 90° , $\lambda = 670 \text{ nm}$) ainsi qu'un détecteur UV à barrette de diodes. Les colonnes et les détecteurs sont thermostatés à 40°C .

Les échantillons des polymères sont injectés après filtration sur un filtre en PTFE de porosité 0,2 μm . Une solution de polymère de concentration connue a été préparée et 3 volumes différents ont été injectés (40 μL , 60 μL , 80 μL). Le dn/dC est calculé en traçant l'aire RI des pics des chromatogrammes en fonction du volume injecté.

$$\text{Aire RI} = \frac{dn}{dC} \times \frac{K}{n_0} \times C \times V_{inj}$$

où	Aire RI	Aire du chromatogramme mesurée par le détecteur RI (mV.mL)
	dn/dC	Incrément d'indice de réfraction (mL.g^{-1})
	K	Constante d'appareillage
	n_0	Indice de réfraction du solvant (<i>THF</i>) = 1,405
	C	Concentration de l'échantillon (g.mL^{-1})
	V_{inj}	Volume injecté (mL)

En connaissant l'incrément d'indice de réfraction (dn/dC), il a été possible de déterminer la masse molaire moyenne en nombre absolue du polymère.

6.2.5. Spectroscopie Infrarouge (FT-IR)

Les spectres sont réalisés sur un spectromètre Avatar FTIR 320 (NICOLET). Les échantillons de polymères séchés (solide) sont déposés directement sur le diamant et analysés par réflexion (en mode ATR). Les données sont traitées grâce au logiciel OMNIC.

6.2.6. La physisorption de l'azote

Cette méthode consiste à mesurer la surface spécifique par mesure de la quantité de N_2 adsorbée en fonction de la pression. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sont réalisées au laboratoire de réactivité de surface sur un appareil physisorption (Belsorpmax).

Avant les analyses, les échantillons sont dégazés à 150°C sous un vide poussé. Une pesée de la cellule vide et de la cellule après dégazage donne la masse exacte de l'échantillon après dégazage. La surface spécifique est rapportée à cette masse. La détermination de la surface spécifique est effectuée grâce au modèle BET corrigé. L'équation suivante est utilisée pour mesurer la surface spécifique (BET):

$$S_{\text{spé.}} = \frac{\sigma \times V_m \times N_A}{v_{\text{mol}}}$$

Où

- σ : surface occupée par une molécule d'azote (13,6 Å²) à 77 K.
- v_{mol} : volume molaire du gaz
- N_A : constante d'Avogadro
- V_m : volume d'une monocouche du gaz rapporté à la masse de l'échantillon

6.2.7. Analyse élémentaire

Les pourcentages en carbone, hydrogène, azote et cuivre ont été déterminés au service central d'analyse à Villeurbanne par spectrométrie d'émission atomique dont la source est un plasma généré par couplage inductif (ICP: Inductively Coupled Plasma).

6.2.8. Spectrométrie de masse

La spectrométrie de masse a été effectuée à l'institut parisien de chimie moléculaire (Université Pierre et Marie Curie, UPMC).

6.3. Synthèse des alcoxyamines

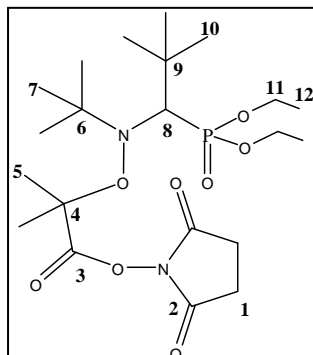
6.3.1. Synthèse de la MAMA-NHS

Dans un ballon de 100 mL sont introduits le BlocBuilder-MA[®] (10 g, 26 mmol, 1 éq.), la *N*-hydroxysuccinimide (3,7 g, 32 mmol, 1,2 éq.) et 40 mL de THF. Le mélange est mis sous agitation et dégazé sous N₂ pendant 30 min. Parallèlement, dans un ballon de 50 mL sont introduits la *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (6,2 g, 30 mmol, 1,13 éq.) et le THF (10 mL). Ce mélange est dégazé pendant 10 min sous N₂ et le contenu du ballon de 50 mL est introduit dans celui de 100 mL via une canule. Le milieu réactionnel est alors laissé sous agitation à 0°C pendant 1h30. Un précipité blanc (DCU) apparaît instantanément et est retiré par filtration sur fritté. Le filtrat est concentré d'un tiers via l'évaporateur rotatif (couleur jaune) et conservé au réfrigérateur pendant 24 h. Puis, la solution est filtrée sur un fritté de

porosité 4 afin d'éliminer le DCU résiduel. Le filtrat est précipité dans l'hexane et un produit blanc est obtenu avec un rendement de 64%.

Structure:

$$M = 478,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$



RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ , ppm): 1,14-1,31 (m, 24H, $\text{H}_7+\text{H}_{10}+\text{H}_{12}$); 1,83 (s, 3H, H_5); 1,89 (s, 3H, H_5'); 2,82 (s, 4H, H_1); 3,28 (d, $J(\text{H},\text{P}) = 26 \text{ Hz}$, 1H, H_8); 3,89-4,27 (m, 4H, H_{11}).

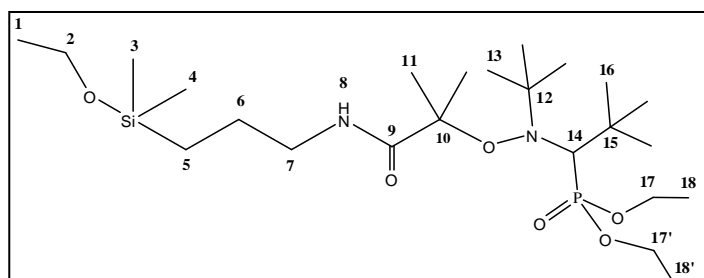
6.3.2. Synthèse de la MAMA-APDMES

La MAMA-NHS (3,0 g, 6,3 mmol, 1 éq.) et 70 mL de THF sont introduits dans un ballon de 100 mL et la solution est dégazée sous azote pendant 20 min dans un bain d'eau glacée.

L'APDMES (2,5 mL, 13 mmol, 2,1 éq.) est ajouté au milieu réactionnel et le mélange est agité pendant 1h30 à 0°C sous N_2 . La solution est ensuite filtrée afin d'éliminer la NHS formée et le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif jusqu'à obtenir environ 2 mL de solution. Le produit est purifié par 3 cycles dissolution/filtration/concentration (avec 3*30 mL d'hexane) pour précipiter et retirer la NHS résiduelle. Une huile jaune est obtenue avec un rendement de 78%.

Structure:

$$M = 532,34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$



RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 200 MHz, δ , ppm): 0,07 (s, 6H, H_3+H_4); 0,58 (t, 2H, H_5); 1,08-1,28 (m, 27H, $\text{H}_{16}+\text{H}_{13}+\text{H}_{18}+\text{H}_1$); 1,58 (s, 3H, H_{11}); 1,65 (s, 3H, $\text{H}_{11'}$); 1,5- 1,79 (m, 2H, H_6); 2,53-3,38 (m, 3H, $\text{H}_{14}+\text{H}_7$); 3,6 (q, 2H, H_2), 3,98-4,34 (m, 4H, H_{17}), 8,05 (s, 1H, H_8).

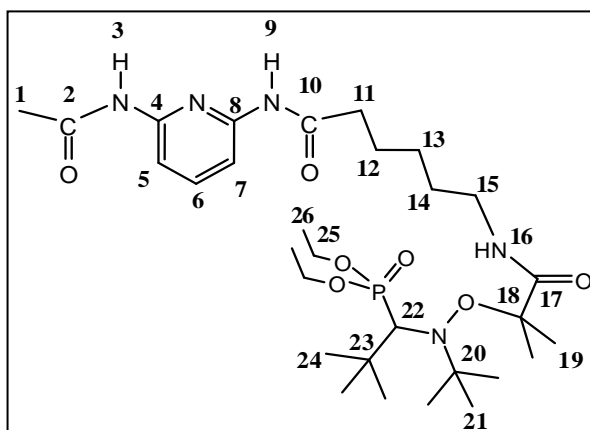
RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 75,4 MHz, δ , ppm): -2,1 (s, C_3+C_4); 13,6 (s, C_5); 16,5 (s, C_{18}); 16,88 (d, $\text{C}_{18'}$); 18,56 (s, C_1); 23,8 (s, C_6); 24,9 (s, C_{11}); 25,9 (s, C_{13}); 27,6 (s, C_{16}); 36,5 (d, C_{15}); 42,4 (s, C_7); 58,6 (d, C_2); 60,18 (s, C_{17}); 61,64 (s, $\text{C}_{17'}$); 62,95 (s, C_{12}); 69,6 (d, C_{14}); 86,1 (s, C_{10}); 176,6 (s, C_9).

6.3.3. Synthèse de la MAMA-DAD

Dans un ballon de 25 mL, sont introduits la MAMA-NHS (2,9 g, 6 mmol, 1 éq.), la DAD-NH₂ (voir partie expérimentale 6.10.6) (1,6 g, 6 mmol, 1 éq.) et du DMF anhydre (14 mL). Après dégazage par barbotage d'argon pendant 15 min dans un bain d'eau glacée, le mélange est agité pendant 2 h à 0°C sous argon. La solution est ensuite filtrée pour éliminer la NHS formée et le filtrat a été concentré sous vide par la méthode «trap-to-trap» jusqu'à obtenir environ 5 mL de solution. Le produit est extrait avec 20 mL de CH₂Cl₂ et lavé avec 60 mL d'eau (3 fois). La phase organique est séchée sur MgSO₄ et, après filtration, évaporée à l'évaporateur rotatif. Un produit jaune est obtenu avec un rendement de 63%.

Structure:

$M = 627,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



RMN ^1H (CD_2Cl_2 , 200 MHz, δ , ppm): 1,1-1,85 (m, 36H, $\text{H}_{12}+\text{H}_{13}+\text{H}_{14}+\text{H}_{19}+\text{H}_{21}+\text{H}_{24}+\text{H}_{26}$); 2,17 (s, 3H, H_1); 2,38 (t, 2H, H_{11}); 2,94-3,44 (m, 3H, $\text{H}_{15} + \text{H}_{22}$); 4,01-4,27 (m, 4H, H_{25}); 7,68-8,13 (m, 6H, $\text{H}_3+\text{H}_5+\text{H}_6+\text{H}_7+\text{H}_9+\text{H}_{16}$).

RMN ^{13}C (CD_2Cl_2 , 75,4 MHz, δ , ppm): 16,6 (d, C_{26}); 24,5 (s, C_1); 24,8 (s, C_{19}); 25,39 (m, $\text{C}_{21}+\text{C}_{13}$); 26,77 (s, C_{12}); 27,3 (s, C_{24}); 29,75 (m, C_{14}); 36,58 (d, C_{23}); 38 (s, C_{11}); 39,15 (s, C_{15}); 60 (d, C_{25}); 65 (s, C_{20}); 71,1 (d, C_{22}); 86,14 (s, C_{18}); 189,5 (s, C_7); 109,5 (s, C_5); 140,1 (s, C_6); 150,23 (s, C_8+C_4); 169,09 (s, C_2); 171,98 (s, C_{10}); 177,07 (s, C_{17}).

RMN ^{31}P (CDCl_3 , 121,4 MHz, δ , ppm): 27,57

Spectrométrie de masse par électrospray : $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{N}_5\text{O}_7\text{P}$, $M_{\text{théo.}} = 650,36 \text{ g.mol}^{-1} [\text{M}+\text{Na}]^+$, $M_{\text{exp.}} = 650,36 \text{ g.mol}^{-1}$ pour $[\text{M}+\text{Na}]^+$.

Analyse élémentaire: % trouvé: C = 55,22; H = 8,79; N = 10,10 (% calculé: C = 57,4; H = 8,67; N = 11,16).

6.4. Synthèse des (co)polymères

6.4.1. Copolymérisation par polymérisation radicalaire conventionnelle

Dans un ballon de 100 mL, sont introduits l'AIBN (19,8 mg, 0,12 mmol), du styrène (0,1 mol, 11,6 mL), du chlorométhylstyrène (24,4 mmol, 3,5 mL) et du toluène (17,3 mL). Le milieu réactionnel est dégazé par bullage d'argon pendant 20 min dans un bain d'eau glacée. Puis, le ballon est placé dans un bain à 80°C. Après 2 h, la réaction est arrêtée en plongeant le ballon dans un bain d'eau glacée. Le copolymère poly(S-co-CMS) est ensuite précipité deux fois dans de l'éthanol et séché sous cloche à vide avant d'être caractérisé par RMN ^1H et CES en solution dans du THF.

6.4.2. (Co)polymérisation par NMP

Dans un ballon de 100 mL, sont introduits l'alcoxyamine, le(s) monomère(s) et le solvant (un solvant anhydre est utilisé lors de la synthèse du poly(S-co-VDM)). Le milieu réactionnel est dégazé par bullage d'argon pendant 20 min dans un bain d'eau glacée. Puis le ballon est

placé dans un bain à 110°C. Après un certain temps, la réaction est arrêtée en plongeant le ballon dans un bain d'eau glacée. Le suivi cinétique de la réaction est réalisé par RMN ^1H dans de l'acétone deutérié.

Purification des copolymères

Après synthèse, le copolymère poly(S-co-CMS) est précipité deux fois dans du méthanol refroidi (bain d'eau glacée). Le copolymère poly(S-co-VDM) est précipité deux fois dans du cyclohexane. Ensuite, les copolymères sont séchés sous cloche à vide avant d'être caractérisés par RMN ^1H et CES en solution dans du THF.

6.4.3. Polymérisation du MMA par ATRP

Dans un ballon sont introduits le système catalytique (ligand, le copolymère modifié libre ou SiO_2 @copolymère modifié, CuBr) et le diphényléther. Le DMF (5% mass.) séché sur tamis moléculaire est ajouté seulement lors de l'ATRP en présence du copolymère à base d'azlactone modifié. Le milieu réactionnel est dégazé par bullage d'argon pendant 20 min à température ambiante. Le MMA est dégazé à part et injecté via une seringue. Puis, le ballon est placé dans un bain d'huile à 60°C pendant 1 h afin de faciliter la formation du complexe ligand/CuBr. Ensuite, l'amorceur dégazé par bullage d'argon pendant 20 min à température ambiante est introduit via une micro-seringue en verre dans le milieu réactionnel. Des prélèvements du milieu réactionnel sont alors effectués à des intervalles de temps réguliers et la polymérisation est arrêtée en plongeant le ballon dans un bain d'eau glacée. Le suivi cinétique de la polymérisation est réalisé par RMN ^1H . Les conversions sont déterminées à partir du rapport entre les intégrations des signaux des protons O- CH_3 (polymère + monomère) à 3,6-3,75 ppm et les deux signaux correspondant aux protons vinyliques du MMA à 5,6 et 6,05 ppm. Les échantillons prélevés au cours de la réaction sont séchés puis sont solubilisés dans du THF et passés sur une colonne d'alumine basique afin d'éliminer le cuivre avant d'être caractérisés par CES.

6.5. Détermination des rapports de réactivité du styrène et du VDM lors de la NMP

Dans un ballon de 25 mL, sont introduits l'alcoxyamine MAMA-SG1, les monomères (styrène et VDM) selon les compositions initiales données dans le Tableau ci-dessous ($f_{\text{VDM}} = 0,18-0,78$) ainsi que le toluène sec. Le milieu réactionnel est dégazé par bullage d'argon pendant 20 min dans un bain d'eau glacée. Puis, le ballon est placé dans un bain d'huile à 110°C. Les polymérisations sont arrêtées après 3 heures en plongeant le ballon dans un bain d'eau glacée.

Les conversions et compositions finales en styrène et VDM sont déterminées par RMN ^1H . La méthode de Kelen-Tüdös étendue a été utilisée pour déterminer les rapports de réactivité.

Tableau des résultats obtenus:

Exp.	f_s	f_{VDM}	x_s (%)	x_{VDM} (%)	F_s	F_{VDM}	Y	z	G	F	α	η	ξ
1	0,82	0,18	15,65	39,21	0,66	0,34	0,53	2,92	0,15	0,06	0,836	-0,17	0,069
2	0,65	0,35	51,47	76,97	0,56	0,44	0,79	2,03	0,10	0,19	0,836	-0,09	0,187
3	0,54	0,46	42,89	57,68	0,47	0,53	1,13	1,53	0,08	0,48	0,836	0,06	0,364
4	0,22	0,78	94,55	77,45	0,26	0,74	2,93	0,51	3,77	11,18	0,836	0,31	0,930

Avec :

f_s : fraction molaire en styrène dans le mélange initial

f_{VDM} : fraction molaire en VDM dans le mélange initial

x_s : conversion molaire en styrène dans le mélange à un temps de polymérisation donné

x_{VDM} : conversion molaire en VDM dans le mélange à un temps de polymérisation donné

F_s : fraction molaire en unité styrène dans le copolymère final

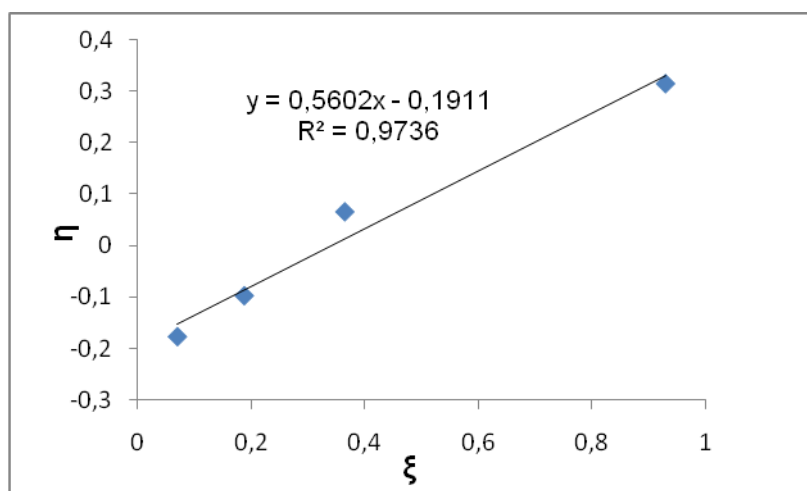
F_{VDM} : fraction molaire en unité VDM dans le copolymère final

$$Y = \frac{X_{VDM}}{X_S} \times X_0 \quad \text{avec } X_0 = \frac{f_{VDM}}{f_S}$$

$$Z = \frac{\ln(1-X_{VDM})}{\ln(1-X_S)} \quad \text{et } X = \frac{Y}{z}$$

$$G = \frac{Y-1}{z} \quad \text{et } F = \frac{Y}{z^2}$$

$$\eta = \frac{z(Y-1)}{\alpha \times z^2 + Y} \quad \text{et } \xi = \frac{Y}{\alpha \times z^2 + Y} \quad \text{avec } \alpha = (F_{\min} * F_{\max})^{1/2}$$



Le tracé de $\eta = f(\xi)$ permet de déterminer les rapports de réactivité par régression linéaire.

$-r_S/\alpha = -0,1911$, $r_{VDM} + r_S/\alpha = 0,5602$ avec $\alpha = 0,836$.

Les rapports de réactivité sont : $r_{VDM} = 0,37$ et $r_S = 0,16$.

6.6. Modification chimique des copolymères

6.6.1. Modification des copolymères par les ligands d'ATRP

6.6.1.1. Modification du poly(S-co-CMS) par la 2-dipicolylamine (DiPA)

Dans un ballon de 100 mL sont introduits du KI (1,45 g, 8,72 mmol, 1,3 éq.), K_2CO_3 (2,35 g, 17 mmol, 2,5 éq.), 25 mL d'acétone puis le ligand DiPA (1,74 g, 1,57 mL, 3 éq.). Une solution orange est obtenue dans laquelle KI et K_2CO_3 sont en suspension. Une solution de poly(S-co-CMS) (P_3 , 2,56 g, 1 éq. en CMS, 6,7 mmol de CMS) est préparée dans 50 mL d'acétone puis ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel. La réaction est effectuée à

reflux pendant 22 h. Après la réaction, la solution est filtrée sur un fritté de porosité 4 et le filtrat orange obtenu est concentré à 1/3 du volume initial puis précipité dans l'hexane à température ambiante. Enfin, le copolymère modifié est séché sous cloche à vide puis caractérisé par RMN ^1H dans le CD_2Cl_2 . Une poudre jaune est obtenue. Le taux de modification est de 100%.

6.6.1.2. Modification du poly(S-co-VDM) par la dipicolylpropylamine (DiPPA)

Les poly(S-co-VDM) obtenus à partir de la MONAMS et la MAMA-DAD ont été modifiés par la DiPPA (voir partie expérimentale 6.10.9).

Dans un ballon de 50 mL, sont introduits le poly(S-co-VDM) (P_{12} , 1,2 g, 1 éq. en VDM, 1,7 mmol en VDM) et de la DiPPA (3,4 mmol, 2 éq.) puis il a été fermé avec un septum. Du DMSO anhydre (22 mL) puis le 1,8-diazabicyclo [5.4.0] undéc-7-ène (DBU) (3,4 mmol, 2 éq.) sont introduits à l'aide une seringue dégazée. La solution marron est portée à 75°C sous argon pendant 48 h. Le DMSO est retiré sous vide par la méthode «trap-to-trap» jusqu'à obtenir environ 5 mL de solution. CH_2Cl_2 (10 mL) est alors ajouté à la solution puis une dialyse dans l'acétone est effectuée pendant 3 jours (membrane en cellulose régénérée, seuil de coupure : 1000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$). Après évaporation de l'acétone et séchage sous vide, un produit marron est obtenu.

- Taux de modification du poly(S-co-VDM) obtenu à partir de la MAMA-DAD: 68,7-75,3%.

- Taux de modification du poly(S-co-VDM) obtenu à partir de la MONAMS : > à 95%.

Analyse par FT-IR (ATR) (cm^{-1}) du poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenu à partir de la MONAMS : 3300 ($\nu_{\text{N-H}}$: vibration d'élongation), 1650 ($\nu_{\text{C=O}}$: vibration de d'élongation).

6.6.2. Modification de la fonction acide terminale du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) par une fonction ester activée (NHS)

Dans un ballon de 100 mL, sont introduits le poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) obtenu à partir de la MAMA (**P₄**, 0,36 mmol, 1 éq.), la *N*-hydroxysuccinimide (0,44 mmol, 1,2 éq.) et 15 mL de THF. Le mélange jaune est mis sous agitation et dégazé sous N₂ pendant 30 min. Parallèlement, dans un ballon de 50 mL, sont introduits la *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (0,41 mmol, 1,13 éq.) et du THF anhydre (22 mL). Ce mélange est dégazé pendant 10 min sous N₂ et le contenu du ballon de 50 mL est introduit dans celui de 100 mL via une canule. Le milieu réactionnel est alors laissé sous agitation à température ambiante pendant 24 h. Un précipité blanc (DCU) est récupéré par filtration sur fritté et le filtrat est précipité dans de l'hexane. Une poudre jaune est obtenue.

6.6.3. Modification de la fonction ester activée terminale du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) par un aminosilane

6.6.3.1. Modification par le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES): poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APTES

Le poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS (**P₆**, 1,75 g, 0,20 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (36 mL) puis de l'APTES (0,41 mmol, 2 éq.) est ajouté. La solution est laissée sous agitation sous argon à température ambiante pendant 3 h. Après réaction, le polymère est précipité dans de l'hexane froid (bain d'eau glacée). La poudre jaune obtenue est filtrée sur un fritté de porosité 4 et séchée sous cloche à vide.

6.6.3.2. Modification par le 3-aminopropyldiméthyléthoxysilane (APDMES): poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APDMES

Le poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS (**P₂₀**, 1,1g, 0,12 mmol, 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (15 mL) puis de l'APDMES (0,87 mmol, 7 éq.) est ajouté. La solution est laissée sous agitation sous argon à température ambiante pendant 24 h.

Après réaction, le polymère est précipité dans de l'hexane à froid (bain d'eau glacée). La poudre jaune obtenue est filtrée sur un fritté de porosité 4 et séchée sous cloche à vide.

6.6.4. Désactivation de l'extrémité alcoxyamine des poly(S-co-CMS)

Dans un ballon de 500 mL sont introduits le copolymère poly(S-co-CMS) (**P**₅, 0,29 mmol, 2,25 g) et 200 mL de *tert*-butylbenzène. Ce mélange est chauffé à 130°C pendant 4 h. Après réaction, la solution de couleur brune est concentrée (trap-to-trap) jusqu'à obtenir ~10 mL. Une poudre beige est obtenue après précipitation du polymère contenu dans cette solution dans de l'hexane refroidi (bain d'eau glacée).

6.7. Synthèse et fonctionnalisation de la silice Stöber

6.7.1. Synthèse de la silice Stöber

Dans un erlenmeyer de 6 L, sont introduits de l'éthanol absolu (58,3 mol, 73 éq.), une solution ammoniacale (28-30% dans l'eau, 1,2 mol, 1,5 éq.), de l'eau permutée (21,2 mol, 26,5 éq.) et de l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) (0,78 mol, 1 éq.). La solution est placée sous vive agitation (500 tours.min⁻¹) pendant 65 h. Après une heure d'agitation, nous observons l'apparition d'une coloration blanchâtre. Après réaction, la silice est lavée par des cycles de centrifugation-redispersion (9000 tours.min⁻¹ pendant 15 min) avec de l'éthanol absolu. Puis, elle est séchée sous cloche à vide, broyée et calcinée à 200°C pendant 2 h puis à 500°C pendant 22 h. Ensuite, la poudre fine blanche obtenue est placée dans un dessiccateur humide pour saturer en eau la surface de la silice avant d'être caractérisée par MET, ATG et physisorption de l'azote.

6.7.2. Fonctionnalisation de la silice Stöber

6.7.2.1. Fonctionnalisation de la silice avec le 3-aminopropyltriéthoxysilane (APTES): SiO₂@NH₂

La silice Stöber (**S**₅, 25 g, 1 éq. en fonctions OH, 5 fonctions OH.nm⁻², S_{spé.} (BET) = 29 m².g⁻¹) est introduite dans un ballon de 250 mL muni d'un rotaflow. Ce ballon est placé sous

vide à 120°C pendant 1h30 pour éliminer les molécules d'eau et les molécules organiques résiduelles adsorbées sur la surface puis refroidi à température ambiante et placé sous N₂. Ensuite, du toluène anhydre (200 mL) est introduit dans le ballon puis l'APTES (8,6 mmol, 2 mL, 1,4 éq.) est ajouté. Cette réaction de fonctionnalisation est menée pendant une nuit à 35°C sous N₂. La silice est ensuite lavée par des cycles de centrifugation-redispersion (9000 tours.min⁻¹ pendant 15 min) 2 fois au toluène, puis une fois à l'acétone, à l'éthanol et au dichlorométhane avant d'être séchée sous cloche à vide et caractérisée. Une poudre blanche est obtenue.

6.7.2.2. Modification de la silice fonctionnalisée par l'APTES par la thymine-NHS: SiO₂@thymine

La SiO₂@NH₂ (S₃, 5 g, 1 éq. en fonctions NH₂, 3,9 fonctions NH₂.nm⁻², S_{spé.} (BET) = 35,6 m².g⁻¹) est introduite dans un ballon de 150 mL muni d'un rotaflow. Ce dernier est placé sous vide à 120°C pendant 1 h puis refroidi à température ambiante et mis sous N₂. De la thymine-NHS (Cf. paragraphe : 6.10.8) (3,0 mmol, 2,6 éq.) est ajoutée à la SiO₂@NH₂ dispersée dans 40 mL de DMF séché sur tamis moléculaire. La fonctionnalisation est menée à température ambiante sous N₂ pendant 4 jours. Ensuite, la SiO₂@thymine est lavée par des cycles de centrifugation-redispersion (9000 tours.min⁻¹ pendant 15 min) 3 fois au DMF (20 mL) avant d'être séchée sous cloche à vide et caractérisée. Une poudre fine blanche est obtenue.

6.7.3. Protection des fonctions présentes sur les particules de silice

6.7.3.1. Protection des fonctions amine des particules de SiO₂@NH₂ par l'anhydride phtalique (AP)

La SiO₂@NH₂ (S₃, 4 g, 1 éq. en fonctions NH₂, 3,9 molécules NH₂.nm⁻², S_{spé.} (BET) = 35,6 m².g⁻¹) et de l'anhydride phtalique (0,42 g, 2,84 mmol, 3 éq.) sont introduits dans un ballon de 50 mL. Du toluène anhydre (28 mL) est ajouté à l'aide d'une seringue. Puis, le ballon est mis sous agitation et dégazé pendant 15 min. La réaction est menée pendant 24 h à 90°C. Ensuite, la silice est lavée par des cycles de centrifugation-redispersion (9000

tours.min⁻¹ pendant 15 min) 2 fois au toluène, puis une fois à l'acétone, à l'éthanol et au dichlorométhane avant d'être séchée sous cloche à vide et caractérisée. Une poudre blanche est obtenue.

6.7.3.2. Protection des fonctions amine résiduelles des nanoparticules hybrides de SiO₂@NH₂@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) par l'anhydride phtalique (AP)

La SiO₂@NH₂@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) (**G₁**, 16 g, 1 éq. en fonctions NH₂, 4 molécules NH₂.nm⁻², S_{spé.} (BET) = 29 m².g⁻¹, M_n = 10760 g.mol⁻¹, G_p = 0,03 chaîne.nm⁻²) et de l'anhydride phtalique (1,36 g, 9,15 mmol, 3 éq.) sont introduits dans un ballon de 250 mL. Du toluène anhydre (110 mL) est ajouté à l'aide d'une seringue. Puis, le ballon est mis sous agitation et dégazé pendant 15 min. La réaction est menée pendant 5 jours à 90°C. Ensuite, la silice est lavée par des cycles de centrifugation-redispersion (9000 tours.min⁻¹ pendant 15 min) 2 fois au toluène, puis une fois à l'acétone, à l'éthanol et au dichlorométhane avant d'être séchée sous cloche à vide et caractérisée. Une poudre blanche est obtenue.

6.7.3.3. Protection des fonctions silanol des particules de silice Stöber par le triméthyléthoxysilane (TMES)

Dans un ballon de 50 mL muni d'un rotaflow, la silice Stöber (**S₃**, 7 g, 1 éq. en fonctions OH, 5 fonctions OH.nm⁻², S_{spé.} (BET) = 35,6 m².g⁻¹) est introduite. Le ballon est placé sous vide à 120°C pendant 1h30 pour éliminer l'eau physisorbée sur la surface, puis refroidi à température ambiante et placé sous argon. Du toluène sec (70 mL) est introduit avant l'ajout de triméthyléthoxysilane (TMES) (6,2 mmol, 0,97 mL, 3 éq.). La fonctionnalisation de la silice est menée pendant 3 jours à 35°C sous argon. La silice est lavée par des cycles de centrifugation-redispersion (9000 tours.min⁻¹ pendant 15 min) 2 fois au toluène (20 mL), puis une fois à l'acétone, à l'éthanol au dichlorométhane et au tétrahydrofurane. Ensuite, la silice est séchée sous cloche à vide avant d'être caractérisée. Une poudre blanche est obtenue.

6.7.3.4. Protection des fonctions silanol résiduelles des nanoparticules hybrides de SiO₂@OH@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) par le TMES

La SiO₂@OH@poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) (**G**₆, 7,9 g, 1 éq. en fonctions OH, 5 fonctions OH.nm⁻², S_{spé.} (BET) = 37,6 m².g⁻¹, M_n = 8950 g.mol⁻¹, G_P = 0,025 chaîne.nm⁻²) est introduite dans un ballon de 50 mL muni d'un rotaflow. Le ballon est placé sous vide à 120°C pendant 1h30 pour éliminer l'eau physisorbée sur la surface, puis est refroidi à température ambiante et placé sous argon. Du toluène sec (30 mL) et du TMES (7,4 mmol, 1,15 mL, 3 éq.) sont introduits successivement dans le milieu réactionnel. La fonctionnalisation de la silice est menée pendant 1 semaine à 35°C sous argon. Après réaction, la silice est lavée par des cycles de centrifugation-redispersion (9000 tours.min⁻¹ pendant 15 min) 2 fois au toluène (20 mL), puis une fois à l'acétone, à l'éthanol, au dichlorométhane et au tétrahydrofurane. Ensuite la silice a été séchée sous cloche à vide avant d'être caractérisée. Une poudre blanche est obtenue.

6.7.4. Greffage des chaînes polymères sur les particules de silice

6.7.4.1. «Grafting onto» de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APTES sur les particules de silice Stöber

La SiO₂@OH (**S**₈, 5 g, 1 éq. en fonctions OH, 5 fonctions OH.nm⁻², S_{spé.} (BET) = 19,5 m².g⁻¹) et 100 mg de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APTES (**P**₇, M_n = 8150 g.mol⁻¹, n_{polymère}/n_{OH} = 1,5×10⁻²) sont introduits dans un ballon de 150 mL. Du toluène sec (75 mL) est ajouté dans le milieu réactionnel et la solution est dégazée sous argon pendant 20 min. Ensuite, le ballon est mis dans un bain à ultrasons pendant 5 min. Après réaction, la silice est lavée par des cycles de centrifugation/redispersion (9000 tours.min⁻¹ pendant 15 min), 2 fois au toluène (20 mL), puis une fois au dichlorométhane, 1 fois à l'acétone et 1 fois au THF. Enfin, la silice est séchée sous cloche à vide et caractérisée par ATG.

6.7.4.2. «Grafting onto» de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APDMES sur les particules de silice Stöber

La $\text{SiO}_2\text{@OH}$ (S_2 , 16 g, 1 éq. $\text{OH}\cdot\text{nm}^{-2}$, 5 fonctions $\text{OH}\cdot\text{nm}^{-2}$, $S_{\text{spé. (BET)}} = 37,6 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) et 400 mg de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) (P_8 , $M_n = 8950 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $n_{\text{polymère}/n_{\text{OH}}} = 9 \times 10^{-3}$) sont introduits dans un ballon. Du toluène sec (200 mL) est ajouté dans le milieu réactionnel et la solution est dégazée sous argon pendant 20 min. Ensuite, le ballon est mis dans un bain à ultrasons pendant 10 min. Après réaction, la silice est lavée par des cycles de centrifugation/redispersion ($9000 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 15 min), 2 fois au toluène (20 mL), puis 1 fois au dichlorométhane, 1 fois à l'acétone et 1 fois au THF. Enfin, la silice est séchée sous cloche à vide et caractérisée par ATG.

6.7.4.3. «Grafting onto» de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS sur les particules de $\text{SiO}_2\text{@NH}_2$

La $\text{SiO}_2\text{@NH}_2$ (S_5 , 22 g, 1 éq. $\text{NH}_2\cdot\text{nm}^{-2}$, 4 $\text{NH}_2\cdot\text{nm}^{-2}$, $S_{\text{spé. (BET)}} = 29 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) et 500 mg de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS (P_9 , $M_n = 10760 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $n_{\text{polymère}/n_{\text{NH}_2}} = 0,01$) sont introduits dans un ballon. Du toluène sec (230 mL) est ajouté dans le milieu réactionnel et la solution est dégazée sous argon pendant 20 min. Ensuite, le ballon est mis dans un bain à ultrasons pendant 13 min. La silice est lavée par des cycles de centrifugation/redispersion ($9000 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 15 min) 2 fois au toluène (20 mL), puis 1 fois au dichlorométhane, 1 fois à l'acétone et 1 fois au THF. Enfin, la silice est séchée sous cloche à vide et caractérisée par ATG.

6.8. Séparation du support catalytique:

En fin de polymérisation, le milieu réactionnel est refroidi. La solution est centrifugée ($9000 \text{ tours}\cdot\text{min}^{-1}$ pendant 15 min) pour séparer le support. Une fraction du surnageant est récupérée et séchée dans une coupelle à 70°C pendant 3 jours afin d'être analysée par analyse élémentaire pour déterminer la quantité résiduelle en cuivre.

6.9. Recyclage du support catalytique

En fin de polymérisation, nous laissons décanter le milieu réactionnel sous atmosphère inerte pendant 24 h. Le surnageant est récupéré à l'aide d'une seringue dégazée et le support est lavé 3 fois avec 10 mL de toluène anhydre et dégazé. Après séchage du support, du diphényléther et du DMF sont ajoutés et le milieu réactionnel est dégazé pendant 15 min. Ensuite, du MMA dégazé est introduit et la solution est chauffée pendant 1 heure à 60°C avant l'introduction de l'amorceur dégazé via une micro-seringue en verre.

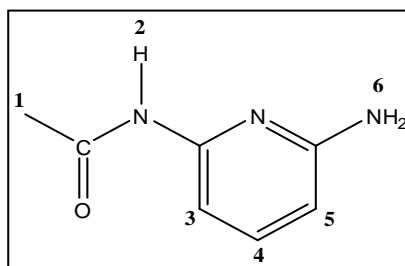
6.10. Autres synthèses

6.10.1. Synthèse du *N*-(6-aminopyridin-2-yl) acétamide

Dans un ballon de 100 mL, de la triéthylamine (16 g, 0,158 mol, 1 éq.) est ajoutée à une solution de 2,6-diaminopyridine (20 g, 0,183 mmol, 1,17 éq.) dans 240 mL de THF anhydre. Ensuite, une solution d'anhydride acétique (16 g, 0,157 mol, 1 éq.) dans 40 mL de THF anhydre est ajoutée goutte à goutte au mélange précédent sous forte agitation et en maintenant la température de la solution entre 25 et 30°C. L'addition est effectuée pendant 2 h et la solution est ensuite maintenue sous agitation pendant 20 h. De l'eau (280 mL) est ajoutée à la solution et le THF est retiré à l'évaporateur rotatif. La solution aqueuse résiduelle est laissée au repos toute la nuit. Le lendemain, les cristaux formés de couleur marron sont collectés, rincés à l'eau (afin d'éliminer la 2,6-diaminopyridine et l'anhydride résiduels) et séchés sous cloche à vide à 50°C. Un rendement de 10% est obtenu à partir de ces cristaux. La phase aqueuse est évaporée et le produit obtenu (20 g) est purifié sur colonne de silice en utilisant un mélange acétone/dichlorométhane (2/1). Une poudre de couleur orange est obtenue après évaporation du solvant et lavage avec de l'éther diéthylique avec un rendement de 55%.

Structure:

$$M = 151,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$



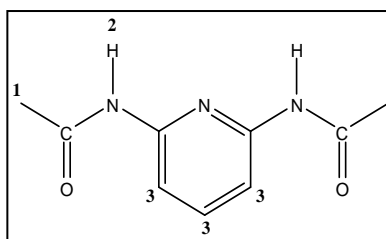
RMN ^1H (DMSO- d_6 , 200 MHz, δ , ppm): 2,01 (s, 3H, H_1); 5,7 (s, 2H, H_6); 6,15 (s, 1H, H_5); 7,25 (m, 2H, H_3+H_4); 9,88 (s, 1H, H_2).

6.10.2. Synthèse du N,N' -2,6-pyridinediylbis (acétamide)

Dans un ballon de 250 mL, de la 2,6-diaminopyridine (5 g, 46 mmol, 1 éq.) est ajoutée à une solution d'anhydride acétique (10,4 g, 100 mmol, 2,2 éq.) dans 100 mL de 1,4-dioxane sous atmosphère d'azote. Le mélange est maintenu à reflux pendant 24 h. Après refroidissement à température ambiante, le solvant est évaporé et le mélange obtenu est lavé à l'eau pour éliminer la 2,6-diaminopyridine et l'acétique anhydride résiduels. Ensuite, le mélange est purifié sur colonne de silice (CH_2Cl_2 /acétone, 1/1). Une poudre jaune est obtenue avec un rendement de 34%.

Structure:

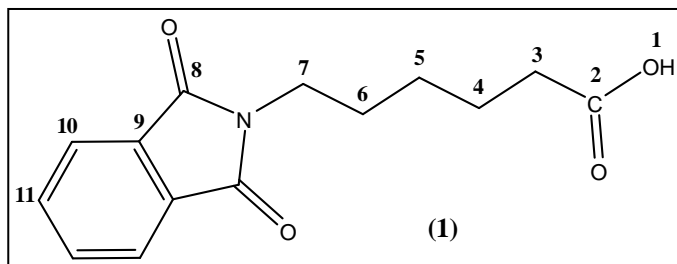
$M = 193,09 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



RMN ^1H (DMSO- d_6 , 200 MHz, δ , ppm): 2,05 (s, 6H, H_1); 7,73 (m, 3H, H_3); 8,98 (s, 2H, H_2).

6.10.3. Synthèse de l'acide (6-phtalimid) hexanoïque (1)

De l'anhydride phtalique (15 g, 0,1 mol, 1 éq.) est ajouté à une solution d'acide 6-amino hexanoïque (12,7 g, 0,096 mol, 0,96 éq.) dans 100 mL de toluène. La réaction est menée à reflux pendant 65 h et l'eau formée est retirée en utilisant un montage de Dean-Stark. La solution est refroidie à -8°C (bain d'acétone refroidi avec de l'azote liquide) et laissée agiter pendant 1 h. Le précipité blanc formé après filtration est rincé avec du toluène (-8°C , 150 mL) et séché sous cloche à vide en chauffant à 50°C . Une poudre blanche est obtenue avec un rendement de 98%.

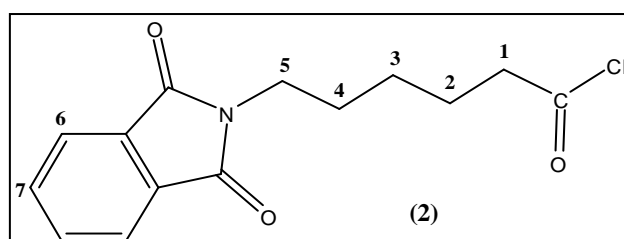
Structure:M = 261,00 g.mol⁻¹

RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ, ppm): 1,4-1,44 (m, 2H, H₅); 1,62-1,74 (m, 4H, H₄+H₆); 2,34 (t, 2H, H₃); 3,68 (t, 2H, H₇); 7,77 (m, 4H, H₁₁+H₁₀).

RMN ¹³C (CDCl₃, 50,3 MHz, δ, ppm): 24,42 (C₄); 26,33 (C₅); 28,29 (C₆); 33,88 (C₃); 37,90 (C₇); 123,42 (C₁₀); 134,21 (C₉); 168,57 (C₈); 179,66 (C₂).

6.10.4. Synthèse du chlorure de (6-phthalimid) hexanoyle (2)

Du chlorure d'oxalyle (21,88 g, 0,17 mol, 2,5 éq.) est ajouté au dérivé (1) (18 g, 0,07 mol, 1 éq.) solubilisé dans 190 mL de dichlorométhane. La réaction est menée à reflux pendant 6 heures. Le solvant est évaporé et une poudre beige est obtenue avec un rendement de 96% après séchage sous cloche à vide.

Structure:M = 279,00 g.mol⁻¹

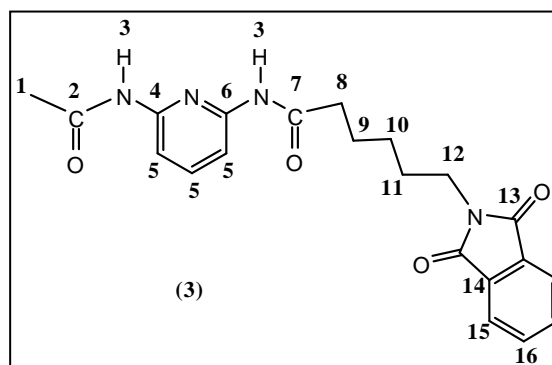
RMN ¹H (CDCl₃, 200 MHz, δ, ppm): 1,4-1,44 (m, 2H, H₃); 1,62-1,74 (m, 4H, H₂+H₄); 2,88 (t, 2H, H₁); 3,68 (t, 2H, H₅); 7,77 (m, 4H, H₆+H₇).

6.10.5. Synthèse de la DAD-phthalimide (3)

Le chlorure d'acyle (2) (7,4 g, 0,026 mol, 1 éq.) solubilisé dans 200 mL de dichlorométhane anhydre est ajouté à une solution de *N*-(6-aminopyridin-2-yl) acétamide (4 g, 0,026 mol, 1 éq.) et de triéthylamine (3,21 g, 0,031 mol, 1,2 éq.) dans 250 mL de dichlorométhane anhydre. La réaction est menée pendant une nuit, à température ambiante sous agitation et sous argon. La solution est lavée 2 fois avec une solution aqueuse saturée en chlorure de sodium (200 mL). La solution organique est récupérée et séchée sur MgSO₄. Après filtration, le filtrat est évaporé et la poudre jaune (21 g) obtenue est purifiée sur colonne de silice (acétate d'éthyle/CH₂Cl₂, 90/10). Une poudre blanche est obtenue avec un rendement de 38%. R_f = 0,58.

Structure:

M = 394,16 g.mol⁻¹



RMN ¹H (DMSO-d₆, 200 MHz, δ, ppm): 1,28-1,35 (m, 2H, H₁₀); 1,59 (m, 4H, H₉+H₁₁); 2,09 (s, 3H, H₁); 3,52 (t, 2H, H₁₂); 7,69 (sl, 4H, H₁₅+H₁₆); 7,90 (sl, 3H, H₅), 9,99 (m, 2H, H₃). (Rq. : le pic des protons H₈ est superposé avec le pic des protons du DMSO).

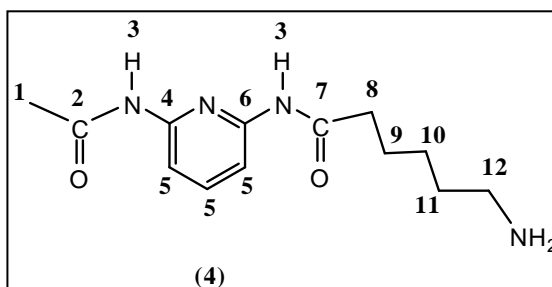
6.10.6. Synthèse de la DAD-NH₂ (4)

De l'hydrazine monohydratée (0,39 g, 0,012 mol, 1,2 éq.) est ajoutée à une solution du dérivé (3) (4 g, 0,01 mol, 1 éq.) dans 80 mL de méthanol. Le mélange obtenu est chauffé à reflux pendant 2h30 puis refroidi à température ambiante. Après filtration, le filtrat est concentré à l'évaporateur rotatif et une pâte beige est obtenue. Une poudre blanche est

obtenue avec un rendement de 55% après purification sur colonne de silice (CHCl₃/MeOH/NH₄OH, 70/28/2). R_f = 0,32.

Structure:

M = 264,16 g.mol⁻¹



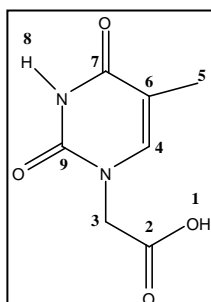
RMN ¹H (DMSO-d₆, 200 MHz, δ, ppm): 1,31 (m, 4H, H₉ + H₁₀); 1,55 (m, 2H, H₁₁); 2,09 (s, 3H, H₁); 7,68 (s, 3H, H₅); 9,99 (m, 2H, H₃). (Rq. : les pics des protons H₈ et H₁₂ sont superposés avec le pic des protons du DMSO).

6.10.7. Synthèse de la thymine-acide

La thymine (7,6 g, 60 mmol, 1 éq.) est dissous dans une solution de KOH (13 g, 232 mmol, 3,9 éq.) dans 40 mL d'eau. Une solution d'acide bromoacétique (12,58 g, 90 mmol, 1,5 éq.) dans 20 mL d'eau est ajoutée pendant 30 min à la solution chauffée dans un bain d'eau à 40°C. Après l'addition, le milieu réactionnel est maintenu sous agitation pendant 30 min. La solution est ensuite refroidie à température ambiante, puis son pH est ajusté à 5,5 avec de l'acide chlorhydrique concentré (12 mol.L⁻¹). La solution est placée dans un réfrigérateur pendant 2 h mais aucun précipité n'a été formé. Le pH est alors ajusté à 2 (HCl concentré à 12 mol.L⁻¹) et la solution est mise au congélateur pendant 2 heures. Une poudre blanche est obtenue après filtration et lavée à l'eau puis séchée. Le rendement obtenu est de 73%.

Structure:

M = 184,11 g.mol⁻¹



RMN ^1H (DMSO- d_6 , 200 MHz, δ , ppm): 1,74 (s, 3H, H₅); 4,35 (s, 2H, H₃); 7,5 (s, 1H, H₄); 11,36 (s, 1H, H₈).

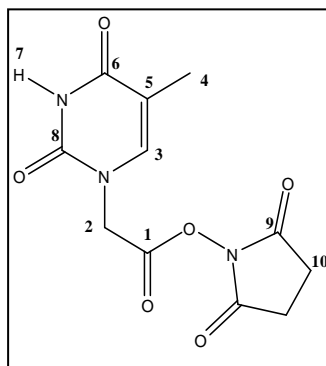
RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 50,3MHz, δ , ppm): 12,09 (C₅); 48,37 (C₃); 106,12 (C₆); 141,76 (C₄); 150,96 (C₉); 164,3 (C₇); 169,3 (C₂).

6.10.8. Synthèse du dérivé de la thymine contenant une fonction ester activée (thymine-NHS)

La thymine acide (5 g, 27,2 mmol, 1 éq.) est dissous dans une solution de DMF/THF (75mL/25mL). De la *N*-hydroxysuccinimide (6,19 g, 53,8 mmol, 2 éq.) et du *N,N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) (5,6 g, 27,2 mmol, 1 éq.) sont ajoutés dans le milieu réactionnel et la solution est laissée sous agitation pendant 1 h. Le précipité formé est éliminé par filtration à froid et le filtrat est précipité dans 500 mL d'éther diéthylique. Une poudre blanche est obtenue avec un rendement de 68% après séchage sous cloche à vide.

Structure:

$M = 281,25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$



RMN ^1H (DMSO- d_6 , 200 MHz, δ , ppm): 1,74 (s, 3H, H₄); 2,81 (s, 4H, H₁₀); 4,9 (s, 2H, H₂); 7,6 (s, 1H, H₃); 11,55 (s, 1H, H₇).

RMN ^{13}C (DMSO- d_6 , 75,4 MHz, δ , ppm): 12,23 (C₄); 26,02 (C₁₀); 46,71 (C₂); 110,11 (C₅); 141,48 (C₃); 151,27 (C₈); 164,68 (C₆); 170,39 (C₉); 173,39 (C₁).

6.10.9. Synthèse du ligand d'ATRP : la dipicolylpropylamine (DiPPA)

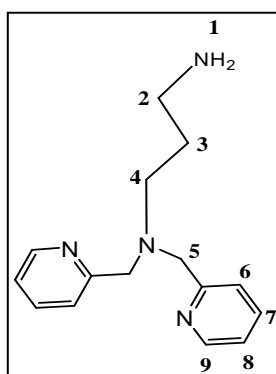
La synthèse a été effectuée en deux étapes :

- 1^{ère} étape: Le 3-bromopropylphtalamide (19,4 g, 0,073 mol, 1 éq.) est solubilisé dans du THF anhydre (155 mL) pendant 5 min. De l'iodure de tétrabutylammonium (5,3 g, 0,014 mol, 0,2 éq.) est introduit et la solution est mise sous agitation pendant 15 min. Du carbonate de sodium (30,7 g, 0,29 mol, 4 éq.) est ajouté à la solution précédente avant l'ajout de 2-dipicolylamine (14,4 g, 0,072 mol, 1 éq.). Le mélange est chauffé à reflux pendant 12 h. Après réaction, la solution est filtrée deux fois sur papier filtre et le filtrat est évaporé sous vide. Une séparation sur colonne de silice (CHCl_3 /méthanol, 90/10) permet d'obtenir une huile légèrement orange avec un rendement de 32%.

- 2^{ème} étape: Cette huile (9,3 g, 0,024 mol, 1 éq.) est mise en présence d'hydrazine monohydratée (0,031 mol, 1,3 éq.) et d'éthanol (40 mL), puis le mélange est chauffé à reflux pendant 3 h. Une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 12 mol.L^{-1} (34 mL) est ajoutée à la solution et le mélange est remis à reflux pendant 2 h. Puis, une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 12 mol.L^{-1} (44,2 mL) est rajoutée. Ensuite, une solution molaire d'hydroxyde de sodium est introduite afin d'obtenir un pH de 11. Après filtration sur papier filtre, nous effectuons une extraction du produit contenu dans le filtrat avec du chloroforme. La phase organique est séchée sur MgSO_4 , filtrée et évaporée. Une huile orange-marron est obtenue avec un rendement de 94%.

Structure:

$$M = 256,17 \text{ g.mol}^{-1}$$



RMN ^1H (CDCl_3 , 200 MHz, δ , ppm): 1,71-1,82 (m, 2H, H_3); 2,31 (s, 2H, H_1); 2,6 (t, 2H, H_4); 2,8 (t, 2H, H_2), 3,82 (s, 4H, H_5), 7,12 (t, 2H, H_8); 7,45 (d, 2H, H_6); 7,62 (t, 2H, H_7), 8,53 (d, 2H, H_9).

Conclusion

Ce travail de thèse a consisté à développer et à utiliser des nanoparticules hybrides composées d'un cœur de silice dense entouré par des chaînes polymères fonctionnalisées par des ligands d'ATRP comme support catalytique pour la polymérisation du MMA par ATRP. L'intérêt principal de ce type de support catalytique est de pouvoir contrôler une ATRP de la même façon qu'en milieu homogène grâce à une meilleure solubilité et accessibilité des sites catalytiques tout en permettant une séparation aisée des complexes en fin de polymérisation afin d'éviter la contamination des produits.

L'étude bibliographique a montré que deux stratégies pouvaient être utilisées pour assurer à la fois le contrôle des polymérisations radicalaires et la récupération du catalyseur:

- L'utilisation de catalyseurs physisorbés sur des supports solides: les polymérisations sont assez contrôlées mais les activités catalytiques sont réduites lors du recyclage à cause d'une perte de catalyseur.
- L'utilisation de catalyseurs liés de manière covalente à des supports solides (nanoparticules de silice): les polymérisations sont généralement moins contrôlées que celles menées en présence de catalyseurs non supportés, principalement en raison d'une mauvaise accessibilité des radicaux propageants aux sites catalytiques.

L'utilisation de nanoparticules de silice greffées par des chaînes polymères porteuses de nombreux sites catalytiques semblait donc une voie intéressante, pouvant permettre de découpler les sites catalytiques de la surface du support tout en multipliant ceux-ci pour assurer une meilleure efficacité.

Dans cette optique, nous avons synthétisé des chaînes de poly(styrène-*co*-chlorométhylstyrène) par polymérisation radicalaire contrôlée en utilisant une alcoxyamine commercialisée par ARKEMA (MAMA-SG1). Ces chaînes ont ensuite été modifiées par la 2-dipicolylamine afin d'introduire des ligands d'ATRP tout au long des chaînes ($M_n < 10000$ g.mol⁻¹). Par la suite, une des extrémités de chaîne a été modifiée soit par une fonction ester activée (NHS) soit par un aminosilane afin de permettre un greffage covalent sur des particules de silice Stöber fonctionnalisées (SiO₂@NH₂) ou non (SiO₂@OH) par l'APTES. De faibles densités de greffage ($G_p < 0,04$ chaîne.nm⁻²) ont été obtenues conduisant à des nanoparticules hybrides ne devant pas présenter de recouvrement de chaînes en surface (Cf. Chapitre 1) ce qui devait permettre l'amélioration de l'accessibilité des espèces actives et

Conclusion générale

dormantes aux sites catalytiques lors de l'ATRP du MMA. Afin de s'affranchir des problèmes liés à la présence de fonctions silanol ou amine résiduelles sur les particules de silice, les nanoparticules hybrides ont été respectivement partiellement protégées par le triméthyléthoxysilane (TMES) et l'anhydride phtalique. Ensuite, leur performance en tant que support catalytique en ATRP du MMA a été étudiée. Les polymérisations s'avèrent être non contrôlées. Nous avons observé, selon les cas, soit une décroissance de la M_n en fonction de la conversion, soit une M_n expérimentale quasi constante en fonction de la conversion (avec des valeurs très supérieures aux valeurs théoriques). Ces résultats sont probablement dus à un manque d'accessibilité de l'amorceur (amorçage lent) et des radicaux propageants aux complexes de cuivre. Des réactions de transfert irréversibles semblent également avoir lieu lors de la polymérisation. Au cours de cette étude, nous avons discuté de l'influence de paramètres tels que le rapport n_{silanol}/n_L ou le pourcentage massique de ligand par gramme de silice sur les résultats catalytiques. En présence de chaînes libres et de particules de $\text{SiO}_2@OH$, nous avons montré le passage d'une polymérisation non contrôlée à contrôlée en augmentant le %mass. de DiPA.g⁻¹ de silice de 0,8 à 2,1 (réduction du rapport n_{silanol}/n_L). Ce résultat pourrait s'expliquer par le fait qu'une fraction des chaînes est inefficace suite à des interactions avec les fonctions silanol et qu'une autre partie des chaînes en solution (non adsorbées) permet le contrôle. Dans le cas des nanoparticules hybrides, le greffage covalent des chaînes semble rendre leur adsorption sur la surface (via des interactions avec les fonctions silanol) plus importante ce qui ne permet pas d'améliorer le contrôle de polymérisation. La performance des nanoparticules hybrides de type $\text{SiO}_2@NH_2@polymère$ fonctionnel a également été étudiée. Aucune amélioration significative n'a été observée par rapport aux nanoparticules hybrides de type $\text{SiO}_2@OH@polymère$ fonctionnel. Par conséquent, l'adsorption des chaînes à la surface des particules semble être la principale raison du non contrôle en limitant l'accès aux complexes de cuivre et en favorisant un amorçage lent. En conclusion, l'utilisation des nanoparticules hybrides partiellement protégées dont les chaînes fonctionnalisées ne présentent pas un recouvrement en surface ne semble pas permettre d'obtenir le contrôle de la polymérisation du MMA par ATRP.

Suite à ces résultats, nous avons élaboré une nouvelle stratégie de synthèse de nanoparticules hybrides afin de rendre les catalyseurs supportés plus accessibles en solution. Nous avons opté pour la synthèse de chaînes portant des ligands complexant le bromure de cuivre α -fonctionnalisées par l'unité DAD pouvant se lier par des liaisons hydrogène sur des

Conclusion générale

particules de silice modifiées par des unités thymine (ADA). Pour cela, nous avons développé une nouvelle alcoxyamine comportant un motif donneur-accepteur de liaisons hydrogène (DAD) appelée MAMA-DAD. Nous avons montré que cette alcoxyamine permet de contrôler efficacement la copolymérisation du styrène et du 2-vinyl-4,4-diméthyl-2-oxazoline-5-one (VDM) par NMP dans le toluène. Nous avons ensuite adapté les conditions expérimentales rapportées dans la littérature pour post-modifier le poly(S-co-VDM) afin d'introduire des unités dipicolylpropylamine (DiPPA) sur les chaînes α -fonctionnalisées par l'unité DAD. Des modifications partielles de 68,7 et 75,3% ont été obtenues. Nous avons montré que les chaînes fonctionnelles de poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenues à partir de la MAMA-DAD permettent de contrôler efficacement la polymérisation du MMA par ATRP en solution dans le DPE en présence d'un co-solvant polaire (5% mass. de DMF). La présence de DMF semble minimiser les éventuelles liaisons hydrogène entre les chaînes permettant l'amélioration de la solubilité du support catalytique ainsi qu'une meilleure accessibilité des espèces actives et dormantes aux sites catalytiques.

Après avoir optimisé les conditions expérimentales pour l'ATRP du MMA en présence des chaînes fonctionnalisées libres, nous avons testé la performance catalytique des chaînes fonctionnalisées liées, via des liaisons hydrogène, sur des particules de silice modifiées par des unités thymine en ATRP supportée du MMA. Les polymérisations ont été effectuées avec des rapports molaires [thymine]/[DAD] de 1,5 et 10. Nous avons montré que la quantité de silice modifiée introduite a une influence sur le degré de contrôle de la polymérisation. En effet, plus elle est élevée, plus l'efficacité d'amorçage est faible mais, malgré cela, les polymérisations restent contrôlées. Après séparation du catalyseur du milieu réactionnel par centrifugation, nous avons montré qu'avec un excès de thymine (T/C = 10), 96% du cuivre initialement introduit ont été récupérés. Une optimisation du système en s'affranchissant du DMF pourrait être intéressante pour atteindre une quantité résiduelle en cuivre encore plus faible. Un essai de recyclage et de régénération du catalyseur a été effectué mais les polymérisations par ATRP ne redémarrèrent pas. Un problème d'accessibilité de l'agent réducteur vis-à-vis des sites catalytiques pourrait être responsable de cette inactivité. Pour pallier ce problème de régénération, il sera donc nécessaire d'étudier l'influence de plusieurs facteurs tels que la quantité nécessaire d'agent réducteur, sa nature ou le temps de contact avec le catalyseur en présence du poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA) obtenu à partir de la MAMA-DAD et de CuBr_2

Annexes

Sommaire

Annexe 1: Tableau permettant de tracer le graphe $M_w = f(G_p)$ délimitant les zones de recouvrement et de non recouvrement des chaînes à la surface des particules de silice.	299
Annexe 2: Spectres RMN des copolymères fonctionnels: poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)	300
A2.1. Spectres RMN ^{31}P du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS avant et après désactivation.....	300
A2.2. Spectre RMN ^{13}C du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS désactivé	301
A2.3. Spectre RMN ^{13}C de poly(S-co-CMS modifiés)-APTES désactivé	302
Annexes 3: Spectres RMN de l'alcoxyamine MAMA-DAD et des copolymères fonctionnels: poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)	303
A3.1. Spectre RMN ^{13}C de la MAMA DAD	303
A3.2. Spectres RMN ^{13}C (partiels) du poly(S-co-VDM) obtenu à partir de la MAMA-SG1 avant et après la réaction de post-modification par la DiPA.....	304
A3.3. Spectre RMN ^{13}C du poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD	305
A3.4. Spectre RMN ^1H du poly(S-co-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD	306
Annexe 4: Terminologie en spectroscopie RMN ^{29}Si	307
Annexe 5: Tableau récapitulatif des nanoparticules hybrides et polymères supplémentaires synthétisés	308
Annexe 6: RMN ^{29}Si CP/MAS des nanoparticules hybrides	310
Annexe 7: Modèles cinétiques	311
A7.1. Modèle cinétique (comparaison avec les résultats de la polymérisation F_1 du chapitre 4).....	311
A.7.2. Modèle cinétique de PR_1	313
A7.3. Modèle cinétique de PR_2 (comparaison avec les résultats de la polymérisation PR_2 du chapitre 4).....	314
Annexe 8: Détermination du pourcentage en cuivre résiduel dans le PMMA à partir du résultat de l'analyse élémentaire	316

Annexe 1: Tableau permettant de tracer le graphe $M_w = f(G_p)$ délimitant les zones de recouvrement et de non recouvrement des chaînes à la surface des particules de silice

M_w (g.mol ⁻¹)	R_g^a (nm)	A^b (nm ²)	G_p (chaîne.nm ⁻²)	S^c (nm ² .chaîne ⁻¹)
15000	3,59	40,4	0,087	11,49
10000	2,82	24,9	0,087	11,49
5000	1,87	10,9	0,087	11,49
2500	1,24	4,8	0,087	11,49
15000	3,59	40,4	0,044	22,99
10000	2,82	24,9	0,044	22,99
5000	1,87	10,9	0,044	22,99
2500	1,24	4,8	0,044	22,99
15000	3,59	40,4	0,022	45,98
10000	2,82	24,9	0,022	45,98
5000	1,87	10,9	0,022	45,98
2500	1,24	4,8	0,022	45,98

^a R_g : Rayon de giration d'une chaîne de PS de M_w , R_g^2 (nm²) = $1,38 \times 10^{-4} \times M_w^{1,19*}$

^b A : l'aire projetée des chaînes sur la surface de la particule de silice, A (nm²) = $\pi \times R_g^2$

^c S : Surface occupée par une chaîne, S (nm².chaîne⁻¹) = $1/G_p$

G_p (chaîne.nm ⁻²)	M_w max (g.mol ⁻¹)
0,12	3979
0,1	4638
0,08	5595
0,06	7125
0,04	10018
0,02	17936

*Faucher, S. *et al. Macromolecules* **2006**, *39*, 4690.

Annexe 2: Spectres RMN des copolymères fonctionnels: poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)

A2.1. Spectres RMN ^{31}P du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-NHS avant et après désactivation

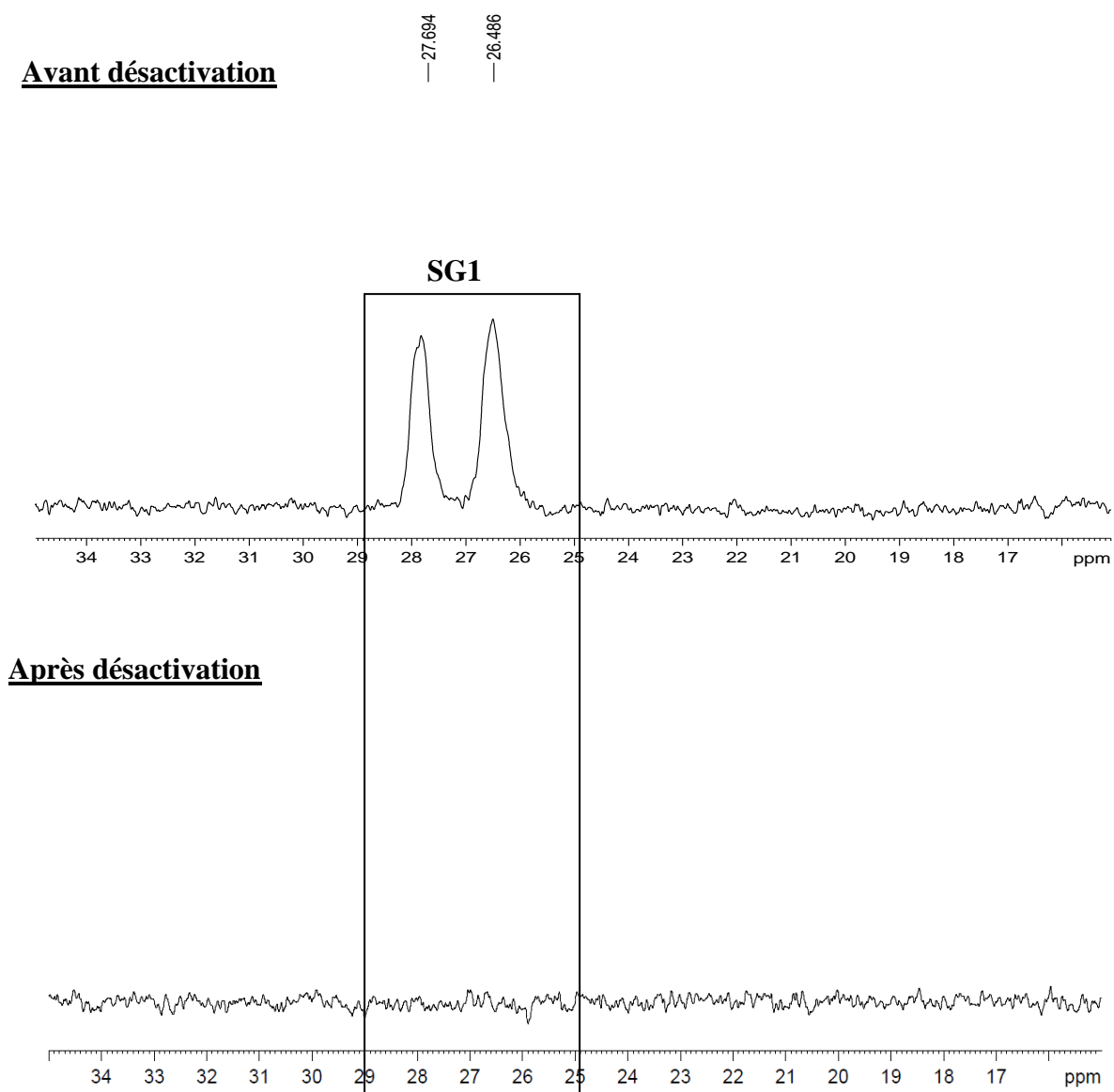


Figure A.1: Spectres RMN ^{31}P du poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA) avant **P₅** et après désactivation **P₆** (121,5 MHz, CDCl_3).

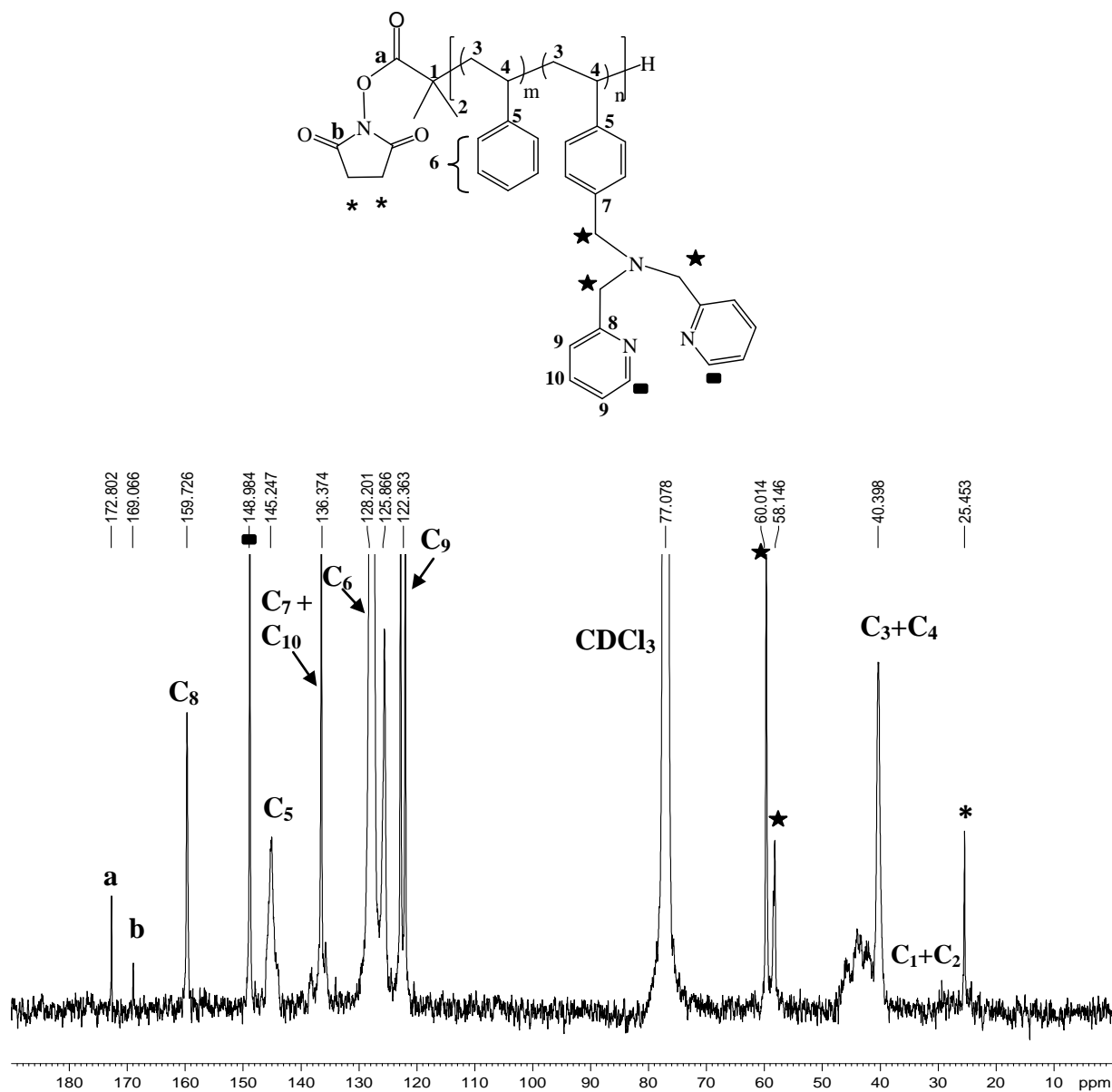
A2.2. Spectre RMN ^{13}C du poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-NHS désactivé

Figure A.2: Spectre RMN ^{13}C du poly(*S-co*-CMS modifiés par la DiPA)-NHS désactivé **P₆** (75,4 MHz, CDCl₃).

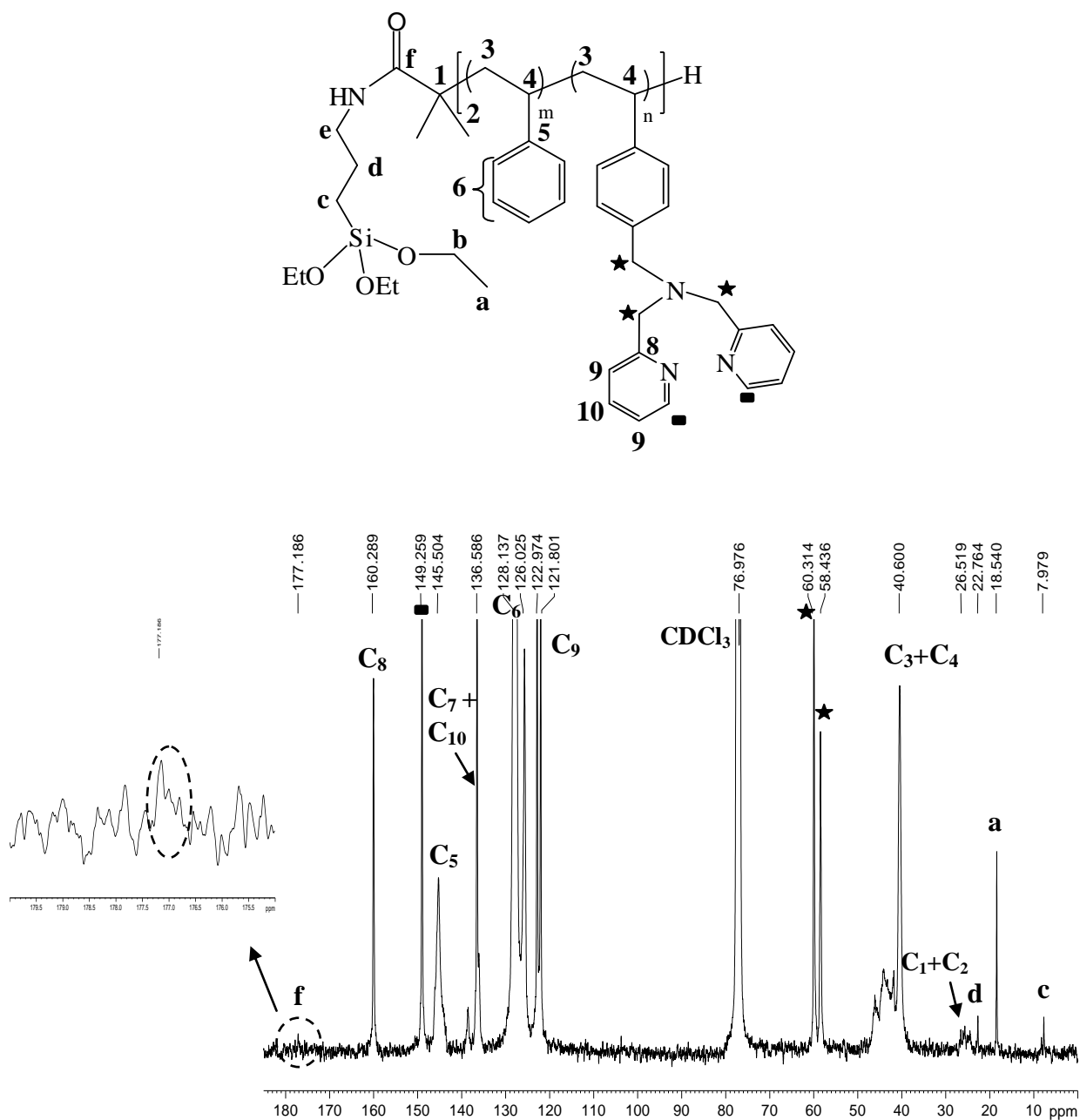
A2.3. Spectre RMN ^{13}C de poly(*S-co*-CMS modifiés)-APTES désactivé

Figure A.3: Spectre RMN ^{13}C de poly(*S-co*-CMS modifiés)-APTES désactivé P_7 (75,4 MHz, CDCl_3).

Annexes 3: Spectres RMN de l'alcoxyamine MAMA-DAD et des copolymères fonctionnels: poly(*S-co*-VDM modifiés par la DiPPA)

A3.1. Spectre RMN ^{13}C de la MAMA DAD

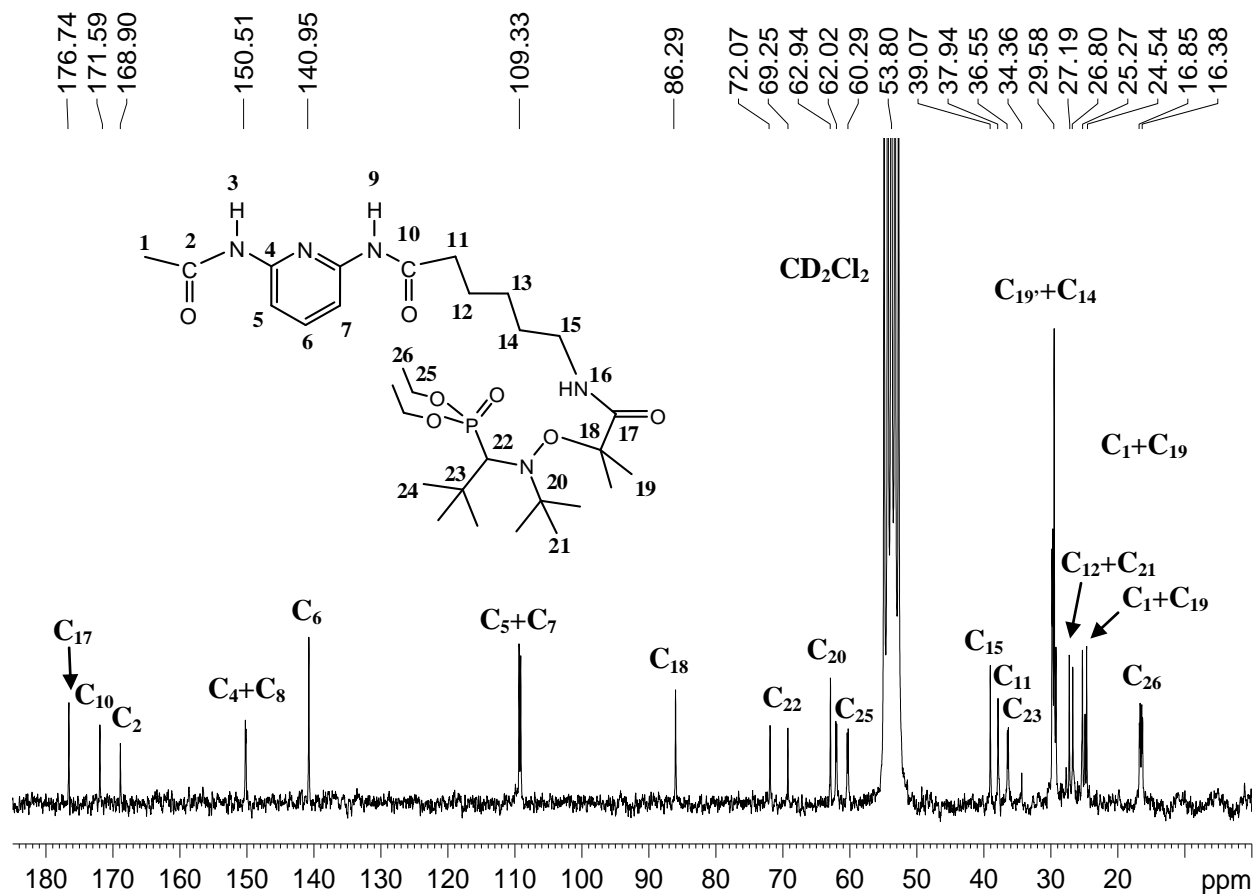


Figure A.4: Spectre RMN ^{13}C de la MAMA DAD (75,4 MHz, CD_2Cl_2).

A3.2. Spectres RMN ^{13}C (partiels) du poly(S-co-VDM) obtenu à partir de la MAMA-SG1 avant et après la réaction de post-modification par la DiPA

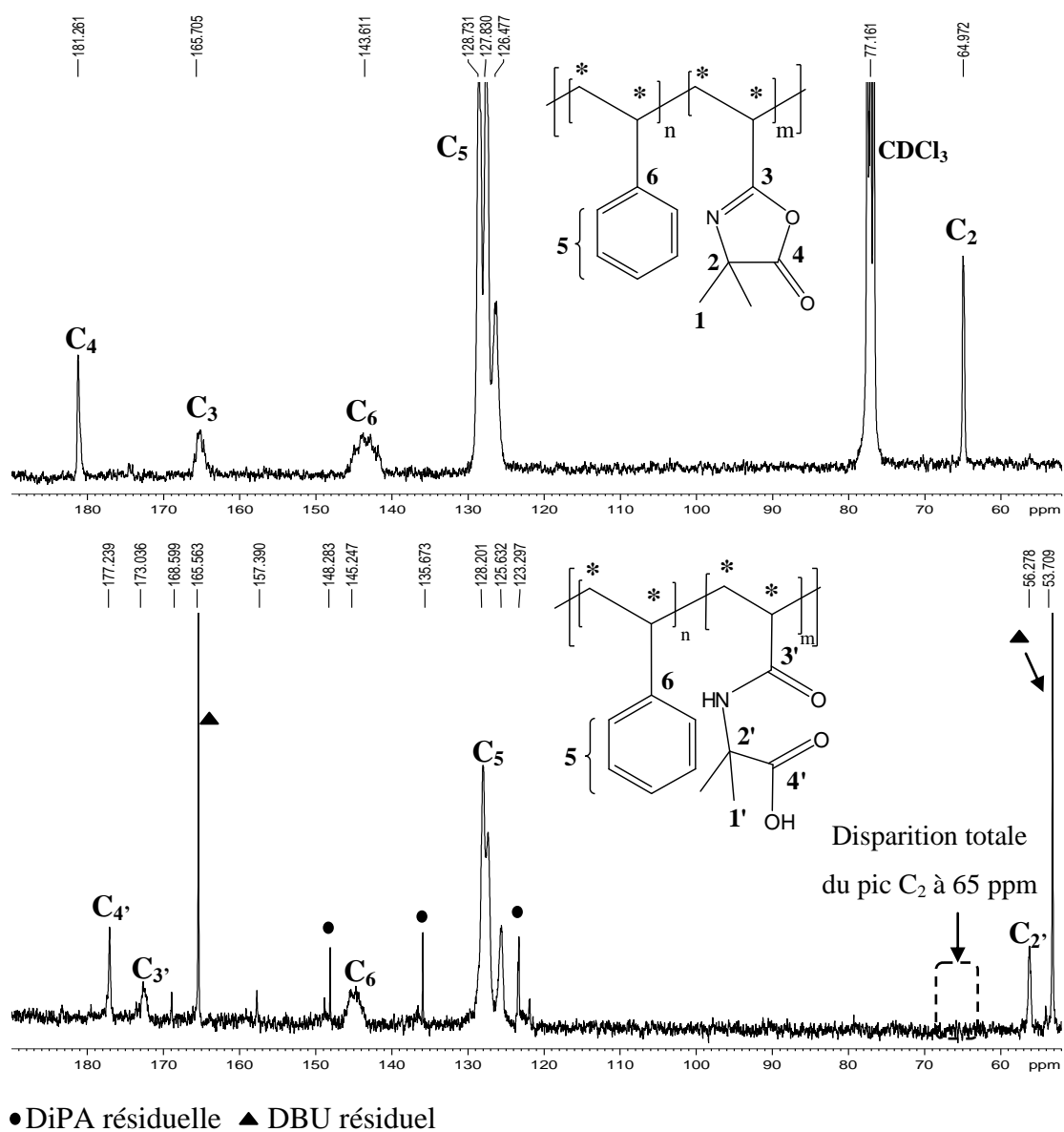


Figure A.5: Spectres RMN ^{13}C (partiels) du poly(S-co-VDM) obtenu à partir de la MAMA-SG1 **P₁₅** avant (en haut, 75,4 MHz, CDCl₃) et après la réaction de post-modification par la DiPA (en bas, 75,4 MHz, DMSO-d₆).

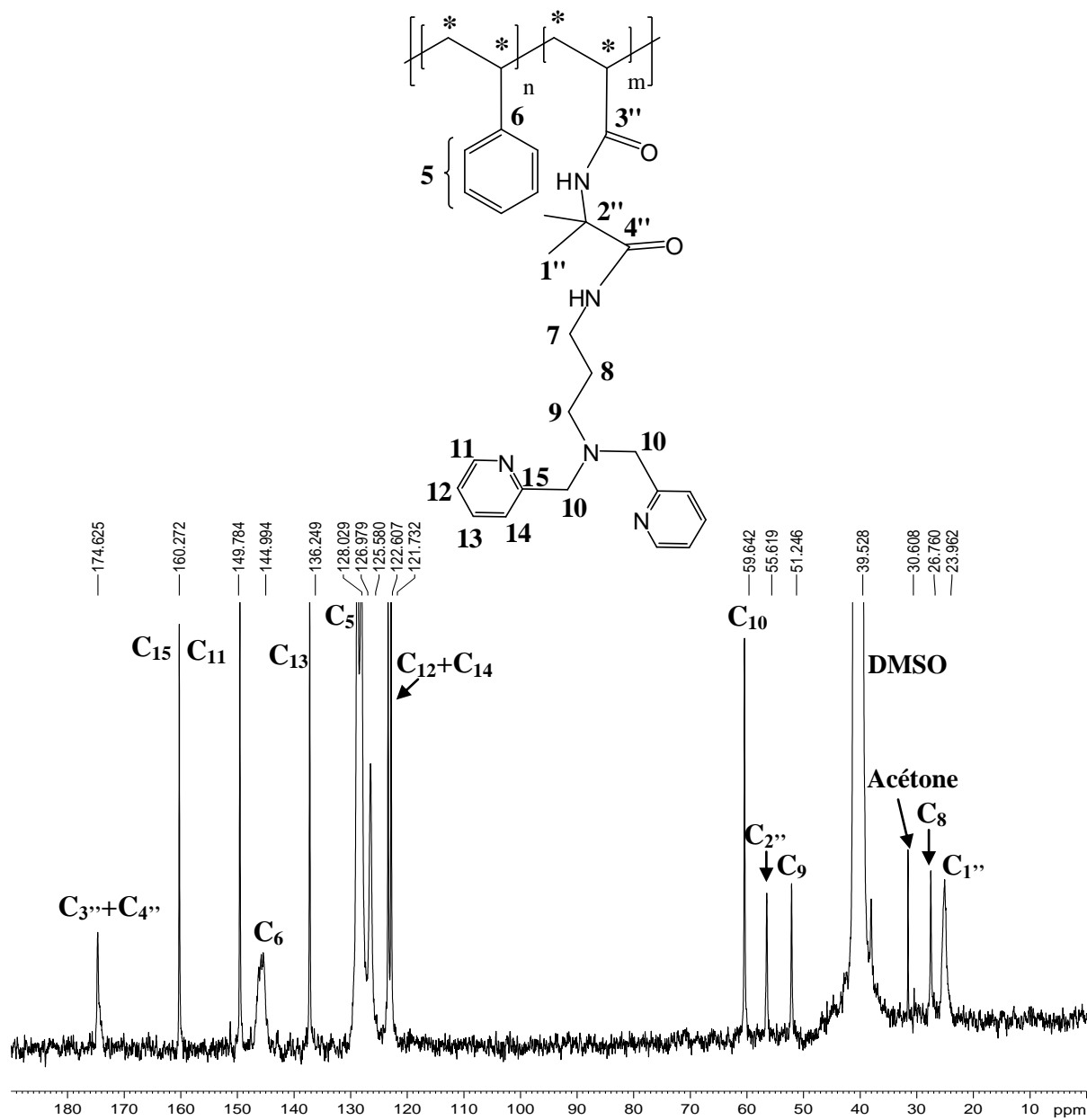
A3.3. Spectre RMN ^{13}C du poly(*S-co*-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD

Figure A.6: Spectre RMN ^{13}C du poly(*S-co*-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD P_{13} , (75,4 MHz, DMSO- d_6).

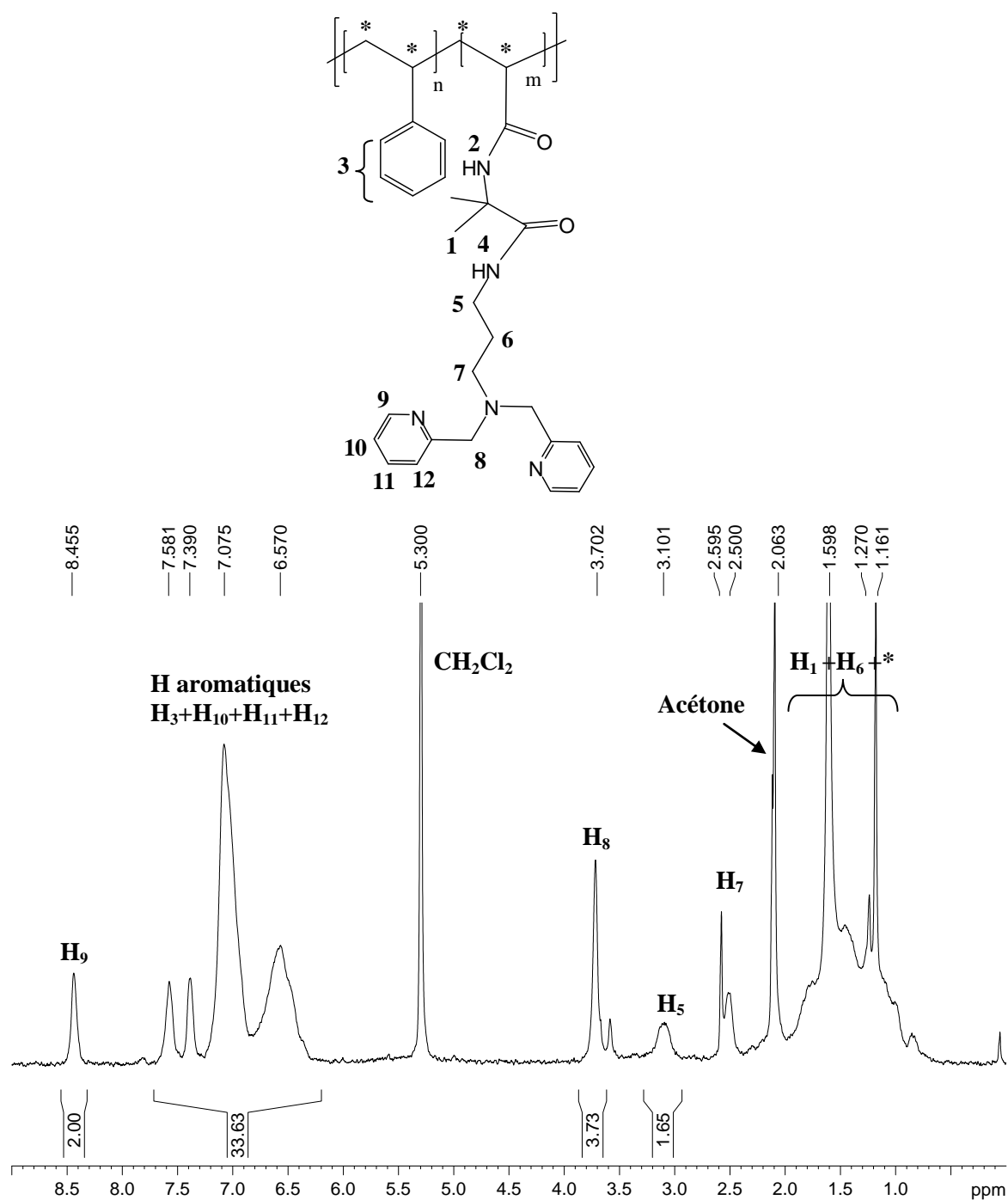
A3.4. Spectre RMN ^1H du poly(S-*co*-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD

Figure A.7: Spectre RMN ^1H du poly(S-*co*-VDM modifiés par la DiPPA)-DAD **P₁₃**, (200 MHz, CH₂Cl₂).

Annexe 4: Terminologie en spectroscopie RMN ^{29}Si

La RMN ^{29}Si est une méthode qui permet de déterminer la nature du greffage des organosilanes. Ces derniers sont classés selon leur fonctionnalité (Figure A.4). Les terminologies M^n , D^n et T^n sont utilisées pour les silanes mono-, di- et tri-fonctionnels où n représente le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome central de silicium. Le nombre de fonctions hydroxyle ou groupe alcoxy liées à l'atome de silicium est représenté en indice.

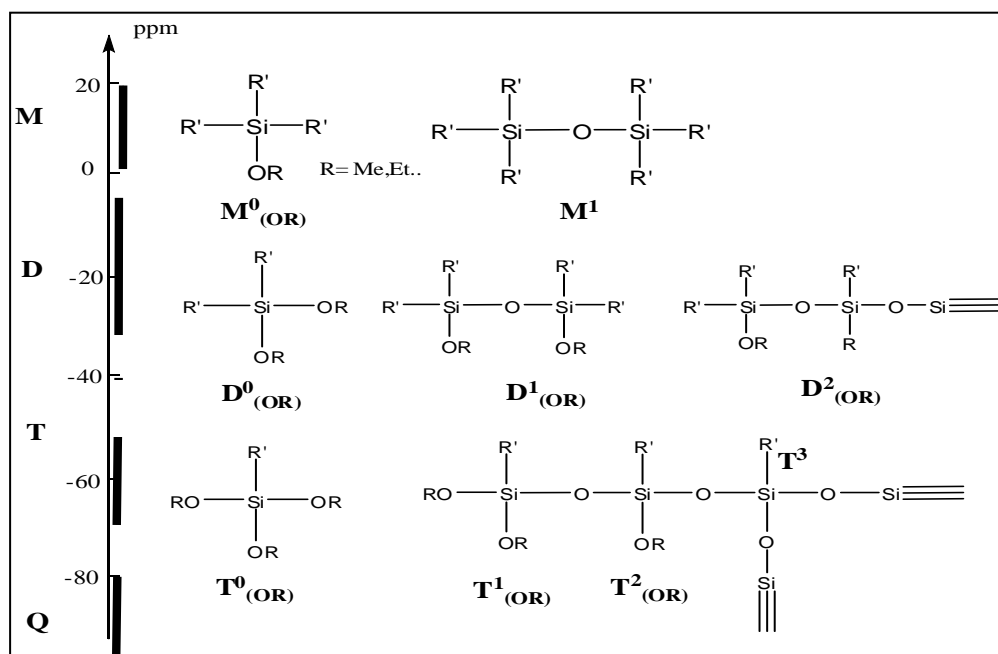


Figure A.8: La nomenclature et la gamme de déplacement chimique en RMN ^{29}Si des atomes de silicium en fonction de leur environnement.

3 zones sont principalement distinguées:

- Une zone comprise entre 0 et 25 ppm qui correspond au silicium des molécules de type M^n relié à un seul oxygène.
- Une zone comprise entre -30 et 0 ppm qui correspond au silicium des molécules de type D^n relié à deux oxygènes. L'indice n correspond au nombre d'atomes de silicium reliés par un pont Si-O-Si : D^1 (-20 ppm), D^2 (-30 ppm).
- Une zone comprise entre -70 et -50 ppm qui correspond au silicium des molécules de type T^n relié à trois oxygènes: T^1 (-50 ppm), T^2 (-60 ppm) ou T^3 (-70 ppm).

Annexe 5: Tableau récapitulatif des nanoparticules hybrides et polymères supplémentaires synthétisés

Réf.	Nature	D_n (nm)	$S_{Spé.}$ (BET) ($m^2.g^{-1}$)	M_n ($g.mol^{-1}$)	% mol. de ligand	G_p (chaîne.nm ⁻²)
G₆	SiO ₂ @OH@poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-APDMES protégée par le TMES	165	37,6	8610	33,3	0,025
G₈	SiO ₂ @OH@poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-APTES protégée par le TMES	-	23	8150	31,3	0,1
P₉	poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-NHS	-	-	10760	29	-
P₁₀	poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA) synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle	-	-	19830	22,2	-
P₁₁	poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA) synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle	-	-	23000	20,3	-
P₁₃''	poly(S- <i>co</i> -VDM modifiés par la DiPPA)-DAD	-	-	13300	13,5	-

Annexes

P₁₄	poly(S- <i>co</i> -VDM)- SG1 non modifié par la DiPA	-	-	17400	35	-
P₁₅	poly(S- <i>co</i> -VDM)- SG1 non modifié par la DiPA	-	-	17200	35	-
P₁₉	poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-NHS	-	-	13500	27,7	-
P₂₀	poly(S- <i>co</i> -CMS modifiés par la DiPA)-NHS	-	-	8900	31,25	-

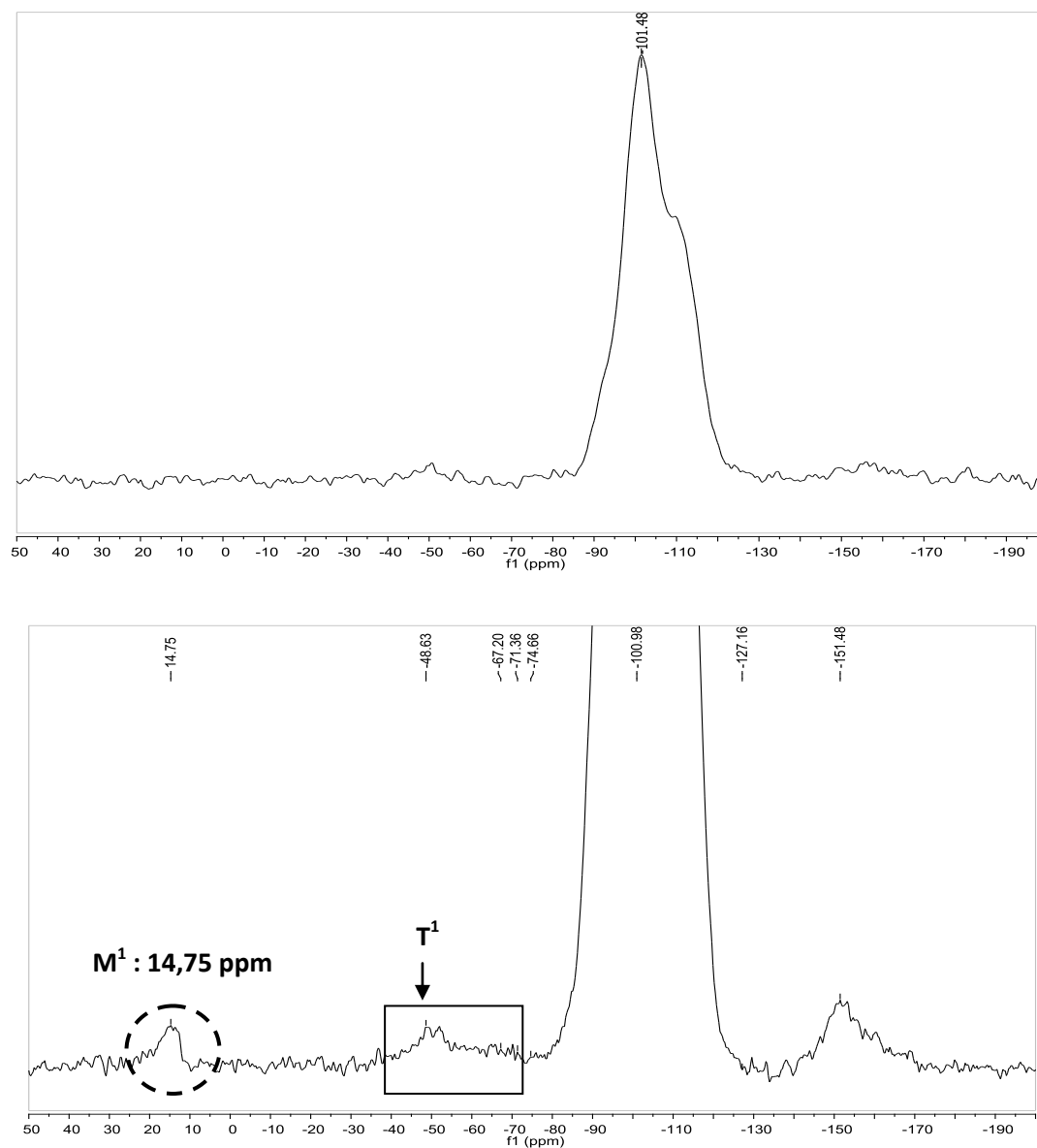
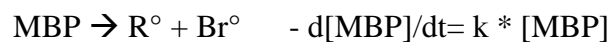
Annexe 6: RMN ^{29}Si CP/MAS des nanoparticules hybrides

Figure A.9: RMN ^{29}Si CP/MAS des nanoparticules hybrides protégées par le TMES ($G_{\text{TMES}} = 1,1 \text{ TMES.nm}^{-2}$) sur lesquelles sont greffées des chaînes de poly(S-co-CMS modifiés par la DiPA)-APTES ($M_n = 8150 \text{ g.mol}^{-1}$, $G_p = 0,1 \text{ chaîne.nm}^{-2}$).

Annexe 7: Modèles cinétiques

A7.1. Modèle cinétique (comparaison avec les résultats de la polymérisation F₁ du chapitre 4)

Pour traduire un amorçage lent du MBP, nous avons considéré une constante de vitesse de dissociation de l'amorceur (k) de 10⁻⁵ s⁻¹ (remarque : la constante de dissociation de l'AIBN à 60°C vaut ~10⁻⁵ s⁻¹).



Donc vitesse de formation des radicaux est : $d[\text{R}^\circ]/dt = k * [\text{MBP}]$

Vitesse de propagation :

$$V_p = -d[\text{MMA}]/dt = k_p * [\text{R}^\circ] * [\text{MMA}]$$

k_p à 60°C MMA = 833 L/mol/s (Handbook of Radical Polymerization 2002)

L'hypothèse de l'état quasi-stationnaire permet d'écrire :

Vitesse de formation des radicaux = vitesse de disparition des radicaux

$$\text{Donc } [\text{R}^\circ] = (k * [\text{MBP}] / k_t)^{0.5}$$

Pour la terminaison, la constante de vitesse (k_t) a été prise égale à 8,4*10⁷ L/mol/s.

$$\text{Donc } -d[\text{MMA}]/dt = k_p * (k * [\text{MBP}] / k_t)^{0.5} * [\text{MMA}] = k_p * (k * [\text{MBP}]_0 * \exp(-k * t) / k_t)^{0.5} * [\text{MMA}]$$

L'équation intégrée est donc :

$$\ln([\text{MMA}]_0 / [\text{MMA}]) = 2 * k_p * ([\text{MBP}]_0 / (k * k_t))^{0.5} * (1 - \exp(-k * t / 2))$$

$$\text{soit } \ln(1/(1-p)) = 2 * k_p * ([\text{MBP}]_0 / (k * k_t))^{0.5} * (1 - \exp(-k * t / 2))$$

$$\text{et } p = 1 - 1 / \exp(2 * k_p * ([\text{MBP}]_0 / (k * k_t))^{0.5} * (1 - \exp(-k * t / 2)))$$

Evolution de la masse molaire moyenne en nombre avec la conversion :

$$M_n = DP_n * M_{\text{MMA}} + M_{\text{ext}} \quad (M_{\text{ext}} \text{ négligée ici})$$

$$\text{Avec } DP_n = p * [\text{MMA}]_0 / ([\text{MBP}]_0 - [\text{MBP}]) = p * [\text{MMA}]_0 / ([\text{MBP}]_0 * (1 - \exp(-k * t)))$$

Avec $[MMA]_0 = 0.98 \text{ M}$ et $[MBP]_0 = 6.3 \text{ mM}$

t en h	t en s	conv. (%)	[MBP] mol.L ⁻¹	M _n (g.mol ⁻¹)
0.167	600	1.4	0.0063	35298
0.333	1200	2.7	0.0062	35111
1.0	3600	7.8	0.0061	34387
2.0	7200	14.9	0.0059	33362
2.5	9000	18.2	0.0058	32874
5.0	18000	32.5	0.0053	30668
10	36000	52.8	0.0044	27187
20	72000	74.8	0.0031	22678

Modèle cinétique (comparaison avec les résultats de la polymérisation F₂ du chapitre 4)

Ici la constante de vitesse de dissociation de l'amorceur (k) est égale à $4 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

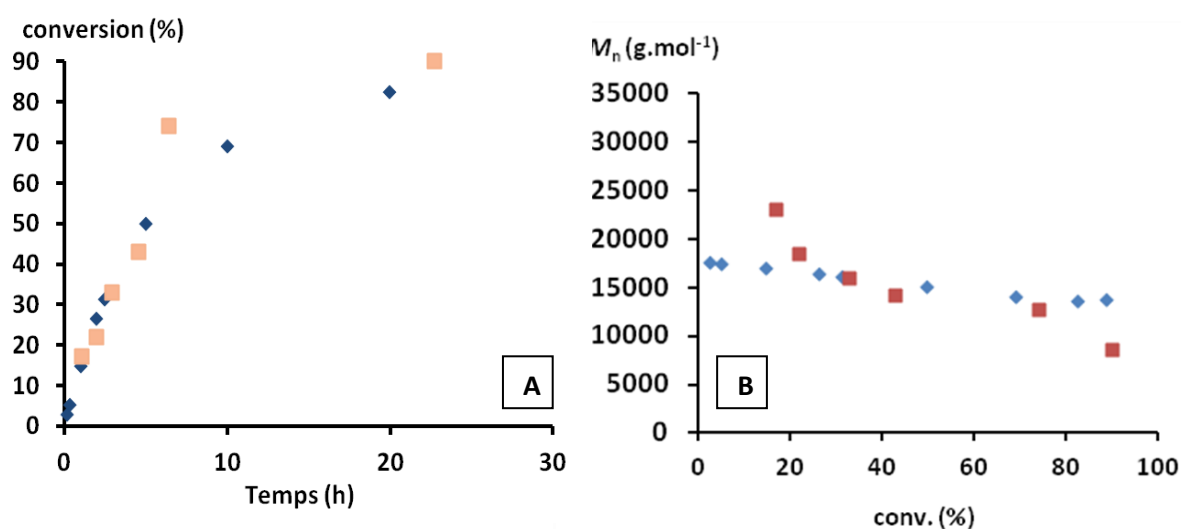


Figure A.10: (A) Comparaison des évolutions des conversions au cours du temps selon le modèle (◆) et lors de la polymérisation F₂ (■), (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la conversion déterminée à partir du modèle (◆) et comparaison avec les valeurs obtenues lors de la polymérisation F₂ (■).

A.7.2. Modèle cinétique de PR₁Paramètres choisis :

Constante de vitesse de dissociation de l'AIBN (k) = $8,5 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$

Constante de propagation k_p MMA = 833 L/mol/s

Constante de vitesse k_t de $2,1 \cdot 10^7$ L/mol/s.

f = efficacité d'amorçage = 0,35

δ = proportion des radicaux qui se termine pas dismutation = 0,73

$[\text{MMA}]_0 = 1.4 \text{ M}$ et $[\text{AIBN}]_0 = 10 \text{ mM}$

Equations :

$$p = 1 - 1 / \exp(2 * k_p * f * ([\text{AIBN}]_0 / (k * k_t))^{0.5} * (1 - \exp(-k * t / 2)))$$

$$[\text{AIBN}]_t = [\text{AIBN}]_0 * \exp(-k * t)$$

$$[\text{R}^\circ] = (f * k * [\text{AIBN}]_t / k_t)^{0.5}$$

Evolution de la masse molaire moyenne en nombre avec la conversion :

$$M_n = DP_n * M_{\text{MMA}} + M_{\text{ext}} \quad (M_{\text{ext}} \text{ négligée ici})$$

$$\text{Avec } DP_n = p * [\text{MMA}]_0 / ((1 + \delta) * f * ([\text{AIBN}]_0 - [\text{AIBN}]_t))$$

t en h	t en s	conv. (%)	[AIBN] mol.L ⁻¹	M _n (g.mol ⁻¹)
0,167	600	2,6	0,010	118597
0,333	1200	5,2	0,010	117195
1,0	3600	14,6	0,010	111852
2,0	7200	27,0	0,009	104565
2,5	9000	32,4	0,009	101218
5,0	18000	53,6	0,009	86968
8	28800	69,9	0,008	74111

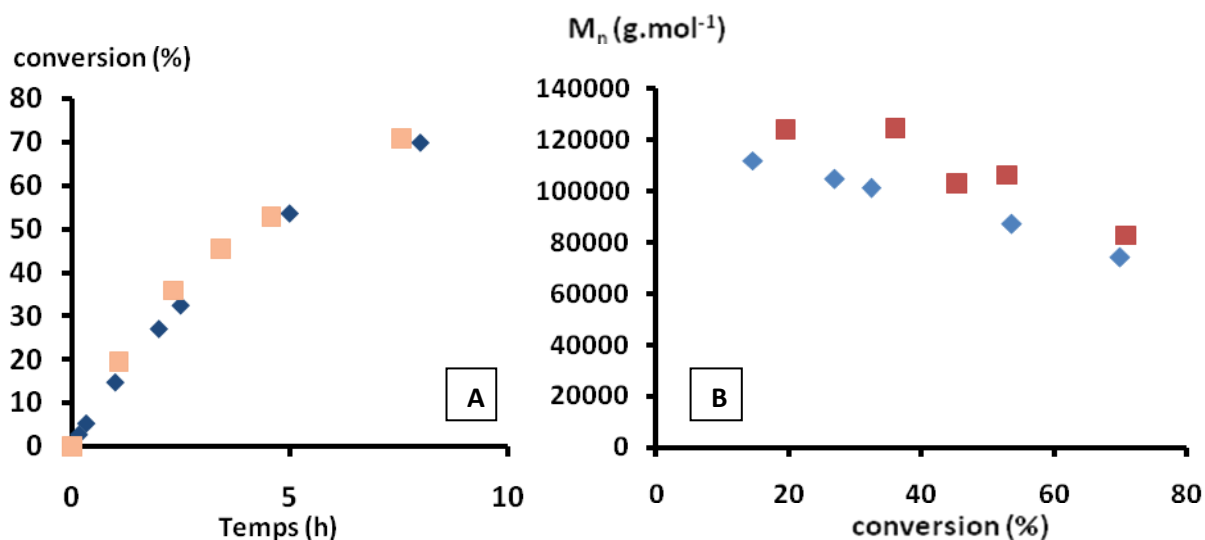


Figure A.11: (A) Comparaison des évolutions des conversions au cours du temps selon le modèle (♦) et lors de la polymérisation **PR₁** (■), (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la conversion déterminée à partir du modèle (♦) et comparaison avec les valeurs obtenues lors de la polymérisation **PR₁** (■).

A7.3. Modèle cinétique de PR₂ (comparaison avec les résultats de la polymérisation PR₂ du chapitre 4)

Nous avons utilisé les mêmes paramètres que **PR₁** et nous rajoutons deux nouveaux paramètres : [agent de transfert] = 0,068 mol.L⁻¹ et une constante de transfert Ctr = 4.

$$M_n = DP_n * M_{MMA}$$

Avec $DP_n = p * [MMA]_0 / ((1 + \delta) * f * ([AIBN]_0 - [AIBN]_t) + [\text{agent de transfert}] * (1 - (1 - p)^{Ctr}))$

t en h	t en min	t en s	conv. (%)	[AIBN] mol.L ⁻¹	M _n (g.mol ⁻¹)
0,167	10	600	2,6	0,0099	76564
0,333	20	1200	5,2	0,0099	77011
1,0	60	3600	14,6	0,0097	78201
2,0	120	7200	27,0	0,0094	78501
2,5	150	9000	32,4	0,0093	78141
5,0	300	18000	53,6	0,0086	73515
8	480	28800	69,9	0,0078	66006
16	960	57600	89,6	0,0061	49907
25	1500	90000	96,4	0,0047	39596

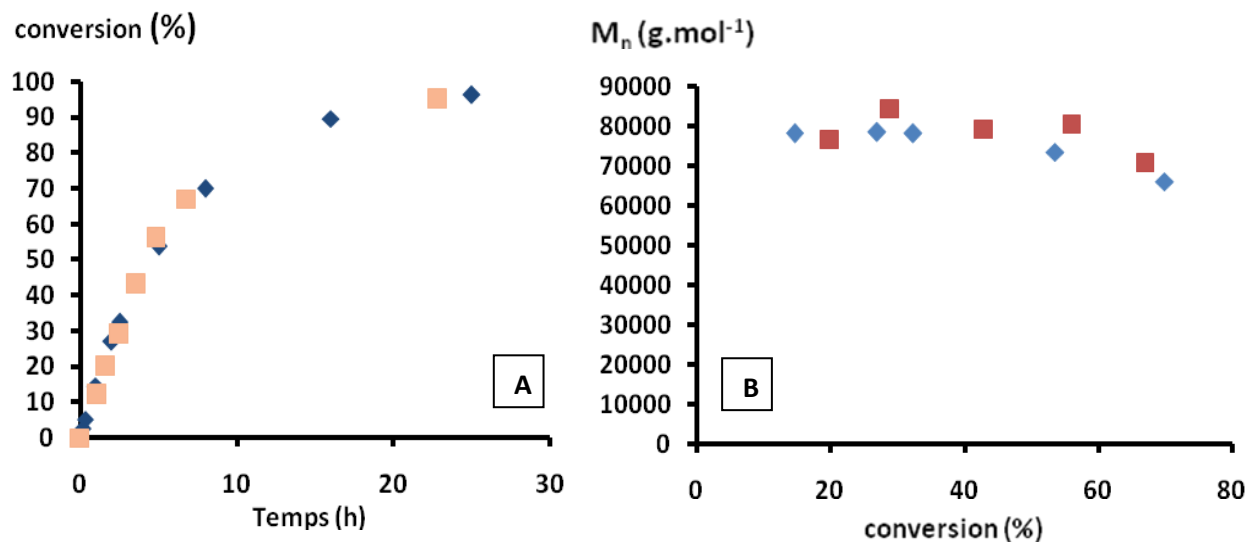


Figure A.12: (A) Comparaison des évolutions des conversions au cours du temps selon le modèle (◆) et lors de la polymérisation PR₂ (■), (B) évolution de la masse molaire moyenne en nombre en fonction de la conversion déterminée à partir du modèle (◆) et comparaison avec les valeurs obtenues lors de la polymérisation PR₂ (■).

Annexe 8: Détermination du pourcentage en cuivre résiduel dans le PMMA à partir du résultat de l'analyse élémentaire

Nous prenons ici l'exemple de la polymérisation du MMA effectuée avec un rapport T/C =10 (C₂, Tableau 5.7):

La teneur du cuivre présent dans le PMMA final déterminée par l'analyse élémentaire est de 187 ppm ce qui correspond à un % mass. en Cu.g⁻¹ de PMMA de 0,0187 %.

$$\begin{aligned}\% \text{ Cu résiduel} &= (\% \text{ mass. en Cu résiduel} / \% \text{ mass. en Cu initial}^*) \times 100 \\ &= (0,0187/0,57) \times 100 = 3,3 \%\end{aligned}$$

* par rapport à la masse du PMMA obtenue à x% de conversion.

Synthèse et utilisation de nouveaux matériaux hybrides pour la catalyse en ATRP supportée du méthacrylate de méthyle

Résumé: l'objectif était de développer et d'utiliser des nanoparticules hybrides de type «cœur-écorce» composées d'un cœur de silice dense entouré par des chaînes polymères fonctionnalisées par des ligands d'ATRP comme support catalytique pour la polymérisation du MMA par ATRP. Deux stratégies de synthèse de nanoparticules hybrides ont été élaborées. La première a consisté à immobiliser sur un support de silice, d'une manière covalente, des chaînes fonctionnelles synthétisées par NMP comportant des ligands capables de complexer le bromure de cuivre. Des nanoparticules de SiO₂@polymère fonctionnel ayant de faibles densités de greffage en polymère ont été ciblées afin d'éviter leur recouvrement sur la surface. Cependant, les polymérisations n'étaient pas contrôlées probablement à cause d'un manque d'accessibilité de l'amorceur et des radicaux propageants aux complexes de cuivre. Afin de rendre les catalyseurs supportés plus accessibles en solution, nous avons élaboré une seconde stratégie basée sur un système catalytique hybride réversible. Il consiste à immobiliser des chaînes α -fonctionnalisées par un motif donneur-accepteur de proton (DAD) via des liaisons hydrogène sur des particules de silice modifiées par un motif complémentaire (ADA). Des PMMA de masses molaires contrôlées ont été synthétisés avec des dispersités plus faibles que celles obtenues en ATRP homogène (en présence des chaînes libres). Après séparation du catalyseur du milieu réactionnel par centrifugation, nous avons montré qu'avec un excès du motif ADA, 96% du cuivre initialement introduit ont été récupérés.

Mots-clés: ATRP, catalyseur supporté, immobilisation covalente, immobilisation réversible, nanoparticules hybrides, polymères fonctionnalisés, silice Stöber.

Synthesis of hybrid nanoparticles containing a supported catalyst and its use in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate

Abstract: The aim of this project is to develop hybrid nanoparticles bearing well defined polymer arms as supported catalyst for the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. This new generation of "semi heterogeneous" catalysts was prepared by two strategies. The first consisted of immobilizing the polymer arms bearing the ligands enabling coordination of copper bromide onto silica particles by covalent bonds. Hybrid nanoparticles with low polymer grafting density were targeted to prevent the overlapping of chains on the surface. Unfortunately, the polymerizations were not controlled probably due to a lack of accessibility of the initiator and propagating radicals to the copper complexes. To improve the accessibility, a reversibly supported catalyst was developed via self-assembly using hydrogen bonding between chains α -functionalized by a proton donor-acceptor unit (DAD) and a complementary unit (ADA) anchored on silica particles. These new hybrid materials were efficient in the controlled radical polymerization of MMA, yielding polymers with controlled molecular weights and dispersities narrower than those obtained for homogeneous ATRP. Moreover, after catalyst separation from the reaction medium by centrifugation, more than 96% of the originally used copper was recovered.

Keywords: ATRP, supported catalyst, covalent immobilization, hybrid particles, functionalized polymer, reversible immobilization, Stöber silica.