



**HAL**  
open science

# Synthèse de copolymères d'architecture contrôlée à motifs acide phosphonique : étude de leurs propriétés superplastifiantes dans des pâtes cimentaires

Lucie Seiler

► **To cite this version:**

Lucie Seiler. Synthèse de copolymères d'architecture contrôlée à motifs acide phosphonique : étude de leurs propriétés superplastifiantes dans des pâtes cimentaires. Polymères. Université Paul Sabatier - Toulouse III, 2017. Français. NNT : 2017TOU30279 . tel-01955925

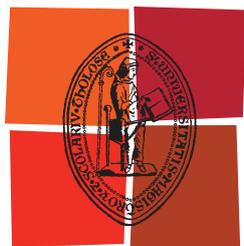
**HAL Id: tel-01955925**

**<https://theses.hal.science/tel-01955925>**

Submitted on 14 Dec 2018

**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.



Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par :

Université Toulouse 3 Paul Sabatier (UT3 Paul Sabatier)

---

**Présentée et soutenue par :**

**Lucie SEILER**

Le vendredi 5 mai 2017

**Titre :**

Synthèse de copolymères d'architecture contrôlée à motifs acide phosphonique. Etude de leurs propriétés superplastifiantes dans des pâtes cimentaires

---

ED SDM : Chimie macromoléculaire et supramoléculaire - CO044

**Unité de recherche :**

UMR 5623, Laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique

**Directeur(s) de Thèse :**

Pr. Mathias DESTARAC

Dr. Simon HARRISSON

**Rapporteurs :**

Pr. Laurent BILLON - Université de Pau et des Pays de l'Adour

Pr. Laurent FONTAINE - Université du Maine, Le Mans

**Autre(s) membre(s) du jury :**

Dr. Corinne GÉRARDIN - ENSCM, Montpellier - Examinatrice

Dr. Éric DEYDIER - Université Toulouse 3 Paul Sabatier - Examinateur

Dr. Pascal BOUSTINGORRY - Chryso - Examinateur

Dr. Frédéric LEISING - Chryso - Membre invité



---

## **Tables des Matières**

<b>Abréviations .....</b>	<b>1</b>
<b>Glossaire .....</b>	<b>5</b>
<b>Introduction générale .....</b>	<b>7</b>
<b>Chapitre 1 : Synthèse bibliographique .....</b>	<b>9</b>
1. Ciment et béton .....	10
1.1. Notions générales concernant le domaine cimentaire.....	10
1.2. Cinétique d'hydratation .....	12
1.2.1. Réactions des silicates avec l'eau .....	12
1.2.2. Réactions des aluminates avec l'eau et l'action du gypse.....	13
1.2.3. Réactions des ferroaluminates-tetracalcique avec l'eau.....	14
1.2.4. Cinétique d'hydratation du ciment : Bilan .....	14
2. Adjuvants pour béton .....	15
2.1. Adjuvants agissant sur la prise et le durcissement .....	16
2.2. Adjuvants modifiant les propriétés du béton .....	17
2.2.1. Modificateurs de la perméabilité du béton par des hydrofuges de masse.....	17
2.2.2. Entraîneurs de l'air au sein du béton.....	17
2.2.3. Adjuvants retenant de l'eau.....	17
2.3. Adjuvants améliorant l'ouvrabilité.....	18
3. Superplastifiants .....	18
3.1. Superplastifiants de première génération .....	20
3.1.1. Lignosulfonates de calcium ou de sodium.....	21
3.1.2. Sels sulfonates de polycondensés de naphthalène et de formaldéhyde, et de mélamine et de formaldéhyde .....	22
3.1.3. Bilan.....	23
3.2. Superplastifiants de deuxième génération .....	24
3.2.1. Polycarboxylates .....	24
3.2.2. Comportement dans une pâte de ciment.....	26
3.2.3. Influence sur sa fluidité de la structure et de la morphologie des polymères	27
3.3. Perspectives d'évolution des polycarboxylates .....	29
4. Conclusions et perspectives inhérentes à la thèse.....	31
5. Références bibliographiques .....	33

**Chapitre 2 : Polymérisation RAFT/MADIX du VPA à hautes conversions.....39**

1. Introduction .....	40
1.1. Présentation de la technique RAFT/MADIX .....	40
1.2. VPA et polyvinyl phosphonates .....	43
2. Influence du degré de neutralisation du VPA sur la synthèse du PVPA.....	44
2.1. Effet du degré de neutralisation de différents monomères sur leur polymérisation	44
2.2. Synthèse du PVPA par polymérisation radicalaire conventionnelle .....	45
2.3. PVPA par polymérisation RAFT/MADIX.....	48
2.4. Influence d'autres hydroxydes de métaux alcalins.....	54
3. Copolymérisation statistique du VPA .....	56
3.1. Choix du comonomère .....	56
3.2. Copolymérisation du VPA et de l'AA en présence de NaOH en mode batch .....	58
3.2.1. Polymérisation radicalaire conventionnelle .....	59
3.2.2. Polymérisation RAFT/MADIX .....	65
3.3. Copolymérisation du VPA et AA en semi-batch .....	67
3.3.1. Polymérisation radicalaire conventionnelle .....	68
3.2.2. Polymérisation RAFT/MADIX .....	70
4. Synthèse de copolymères diblocs à partir de PEG et de VPA .....	72
4.1. Modification du PEG-OH en PEG-X <sub>1</sub> .....	73
4.2. Extension de chaîne avec AA.....	75
4.3. Extension de chaîne avec VPA.....	76
4.4. Extension de chaîne avec VPA/AA en semi-batch .....	78
5. Conclusion.....	80
6. Partie expérimentale .....	81
7. Références bibliographiques .....	85

**Chapitre 3 : Polymérisation radicalaire de méthacrylates en présence de disulfure de xanthate : une méthode d'accès à des copolymères à blocs**

**originaux.....89**

1. Introduction .....	90
1.1. Applications des MMA .....	90
1.2. Utilisation du disulfure de xanthate d'éthyle .....	91
2. Etude du système MMA/DisX.....	92

---

2.1. Influence des différents réactifs .....	94
2.1.1. Etude de l'effet de la concentration en amorceur (AIBN) .....	94
2.1.2. Etude de l'effet de la concentration en DisX .....	96
2.1.3. Etude de l'effet de la concentration en MMA .....	98
2.1.4. Détermination des $C_{tr,DisX}$ .....	100
2.2. Caractérisations des structures obtenues .....	102
2.2.1. Analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF .....	103
2.2.2. Analyse RMN $^1H$ .....	104
3. Utilisation d'autres monomères méthacrylates.....	106
3.1. Méthacrylate d'isobornyle .....	107
3.2. Méthacrylate de <i>tert</i> -butyle.....	108
3.3. Méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle .....	109
3.4. Méthacrylate de di(éthylène glycol) méthyle éther .....	110
4. Synthèse de copolymères à blocs méthacrylates-LAM .....	111
4.1. Diblocs PMMA-PVAc .....	112
4.2. Diblocs Polyméthacrylate-PVP .....	115
4.2.1. A partir de PMMA-X .....	116
4.2.2. A partir de PTFEMA-X.....	117
4.3. Diblocs PMMA-PMA .....	118
5. Conclusions .....	119
6. Partie expérimentale .....	120
7. Références bibliographiques .....	123
<b>Chapitre 4 : Synthèse de P(MPEGMA)-X à l'aide de disulfure de Xanthate...</b>	<b>127</b>
1. Introduction .....	128
1.1. Applications des MPEGMA.....	128
2. Homopolymérisation du MPEGMA .....	129
2.1. Synthèses à partir de différentes masses molaires .....	129
2.2. Calcul des $C_{tr,DisX}$ .....	132
2.3. Evaluation du nombre de fonction xanthate présents en bout de chaîne .....	133
2.4. Synthèse d'un second bloc PAA .....	134
3. Copolymérisation du MPEGMA avec DMA.....	135
3.1. A partir du DEGMA (188 g/mol) .....	136
3.2. A partir de MPEGMA (500 g/mol) .....	138
3.3. A partir de MPEGMA (950 g/mol) .....	141

3.4. A partir de MPEGMA (2 000 g/mol) .....	143
3.5. Comparaison entre les différents MPEGMA en présence de DMA .....	145
3.5.1. Evolution des $C_{tr,DisX}$ .....	145
3.5.2. Détermination des rapports de réactivité .....	147
3.6. Extensions de chaîne réalisées.....	148
3.6.1. Second bloc à partir d'AA uniquement.....	149
3.6.2. Second bloc constitué de VPA et d'AA.....	150
4. Conclusions .....	152
5. Partie expérimentale .....	153
6. Références bibliographiques .....	156
<b>Chapitre 5 : Caractérisation des propriétés superplastifiantes.....</b>	<b>159</b>
1. Introduction .....	160
1.1. Ouvrabilité et fluidité .....	160
1.2. Adsorption et analyses TOC .....	161
1.3. Utilisation d'un nouveau modèle pour déterminer l'adsorption .....	163
2. Evaluations des pâtes de ciment .....	165
2.1. Mesures rhéologiques.....	165
2.2. Courbe d'étalonnage du TOC .....	165
3. Mise en place des références .....	166
3.1. Pâte cimentaire sans adjuvants .....	166
3.2. Ajout d'un superplastifiant de référence.....	167
4. Les copolymères à bloc linéaires .....	169
4.1. Second bloc composé de PAA .....	169
4.1.1. Premier bloc à partir de PEG <sub>112</sub> .....	169
4.1.2. Premier bloc à partir de PEG <sub>45</sub> .....	171
4.1.3. Influence des longueurs du PEG et du PAA sur les résultats des PEG- <i>b</i> -PAA .....	173
4.2. Second bloc composé de PVPA .....	174
4.2.1. Premier bloc à partir de PEG <sub>112</sub> .....	174
4.2.2. Premier bloc à partir de PEG <sub>45</sub> .....	176
4.2.3. Influence des longueurs du PEG et du PVPA sur les résultats des PEG- <i>b</i> -PVPA.....	177
4.3. Second bloc mixte de P(VPA- <i>s</i> -AA) .....	179
4.3.1. Premier bloc à partir de PEG <sub>112</sub> .....	180
4.3.1.1. Influence du rapport VPA/AA dans le second bloc.....	182
4.3.1.2. Influence de la longueur du second bloc.....	183
4.3.2. Premier bloc à partir de PEG <sub>45</sub> .....	185

---

4.3.1.1. Influence du rapport VPA/AA dans le second bloc.....	187
4.3.1.2. Influence de la longueur du second bloc.....	188
4.3.3. Influence des longueurs du PEG sur les résultats des PEG- <i>b</i> -P(VPA- <i>s</i> -AA).....	190
4.4. Comparaison entre les différents copolymères linéaires .....	191
5. Utilisation d'une nouvelle morphologie .....	192
5.1. Caractérisation de la structure.....	193
5.2. Evaluations de ses propriétés superplastifiantes.....	193
6. Conclusions et Perspectives.....	195
7. Partie expérimentale .....	195
8. Références bibliographiques .....	196
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>199</b>



## Remerciements

Cette thèse s'inscrit au sein d'un projet associant le laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivités Chimiques et Photochimiques (IMRCP) et l'entreprise CHRYSO SA.

Je tiens à adresser mes remerciements au Pr Laurent Billon de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour et Pr Laurent Fontaine de l'Université du Maine, de m'avoir fait l'honneur de juger mes travaux en tant que rapporteurs. Je remercie également Dr Corinne Gérardin de l'ENSCM de Montpellier, Dr Eric Deydier de l'Université Toulouse 3 Paul Sabatier et Dr Pascale Boustingorry d'avoir accepté d'être examinateurs.

Je remercie sincèrement Pr Mathias Destarac et Dr Simon Harrisson pour avoir assuré la direction de ces travaux de doctorat, mais également aux autres membres de l'équipe P3R : Dr Stéphane Mazières, Dr Olivier Coutelier.

Je tiens à remercier M Mathias Agnely, Dr Pascal Boustingorry et Dr Frédéric Leising pour la qualité de leur encadrement au sein de CHRYSO mais également leurs conseils et leurs encouragements ainsi que la confiance qu'ils m'ont accordés tout au long de ces années de thèse.

Merci à Amandine et aux autres membres de CHRYSO qui m'ont chaleureusement accueillie et dont leurs compétences et leur grande disponibilité m'ont beaucoup aidé.

Je tiens également à remercier Dr Patrice Castagnolles et Dr Marion Gaborieau de m'avoir accueillie au sein du groupe Macromolecular Characterisation Team ainsi que les nombreuses discussions que nous avons pu avoir et leurs nombreux conseils qui m'ont été bien utiles.

Je remercie également Alix pour son énergie et sa bonne humeur, Adeline pour son soutien sans faille, Xuan pour nos nombreuses discussions, Ihor pour ses blagues, Margaux pour son enthousiasme infailible, Jean Noël pour ses conseils, Marvin avec son esprit taquin et Cécile (Qéqile pour les intimes) avec qui on apprécie de refaire le monde. Je tiens également à exprimer toute ma reconnaissance à ma très chère Lucie (Lulu) pour m'avoir soutenue et parfois m'avoir supportée dans les moments plus difficiles.

Merci à l'ensemble des chercheurs, enseignants, techniciens, ingénieurs et (post)-doctorants rencontrés durant ces années et auprès de qui j'ai pu passer de bons et nombreux moments.

## Remerciements

---

Je remercie tous les membres de ma famille qui m'ont soutenue tout au long de cette épreuve. Je leur suis également très reconnaissante d'être venu assister à ma soutenance et d'avoir partagé ce moment de bonheur avec moi.

## Abréviations

<b>[Monomère]<sub>0</sub></b>	Concentration initiale en monomère	(g.mol <sup>-1</sup> )
<b>[OH<sup>-</sup>]<sub>0</sub></b>	Concentration initiale en hydroxydes	(g.mol <sup>-1</sup> )
<b>Đ</b>	Dispersité	
<b>ε</b>	Rapport molaire du nombre d'unité VPA sur le nombre d'unité AA dans le second bloc d'un copolymère à bloc	
<b>AA</b>	Acide acrylique	
<b>AIBA</b>	Dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-méthyl-propionamide)	
<b>AIBN</b>	Azoisobutyronitrile	
<b>AM</b>	Acide maléïque	
<b>ATRP</b>	Polymérisation radicalaire par transfert d'atome	
<b>CES</b>	Chromatographie d'exclusion stérique	
<b>Conv</b>	Conversion	(%)
<b>C<sub>tr DisX</sub></b>	Constante de transfert du disulfure de xanthate	
<b>DEGMA</b>	Méthacrylate de di(éthylène glycol) méthyle éther	
<b>DEGMA<sub>188</sub></b>	Méthacrylate de di(éthylène glycol) méthyle éther à 188g/mol	
<b>DHB</b>	Acide 2,5-dihydroxybenzoïque	
<b>DisX</b>	Disulfure de xanthate d'éthyle	
<b>DMA</b>	N,N-diméthylacrylamide	
<b>DMF</b>	Diméthylformamide	
<b>dn/dc</b>	Incrément d'indice de réfraction	(mL.g <sup>-1</sup> )
<b>DP<sub>n</sub></b>	Degré de polymérisation moyen en nombre	
<b>DP<sub>n RMN</sub></b>	Degré de polymérisation moyen en nombre déterminé par RMN	
<b>DP<sub>n th</sub></b>	Degré de polymérisation moyen en nombre théorique	
<b>i.c.</b>	Intervalle de confiance	
<b>iBoMA</b>	Méthacrylate d'isobornyle	
<b>IC</b>	Carbone inorganique	
<b>k</b>	Coefficient de vitesse	
<b>k<sub>a</sub></b>	Coefficient de vitesse d'amorçage par le fragment de l'amorceur	
<b>k<sub>act</sub></b>	Coefficient de vitesse d'activation réversible	

<b><math>k_d</math></b>	Coefficient de vitesse de décomposition de l'amorceur	
<b><math>k_{deact}</math></b>	Coefficient de vitesse de désactivation réversible	
<b>KOH</b>	Hydroxyde de potassium	
<b><math>k_p</math></b>	Coefficient de vitesse de propagation	
<b><math>k_t</math></b>	Coefficient de vitesse de terminaison	
<b><math>k_{tc}</math></b>	Coefficient de vitesse de transfert	
<b><math>k_{tr\ DisX}</math></b>	Coefficient de vitesse de transfert du disulfure de xanthate	
<b>LAM</b>	Less activated monomers	
<b>LiOH</b>	Hydroxyde de lithium	
<b>LS</b>	Lignosulfonate de calcium ou de sodium	
<b>M(M)</b>	Masse molaire du monomère	(g/mol)
<b><math>M_A</math></b>	Monomère méthacrylate	
<b>MA</b>	Acrylate de méthyle	
<b>MAA</b>	Acide méthacrylique	
<b>MADIX</b>	Conception macromoléculaire par échange de xanthates	
<b>MALDI-TOF</b>	Matrix-assisted laser desorption/ionization-time of flight	
<b>MALS</b>	Diffusion multi-angle de la lumière	
<b>MAM</b>	More activated monomers	
<b>MMA</b>	Méthacrylate de méthyle	
<b><math>M_n</math></b>	Masse molaire moyenne en nombre	(g.mol <sup>-1</sup> )
<b><math>M_{n\ MALS}</math></b>	Masse molaire moyenne en nombre déterminée par CES-MALS	(g.mol <sup>-1</sup> )
<b><math>M_{n\ RMN}</math></b>	Masse molaire moyenne en nombre déterminée par RMN	(g.mol <sup>-1</sup> )
<b><math>M_{n\ th}</math></b>	Masse molaire moyenne en nombre théorique	(g.mol <sup>-1</sup> )
<b><math>M_{n\ visée}</math></b>	Masse molaire moyenne en nombre théorique visée	(g.mol <sup>-1</sup> )
<b>MPEGMA</b>	Méthacrylate de poly(éthylène glycol) méthyle éther	
<b>MPEGMA<sub>2000</sub></b>	Méthacrylate de poly(éthylène glycol) méthyle éther à 2 000 g/mol	
<b>MPEGMA<sub>500</sub></b>	Méthacrylate de poly(éthylène glycol) méthyle éther à 500 g/mol	
<b>MPEGMA<sub>950</sub></b>	Méthacrylate de poly(éthylène glycol) méthyle éther à 950 g/mol	
<b><math>M_w</math></b>	Masse molaire moyenne en poids	(g.mol <sup>-1</sup> )
<b><math>M_{w\ MALS}</math></b>	Masse molaire moyenne en poids déterminée par CES-MALS	(g.mol <sup>-1</sup> )

---

<b>N<sub>A</sub></b>	Nombre d'unité dans le bloc adsorbeur
<b>NaOH</b>	Hydroxyde de sodium
<b>NaStS</b>	Vinylbenzènesulfonate de sodium
<b>NH<sub>4</sub>OH</b>	Ammoniaque ou hydroxyde d'ammonium
<b>NMP</b>	Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
<b>NVP</b>	N-vinyl pyrrolidone
<b>P(LAM)</b>	Polymère synthétisé à partir de LAM
<b>P(MAM)</b>	Polymère synthétisé à partir de MAM
<b>P(<i>t</i>-BuMA)</b>	Poly(méthacrylate de <i>tert</i> -butyle)
<b>P<sup>•</sup></b>	Radical propagateur
<b>PAA</b>	Poly(acide acrylique)
<b>PC</b>	Polycarboxylate
<b>PEG</b>	Poly(éthylène glycol)
<b>PiBoMA</b>	Poly(méthacrylate d'isobornyle)
<b>PMA</b>	Poly(acrylate de méthyle)
<b>PMMA</b>	Poly(méthacrylate de méthyle)
<b>PRDR</b>	Polymérisation radicalaire par désactivation réversible
<b>PTFEMA</b>	Poly(méthacrylate de 2,2,2-trifluoéthyle)
<b>PVAc</b>	Poly(acétate de vinyle)
<b>PVP</b>	Poly(vinyle pyrrolidone)
<b>PVPA</b>	Poly(acide vinylphosphonique)
<b>PVPA-X<sub>1</sub></b>	Poly(acide vinylphosphonique) terminé par une fonction xanthate
<b>RAFT</b>	Polymérisation radicalaire par transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible
<b>RITP</b>	Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse
<b>RMN</b>	Résonance magnétique nucléaire
<b>SMFC</b>	Formaldéhyde mélamine sulfonaté
<b>SNFC</b>	Formaldéhyde naphthalène sulfonaté
<b>SP</b>	Superplastifiant
<b>SP<sub>réf</sub></b>	Superplastifiant phosphonate de référence
<b><i>t</i>-BuMA</b>	Méthacrylate de <i>tert</i> -butyle

<b>TC</b>	Carbone total
<b>TFEMA</b>	Méthacrylate de 2,2,2-trifluoéthyle
<b>THF</b>	Tétrahydrofurane
<b>TOC</b>	Carbone organique total
<b>UV</b>	Ultra-violet
<b>V-70</b>	2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)
<b>VAc</b>	Acétate de vinyle
<b>V<sub>p</sub></b>	Vitesse de propagation
<b>VPA</b>	Acide vinylphosphonique
<b>V<sub>tr DisX</sub></b>	Vitesse de transfert du disulfure de xanthate
<b>X<sub>1</sub></b>	Acide 2-[(éthoxythiocarbonyl)thio] propionique

## **Glossaire**

**Béton autoplaçant** : Les Bétons autoplaçants sont hyperfluides et se mettent en place, sans vibration, sous l'effet de leur propre poids et de leurs caractéristiques d'écoulement. Ils épousent ainsi des formes de coffrage complexes.

**Fausse prise** : Epaissement brusque d'une pâte de ciment avant la prise (telle que définie dans l'essai de prise). Elle se produit avec des ciments riches en gypse, par formation d'ettringite en masse lors du gâchage

**Gâchage** : Action de délayer le plâtre, le ciment, le mortier.

**Jeune âge** : Début de sa prise et de son durcissement, en parlant d'un matériau à prise hydraulique (béton, plâtre, etc.).

**Période dormante** : Aucune évolution de la pâte ne semble se produire. Les réactions chimiques ont pourtant commencé : des ions passent en solution dans l'eau durant cette phase (ions calcium, silicates, hydroxydes et sulfates). Quand l'eau de gâchage est saturée en ions, le début de la prise se produit. Le pH de la solution augmente, ce qui ralentit la dissolution des constituants

**Ressuage du béton** : l'eau qui remonte ; Remontée d'eau à la surface d'un coulis de ciment, d'un mortier ou d'un béton après la mise en place et le compactage

**Voussoirs** : Élément courbe préfabriqué en béton ou en fonte, assemblé par compression, pour former le revêtement d'un tunnel.



## **Introduction générale**

Cette thèse s'inscrit au sein d'un projet associant le laboratoire des Interactions Moléculaires et Réactivités Chimiques et Photochimiques (IMRCP) et l'entreprise CHRYSO SA. La thèse a été axée sur deux domaines précis, à savoir la synthèse de copolymères d'architectures et de compositions contrôlées par polymérisation radicalaire par désactivation réversible RAFT/MADIX et l'étude des propriétés superplastifiantes des copolymères sur les pâtes de ciment.

Une partie des travaux de la thèse a été axée sur la réalisation de superplastifiants pour des applications dans le béton. Grâce à ses qualités comme la durabilité, la résistance mécanique et environnementale, le béton est présent dans de nombreux domaines. Les réalisations à base de bétons et de ciment nécessitent de répondre à des contraintes de plus en plus diverses. L'emploi d'additifs lors de la réalisation des bétons permet de répondre à ces différentes exigences. En effet l'industrie cimentière propose des ciments possédant des caractéristiques précises et adaptées à des domaines d'emploi déterminés. Il existe une gamme étendue de ciment ayant une composition, une résistance, une vitesse de prise et de durcissement variables selon les besoins.

La majeure partie des additifs utilisés dans les pâtes de ciment sont des polymères. En effet l'application des polymères prend une place considérable et toujours grandissante dans l'industrie et dans la vie de tous les jours. La synthèse de polymères peut être réalisée d'après différents modes de polymérisation. Cependant la polymérisation radicalaire est la plus répandue car elle peut être appliquée à de très nombreux monomères. Cependant le manque de contrôle de la croissance des chaînes a des conséquences sur les polymères obtenus comme un contrôle limité des masses molaires moyennes, des dispersités élevées et une grande difficulté voire une impossibilité de former des copolymères d'architectures contrôlées. La découverte de la polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) a permis de compenser les inconvénients de la polymérisation radicalaire conventionnelle. Le développement de la PRDR a connu un engouement fulgurant au cours de ces vingt dernières années. Différentes méthodes de PRDR ont été développées comme par exemple la NMP, l'ATRP, l'ITP, la RAFT etc. La technique de polymérisation étudiée au cours de la thèse est la polymérisation RAFT/MADIX. Elle a l'avantage de pouvoir polymériser des monomères hydrosolubles acides comme l'acide acrylique et l'acide vinylphosphonique dans l'eau, deux monomères d'intérêt pour ce travail.

Très peu de techniques de PRDR permettent de synthétiser des copolymères à blocs à base de monomères de réactivités très différentes comme les méthacrylates et les monomères vinyliques. Le recours fréquent des monomères méthacrylates dans les compositions des superplastifiants nous a incité à développer une méthode originale de synthèse de copolymères à blocs utilisant un agent de transfert disulfure de xanthate (DisX) nous permettant d'atteindre l'objectif fixé.

Les travaux de cette thèse ont été ainsi divisés en cinq parties. Le **chapitre 1** présente les différentes études bibliographiques retraçant l'hydratation du béton, ainsi que le développement d'additifs et leur mode d'action. L'évolution de la structure chimique des superplastifiants a finalement été détaillée dans cette partie.

Le **chapitre 2** s'est intéressé à l'étude de la polymérisation RAFT/MADIX de l'acide vinylphosphonique (VPA) dans un milieu aqueux. L'amélioration de sa conversion finale ainsi que la cinétique de polymérisation a été étudiée en modifiant l'acidité du milieu réactionnel mais également par l'ajout d'un comonomère. La synthèse de plusieurs copolymères à blocs PEG-*b*-PVPA et PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) a également été réalisée.

Le **chapitre 3** est consacré à l'étude de la polymérisation radicalaire du méthacrylate de méthyle (MMA) en présence de disulfure de xanthate (DisX). L'influence de paramètres comme la concentration initiale des réactifs sur la cinétique de polymérisation et les caractéristiques macromoléculaires des PMMAs synthétisés a été évaluée. Un mécanisme réactionnel a été proposé. L'intérêt de cette étude était de synthétiser des copolymères à blocs en deux étapes, la deuxième étape pouvant être apparentée à un procédé RAFT/MADIX impliquant des extrémités xanthate. Cette étude a été étendue à plusieurs monomères méthacrylates.

Suivant une stratégie similaire, le **chapitre 4** a employé le DisX lors de la polymérisation radicalaire de méthacrylate de poly(éthylène oxyde) méthyle éther (MPEGMA). L'amélioration de la polymérisation des MPEGMA a été étudiée par l'utilisation du N,N-diméthylacrylamide comme comonomère. La synthèse d'un second bloc constitué d'acide acrylique (AA) et de VPA a ensuite été effectuée.

Le **chapitre 5** a été dédié à l'étude des performances des copolymères sur la fluidité du béton à différents dosages. Les copolymères à blocs utilisés ont été comparés à un superplastifiant fonctionnalisé par des groupements phosphonates qui a servi de référence.

## Chapitre 1 :

# Synthèse bibliographique

## 1. Ciment et béton

Le béton est au XXIème siècle l'un des matériaux de construction les plus utilisés au monde. Il est présent dans notre vie de tous les jours sous différentes formes et pour différentes fonctions. En effet, il est utilisé comme matériau de construction dans le domaine des travaux publics pour la création de routes, de ponts, de barrages etc. Mais il peut également être transformé en surface pour répondre à des enjeux esthétiques comme par l'ajout de pigments pour obtenir certaines teintes, ou bien subir des traitements de surface afin d'obtenir une surface lisse, rugueuse, de créer des creux, des reliefs et des motifs décoratifs.

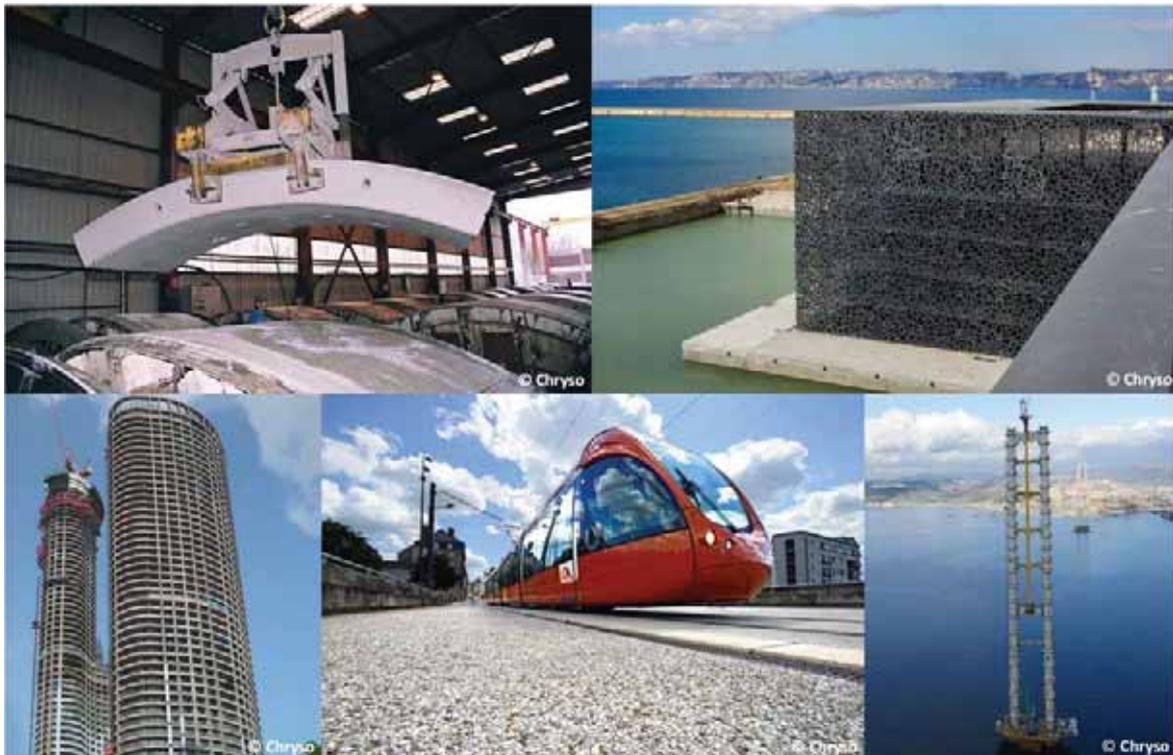
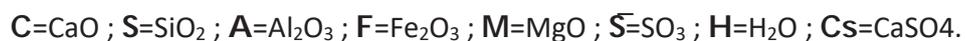


Figure 1 : Quelques réalisations créées à partir de béton (Voussoirs, MUCEM, World One Tower, utilisation de désactivants et pont d'Izmit)

### 1.1. Notions générales concernant le domaine cimentaire

Dans le domaine cimentaire, une notation particulière est employée afin de faciliter l'écriture des réactions. Pour cela, il est d'usage d'écrire comme suit les divers composés par la première lettre de l'oxyde à la place de la formule chimique entière :



Dans la suite de ce chapitre, cette notation sera utilisée.

Une distinction doit être faite entre béton et ciment. Le ciment est principalement constitué de clinker, une poudre issue du chauffage et du broyage de minéraux, composée de silice, de chaux, d'alumine et d'oxyde ferrique. Ces quatre minéraux sont présents sous quatre phases cristallines anhydres ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ ), comme détaillé dans le Tableau 1. Les pourcentages massiques associés représentent la quantité de chaque phase dans le clinker de Portland, un clinker couramment employé dans l'industrie du béton.

Les autres composants éventuels présents dans le ciment sont le laitier de haut fourneau, des cendres volantes, du calcaire, de fumées de silice, et d'autres minéraux.

**Tableau 1 : Description des différents anhydres présents dans le ciment ainsi que leurs noms, leurs formules chimiques et le pourcentage massique de chaque phase dans le clinker**

Notation symbolique	Nom	Formule chimique	Pourcentage massique dans le clinker
$C_3S$	Silicate tricalcique ou alite	$3 CaO, SiO_2$	60 - 65
$C_2S$	Silicate dicalcique ou belite	$2 CaO, SiO_2$	10 - 20
$C_3A$	Aluminate tricalcique	$3 CaO, Al_2O_3$	8 - 12
$C_4AF$	Alumino-ferrite tetracalcique	$4 CaO, Al_2O_3, Fe_2O_3$	8 - 10

Le béton, quant à lui, est constitué de ciment mélangé avec de l'eau et des granulats (sable et pierre) comme synthétisé sur la Figure 2. Chacun de ces trois éléments jouent un rôle bien défini permettant d'obtenir la résistance mécanique et la dureté du béton. Les granulats jouent le rôle de squelette en empêchant les fissures de se propager sur une large section. Le ciment est un liant hydraulique qui durcit au contact de l'eau acquérant une résistance mécanique et une stabilité. Le mélange ciment-eau ou pâte de ciment apporte la résistance mécanique et la dureté du matériau et joue le rôle de colle entre les différentes matières (granulats et phases cimentaires).

Le mortier est un mélange de ciment, d'eau et de sable. (Figure 2) Il est utilisé en maçonnerie comme élément de liaison, de scellement ou comme enduit.

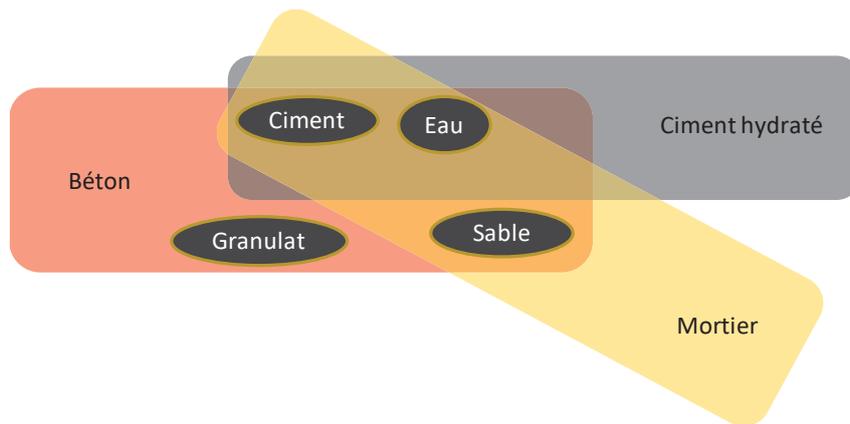


Figure 2 : Présentation schématique de la composition et de la différence entre un béton, un mortier et le ciment hydraté

## 1.2. Cinétique d'hydratation

Les quatre phases anhydres du ciment ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$  et  $C_4AF$ ) possèdent chacune des caractéristiques d'hydratation différentes. La mise en contact du ciment avec de l'eau déclenche une série de réactions conduisant à de nouveaux composés appelés hydrates qui produisent une matrice dense et stable qui va induire un durcissement à long terme. Ces phénomènes complexes sont basés sur la dissolution des phases anhydres puis la saturation de la solution interstitielle et la précipitation des phases hydratés [1–3]. Les hydrates précipités sont insolubles et forment une masse rigide.

Les réactifs de départ étant sous forme de poudre, ce sont des réactions hétérogènes : elles ont lieu à la fois en solution et à l'interface entre la surface des grains de ciment et la solution interstitielle. De nombreuses études réalisées sur l'hydratation du ciment [4–6] ont montré la formation de ces hydrates et le développement de microstructures spécifiques qui dépendent des composés présents en solution, des réactions aux interfaces et de celles à l'état solide. La série de réactions impliquées dans ces divers processus est complexe, par conséquent seules les principales seront décrites ci-après.

### 1.2.1. Réactions des silicates avec l'eau

L'hydratation des silicates anhydres ( $C_2S$  et  $C_3S$ ) conduit à toute une famille de silicates de calcium hydrates (notée C-S-H) mais également à des hydroxydes de calcium ou portlandite (noté CH et de formule chimique  $Ca(OH)_2$ ) [7] suivant les réactions schématiques suivantes :



Le C-S-H est un composant important de ciment hydraté, il est le lien hydraulique du ciment devenant ainsi le principal responsable des propriétés mécaniques du ciment [8]. Cependant il existe toute une famille de C-S-H formé empêchant ainsi de définir clairement la structure des C-S-H produits lors de l'hydratation [9]. Le rapport Ca/Si dans les C-S-H dépend de la composition de l'environnement dans lequel ils se sont formés.

De nombreux mécanismes ont été proposés décrivant les réactions mises en jeu lors de l'hydratation des C<sub>3</sub>S [10–14]. Taylor [3] a rassemblé la plupart des mécanismes de dissolution du C<sub>3</sub>S. Ce processus se divise en trois parties :

- i. La réaction initiale entre les C<sub>3</sub>S et la solution interstitielle, principalement les ions Ca<sup>2+</sup>,
- ii. Une période d'induction menant à l'augmentation de la concentration en Ca<sup>2+</sup> et OH<sup>-</sup> dans la solution interstitielle,
- iii. Une accélération durant laquelle la nucléation puis la croissance de portlandite et de C-S-H sont observées.

Les particules de C-S-H sont de taille nanométrique (entre 1 et 100 nm), cependant par leur structure variable due à l'avancement de la réaction d'hydratation et de l'espace disponible [15], elles peuvent également contenir d'autres produits en solution solide.

Des produits similaires à ceux obtenus avec C<sub>3</sub>S sont aussi produits lors de l'hydratation des C<sub>2</sub>S. Cependant la vitesse de réaction est plus lente. Cela implique que les produits synthétisés possèdent un rôle beaucoup moins important dans la structuration des pâtes de ciment au début de l'hydratation mais interviennent quand même dans la résistance finale du matériau.

### 1.2.2. Réactions des aluminates avec l'eau et l'action du gypse

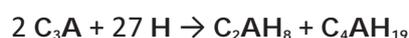
L'hydratation des aluminates anhydres (C<sub>3</sub>A) peut provoquer une réaction très violente et si rien ne l'empêche, cette réaction peut mener à une prise éclair et irréversible du matériau entraînant de pauvres propriétés mécaniques [16–18]. La première étape de l'hydratation est un phénomène de dissolution du C<sub>3</sub>A puis de précipitation d'aluminates. La dissolution a lieu au niveau de la surface du grain en contact avec l'eau suivant l'équation suivante :



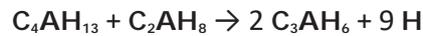
Cependant la saturation en ions calcium et aluminate est vite atteinte et il y a alors précipitation ou reprécipitation de l'hydrate :



En regroupant les deux précédentes réactions et en utilisant une notation cimentaire, l'équation de la dissolution puis de la reprécipitation est la suivante :

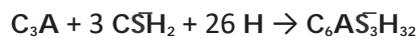


Les hydrates alors formés sont thermodynamiquement instables et ont tendance à adopter la structure cubique  $C_3AH_6$ . Ce changement de structure se produit en deux étapes :

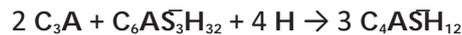


Ces réactions sont très rapides et conduisent rapidement à des composés solides entraînant la prise en masse. Cependant, cette réaction peut être modérée par la présence de sulfate de calcium (gypse, noté  $CSH_2$ ).

En présence de  $CSH_2$ , il y a formation d'ettringite ( $C_6AS_3H_{32}$ ) :



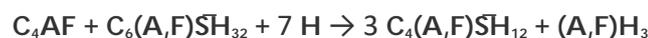
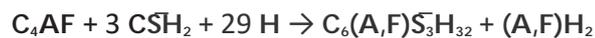
Lorsqu'il n'y a plus de  $CSH_2$ , un autre phénomène est observé. L'ettringite formé se redissout apportant une nouvelle source d'ions sulfates. Puis le  $C_3A$  qui n'a pas encore été consommé réagit en formant des monosulfoaluminates de calcium ( $C_4ASH_{12}$ ) :



Par l'addition de sulfate de calcium (gypse, noté  $CSH_2$ ) dans le clinker, il est alors possible de réguler la prise : pas de prise éclair mais une prise plus lente du béton.

### 1.2.3. Réactions des ferroaluminates tetracalcique avec l'eau

L'hydratation des phases contenant l'aluminoferrite tricalcique ( $C_4AF$ ) est encore mal connue, mais elle peut être résumée en deux réactions modèles :

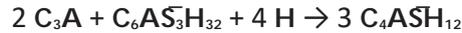
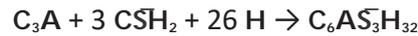


Ces réactions libèrent peu de chaleur et le  $C_4AF$  contribue en de très moindres mesures au développement de la résistance des ciments.

### 1.2.4. Cinétique d'hydratation du ciment : Bilan

L'eau dissout les différentes phases anhydres créant des phases hydratées peu solubles voire insolubles. Les principales réactions qui ont lieu lors du processus d'hydratation sont les suivantes [3] :





Les hydrates formés à partir de  $C_4AF$  sont similaires à ceux formés avec  $C_3A$ .

Le Tableau 2 ci-dessous récapitule les principales phases hydratées :

**Tableau 2 : Récapitulatif des principales phases constituant le ciment hydraté ainsi que leur phase anhydre d'origine**

Phase anhydre d'origine	Notation cimentière	Nom
$C_2S$ et $C_3S$	C-S-H	Silicate de calcium hydraté
$C_2S$ , $C_3S$ et $C_3A$	CH	Portlandite
$C_3A$	$C_3AH_6$	Katoïte
	$C_6AS_3H_{32}$	Ettringite
	$C_4ACSH_{12}$	Monosulfoaluminate
	$C_4AH_x$	Aluminate de calcium hydraté
	$C_2AH_8$	

Les réactivités relatives de ces différents composés minéraux avec l'eau sont, dans le cas général, données comme  $C_3A > C_3S > C_2S \approx C_4AF$ , cependant elles peuvent varier considérablement en fonction du degré de substitution de leur structure cristalline et leur ion métallique. Bien que le  $C_3S$  soit l'élément prédominant dans le ciment Portland, c'est  $C_3A$  qui est le plus réactif et ainsi s'hydrate en premier.

Le ciment alors formé est constitué principalement de phases cristallines et quasi-amorphes (nanocristallines). Cependant chaque produit obtenu possède une structure et une composition qui varient au cours du temps mais aussi changent selon l'environnement.

## 2. Adjuvants pour béton

Les adjuvants dans le ciment et le béton permettent d'améliorer les propriétés physiques, chimiques et de mise en œuvre des ciments frais et durs, en altérant et modifiant les réactions d'hydratation. Les bétons modernes incorporent souvent de nombreux composés chimiques, dont chacun peut interagir avec les différents constituants du ciment et dans la plupart des cas influencer l'hydratation. Cependant il arrive parfois que l'effet de ces ajouts sur les propriétés du

béton frais ou durci puisse être difficile à expliquer, particulièrement dans les systèmes cimentaires contenant des adjuvants minéraux comme des pouzzolanes ou de l'enduit.

Il y a une distinction entre additifs et adjuvants d'après la norme NF EN 934-2 : un adjuvant est incorporé à faible dose (inférieure à 5% de masse du ciment) alors qu'un additif est incorporé à plus haute teneur (supérieure à 5%).

Il existe une grande variété d'adjuvants pour le ciment et le béton [19,20]. La norme NF EN 934-2 classe ces composés selon la fonction qu'ils effectuent, par exemple comme adjuvants améliorant la viscosité, comme réducteur d'eau, comme entraîneur d'air, ainsi qu'en diminuant l'effet de retrait, entre autres [21]. Une liste exhaustive reliant certains adjuvants utilisés et leurs propriétés sur le béton et le ciment est présentée dans le Tableau 3 ci-dessous :

Tableau 3 : Utilisation des adjuvants en fonction des propriétés souhaitées

Propriétés	Adjuvants							
	Réducteurs d'eau	Plastifiants	Superplastifiants	Accélérateurs de	Accélérateurs de prise	Retardateurs de prise	Entraîneurs d'air	Hydrofuges de masse
Ouvrabilité		+	+				+	
Temps de prise					-	+		
Résistance	court terme (3 jours)	+	+	+	+	-	-	
	long terme (>28 jours)	+		+	=	+	-	
Création d'un réseau de microbulles d'air							+	
Résistance au gel	+						+	
Compacité	+	+						
Etat de surface		+					+	
Perméabilité sous pression hydraulique			-					-

## 2.1. Adjuvants agissant sur la prise et le durcissement

Les accélérateurs précipitent la prise en diminuant le début et la fin de prise et en développant plus tôt la résistance du ciment. Ce sont le chlorure de calcium et le nitrate de calcium qui sont les plus couramment utilisés. Ces composés ont pour but de former des germes de cristallisation dans le système cimentaire pendant la prise [22].

Les retardateurs, quant à eux, repoussent la prise ou le durcissement du ciment en rallongeant le début et la fin de la prise. Ce sont des sucres, des composés carboxylés et des lignosulfonates qui sont principalement employés.

## 2.2. Adjuvants modifiant les propriétés du béton

Cette catégorie regroupe des adjuvants qui donnent une propriété particulière au béton.

### 2.2.1. Modificateurs de la perméabilité du béton par des hydrofuges de masse

Il existe deux types d'hydrofuges : les hydrofuges de masse qui sont incorporés dans le béton lors de leur confection ; les hydrofuges de surface employés comme enduits superficiels. Ces composés obstruent les pores des mortiers et bétons, et augmentent l'imperméabilité.

Les hydrofuges de masse vont diminuer la perméabilité et l'absorption capillaire du béton procurant ainsi une bonne étanchéité au produit final. Ce sont généralement des composés à base d'acides gras ou de leurs dérivés (stéarates) ou des matières fines de type bentonite.

### 2.2.2. Entraîneurs de l'air au sein du béton

Pour éviter des contraintes induites par des cycles gel-dégel, il est nécessaire de répartir de manière homogène des microbulles d'air au sein du ciment. Le béton obtenu possède donc une plus grande résistance au gel. En effet la présence de ce réseau de microbulles limite le développement des contraintes dues au gel de l'eau interstitielle. Pour obtenir cette répartition, des agents bullant ou des entraîneurs d'air sont utilisés comme par exemple des huiles minérales sulfonées ou des huiles végétales, ou bien encore des tensioactifs.

### 2.2.3. Adjuvants retenant de l'eau

Les rétenteurs d'eau sont des molécules colloïdales ou des dérivés de la cellulose. Ils régulent l'évaporation de l'eau et améliorent l'homogénéité et la stabilité du mélange. Avec ces stabilisants, le ressuage, c'est -à-dire la remontée d'eau à la surface après la mise en place du béton, est diminué de moitié environ. Ces composés confèrent au béton et au mortier durcis une structure cristalline dense et compacte améliorant les résistances mécaniques du matériau final.

Ces produits sont compatibles avec les différents types de ciments et ne représentent aucune toxicité vis-à-vis de l'eau potable.

### 2.3. Adjuvants améliorant l'ouvrabilité

Ces adjuvants modifient les propriétés rhéologiques du béton avant le début de la prise, en abaissant le seuil de cisaillement et ainsi modifiant la viscosité de la pâte de ciment. Il existe trois types de fluidifiants [23] :

- Ceux augmentant la fluidité en conservant la même teneur en eau ;
- Ceux conservant la même fluidité mais en utilisant une quantité d'eau moindre ;
- Ceux combinant les deux effets.

Ces adjuvants vont être détaillés dans la partie suivante et davantage de détails vont être fournis, notamment sur l'évolution de ces composés et sur le mode d'action de ces fluidifiants ou réducteurs d'eau.

Il existe de nombreux adjuvants utilisés pour diverses propriétés. Cependant, uniquement ceux améliorant la mise en œuvre ont été étudiés plus en détails.

## 3. Superplastifiants

Des progrès substantiels ont été réalisés dans le domaine du béton ces dernières décennies, notamment le développement de nouveaux types de ciments à hautes performances avec des caractéristiques et des propriétés spécifiques comme par exemple la durabilité, la robustesse, et la création d'un béton autoplaçant qui possède la capacité de se mettre en place sous l'effet de son poids uniquement. Les adjuvants organiques ont particulièrement joué un rôle prépondérant et même, selon certains auteurs [24], plus fondamental que le ciment lui-même dans ces avancées.

La présence d'eau est nécessaire pour l'hydratation du ciment et du béton. Il en faut suffisamment pour obtenir une bonne résistance mécanique mais pas trop non plus. En effet plus la quantité d'eau ajoutée est importante, plus il y a création de fragilité dans le produit durci. Les superplastifiants sont couramment utilisés dans les bétons afin d'améliorer la mise en œuvre des systèmes cimentaires en diminuant la teneur en eau. Le système ciment-eau est très sensible à l'addition de superplastifiants, par exemple une faible quantité de ces adjuvants affecte de manière efficace les propriétés d'exploitation et de réalisation.

Le comportement des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons contenant des superplastifiants dépend de plusieurs paramètres :

- le type, la composition chimique et la structure moléculaire de ces adjuvants influencent les propriétés rhéologiques comme la viscosité, la limite d'élasticité apparente, l'affaissement du béton. [25–30]
- la composition chimique des ciments, leur surface spécifique, la présence de minéraux additionnels ou d'autres types de mélange ainsi que les phases hydratées formées durant les premiers temps de l'hydratation affectent le comportement des superplastifiants dans les pâtes cimentaires, les mortiers et les bétons [31–38].

L'ajout de ces superplastifiants peut entraîner des effets indésirables ou des incompatibilités lors de leur utilisation. Malgré le nombre croissant de recherches menées sur ces adjuvants, des problèmes persistent quant à leur utilisation dans des systèmes cimentaires, comme l'apparition d'un retard de prise de la pâte de ciment, de faibles comportements à l'écoulement, et l'affaissement précoce pouvant être le résultat d'une incompatibilité entre le clinker et le superplastifiant. Ces problèmes d'interaction [24] peuvent être approximativement classés en deux groupes distincts :

- ceux causés par l'addition des adjuvants sur la réaction d'hydratation du ciment ;
- ceux causés par l'adsorption des additifs sur les particules de ciment.

Il existe plusieurs familles distinctes de fluidifiants ou superplastifiants. La structure chimique de ces familles a été représentée dans la Figure 3 ainsi que le pourcentage caractéristique de réduction d'eau.

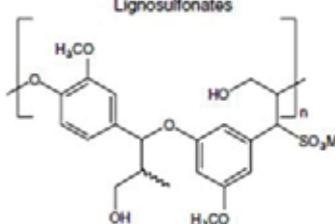
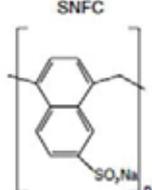
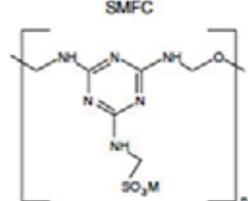
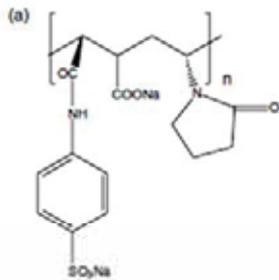
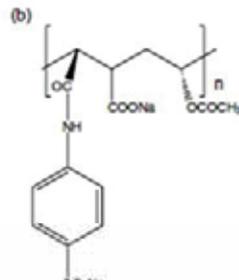
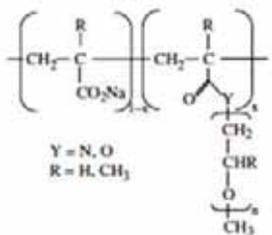
Réduction d'eau (%)	Structure des polymères
5-10	<p>Lignosulfonates</p> 
10-20	<p>SNFC</p>  <p>SMFC</p> 
10-25	<p>Copolymères vinyliques</p> <p>(a)</p>  <p>(b)</p> 
20-40	<p>Polycarboxylates</p>  <p>Y = N, O R = H, CH<sub>3</sub></p>

Figure 3 : Représentation des principaux dispersants utilisés dans le domaine cimentaire ainsi que leur gamme caractéristique de réduction d'eau [39]

### 3.1. Superplastifiants de première génération

#### 3.1.1. Lignosulfonates de calcium ou de sodium

Les lignosulfonates de calcium ou de sodium (LS) sont parmi les premiers dispersants utilisés dans les bétons. Ce sont des polyélectrolytes anioniques, solubles dans l'eau et issus des sous-produits de la production de pâte de bois à l'aide de sulfite. Ces polymères sont récupérés à partir des liquides résiduels provenant du broyage des sulfites, et les lignosulfonates de calcium sont ensuite précipités par l'addition d'hydroxyde de calcium en excès. Les LS possèdent une distribution de masse moléculaire très large. Une analyse des structures complexes de ces

molécules a été récemment réalisée par Zhor [40]. Cependant en raison de leur structure chimique complexe et les variations inévitables dans leurs compositions dues à leur origine naturelle, il n'est pas surprenant que les LS aient de faibles performances. Ils sont, par conséquent, généralement désignés comme de simples réducteurs d'eau plutôt que des réducteurs d'eau haut de gamme. Les LS, en raison de leur faible coût, sont encore largement utilisés dans de nombreuses applications dans la fabrication du béton. Ils peuvent aussi agir comme adjuvants de broyage dans le cas du ciment et comme défloculants pour des suspensions dans le même domaine d'activité.

Cependant l'utilisation des LS comme superplastifiants [24] provoque parfois un affaissement précoce important du béton contenant des cendres volantes dans le ciment. En général, la prise de la pâte de ciment est le résultat de l'hydratation de l'alite ( $C_3S$ ) et de la phase interstitielle (constituée de  $C_3A$  et  $C_4AF$ ). Cependant la rigidité, quant à elle, correspond à l'accélération de l'hydratation de la phase interstitielle uniquement et se produit principalement dans l'heure juste après le mélange avec de l'eau. Cette hydratation est malheureusement affectée par la concentration des ions  $Ca^{2+}$ ,  $SO_4^{2-}$  et  $OH^-$  présents dans l'eau de gâchage [41] dépendant directement des quantités des alcali de sulfate, du gypse ( $CSH_2$ ) et de la chaux libre ( $CaO$ ) dans le ciment lors des premiers instants suivants le mélange avec l'eau, puis de la réaction d'hydratation de l'alite ( $C_3S$ ). Si la concentration en ions est assez élevée, de petits cristaux d'ettringite se forment recouvrant la phase interstitielle n'ayant pas réagi, et la réaction d'hydratation se ralentit. Mais, s'il y a une faible concentration en ions, de grandes quantités d'ettringite sont produites sous la forme de grosses aiguilles et dans ce cas, l'hydratation de la phase interstitielle continue de produire de grandes quantités d'ettringite. Cet effet va provoquer une rigidification rapide du béton qui va ensuite s'affaisser, ce phénomène se nomme la fausse prise [42].

Le taux de saturation en chaux, calculé à partir de la concentration de  $Ca^{2+}$  et  $OH^-$  dans l'eau de gâchage, varie au cours de l'hydratation. Or lorsque la LS est ajoutée à la pâte de ciment, cette variation du taux de saturation est toujours inférieure aux valeurs obtenues pour une pâte de ciment sans additifs ou avec des fluidifiants comme des mélamines ou des naphthaléniques [43]. En effet les fluidifiants LS utilisent les ions  $Ca^{2+}$  présents dans l'eau de gâchage. Or, les cendres volantes fixent également les ions  $Ca^{2+}$ , leur concentration disponible dans le béton contenant à la fois des cendres volantes et des adjuvants LS est considérablement réduite. Sur la base de ces résultats, les phénomènes de perte d'affaissement et de raideur sont provoqués par la production de grandes quantités d'ettringite consécutive à la faible concentration en ions dans le milieu. Par conséquent afin d'éviter la rigidité induite par la fixation du  $Ca^{2+}$ , il est donc nécessaire de conserver suffisamment de chaux libre (0,5% ou plus) dans le ciment pour éviter la rigidité dans le béton préparé en utilisant un mélange à base de LS et de cendres volantes.

### 3.1.2. Sels sulfonés de polycondensés de naphthalène et de formaldéhyde, et de mélamine et de formaldéhyde

Il existe deux catégories de sels sulfonés de polycondensés comme présentées dans la Figure 3 : les sels sulfonés de polycondensés de naphthalène et de formaldéhyde (SNFC) couramment appelés les polynaphthalènes sulfonates, et les sels sulfonés de polycondensés de mélamine et de formaldéhyde (SMFC).

Les SNFC ont été introduits dans l'industrie du ciment dans les années 1960 et ont été, par la suite, largement utilisés et étudiés. Leur représentation usuelle est le poly- $\beta$ -naphthalène sulfonate de sodium (Figure 3), même si d'autres structures plus complexes ont été synthétisées [44].

La fluidité du mortier et du béton préparés en ajoutant une quantité constante de polymères SNFC varie considérablement selon le lot, la catégorie, et le type de ciment [24]. Ces adjuvants organiques possèdent un groupe hydrophile (la partie sulfonique) et aussi un groupe hydrophobe (la partie naphthalène). En s'adsorbant sur les particules de ciment, ils leur confèrent un potentiel négatif par la dissociation du groupe sulfonique ( $\text{SO}_3^-$ ). Les particules de ciment sont ainsi repoussées les unes des autres par des forces électrostatiques, fluidifiant la pâte.

Une particule de ciment peut contenir divers minéraux, or les superplastifiants de ce type ne s'adsorbent pas uniformément sur les particules de ciment, mais plutôt suivant la nature des phases minérales présentes dans le milieu. Par exemple, ils s'adsorbent moins sur l'alite ( $\text{C}_3\text{S}$ ) et la bélite ( $\text{C}_2\text{S}$ ), mais beaucoup plus sur  $\text{C}_3\text{A}$ ,  $\text{C}_4\text{AF}$ , et la chaux libre ( $\text{CaO}$ ) [45,46]. L'adsorption des adjuvants à base de poly- $\beta$ -naphthalène sulfonate de sodium se montre beaucoup plus inégale sur les minéraux de clinker que l'adsorption des LS.

Pour conserver une fluidité élevée, il est souhaitable que l'adjuvant soit uniformément réparti et adsorbé sur la surface des particules de ciment. Cependant afin d'obtenir une adsorption uniforme pour les SNFC, la quantité d'adjuvant doit être optimale. La quantité d'additifs nécessaires fluctue parfois considérablement selon la composition minérale de clinker, le type de gypse, et la teneur en autres composants du ciment.

Les SMFC ont été introduits dans l'industrie du ciment au même moment que les SNFC. Ils sont majoritairement utilisés sous forme de chaînes linéaires [44]. L'addition de ces polymères, dans les proportions optimales, permet d'obtenir une porosité plus faible, une force mécanique plus élevée et une meilleure résistance aux environnements agressifs.

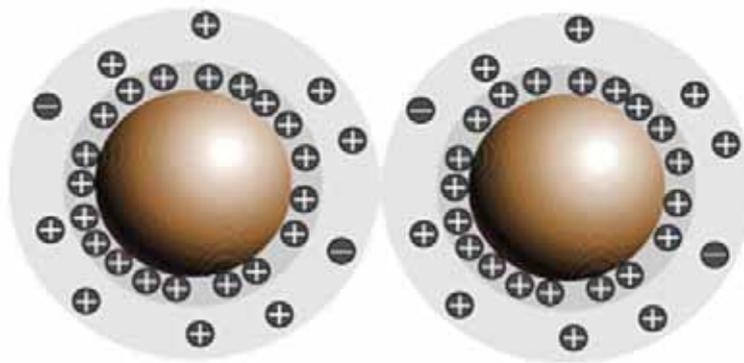
Les polymères SMFC possèdent un comportement similaire aux polymères SNFC vis-à-vis des pâtes de ciment et des bétons, notamment concernant l'adsorption préférentielle sur les

aluminiums tricalciques  $C_3A$  par exemple [46], ou par le retard observé sur la réaction d'hydratation lors des premiers instants suivant la mise en contact des pâtes avec l'eau [47].

Cependant depuis quelques années, plusieurs pays européens limitent voire interdisent l'utilisation de formaldéhyde. En effet le formaldéhyde est classé dans la catégorie 3 des substances cancérogènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction [48–51]. Il est connu pour ses effets irritants sur les yeux, la gorge et le nez. L'utilisation de superplastifiants contenant du formaldéhyde est, pour les mêmes raisons, très réglementée voire même proscrite dans certains cas.

### 3.1.3. Bilan

Les superplastifiants ioniques décrits précédemment ont une action de dispersion due à leur répulsion électrostatique, caractérisée par un  $\zeta$ -potentiel négatif (Figure 4). Ces polymères constituent les superplastifiants de première génération [38].



**Figure 4 : Schéma représentant la répulsion stérique produit entre les grains de ciment par l'utilisation de SNFC ou SMFC par exemple.**

Au cours de l'hydratation du ciment, la présence de superplastifiants de type ioniques (LS, SNFC et SMFC) stabilise et prolonge, de plusieurs heures, les deux premières étapes de l'hydratation de béton (les réactions initiales puis une période dormante correspondant à une période où aucune évolution de la pâte ne semble se produire). De plus leur présence permet aussi la stabilisation de la chaux libre présente dans le milieu [52]. L'utilisation de ces superplastifiants améliore évidemment la rhéologie et la mise en œuvre des pâtes de ciment, mais entraîne également un retard sur l'hydratation et donc sur la prise du béton. Ces effets résultent de différents facteurs :

- Ces superplastifiants, une fois adsorbés sur la surface, entravent la diffusion de l'eau et des ions  $Ca^{2+}$  au niveau de l'interface entre les particules de ciment et la solution ;

- Les ions  $\text{Ca}^{2+}$  forment des complexes avec ces additifs ioniques inhibant alors la nucléation et la précipitation des espèces contenant du calcium ;
- La forte action de dispersion de ces polymères modifie la cinétique de croissance et la morphologie des produits d'hydratation (hydrates).

L'inhibition de l'hydratation est attribuée à l'adsorption de ces superplastifiants sur la surface des particules et même sur celle de certains hydrates.

## 3.2. Superplastifiants de deuxième génération

Une nouvelle catégorie de superplastifiants est apparue dans les années 90. Ce sont des polymères de type polycarboxylates qui présentent cette fois-ci une répulsion stérique entre les particules de ciment. Les mécanismes d'adsorption et de répulsion seront détaillés dans les parties suivantes.

### 3.2.1. Polycarboxylates

Les polycarboxylates sont des polymères présentant une structure en peigne, avec une chaîne principale négativement chargée en raison de la présence de groupements carboxyliques et des greffons de type poly(oxyde d'éthylène) (PEG) de tailles variables [25,53] comme schématisé sur la Figure 5.

L'adjuvant contenant des fonctions carboxyliques, même en petites quantités, fournit une grande fluidité aux bétons [54,55] qui peuvent présenter au départ une faible viscosité et une forte perte d'affaissement, surtout pour des systèmes nécessitant de faibles ratios eau/ciment [56]. Son utilisation est devenue presque systématique à l'échelle industrielle, en particulier pour obtenir une grande fluidité du béton avec un rapport eau/ciment très bas. A dosage égal, les performances des polycarboxylates sur la fluidité des pâtes de ciment sont bien supérieures à celles des précédents superplastifiants ioniques [57–59]. Actuellement, ils représentent l'adjuvant le plus utilisé et ce type de polymères correspond aux superplastifiants de deuxième génération.

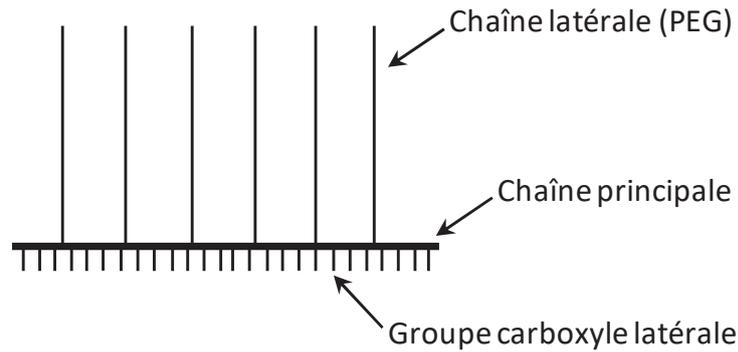


Figure 5 : Structure chimique schématique des superplastifiants polycarboxylates

La principale différence avec les autres types de superplastifiants résulte du mécanisme de dispersion. En effet les LS, les SNFC, les SMFC ont des propriétés dispersantes. Ils s'adsorbent sur les particules de ciment fournissant alors un potentiel négatif grâce au groupe sulfonique. La fluidification de la pâte de ciment est permise par la répulsion électrostatique, repoussant les particules les unes les autres.

Dans le cas des polycarboxylates, les groupements carboxyliques sont totalement déprotonés ( $\text{COO}^-$ ) dans la solution interstitielle (pH basique,  $\geq 12$ ) [60]. Ces groupements permettent de fixer électrostatiquement la chaîne polymère à la surface des particules de ciment. Les chaînes latérales composées de PEG, s'étendent par migration dans l'eau interstitielle adoptant une morphologie de type peigne. Cet effet entraîne la dispersion des particules de ciment par l'encombrement stérique [61] (Figure 6).

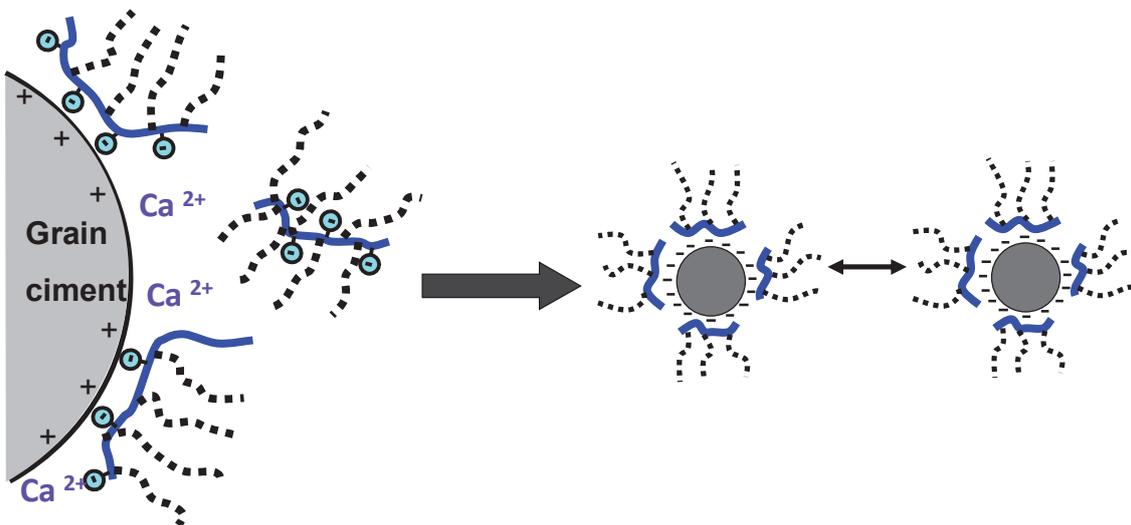


Figure 6 : Schéma de l'adsorption du polycarboxylate sur les grains de ciment et la répulsion stérique entre les particules

### 3.2.2. Comportement dans une pâte de ciment

Les polycarboxylates sont les superplastifiants les plus performants pour disperser les particules de ciment, permettant de réduire le rapport eau/ciment. Dans la pâte de ciment, les polycarboxylates ne font pas que s'adsorber sur la surface des particules, en effet d'autres comportements, ont été mis en évidence [32] comme :

- leur intercalation dans un hydrate ;
- leur précipitation ou la création de micelles ;
- leur présence en solution.

L'ajout de polycarboxylates entraîne également un retard de la cinétique d'hydratation du ciment, du béton ou du mortier. Cet ajout produit un retard de l'hydratation du ciment à un jeune âge [38]. Cet effet s'accroît avec l'augmentation de la quantité de superplastifiants dans la pâte de ciment. Ces polymères influent sur la diffusion des hydrates et des phases organiques, la nucléation et la croissance, et par conséquent agissent sur le processus d'hydratation. Cependant les mécanismes présents dans la littérature [38] qui permettent d'expliquer le retard sur l'hydratation observé, sont :

- les molécules de polymères adsorbées entravent la diffusion des ions de calcium ainsi que l'eau à la surface des grains de clinker de ciment ;
- des complexes se forment entre des ions calcium et des polymères ;
- l'action de dispersion des superplastifiants change la cinétique de croissance et la morphologie des phases d'hydrates.

Le comportement qui permet d'améliorer la mise en œuvre des pâtes de ciment est dû à la présence de polycarboxylates à la surface des particules. Après cette interaction entre la surface des particules et les superplastifiants, la dispersion des grains de ciment est obtenue par répulsion stérique.

L'adsorption des polycarboxylates sur la surface du gypse lors de son hydratation a été étudiée par Neuville [62]. Il a montré une interaction entre les polycarboxylates et les ions  $\text{Ca}^{2+}$ . Ces derniers forment des complexes avec les groupements carboxylate de la chaîne principale du superplastifiant [63] comme représenté sur la Figure 7. Chaque cation forme un complexe avec deux unités de carboxylate.

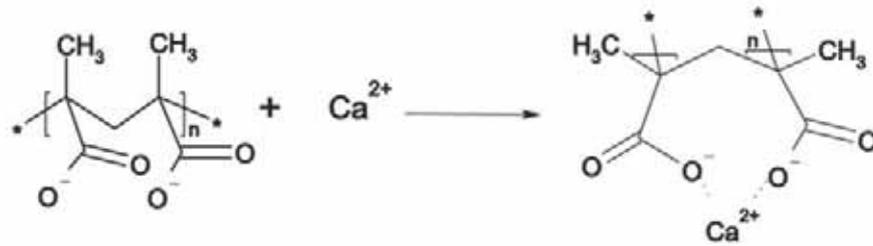


Figure 7 : Complexation des fonctions carboxyles du polycarboxylate avec l'ion calcium présent dans l'eau interstitielle [62]

Une étude menée par Zingg [64] a examiné le comportement des polycarboxylates en présence de  $C_3A$ . La quantité de polycarboxylates à ajouter à la pâte de ciment est reliée à la quantité de  $C_3A$  initialement présente. Cette observation implique que les produits de l'hydratation de  $C_3A$  jouent un rôle clé dans la consommation des polycarboxylates dès le début de l'hydratation. Ses résultats corroborent le fait que la consommation des polycarboxylates est liée à leur adsorption sur l'ettringite.

### 3.2.3. Influence sur la fluidité de la structure et de la morphologie des polymères

La défloculation et la dispersion des grains de ciment sont directement liées à l'adsorption des superplastifiants à la surface des particules. De nombreuses études ont été réalisées pour estimer et déterminer les meilleures architectures moléculaires et structures des polycarboxylates afin d'obtenir des résultats plus satisfaisants [65–69]. En effet la structure d'un polycarboxylate permet de contrôler la rhéologie et la mise en œuvre des pâtes de ciment, des mortiers et des bétons par sa capacité à s'adsorber sur les particules. Son adsorption, est influencée par le poids moléculaire du polymère ainsi que par la densité et la longueur des chaînes latérales. La densité de charge du polymère augmente avec la diminution de la densité de chaînes latérales et également avec la diminution de la longueur de ces chaînes, menant à une augmentation de la quantité de groupes carboxyliques libres.

#### ❖ Adsorption et densité de charge :

L'adsorption de polymères sur les surfaces des particules joue un rôle important dans les systèmes à base de ciment, notamment concernant l'amélioration de la mise en œuvre [70]. Les polymères avec des densités de charge élevées sont adsorbés dans une plus large mesure par rapport à ceux ayant une densité de charge inférieure. Par conséquent, les polymères avec des densités de charges élevées ont un effet plus prononcé sur les propriétés rhéologiques.

Il est difficile de modéliser la suspension de ciment, par conséquent les modèles utilisés restent contestables. Afin d'essayer d'expliquer le mode d'adsorption des polycarboxylates, les différentes phases du système du ciment sont étudiées séparément, c'est-à-dire qu'aucune interaction entre les diverses phases n'est prise en compte.

Des teneurs élevés en ions  $\text{Ca}^{2+}$  et  $\text{SO}_4^{2-}$  dans les solutions interstitielles conduisent à l'inversion des charges de surface des particules de  $\text{C}_3\text{S}$ ,  $\text{C-S-H}$  et de l'ettringite [70]. Or, les forces d'interactions de l'ettringite avec  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C-S-H}$  sont attractives et ainsi ces minéraux ont tendance à coaguler lors de leur coexistence. L'adsorption d'un polycarboxylate empêche ce phénomène grâce à l'encombrement stérique. En conséquence, les cristaux d'ettringite sont principalement formés dans l'espace interstitiel des pores et non plus sur la surface des phases  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C-S-H}$  [71].

Les polycarboxylates s'adsorbent sur la surface de  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C-S-H}$  et de l'ettringite, permettant alors l'amélioration de la fluidité de la suspension. Par contre, seul le potentiel zêta de l'ettringite est affecté par leur présence tandis que celui des phases de silicate reste inchangé [70]. Cette caractéristique peut indiquer que les polycarboxylates s'adsorbent sur la couche de contre-ion  $\text{Ca}^{2+}$  formée au niveau de (ou à faible distance de) la surface de glissement des phases de  $\text{C}_3\text{S}$  et  $\text{C-S-H}$ . Alors qu'avec les phases d'ettringite, l'adsorption s'effectue directement sur la surface des particules. Cette hypothèse permet d'expliquer une plus forte liaison de ces adjuvants sur l'ettringite que sur les phases de silicate.

### ❖ Taille du bloc espaceur :

Ferrari et al. [65] ont observé qu'une diminution de la densité de chaînes latérales PEG améliore la mise en œuvre de la pâte de ciment, alors que la longueur des chaînes latérales et la masse molaire moyenne des polymères n'ont qu'une influence mineure. L'effet mineur de la longueur des chaînes latérales [72] est probablement dû à la conformation des chaînes PEG, lesquelles ne s'étirent pas mais adoptent davantage une conformation en forme de « champignon » dans les milieux aqueux ayant un fort pouvoir ionique [73,74] comme schématisé sur le Schéma 1. Par conséquent, l'augmentation de la longueur des chaînes latérales n'induit pas une augmentation proportionnelle des forces de répulsion stérique.

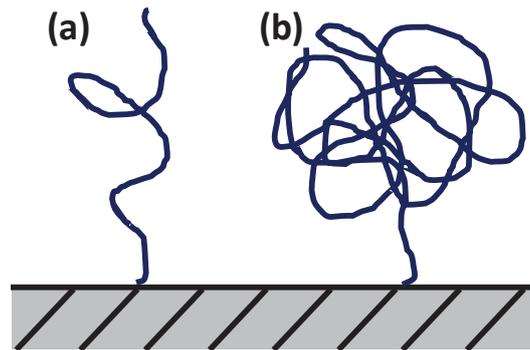


Schéma 1 : Représentation des conformations des chaînes PEG à la surface des grains de ciment : (a) conformation « normale » et (b) conformation en forme de « champignon »

#### ❖ Limitations et problèmes rencontrés :

Le problème de l'interaction des superplastifiants polycarboxylates est que la quantité de l'adjuvant à ajouter au ciment varie largement en fonction du type de ciment [75–77]. En effet l'influence de la masse molaire moyenne dépend de la porosité du substrat [78]. Une petite différence dans la capacité de dispersion de l'additif modifie la fluidité du ciment de manière conséquente. Une analyse détaillée a démontré que la variation de la fluidité de la pâte de ciment préparée en utilisant des polycarboxylates dépend de la teneur en sulfates alcalins (e.g.  $\text{CaSO}_4$ ) présents dans le ciment [33]. En effet, la fluidité est réduite en augmentant la quantité de sulfates [79]. Par conséquent la fluidité du mortier et du béton préparé à partir de ciment à haute teneur en alcalis de sulfate est extrêmement faible, même lors de l'utilisation de polycarboxylates. Ce phénomène est expliqué par le fait [80] que les chaînes PEG latérales contenues dans les adjuvants et permettant la dispersion, sont clivées par l'eau de gâchage contenant un grand nombre d'ions sulfate diminuant la répulsion stérique. La capacité d'adsorption de l'adjuvant de ciment est réduite de façon notable par l'ajout de ces ions. L'abaissement de la fluidité de la pâte de ciment par addition de sulfate  $\text{SO}_4^{2-}$  est attribué à la réduction de la quantité de l'adjuvant adsorbé sur ciment.

### 3.3. Perspectives d'évolution des polycarboxylates

Des modifications de la structure des superplastifiants polycarboxylates ont été réalisées afin d'améliorer les performances.

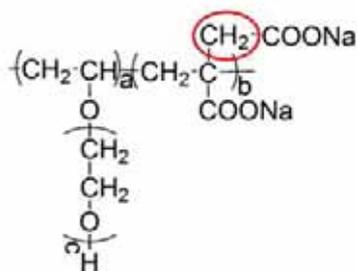


Figure 8 : Structure chimique des poly(acrylate de PEG-co-itaconate de sodium) [81].

Dans l'étude menée par Lv *et al.* [81], l'influence de la distance du groupement carboxylique par rapport à la chaîne principale a été analysée. Une meilleure fluidité est obtenue lorsque ces groupements carboxyliques sont séparés de la chaîne principale par un groupement méthylène, comme c'est le cas avec des unités itaconates (Figure 8). Ces résultats sont principalement dus à une meilleure mobilité du groupement carboxylique permettant une adsorption plus aisée sur les particules de ciment.

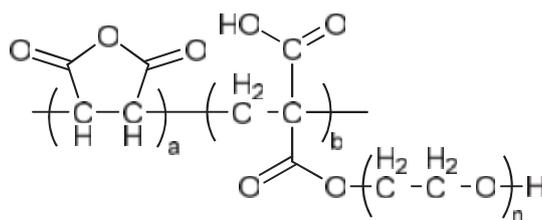


Figure 9 : Structure chimique des polycarboxylates utilisés par Janowska-Renkas [82] avec des groupements anhydrides en remplacement de certains groupements carboxyliques.

Dans l'étude menée par Janowska-Renkas [82], certains des groupements carboxyliques ont été remplacés par des groupements anhydrides provenant de monomères maléiques (Figure 9). Le bloc espaceur composé de PEG étaient le même pour les différents superplastifiants. L'effet de cette modification de structure des polycarboxylates a été évaluée par rapport aux propriétés rhéologiques de la pâte de ciment. Les polymères obtenus à partir de monomères maléiques possèdent un caractère hydrophile plus important que les groupements acryliques, augmentant l'adsorption des SP et par conséquent améliorant la rhéologie. De nouveaux monomères [83–85] sont utilisés pour créer des charges ioniques et ils présentent une alternatives aux groupements carboxyliques (Figure 10). Les monomères les plus fréquemment utilisés comme alternatifs sont les anhydrides maléiques [86,87].

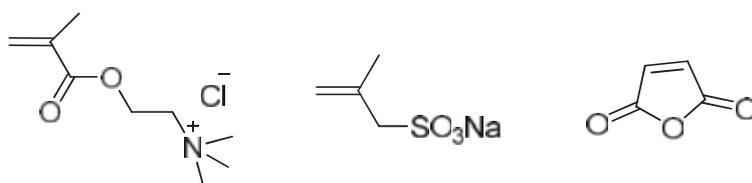


Figure 10 : Structures chimiques de certains monomères utilisés pour remplacer les groupements carboxyliques dans les polycarboxylates

Les chaînes latérales PEG possèdent une sensibilité vis-à-vis des impuretés présentes dans l'argile entraînant une diminution des performances [88,89]. Elles ont une grande interaction chimique avec ces impuretés ce qui affecte leur capacité à jouer leur rôle de superplastifiants. Ces chaînes latérales sont également reliées à la chaîne principale par une liaison ester pouvant s'hydrolyser au cours de la prise du béton [90]. Ces études ont été réalisées en modifiant la liaison entre la chaîne principale des polycarboxylates et les groupements latérales PEG, la liaison ester a souvent été remplacée par une liaison éther qui n'est pas sensible à l'environnement alcalin des pâtes de ciment. Les polycarboxylates avec une liaison éther possèdent un pouvoir dispersant relativement inférieur à celui des polycarboxylates traditionnels.

D'autres polymères, possédant un potentiel hydrophobe, sont utilisés comme alternative aux chaînes latérales PEG [91–94]. De plus le poly(N-acryloylmorpholine) (PNAM) [95] peut également être employé comme substitut du PEG [96–98] et il est également non-toxique et biocompatible.

## 4. Conclusions et perspectives inhérentes à la thèse

D'après une étude menée par Ramachandran *et al.* [99], les groupements phosphonates forment des complexes avec le calcium et la silice présents à la fois sur la surface des particules et dans la solution interstitielle des pâtes de ciment. Ces groupements interagissent fortement avec l'ettringite majoritairement formée et présente dans le béton lors des premières heures d'hydratation. Une structure spécifique (trioxo, triazaméthylphosphonates-18-couronne-6) avec des groupements phosphonates à des positions précises a été synthétisée [100,101] (Figure 11 ci-dessous), et cette molécule a ensuite été introduite lors d'une synthèse d'ettringite. Les groupements acide phosphonique sont figés dans une position très particulière dû au cycle couronne. Ils ont donc pu interagir avec l'ettringite en formation en s'intercalant sur les sites de cristallisation inhibant alors la croissance et le développement de l'ettringite. Le retard de formation d'ettringite dans la pâte de ciment retarde la prise du béton [100,101], sans perturber ou modifier le processus d'hydratation qui se voit uniquement ralenti.

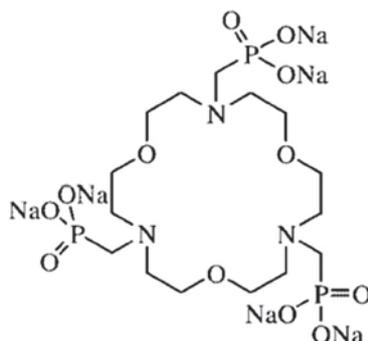


Figure 11 : Formule chimique de la structure permettant d'inhiber la croissance de l'ettringite [101]

L'intérêt des groupements phosphonates dans la synthèse de superplastifiants a été décrit dans certaines études [102–104]. En effet ces groupements permettent de créer des superplastifiants avec une adsorption plus robuste aux variations de la chimie des solutions interstitielles lors de la prise. L'emploi de groupements phosphonates sont déjà utilisé dans la synthèse de superplastifiants [105–107] dont certains exemples sont représentés sur la Figure 12. Les copolymères synthétisés présentent des groupements mono-phosphonates [108] ou bien di-phosphonates [109–111].

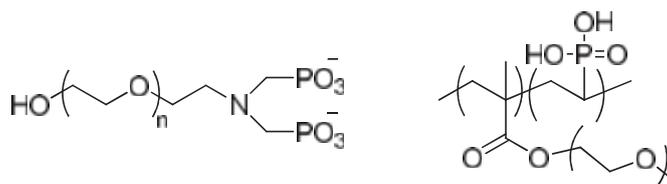


Figure 12 : Exemples de structures chimiques de superplastifiants possédant des groupements phosphonates.

La majorité des polycarboxylates utilisés étant des copolymères statistiques, l'intérêt de notre étude a donc été de synthétiser un copolymère à bloc possédant un groupement adsorbant relié au groupement espaceur. Plus la densité de charges du bloc adsorbant est importante, meilleure est l'adsorption de polycarboxylates sur la surface des particules. Par la création d'un copolymère à bloc, la densité de charge du groupe adsorbant sera la plus élevée possible. De plus les groupements phosphonates possèdent un très grand intérêt pour leur interaction avec le calcium et la silice, qui sont présents en très grande quantité dans les pâtes de ciment. L'utilisation de groupements phosphonates est déjà employé dans des superplastifiants [112]. Par conséquent, nous avons souhaité synthétiser un bloc adsorbant contenant des fonctions phosphonates.

Concernant le bloc espaceur, nous avons souhaité conserver un PEG. Cependant les précédentes études citées utilisaient des greffons de PEG pour créer des chaînes latérales servant de bloc espaceur et des groupements chargés présents sur le squelette du polymère constituaient des fonctions qui allaient d'adsorber sur la surface des particules. Comme le groupe adsorbant

sera séparé du groupe espaceur, nous avons souhaité, dans un premier temps, synthétiser un copolymère à bloc linéaire, c'est-à-dire un polymère linéaire composé de PEG servant de bloc espaceur, relié à un polymère possédant des fonctions phosphoniques qui pourront s'adsorber sur les particules de ciment. Dans un second temps, la synthèse d'un copolymère à bloc de type peigne-linéaire a été réalisée. Le bloc espaceur est non plus linéaire mais en peigne. Le Schéma 2 représente schématiquement les deux types de polyphosphonates qui a été synthétisé dans nos études.

Le choix de synthétiser des copolymères à bloc est également motivé par l'étude réalisée par Lv *et al* [90]. La synthèse d'un copolymère tribloc a été réalisée, comprenant un bloc adsorbeur entre deux bloc espaceur. Cette structure a permis d'obtenir les meilleurs résultats comme superplastifiants d'après l'étude menée par Wang *et al* [113].

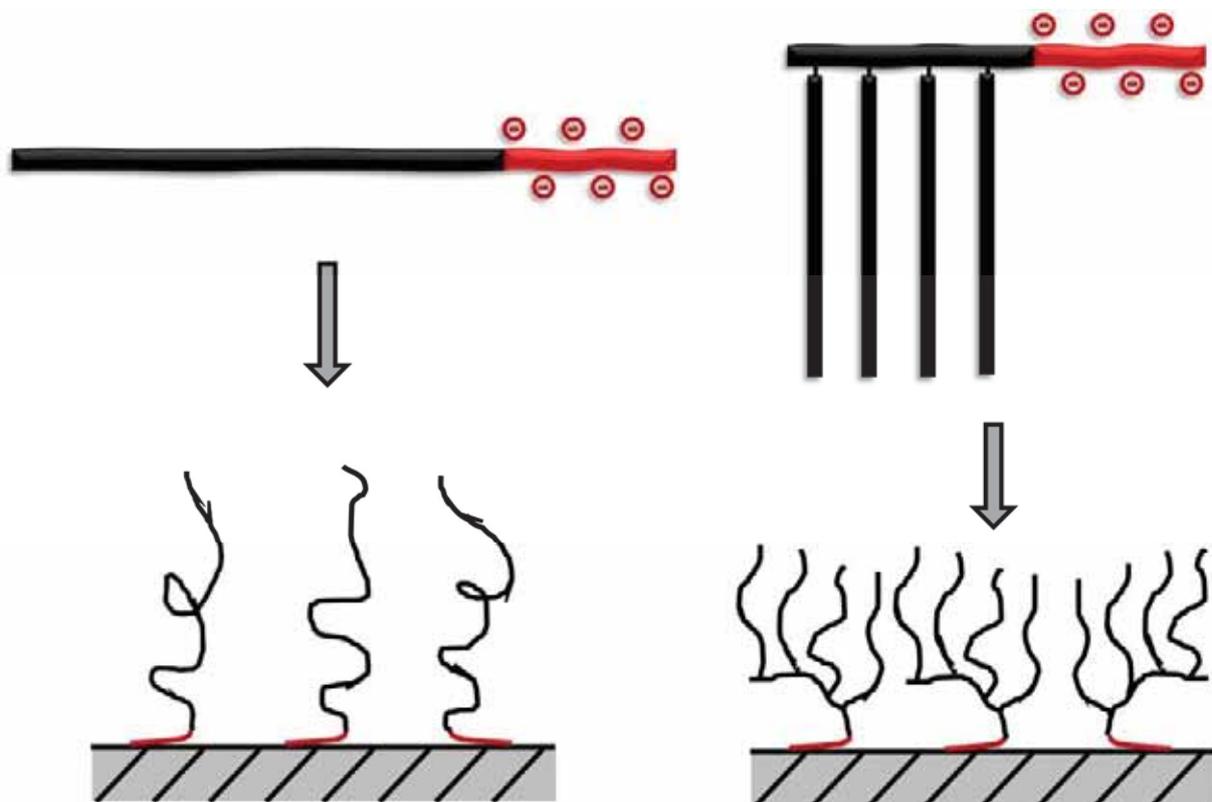


Schéma 2 : Représentation du copolymère visé ainsi que son adsorption et son comportement théorique à la surface des grains de ciment.

## 5. Références bibliographiques

- [1] E. Sakai, Y. Nikaido, T. Itoh, M. Daimon, *Cem. Concr. Res.*, **2004**, *34*, 1669–1673.
- [2] I. Pointeau, Etude Mécanistique et Modelisation de La Retention de Radionucleides Par Les Silicates de Calcium Hydrates (Csh) Des Ciments, Université de Reims, **2000**.

- [3] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, Thomas Tel, Thomas Telford Publishing, **1997**.
- [4] J.P. Skalny, J.F. Young, in:; 7ème Congrès Int. La Chim. Des Ciments, **1980**.
- [5] H.F.W. Taylor, in:; Chem. Cem. Hydratation 8th Int. Congr. Chem. Cem. - Rio Janero, **1986**.
- [6] K. Van Breugel, in:; Simul. Hydratation Formul. Struct. Hardening Cem. Mater. Delft, Netherlands, **1997**.
- [7] P. Barret, D. Bertrandie, Fundamental Hydratation Kinetic Features of the Major Cement Constituents - CA<sub>3</sub>SiO<sub>5</sub> and Beta-CA<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, *Journal de*, **1986**.
- [8] B. Jonsson, A. Nonat, C. Labbez, B. Cabane, H. Wennerstrm, B. Jo, H. Wennerstro, *Langmuir*, **2005**, *21*, 9211–9221.
- [9] I.. Richardson, *Cem. Concr. Res.*, **1999**, *29*, 1131–1147.
- [10] J.G.M. de Jong, H.N. Stein, J.M. Stevels, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1971**, *54*, 419–422.
- [11] J.N. Maycock, J. Skalny, R. Kalyoncu, *Cem. Concr. Res.*, **1974**, *4*, 835–847.
- [12] P. Fierens, J.P. Verhaegen, *Cem. Concr. Res.*, **1976**, *6*, 287–292.
- [13] P. Fierens, J.P. Verhaegen, *Cem. Concr. Res.*, **1976**, *6*, 183–192.
- [14] D. Ménétrier, I. Jawed, T.S. Sun, J. Skalny, *Cem. Concr. Res.*, **1979**, *9*, 473–482.
- [15] C. Pignat, *Mater. Struct.*, **2005**, *38*, 459–466.
- [16] G. Tzouvalas, G. Rantis, S. Tsimas, *Cem. Concr. Res.*, **2004**, *34*, 2119–2125.
- [17] V.S. Ramachandran, R.F. Feldman, *Concrete Admixtures Handbook*, Noyes Publications, Park Ridge, New-Jersey, USA, **1984**.
- [18] F.M. Lea, *The Chemistry of Cement and Concrete*, Third Edition, Chemical Publishing Company Inc. New-York, **1971**.
- [19] Y. Ohama, *Adv. Cem. Based Mater.*, **1997**, *5*, 31–40.
- [20] Y. Ohama, *Cem. Concr. Compos.*, **1998**, *20*, 189–212.
- [21] K.J. Folliard, N.S. Berke, *Cem. Concr. Res.*, **1997**, *27*, 1357–1364.
- [22] J. Yammine, C. Famy, WO2012160319A1, Google Patents.
- [23] M. Venuat, *Adjuvants et Traitements : Techniques Modernes D’amélioration Des Ouvrages En Béton*, Institut Francais des Sciences et Technologies des Transports, de l’Aménagement et des Réseaux, **1984**.
- [24] S. Hanehara, K. Yamada, *Cem. Concr. Res.*, **1999**, *29*, 1159–1165.
- [25] K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, M. Matsuhisa, *Cem. Concr. Res.*, **2000**, *30*, 197–207.
- [26] O. Stranel, T. Sebok, *Cem. Concr. Res.*, **1997**, *27*, 185–191.
- [27] T. Sebök, O. Stránel, *Cem. Concr. Res.*, **1999**, *29*, 591–594.
- [28] O. Stránel, T. Sebök, *Cem. Concr. Res.*, **1999**, *29*, 1769–1772.
- [29] T. Sebök, O. Stránel, *Cem. Concr. Res.*, **2000**, *30*, 511–515.
- [30] H. Cho, J. Suh, *Cem. Concr. Res.*, **2005**, *35*, 891–899.
- [31] C. Jolicoeur, M. Simard, *Cem. Concr. Compos.*, **1998**, *20*, 87–101.
- [32] R.J. Flatt, Y.F. Houst, *Cem. Concr. Res.*, **2001**, *31*, 1169–1176.
- [33] K. Yamada, S. Ogawa, S. Hanehara, *Cem. Concr. Res.*, **2001**, *31*, 2–4.
- [34] M. Collepardi, *Cem. Concr. Compos.*, **1998**, *20*, 103–112.
- [35] K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata, *Cem. Concr. Res.*, **2002**, *32*, 1507–1513.
- [36] I. Papayianni, G. Tsohos, N. Oikonomou, P. Mavria, *Cem. Concr. Compos.*, **2005**, *27*, 217–222.
- [37] W. Prince, M. Espagne, P. Ai, *Cem. Concr. Res.*, **2003**, *33*, 635–641.
- [38] M.Y. a. Mollah, W.J. Adams, R. Schennach, D.L. Cocke, *Adv. Cem. Res.*, **2000**, *12*, 153–161.

- [39] C. Giraudeau, J.-B. d’Espinoze de Lacaillerie, Z. Souguir, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2009**, *92*, 2471–2488.
- [40] J. Zhor, Molecular Structure and Performance of Lignosulfonates in Cement Water Systems, University of New Brunswick, **2006**.
- [41] Y.F. Houst, P. Bowen, F. Perche, A. Kauppi, P. Borget, L. Galmiche, J. Le Meins, F. Lafuma, R.J. Flatt, I. Schober, P.F.G. Ban, D.S. Swift, B.O. Myrvold, B.G. Petersen, K. Reknes, *Cem. Concr. Res.*, **2008**, *38*, 1197–1209.
- [42] H. Uchikawa, S. Uchida, K. Ogawa, S. Hanehara, *Cem. Concr. Res.*, **1984**, *14*, 645–656.
- [43] H. Uchikawa, K. Ogawa, in: JCA Proc. Cem. Concr., **1983**.
- [44] M. Piotte, Caractérisation du Poly(naphtalènesulfonate) - Influence de Son Contre-Ion et de Sa Masse Molaire Sur Son Interaction avec Le Ciment, Université de Sherbrooke, **1993**.
- [45] H. Uchikawa, S. Hanehara, T. Shirasaka, D. Sawaki, *Cem. Concr. Res.*, **1992**, *22*, 1115–1129.
- [46] J. Plank, C. Hirsch, *Cem. Concr. Res.*, **2007**, *37*, 537–542.
- [47] V.S. Ramachandran, M.S. Lowery, V.M. Malhotra, *Mater. Struct.*, **1995**, *28*, 133–138.
- [48] J. Cheng, L. Zhang, Y. Tang, Z. Li, *Immunopharmacol. Immunotoxicol.*, **2016**, *38*, 495–501.
- [49] H.I. Sapmaz, M. Sarsilmaz, A. Godekmerdan, M. Ogeturk, U. Tas, E. Kose, *Toxicol. Ind. Health*, **2015**, *32*, 1564–1569.
- [50] J. Fang, D. -h. Li, X. -q. Yu, M. -q. Lv, L. -z. Bai, L. -z. Du, D. -x. Zhou, *Toxicol. Ind. Health*, **2015**, *32*, 1882–1890.
- [51] K. Wakayama, S. Yamaguchi, A. Takeuchi, T. Mizumura, S. Ozawa, N. Tomizuka, T. Hayakawa, T. Nakagawa, *J. Biosci. Bioeng.*, **2016**, *122*, 545–549.
- [52] M.Y.A. Mollah, W. Yu, R. Schennach, D.L. Cocke, *Cem. Concr. Res.*, **2000**, *30*, 267–273.
- [53] D. Platel, Les Effets Couplés de La Précipitation D’espèces Secondaires Sur La Durabilité Des Bétons, Université de Marne la Vallée, **2002**.
- [54] D. Marchon, U. Sulser, A. Eberhardt, R.J. Flatt, *Soft Matter*, **2013**, *9*, 10719–10728.
- [55] M. Neuville, G. Bossis, J. Persello, O. Volkova, P. Boustingory, M. Mosquet, *J. Rheol. (Melville, NY, United States)*, **2012**, *56*, 435–451.
- [56] V.M. Malhotra, in: Proc. 5th CANMET/ACI Int. Conf., **1997**.
- [57] K.L. Scrivener, P. Juilland, P.J.M. Monteiro, *Cem. Concr. Res.*, **2015**, *78*, 38–56.
- [58] Y. Zhang, X. Kong, *Cem. Concr. Res.*, **2015**, *69*, 1–9.
- [59] H. Tan, *Mag. Concr. Res.*, **2014**, *66*,.
- [60] L. Zhang, Q. Lu, Z. Xu, Q. Liu, H. Zeng, *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, *378*, 222–231.
- [61] K. Yoshioka, *J. Am. Ceram. Soc.*, **1997**, *80*, 2667–2671.
- [62] M. Neuville, Les Fluidifiants Du Plâtre, Université de Noce-Sophia Antipolis, **2007**.
- [63] Q. Ran, H. Zhao, X. Shu, Q. Zhang, Y. Yang, J. Liu, S. Wu, *Comput. Mater. Sci.*, **2015**, *109*, 90–96.
- [64] A. Zingg, Cement-Superplasticizer Interaction: Link between Macroscopic Phenomena and Microstructural Data of the Early Cement Hydration, Swiss Federal Institute of Technology Zurich, **2008**.
- [65] L. Ferrari, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, *Cem. Concr. Res.*, **2011**, *41*, 1058–1066.
- [66] C. Li, N. Feng, Y. Li, R. Chen, *Cem. Concr. Res.*, **2005**, *35*, 867–873.
- [67] F. Winnefeld, S. Becker, J. Pakusch, T. Go, *Cem. Concr. Compos.*, **2007**, *29*, 251–262.
- [68] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, R. Figi, L. Gauckler, *Cem. Concr. Compos.*, **2009**, *31*, 153–162.

- [69] M. Liebscher, A. Lange, C. Schröfl, R. Fuge, V. Mechtcherine, J. Plank, A. Leonhardt, *J. Mater. Sci.*, **2017**, *52*, 2296–2307.
- [70] A. Zingg, F. Winnefeld, L. Holzer, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, *J. Colloid Interface Sci.*, **2008**, *323*, 301–312.
- [71] A. Zingg, L. Holzer, A. Kaech, F. Winnefeld, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, *Cem. Concr. Res.*, **2008**, *38*, 522–529.
- [72] D. Hamada, T. Sato, F. Yomoto, T. Mizunuma, in: Proc. 6th CANMET/ACI Int. Conf. Superplast. Other Chem. Admixtures Concr., **2000**.
- [73] H. Uchikawa, in: Proc. Rilem Int. Symp. Role Admixtures High Perform. Concr., **1999**.
- [74] R.J. Flatt, I. Schober, E. Raphael, C. Plassard, E. Lesniewska, *Langmuir*, **2009**, *25*, 845–855.
- [75] M.D. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, *52*, 17323–17329.
- [76] M.M. Alonso, M. Palacios, F. Puertas, *Cem. Concr. Compos.*, **2013**, *35*, 151–162.
- [77] G. Ferrari, L. Valentini, V. Russo, M.C. Dalconi, M. Favero, G. Artioli, *Constr. Build. Mater.*, **2017**, *130*, 83–91.
- [78] H. Zecha, *Acta Polym.*, **1981**, *32*, 582.
- [79] A. Ohno, T. Yamamoto, in: CA Proc. Cem. Concr., **1997**.
- [80] H. Kato, K. Yoshioka, H. Ushiyama, in: JCA Proc. Cem. Concr., **1997**.
- [81] S. Lv, H. Ju, C. Qiu, Y. Ma, Q. Zhou, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2013**, *128*, 3925–3932.
- [82] E. Janowska-Renkas, *Procedia Eng.*, **2015**, *108*, 575–583.
- [83] P.M. Claesson, R. Makuska, I. Varga, R. Meszaros, S. Titmuss, P. Linse, J.S. Pedersen, C. Stubenrauch, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2010**, *155*, 50–57.
- [84] S. Lv, R. Gao, Q. Cao, D. Li, J. Duan, *Cem. Concr. Res.*, **2012**, *42*, 1356–1361.
- [85] R.J. Flatt, Y.F. Houst, R. Oesch, P. Bowen, H. Hofmann, J. Widmer, U. Sulser, U. Maeder, T.A. Bürge, *Anal. Mag.*, **1998**, *26*, 28–35.
- [86] E. Janowska-Renkas, *Constr. Build. Mater.*, **2013**, *38*, 1204–1210.
- [87] Y. Li, C. Yang, Y. Zhang, J. Zheng, H. Guo, M. Lu, *Constr. Build. Mater.*, **2014**, *64*, 324–332.
- [88] L. Lei, J. Plank, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 1048–1055.
- [89] H. Xu, S. Sun, J. Wei, Q. Yu, Q. Shao, C. Lin, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2015**, *54*, 9081–9088.
- [90] S. Lv, J. Duan, R. Gao, Q. Cao, D. Li, *Polym. Adv. Technol.*, **2012**, *23*, 1596–1603.
- [91] Y. Li, J. Zheng, H. Guo, M. Lu, *J. Dispers. Sci. Technol.*, **2015**, *36*, 369–376.
- [92] Y. Li, M. Lu, *Adv. Cem. Res.*, **2016**, *28*, 344–353.
- [93] G. Xing, W. Wang, J. Xu, *RSC Adv.*, **2016**, *6*, 106921–106927.
- [94] Q. Xu, H. Gao, J. Zeng, C. Chen, W. Zhou, S. Wang, X. Tian, Y. Peng, *Can. J. Chem. Eng.*, **2016**, *94*, 1909–1917.
- [95] T. Boursier, S. Georges, M. Mosquet, D. Rinaldi, F. D’Agosto, *Polym. Chem.*, **2016**, *7*, 917–925.
- [96] E. Ushakova, E. Panarin, E. Ranucci, F. Bignotti, P. Ferruti, *Macromol. Chem. Phys.*, **1995**, *196*, 2927–2939.
- [97] E. Ranucci, G. Spagnoli, L. Sartore, P. Ferruti, P. Caliceti, O. Schiavon, F.M. Veronese, *Macromol. Chem. Phys.*, **1994**, *195*, 3469–3479.
- [98] V.P. Torchilin, V.S. Trubetskoy, K.R. Whiteman, P. Caliceti, P. Ferruti, F.M. Veronese, *J. Pharm.Sci.*, **1995**, *84*, 1049–1053.
- [99] M.S. Lowery, G.M. Polomark, V.S. Ramachandran, *Mater. Struct.*, **1993**, *26*, 425.
- [100] P. V Coveney, R.J. Davey, L.W. Griffin, A. Whiting, *Chem. Commun.*, **1998**, 1467–1468.
- [101] J.L.W. Gri, P. V Coveney, R. Davey, *J. Chem. Soc.*, **1999**, 1973–1981.

- 
- [102] H. Tan, F. Zou, B. Ma, M. Liu, X. Li, S. Jian, *Constr. Build. Mater.*, **2016**, *126*, 617–623.
- [103] L. Coppola, S. Lorenzi, S. Garlati, P. Kara, *Key Eng. Mater.*, **2016**, *674*, 159–164.
- [104] M. Bellotto, F. Faini, in: Ninth ACI Int. Conf. Superplast. Other Chem. Admixtures, pp. 237–248, **2009**.
- [105] A. Mallat, A. Pineaud, WO2014/177695, Chryso.
- [106] K. Chougrani, F. Leising, WO2012/140235, Chryso.
- [107] P. Maitrasse, B. Pellerin, F. Leising, WO2010/112775, Chryso.
- [108] I. Goc-Maciejewska, B. Chun, P. Sandberg, P. Krzyzanowski, in: Ninth ACI Int. Conf. Superplast. Other Chem. Admixtures, pp. 357–370, **2009**.
- [109] Y. Chevalier, S. Brunel, P. Le Perchec, M. Mosquet, Y.C.N.S. Brunel, L.M. Organiques, M. Mosquet, J. Guicquero, *Progr Colloid Polym Sci*, **1997**, *105*, 6–10.
- [110] C. Comparet, A. Nonat, S. Pourchet, J. Guicquero, E. Gartner, M. Mosquet, *Am. Concr. Inst.*, **2000**, *195*, 61–74.
- [111] M. Mosquet, Y. Chevalier, S. Brunel, J.P. Guicquero, P. Le Perchec, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1997**, *65*, 2545–2555.
- [112] M. Mosquet, D. Rinaldi, P. Maitrasse, FR2892420, Chryso.
- [113] X. Wang, Y. Yang, W. Lin, X. Shu, Q. Ran, J. Liu, *Adv. Cem. Res.*, **2016**, *28*, 544–554.



## Chapitre 2 :

# **Polymérisation RAFT/MADIX du VPA à hautes conversions**

## 1. Introduction

L'objectif de ce chapitre a été de synthétiser des copolymères à blocs double hydrophiles comprenant un bloc PEG et un bloc polyélectrolyte phosphonate à partir d'acide vinylphosphonique (VPA).

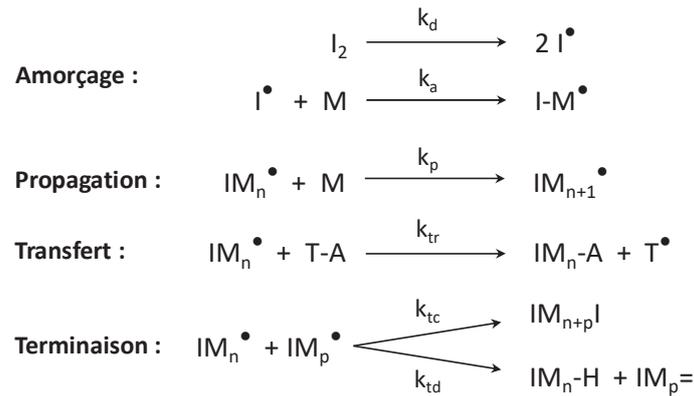
La synthèse de polymères phosphonates a été réalisée par polymérisation radicalaire conventionnelle ou par polymérisation radicalaire par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT/MADIX). L'influence de la présence d'hydroxyde de sodium (NaOH) lors de la synthèse a été étudiée, puis d'autres hydroxydes ont été utilisés. Un comonomère a été employé pour augmenter la réactivité du VPA, tout en étudiant l'effet des hydroxydes sur ce nouveau système.

Pour toutes les polymérisations, une caractérisation approfondie des polymères obtenus a été réalisée.

### 1.1. Présentation de la technique RAFT/MADIX

Une polymérisation désigne le procédé par lequel les monomères réagissent entre eux pour former des molécules de masses molaires plus élevées. La polymérisation radicalaire peut être décomposée en quatre étapes (Schéma 1) :

- L'amorçage : des radicaux sont formés qui vont ensuite s'ajouter sur la double liaison du monomère. La création de radicaux peut être obtenue par réaction thermique, photochimique ou d'oxydoréduction.
- La propagation : le macroradical propageant additionne successivement des unités monomères.
- La terminaison : Cette étape est irréversible entraînant l'arrêt de la propagation des chaînes en croissance. Deux processus sont mis en jeu : soit la dismutation, soit la recombinaison.
- Le transfert : C'est une réaction irréversible des chaînes en croissance sur toutes les espèces possédant un atome labile susceptible d'être arraché (le solvant, le monomère, le polymère etc.) Un polymère portant cet atome comme fonctionnalité terminale est formé et une nouvelle espèce radicalaire est créée.



Avec T-A : Agent de transfert

Schéma 1 : Etapes élémentaires en polymérisation radicalaire

La polymérisation radicalaire possède de nombreux avantages, comme son utilisation sur une grande variété de monomères, sa facilité de mise en œuvre, la possibilité d'utiliser de l'eau comme solvant mais également une tolérance des radicaux vis-à-vis des groupements fonctionnels que possèdent les divers monomères utilisés [1]. Cependant les radicaux sont des espèces très réactives et ont donc tendance à réagir avec d'autres chaînes en croissance ou bien avec d'autres espèces présentes dans le milieu réactionnel. En plus de cette réactivité non-sélective, la polymérisation radicalaire possède un schéma cinétique particulier, c'est-à-dire un amorçage relativement lent et des étapes de propagation et de terminaison beaucoup plus rapides. Ces particularités induisent un contrôle limité des masses molaires, une distribution de masses molaires large et une difficulté à des architectures complexes [2]. Le développement des polymérisations anioniques vivantes (cationique ou anionique) possédant un caractère contrôlé défini ont été favorisé face aux polymérisations radicalaires.

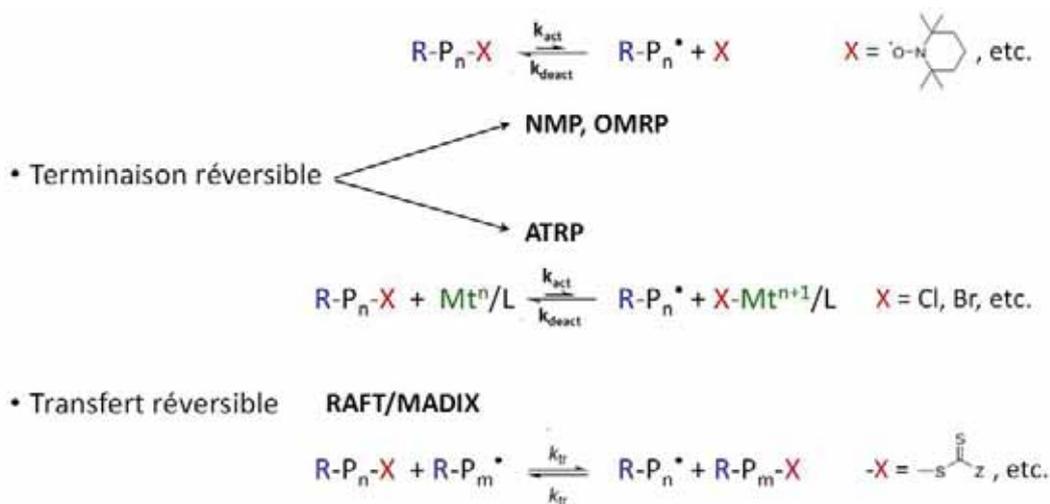


Schéma 2 : Mécanismes généraux des techniques de polymérisation radicalaire par désactivation réversible

L'intérêt de pouvoir contrôler la polymérisation radicalaire a été un moteur de la recherche du domaine vers le début des années 80. Tatemoto et al. [3] et Otsu et al. [4] ont réussi à contrôler

la polymérisation radicalaire à l'aide de composés capables de désactiver de manière réversible les chaînes en croissance par l'utilisation d'iodure de perfluoroalkyle  $R_f-I$  ou des disulfures de tétraalkylthiurames respectivement. D'autres équipes ont également développé des processus de désactivation réversibles. Par exemple, Georges et al. [5] en 1993 a démontré le potentiel d'utiliser des radicaux nitroxydes (NMP pour Nitroxide-mediated polymerization) lors de la polymérisation de composés styréniques. Pratiquement au même moment Matyjaszewski [6] et Sawamoto [7] ont présenté une polymérisation radicalaire par transfert d'atome (ATRP). Quant à la polymérisation RAFT par des composés de type thiocarbonylthio ( $RS(C=S)Z$ ), elle a été proposée presque simultanément par Zard et al. [8] en collaboration avec Rhodia et par Moad et al. [9–11] avec Dupont de Nemours. Plus précisément la polymérisation RAFT regroupe l'utilisation des agents de transfert thiocarbonylthio dans leur ensemble alors que la technologie MADIX (Macromolecular Design by Interchange of Xanthates) se rapporte uniquement aux xanthates ( $RS(C=S)OR'$ ). Les mécanismes des différentes polymérisations radicalaires par désactivation réversible (PRDR) sont représentés sur le Schéma 2.

La polymérisation RAFT peut également être employé dans un milieu aqueux [12,13]. Grâce aux différentes techniques énoncées précédemment, la polymérisation radicalaire permet une croissance synchrone des chaînes et a par conséquent connu un essor quant à son utilisation dans le milieu industriel [14]. La comparaison des avantages et des inconvénients de ces différentes techniques dans un contexte industriel a été détaillée [14].

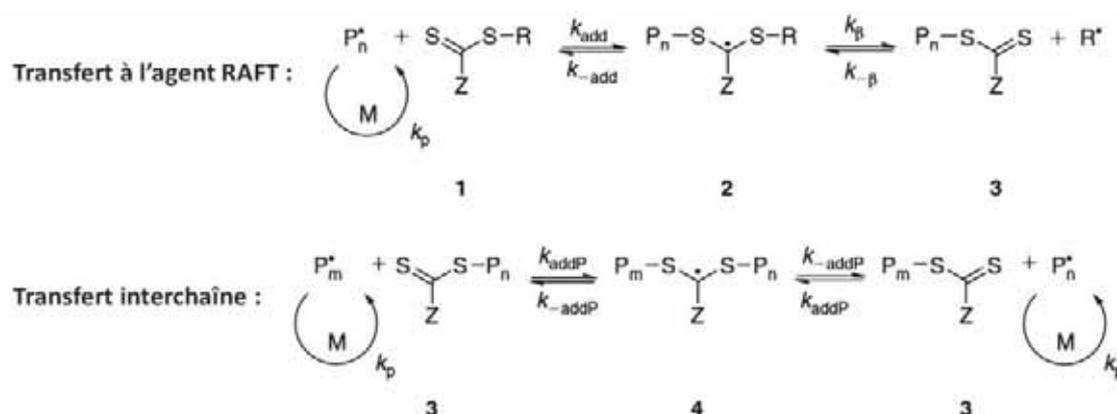


Schéma 3 : Mécanismes généraux des étapes de transfert dégénératif lors d'une polymérisation RAFT/MADIX

Dans le cadre de cette thèse, c'est uniquement la polymérisation RAFT/MADIX qui a été utilisée. Pour décrire son mécanisme, il est nécessaire de compléter le Schéma 1 par l'ajout de trois étapes, détaillées sur le Schéma 3. Le système d'addition-fragmentation réversible crée un équilibre dynamique entre une espèce dormante (thiocarbonylthio pour une polymérisation RAFT) et un macro-radical actif en faible concentration. Concernant le mécanisme, il y a d'abord l'addition d'un radical en croissance  $P_n^*$  sur un composé thiocarbonylthio **1**, suivie d'une fragmentation du radical intermédiaire **2** produisant un composé thiocarbonylthio polymère **3**

ainsi qu'un nouveau radical  $R'$ . Puis le radical  $R'$  formé réagit avec un monomère pour obtenir un autre radical  $RM'$ . Et finalement le radical  $P_n$  s'ajoute sur le composé thiocarbonylthio polymère **3** expulsant au même moment le radical  $P_m$ . Cette dernière équation correspond à l'équilibre d'addition-fragmentation réversible. Il s'agit d'un équilibre rapide entre les chaînes permettant à toutes les chaînes de croître de manière synchrone et contrôlée. En fin de réaction, quasiment toutes les extrémités de chaînes sont porteuses d'une fonction thiocarbonylthio permettant une réactivation pour synthétiser un autre bloc composé d'un autre monomère.

## 1.2. VPA et polyvinyl phosphonates

La thèse est axée sur la synthèse de polymères phosphonates. L'utilisation croissante de polymères contenant des fonctions phosphonates n'est pas anodine. Ces polymères peuvent être utilisés dans une grande variété d'applications. Leur emploi dans la protection contre la corrosion [15], comme dopant dans les membranes électrolyte polymère [16–19], dans le domaine de la biomédecine [20–23] ou bien comme retardateur de flamme [24–26] attestent de l'intérêt croissant qu'ils suscitent.

L'acide vinylphosphonique (VPA) possède deux fonctions acides (Schéma 4), une grande stabilité et permet la conductivité de proton mais également de se lier aux métaux. De plus c'est un monomère disponible en quantité industrielle et ayant un faible coût comparé aux autres monomères phosphonates. Le polymère obtenu par la synthèse de ces monomères permet d'obtenir des fonctions phosphorées qui sont directement attachées au squelette du polymère généré. L'homopolymère réalisé à partir du VPA est le poly(acide vinylphosphonique) (PVPA). Il peut être synthétisé par deux voies de synthèse : la première, majoritairement utilisée, est la polymérisation radicalaire du VPA que l'on qualifie de voie directe [17,27,28], et la seconde est la polymérisation d'un ester du VPA suivie d'une hydrolyse du polymère alors formé que l'on nomme voie indirecte [17,22,28–30]. Ces deux voies de synthèse sont schématisées sur le Schéma 4 ci-dessous. La polymérisation radicalaire du VPA peut se faire en polymérisation radicalaire conventionnelle [31–33] ou en polymérisation radicalaire contrôlée RAFT/MADIX [34].

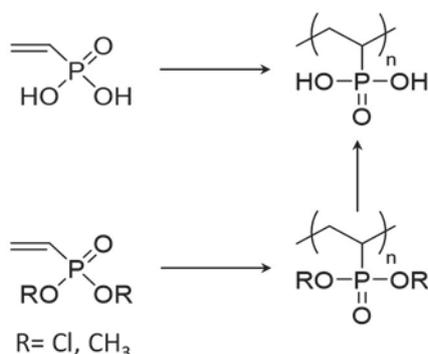


Schéma 4 : Les voies de synthèse du PVPA

L'un des objectifs de ce chapitre est de synthétiser le VPA par polymérisation RAFT/MADIX. La synthèse directe du VPA présente réellement une voie plus simple et plus rapide de polymérisation. Cependant plusieurs difficultés ont été rencontrés, comme l'impossibilité d'homopolymériser de VPA dans le DMF [33] ou bien dans le méthanol [35]. Quand la réaction a lieu, elle est lente et peut ne pas atteindre une conversion totale des monomères [33] imposant parfois une étape supplémentaire de purification. Une autre limite est la formation d'un pourcentage significatif d'addition tête-tête et queue-queue lors de la polymérisation [27,28,36].

Blidi et al. [34] ont décrit la première méthode de polymérisation radicalaire contrôlée RAFT/MADIX du VPA en utilisant un O-éthyl xanthate porteur d'un groupement partant carboxylé. Un contrôle de la masse molaire ainsi qu'une dispersité faible ont été obtenus, mais également une quantité importante de monomère non réagi. L'objectif de ce chapitre est d'augmenter la conversion finale du VPA tout en conservant les caractéristiques relatives à une polymérisation RAFT/MADIX : des masses molaires moyennes contrôlées, la fonction xanthate en bout de chaîne et des dispersités faibles. Dans cet objectif, l'effet de la neutralisation sur sa polymérisation a été le premier axe étudié.

## 2. Influence du degré de neutralisation du VPA sur la synthèse du PVPA

### 2.1. Effet du degré de neutralisation de différents monomères sur leur polymérisation

La réactivité du VPA est limitée entraînant une faible conversion du VPA et une étape supplémentaire de purification.

La cinétique de polymérisation de monomères acides comme l'acide acrylique (AA) ou l'acide méthacrylique (MAA) est fortement affectée par le degré de neutralisation. La vitesse de réaction de l'AA diminue jusqu'à neutralisation totale des fonctions acides. Puis en continuant d'augmenter la basicité du milieu, la vitesse de polymérisation augmente [37,38] et une modification de la constante de vitesse est observée [39]. Avec le MAA, ces mêmes effets ont été observés [40,41].

L'effet de la neutralisation sur la cinétique de polymérisation de monomères acide monoprotique est bien comprise, mais le VPA possède deux protons acides dont les pKas sont 2,74 et 7,34 [42]. Dans le présent chapitre, l'effet sur la cinétique et sur la conversion du VPA a été étudié en faisant varier le degré de neutralisation sur la polymérisation radicalaire conventionnelle et RAFT/MADIX du VPA.

Avant de présenter les différents résultats, le paramètre  $\alpha$  doit être introduit. Il représente le degré de neutralisation des monomères présents dans le milieu et il est défini selon l'équation suivante :

$$\alpha = \frac{[\text{OH}^-]_0}{[\text{Monomères}]_0}$$

## 2.2. Synthèse du PVPA par polymérisation radicalaire conventionnelle

Dans cette partie, le PVPA a été synthétisé par polymérisation radicalaire conventionnelle du VPA, en présence de NaOH à différents degrés de neutralisation  $\alpha$ . Le protocole de synthèse du PVPA a été détaillé dans la partie expérimentale PE 2.1. La synthèse est représentée sur le Schéma 5 ci-dessous.

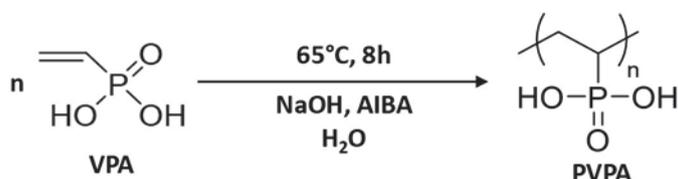


Schéma 5 : Synthèse du PVPA par polymérisation radicalaire conventionnelle en présence de NaOH

La conversion du VPA a été déterminée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figure 1). Sur le spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (Figure 1 (a)), la consommation du monomère est obtenue en comparant l'intégration du signal du monomère à 15-16,5 ppm (a) à ceux du PVPA à 29-33 ppm (b) : conversion = b / (a + b). Concernant le spectre RMN  $^1\text{H}$  (Figure 1 (b)), l'intégration du signal du monomère se situe à 5,8-6,2 ppm (c) et les signaux du polymère à 0,5-3,0 ppm (d), le calcul de la conversion est déterminé par la formule suivante : conversion = d / (c + d). Dans la suite, la moyenne de ces deux valeurs sera présentée. Les polymères synthétisés ont également été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) en solution aqueuse comme décrit dans la partie expérimentale PE 2.2.

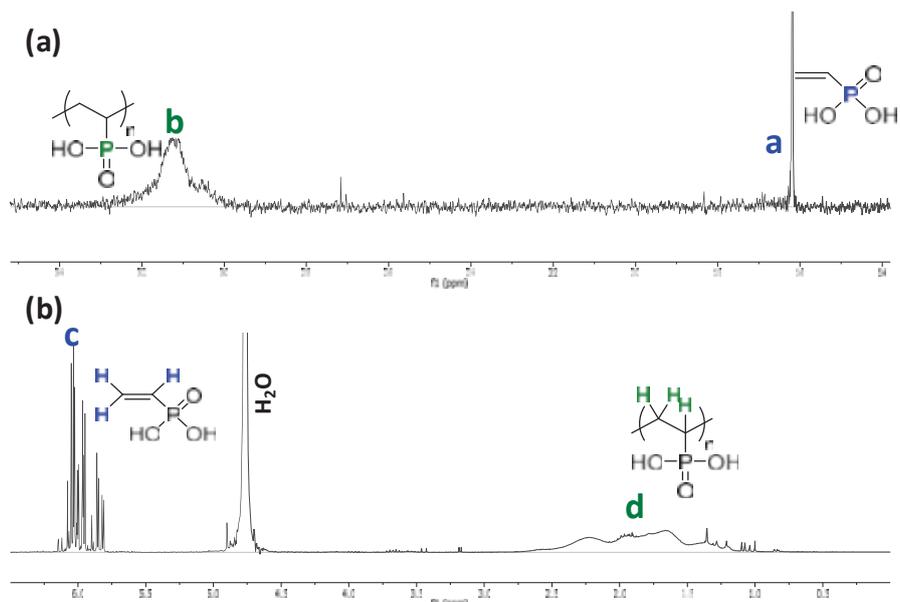


Figure 1 : Spectres RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  (a) et  $^1\text{H}$  (b) du brut réactionnel au cours de la polymérisation du VPA en radicalaire conventionnelle

Les valeurs de  $\alpha$  employées ont été 0, 0,5, 1, 1,5 et 2 comme détaillé dans le Tableau 1. Lors de la polymérisation, des prélèvements ont été réalisés afin d'étudier la cinétique de la polymérisation d'après différents paramètres comme la conversion du VPA, la vitesse de réaction et l'évolution des masses molaires moyennes. Dans le Tableau 1 ci-dessous, seules les valeurs obtenues en fin de réaction ont été communiquées.

Tableau 1 : Polymérisations radicalaire conventionnelle du VPA en présence de différentes concentrations en NaOH. T = 65°C, t = 8h.

	$\alpha$	Conv <sup>a</sup> (%)	$M_n$ MALS <sup>b</sup> (g/mol)	$M_w$ MALS <sup>b</sup> (g/mol)	$\mathcal{D} = M_w \text{ MALS} / M_n \text{ MALS}$
1	0	82	9 050	11 750	1,3
2	0,5	87	12 200	15 850	1,3
3	1	87	6 650	8 650	1,3
4	1,5	28	5 700	7 400	1,3
5	2	6	-	-	-

<sup>a</sup> Moyenne déterminée par RMN ; <sup>b</sup> Détermination par CES-RI-MALS.

Pour  $\alpha$  égal à 1,5 et 2, la quantité de NaOH ajoutée affecte fortement la polymérisation. En effet la conversion finale du VPA est faible voire très faible (6%) lorsque  $\alpha$  égal à 2 (Tableau 1). Sur la Figure 2, le graphique représentant la conversion du monomère en fonction du temps de réaction démontre également qu'à hautes valeurs de  $\alpha$ , l'addition de NaOH ralentit significativement la vitesse de polymérisation. Ce résultat pourrait s'expliquer par une répulsion électrostatique entre les monomères de VPA et la chaîne de polymère en croissance. En effet dans le cas où  $\alpha$  est égal à 2, les monomères présents dans le milieu sont déprotonés deux fois et le

polymère qui va être synthétisé sera chargé négativement. Cette répulsion électrostatique entre ces deux espèces peut expliquer le faible taux de conversion du VPA et un retard sur la polymérisation comparé aux autres. Pour  $\alpha$  égal à 1,5, les monomères sont déprotonés une fois ou deux fois en même proportion, cette différence illustre un effet plus limité et de meilleurs résultats que dans le cas où  $\alpha$  est égal à 2. Cependant dans ces deux conditions, la polymérisation est limitée et les valeurs de conversion, de vitesse de réaction et de masse molaire sont vraiment inférieures à celles obtenues en absence de NaOH. Ce même phénomène a été observé dans le cas de l'acide acrylique [43], pour lequel la constante de propagation diminue lorsque le système passe d'espèces non-ionisées à des espèces totalement ionisées due à la répulsion entre le monomère et le macroradical.

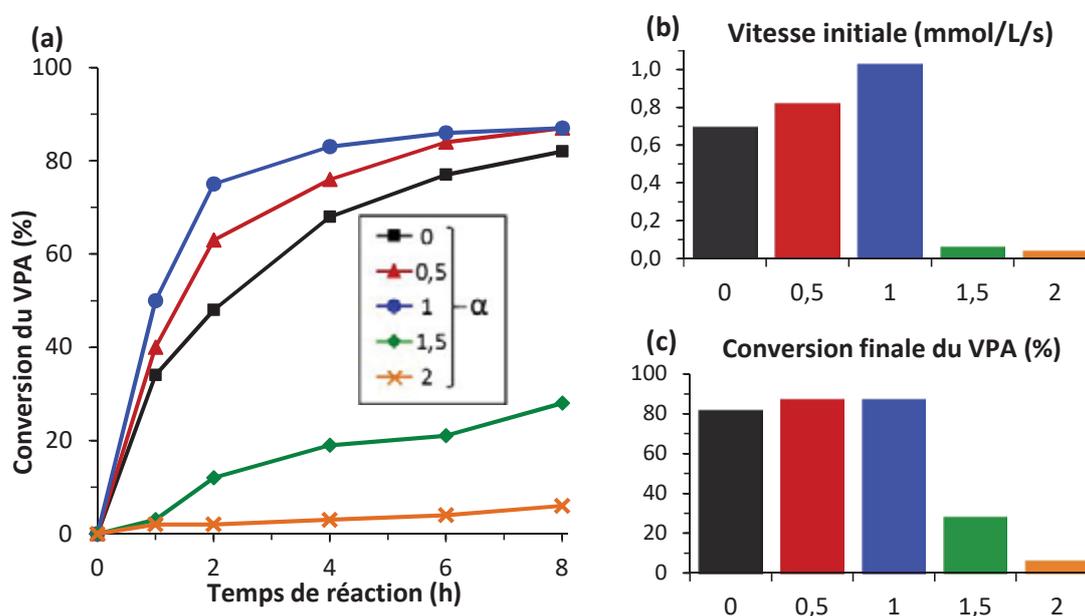


Figure 2 : Présentation de l'évolution de la conversion du VPA (a) au cours de la polymérisation radicalaire conventionnelle pour différents  $\alpha$  ainsi que la comparaison de la vitesse initiale (b) et la conversion finale (c)

Contrairement aux résultats obtenus précédemment, la vitesse initiale de polymérisation augmente fortement lorsque  $\alpha$  égale 0,5 et 1 comme le montre la Figure 2. Malgré tout, la conversion finale est légèrement plus élevée comme détaillé sur le Tableau 1 par rapport à la réaction sans NaOH.

Le monomère est majoritairement déprotoné une fois lorsque  $\alpha$  est égale à 1. L'accélération de la polymérisation peut s'expliquer par une stabilité plus importante du radical PVPA mono-déprotoné, par comparaison du radical PVPA protoné comme présenté sur le Schéma 6 ci-dessous. Ces monomères déprotonés une fois se retrouvent également lors de la synthèse avec  $\alpha$  égale à 0,5 et une accélération de la polymérisation, par rapport à la réaction sans NaOH, est également observée.

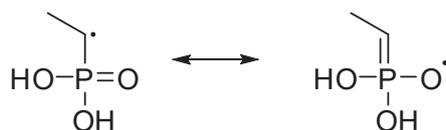
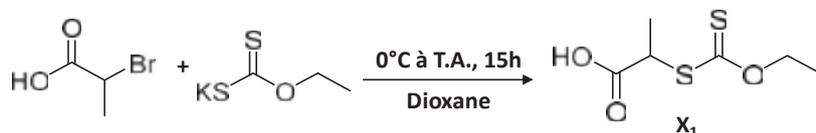


Schéma 6 : Formes mésomères du radical propageant

Dans les polymérisations contrôlées, les cas avec  $\alpha > 1$  n'ont pas été étudiées, les conclusions obtenues dans ces conditions étant inadéquates par rapport aux objectifs détaillés au début de ce chapitre.

### 2.3. PVPA par polymérisation RAFT/MADIX

Dans cette partie, la réaction du VPA est réalisée par polymérisation RAFT/MADIX. L'enjeu est toujours d'augmenter la conversion finale du VPA, mais le maintien du contrôle de la polymérisation est un objectif supplémentaire dans cette étude. La polymérisation RAFT/MADIX permet un contrôle des masses molaires moyennes ainsi que la possibilité de synthétiser des copolymères à blocs. L'objectif a été de vérifier si l'ajout de NaOH influence également la conversion et la cinétique de réaction du VPA et surtout si cette addition de NaOH n'affecte pas de manière négative la PRDR. La maîtrise des masses molaires moyennes ainsi que les dispersités ont été analysées, et la présence de la fonction xanthate au bout des chaînes a été vérifiée.


 Schéma 7 : Synthèse du xanthate X<sub>1</sub>

Le VPA a été polymérisé dans l'eau dans les mêmes conditions que précédemment mais en présence d'un agent de contrôle hydrosoluble l'acide 2-[(éthoxythiocarbonyl)thio] propionique (X<sub>1</sub>). La synthèse de X<sub>1</sub> a été établie par Fleet *et al.* [44] d'après le Schéma 7 ci-dessous. Le protocole de synthèse du PVPA par polymérisation RAFT/MADIX a été détaillé dans la partie expérimentale PE 2.3 et différentes quantités de NaOH ont été ajoutées pour obtenir  $\alpha$  compris entre 0 et 1. La synthèse est représentée sur le Schéma 8 ci-dessous.

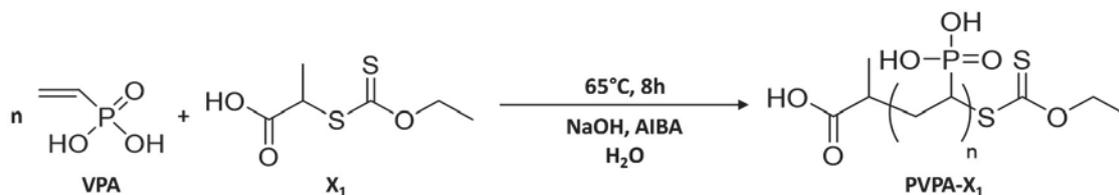


Schéma 8 : Synthèse du VPA par polymérisation RAFT/MADIX en présence de NaOH

La conversion du VPA à partir de l'analyse RMN  $^1\text{H}$  a été déterminée de la même manière que décrit dans le paragraphe 2.2. Concernant l'analyse RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ , la conversion du VPA s'évalue d'une manière légèrement différente que lors des polymérisations conventionnelles (Figure 3). En effet l'intégration du signal des unités de PVPA de la chaîne principale (a) à 29-33 ppm et du signal de l'unité PVPA adjacente à l'extrémité du xanthate (b) à 19-20 ppm, est divisé par la somme de l'intégration des deux signaux précédents additionnés à celui du monomère VPA (c) à 15-16 ppm : conversion =  $(a+b)/(a+b+c)$ . Le degré de polymérisation  $\text{DP}_{n, \text{RMN}}$  peut être calculé à partir des intégrations déterminées précédemment :  $\text{DP}_{n, \text{RMN}} = (a+b)/b$ . Cependant l'obtention de cette valeur conjecture que chaque chaîne de polymère synthétisée est terminée par une fonction xanthate. Une masse molaire moyenne en nombre  $M_{n, \text{RMN}}$  peut alors être estimée à partir du  $\text{DP}_{n, \text{RMN}}$ , les différentes valeurs sont légèrement surestimées mais restent relativement cohérentes.

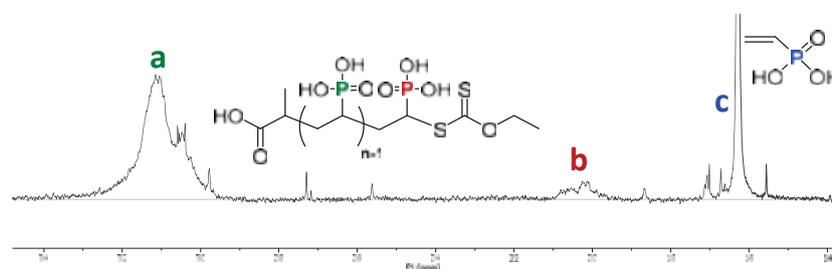


Figure 3 : Spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  du PVPA synthétisé par polymérisation RAFT/MADIX

Les différents échantillons ont été analysés par CES-RI-MALS comme décrit dans le protocole expérimental PE 2.2. Cependant une surévaluation des valeurs des masses molaires moyennes du VPA a été observé lors de l'analyse, une réévaluation des valeurs CES-RI-MALS a été réalisée. Une courbe d'étalonnage a été mise en place en combinant l'ensemble des données MALS obtenues. Une courbe regroupant temps d'élution en fonction de la masse molaire (Figure 4) a été réalisée. Les valeurs de masses molaires moyennes  $M_{n, \text{MALS}}$  et  $M_{w, \text{MALS}}$  ont été déterminées selon cette courbe d'étalonnage, tout comme la dispersité ( $\mathcal{D} = M_{w, \text{MALS}}/M_{n, \text{MALS}}$ ). Lors de l'analyse par CES, une détection UV à 290nm a été réalisée, cette longueur d'onde permet de détecter uniquement la fonction xanthate, qu'elle soit libre en solution ou bien liée au polymère.

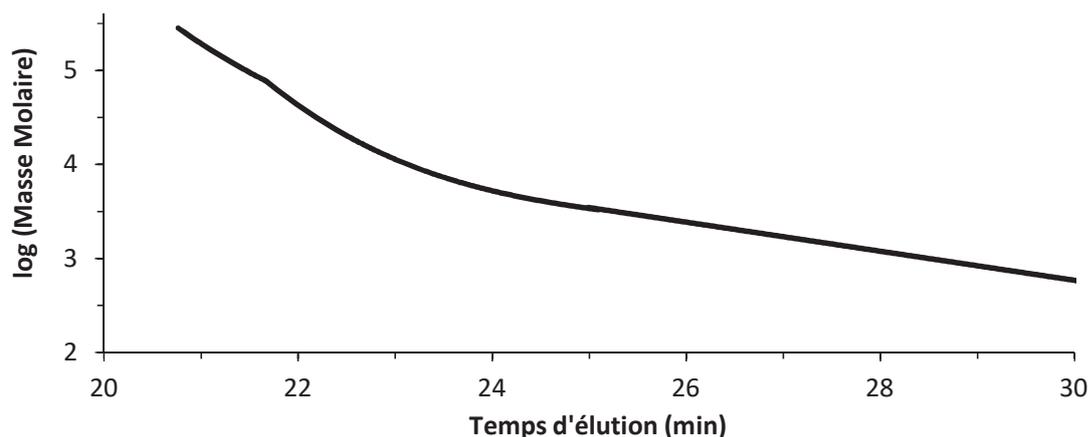


Figure 4 : Courbe d'étalonnage reliant le temps d'élution aux masses molaires

Les principaux résultats obtenus sont détaillés dans le Tableau 2 ainsi que sur la Figure 5.

**Tableau 2 : Polymérisation RAFT/MADIX du VPA en présence de différentes quantités de NaOH.**  
 $M_{n \text{ visée}} = 3\,000 \text{ g/mol}$ ,  $T = 65^\circ\text{C}$ ,  $t = 8\text{h}$ .

	$\alpha$	Conv <sup>a</sup> (%)	$M_{n \text{ th}}$ <sup>b</sup> (g/mol)	$M_{n \text{ RMN}}$ <sup>c</sup> (g/mol)	$M_{n \text{ MALS}}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$M_{w \text{ MALS}}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$\bar{D} = M_{w \text{ MALS}}$ / $M_{n \text{ MALS}}$	$\bar{D}' = M_{w \text{ MALS}}$ / $M_{n \text{ RMN}}$
1	0	46	1 550	1 600	3 500	4 000	1,14	2,54
2	0,25	72	2 300	2 400	3 450	3 750	1,09	1,56
3	0,5	74	2 350	2 650	4 050	5 100	1,26	1,92
4	0,75	70	2 250	3 050	3 450	3 900	1,13	1,28
5	1	50	1 650	2 850	3 800	4 800	1,26	1,67

<sup>a</sup> Moyenne déterminée par RMN ; <sup>b</sup>  $M_{n \text{ th}} = ([\text{VPA}]_0 / [\text{X}_1]_0) * \text{Con}_{\text{VPA}} * M(\text{VPA}) + M(\text{X}_1)$  ; <sup>c</sup> Détermination par RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ; <sup>d</sup> Détermination par CES-RI-MALS avec la courbe d'étalonnage.

Les réactions les plus lentes et les plus faibles en conversion de VPA sont celles sans NaOH et avec  $\alpha$  égal à 1 (Tableau 2 et Figure 5). Cependant la polymérisation avec  $\alpha$  égal à 1 reste légèrement meilleure que celle de référence concernant la conversion finale de VPA. La conversion la plus importante de VPA en fin de polymérisation ainsi que la vitesse initiale de polymérisation la plus rapide est obtenue avec  $\alpha$  égal à 0,5. Pour  $\alpha$  égal 0,25 et 0,75, l'ajout de NaOH donne lieu à des conversions et des vitesses de réaction proches de  $\alpha$  égal à 0,5 et également intermédiaires comparativement aux précédentes synthèses.

Avec  $\alpha$  égal à 0,5, les fonctions phosphonates présentes dans le milieu sont majoritairement sous deux formes : déprotonées une fois, avec pratiquement autant de monomères non ionisés. Selon une étude réalisée par Lacík et al. [41], le coefficient de vitesse de propagation du MAA augmente lorsqu'il y a des monomères à la fois non ionisés et aussi déprotonés dans le milieu réactionnel. En effet cette augmentation est due aux liaisons hydrogène entre les molécules mais

également aux interactions électrostatiques attractives entre les espèces partiellement et complètement ionisées. Dans le cas de la polymérisation du VPA avec  $\alpha$  égal à 0,5, la présence de forme acide autorise encore la formation de liaisons hydrogène intermoléculaires. Ces interactions (liaisons hydrogène et attraction électrostatique), semblent être une explication quant à l'augmentation de la conversion et de la vitesse de réaction observée lorsque  $\alpha$  égal à 0,5.

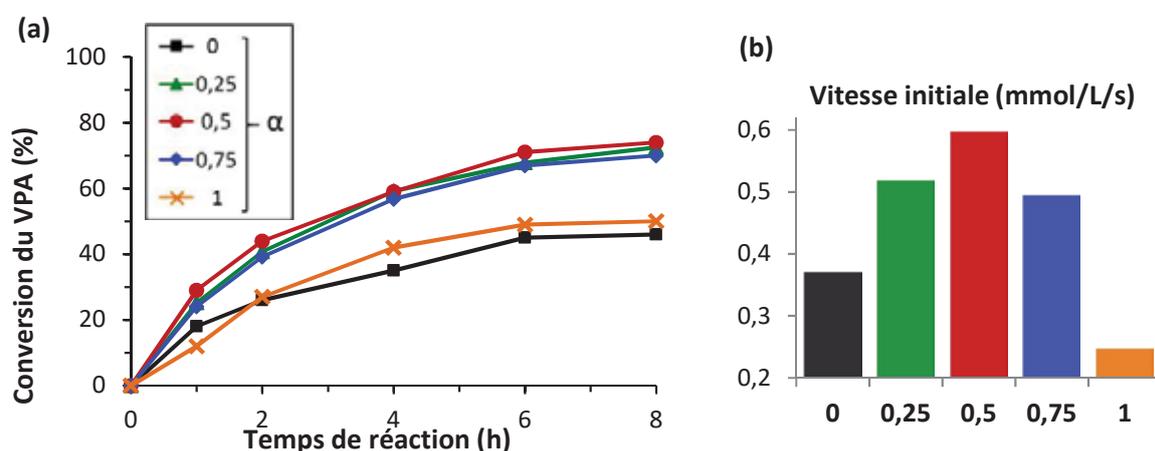


Figure 5 : Présentation de l'évolution de la conversion du VPA (a) au cours de la polymérisation radicalaire RAFT/MADIX pour différents  $\alpha$  ainsi que la comparaison de la vitesse initiale (b)

Dans la plupart des réactions, les masses molaires moyennes  $M_{n, \text{RMN}}$  déterminées par analyse RMN sont proches des valeurs théoriques  $M_{n, \text{th}}$ . Les différences les plus importantes observées entre les valeurs théoriques et celles déterminées par RMN sont observées lors des polymérisations avec  $\alpha$  égale 0,75 et 1. Aux plus hautes valeurs de  $\alpha$ , les déplacements chimiques varient et le signal du spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  se bruite légèrement rendant la détermination du  $\text{DP}_{n, \text{RMN}}$  moins précise (Figure 6). La valeur de  $M_{n, \text{RMN}}$  alors calculée peut varier, expliquant ainsi ces différences.

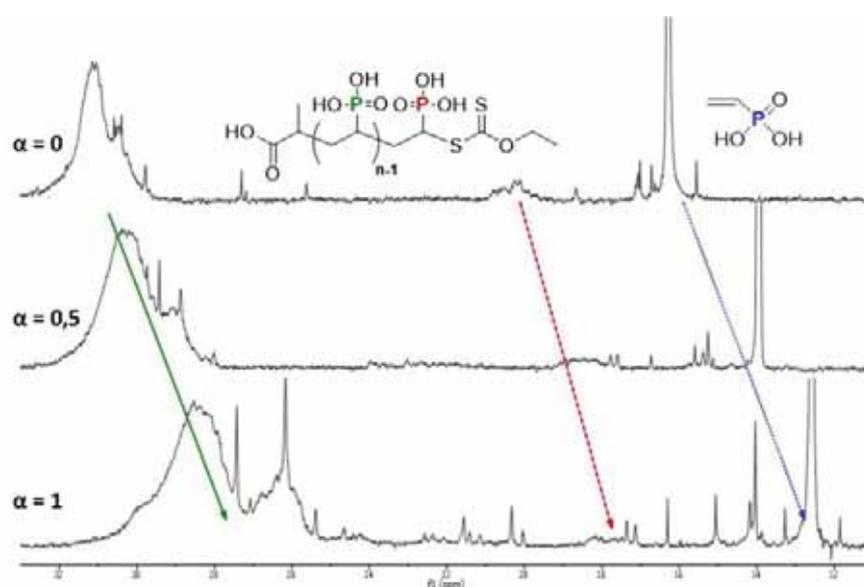


Figure 6 : Evolution du signal RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  en fonction de différents degrés de neutralisation  $\alpha$ .

Les masses molaires moyennes  $M_n$  MALS et  $M_w$  MALS obtenues à partir des analyses CES-RI-MALS sont plus élevées que les masses molaires théoriques moyennes ou celles déterminées par RMN. Les valeurs obtenues ont été établies à l'aide de la courbe d'étalonnage construite à partir des données de toutes les synthèses de PVPA. Malgré cela, une évolution de la trace CES-RI vers de plus faibles temps d'éluion (Figure 7 (a)), c'est-à-dire vers des masses molaires moyennes plus élevées, indique qu'il y a bien propagation des chaînes par désactivation réversible. Le chromatogramme CES-UV (Figure 7 (b)) à 290 nm fournit des indications quant à la présence de la fonction xanthate au bout des chaînes de polymères en croissance. Sur le chromatogramme présenté sur la Figure 7 (b), l'intensité de la trace UV des chaînes en croissance ne diminue pas durant la polymérisation indiquant qu'il n'y a pas d'hydrolyse visible de la fonction xanthate lors de la synthèse, et ce même avec la plus haute valeur de  $\alpha$ . Lors de la polymérisation, la fonction xanthate est toujours présente en fin de polymérisation et semble avoir joué son rôle d'agent de contrôle. Sur le chromatogramme CES-UV, en dehors des chaînes en croissance (22 à 27 min), un autre pic à 28 min d'éluion décroît au cours de la réaction. Ce pic correspond aux oligomères avec une ou deux unités de VPA qui seront consommées au cours de la polymérisation pour former des chaînes plus longues. Sur le chromatogramme CES-RI, le pic correspondant à ces oligomères est masqué par le pic du monomère non réagi. Le signal CES-MALS de ces oligomères est faible, en raison d'une faible intensité de la diffusion de la lumière des oligomères. Les oligomères par l'analyse CES-RI-MALS sont par conséquent très peu détectés et leur omission produit des masses molaires moyennes supérieures aux valeurs réelles. Au contraire lors de l'analyse RMN, les masses molaires moyennes calculées tiennent compte des oligomères et des polymères de hautes masses molaires formés. Les  $M_n$  RMN sont donc plus proches des valeurs réelles et la dispersité  $M_w$  MALS/ $M_n$  RMN est une meilleure indication de la vraie dispersité.

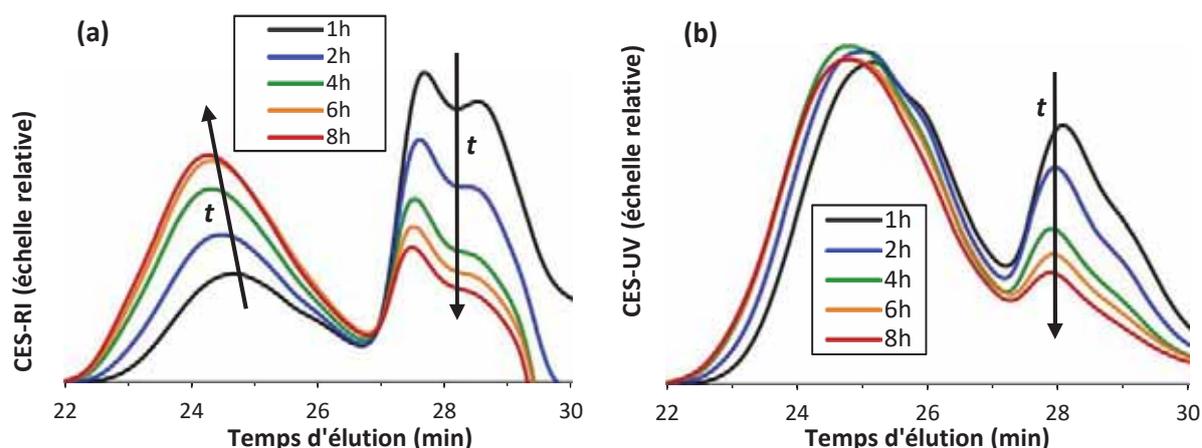


Figure 7 : Evolution des chromatogrammes pendant la polymérisation RAFT/MADIX du VPA. Détection RI (7a) et UV (7b) à 290nm pour  $\alpha$  égale à 0,5

Les dispersités calculées à partir de  $M_{n,RMN}$  ( $\mathcal{D}'$ ) sont plus élevées que celles calculées à partir de  $M_{n,MALS}$  ( $\mathcal{D}$ ) pour les raisons décrites précédemment. Les dispersités sont toutes inférieures à 2 lors de l'ajout de NaOH dans le milieu réactionnel. Les déviations les plus importantes entre les  $M_{n,th}$  et le  $M_{n,RMN}$  sont constatées pour les réactions avec  $\alpha$  allant de 0,75 et 1. La surestimation des  $M_{n,RMN}$  dans ces deux synthèses implique un plus faible écart avec  $M_{w,MALS}$  engendrant des valeurs de  $\mathcal{D}'$  plus faibles. Les valeurs réelles pour les dispersités devraient sans doute être supérieures à 2 et non inférieures à 2. Cependant pour les réactions avec  $\alpha$  égale à 0,25 et 0,5,  $\mathcal{D}'$  est inférieure à 2 alors que la polymérisation sans NaOH a une dispersité supérieure à 2 ( $\mathcal{D}' = 2,54$ ). La fonction xanthate toujours présente en bout de chaîne ainsi qu'une plus faible dispersité que la réaction de référence, prouvent le maintien d'une désactivation réversible mais également un meilleur contrôle de la polymérisation du VPA lorsque  $\alpha$  vaut 0,25 et 0,5.

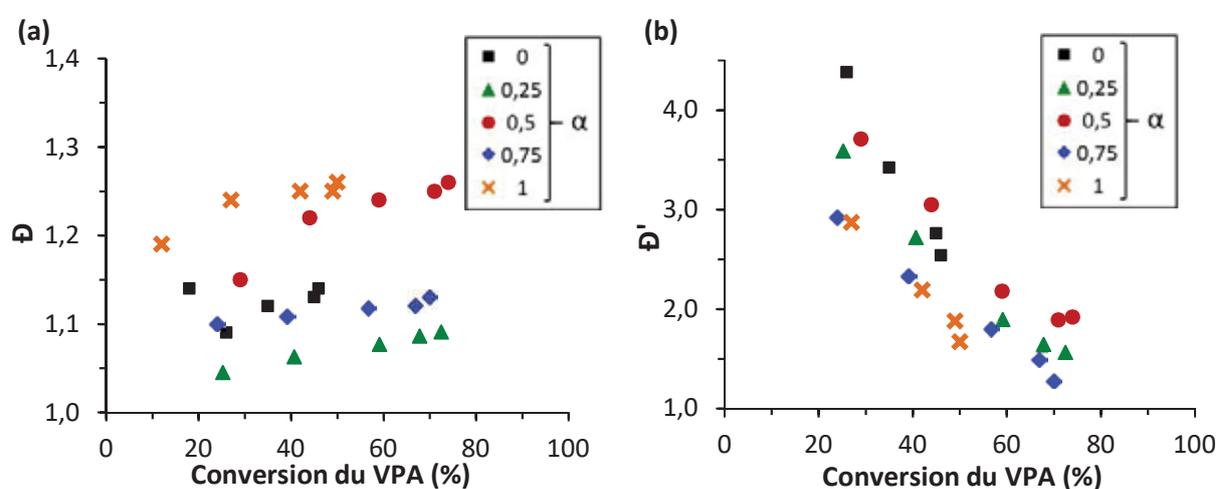


Figure 8 : Evolution de  $\mathcal{D}$  (a) et  $\mathcal{D}'$  (b) par rapport à la conversion du VPA en fonction des différentes valeurs de  $\alpha$ .

Sur la Figure 8 (a et b), l'évolution des dispersités ( $\mathcal{D}$  et  $\mathcal{D}'$ ) en fonction de la conversion du VPA a été représentée pour différents  $\alpha$ . La dispersité  $\mathcal{D}$ , déterminée par CES-MALS, croît faiblement avec l'augmentation de la conversion du VPA.  $\mathcal{D}$  est inférieure aux dispersités  $\mathcal{D}'$  quel que soit la conversion du VPA. Concernant les valeurs de  $\mathcal{D}'$ , elles diminuent avec l'augmentation de la conversion du VPA au cours de la synthèse. Ces valeurs sont relativement proches pour  $\alpha$  allant de 0 à 0,5, alors que les valeurs obtenues avec  $\alpha$  égal à 0,75 et 1 sont plus faibles. Cependant, comme décrit précédemment lorsque  $\alpha$  augmente, la résolution du spectre RMN  $^{31}P\{^1H\}$  devient moins claire et les valeurs de  $M_{n,RMN}$  sont alors surestimées diminuant ainsi la valeur de  $\mathcal{D}'$ . Cette imprécision pourrait être à l'origine de la diminution de  $\mathcal{D}'$  observée précédemment avec  $\alpha$  égale à 0,75 et 1.

Les meilleures conditions de cette partie, permettant d'augmenter au maximum la conversion du VPA ainsi que la cinétique de réaction tout en conservant les caractéristiques d'une polymérisation RAFT/MADIX, sont pour  $\alpha$  égale à 0,5.

## 2.4. Influence d'autres hydroxydes de métaux alcalins

En utilisant d'autres hydroxydes que NaOH, l'influence du contre-ion sur la conversion du VPA et sur la cinétique de la polymérisation a pu être étudiée ainsi que sur le contrôle de la réaction et la fonctionnalité en bout de chaîne. En effet le cation de l'hydroxyde peut jouer sur la régiorégularité lors de la phase de propagation en privilégiant l'addition tête-queue ou bien l'addition queue-queue [40]. Mais par un ajout excessif de ce même cation ( $\text{Na}^+$ ) dans le milieu réactionnel, une augmentation de la vitesse de polymérisation et de la masse moléculaire a également été observé [40] lors de la polymérisation de l'AA et du MAA. La formation d'une paire d'ions entre le cation et les fonctions anioniques sur les monomères et le polymère en formation semble être la cause de de cette augmentation [45]. Cependant d'autres études n'ont pas montré de différence significative en utilisant divers contre-ions [37]. Malgré cela, l'ajout d'hydroxydes avec des contre-ions différents a été examiné lors de la polymérisation RAFT/MADIX du VPA.

Les conditions de polymérisations sont les mêmes que celles décrites lors du précédent paragraphe et dans le protocole expérimentale PE 2.2. Les différents hydroxydes utilisés sont LiOH, NaOH, KOH et  $\text{NH}_4\text{OH}$  avec  $\alpha$  égal à 0,5 et 1. L'ensemble des résultats obtenus sont présentés dans le Tableau 3 ci-dessous.

**Tableau 3 : Polymérisations RAFT/MADIX du VPA en présence de différents hydroxydes.**  
 $M_n \text{ visée} = 3\,000 \text{ g/mol}$ ,  $T = 65^\circ\text{C}$ ,  $t = 8\text{h}$ .

Hydroxydes utilisés	$\alpha$	Conv <sup>a</sup> (%)	$M_{n\text{th}}$ <sup>b</sup> (g/mol)	$M_{n\text{RMN}}$ <sup>c</sup> (g/mol)	$M_{n\text{MALS}}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$M_{w\text{MALS}}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$\bar{D}' = M_{w\text{MALS}} / M_{n\text{RMN}}$
1 -	0	46	1 550	1 600	3 500	4 000	2,54
2 LiOH	0,5	52	1 700	1 900	3 550	4 000	2,08
3 $\text{NH}_4\text{OH}$	0,5	58	1 900	2 700	3 350	3 350	1,46
4 NaOH	0,5	74	2 350	2 650	4 050	5 100	1,92
5 KOH	0,5	62	2 000	2 300	3 550	3 900	1,46
6 LiOH	1	45	1 500	3 050	3 000	3 250	1,06
7 $\text{NH}_4\text{OH}$	1	41	1 400	1 850	2 750	3 050	1,53
8 NaOH	1	50	1 650	2 850	3 800	4 800	1,67
9 KOH	1	49	1 650	2 000	3 000	3 300	1,77

<sup>a</sup> Moyenne déterminée par RMN ; <sup>b</sup>  $M_{n\text{th}} = ([\text{VPA}]_0 / [\text{X}_1]_0) * \text{CON}_{\text{VPA}} * M(\text{VPA}) + M(\text{X}_1)$  ; <sup>c</sup> Détermination par RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  ; <sup>d</sup> Détermination par CES-RI-MALS avec la courbe d'étalonnage.

Par comparaison des entrées 6 à 9 à la réaction sans hydroxyde, toutes les conversions finales obtenues sont voisines. Les dispersités avec  $\alpha$  égal à 1 sont inférieures à celle sans hydroxyde. Cependant, comme il est décrit dans les précédentes parties pour les expériences à hautes valeurs de  $\alpha$ , les signaux du spectre RMN  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  sont légèrement bruités induisant une erreur dans la détermination du  $\text{DP}_{\text{n RMN}}$ , augmentant la valeur du  $\text{M}_{\text{n RMN}}$  et diminuant alors la valeur de  $\text{Đ}'$ . Pour  $\alpha$  égal à 1, les réactions fournissent des résultats proches de la polymérisation sans hydroxyde. En résumé pour  $\alpha$  égale à 1 et pour les différents hydroxydes, les divers résultats obtenus sont inférieurs à la synthèse avec NaOH.

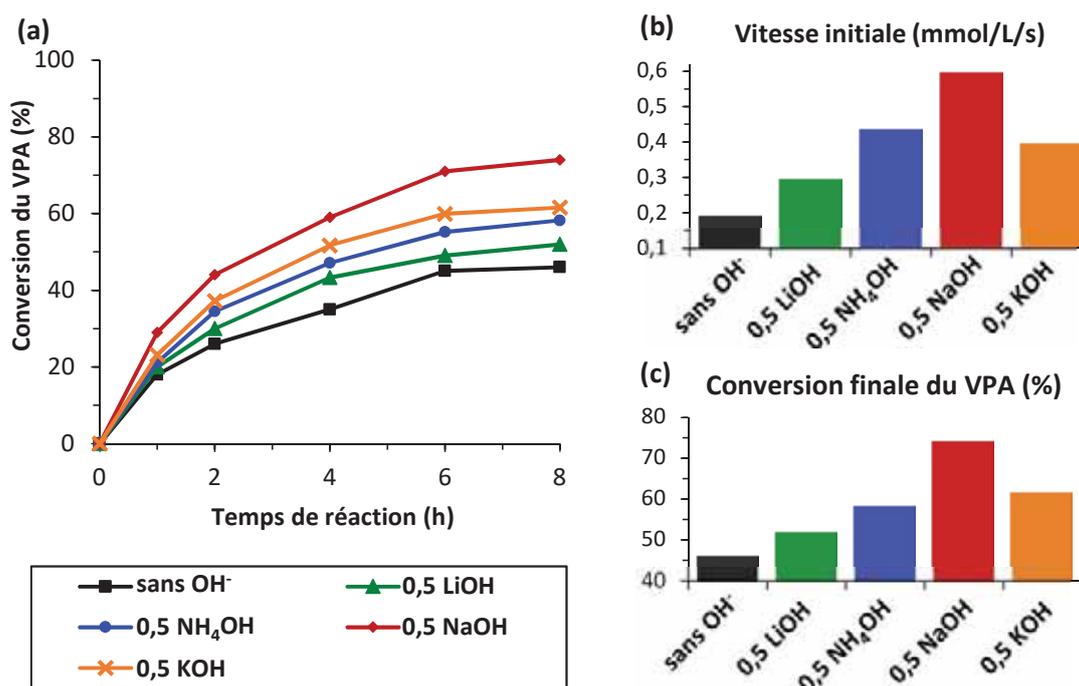


Figure 9 : Présentation de l'évolution de la conversion du VPA (a) avec  $\alpha$  égale à 0,5 ainsi que la comparaison de la vitesse initiale (b) et la conversion finale (c)

Dans l'étude avec  $\alpha$  égal à 0,5 (Tableau 3), les conversions finales du VPA et les masses molaires déterminées sont supérieures aux valeurs de la polymérisation sans hydroxyde et les valeurs de  $\text{Đ}'$  en présence d'hydroxydes sont inférieures à celles déterminées sans hydroxyde.

La cinétique des polymérisations pour  $\alpha$  égale à 0,5 est représentée sur la Figure 9 (a) en fonction des différents hydroxydes utilisés. Les vitesses de polymérisation initiale (Figure 9 (b)) et globale démontrent que les synthèses avec  $\alpha$  égal à 0,5 sont plus rapides que sans hydroxyde. La même conclusion peut être établie concernant la conversion finale du VPA, en effet l'addition de cette quantité d'hydroxydes augmente la consommation finale du monomère VPA (Figure 9 (c)). La différence entre les masses molaires théoriques moyennes  $\text{M}_{\text{n th}}$  et les masses molaires moyennes  $\text{M}_{\text{n MALS}}$  varie en fonction des hydroxydes utilisées mais restent néanmoins limitée. La dispersité est inférieure à 2 sauf pour la réaction sans hydroxyde et en présence de LiOH. Il y a un

meilleur contrôle de la polymérisation lors de l'utilisation de  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  et  $\text{KOH}$  que lors des autres synthèses.

En confrontant les divers hydroxydes utilisés et d'après la Figure 9 et le Tableau 3, la synthèse donnant la meilleure conversion en monomère, la cinétique de réaction la plus rapide ainsi qu'une dispersité faible, est celle avec  $\alpha$  égal à 0,5 et  $\text{NaOH}$  comme hydroxyde employé.

L'ajout d'hydroxydes influence la conversion du VPA mais également la vitesse de polymérisation. Avec  $\alpha$  égal à 1 quel que soit l'hydroxyde employé, il y a un retardement de la polymérisation dû à la répulsion électrostatique entre les chaînes en croissance et les monomères. Cependant l'ajout d'hydroxyde avec  $\alpha$  égal à 0,25 et 0,75 (comme avec  $\text{NaOH}$ ), augmente la vitesse de réaction initiale, la cinétique de polymérisation ainsi que la conversion finale du VPA par comparaison à la synthèse sans hydroxyde. Indifféremment de l'hydroxyde utilisé,  $\alpha$  égal à 0,5 fournit de meilleurs résultats qu'avec  $\alpha$  égal à 1.

Les conditions permettant d'obtenir les meilleurs résultats sont l'utilisation de  $\text{NaOH}$  comme hydroxyde alcalin et avec un degré de neutralisation  $\alpha$  de 0,5.

## 3. Copolymérisation statistique du VPA

### 3.1. Choix du comonomère

L'utilisation d'un comonomère permettant d'accéder à des conversions plus élevées constitue une approche différente pour atteindre l'objectif fixé. La copolymérisation du VPA a déjà été étudiée avec d'autres monomères : soit pour accroître certaines performances par l'introduction de quelques unités par exemple dans le polyacrylonitrile pour améliorer les propriétés de séparation des membranes [46], soit d'obtenir des propriétés spécifiques comme pour les hydrogels de poly(acrylamide-co-VPA) qui produisent une bonne adhésion et prolifération de cellules [23] ou qui créent une matrice permettant l'obtention d'hydrogène par hydrolyse du tétrahydroborate de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) [47], soit en vue d'améliorer la cinétique et la conversion finale du VPA comme avec le 4-vinylimidazole [33] ou avec la vinylpyrrolidone [35].

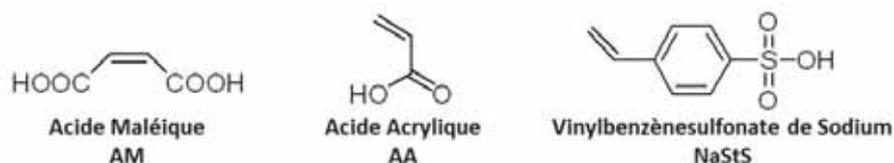


Schéma 9 : Formules chimiques des comonomères utilisés lors de la polymérisation du VPA

Plusieurs monomères ont été testés afin d'évaluer quel est le meilleur comonomère du VPA à utiliser. Les trois monomères testés sont l'acide acrylique (AA), l'acide maléique (AM) et le vinylbenzènesulfonate de sodium (NaStS) dont les formules chimiques sont détaillées sur le Schéma 9. L'AA représente l'acide carboxylique insaturé le plus courant et élémentaire, il est disponible en quantité industrielle. L'AM contient deux groupements acides dont la première acidité est assez forte due à la stabilité électronique de la base conjuguée. La double liaison de l'AM est appauvrie en électrons, à cause des deux groupements carboxyliques, par comparaison à la double liaison de l'AA. Le NaStS est un dérivé styrénique porteur d'un groupement sulfonate en position para du cycle aromatique, ce qui octroie à ce monomère une double liaison riche en électron. Ces trois monomères ont été copolymérisés avec le VPA afin de déterminer lequel d'entre eux copolymérise le mieux, mais surtout s'il est possible d'augmenter la conversion finale du VPA par ce biais.

Tableau 4 : Copolymérisation radicalaire conventionnelle du VPA en présence de différents comonomères. T = 65°C, t = 8h.

	Conomomère	Conv <sup>a</sup> VPA (%)	Conv <sup>a</sup> comonomère (%)	Conv Totale (%)
0	-	82	-	82
1	AM	4	9	7
2	AA	43	97	70
3	NaStS	15	95	39

<sup>a</sup> Moyenne déterminée par RMN.

Le protocole de synthèse des copolymérisations est détaillé dans la partie expérimentale PE 2.4, lors des différentes polymérisations, un rapport équimolaire entre le VPA et le comonomère a été utilisé. La conversion des monomères a été calculée à partir de l'analyse RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Les différents résultats ont été détaillés dans le Tableau 4 ci-dessus.

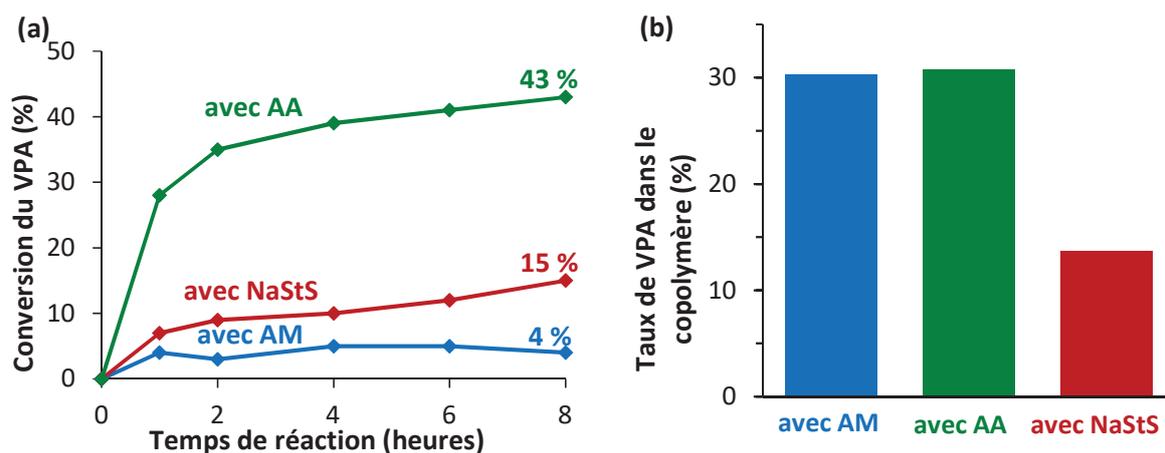


Figure 10 : (a) Evolution de la conversion du VPA au cours de la réaction ; (b) Taux de VPA dans les copolymères finaux en fonction des différents comonomères utilisés

D'après la Figure 10 (b), le taux de VPA dans les copolymères en fin de réaction est aussi important lors de la synthèse avec l'AA qu'avec l'AM, alors que le taux de VPA obtenu avec le NaStS est bien inférieur. Dans le Tableau 4 et dans la Figure 10 (a), la conversion finale du VPA est la plus élevée et la cinétique de polymérisation est la plus rapide avec l'AA. La conversion finale est également plus élevée en présence d'AA, puis avec l'AM puis finalement avec le NaStS.

Le comonomère, procurant la plus haute conversion en VPA et le plus important taux d'incorporation du VPA, est l'AA. Toutefois la conversion finale du VPA sans comonomère est beaucoup plus élevée. Cependant cette conversion finale chute énormément en polymérisation RAFT/MADIX, l'effet de l'ajout de l'AA a quand même été étudié sur les polymérisation radicalaire conventionnelle et RAFT/MADIX.

### 3.2. Copolymérisation du VPA et de l'AA en présence de NaOH en mode batch

Dans cette partie, le VPA et l'AA en présence de NaOH ont été copolymérisés par polymérisation radicalaire conventionnelle et contrôlée en milieu aqueux. Dans un premier temps, la synthèse de ces polymères a été réalisée en batch, puis dans un second temps selon un procédé semi-batch.

Pour la suite, un paramètre  $\beta$  doit être défini. Il représente le rapport molaire initial entre les monomères VPA et AA ainsi que la quantité de NaOH :

$$\beta = \text{VPA}_0 / \text{AA}_0 / \text{NaOH}_0$$

Les protocoles de polymérisation par radicalaire conventionnelle ou par RAFT/MADIX employés ont été détaillés dans la partie expérimentale respectivement PE 2.5 et PE 2.6. Les rapports utilisés entre les deux monomères et la quantité de NaOH ajoutée sont présentés dans le Tableau 5.

Tableau 5 : Récapitulatif des valeurs de  $\beta = VPA_0 / AA_0 / NaOH_0$  dans les synthèses en batch par polymérisation radicalaire conventionnelle et RAFT/MADIX

Polymérisation radicalaire conventionnelle		Polymérisation RAFT/MADIX	
$\beta$		$\beta$	
1	9 / 1 / 0	8	1 / 1 / 0
2	9 / 1 / 10	9	1 / 1 / 1
3	5 / 5 / 0	10	1 / 1 / 2
4	5 / 5 / 5		
5	5 / 5 / 10		
6	1 / 9 / 0		
7	1 / 9 / 10		

La conversion des monomères a été suivie par analyse RMN  $^1H$  et  $^{31}P\{^1H\}$  et les produits finaux ont été analysés par CES-RI-MALS-UV.

### 3.2.1. Polymérisation radicalaire conventionnelle

L'influence du comonomère (AA) et de l'ajout de NaOH a été évaluée en polymérisation radicalaire conventionnelle en faisant varier le rapport molaire entre les deux monomères mais également avec l'addition ou non de NaOH lors de la réaction.

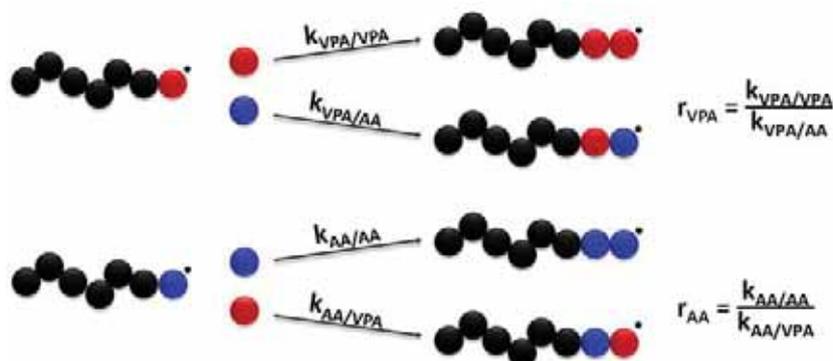


Schéma 10 : Représentation des possibilités d'addition des chaînes en croissance lors de la copolymérisation ainsi que la définition des rapports de réactivité.

Avant de présenter les résultats obtenus durant ces polymérisations, il est important de définir la notion de rapport de réactivité. Lors d'une copolymérisation, chaque chaîne en croissance terminée par une unité A peut additionner un monomère A ou bien un monomère B. De même qu'une chaîne en croissance terminée par une unité B peut additionner un monomère B ou bien un monomère A comme représenté sur le Schéma 10. Dans l'écriture des vitesses de

consommation des deux monomères, en prenant VPA et AA comme exemple, les équations sont les suivantes :

$$-\frac{d[\text{VPA}]}{dt} = k_{\text{VPA/VPA}}[\text{VPA}^*][\text{VPA}] + k_{\text{AA/VPA}}[\text{AA}^*][\text{VPA}] \quad (1)$$

$$-\frac{d[\text{AA}]}{dt} = k_{\text{AA/AA}}[\text{AA}^*][\text{AA}] + k_{\text{VPA/AA}}[\text{VPA}^*][\text{AA}] \quad (2)$$

Avec  $[\text{VPA}^*]$  et  $[\text{AA}^*]$  représentant les concentrations en macroradicaux  $\text{VPA}^*$  et  $\text{AA}^*$

Cependant, en faisant l'approximation de l'état quasi-stationnaire, la concentration des macroradicaux  $\text{VPA}^*$  et  $\text{AA}^*$  reste constante. Donc il y a autant de radicaux  $\text{AA}^*$  qui réagissent avec un monomère VPA que de radicaux  $\text{VPA}^*$  qui réagissent avec un monomère AA. Cela donne l'équation suivante :

$$k_{\text{AA/VPA}}[\text{AA}^*][\text{VPA}] = k_{\text{VPA/AA}}[\text{VPA}^*][\text{AA}]$$

$$\text{ou } \frac{[\text{VPA}^*]}{[\text{AA}^*]} = \frac{k_{\text{AA/VPA}}[\text{VPA}]}{k_{\text{VPA/AA}}[\text{AA}]} \quad (3)$$

en divisant (1) et (2), on obtient :

$$\frac{d[\text{VPA}]}{d[\text{AA}]} = \frac{k_{\text{VPA/VPA}}[\text{VPA}^*][\text{VPA}] + k_{\text{AA/VPA}}[\text{AA}^*][\text{VPA}]}{k_{\text{AA/AA}}[\text{AA}^*][\text{AA}] + k_{\text{VPA/AA}}[\text{VPA}^*][\text{AA}]}$$

$$\frac{d[\text{VPA}]}{d[\text{AA}]} = \frac{[\text{VPA}]}{[\text{AA}]} \frac{k_{\text{VPA/VPA}}[\text{VPA}^*] + k_{\text{AA/VPA}}[\text{AA}^*]}{k_{\text{AA/AA}}[\text{AA}^*] + k_{\text{VPA/AA}}[\text{VPA}^*]}$$

en utilisant (3) :

$$\frac{d[\text{VPA}]}{d[\text{AA}]} = \frac{[\text{VPA}]}{[\text{AA}]} \frac{k_{\text{VPA/VPA}}[\text{VPA}^*] + k_{\text{VPA/AA}} \frac{[\text{VPA}^*][\text{AA}]}{[\text{VPA}]}}{\frac{k_{\text{AA/AA}} k_{\text{VPA/AA}} [\text{VPA}^*][\text{AA}]}{k_{\text{AA/VPA}}[\text{VPA}]} + k_{\text{VPA/AA}}[\text{VPA}^*]}$$

$$\frac{d[\text{VPA}]}{d[\text{AA}]} = \frac{[\text{VPA}]}{[\text{AA}]} \frac{\frac{k_{\text{VPA/VPA}}}{k_{\text{VPA/AA}}} [\text{VPA}] + [\text{AA}]}{\frac{k_{\text{AA/AA}}}{k_{\text{AA/VPA}}} [\text{AA}] + [\text{VPA}]}$$

Finalement on obtient l'équation de Mayo-Lewis (4) :

$$\frac{d[\text{VPA}]}{d[\text{AA}]} = \frac{[\text{VPA}]}{[\text{AA}]} \frac{r_{\text{VPA}} [\text{VPA}] + [\text{AA}]}{r_{\text{AA}} [\text{AA}] + [\text{VPA}]}$$

Avec  $r_{\text{VPA}}$  et  $r_{\text{AA}}$  les rapports de réactivité respectivement du VPA et de l'AA

Les valeurs des rapports de réactivité permettent de prédire la composition et la microstructure du polymère synthétisé ainsi que la réaction d'addition qui est favorisée lors de la synthèse. En effet, si la valeur du rapport de réactivité est supérieure à 1 ( $r_A > 1$ ), la chaîne en croissance terminée par une unité A réagira de préférence sur un monomère A. Dans le cas contraire ( $r_A < 1$ ), le radical terminé par une unité A réagira majoritairement avec le monomère B.

Finalement le dernier cas si  $r_A \approx 1$ , l'addition du macroradical se réalise sur un monomère A autant que sur un monomère B.

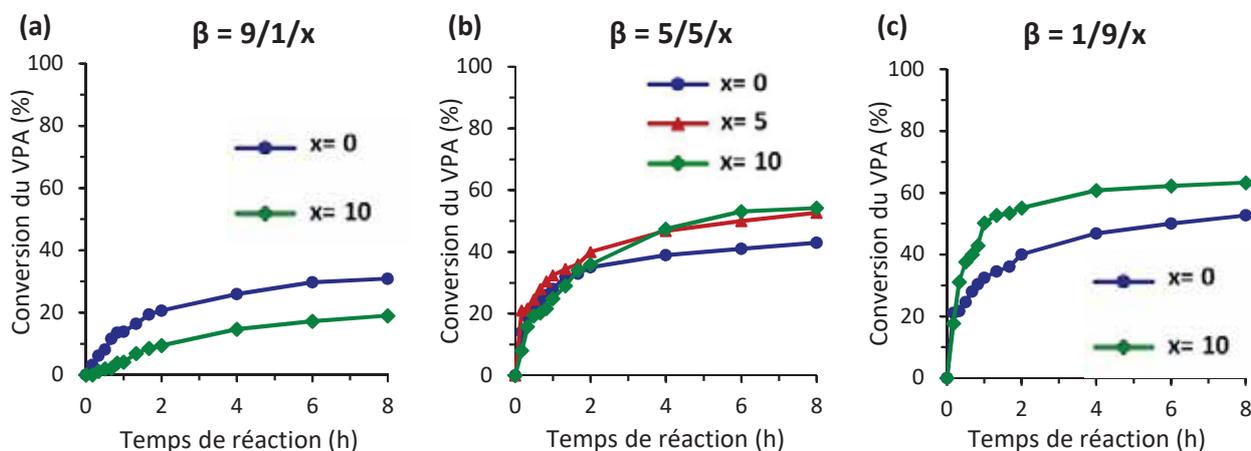
Lors des copolymérisations du VPA avec l'AA en batch par polymérisation radicalaire conventionnelle, un suivi de la réaction a été réalisé. La conversion finale ainsi que les masses molaires déterminées par MALS ont été regroupées dans le Tableau 6 ci-dessus. L'évolution de la conversion du VPA a été tracée dans les Figures 11.

**Tableau 6 : Polymérisation radicalaire conventionnelle du VPA et de l'AA en présence de NaOH.**  
T = 65°C, t = 8h.

	$\beta$	Conv <sup>a</sup> VPA (%)	Conv <sup>a</sup> AA (%)	Conv Totale (%)	M <sub>n</sub> MALS <sup>b</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> MALS <sup>b</sup> (g/mol)	$\bar{D}$ <sup>b</sup>
1	9 / 1 / 0	31	100	38	6 900	9 800	1,42
2	9 / 1 / 10	19	96	27	2 350	3 600	1,55
3	5 / 5 / 0	43	97	70	115 000	231 900	2,02
4	5 / 5 / 5	53	96	74	111 600	401 300	3,60
5	5 / 5 / 10	54	88	71	28 150	61 300	2,18
6	1 / 9 / 0	53	96	74	44 300	94 950	2,14
7	1 / 9 / 10	63	96	96	35 400	102 900	2,91

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup> Détermination par CES-RI-MALS.

Dans le Tableau 6, les petites variations entre les conversions finales d'AA observée sont sans doute dûe à une erreur inhérente à la détermination de la conversion de l'AA par analyse RMN. Les conversions de l'AA ainsi que les cinétiques de réaction de l'AA sont significativement proches lors des différentes polymérisations.



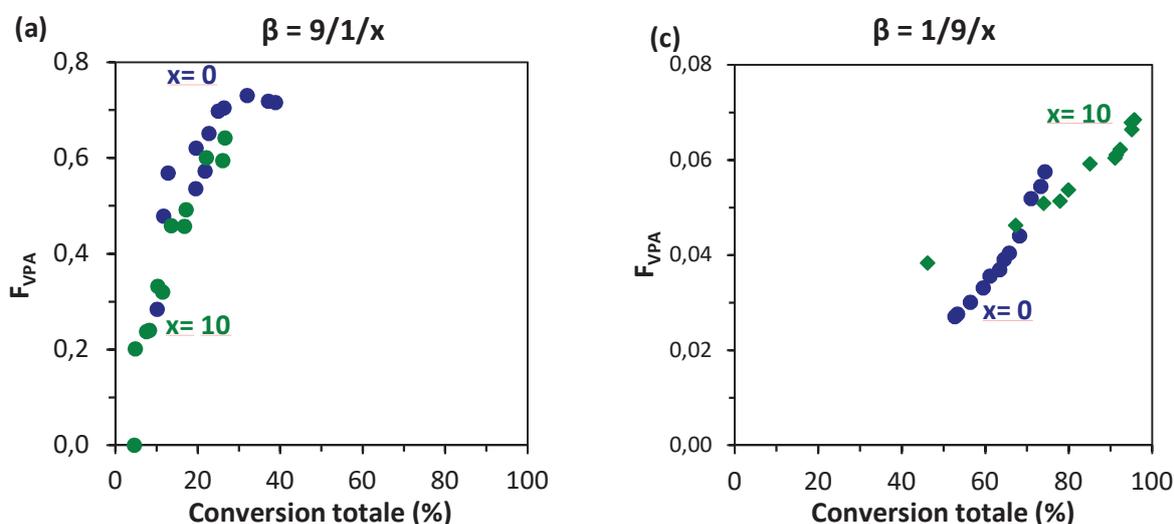
**Figure 11 : Evolution de la conversion du VPA en fonction du temps selon l'ajout de NaOH ou non à différentes valeurs de  $\beta = VPA_0 / AA_0 / NaOH_0$  (a, b et c)**

Avec VPA/AA égal à 9/1, la conversion du VPA en présence de NaOH est plus faible que sans NaOH et la cinétique de la polymérisation du VPA est aussi plus lente avec NaOH (Figure 11 (a) et Tableau 6 (entrées 1 et 2)). La conversion de l'AA, quant à elle, varie très peu avec l'ajout de NaOH. Comme décrit lors de l'homopolymérisation du VPA, lorsque le monomère est majoritairement déprotoné une fois ( $\alpha = 1$ ), la polymérisation du VPA est défavorisée à cause de la répulsion électrostatique entre la chaîne en formation et le monomère. Dans l'expérience avec VPA/AA de 9/1, le VPA est le monomère présent en très grande quantité et la présence de l'AA semble ne pas suffire à compenser cet effet négatif.

Pour VPA/AA de 5/5, la tendance est inversée, en effet la présence de NaOH a augmenté la conversion ainsi que la vitesse de polymérisation du VPA (Figure 11 (b) et Tableau 6 (entrées 3 à 5)). Lors de l'ajout de 5 équivalents molaire de NaOH, il y a une augmentation de la vitesse de polymérisation du VPA ainsi que de sa conversion finale. Il semblerait que pour  $x$  égale à 5, la quantité de NaOH affecte uniquement les monomères VPA présents et non les monomères AA. La première fonction acide du VPA ( $pK_a \approx 2$  [48]) est plus forte que celle de l'AA ( $pK_a \approx 4$  [49]), les monomères VPA alors présents sont majoritairement déprotonés une fois alors que l'AA reste en grande partie inchangé. Une augmentation de la réactivité du VPA déprotoné une fois sur l'AA (déprotoné ou non) pourrait expliquer l'augmentation de la conversion du VPA.

Avec VPA/AA égal à 1/9, l'ajout de NaOH a également augmenté la conversion ainsi que la vitesse de polymérisation du VPA.

L'augmentation de la quantité de NaOH diminue les valeurs de masses molaires quel que soit le rapport VPA/AA (Tableau 6). Les synthèses avec VPA/AA égal à 9/1 donnent des masses molaires très inférieures à celles obtenues lors des autres polymérisations. Cette grande différence peut provenir d'un plus faible polymérisabilité du système et des réactions de terminaisons et/ou transfert plus importantes. Pour toutes les polymérisations et de manière générale,  $M_n$  croît avec l'augmentation de la proportion initiale en AA.



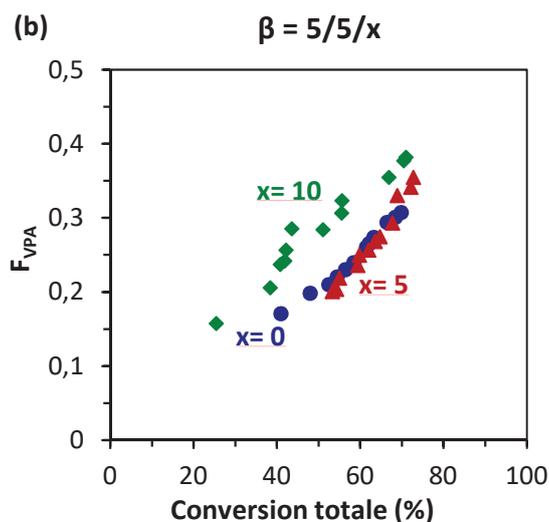


Figure 12 : Taux de VPA cumulatif dans les copolymères P(VPA-*s*-AA) en présence de différents équivalents de NaOH avec  $\beta = \text{VPA}_0 / \text{AA}_0 / \text{NaOH}_0 = 9/1$  (a),  $5/5$  (b) et  $1/9$  (c).

Les réactions avec un rapport initial VPA/AA de 9/1 (Figure 12 (a)) fournissent des résultats singulièrement différents des autres réactions. Les taux de VPA cumulés dans les copolymères avec l'ajout de NaOH sont identiques voire légèrement inférieurs aux valeurs obtenues lors de la polymérisation sans NaOH.

Pour les réactions avec VPA/AA égal à 5/5 et 1/9 (Figure 12 (b et c)), il y a une augmentation du taux de VPA dans les polymères synthétisés avec l'ajout de NaOH dans le milieu réactionnel dû à l'augmentation de la conversion du VPA comme détaillé précédemment. Dans toutes ces synthèses, l'augmentation du taux de VPA dans les copolymères est quasiment linéaire, que ce soit en présence de NaOH ou non. Ce phénomène est dû à la consommation rapide de la quasi-totalité des monomères AA dans les premiers temps de la réaction, donc le nombre d'unités AA dans les copolymères reste presque constant dans la suite de la réaction et c'est le VPA qui polymérise ensuite, d'où une augmentation quasi-linéaire de taux de VPA en fonction de la conversion totale.

Lors de la synthèse avec un rapport  $\beta$  égal à 5/5/5 (Figure 12 (b)), le taux cumulé de VPA dans les copolymères en fonction de la conversion totale est proche de celui de la réaction sans NaOH. Or les cinétiques de polymérisation du VPA pour  $x$  égal à 5 et à 10 sont quasiment identiques. Néanmoins, le taux cumulé de VPA dans le polymère final tend vers la même valeur pour  $x$  égal à 5 et à 10.

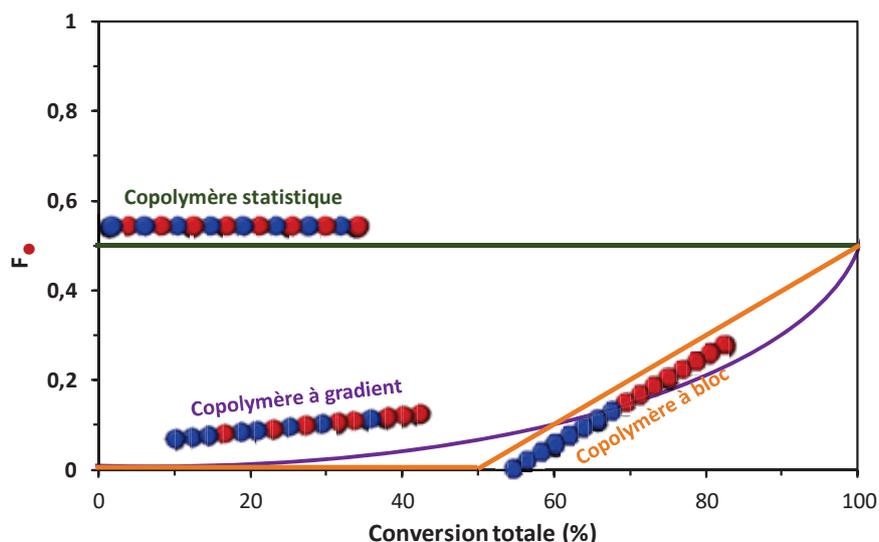


Schéma 11 : Evolution théorique du taux d'incorporation d'un des monomères pour les copolymères alternés, à bloc et à gradient

La structure des copolymères obtenus se rapproche davantage de celle d'un copolymère à gradient comme décrit sur le Schéma 11. Celui-ci représente l'évolution du taux d'incorporation d'un des monomères (le moins réactif) en fonction de la conversion finale pour le cas d'un copolymère à bloc, alterné et à gradient ainsi que les représentations schématiques de ces trois copolymères.

Afin de mieux comprendre les affinités entre les deux monomères, les rapports de réactivités ont été calculés comme décrit dans le Tableau 7. Le procédé employé est la méthode de visualisation de l'espace des sommes des moindres carrés [50]. Les intervalles de confiance, pour chaque rapport de réactivité, sont affichée dans la Figure 13. Cet intervalle définit une marge d'erreur dans laquelle les rapports de réactivité ont 95% de chance de se retrouver à nouveau si les mêmes expériences sont répétées. En effet il donnera un encadrement correct 95 fois sur 100 en moyenne. Les intervalles de confiance définis, pour les réactions avec  $x$  égale à 10 et celles sans NaOH, sont très restreints impliquant que les valeurs déterminées sont très proches des valeurs réelles.

Tableau 7 : Récapitulatif des rapports de réactivité à différents taux de NaOH en fonction de la quantité de monomères présents dans le milieu (VPA et AA)

$[\text{Monomères}]_0/[\text{NaOH}]_0$	$r_{\text{VPA}}^a$	$r_{\text{AA}}^a$
10 / 0	0,060	5,200
10 / 10	0,096	2,255

<sup>a</sup> rapports de réactivité des monomères calculés à partir de leurs conversions relatives.

Les rapports de réactivité, pour la polymérisation  $\beta$  égal à 5/5/5, n'ont pas pu être calculés, en effet une seule expérience a été réalisée dans ces conditions alors que dans les autres cas trois expériences ont permis de déterminer les rapports de réactivité. Les intervalles de confiance

affichées sur la Figure 13 ci-après. Etant donné que  $r_{VPA}(x=0)$  est inférieure à  $r_{VPA}(x=10)$ , l'ajout de NaOH favorise l'homopropagation de VPA et/ou défavorise l'addition des radicaux VPA<sup>\*</sup> sur AA. Comme  $r_{AA}(x=0)$  est supérieur à  $r_{AA}(x=10)$ , l'ajout de NaOH défavorise l'homopropagation de l'AA et/ou favorise l'addition des radicaux AA<sup>\*</sup> sur VPA. Ces deux effets ainsi qu'une présence d'AA en quantité suffisante ( $VPA/AA = 5/5$  ou  $1/9$ ) permet d'améliorer et d'augmenter la conversion du VPA.

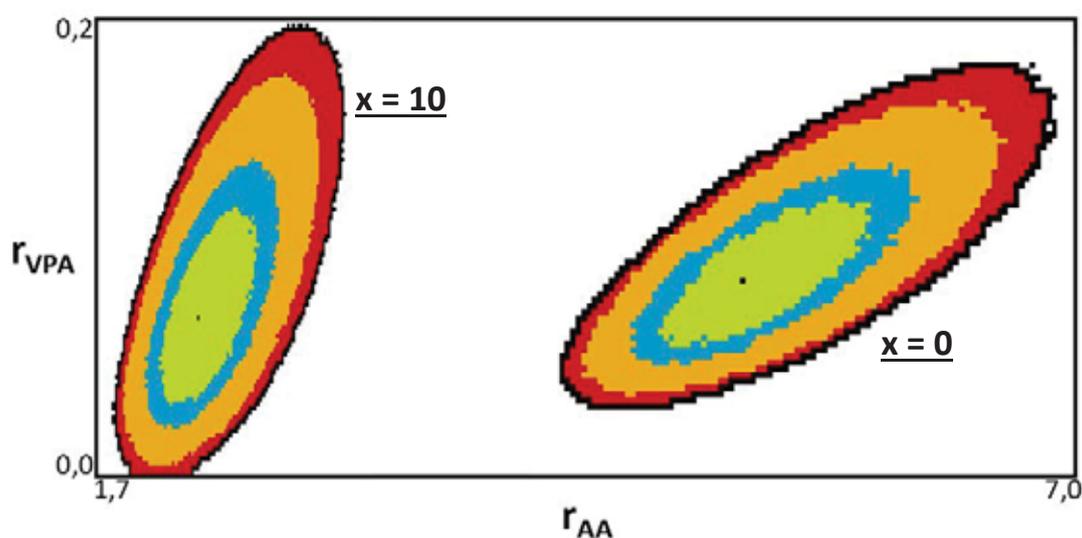


Figure 13 : Intervalle de confiance pour les réactivités du VPA ( $r_{VPA}$ ) et de l'acide acrylique ( $r_{AA}$ ) à 95%.

La polymérisation avec  $\beta$  égal à 5/5/5, présente les meilleures conditions par rapport aux objectifs voulus : une conversion du VPA relativement élevée, une cinétique de polymérisation du VPA rapide et un taux de VPA cumulé dans les polymères synthétisés assez important.

### 3.2.2. Polymérisation RAFT/MADIX

Les synthèses ont été réalisées selon un procédé batch par polymérisation RAFT/MADIX en présence de  $X_1$ , avec VPA et AA dans des conditions équimolaires. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 8 ci-dessous.

Tableau 8 : Polymérisations RAFT/MADIX du VPA et de l'AA en présence de NaOH.  $DP_n$  visée = 28,  $T = 65^\circ C$ ,  $t = 8h$ .

	$\beta = VPA_0/AA_0/NaOH_0$	Conv <sup>a</sup> VPA (%)	Conv <sup>a</sup> AA (%)	Conv Totale (%)	$M_{n\ th}^b$ (g/mol)	$M_{n\ MALS}^c$ (g/mol)	$M_{w\ MALS}^c$ (g/mol)	$\bar{D}^c$
8	5 / 5 / 0	51	95	73	1 950	3 050	3 350	1,10
9	5 / 5 / 5	54	99	74	2 000	3 500	4 200	1,20
10	5 / 5 / 10	56	94	75	2 000	4 050	6 200	1,51

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup>  $M_{n\ th} = ([VPA]_0/[X_1]_0) * Conv_{VPA} * M(VPA) + ([AA]_0/[X_1]_0) * Conv_{AA} * M(AA) + M(X_1)$  ; <sup>c</sup> Détermination par CES-RI-MALS.

La quantité de NaOH introduite n'a que peu d'influence sur la conversion des monomères (Tableau 8). Cette observation est également valable pour la cinétique de consommation du VPA au cours de la réaction (Figure 14). Les différences entre ces réactions sont au niveau des masses molaires moyennes et de la dispersité  $\bar{D}$  déterminées par CES-MALS (Tableau 8) avec l'augmentation de la concentration de NaOH.

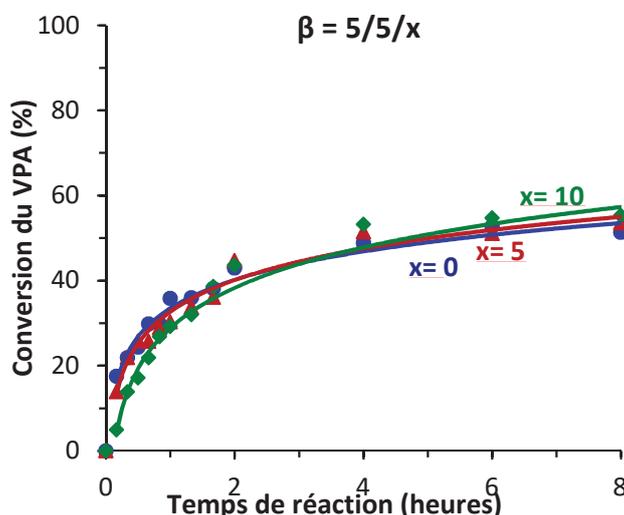


Figure 14 : Evolution de la conversion du VPA au cours de la copolymérisation RAFT/MADIX avec l'AA en présence de différentes quantités de NaOH

D'après l'analyse CES-UV à 290 nm (Figure 15 (b)), la fonction xanthate est présente en bout de chaîne des polymères synthétisés pour les trois réactions réalisées ( $x = 0, 5$  et  $10$ ). Le chromatogramme CES-RI (Figure 15 (a)) confirme les valeurs de  $\bar{D}$  obtenues par CES-MALS. En effet la distribution obtenue pour  $x$  égal à 0 est plus étroite que pour les autres réactions.

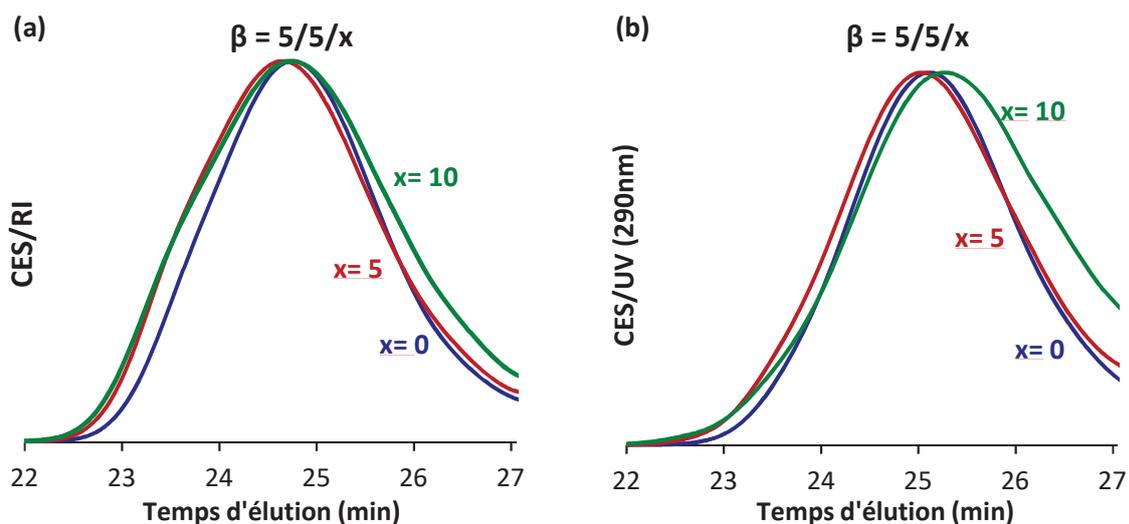


Figure 15 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) des copolymérisations RAFT/MADIX avec différents rapports  $\beta$

D'après la Figure 16, le taux de VPA dans les copolymères au cours de la réaction évolue de manière quasi-linéaire dans les trois réactions. Pour les polymérisations avec  $x$  égal à 0 (avec et

sans  $X_1$ ) et 5, l'évolution du taux cumulé de VPA est quasiment identique tout au long de la réaction. Concernant la copolymérisation avec  $x$  égale à 10, l'évolution du taux d'incorporation du VPA révèle un accroissement un peu plus lent. Le taux de VPA dans les copolymères dans ces conditions ( $x = 10$ ) est supérieur aux autres synthèses, mais tend vers une valeur finale identique à toutes les réactions.

Par comparaison, la polymérisation sans agent de contrôle  $X_1$  semble suivre la courbe d'incorporation de VPA dans le polymère final lors des polymérisations RAFT/MADIX (Figure 16). Cependant à partir d'environ 60 % de conversion totale, il y a un léger décrochement, l'incorporation du VPA dans les polymères synthétisés n'augmente pas aussi rapidement que dans le cas d'une polymérisation RAFT/MADIX.

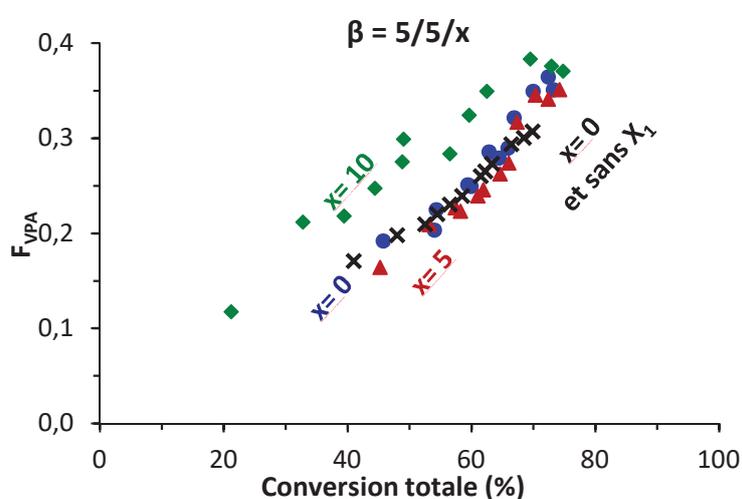


Figure 16 : Taux de VPA dans les copolymères au cours de la copolymérisation RAFT/MADIX avec l'AA en présence de différentes quantités de NaOH.

La présence du groupement xanthate en bout de chaîne est confirmée par CES-UV, et ce quelle que soit la concentration en NaOH considérée (Figure 12 (b)).

### 3.3. Copolymérisation du VPA et AA en semi-batch

L'homopropagation de l'AA est très rapide et pour éviter sa consommation totale dans les premiers temps de la réaction, l'AA est introduit selon un procédé semi-batch pendant 6h au cours de la réaction.

Dans un premier temps, la synthèse a été réalisée par polymérisation radicalaire conventionnelle (sans  $X_1$ ), puis par polymérisation RAFT/MADIX (avec  $X_1$ ). Les rapports molaires initiaux VPA/AA employés ont été les suivants : 1/3 et 2/2.

### 3.3.1. Polymérisation radicalaire conventionnelle

La synthèse par polymérisation radicalaire conventionnelle a été réalisée d'après le protocole décrit dans la partie expérimentale PE 2.7 et représenté sur le Schéma 12.

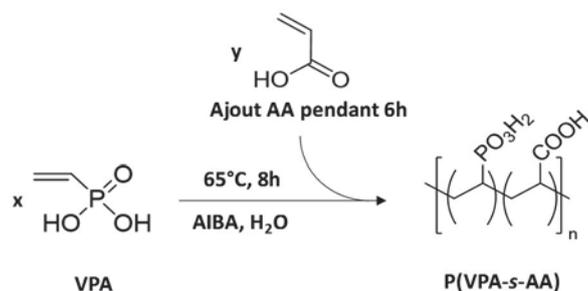


Schéma 12 : Synthèse en semi-batch du P(VPA-s-AA) par polymérisation radicalaire conventionnelle

En polymérisation radicalaire conventionnelle et en semi-batch, les grandeurs macromoléculaires finales comme les conversions ainsi que les masses molaires moyennes sont regroupées dans le Tableau 9 ci-dessous.

Tableau 9 : Polymérisations conventionnelles du VPA et de l'AA en semi-batch. T = 65°C, t = 8h.

VPA/AA	Conv <sup>a</sup> VPA (%)	Conv <sup>a</sup> AA (%)	Conv Totale (%)	M <sub>n</sub> MAL <sup>S</sup> <sup>b</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> MAL <sup>S</sup> <sup>b</sup> (g/mol)	Đ <sup>b</sup>
1 2/2	59	88	74	25 500	37 350	1,47
2 1/3	71	94	88	35 700	50 450	1,41

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup> Détermination par CES-RI-MALS.

Comme décrit dans le Tableau 9, la conversion finale du VPA est bien supérieure lorsque VPA/AA est égal à 1/3, tout comme la vitesse de consommation du VPA au cours de la réaction (Figure 17). La conversion de l'AA est presque totale en fin de polymérisation lors des deux réactions (Tableau 9). Cependant jusqu'à 3 heures de réaction (Figure 17), la vitesse de polymérisation du VPA est quasiment identique pour les deux polymérisations, puis une diminution de la vitesse de polymérisation du VPA est observée avec VPA/AA égale à 2/2

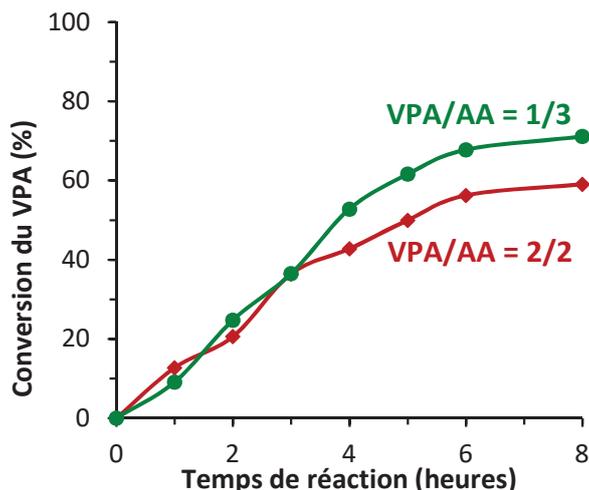


Figure 17 : Evolution de la conversion du VPA en fonction du temps pour différents rapports VPA/AA en polymérisation radicalaire conventionnelle en semi-batch

Les  $M_{n,MALS}$  obtenus pour VPA/AA égal à 2/2 sont inférieures à celles obtenues pour VPA/AA égal à 1/3 (Tableau 9). Cette différence semble provenir d'une meilleure polymérisabilité du système. En effet une proportion initiale d'AA plus importante semble augmenter les masses molaires moyennes finales, comme observé dans la partie 3.2. Concernant les valeurs de  $\bar{D}$ , il y a une faible différence entre les deux polymérisations.

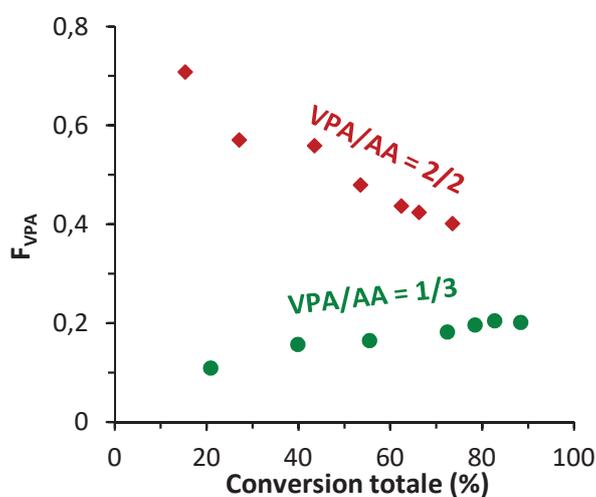
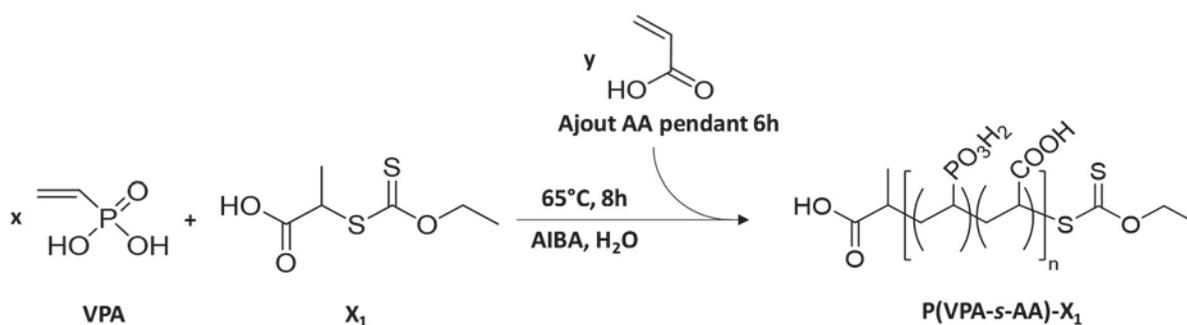


Figure 18 : Taux de VPA dans les copolymères en fonction du rapport molaire initial entre VPA/AA

Lors de la polymérisation avec VPA/AA égal à 2/2, le taux de VPA dans les copolymères diminue fortement et de manière linéaire au cours de la réaction (Figure 18). En opposition, la copolymérisation avec VPA/AA égal à 1/3, le taux de VPA au cours de la réaction augmente de manière linéaire et doucement. La proportion initiale de VPA est évidemment plus faible pour cette réaction, le taux de VPA dans les copolymères l'est également.

## 3.3.2. Polymérisation RAFT/MADIX

Schéma 13 : Synthèse en semi-batch du P(VPA-*s*-AA) par polymérisation RAFT/MADIX

La polymérisation radicalaire contrôlée RAFT/MADIX (Schéma 13) diffère uniquement des synthèses du paragraphe précédent par l'ajout d'un agent de contrôle xanthate X<sub>1</sub> comme décrit dans le protocole PE 2.8. Les conversions finales de chaque monomère ainsi que les masses molaires obtenues ont été détaillées dans le Tableau 10.

Tableau 10 : Polymérisations RAFT/MADIX du VPA et de l'AA en Semi-Batch. T = 65°C, t = 8h.

	VPA/AA	Conv <sup>a</sup>	Conv <sup>a</sup>	Conv	M <sub>n th</sub> <sup>b</sup>	M <sub>n MALS</sub> <sup>c</sup>	M <sub>w MALS</sub> <sup>c</sup>	Đ <sup>c</sup>
		VPA (%)	AA (%)	Totale (%)	(g/mol)	(g/mol)	(g/mol)	
1	2/2	61	93	77	1 950	4 200	4 900	1,16
2	1/3	76	96	91	2 100	4 450	5 200	1,17

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup>  $M_{n th} = ([VPA]_0/[X_1]_0) \cdot Conv_{VPA} \cdot M(VPA) + ([AA]_0/[X_1]_0) \cdot Conv_{AA} \cdot M(AA) + M(X_1)$  ; <sup>c</sup> Détermination par CES-RI-MALS.

Lors de la polymérisation radicalaire conventionnelle comme en polymérisation RAFT/MADIX, la conversion finale du VPA est plus élevée quand VPA/AA égale 1/3 (Tableau 9 et 10). La cinétique de réaction du VPA est également plus rapide dans ces conditions comme représenté sur la Figure 19. La conversion de l'AA est supérieure à 90% dans toutes les réactions (Tableau 10). Ces conclusions sont valables pour les deux types de polymérisation : radicalaire conventionnelle (paragraphe 3.3.1.) et RAFT/MADIX.

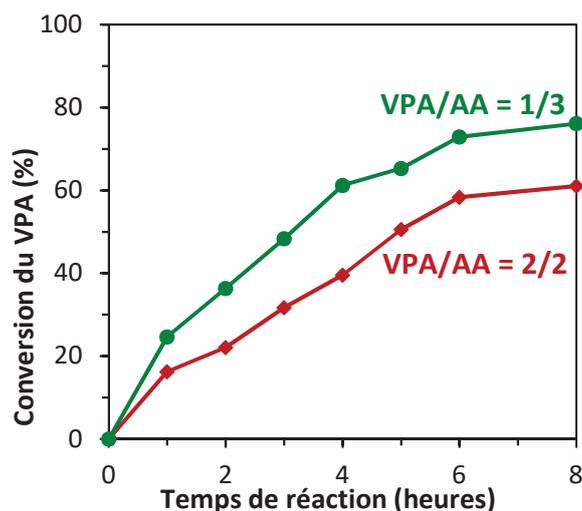


Figure 19 : Evolution de la conversion du VPA en fonction du temps en fonction du rapport molaire initial VPA/AA en polymérisation RAFT/MADIX en semi-batch

Par polymérisation RAFT/MADIX, les masses molaires moyennes obtenus par CES-MALS sont deux fois plus élevées que les masses molaires théoriques calculés à partir des conversions des différents monomères. Cependant les chromatogrammes de CES-RI et CES-UV (Figure 20) corroborent la comparaison entre les deux expériences et notamment que les masses molaires déterminées avec VPA/AA égal à 1/3 sont supérieures à celles obtenues avec un rapport VPA/AA de 2/2 (Tableau 10). Les dispersités des deux copolymérisations sont, quant à eux, comparables et inférieurs à 1,2 et il y a une diminution importante des masses molaires moyennes  $M_{n,MALS}$  avec l'ajout de  $X_1$ , indiquant bien un bon contrôle de la polymérisation lors de la réaction. Les chromatogrammes CES-UV à 290nm possèdent tous les deux la trace de la fonction xanthate présent en bout de chaîne des polymères synthétisés.

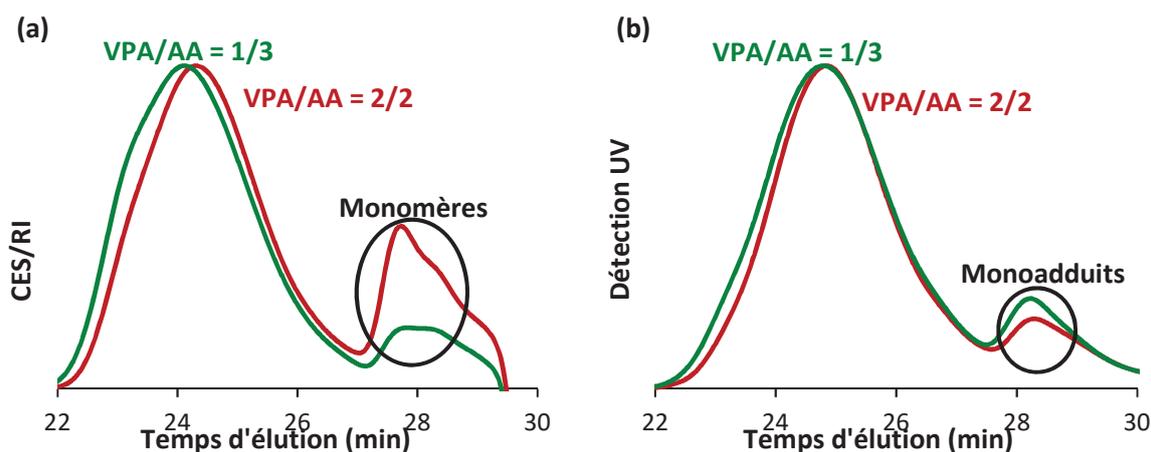


Figure 20 : Chromatogrammes CES-RI (a) et CES-UV à 290nm (b) des polymérisations avec des rapports molaires initiaux VPA/AA différents

La Figure 21 représente l'incorporation des unités VPA au sein des polymères synthétisés au cours de la réaction. Le taux de VPA incorporé dans les copolymères lors de la synthèse avec un rapport VPA/AA de 2/2 est évidemment plus élevée tout au long de la réaction que lors de la

synthèse avec VPA/AA égal à 1/3. Dans les deux synthèses, l'évolution du taux d'incorporation du VPA est linéaire, cependant lors de la synthèse avec VPA/AA égal à 1/3, cette incorporation est pratiquement constante ( $F_{VPA}$  varie de 0,15 à 0,21).

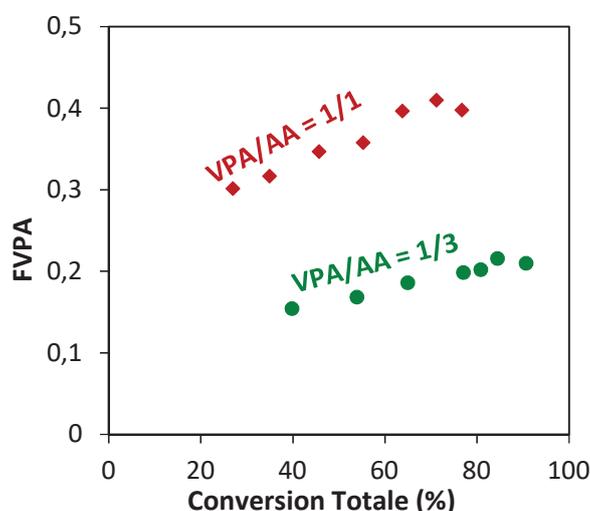


Figure 21 : Taux de VPA dans les copolymères en fonction du rapport molaire initiale entre VPA/AA

La meilleure conversion du VPA est obtenue avec un rapport VPA/AA de 1/3 mais cela réduit nécessairement le taux de VPA incorporé dans les copolymères synthétisés. Les chromatogrammes CES-UV à 290nm mettent en évidence la présence d'une fonction xanthate en bout de chaînes, et les masses molaires moyennes  $M_{n\text{ MALS}}$  ainsi que  $\bar{D}$  diminuent fortement avec l'ajout de  $X_1$  dans le milieu réactionnel. Ces derniers constats prouvent bien le contrôle de la réaction par le xanthate.

Les conditions permettant d'obtenir la meilleure conversion finale du VPA en polymérisation RFAT/MADIX sont : une synthèse en semi-batch avec l'introduction de l'AA dans le milieu réactionnel pendant 6 heures, et un rapport molaire initial VPA/AA égal à 1/3. L'ajout d'AA est nécessaire pour améliorer la réactivité du VPA.

La synthèse en semi-batch a été appliquée dans les prochaines polymérisations du VPA et de l'AA.

## 4. Synthèse de copolymères diblocs à partir de PEG et de VPA

L'objectif de ce chapitre est de synthétiser des copolymères à blocs linéaires composés d'une partie poly(éthylène glycol) (PEG) et d'une partie PVPA, PAA ou P(VPA- $\underline{s}$ -AA) pouvant créer

des charges dans un milieu basique. Ces copolymères à bloc ont pour but d'être utilisés comme superplastifiants dans les pâtes de ciment. Le PEG est fréquemment utilisé comme bloc espaceur et les charges créées par le second bloc sont capables de s'adsorber à la surface des grains de ciment [51,52].

Dans cette partie, les différents copolymères à blocs sont synthétisés, purifiés et caractérisés. Leurs propriétés seront évaluées dans le chapitre 5.

#### 4.1. Modification du PEG-OH en PEG-X<sub>1</sub>

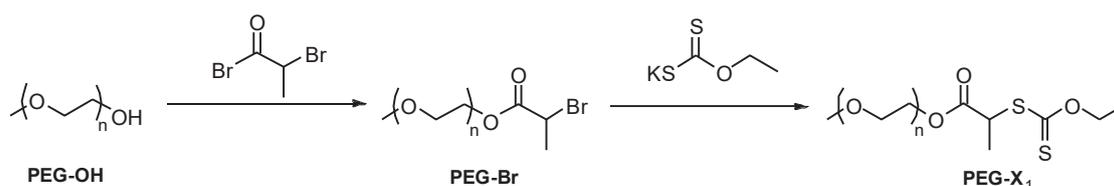


Schéma 14 : Les différentes étapes de la transformation du PEG-OH au PEG-X<sub>1</sub>

Deux PEG différents ont été utilisés le premier possédant 45 unités d'oxyde d'éthylène et le second 112. Ils seront abrégés respectivement par PEG<sub>45</sub> et PEG<sub>112</sub>. Les PEG commerciaux possèdent une fonction alcool en bout de chaîne, il a donc été nécessaire de modifier cette fonction par un xanthate. La transformation du bout de chaîne a été réalisé selon le Schéma 14 avec une purification entre chaque étape de la synthèse ainsi qu'une analyse RMN <sup>1</sup>H pour évaluer le changement de la fonction terminale sur les PEG comme représenté sur la Figure 22. La fonction xanthate alors présente en extrémité du PEG peut permettre l'extension du polymère PEG avec un autre monomère et également de jouer le rôle d'agent de contrôle lors de la polymérisation du second bloc.

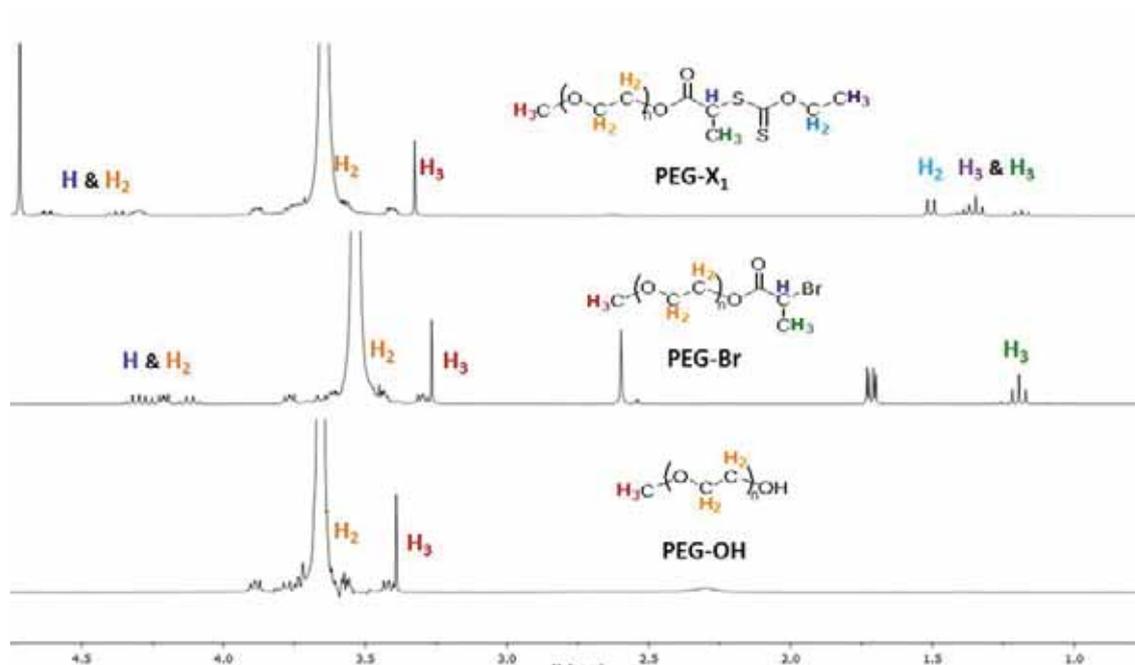


Figure 22 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du PEG<sub>45</sub>-OH de départ (en bas), puis du produit intermédiaire PEG<sub>45</sub>-Br (au milieu), et du produit final PEG<sub>45</sub>-X<sub>1</sub> (en haut).

La Figure 23 représente les chromatogrammes CES-RI et CES-UV à 290nm des PEG-X<sub>1</sub> après leur transformation du bout de chaîne. La détection UV à 290nm permet de mettre en évidence la présence de la fonction xanthate terminale. Les analyses CES et RMN ont permis d'affirmer que la transformation du bout de chaîne a bien eu lieu et que la fonction xanthate est bien présente en bout de chaîne.

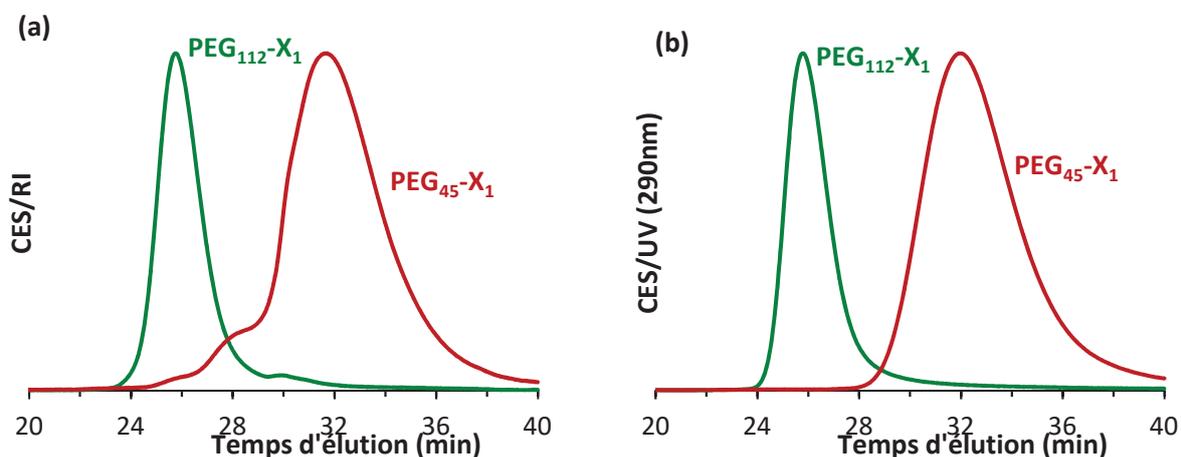


Figure 23 : Superpositions des chromatogrammes CES-RI (a) et CES-UV à 290nm (b) des deux polymères PEG-X<sub>1</sub> après leurs synthèses.

## 4.2. Extension de chaîne avec AA

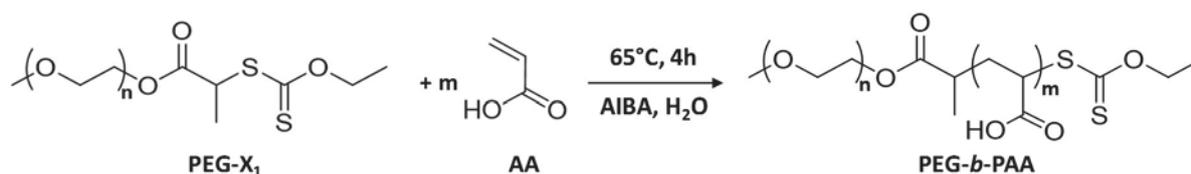


Schéma 15 : Synthèse du PEG-*b*-PAA par polymérisation RAFT/MADIX

La première extension de chaîne a été réalisée à partir de l'AA (Schéma 15) comme détaillée dans la partie expérimentale PE 2.9. Ce monomère possède une très bonne réactivité et servira à démontrer le réamorçage possible sur les PEG- $X_1$ . Les extensions réalisées ont été regroupées dans le Tableau 11.

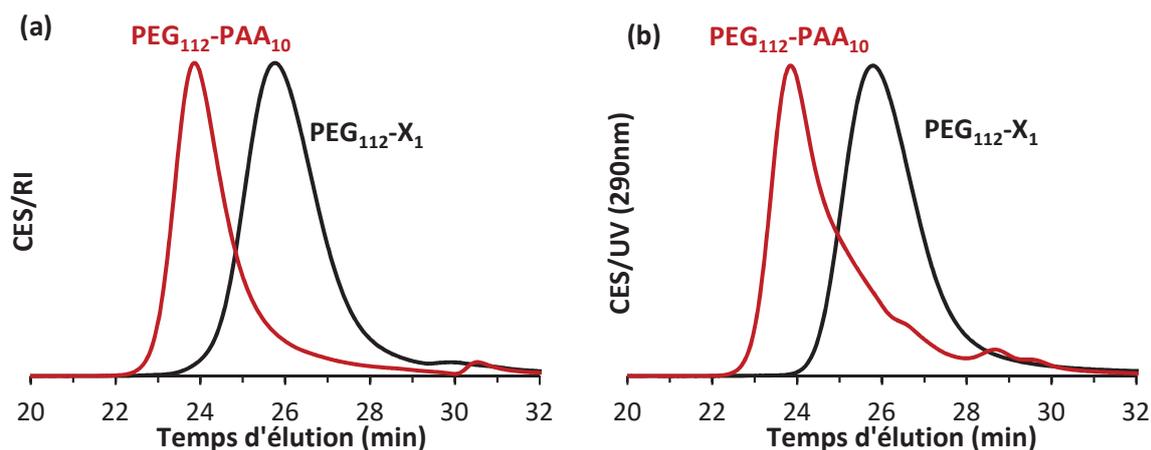
Tableau 11 : Extensions de chaînes des PEG- $X_1$  avec AA par polymérisation RAFT/MADIX.  
T = 65°C, t = 8h.

PEG- $X_1$ utilisé	Conv AA <sup>a</sup> (%)	Structure du copolymère obtenu	$M_{n\ th}$ <sup>b</sup> (g/mol)	$M_{n\ MALS}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$M_{w\ MALS}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$\mathcal{D}$ <sup>d</sup>
1 PEG <sub>45</sub>	97	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>6</sub>	2 600	2 700	2 750	1,02
2 PEG <sub>45</sub>	87	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>26</sub>	4 050	7 550	7 650	1,01
3 PEG <sub>112</sub>	96	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>10</sub>	5 890	5 650	5 750	1,01
4 PEG <sub>112</sub>	96	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>15</sub>	6 250	6 000	6 050	1,01
5 PEG <sub>112</sub>	97	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -PAA <sub>20</sub>	6 600	6 400	6 450	1,01

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup>  $M_{n\ th} = M(\text{PEG-}X_1) + ([\text{AA}]_0/[\text{PEG-}X_1]_0) * \text{Conv}_{\text{AA}} * M(\text{AA})$  ;

<sup>c</sup> Détermination par CES-RI-MALS après purification par dialyse puis lyophilisation.

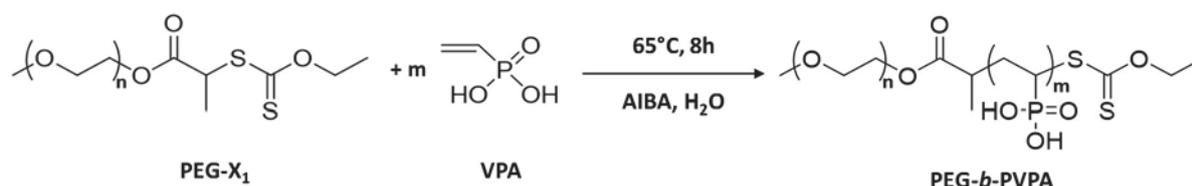
Chaque copolymère synthétisé a été analysé par RMN <sup>1</sup>H pour déterminer la conversion finale de l'AA. La purification des différents polymères a été réalisée par une dialyse puis lyophilisation selon le protocole PE 2.10. Après cette étape, une nouvelle analyse RMN <sup>1</sup>H a été effectuée pour déterminer le nombre d'unités d'AA présentes dans le second bloc (Tableau 11). L'analyse CES-RI-MALS-UV a permis l'évaluation des masses molaires ainsi que la dispersité des copolymères purifiés. La détection en UV à 290nm a également permis de mettre en évidence la présence de la fonction xanthate toujours présente en bout de chaîne après l'extension avec l'AA (Figure 24).


 Figure 24 : Chromatogrammes CES-RI (a) et CES-UV à 290nm (b) de polymères PEG-*b*-PAA

Les quatre copolymères PEG-*b*-PAA ont été synthétisés comme polymères de référence pour déterminer l'effet que pourrait avoir l'extension de chaîne à partir du VPA, que ce soit sur la synthèse ou bien sur les propriétés de ces polymères.

### 4.3. Extension de chaîne avec VPA

Le second bloc est uniquement constitué d'unités de VPA, la synthèse de cette extension est représentée sur le Schéma 16 ci-dessous.


 Schéma 16 : Synthèse du PEG-*b*-PVPA par polymérisation RAFT/MADIX

Plusieurs synthèses ont été réalisées à partir de PEG<sub>45</sub>-X<sub>1</sub> et de PEG<sub>112</sub>-X<sub>1</sub> (PE 2.11), le détail des réactions ainsi que les caractéristiques de ces polymères ont été récapitulés dans le Tableau 12. Les résultats obtenus suite aux analyses RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} et aux analyses CES sur les produits finaux et purifiés (selon PE 2.10) y sont également présentés.

 Tableau 12 : Extensions de chaînes des PEG-X<sub>1</sub> avec VPA par polymérisation radicalaire RAFT/MADIX. T = 65°C, t = 8h.

PEG-X <sub>1</sub> utilisé	Conv VPA <sup>a</sup> (%)	Structure copolymère obtenu	M <sub>n th</sub> <sup>b</sup> (g/mol)	M <sub>n MALS</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	M <sub>w MALS</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	Đ <sup>d</sup>
1 PEG <sub>45</sub>	47	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -PVPA <sub>5</sub>	2 550	2 750	3 000	1,08
2 PEG <sub>45</sub>	33	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -PVPA <sub>10</sub>	3 100	3 750	4 100	1,10
3 PEG <sub>112</sub>	30	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -PVPA <sub>6</sub>	5 650	5 800	6 000	1,04
4 PEG <sub>112</sub>	28	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -PVPA <sub>12</sub>	6 300	6 700	7 550	1,12

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup> M<sub>n th</sub> = M(PEG-X<sub>1</sub>) + ([VPA]<sub>0</sub>/[PEG-X<sub>1</sub>]<sub>0</sub>)\*Conv<sub>VPA</sub>\*M(VPA) ;

<sup>c</sup> Détermination par CES-RI-MALS après purification par dialyse puis lyophilisation.

La conversion finale du VPA en homopolymérisation RAFT/MADIX sans ajout d'hydroxydes était de 46%. Or les conversions obtenues en fin de réaction, lors de la synthèse du second bloc des PEG-*b*-PVPA, sont majoritairement inférieures à cette valeur (Tableau 12). Plus le nombre d'unités de VPA dans le second bloc augmente plus la conversion finale de ce monomère diminue. Il en est de même pour la longueur du bloc PEG, plus la taille du premier bloc est long plus la conversion du VPA est limitée. Cette diminution de conversion est sans doute due à une concentration initiale plus faible de VPA dans le milieu réactionnel, en effet par la présence du PEG- $X_1$  et pour maintenir une certaine viscosité du milieu réactionnel, il a été nécessaire de diminuer la concentration initiale de VPA.

Avec l'accroissement du nombre d'unités VPA du second bloc, il y a une légère augmentation de la dispersité  $\mathcal{D}$  ainsi qu'un léger accroissement de l'écart entre les valeurs  $M_{n,th}$  et  $M_{n,MALS}$  (Tableau 12). Néanmoins les masses molaires obtenues par CES-MALS restent relativement cohérentes par rapport aux valeurs théoriques. Les dispersités sont inférieures à 1,2 pour chaque extension de chaînes, montrant un bon contrôle de la polymérisation du VPA lors de la synthèse du second bloc.

Les chromatogrammes CES-RI et CES-UV à 290nm (Figure 25), mettent en évidence la présence de la fonction xanthate terminale même après l'extension de chaîne. Il y a un déplacement important vers un temps d'éluion plus court par l'ajout de seulement quelques unités de VPA, provenant peut-être d'un effet marqué de cette extension de chaîne sur le volume hydrodynamique.

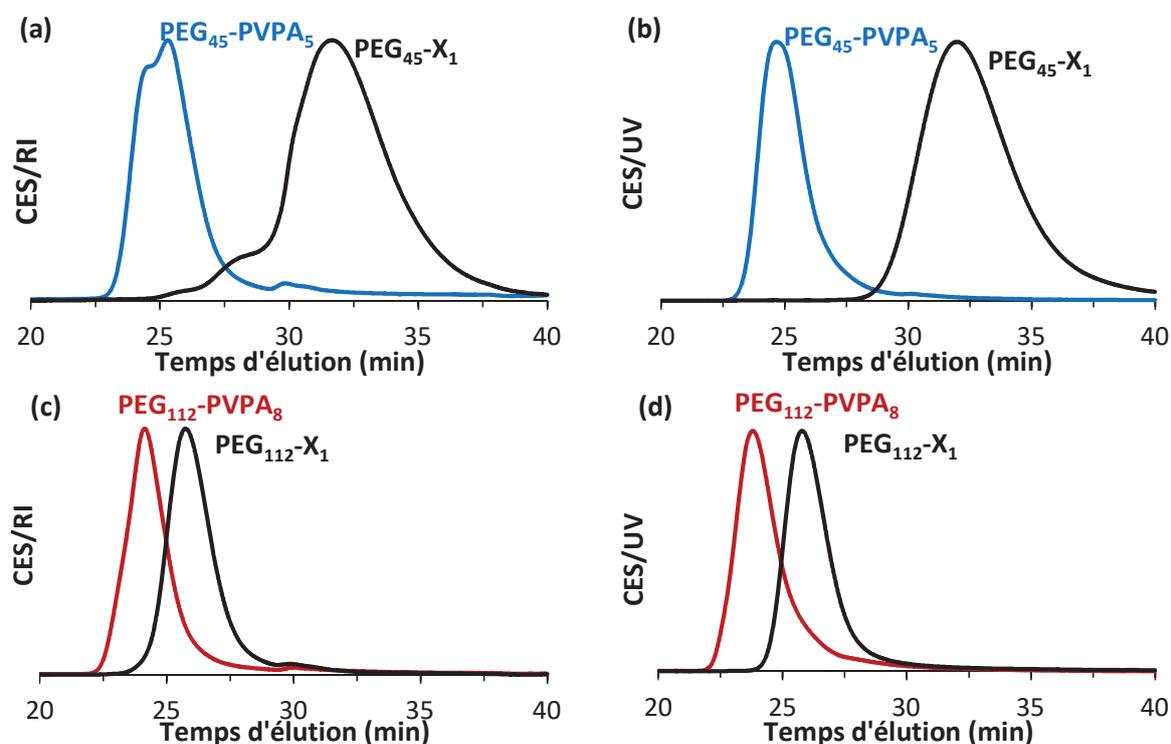


Figure 25 : Superpositions des chromatogrammes CES-RI (a, c) et CES-UV à 290nm (b, d) des deux polymères PEG- $X_1$  avec leur extension de chaîne PEG-*b*-PVPA

La synthèse en polymérisation radicalaire contrôlée du second bloc de VPA a été réalisée et les polymères ont été purifiés et caractérisés.

#### 4.4. Extension de chaîne avec VPA/AA en semi-batch

La synthèse du second bloc à partir de VPA et d'AA a également été effectuée (Schéma 17). Les polymérisations ont été réalisées par procédé semi-batch avec l'ajout d'AA pendant 6h dans le milieu comme détaillé dans le protocole PE 2.12.

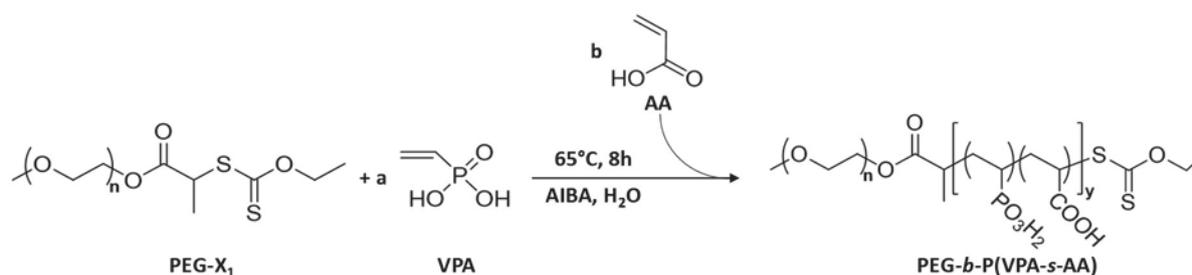


Schéma 17 : Synthèse du PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) en semi-batch

D'après le modèle de Marques et Joanny [53] décrivant l'adsorption de copolymère à bloc, la densité adsorbée atteignable passe par un maximum lorsque le polymère est à la limite d'asymétrie, ce qui correspond à 8 unités dans le bloc adsorbeur pour PEG<sub>45</sub> et 13 unités pour PEG<sub>112</sub>. L'objectif était de rester sur une structure voisine de celle à la limite d'asymétrie et donc de synthétiser :

1. un second bloc de 5 unités environ avec différents rapports entre le VPA et l'AA,
2. un deuxième temps un second bloc composé de 5 unités de VPA auxquelles différents taux d'AA ont été incorporés.

Ces polymères ont été créés à partir des deux PEG disponibles (PEG<sub>45</sub> et PEG<sub>112</sub>) et sont récapitulés dans le Tableau 13.

Tableau 13 : Extensions de chaînes des PEG-*X*<sub>1</sub> avec VPA et AA par polymérisation RAFT/MADIX en semi-batch. T = 65°C, t = 8h.

PEG utilisé	Structures obtenues	Conv <sup>a</sup> VPA (%)	Conv <sup>a</sup> AA (%)	M <sub>n</sub> <sup>th</sup> <sup>b</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> <sup>MALS</sup> <sup>c</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> <sup>MALS</sup> <sup>c</sup> (g/mol)	Đ <sup>c</sup>
PEG <sub>45</sub> - <i>X</i> <sub>1</sub>	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>1,5</sub> - <i>s</i> -AA <sub>3,7</sub> )	72	97	2 650	2 900	3 400	1,16
	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>2,6</sub> - <i>s</i> -AA <sub>2,4</sub> )	61	97	2 650	3 100	3 550	1,15
	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>3,6</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,24</sub> )	52	95	2 700	2 900	3 000	1,04
	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>4,7</sub> - <i>s</i> -AA <sub>15,4</sub> )	67	97	3 800	3 550	4 200	1,18
	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>4,25</sub> - <i>s</i> -AA <sub>4,8</sub> )	52	95	3 000	2 750	2 850	1,04
	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>4,4</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,5</sub> )	44	83	2 800	2 200	2 350	1,05

PEG <sub>112</sub> -X <sub>1</sub>	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>1,4</sub> - <i>s</i> -AA <sub>3,8</sub> )	62	98	5 650	5 500	5 500	1,01
	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>2,2</sub> - <i>s</i> -AA <sub>2,4</sub> )	51	96	5 600	5 500	5 550	1,01
	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>2,8</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,15</sub> )	41	90	5 600	5 300	5 350	1,00
	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>5,8</sub> - <i>s</i> -AA <sub>16,2</sub> )	52	98	7 000	6 050	6 250	1,04
	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>3,5</sub> - <i>s</i> -AA <sub>4,4</sub> )	42	88	5 900	6 100	6 250	1,02
	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>4,7</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,5</sub> )	38	80	5 800	5 500	5 550	1,01

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup>  $M_{n\ th} = M(\text{PEG-X}_1) + ([\text{VPA}]_0/[\text{PEG-X}_1]_0) * \text{Conv}_{\text{VPA}} * M(\text{VPA}) + ([\text{AA}]_0/[\text{PEG-X}_1]_0) * \text{Conv}_{\text{AA}} * M(\text{AA})$  ; <sup>c</sup> Détermination par CES-RI-MALS après purification par dialyse puis lyophilisation.

L'ajout d'AA, lors de la polymérisation du second bloc, a permis d'augmenter la conversion du VPA en comparaison aux synthèses de PEG-*b*-PVPA, comme présenté sur la Figure 26. Cependant par rapport aux réactions quasiment similaires mais sans la présence de PEG-X<sub>1</sub>, les conversions de VPA sont plus basses et elles diminuent avec l'augmentation de la longueur du bloc PEG. Comme décrit dans la partie 4.3., cet effet provient d'une concentration initiale du VPA plus faible due à la présence du PEG-X<sub>1</sub> et au maintien d'une viscosité minimum du milieu réactionnel.

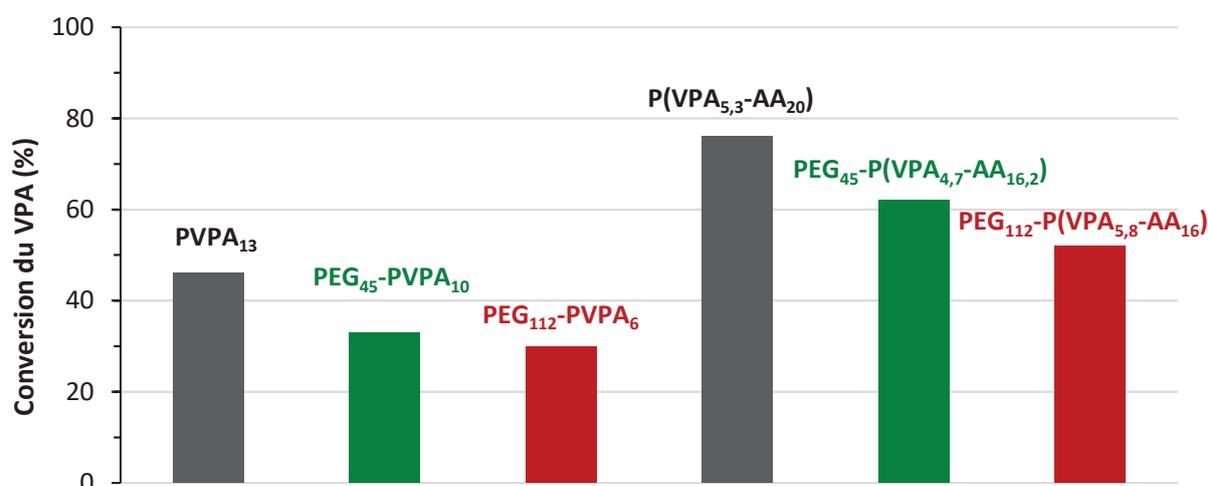


Figure 26 : Comparaison des conversions finale de VPA en fonction des différents polymères réalisés.

L'analyse par CES-MALS-RI-UV, dont certains chromatogrammes sont représentés sur la Figure 27, a été réalisée. Les masses molaires moyennes  $M_{n\ \text{MALS}}$  sont cohérentes avec les valeurs théoriques et la dispersité  $\mathcal{D}$  est inférieure à 1,2 prouvant un bon contrôle de la polymérisation lors de la synthèse du second bloc P(VPA-*s*-AA). Les chromatogrammes CES-RI (Figure 27 (a et c)) montrent un décalage significatif vers les hautes masses molaires moyennes par l'addition de quelques unités de VPA et d'AA sur les polymères PEG-X<sub>1</sub>. Les chromatogrammes CES-UV à 290nm (Figure 27 (b et d)), quant à eux, prouvent la conservation de la fonction xanthate terminale après l'extension de chaîne à partir de VPA et AA.

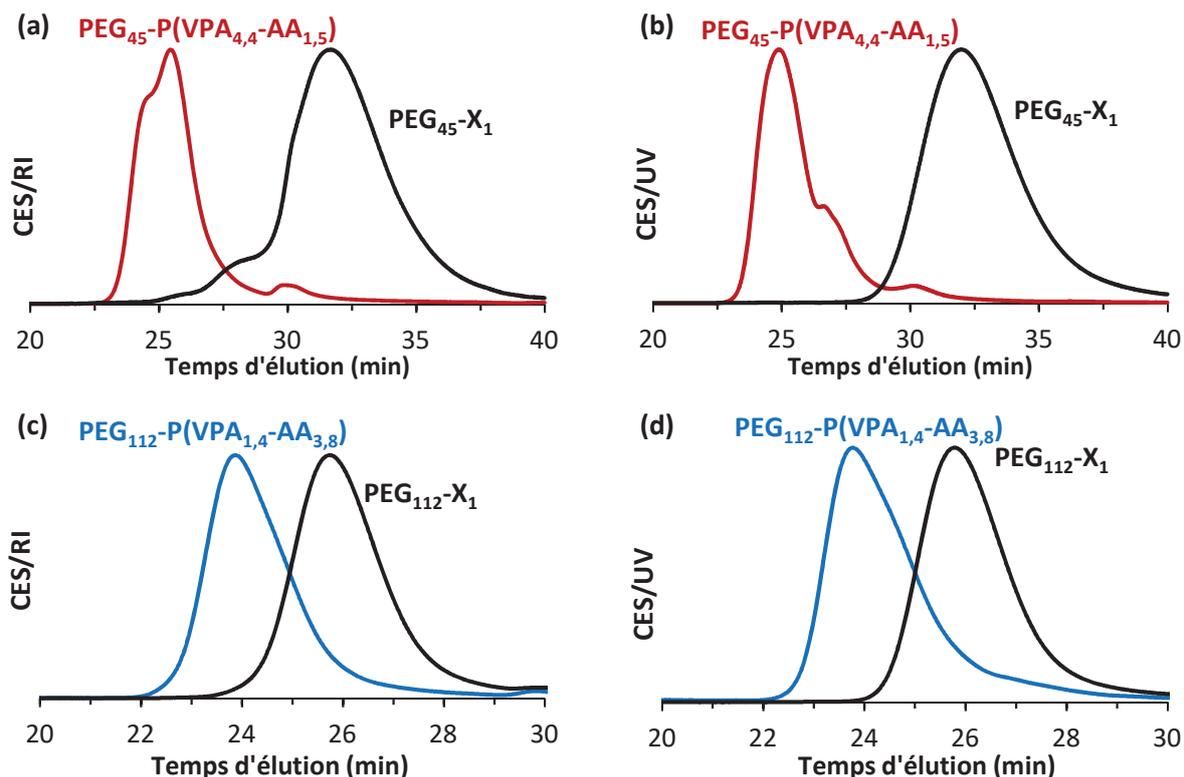


Figure 27 : Superpositions des chromatogrammes CES-RI (a, c) et CES-UV à 290nm (b, d) des deux polymères PEG- $X_1$  avec leur extension de chaîne PEG- $b$ -P(VPA- $s$ -AA).

De nombreux copolymères diblocs PEG- $b$ -PVPA, PEG- $b$ -PAA, PEG- $b$ -P(VPA- $s$ -AA) ont été synthétisés avec un premier bloc PEG de longueur variable et un second bloc polyélectrolyte de longueur et composition contrôlée. Ces polymères ont été caractérisés, purifiés et séchés, ils seront par la suite évalués (détails dans le Chapitre 5) afin de déterminer quelle est la structure préférable et la composition fournissant les meilleurs résultats en tant que superplastifiants.

## 5. Conclusion

La polymérisation du VPA a été testée pour différentes concentrations initiales de NaOH. Les résultats obtenus pour  $\alpha$  ( $=[\text{NaOH}]_0/[\text{VPA}]_0$ ) égal à 0,5 ont fournis les meilleures conversions finales du VPA et les cinétiques de polymérisation plus rapides pour la polymérisation radicalaire conventionnelle et RAFT/MADIX. Il y a eu un bon contrôle de la polymérisation RAFT/MADIX et la présence de la fonction xanthate en fin de réaction a été démontrée.

L'utilisation de l'AA comme comonomère a permis d'augmenter la conversion finale du VPA mais également d'améliorer la cinétique de réaction. Pour les copolymérisations en mode batch et semi-batch, l'ajout de NaOH a été testé, mais l'effet de l'hydroxyde alcalin sur le VPA est moins pertinent en présence d'AA. L'étude des rapports de réactivités a notamment démontrée que c'était principalement l'AA qui a été affecté par l'ajout de NaOH. L'utilisation du comonomère AA a été préféré par la suite.

Par procédé semi-batch, l'AA a été introduit cours de la polymérisation. Les conversions finales du VPA ont été accrues et leurs cinétiques de polymérisation ont été accélérées. Par polymérisation RAFT/MADIX, un assez bon contrôle de la réaction a été observée mais également la présence d'un fonction xanthate terminale a été démontrée. L'emploi de l'AA a permis de palier les limites de l'homopolymérisation au niveau de la conversion finale mais également de la cinétique. Cependant ce sont des copolymères qui ont été synthétisés avec une structure proche de celles des copolymères à gradient.

Finalement des polymères à bloc ont été synthétisés à partir de VPA et d'AA qui seront ensuite testés pour évaluer leur propriété de superplastifiant. Deux longueurs différentes de premier bloc PEG ont été employés et il y eu divers rapports entre le VPA et l'AA qui ont été synthétisés pour le second bloc. Les trois types de polymères à bloc réalisés sont les PEG-*b*-PAA, les PEG-*b*-PVPA et les PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA).

## 6. Partie expérimentale

### Réactifs

L'acide vinylphosphonique (VPA) (Aldrich, 97%), l'acide acrylique (AA) (Aldrich, 99%), l'éthylxanthogénate de potassium (Across, 97%), le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-méthylpropionamide) (AIBA) (Across, 98%), l'acide bromopropionique (Sigma, 99%), le poly(éthylène glycol) (PEG) (Chryso, 99%), l'acide maléique (AM) (Sigma, 99%), le vinylbenzènesulfonate de sodium (NaStS) (Sigma, 90%), l'hydroxyde de sodium (NaOH) (Alfa Aesar, 98%), l'hydroxyde de lithium (LiOH) (Alfa Aesar, 98%), l'hydroxyde de potassium (KOH) (Sigma, 99%) et l'hydroxyde d'ammonium (Alfa Aesar, 50%) ont été utilisés dans purification.

### PE 2.1 : Synthèse du PVPA par polymérisation radicalaire conventionnelle

Le PVPA a été synthétisé suivant le protocole suivant : le VPA ( $7,52 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été polymérisé dans l'eau distillée, et amorcé par le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-méthyl-propionamide) (AIBA,  $56 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Les quantités de NaOH ont été introduites pour obtenir un rapport  $\alpha$  variant de 0 à 2. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à  $65^\circ\text{C}$  pendant 8 heures sous agitation continue.

La conversion du VPA a été déterminée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et les masses molaires moyennes par CES-RI-MALS dans un éluant aqueux.

### PE 2.2 : Chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans un éluant aqueux

Les polymères synthétisés ont été injectés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) éluant aqueux. L'éluant utilisé était une solution aqueuse de NaCl ( $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ ),  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  ( $0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) et  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  ( $0,25 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) avec un débit de  $1 \text{ mL/min}$  et les colonnes utilisées étaient de marque Shodex SB-806 HQ et SB-806.5 (en polyhydroxyéthyl méthacrylate avec des tailles de pores de 200 et  $15000 \text{ \AA}$ ). L'analyse CES par détection MALS, RI et UV a permis de déterminer les masses molaires moyennes de chaque échantillon ainsi que leur dispersité.

### PE 2.3 : Homopolymérisation du VPA par polymérisation RAFT/MADIX

La synthèse du PVPA par polymérisation RAFT/MADIX a été réalisée d'après le protocole suivant. Le VPA ( $7,52 \text{ mol.L}^{-1}$ ) a été toujours polymérisé dans l'eau distillée, en présence de  $X_1$  ( $290 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) et amorcé par l'AIBA ( $56 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Les quantités de NaOH ont été introduites pour obtenir un rapport  $\alpha$  variant de 0 à 1. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à  $65^\circ\text{C}$  pendant 8 heures sous agitation continue.

La conversion du VPA a été déterminée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et les masses molaires moyennes par CES-RI-MALS en éluant aqueux.

### PE 2.4 : Copolymérisation du VPA avec différents comonomères par polymérisation radicalaire conventionnelle

Les copolymérisations du VPA avec différents comonomères ont été réalisées d'après le protocole suivant : le VPA ( $1,88 \text{ mol.L}^{-1}$ ) et le comonomère ( $1,88 \text{ mol.L}^{-1}$ ) ont été polymérisés dans l'eau distillée avec un amorçage par l'AIBA ( $28 \text{ mmol.L}^{-1}$ ). Le mélange réactionnel a d'abord été

dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 65°C pendant 8 heures sous agitation continue.

La conversion des monomères a été déterminée par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et les masses molaires moyennes par CES-RI-MALS en éluant aqueux.

### **PE 2.5 : Copolymérisation du VPA et de l'AA par polymérisation radicalaire conventionnelle en présence de NaOH en mode batch**

Les copolymérisations du VPA et de l'AA selon un procédé batch ont été réalisées suivant ce protocole : VPA et AA (3,7 mol.L<sup>-1</sup> additionnés) ont été introduites dans l'eau distillé, l'AIBA (27,4 mmol.L<sup>-1</sup>) est utilisé comme amorceur. La quantité initiale de NaOH a été déterminée en fonction du paramètre  $\beta$ . Le mélange réactionnel est d'abord dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 65°C pendant 8 heures sous agitation continue.

Les conversions des monomères ont été déterminées par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et les masses molaires moyennes par CES-RI-MALS en éluant aqueux.

### **PE 2.6 : Copolymérisation du VPA et de l'AA par polymérisation RAFT/MADIX en présence de NaOH en mode batch**

Les copolymérisations du VPA et de l'AA selon un procédé batch ont été réalisées suivant ce protocole : VPA et AA (3,7 mol.L<sup>-1</sup> additionnés) ont été introduites dans l'eau distillé, l'AIBA (27,4 mmol.L<sup>-1</sup>) est utilisé comme amorceur et X<sub>1</sub> (132 mmol.L<sup>-1</sup>) comme agent de contrôle. La quantité initiale de NaOH introduite a été déterminée en fonction du paramètre  $\beta$ . Le mélange réactionnel est d'abord dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 65°C pendant 8 heures sous agitation continue.

Les conversions des monomères ont été déterminées par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et les masses molaires moyennes par CES-RI-MALS en éluant aqueux.

### **PE 2.7 : Copolymérisation du VPA et de l'AA par polymérisation radicalaire conventionnelle en présence de NaOH selon un procédé semi-batch**

Les copolymérisations du VPA et de l'AA selon un procédé semi-batch ont été réalisées suivant ce protocole : la quantité initiale de monomères (VPA et AA réunis) était de 3,7 mol.L<sup>-1</sup>. Le VPA et l'AIBA (26,7 mmol.L<sup>-1</sup>) sont introduits en pied de cuve dans de l'eau déminéralisée. Le mélange réactionnel est d'abord dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 65°C pendant 8 heures sous agitation continue. La solution contenant l'AA préalablement dégazé a été

placée dans une seringue, puis injectée à l'aide d'un pousse-seringue dans le milieu réactionnel pendant 6h.

Les conversions des monomères ont été déterminées par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et les masses molaires moyennes par CES-RI-MALS en éluant aqueux.

### **PE 2.8 : Copolymérisation du VPA et de l'AA par polymérisation RAFT/MADIX selon un procédé semi-batch**

Les copolymérisations par polymérisation RAFT/MADIX du VPA et de l'AA selon un procédé semi-batch ont été réalisées suivant ce protocole : la quantité initiale de monomères (VPA et AA réunis) était de  $1,85 \text{ mol.L}^{-1}$ . La quantité de  $X_1$  ( $66 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) nécessaire a été déterminée en visant un  $\text{DP}_n$  de 28. Le VPA, l'AIBA ( $13,35 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) et le  $X_1$  ont été introduits en pied de cuve dans de l'eau déminéralisée. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à  $65^\circ\text{C}$  pendant 8 heures sous agitation continue. La solution contenant l'AA préalablement dégazé a été placée dans une seringue, puis injectée à l'aide d'un pousse-seringue dans le milieu réactionnel pendant 6h.

Les conversions des monomères ont été déterminées par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et les masses molaires moyennes par CES-RI-MALS en éluant aqueux.

### **PE 2.9 : Synthèse du copolymère à bloc PEG-*b*-PAA par polymérisation RAFT/MADIX**

Le PEG-*b*-PAA a été synthétisé suivant le protocole suivant : le PEG- $X_1$  ( $56,6 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), l'AIBA ( $11,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) et l'AA ont été solubilisés dans l'eau déminéralisée. La quantité d'AA introduite a été déterminée en fonction du nombre d'unités d'AA visé dans le second bloc. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à  $65^\circ\text{C}$  pendant 5 heures sous agitation continue.

Les conversions des monomères ont été déterminées par RMN  $^1\text{H}$  et les masses molaires moyennes par CES-RI-MALS en éluant aqueuse.

### **PE 2.10 : Protocole de purification des copolymères à blocs**

Les polymères bruts obtenus ont été dialysés à l'aide de membrane possédant un seuil de coupure à  $1000 \text{ g/mol}$  (MWCO 1000). Un changement d'eau de dialyse a été effectué régulièrement pendant 4h (au bout de 30min, de 1h puis de 2h), suivi d'une lyophilisation des copolymères.

### PE 2.11 : Synthèse du copolymère à bloc PEG-*b*-PVPA par polymérisation RAFT/MADIX

Le PEG-*b*-PVPA a été synthétisé suivant le protocole suivant : le PEG- $X_1$  ( $145,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ ), l'AIBA ( $20,2 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) et le VPA ont été solubilisés dans l'eau déminéralisée. La quantité de VPA introduite a été déterminée en fonction du nombre d'unités de VPA visé dans le second bloc. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à  $65^\circ\text{C}$  pendant 8 heures sous agitation continue.

Les conversions des monomères ont été déterminées par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et les masses molaires moyennes par CES-RI-MALS en éluant aqueux.

### PE 2.12 : Synthèse du copolymère à bloc PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) par polymérisation RAFT/MADIX en semi-batch

La synthèse du second bloc par polymérisation RAFT/MADIX du VPA et de l'AA selon un procédé semi-batch ont été réalisées suivant ce protocole : la quantité initiale de monomères (VPA et AA) a été déterminée en fonction de la structure du second bloc souhaité. Le VPA, l'AIBA ( $26,3 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) et le PEG- $X_1$  ( $131,4 \text{ mmol.L}^{-1}$ ) ont été introduits en pied de cuve dans de l'eau déminéralisée. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à  $65^\circ\text{C}$  pendant 8 heures sous agitation continue. La solution contenant l'AA préalablement dégazé a été placée dans une seringue, puis injectée à l'aide d'un pousse-seringue dans le milieu réactionnel pendant 6h.

Les conversions des monomères ont été déterminées par RMN  $^1\text{H}$  et  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$  et les masses molaires moyennes par CES-RI-MALS en éluant aqueux.

## 7. Références bibliographiques

- [1] G. Moad, D.H. Solomon, *The Chemistry of Radical Polymerization*, 2nd Edition, Elsevier, **2005**.
- [2] W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 93–146.
- [3] M. Tatemoto, T. Nakagawa, WO19782729671.
- [4] T. Otsu, M. Yoshida, *Macromol. Chemie-Rapid Commun.*, **1982**, *3*, 127–132.
- [5] M.K. Georges, R.P.N. Veregin, P.M. Kazmaier, G.K. Hamer, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 2987–2988.
- [6] J.S. Wang, K. Matyjaszewski, *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5614–5615.
- [7] M. Kato, M. Kamigaito, M. Sawamoto, T. Higashimuras, *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1721–1723.
- [8] P. Corpart, D. Charmot, T. Biadatti, S. Zard, D. Michelet, WO1998058974.
- [9] J. Chiefari, Y.K.B. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, T.P.T. Le, R.T.A. Mayadunne, G.F. Meijs, C.L. Moad,

- G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, C. South, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5559–5562.
- [10] T.P. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, WO1998001478.
- [11] G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Aust. J. Chem.*, **2009**, *62*, 1402–1472.
- [12] A. Sogabe, C.L. McCormick, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 5043–5052.
- [13] A.B. Lowe, C.L. McCormick, *Aust. J. Chem.*, **2002**, *55*, 367–379.
- [14] M. Destarac, *Macromol. React. Eng.*, **2010**, *4*, 165–179.
- [15] A. Clearfield, *J. Alloys Compd.*, **2006**, *418*, 128–138.
- [16] M. Schuster, T. Rager, A. Noda, K.D. Kreuer, J. Maier, *Fuell Cells*, **2005** 355–365.
- [17] L. Macarie, G. Iliu, *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, *35*, 1078–1092.
- [18] J. Bassil, S. Rouldès, V. Flaud, J. Durand, *J. Memb. Sci.*, **2014**, *461*, 1–9.
- [19] T. Bock, R. Mulhaupt, H. Mohwald, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, 2065–2071.
- [20] G.T.A.E. Eom, S.Y. Oh, T.A.E.G. Park, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1998**, *70*, 1947–1953.
- [21] S. Monge, B. Canniccion, A. Graillot, J. Robin, *Biomacromolecules*, **2011**, *12*, 1973–1982.
- [22] J. Ellis, A.D. Wilson, *J. Mater. Sci. Lett.*, **1990**, *9*, 1058–1060.
- [23] J. Tan, R.A. Gemeinhart, M. Ma, W.M. Saltzman, *Biomaterials*, **2005**, *26*, 3663–3671.
- [24] J. Canadell, B.J. Hunt, A.G. Cook, A. Mantecon, V. Cadiz, *Polym. Degrad. Stab.*, **2007**, *92*, 1482–1490.
- [25] S. Chang, N.N.D. Sachinvala, P. Sawhney, D. V Parikh, W. Jarrett, C. Grimm, *Polym. Adv. Technol.*, **2007**, *18*, 611–619.
- [26] H. Singh, A.K. Jain, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, *111*, 1115–1143.
- [27] B. Bingol, W.H. Meyer, M. Wagner, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, 1719–1724.
- [28] H. Komber, V. Steinert, B. Voit, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 2119–2125.
- [29] J.H. Braybrook, J.W. Nicholson, *J. Mater. Chem.*, **1993**, *3*, 361–365.
- [30] T. Sato, M. Hasegawa, M. Seno, T. Hirano, *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, *109*, 3746–3752.
- [31] S. Jin, K.E. Gonsalves, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 1010–1015.
- [32] M. Millaruelo, V. Steinert, H. Komber, R. Klopsch, B. Voit, *Macromol. Chem. Phys.*, **2008**, *209*, 366–374.
- [33] A. Bozkurt, W.H. Meyer, J. Gutmann, G. Wegner, *Solid State Ionics*, **2003**, *164*, 169–176.
- [34] I. Blidi, R. Geagea, O. Coutelier, S. Mazieres, F. Violleau, M. Destarac, *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 609–612.
- [35] H. Erdemi, A. Bozkurt, *Eur. Polym. J.*, **2004**, *40*, 1925–1929.
- [36] A. Kaltbeitzel, S. Schauff, H. Steininger, B. Bingöl, G. Brunklaus, W.H. Meyer, H.W. Spiess, *Solid State Ionics*, **2007**, *178*, 469–474.
- [37] S.S. Cutie, P.B. Smith, D.E. Henton, T.L. Staples, C. Powell, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **1997**, *35*, 2029–2047.
- [38] P. Drawe, M. Buback, I. Lacik, *Macromol. Chem. Phys.*, **2015**, *216*, 1333–1340.
- [39] I. Lacik, S. Beuermann, M. Buback, *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, *205*, 1080–1087.
- [40] V.A. Kabanov, D.A. Topchiev, T.M. Karaputadze, L.A. Mkrtchian, *Eur. Polym. J.*, **1975**, *11*,.
- [41] I. Lacik, L. Ucnova, S. Kukuckova, M. Buback, P. Hesse, S. Beuermann, *Macromolecules*, **2009**, *42*, 7753–7761.
- [42] W.H. Meyer, M. Wagner, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, *27*, 1719–1724.
- [43] I. Chaduc, O. Boyron, B. Charleux, F.D. Agosto, M. Lansalot, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 6013–6023.
- [44] R. Fleet, J.B. McLeary, V. Grumel, W.G. Weber, H. Matahwa, R.D. Sanderson, *Macromol. Symp.*, **2007**, *255*, 8–19.
- [45] V.A. Kabanov, D.A. Topchiev, T.M. Karaputadze, *J. Polym. Sci.*, **1973**, *183*, 173–183.
- [46] C.H.O. Park, S.Y. Nam, Y.M.O.O. Lee, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1999**, *74*, 83–89.
- [47] S. Sagbas, N. Sahiner, *Fuel Process. Technol.*, **2012**, *104*, 31–36.
- [48] J.R. Van Wazer, *Phosphoric Acid and Its Compounds*, Vol 1 Interscience, New York, **1958**.
- [49] N.A. Lange, G.M. Forker, *Handbook of Chemistry 10th EDN*, McGraw Hil, New York, **1961**.

- [50] M. Van Den Brink, A.M. Van Herk, A.L. German, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 3793–3803.
- [51] K. Yamada, T. Takahashi, S. Hanehara, M. Matsuhisa, *Cem. Concr. Res.*, **2000**, *30*, 197–207.
- [52] D. Platel, Les Effets Couplés de La Précipitation D'espèces Secondaires Sur La Durabilité Des Bétons, Université de Marne la Vallée, **2002**.
- [53] C.M. Marques, J.F. Joanny, *Macromolecules*, **1989**, *22*, 1454–1458.



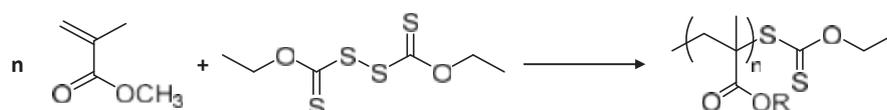
## Chapitre 3 :

**Polymérisation radicalaire de  
méthacrylates en présence de  
disulfure de xanthate : une méthode  
d'accès à des copolymères à blocs  
originaux**

## 1. Introduction

La synthèse d'un copolymère à blocs, à base d'esters méthacryliques et de monomères de réactivité très différentes de ces derniers, n'est pas facile. L'objectif de ce chapitre a été de trouver une nouvelle voie de synthèse de polymère dibloc. Pour cela, le but était de synthétiser un premier bloc terminé par une fonction xanthate qui pourra ensuite contrôler la synthèse du second bloc comme représenté sur le Schéma 1. Le composé utilisé pour obtenir la fonction xanthate terminale est le disulfure de xanthate d'éthyle (DisX).

### 1) Polymérisation radicalaire du MMA en présence de DisX



### 2) Polymérisation RAFT/MADIX d'un second bloc

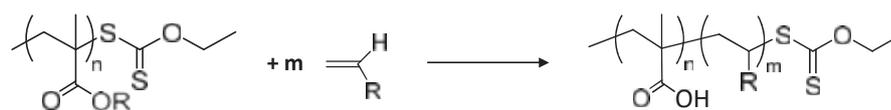


Schéma 1 : Récapitulatif de l'objectif de ce chapitre

La première partie détaille ce qui se passe lors de la polymérisation du premier bloc méthacrylate en présence de DisX. Le monomère qui a servi de modèle est le méthacrylate de méthyle (MMA). Après une bonne compréhension des mécanismes, d'autres monomères méthacrylates ont été étudiés.

L'extension de chaîne a été examinée dans la deuxième partie sur les différents polyméthacrylates synthétisés. Les monomères employés dans le second bloc sont l'acétate de vinyle (VAc) et la N-vinyle pyrrolidone (NVP).

### 1.1. Applications des MMA

Le méthacrylate de méthyle (MMA) est un monomère ester méthacrylique et permet la synthèse du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA). Le MMA correspond au plus simple des esters méthacryliques. Son utilisation peut servir de modèle pour prédire le comportement des autres monomères de la même famille.

L'utilisation du PMMA dans le domaine industriel [1] ainsi que dans le domaine médical [2], impose de pouvoir contrôler les masses molaires, la structure ainsi que l'architecture des polymères synthétisés. Cependant le contrôle de la polymérisation radicalaire du MMA n'est pas évident dû à la très grande stabilité du radical propageant. En effet, le macroradical obtenu est

relativement stable, dû à la présence des substituants  $\text{CH}_3$  et  $\text{COOCH}_3$  et à l'encombrement stérique. Les radicaux PMMA présentent parfois une stabilité supérieure à celles de l'adduit formé avec l'agent de contrôle, induisant une faible réactivité du radical PMMA sur cet agent.

La technologie « Nitroxide-Mediated Polymerization » (NMP) présente des difficultés à polymériser des dérivés méthacrylates. L'utilisation d'un comonomère en faible quantité tel que l'acrylonitrile, le styrène ou bien le 2-méthylène-4-phényle-1,3-dioxolane est nécessaire à la polymérisation contrôlée du MMA [3–5].

Le procédé par « atom transfer radical polymerization » (ATRP) [6] a démontré qu'il était possible de polymériser le MMA avec un bon contrôle des masses molaires avec une dispersité faible. Le métal de transition utilisé permettant le transfert d'atome est le plus souvent du cuivre ou du ruthénium [7,8].

De nombreuses études [9,10] ont été menées sur la RAFT/MADIX polymérisation avec le MMA comme monomère modèle. L'étude de plusieurs groupements constituant l'agent de contrôle RAFT a été menée dans le but de sélectionner le plus adapté dans les conditions de polymérisation. Ces synthèses ont permis d'obtenir une faible dispersité [11] ainsi qu'un très bon contrôle des masses molaires moyennes [12]. Par la polymérisation RAFT, il a été possible, dans certains cas, de synthétiser un PMMA avec une fonction terminale, provenant de l'agent de contrôle, bien définie et d'une structure souhaitée [13].

Par diverses études, de nombreuses connaissances sur la polymérisation radicalaire par désactivation de réversible (PRDR) du MMA ont été apportées, notamment sur le fonctionnement et sur la réactivité de chaque système. Beaucoup de chemins a été parcouru depuis les premières polymérisations radicalaires contrôlées et pas uniquement sur la synthèse des PMMA.

## 1.2. Utilisation du disulfure de xanthate d'éthyle

L'utilisation des disulfures de xanthate lors des polymérisations radicalaires a été relativement peu étudiée. Un brevet [14] a mis au point un procédé de polymérisation radicalaire utilisant des polyxanthates des poly(disulfures de xanthate) comme agents de transfert polymère-précurseur de polymères multiblocs.

Plus récemment, plusieurs études ont été menées en utilisant des disulfures de xanthate pour contrôler la polymérisation d'acétate de vinyle (VAc), de N-vinyle carbazole (NVC), du N-vinyle pyrrolidone (NVP) [15] et du neodecanoate de vinyle [16]. La formation de xanthate *in situ* permet le bon contrôle de la polymérisation, en effet la présence de disulfure de xanthate confère un mécanisme similaire à une polymérisation RAFT/MADIX.

Le disulfure de xanthate d'éthyle (DisX) est disponible commercialement et en quantité importante, ce qui constitue un avantage pour des applications industrielles. Cependant dans cette partie, le DisX a été synthétisé à partir de potassium xanthogénate d'éthyle et de diiode comme décrit sur le Schéma 2. C'est ce DisX qui sera employé au cours de cette étude.

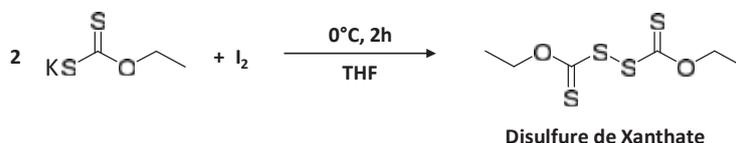
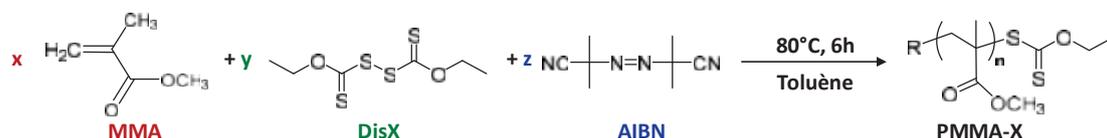


Schéma 2 : Synthèse du DisX à partir du potassium de xanthogénate et du diiode.

## 2. Etude du système MMA/DisX



L'objectif de cette partie est d'étudier la réaction d'un monomère méthacrylique simple en présence de disulfure de xanthate d'éthyle (DisX). Le MMA a servi comme modèle pour déterminer la réactivité du DisX vis-à-vis de la famille des esters méthacryliques. La polymérisation a été réalisée à partir du MMA, du DisX et amorcé par l'azobisisobutyronitrile (AIBN) d'après le protocole PE 3.1 décrit dans la partie expérimentale. Plusieurs rapports molaires entre le MMA et le DisX et l'AIBN ont été utilisés comme présenté sur le Schéma 3.

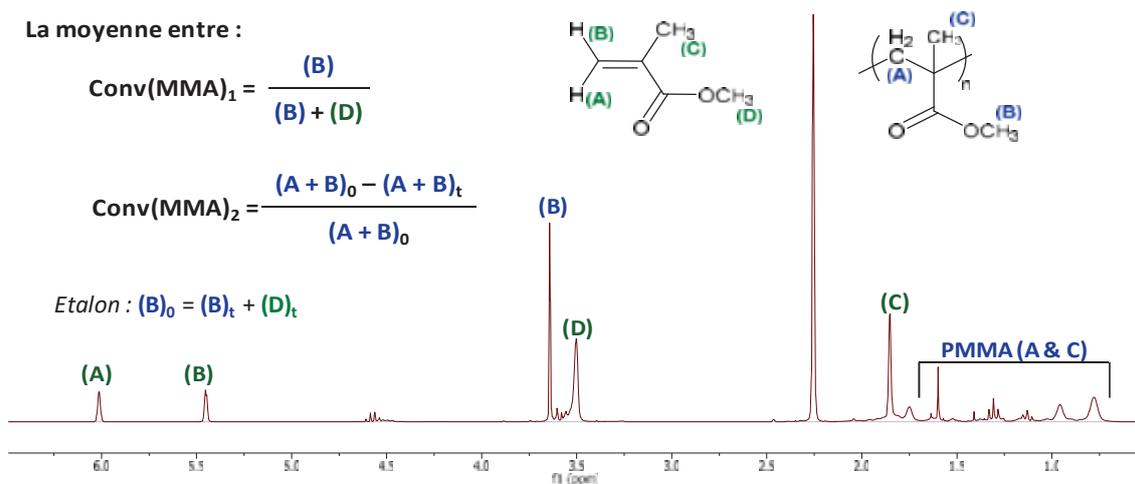


Figure 1 : Analyse RMN  $^1\text{H}$  du MMA et du PMMA permettant le calcul de la conversion à 30 minutes de la réaction.

Au cours de la polymérisation, la conversion du MMA a été déterminée par analyse RMN  $^1\text{H}$  comme représenté sur la Figure 1. Quant à la conversion du DisX, elle a été calculée grâce aux analyses par chromatographie par exclusion stérique (CES) avec une détection UV à 290nm et une courbe d'étalonnage. En effet l'intensité du pic du DisX peut être relié linéairement à sa concentration dans le milieu et une courbe d'étalonnage a été réalisée (Figure 2 (b)). Une saturation du signal UV a été observée à haute concentration du DisX mais ces concentrations n'ont jamais été atteinte lors des différentes réactions réalisées.

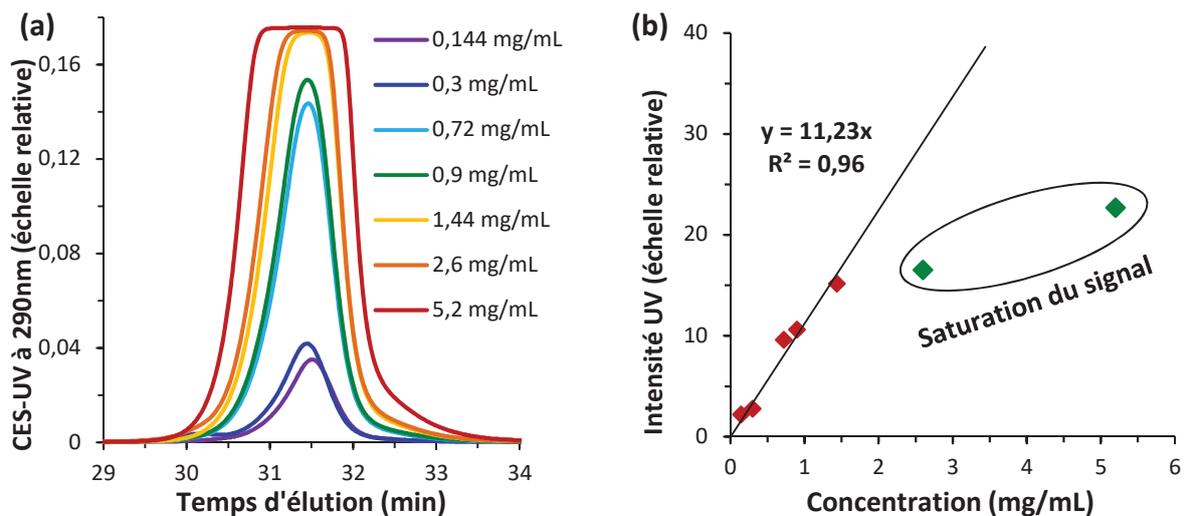


Figure 2 : (a) Chromatogrammes par exclusion stérique en détection UV à 290 nm en présence de plusieurs concentrations de DisX ; (b) Courbe d'étalonnage reliant l'intensité du pic obtenu par exclusion stérique en détection UV à 290 nm en fonction de la concentration du DisX dans l'échantillon.

Chaque échantillon a également été analysés par CES avec détection multi-angle diffusion de la lumière (MALS), ultraviolet (UV) et indice de réfraction (RI) avec le THF comme éluant, afin de déterminer les masses molaires moyennes ainsi que la présence de la fonction xanthate en bout de chaîne des polymères synthétisés.

Quant au calcul des masses molaires théoriques moyennes, l'utilisation du  $M_{n\ th}$  comme il est déterminé en PRDR n'est pas possible pour ce type de polymérisation où les chaînes ne sont pas réactivables. Dans le cadre des polymérisations en présence de DisX, il faudrait tenir compte des radicaux gérés au cours de la réaction par l'amorceur et par le DisX. Cependant dans la suite, uniquement la contribution du DisX a été utilisé, la valeur de  $M_{n\ th}$  calculée ne correspond pas à une valeur cible mais davantage à une valeur de référence. L'expression de  $M_{n\ th}$  utilisée est décrite selon l'expression ci-dessous :

$$M_{n\ th} = \frac{[\text{MMA}]_0 \times \text{Conv.}_{\text{MMA}}}{[\text{DisX}]_0 \times \text{Conv.}_{\text{DisX}}} \times M(\text{MMA})$$

L'influence des différents paramètres réactionnels a été étudiée dans cette partie.

## 2.1. Influence des différents réactifs

Afin de déterminer l'influence des différents paramètres présents dans le système, chaque composé a été étudié séparément pour déterminer son effet respectif sur le système. Les trois composés sont le monomère MMA, l'agent de transfert DisX et l'amorceur AIBN.

### 2.1.1. Etude de l'effet de la concentration en amorceur (AIBN)

Les concentrations initiales en MMA et DisX ont été maintenues constantes, seule la concentration en AIBN a varié comme regroupé dans le Tableau 1 avec les résultats obtenus. L'influence de la concentration en amorceur a été étudiée à partir de plusieurs rapports entre MMA/DisX/AIBN.

**Tableau 1 : Résultats de la polymérisation radicalaire du MMA en présence de DisX en variant la concentration en AIBN dans le Toluène. T = 80°C, t = 6h.**

	MMA/DisX/AIBN	[MMA] <sub>0</sub> (mol/L)	Conv. <sub>MMA</sub> <sup>a</sup> (%)	Conv. <sub>DisX</sub> <sup>b</sup> (%)	M <sub>n th</sub> <sup>c</sup> (g/mol)	M <sub>n MALSD</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	M <sub>w MALSD</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	Đ <sup>d</sup>
1	100 / 1 / 1	4,1	95	86	11 050	9 400	14 200	1,51
2	100 / 1 / 0,5	4,2	91	77	11 750	9 150	15 100	1,65
3	100 / 1 / 0,25	4,2	79	68	11 700	12 500	18 950	1,53
4	100 / 5 / 5	4,1	95	89	2 100	2 650	3 700	1,41
5	100 / 5 / 2,5	4,1	93	72	2 600	3 150	5 100	1,63
6	100 / 5 / 1	4,1	82	57	2 919	4 500	5 900	1,32

<sup>a</sup> Moyenne déterminée par RMN ; <sup>b</sup> CES-UV détection à 290nm avec une courbe d'étalonnage ; <sup>c</sup>  $M_{n th} = ([MMA]_0 * Conv_{MMA}) / ([DisX]_0 * Conv_{DisX}) * M(MMA)$  ; <sup>d</sup> Détermination par CES-MALS dans le THF.

A faible concentration d'AIBN, la cinétique de polymérisation du MMA est ralentie et la conversion finale est limitée comme présenté sur la Figure 3 (a et b). Ce même phénomène est observé avec le DisX sur sa cinétique de consommation et sa conversion finale.

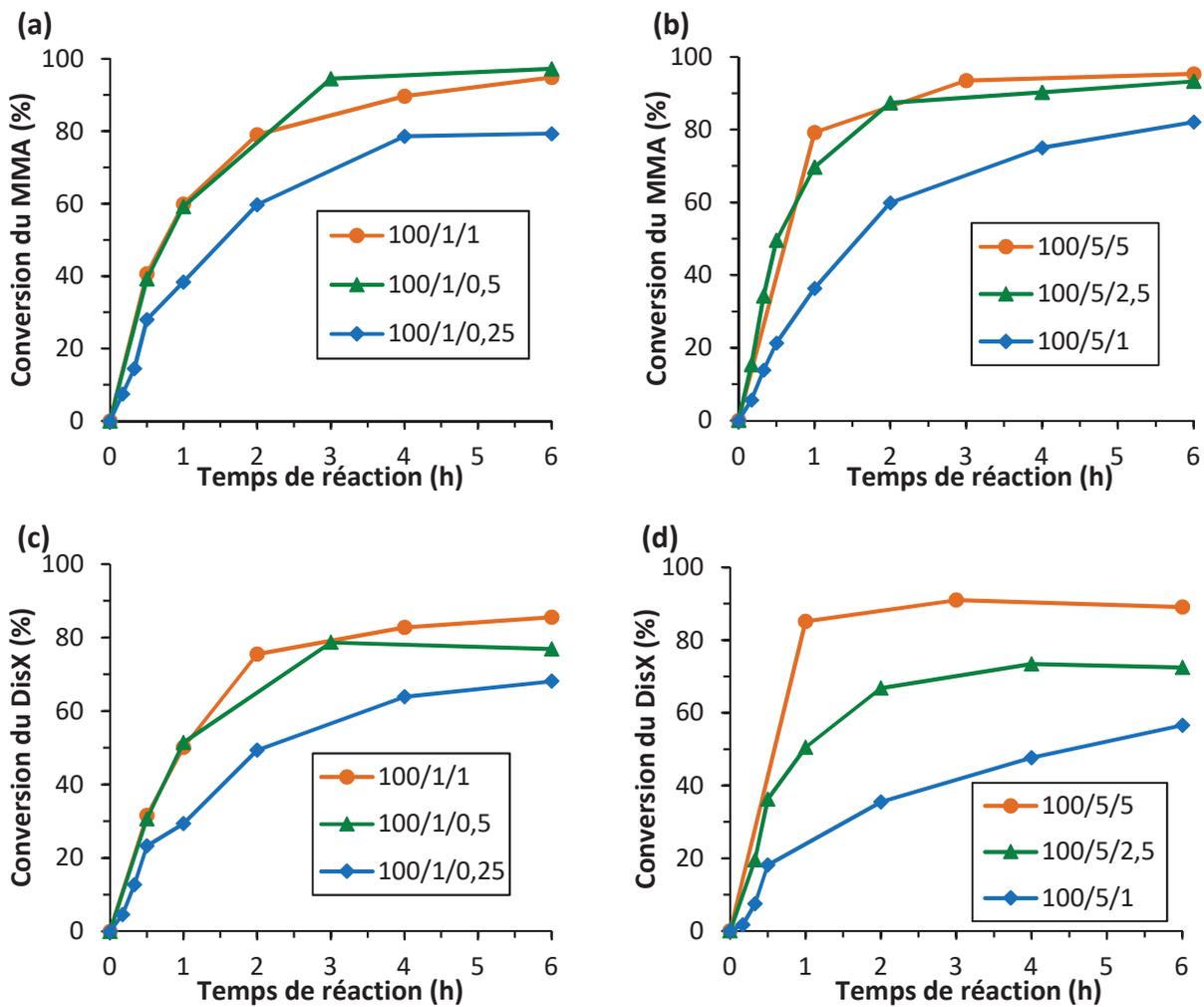


Figure 3 : Evolution de la conversion du MMA (a et c) et de la consommation du DisX (b et d) au cours de la réaction en fonction des différentes concentrations initiales d'AIBN.

Les chromatogrammes CES-RI et CES-UV à 290nm sont représentés sur la Figure 4. Cependant uniquement les chromatogrammes des réactions correspondant aux entrées 4 à 6 dans le Tableau 1 ont été représentés. Des résultats similaires ont été obtenus pour les autres expériences. L'influence de la concentration initiale de l'AIBN a peu d'effet sur  $M_n$  MALS et  $M_w$  MALS, ce qui est représentatif d'une réaction sous contrôle d'un agent de transfert comme le DisX dans ces polymérisations. En comparant les masses molaires moyennes (Tableau 1), les valeurs obtenues pour MMA/DisX/AIBN égal à 100/5/x sont d'un facteur d'environ cinq plus élevées que celles évaluées pour 100/1/x. Ce résultat conforte l'argumentation d'une polymérisation sous contrôle d'un agent de transfert.

La détection UV à 290nm met en évidence la présence d'une fonction xanthate en bout de chaîne des PMMA synthétisés.

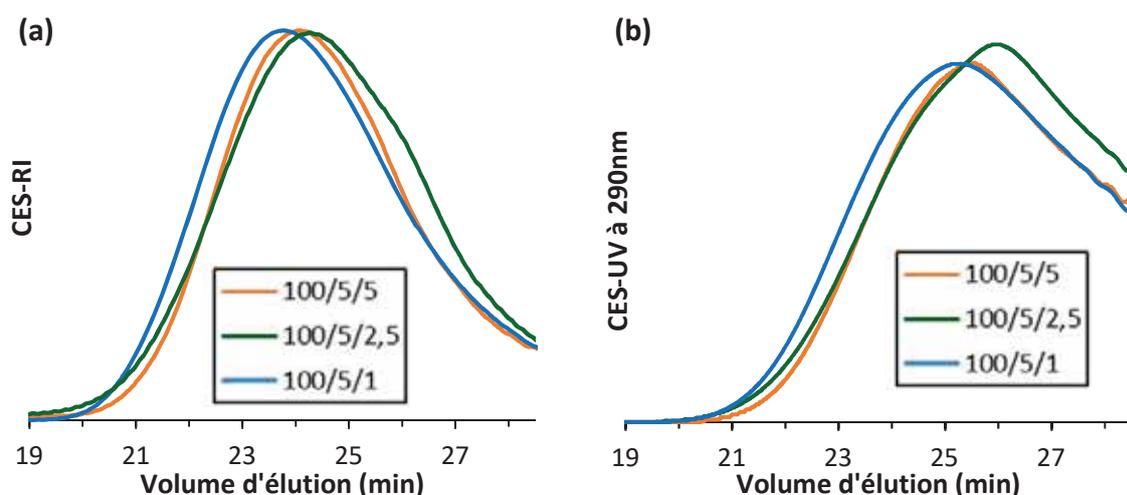


Figure 4 : Chromatogrammes d'exclusion stérique par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) pour les différents polymères PMMA en fin de réaction en faisant varier les concentrations initiales d'AIBN.

Comme attendu, la concentration initiale d'AIBN a un effet sur la cinétique de polymérisation du MMA et de la consommation du DisX.

### 2.1.2. Etude de l'effet de la concentration en DisX

Dans cette partie, c'est l'influence de la concentration en DisX qui a été étudié et notamment le rapport entre le MMA et le DisX. Les réactions réalisées ainsi que les résultats obtenus sont regroupés dans le Tableau 2. La concentration initiale en MMA est de  $4,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et celle de l'amorceur AIBN est de  $41,0 \text{ mmol.L}^{-1}$ .

Tableau 2 : Résultats de la polymérisation radicalaire du MMA en présence de DisX en variant la concentration en DisX dans le Toluène.  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $t = 6\text{h}$ .

	MMA/DisX/AIBN	Conv. <sub>MMA</sub> <sup>a</sup> (%)	Conv. <sub>DisX</sub> <sup>b</sup> (%)	$M_{n\text{th}}$ <sup>c</sup> (g/mol)	$M_{n\text{MALS}}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$M_{w\text{MALS}}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$\mathcal{D}^d$
1	100 / 5 / 1	82	57	2 900	4 500	5 950	1,32
2	100 / 1 / 1	95	86	11 050	9 400	14 200	1,51
3	100 / 0 / 1	98	-	-	19 450	32 450	1,67

<sup>a</sup> Moyenne déterminée par RMN ; <sup>b</sup> CES-UV détection à 290nm avec une courbe d'étalonnage ; <sup>c</sup>  $M_{n\text{th}} = ([\text{MMA}]_0 \cdot \text{Conv}_{\text{MMA}}) / ([\text{DisX}]_0 \cdot \text{Conv}_{\text{DisX}}) \cdot M(\text{MMA})$  ; <sup>d</sup> Détermination par CES-MALS dans le THF.

L'augmentation de la concentration de DisX provoque une diminution de sa conversion finale et celle du MMA mais également un ralentissement de la polymérisation du MMA comme présenté dans le Tableau 2 ainsi que sur la Figure 5. De plus, les  $M_{n\text{MALS}}$  sont relativement proche des  $M_{n\text{th}}$ .

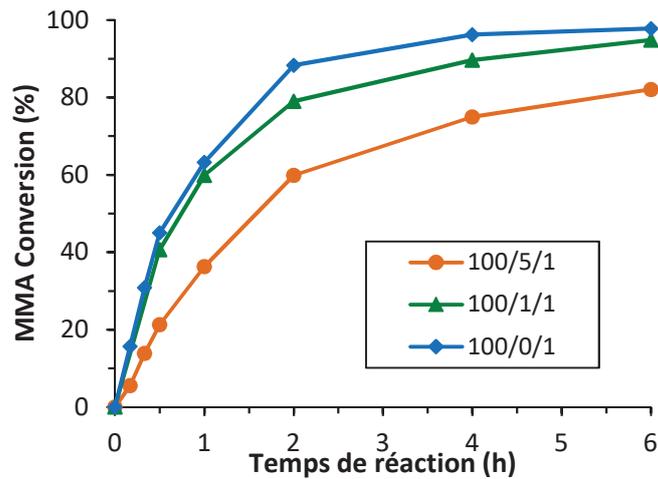


Figure 5 : Evolution de la conversion du MMA au cours de la réaction en fonction des différentes concentrations initiales de DisX.

La Figure 6 représente les chromatogrammes CES de la polymérisation en présence de DisX pour un rapport molaire initial entre MMA/DisX/AIBN de 100/1/1. Avec ce rapport, il y a une différence d'élution suffisante pour bien distinguer la trace UV provenant du DisX non réagi du PMMA synthétisé possédant une fonction xanthate terminale. La détection UV à 290nm permet en effet de mettre en évidence la présence d'une fonction xanthate en bout de chaîne. La différence de forme des chromatogrammes peut s'expliquer par la différence entre les deux modes de détection. Pour une analyse CES-RI, c'est la concentration en masse qui est représenté, alors que pour CES-UV, il s'agit d'une concentration en nombre. En ce dernier cas, chaque chaîne de polymère a le même coefficient d'absorption peu importe sa masse molaire. Par conséquent par rapport à la détection RI, la détection UV est plus sensible aux chaînes de faibles masses molaires et moins sensibles aux chaînes de hautes masses molaires.

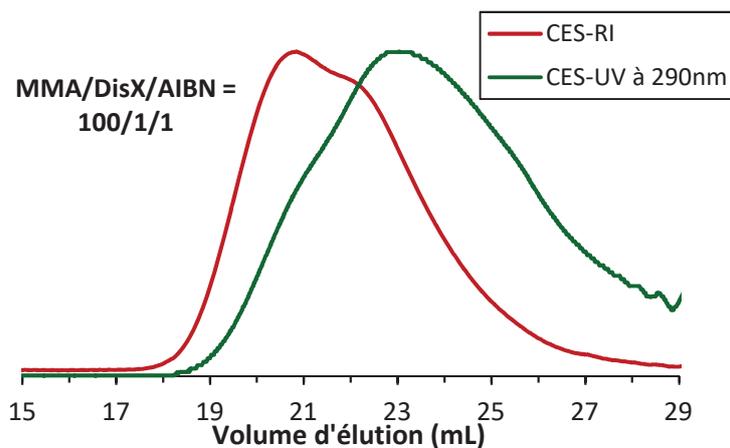


Figure 6 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI et par détection UV à 290nm du PMMA en fin de réaction avec un rapport molaire initial de MMA/DisX/AIBN de 100/1/1.

La quantité de DisX initiale a un effet important sur la cinétique et la conversion finale de chaque espèce. La meilleure conversion finale du MMA en présence de DisX a été obtenue pour un rapport molaire initial MMA/DisX/AIBN de 100/1/1. Par la suite un rapport équimolaire entre l'AIBN et le DisX sera préféré.

### 2.1.3. Etude de l'effet de la concentration en MMA

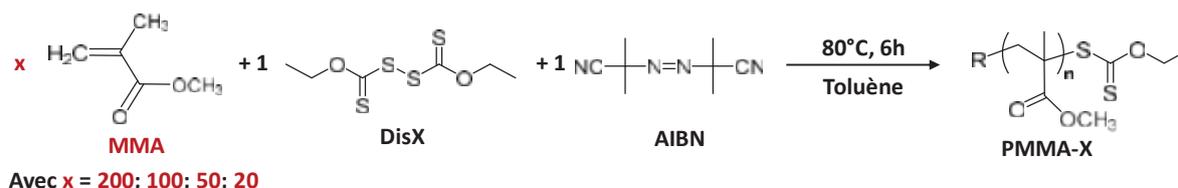


Schéma 4 : Synthèse de la polymérisation du MMA en présence de DisX

Différents rapports molaires entre le MMA et le DisX ont été utilisés afin de déterminer les effets que peuvent produire ces modifications sur les polymères synthétisés. Les rapports entre les composés sont décrits sur le Schéma 4 ainsi que dans le Tableau 3. Les différentes polymérisations ont été réalisées d'après le protocole PE 3.1 décrits dans la partie expérimentale. Les résultats sont regroupés dans le Tableau 3 ci-dessous.

Tableau 3 : Résultats de la polymérisation radicalaire du MMA en présence de DisX en variant le rapport molaire de MMA par rapport aux autres composés dans le Toluène. T = 80°C, t = 6h.

	MMA/DisX/AIBN	Conv. <sub>MMA</sub> <sup>a</sup> (%)	Conv. <sub>DisX</sub> <sup>b</sup> (%)	M <sub>n th</sub> <sup>c</sup> (g/mol)	M <sub>n MALS</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	M <sub>w MALS</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	Đ <sup>d</sup>
1	100/0,5/0,5	92	86	21 650	15 300	24 850	1,62
2	100/1/1	95	86	11 050	9 400	14 200	1,51
3	100/2/2	96	80	6 000	5 700	8 350	1,47
4	100/5/5	95	89	2 100	2 650	3 700	1,41

<sup>a</sup> Moyenne déterminée par RMN ; <sup>b</sup> CES-UV détection à 290nm avec une courbe d'étalonnage ;

<sup>c</sup>  $M_{n th} = (([MMA]_0 * Conv_{MMA}) / ([DISX]_0 * Conv_{DisX})) * M(MMA)$  ; <sup>d</sup> Détermination par CES-MALS dans le THF.

Les conversions finales du MMA sont relativement constantes et élevées (>90%) indépendamment du rapport entre le MMA et le DisX (Tableau 3). La différence observée est sur la cinétique de réaction. La concentration initiale d'AIBN augmente la vitesse de propagation alors que le DisX a un effet retardateur sur le polymère. D'après la Figure 7 (a), il y a une augmentation de la cinétique du MMA avec l'augmentation des concentrations initiales d'AIBN et de DisX. L'effet de la concentration d'AIBN est donc plus marquée par rapport à celui de la concentration du DisX.

La vitesse de transfert s'écrit :

$$V_{tr, DisX} = k_{tr, DisX} [DisX] [P^*]$$

$$\text{or à l'état quasi-stationnaire } [P^*] = [AIBN]^{0,5}$$

Donc quand il y a une augmentation des concentrations initiales d'AIBN et de DisX, la consommation du DisX s'accélère (Figure 7 (b)).

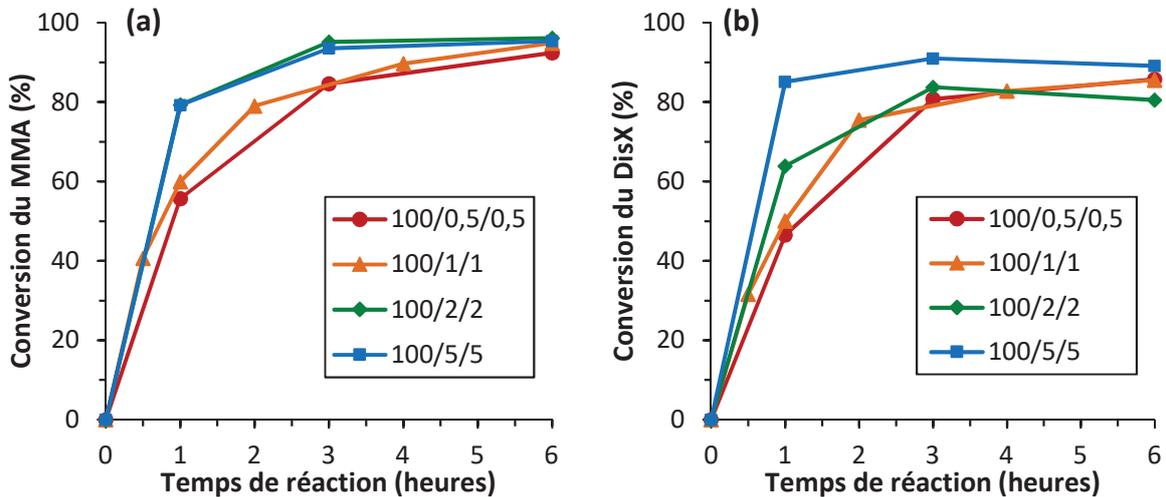


Figure 7 : Evolution de la conversion du MMA (a) et de la consommation du DisX (b) au cours de la réaction en fonction des différents rapports molaires initiaux de MMA/DisX/AIBN.

Les masses molaires théoriques moyennes  $M_{n, th}$  calculées à partir de la conversion du MMA par rapport à la consommation du DisX sont cohérentes avec les valeurs obtenues par analyses CES-RI-MALS (Tableau 3). Quant à la dispersité ( $\bar{D}$ ) des polymères obtenus, elle est inférieure à 1,7 dans toutes les expériences, alors qu'une valeur de  $\bar{D}$  autour de 2 est généralement obtenue pour une réaction de transfert conventionnelle. Les masses molaires ainsi que la dispersité diminuent avec l'augmentation des concentrations initiales de DisX et d'AIBN.

Comme présenté sur la Figure 8, les chromatogrammes CES-RI obtenus démontrent également que les masses molaires moyennes obtenues sont inversement proportionnelles à la concentration initiale en DisX. La détection UV à 290 nm (Figure 8 (b)), met en évidence la présence systématique de la fonction xanthate en bout de chaîne pour tous les PMMA analysés.

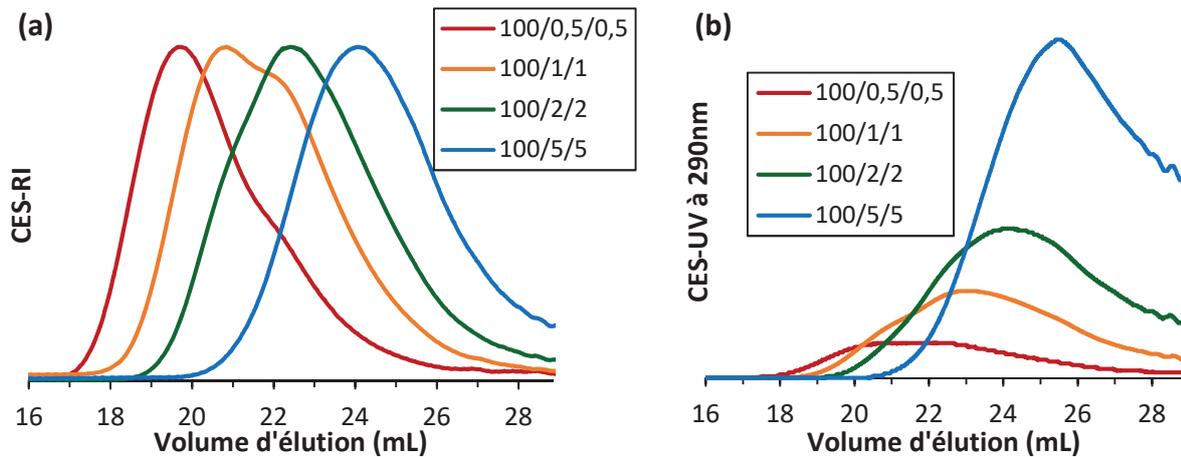


Figure 8 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) pour les différents PMMA en fin de réaction en fonction des divers rapports molaux initiaux MMA/DisX/AIBN.

En conclusion, il est possible de synthétiser des PMMA possédant une fonction xanthate à son extrémité avec une bonne cohérence entre les  $M_{n\ th}$  et les  $M_{n\ MALS}$ .

#### 2.1.4. Détermination des $C_{tr,DisX}$

Dans le cas de notre synthèse, la chaîne de PMMA en croissance va réagir sur le DisX par réaction de transfert. L'objectif de cette partie est d'évaluer la constante de transfert  $C_{tr,DisX}$  lors de ces différentes réactions.

Cette constante de réaction peut être déterminée en divisant la vitesse de transfert par la vitesse de propagation. Les calculs ont été détaillés ci-dessous :

$$\text{vitesse de transfert (1): } V_{tr,DisX} = k_{tr,DisX}[DisX][P^*]$$

$$\text{vitesse de propagation (2): } V_p = k_p[M][P^*]$$

avec M =: monomère ;  $P^*$  = radical en croissance ; DisX = agent de transfert.

$$(1)/(2) : \frac{d[DisX]}{d[M]} = \frac{k_{tr,DisX}[DisX]}{k_p[M]}$$

$$\frac{d[DisX]}{[DisX]} = \frac{k_{tr,DisX}}{k_p} \times \frac{d[M]}{[M]} \Rightarrow \text{en intégrant : } \ln\left(\frac{[DisX]_0}{[DisX]_t}\right) = \frac{k_{tr,DisX}}{k_p} \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right)$$

$$\ln\left(\frac{[DisX]_0}{[DisX]_0 - \text{conv.}_{DisX} [DisX]_0}\right) = \frac{k_{tr,DisX}}{k_p} \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_0 - \text{conv.}_{DisX} [M]_0}\right)$$

$$\ln(1 - \text{conv.}_{DisX}) = \frac{k_{tr,DisX}}{k_p} \ln(1 - \text{conv.}_M)$$

$$\text{en passant à l'exponentielle : (3) } (1 - \text{conv.}_{DisX}) = (1 - \text{conv.}_M)^{C_{tr,DisX}}$$

$$\text{avec } C_{tr,DisX} = \frac{k_{tr,DisX}}{k_p}$$

La conversion du monomère correspond à la conversion du MMA lors de ces réactions, reliée à la consommation du DisX au cours de la synthèse. L'expression exponentielle a été privilégiée par rapport à celle logarithmique. En effet l'expression logarithmique accorde plus de poids aux valeurs obtenues en fin de réaction, alors que ce sont celles en début de réactions qui sont les plus pertinentes.

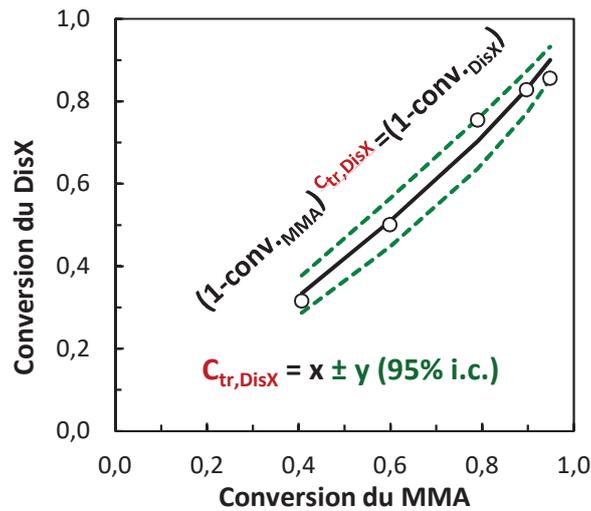


Figure 9 : Evolution de la conversion du MMA en fonction de la conversion du DisX comparée à la courbe théorique et encadrée par l'intervalle de confiance à 95% pour la polymérisation avec MMA/DisX/AIBN égal à 100/1/1.

A l'aide de l'expression (3) et des valeurs obtenues lors de la cinétique de réaction, il a été possible de déterminer les constantes de transfert lors des différentes réactions (Tableau 4) ainsi qu'un intervalle de confiance comme représenté sur la Figure 9. Sur la figure, les points représentent les valeurs expérimentales qui ont permis de déterminer la constante de transfert et à partir de cette valeur une courbe théorique en noir a été tracée. Les courbes en pointillées vertes représentent l'intervalle de confiance à 95% (95% i.c.). Cet intervalle définit une marge d'erreur dans laquelle la vraie constante de transfert a 95% de chance de se retrouver si les mêmes expériences sont répétées. En effet il donnera un encadrement correct 95 fois sur 100 en moyenne. C'est vrai si le modèle est valable et si les erreurs sont indépendantes et gaussiennes.

Tableau 4 : Valeurs des différentes constantes de transfert avec les intervalles de confiance à 95% en fonction des rapports molaires initiaux de MMA/DisX/AIBN.

	MMA/DisX/AIBN	$C_{tr,DisX}$	$\pm$ (95% i.c.)
1	100/1/1,5	1,01	0,39
2	100/1/1	0,78	0,13
3	100/1/0,75	0,60	0,40

4	100/1/0,25	0,72	0,05
5	100/5/1	0,26	0,15
6	100/1/1	0,78	0,13
7	100/0,5/0,5	0,81	0,24
8	100/1/1	0,78	0,13
9	100/2/2	0,59	0,21

L'entrée 5 du Tableau 4 est plus faible que les autres, une concentration initiale élevée de DisX diminue la constante de transfert par rapport aux autres réactions.

D'après les entrées 1 à 4 du Tableau 4, les constantes de transfert calculées  $C_{tr,DisX}$  restent proches les unes des autres. Sans atteindre de hautes concentrations, la variation de la quantité initiale d'AIBN et de DisX initiale n'a pas d'effet significatif sur la constante de transfert, les différentes valeurs sont comprises entre 0,5 et 1,1.

## 2.2. Caractérisations des structures obtenues

La preuve de la consommation du DisX au cours de la réaction a été établie ainsi que la présence de la fonction xanthate en bout de chaîne des PMMA. Cependant le devenir du radical xanthyle  $EtO-(C=S)-S$  résultant du transfert de DisX, est incertain à ce stade de l'étude. Cet espèce alors formé peut réagir par transfert dégradatif (terminant ainsi une autre chaîne de polymère) ou bien par transfert conventionnel (amorçant la formation d'un autre polymère), ces deux possibilités sont représentées sur le Schéma 5.

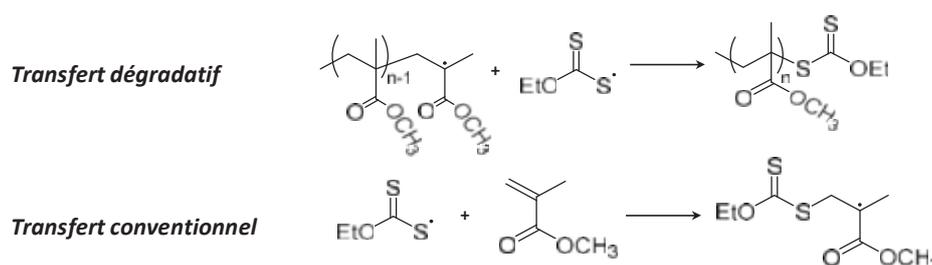


Schéma 5 : Détails d'un transfert dégradatif et d'un transfert conventionnel

En déterminant la structure des polymères synthétisés, il est possible de remonter aux mécanismes réactionnels ayant eu lieu lors de la polymérisation du MMA avec le DisX. Lors d'un transfert dégradatif, uniquement une seule fonction xanthate terminale par polymère est obtenue. Alors que dans le cas d'un transfert conventionnel, il y a un transfert avec un amorçage produisant deux fonctions xanthates sur un même polymère.

### 2.2.1. Analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF

Les polymères obtenus ont été caractérisés par spectrométrie de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice (MALDI, Matrix-assisted laser desorption) et un analyseur à temps de vol (TOF, Ionization-time of flight) en utilisant une matrice d'acide 2,5-dihydroxybenzoïque (DHB) et du NaI comme agent cationisant. Pour cette analyse, un PMMA de faible masse molaire a été synthétisé ( $M_{n\text{ MALD}} = 2\,550\text{ g/mol}$ ) puis purifié par précipitation dans le méthanol. Le spectre obtenu (Figure 10) présente les différentes espèces synthétisées en fonction des différents bouts de chaîne. L'analyse SM-MALDI-TOF est une technique non quantitative, ne permettant pas de déterminer dans quelles proportions sont présentes chaque espèce [17]. Elle nous renseigne, toutefois, sur la présence ou non de certaines structures possibles du PMMA.

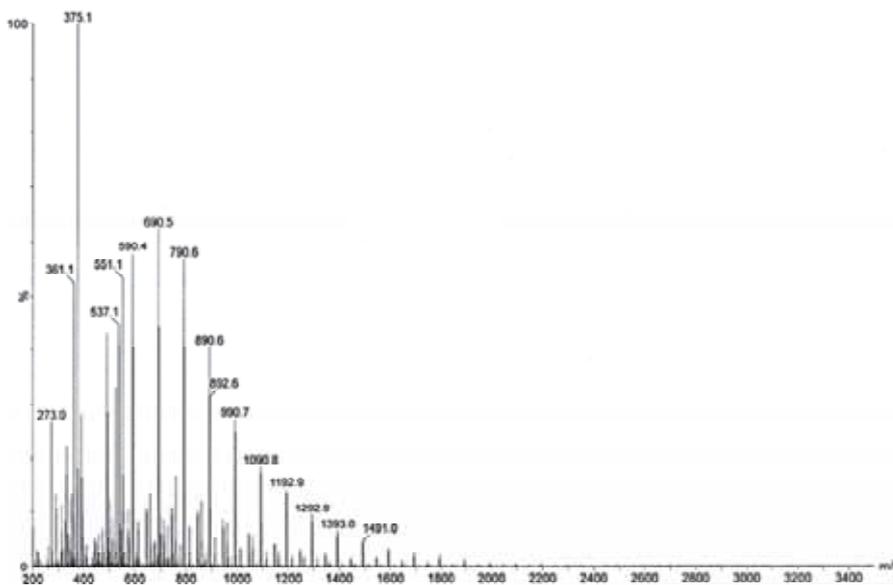


Figure 10 : Spectres de masse MALDI-TOF du PMMA après purification.

L'analyse MALDI-TOF sépare dans la phase gazeuse des molécules chargées en fonction de leur rapport masse molaire sur charge ( $m/z$ ). Dans le PMMA synthétisé, l'ajout d'une unité de MMA au polymère augmente sa valeur de  $m/z$  de 100. L'étude des différentes structures possibles peut donc se limiter à un intervalle défini débutant à une valeur de  $m/z$  et finissant à  $m/z + 100$ . La Figure 11 représente l'attribution des signaux en fonction des structures des polymères présents.

La présence des autres signaux (Figure 11) peut provenir de la dégradation des PMMA lors de l'analyse par SM-MALDI-TOF.



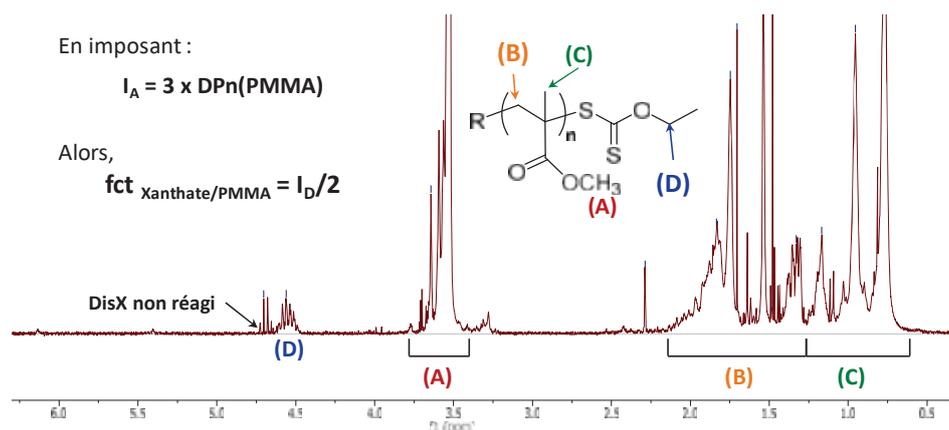


Figure 12 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  du PMMA-X avec la détermination de nombre de fonction xanthate par polymère.

Le nombre moyen de fonctions xanthate par chaîne de PMMA, déterminés sur l'ensemble des polymères réalisés est de 1,4 avec un écart-type de 0,25. Les différentes valeurs sont présentées dans le Tableau 5 ci-dessous.

Tableau 5 : Récapitulatif du nombre de fonctions xanthate par chaîne de PMMA en fonction des différentes  $M_n$  MALS.

$M_n$ MALS (g/mol)	$f_{\text{Xanthate/PMMA}}$
2 550	1,7
2 650	1,4
3 750	1,3
5 700	1,0
6 550	1,5
8 100	1,4
11 150	1,4
12 500	1,8
15 300	1,2

Le nombre de fonctions xanthate par chaîne de PMMA est compris entre 1 à 2, le DisX réagit donc sur la chaîne de PMMA en croissance par transfert, formant un radical xanthyle qui est consommé à la fois de manière dégradative et par réamorçage. Ainsi, nous avons pu démontrer que des transferts conventionnels et des transferts dégradatifs ont lieu lors de la polymérisation du MMA en présence de DisX.

Les PMMA ont été synthétisés avec au moins une fonction xanthate terminale issu du transfert à DisX. Une caractérisation efficace a été mise en place également lors de cette étude.

### 3. Utilisation d'autres monomères méthacrylates

La polymérisation de MMA en présence de DisX a permis de synthétiser des polymères possédant une fonction terminale xanthate permettant la synthèse d'un second bloc sur les PMMA obtenus. La généralisation de ce procédé sur les monomères esters méthacrylique a été étudiée dans cette partie. D'autres monomères méthacrylates possèdent des propriétés variées ainsi que des applications intéressantes qui seront détaillées dans les différentes sous parties.

Les différents méthacrylates ( $M_A$ ) utilisés sont le méthacrylate d'isobornyle (iBoMA), le méthacrylate de *tert*-butyle (*t*-BuMA), le méthacrylate de 2,2,2-trifluoéthyle (TFEMA) et le méthacrylate de di(éthylène glycol) méthyl éther (DEGMA) présentés sur le Schéma 6.

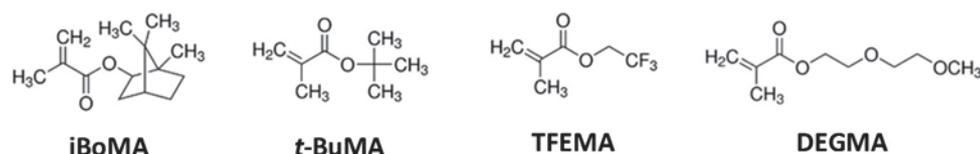


Schéma 6 : Structures chimiques des méthacrylates étudiés

La polymérisation a été effectuée suivant le protocole PE 3.3 décrits dans la partie expérimentale. Le DisX et l'AIBN ont été utilisés en quantité équimolaire. Les conversions des monomères méthacrylates ont été déterminées par analyse RMN  $^1\text{H}$ . Les polymères ont été analysés par CES-RI-MALS-UV dans le THF, cette analyse a permis de calculer la conversion du DisX et de déterminer les masses molaires par détection RI-MALS. Les différents résultats, lors des diverses polymérisations, sont regroupés dans le Tableau 6 ci-dessous.

Tableau 6 : Résultats de la polymérisation radicalaire de monomères méthacrylates  $M_A$  en présence de DisX dans le toluène.  $T = 80^\circ\text{C}$ ,  $t = 6\text{h}$ .

Monomères utilisés	$M_A/\text{DisX}/\text{AIBN}$	$M_A$ conv. <sup>a</sup> (%)	DisX conv. <sup>b</sup> (%)	$M_{n\text{th}}$ <sup>c</sup> (g/mol)	$M_{n\text{MALS}}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$M_{w\text{MALS}}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$\bar{D}$ <sup>d</sup>	
1	iBoMA	100 / 1 / 1	95	86	21 100	33 600	60 500	1,80
2	<i>t</i> -BuMA	100 / 1 / 1	93	90	13 200	8 900	13 450	1,51
3	TFEMA	100 / 2 / 2	81	59	9 100	13 800	20 700	1,50
4		100 / 1 / 1	81	68	15 900	18 200	25 400	1,40
5	DEGMA	10 / 1 / 1	93	72	2 400	8 600	11 800	1,37

<sup>a</sup> Détermination par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>b</sup> CES-UV détection à 290nm avec une courbe d'étalonnage ;  
<sup>c</sup>  $M_{n\ th} = (([M_A]_0 * Conv_{MA}) / ([DisX]_0 * Conv_{DisX})) * M(M_A)$  ; <sup>d</sup> Détermination par CES-RI-MALS  
dans le THF.

### 3.1. Méthacrylate d'isobornyle

L'iBoMA est un monomère hydrophobe possédant une fonction isobornyle bicyclique comme présenté sur le Schéma 6. Le poly(méthacrylate d'isobornyle) (PiBoMA) possède une température de transition vitreuse ( $T_g$ ) considérablement haute ( $\approx 170^\circ\text{C}$ ) pour un polyméthacrylate, procurant une bonne résistance à la chaleur. Le PiBoMA possède également une transparence optique importante. Cela permet de réaliser des fibres optiques répondant à diverses contraintes applicatives. D'autre part la  $T_g$  du PiBoMA varie en fonction de la tacticité du polymère [18], et est supérieure à la  $T_g$  du PMMA atactique (entre  $90$  et  $105^\circ\text{C}$ ). Cette caractéristique provient de la diminution de la flexibilité de la chaîne polymère due à l'encombrement stérique du groupement isobornyle [19].

Ce monomère est souvent utilisé comme comonomère afin d'apporter une résistance thermique au polymère synthétisé par l'augmentation de la  $T_g$  [20–22]. Il peut être synthétisé par polymérisation anionique [23], par polymérisation radicalaire conventionnelle [24–26] et par polymérisation radicalaire contrôlée [27].

La conversion finale du iBoMA est élevée (95%, entrée 1 du Tableau 6), et supérieure à celle du DisX (86%), ce qui laisse supposer une constante de transfert à DisX inférieure à l'unité. L'iBoMA a été analysé par CES stérique dont le chromatogramme est représenté sur la Figure 13. La détection par RI permet de visualiser la présence du polymère réalisé et confirme la valeur de  $\bar{M}_w$  obtenu par MALS de 1,80, ce qui est moyennement polydisperse. De plus, d'après le Tableau 6, il y a un écart entre la valeur théorique et les valeurs MALS mesurées pouvant provenir de l'utilisation de l'indice de réfraction ( $dn/dc$ ) de celui du PMMA dans le THF et non du PiBoMA dans le THF. La détection UV à 290nm permet de détecter la présence de fonction xanthate sur le polymère synthétisé et d'après la Figure 13, la fonction xanthate est bien présente. Cependant, pour évaluer si chaque chaîne de polymère possède une fonction xanthate terminale, une extension de chaîne a été réalisée par la suite.

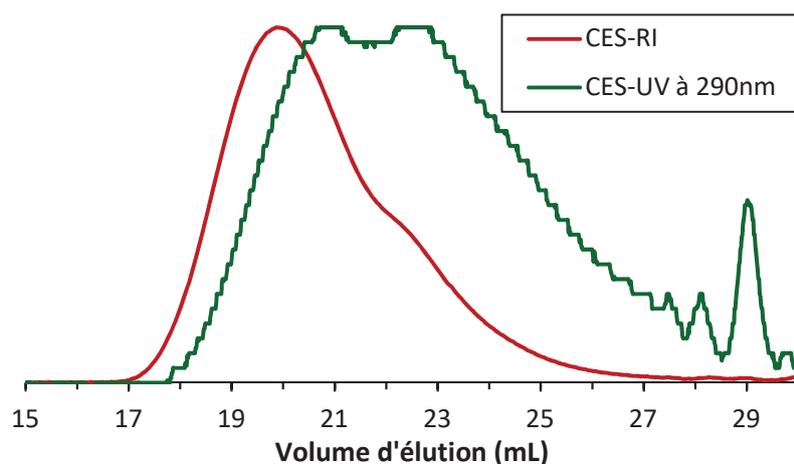


Figure 13 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI et par détection UV à 290nm du PiBoMA en fin de réaction

Le PiBoMA synthétisé a été purifié par précipitation dans le méthanol à froid.

### 3.2. Méthacrylate de *tert*-butyle

Le méthacrylate de *tert*-butyle (*t*-BuMA) est représenté sur le Schéma 7. Sa polymérisation produit un polymère dont la  $T_g$  est d'environ 110°C. Le *t*-BuMA a déjà été synthétisé par polymérisation anionique [22,28,29], par polymérisation radicalaire contrôlée [30–33]. Le *t*-BuMA est souvent polymérisée avec d'autres comonomères [34,35] ou réaliser des microstructures lamellaires variées [36]. La polymérisation du *t*-BuMA peut également être employée pour la synthèse indirecte du poly(acide méthacrylique) par une hydrolyse en fin de réaction [37].

La conversion finale du *t*-BuMA et celle du DisX sont supérieures à 90%. L'analyse par CES-RI-MALS a permis de déterminer les masses molaires moyennes et ces dernières sont cohérentes avec la masse molaire théorique. D'après la Figure 14, le chromatogramme obtenu par détection UV à 290nm met en évidence la présence d'une fonction xanthate sur les polymères obtenu.

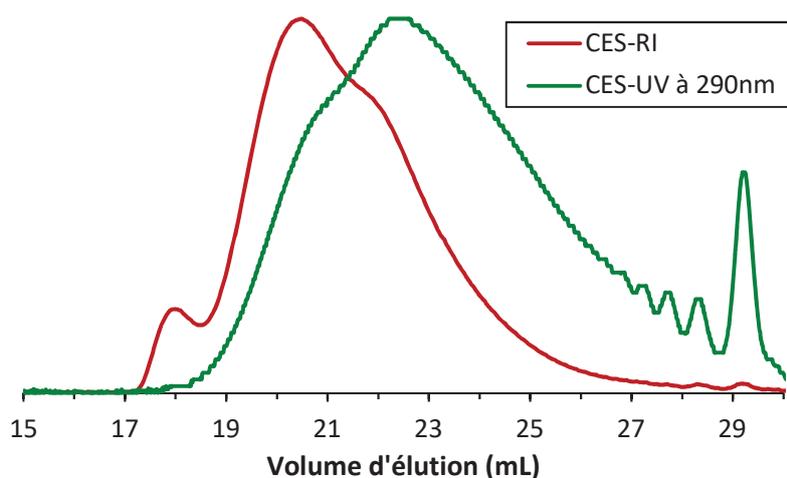


Figure 14 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI et par détection UV à 290nm du P(*t*-BuMA) en fin de réaction

Le P(*t*-BuMA) n'a pu être purifié malgré les essais de purification par précipitation dans le méthanol ou bien dans le pentane.

### 3.3. Méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle

Le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle (TFEMA) est un monomère méthacrylate qui possède trois atomes de fluor. La petite taille ainsi que la forte électronégativité des atomes de fluor confère à la liaison C-F une énergie élevée et une faible polarisabilité [38]. Ces polymères présentent une faible interaction intra- et intermoléculaire impliquant une faible énergie de cohésion et donc une faible énergie de surface. La  $T_g$  du PTFEMA est de 70°C environ. Ce polymère possède un faible indice de réfraction ainsi qu'une résistance aux radiations optiques élevées pouvant être utilisée dans des applications optiques [39].

La conversion finale de TFEMA est de 81% (Tableau 6) pour les deux polymérisations effectuées. Quant à la conversion finale du DisX, elle augmente lorsque sa quantité initiale en DisX diminue. Cet effet n'est pas celui escompté, il serait intéressant de réaliser d'autres expériences pour en déterminer l'origine et s'il n'y a pas finalement un optimum de synthèse en fonction du rapport TFEMA/DisX.

Le produit final a été analysé par CES. Les masses molaires déterminées par CES-RI-MALS sont cohérentes aux masses théoriques. Les dispersités sont relativement faibles (1,4 et 1,5) et la valeur décroît légèrement avec l'augmentation du rapport initial TFEMA/DisX. Les chromatogrammes sont présentés dans la Figure 15 ci-dessous. La trace UV à 290nm montre la présence de la fonction xanthate dans les deux polymères synthétisés.

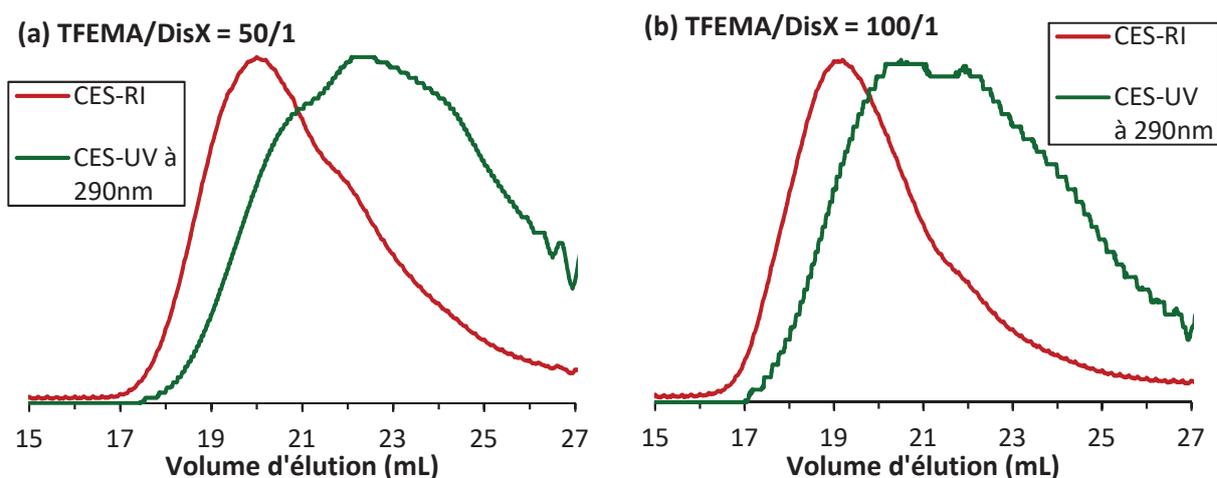


Figure 15 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI et par détection UV à 290nm des PTFEMA en fin de réaction pour un rapport initial de TFEMA/DisX de 50/1 (a) et de 100/1 (b).

Les polymères obtenus ont été purifiés par précipitation dans le méthanol.

### 3.4. Méthacrylate de di(éthylène glycol) méthyle éther

Les méthacrylates de poly(éthylène glycol) méthyle éther (MPEGMA) possèdent des applications diverses et variées comme son utilisation dans les batteries par sa capacité à complexer avec des sels [40,41], son utilisation comme polymère thermosensible [42] etc. Le méthacrylate de di(éthylène glycol) méthyle éther (DEGMA) utilisé dans cette étude fait partie des PEGMA les plus court comme représenté sur le Schéma 6.

La conversion finale du DEGMA est élevée et celle du DisX légèrement inférieure à celle du DEGMA (Tableau 6). Le rapport initial du DEGMA/DisX est plus faible par rapport aux autres systèmes étudiés, ce qui expliquerait la dispersité plus faible que dans les autres cas. L'analyse par CES-RI-MALS a permis de déterminer les masses molaires moyennes du polymère obtenu, cependant ces valeurs ont un écart significatif par rapport à la masse molaire théorique. Malgré tout, la détection UV à 290 nm (Figure 16) permet de prouver la présence de la fonction xanthate sur les chaînes de polymères.

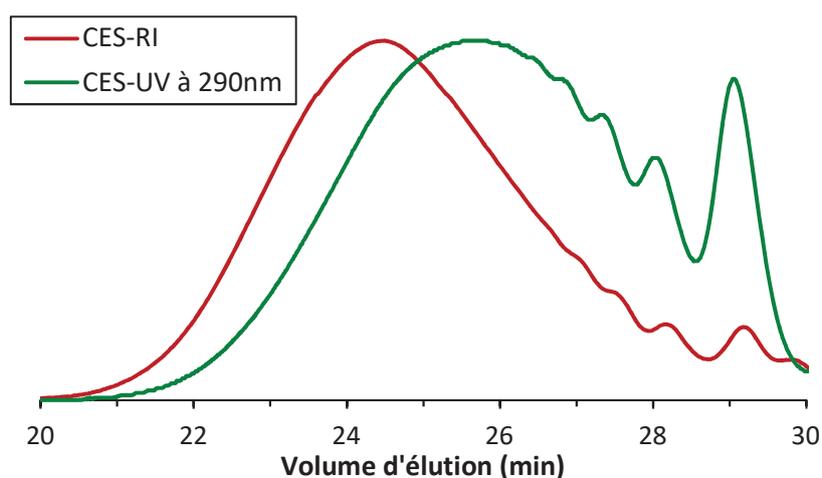


Figure 16 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI et par détection UV à 290nm des PDEGMA en fin de réaction.

Après la synthèse, il n'a pas été possible de purifier le polymère par précipitation sélective. Par conséquent, une simple évaporation sous vide du solvant a été réalisée.

En conclusion, la synthèse de polymères à partir de différents monomères méthacrylates en présence de DisX a été réalisée. Des polymères méthacrylates possédant une fonction xanthate ont été obtenus avec plusieurs monomères méthacrylates. La caractérisation des différents polymères a été effectuée.

## 4. Synthèse de copolymères à blocs méthacrylates-LAM

Le terme MAM signifie « more activated monomers » (monomères plus activés), les monomères méthacrylates font partis de cette catégorie. Les LAMs correspondent à « less activated monomers » (monomères moins activés). Les réactivités de ces deux catégories sont diamétralement opposées et ces deux types de monomères peuvent être polymérisés par polymérisation RAFT/MADIX de manière séparée, cependant il est plus dur de les polymériser en même temps [43].

L'identification d'un agent de contrôle RAFT permettant de contrôler la polymérisation des MAMs puis dans un second temps des LAMs est compliquée. Une nouvelle classe d'agent de contrôle RAFT a été développée, ils sont capables de modifier légèrement leur structure chimique, permettant de contrôler la polymérisation de MAMs et par une réponse à un stimuli de contrôler la polymérisation de LAMs. Dans l'étude menée par Benaglia et al. [44], le pH du milieu permet de modifier l'agent de contrôle RAFT et ainsi permettre la polymérisation de copolymères à blocs

constitués d'un bloc P(MAM) et d'un bloc P(LAM) (Schéma 7). Le très bon contrôle de ces deux types de polymérisation a été prouvé.

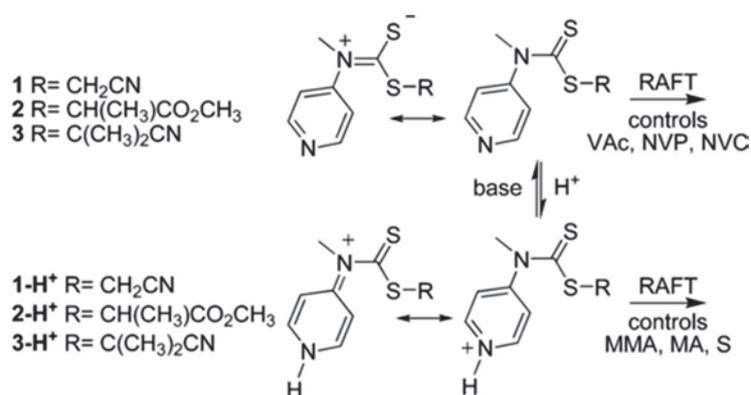


Schéma 7 : Modification de l'agent de contrôle en fonction du pH afin de contrôler la polymérisation de différents monomères [44].

Dans cette partie, la voie de synthèse de copolymères à blocs constitués de MAMs et de LAMs a été testée en ajoutant du DisX lors de la polymérisation. L'utilisation du DisX lors de la synthèse du P(MAM) a permis d'ajouter une fonction xanthate en bout de chaîne qui va permettre le contrôle de la polymérisation du second bloc à partir de LAMs. Les monomères LAMs utilisés pour la synthèse du second bloc sont l'acétate de vinyle (VAc) et la N-vinyl pyrrolidone (NVP).

L'extension de chaînes poly(méthacrylates) à part d'acrylate de méthyle (MA) a également été étudié, bien que ce monomère soit considéré comme un MAM.

#### 4.1. Diblocs PMMA-PVAc

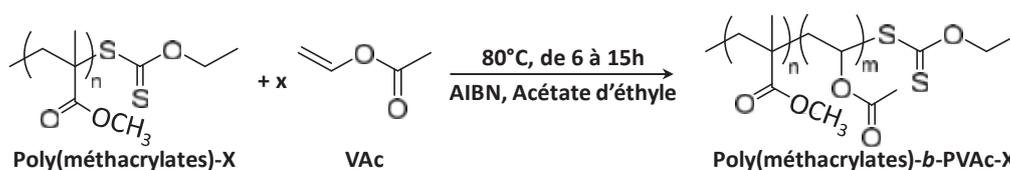


Schéma 8 : Synthèse de copolymères diblocs PMMA-PVAc par polymérisation RAFT/MADIX du VAc en présence de PMMA-xanthate.

Les synthèses du premier bloc PMMA ayant été réalisées, la polymérisation du VAc va permettre la synthèse d'un second bloc de PVAc mais également de mettre en évidence la présence de la fonction xanthate en bout de chaîne ainsi que son possible réamorçage. La synthèse est décrite d'après le Schéma 8. Les divers résultats ont été regroupés dans le Tableau 7. La synthèse du second bloc de PVAc a été réalisée suivant le protocole PE 3.4 détaillé dans la partie expérimentale.

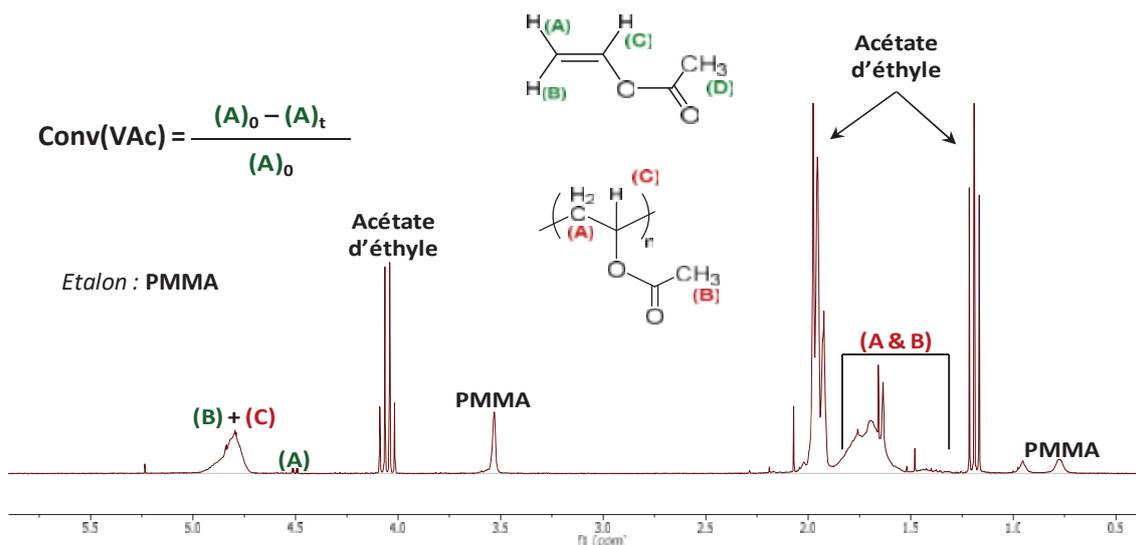


Schéma 9 : Spectre RMN <sup>1</sup>H présentant la détermination de la conversion du VAc lors de la synthèse de PMMA-*b*-PVAc.

La conversion du VAc a été déterminée par RMN <sup>1</sup>H comme présenté sur le Schéma 9. Les masses molaires moyennes ont été déterminées par CES dans le THF comme décrit dans le protocole PE 3.2.

Tableau 7 : Résultats de la synthèse par RAFT/MADIX du VAc à partir de PMMA-X dans l'acétate d'éthyle. T = 60 °C et t = 15h.

M <sub>n</sub> MALS <sup>a</sup> P(méthacrylates) (g/mol)	Conv <sup>b</sup> VAc (%)	M <sub>n th</sub> <sup>c</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> MALS <sup>a</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> MALS <sup>a</sup> (g/mol)	Đ <sup>a</sup>
5 700	99	55 150	48 150	96 700	2,01

<sup>a</sup> Analyses CES-MALS dans le THF ; <sup>b</sup> Détermination par RMN ; <sup>c</sup> M<sub>n th</sub> = M<sub>n</sub> MALS (PMMA) + Conv<sub>VAc</sub> \* M<sub>n visée</sub> (VAc) ; <sup>c</sup> Détermination par RMN <sup>1</sup>H.

L'étude cinétique de l'extension de chaîne du PMMA par le VAc est présentée dans la Figure 17. Une période d'inhibition est observée au tout début de la polymérisation mais la conversion finale du VAc est presque totale et semble atteindre un maximum de conversion vers 5 heures de polymérisation. Les masses molaires moyennes déterminées par détection MALS sont cohérentes avec les masses molaires théoriques calculées, cependant la dispersité est plus élevée (Đ = 2,01) que dans les autres réactions réalisées. Cette valeur plus élevée peut provenir de M<sub>n visée</sub> (PVAc) initiale assez élevée, mais également de chaînes de PMMA n'ayant pas réagi dû à l'absence de fonction xanthate terminale.

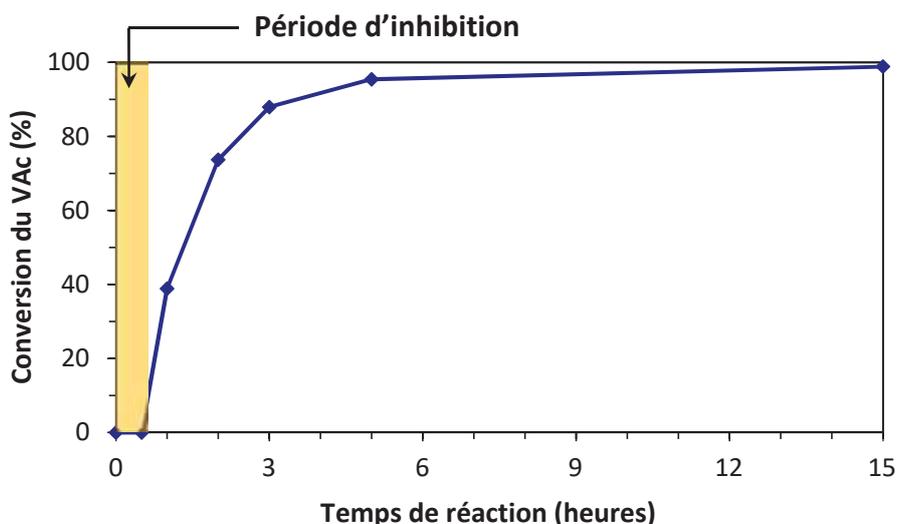


Figure 17 : Evolution de la conversion du VAc au cours de l'extension de chaîne du PMMA.

Les chromatogrammes obtenus par CES-RI (Figure 18 (a)) mettent en évidence l'augmentation des masses molaires moyennes des polymères suite à la synthèse du second bloc. Les chromatogrammes par CES-UV (Figure 18 (b)) présentent une forme d'escalier due à la limite de détection observée lorsque la longueur des chaînes est relativement élevée. En effet seule la fonction xanthate absorbe à 290nm, et pour la même concentration massique d'échantillon, la concentration du nombre de fonction xanthate diminue lorsque la longueur de chaîne augmente. Toutefois ces chromatogrammes prouvent la présence en bout de chaîne de la fonction xanthate même après la synthèse du second bloc. Les chaînes de PMMA ayant été amorcées par un radical xanthyle mais non terminée par un xanthate à l'autre extrémité de chaîne, peuvent également être révélées par le chromatogramme CES-UV. Cependant ces chaînes se situeront entre 22 et 24 minutes de temps d'élution.

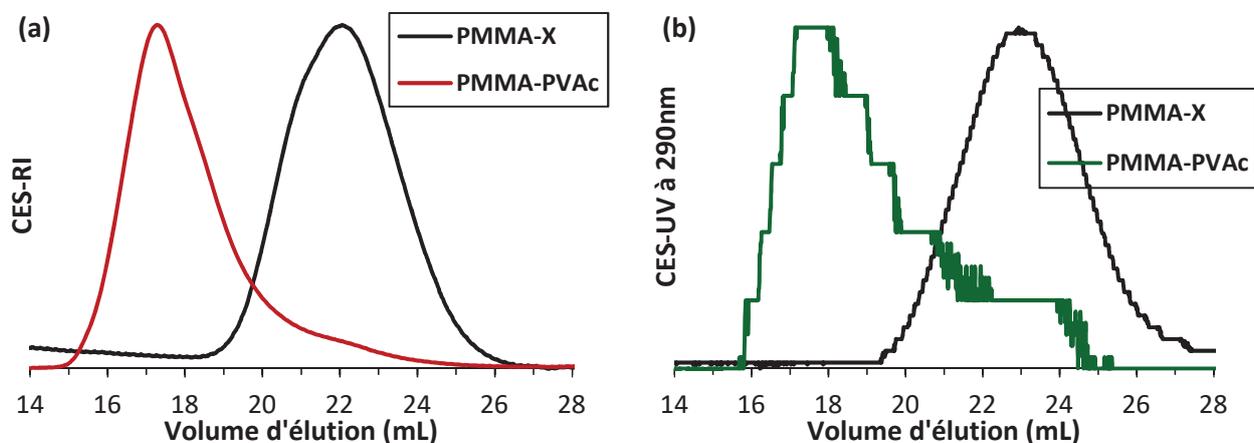
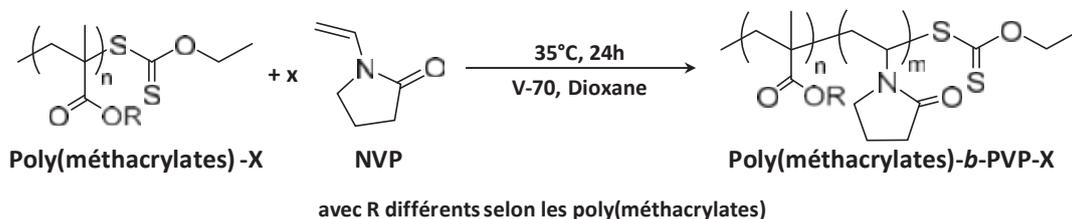


Figure 18 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) du polymère PMMA et du PMMA-*b*-PVAc en fin de réaction

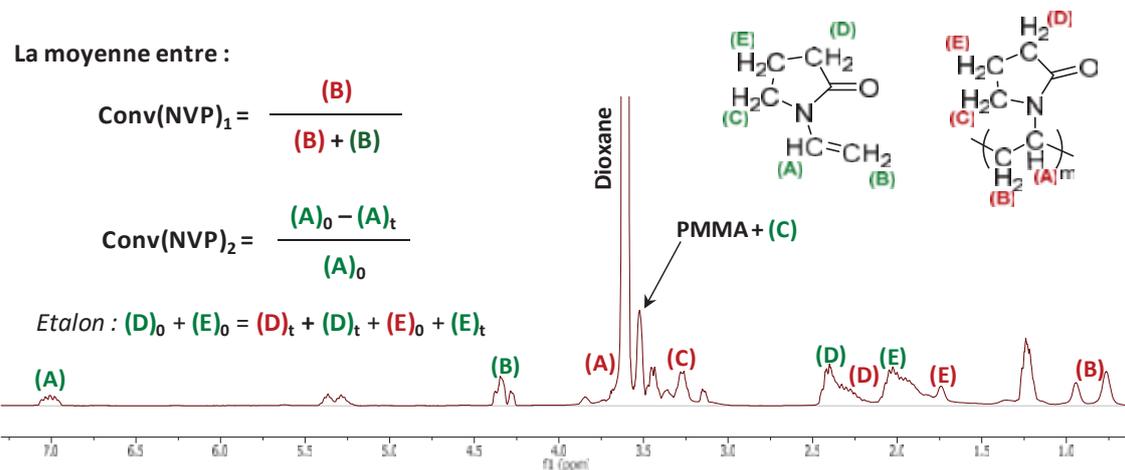
## 4.2. Diblocs Polyméthacrylate-PVP

La N-vinyl pyrrolidone (NVP) est un monomère vinylique industriel possédant une fonction lactame. La NVP est toxique et cancérigène alors que la polyvinylpyrrolidone (PVP) est non-toxique et biocompatible, ce qui permet son utilisation dans les domaines biomédicaux et pharmaceutiques [45–48]. Elle est également utilisée pour ses propriétés amphiphiles et stabilisantes [49,50]. La PVP peut être synthétisée par homopolymérisation radicalaire [51], par copolymérisation statistique [52] ou bien à blocs [53–56]. Les diverses synthèses du PVP ont été réalisées par polymérisation radicalaire contrôlée afin d'obtenir une dispersité assez faible [57].



**Schéma 10 : Synthèse du second bloc à partir de NVP sur les poly(méthacrylates) précédemment synthétisés.**

Les mêmes polyméthacrylates précédemment synthétisés ont été utilisés pour l'extension de chaîne à partir de NVP comme représenté sur le Schéma 10. Les polymérisations ont été réalisées d'après le protocole PE 3.5 détaillé dans la partie expérimentale.



**Schéma 11 : Spectre RMN <sup>1</sup>H présentant de déterminer la conversion du NVP à 1h de polymérisation.**

Les conversions du NVP ont été calculées après l'analyse RMN <sup>1</sup>H des produits obtenus comme présentés sur le Schéma 11. Les masses molaires moyennes ont été déterminées par CES-RI-MALS dans le DMF en présence de LiBr comme décrit dans le protocole PE 3.6. Les synthèses réalisées ainsi que les résultats obtenus ont été rassemblés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Résultats de la synthèse par RAFT/MADIX dans le dioxane du NVP sur les polyméthacrylates précédemment synthétisés.  $M_{n \text{ visée}}(\text{PVP}) = 20\,000 \text{ g/mol}$ ,  $T = 35 \text{ °C}$  et  $t = 24 \text{ h}$ .

P(méthacrylates) utilisés	$M_{n \text{ MALS}}^a$ P(méthacrylates) (g/mol)	Conv <sup>b</sup> NVP (%)	$M_{n \text{ Th}}^c$ (g/mol)	$M_{n \text{ MALS}}^d$ (g/mol)	$M_{w \text{ MALS}}^d$ (g/mol)	$\bar{D}^d$
PMMA	9 400	93	28 000	28 500	35 350	1,24
PTFEMA	18 200	69	41 150	59 950	103 900	1,73

<sup>a</sup> Analyses CES-MALS dans le THF ; <sup>b</sup> Détermination par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>c</sup>  $M_{n \text{ th}} = M_{n \text{ MALS}}$  (P(méthacrylates)) +  $\text{Conv}_{\text{NVP}} * M_{n \text{ visée}}(\text{NVP})$  ; <sup>d</sup> Analyses CES-MALS dans le DMF/LiBr.

#### 4.2.1. A partir de PMMA-X

D'après le Tableau 8, la conversion finale du NVP est très élevée, c'est d'ailleurs la conversion la plus haute obtenue pour les différents polyméthacrylates utilisés. Les masses molaires moyennes déterminées par CES-RI-MALS sont cohérentes avec les masses molaires théoriques. La dispersité des polymères synthétisés est faible prouvant un bon contrôle de la polymérisation lors de la synthèse du second bloc. Par rapport aux autres polyméthacrylates,  $\bar{D}$  est la plus basse, ce qui peut provenir de la masse molaire moyenne du PMMA plus faible en comparaison des masses molaires du PiBoMA et du PTFEMA utilisés.

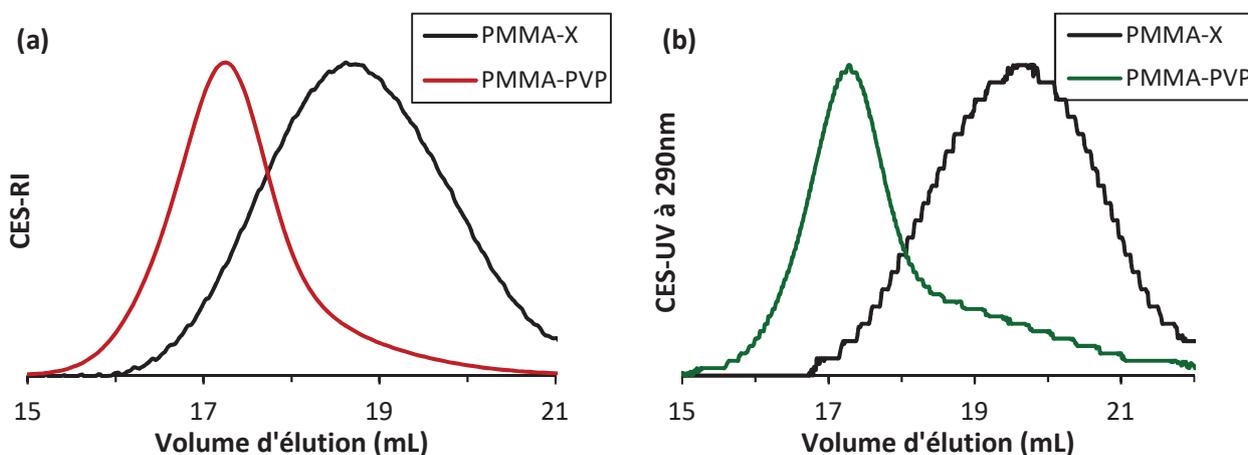


Figure 19 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) du polymère PMMA et du PMMA-*b*-PVP en fin de réaction

D'après les chromatogrammes représentés sur la Figure 19, un déplacement du signal vers les hautes masses molaires est attesté démontrant la synthèse d'un second bloc de PVP sur le PMMA précédemment polymérisé. La détection UV à 290 nm (Figure 19 (b)) prouve la présence en bout de chaîne de la fonction xanthate même après l'extension de chaîne.

La synthèse d'un copolymère à blocs PMMA-*b*-PVP a pu être réalisée avec un bon contrôle lors des polymérisations et les caractérisations ont permis de prouver la présence d'une fonction xanthate terminale sur le produit intermédiaire ainsi que sur le produit final.

#### 4.2.2. A partir de PTFEMA-X

La conversion finale du NVP lors de l'extension de chaîne du PTFEMA est relativement élevée mais beaucoup de monomères non réagis sont encore présents dans le milieu réactionnel (Tableau 8). Malgré tout la dispersité  $\mathcal{D}$  du produit final est inférieur à 2, cependant cette valeur est supérieure aux deux précédents polyméthacrylates. Les masses molaires moyennes déterminées par CES-RI-MALS sont légèrement supérieures à la masse molaire théorique moyenne calculée, mais restent cohérentes. Les chromatogrammes (Figure 20) sont obtenus par exclusion stérique par détection RI et par détection UV à 290 nm. A 290 nm, la fonction xanthate est visible à cette longueur d'onde et d'après la Figure 20, les polymères synthétisés possèdent bien une fonction xanthate terminale. La présence du xanthate en bout de chaîne et une faible valeur de  $\mathcal{D}$  mettent en évidence le contrôle de la polymérisation du second bloc.

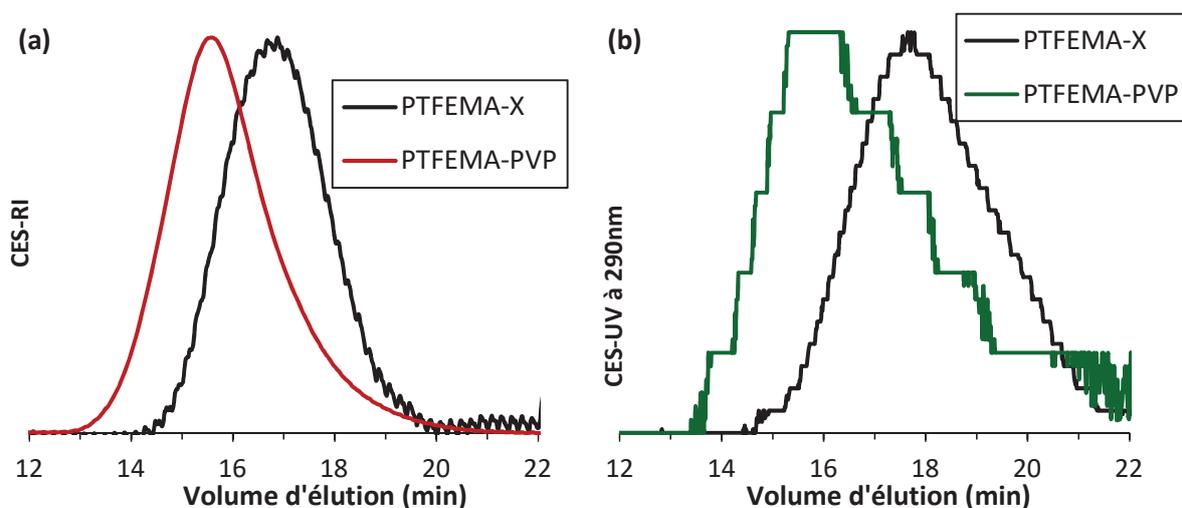


Figure 20 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) des polymères PTFEMA-X et PTFEMA-*b*-PVP.

La synthèse d'un second bloc PVP en conservant une polymérisation RAFT/MADIX a été réalisée sur divers polyméthacrylates. Les différentes propriétés spécifiques à une polymérisation RAFT/MADIX ont été conservées à savoir une dispersité faible ainsi que la présence d'une fonction xanthate terminale sur les polymères synthétisés. Une méthode de caractérisation a également été mise en place pour les différents copolymères à bloc obtenus.

### 4.3. Diblocs PMMA-PMA

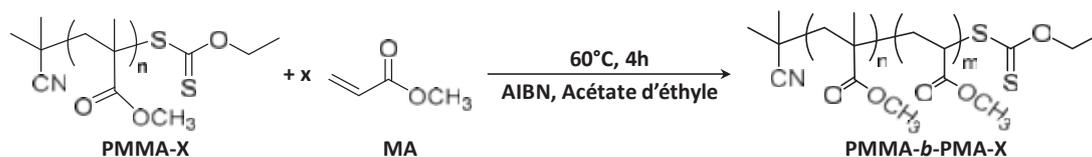


Schéma 12 : Synthèse d'un dibloc PMMA-PMA par polymérisation RAFT/MADIX du MA en présence de PMMA-X.

L'acrylate de méthyle (MA) est le plus simple des esters acrylates. Sa polymérisation produit le polyacrylate de méthyle (PMA). Le PMA est un polymère relativement mou à température ambiante ( $T_g(\text{PMA}) \approx 10^\circ\text{C}$ ) [58]. Le MA peut être homopolymérisé par RAFT/MADIX [59] ou bien copolymérisé par radicalaire conventionnelle [60,61] ou par RAFT [62].

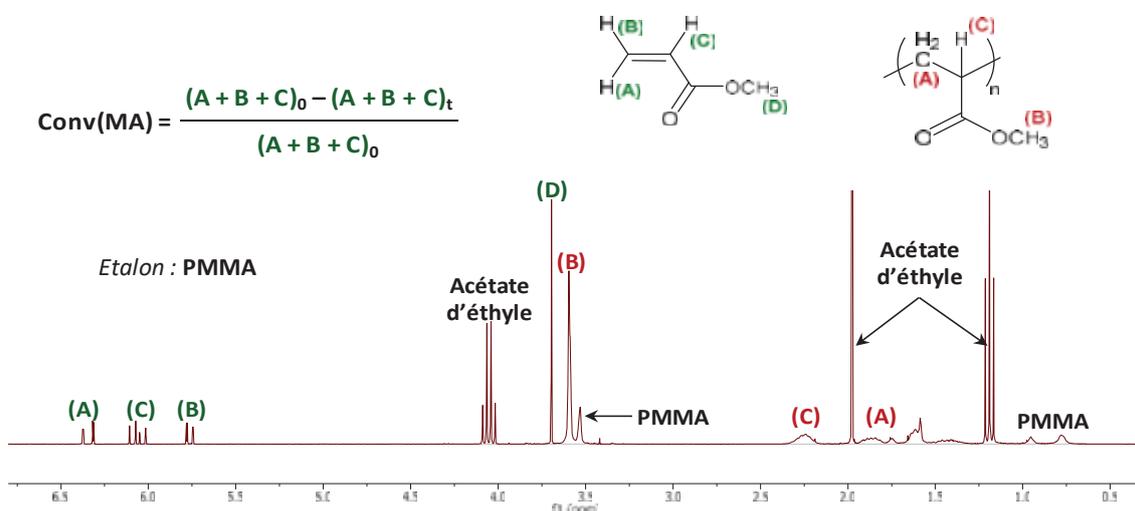


Schéma 13 : Spectre RMN  $^1\text{H}$  présentant la détermination de la conversion du MA lors de la synthèse du PMMA-b-PMA.

La synthèse d'un second bloc constitué de PMA a été réalisée sur un polymère PMMA-X comme décrit sur le Schéma 12. Les différentes polymérisations ont été réalisées suivant le protocole PE 3.7 détaillé dans la partie expérimentale. La conversion du MA a été évaluée par analyse RMN  $^1\text{H}$  comme présentée sur le Schéma 13. Les masses molaires moyennes ont été déterminées par CES-RI-MALS dans le THF, le protocole est détaillé dans le protocole PE 3.2 dans la partie expérimentale. Les synthèses réalisées ainsi que les résultats obtenus ont été rassemblés dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Résultats de la synthèse par RAFT/MADIX du MA sur les PMMA précédemment synthétisés dans l'acétate d'éthyle.  $M_{n \text{ visée}}(\text{PMA}) = 50\,000 \text{ g/mol}$ ,  $T = 60^\circ\text{C}$  et  $t = 4\text{h}$ .

	$M_{n \text{ MALS}} \text{ PMMA}^a$ (g/mol)	Conv MA <sup>b</sup> (%)	$M_{n \text{ th}}^c$ (g/mol)	$M_{n \text{ MALS}}^a$ (g/mol)	$M_{w \text{ MALS}}^a$ (g/mol)	$\bar{D}^a$
1	5 700	95	53 500	104 000	122 300	1,18

2	9 400	93	55 700	93 750	114 200	1,22
3	13 050	86	56 250	53 450	65 350	1,22
4	15 300	80	55 550	56 450	81 900	1,45

<sup>a</sup> Analyses CES-MALS dans le THF ; <sup>b</sup> Détermination par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>c</sup>  $M_{n\text{ th}} = M_{n\text{ MALS}}(\text{PMMA}) + \text{Conv}_{\text{MA}} * M_{n\text{ visée}}(\text{MA})$ .

La conversion finale du PMA est plus importante quand le PMMA-X utilisé est court (Tableau 9). Toutes les conversions finales obtenues sont toutes supérieures à 80%. La dispersité est relativement faible pour toutes les synthèses (<1,5) et les masses molaires moyennes déterminées par détection RI-MALS sont proches des valeurs théoriques sauf pour les polymères avec les plus courts blocs PMMA-X. Sur les chromatogrammes d'exclusion stérique (Figure 21), la détection UV à 290 nm met en évidence la présence en fin de réaction de la fonction xanthate sur le copolymère à bloc obtenu. Un déplacement évident vers les hautes masses molaires montre bien que la synthèse du PMA s'est faite sur le PMMA-X. Quant à la purification par précipitation, elle permet d'éliminer les monomères résiduels sans fractionner le copolymère obtenu.

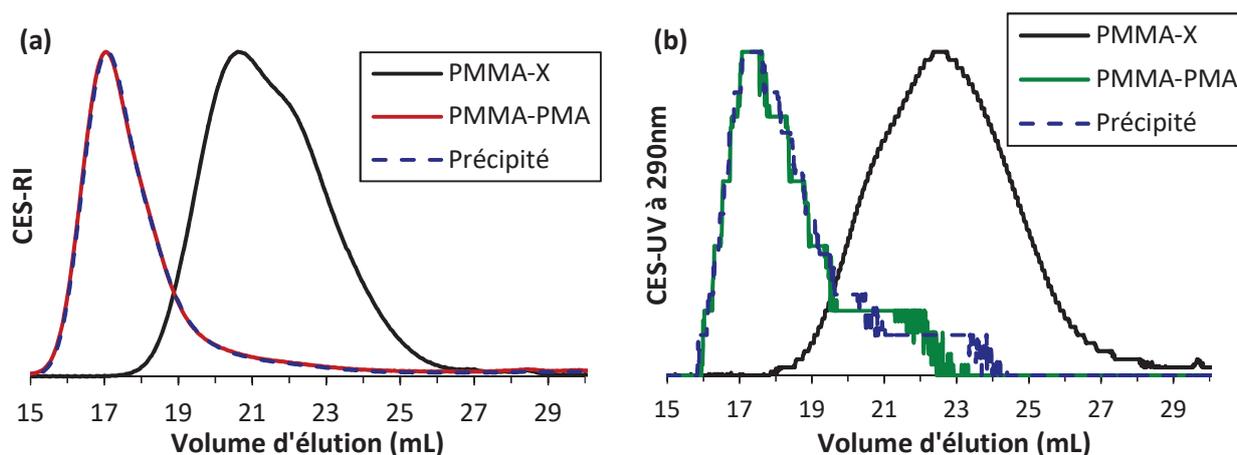


Figure 21 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) du polymère PMMA et du PMMA-*b*-PMA en fin de réaction et après précipitation dans l'hexane.

La synthèse du second bloc PMA sur les PMMA-X précédemment obtenus a été bien contrôlée et une caractérisation efficace des copolymères réalisés a été mise en place.

## 5. Conclusions

La réactivité du DisX par rapport à la polymérisation du MMA a permis d'obtenir de nombreuses informations quant à la réactivité du système ainsi que le type de transfert se produisant lors de la réaction du DisX. La constante de transfert du DisX est inférieure à 1, elle est comprise généralement entre environ 0,59 et 0,81. Des analyses du bouts de chaîne comme la RMN 1H et le SM-MALDI-TOF ont permis de mettre en évidence la présence des deux types de transfert au cours de la polymérisation, à savoir le transfert dégénératif et conventionnel.

L'influence de divers paramètres a également été étudiée et a permis de définir l'effet de la concentration de chaque réactif sur le système et d'évaluer les meilleures conditions de polymérisations.

Basé sur l'étude du MMA, l'utilisation de DisX a permis de polymériser d'autres poly(méthacrylates) possédant une fonction xanthate terminale. Une réactivité du DisX similaire pour les monomères méthacrylates employés que pour le MMA a été observée.

La fonction xanthate terminale a permis de polymériser par RAFT/MADIX un second bloc composés de monomères vinyliques comme le suggère la caractérisation des polymères finaux. Finalement cette méthode permet de synthétiser des copolymères à blocs méthacrylates-LAM de diverses natures. De plus tous les copolymères à bloc réalisés possèdent un fonction xanthate terminale permettant la synthèse d'un autre bloc si nécessaire.

Il serait intéressant de développer cette méthode avec d'autres monomères méthacrylates, ainsi qu'une évaluation des constantes de transfert du DisX pour chacun d'eux. D'autres extensions de chaîne à partir de différents LAM ou bien même des monomères vinyliques pourraient également être étudiées.

## 6. Partie expérimentale

### Réactifs

L'éthylxanthogénate de potassium (Across, 97%), le diiode (Sigma, 99%), le méthacrylate d'isobornyle (Sigma, 99,9%), le méthacrylate de *tert*-butyle (Sigma, 98%), le méthacrylate de 2,2,2-trifluoroéthyle (Sigma, 99%), le méthacrylate de di(éthylène glycol) méthyle éther (Sigma, 95%), l'acétate de vinyle (Sigma, 99%), l'acrylate de éthyle (Sigma, 99%) ont été utilisés tels que reçus, sans purification supplémentaire.

Le méthacrylate de méthyle (Sigma, 99%) est lavé à l'aide d'une solution de NaOH à 1% pour éliminer l'inhibiteur monométhyléther hydroquinone (MEHQ).

Le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka) est recristallisé dans le méthanol.

La N-vinyle pyrrolidone est purifié par distillation flash sous vide.

### PE 3.1 : Polymérisation du MMA en présence de DisX

Le PMMA en présence de DisX a été synthétisé suivant le protocole suivant : le MMA (4,10 mol.L<sup>-1</sup>) a été polymérisé dans le toluène, amorcé par l'AIBN, et en présence de DisX. Les quantités d'AIBN et de DisX introduites ont été introduites en fonction du rapport MMA/DisX/AIBN visé. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 80°C pendant 6 heures sous agitation continue.

La conversion du MMA a été déterminée par RMN <sup>1</sup>H et celle du DisX par CES-UV à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Les masses molaires moyennes ont été évaluées par CES-RI-MALS dans le THF.

### PE 3.2 : Chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le THF

Les polymères synthétisés ont été injectés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) avec comme éluant le THF. Les colonnes utilisées étaient de marque Syragel HR1, HR3 et HR4 (permettant la séparation de polymères de 100 à 500 000 g/mol) avec un débit de 1 mL.min<sup>-1</sup>. L'analyse CES par détection MALS-RI a permis de déterminer les masses molaires moyennes de chaque échantillon ainsi que leur dispersité.

### PE 3.3 : Polymérisation des monomères esters méthacrylates en présence de DisX

La polymérisation de monomères esters méthacryliques a été réalisée d'après le protocole suivant. Le monomère esters méthacrylates (M<sub>A</sub>) a été polymérisé dans le toluène, amorcé par l'AIBN, et en présence de DisX. Les quantités d'AIBN et de DisX introduites ont été introduites en fonction du rapport M<sub>A</sub>/DisX/AIBN visé. La concentration en réactifs a été calculés afin d'obtenir un extrait sec de 50% du milieu réactionnel. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 80°C pendant 6 heures sous agitation continue.

La conversion du M<sub>A</sub> a été déterminée par RMN <sup>1</sup>H et celle du DisX par CES-UV à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Les masses molaires moyennes ont été évaluées par CES-RI-MALS dans le THF.

### PE 3.4 : Synthèse du second bloc d'acétate de vinyle (VAc) sur les poly(méthacrylates)

L'extension de chaîne avec le VAc sur les poly(méthacrylates) est détaillée d'après le protocole suivant. La synthèse du second bloc de PVAc a été réalisée à 80% d'extrait sec dans l'acétate d'éthyle et avec une  $M_n$  PVAc visée de 20 000 g/mol, ou de 50 000 g/mol dans le cas du PMMA. Un rapport molaire de 3 mol d'amorceur AIBN pour 1 mole de poly(méthacrylate) a été utilisé. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 60°C sous agitation continue pendant une période variant de 6h à 15h.

La conversion du VAc a été déterminée par RMN  $^1\text{H}$  et les masses molaires moyennes ont été évaluées par CES-RI-MALS dans le THF.

### PE 3.5 : Synthèse du second bloc de N-vinyle pyrrolidone (NVP) sur les poly(méthacrylates)

L'extension de chaîne avec le NVP sur les poly(méthacrylates) est détaillée d'après le protocole suivant. Les polymérisations ont été réalisées avec un extrait sec de 40% dans le dioxane. La masse molaire visée du bloc PVP est de 20 000 g/mol soit un  $DP_{n\text{visé}}$  de 180. L'amorceur utilisé est 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile) abrégé V-70 avec un rapport molaire de 1 mol d'amorceur pour 5 mol de polyméthacrylates. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 35°C pendant 24h sous agitation continue.

La conversion du NVP a été déterminée par RMN  $^1\text{H}$  et les masses molaires moyennes ont été évaluées par CES-RI-MALS-UV dans le DMF en présence de LiBr.

### PE 3.6 : Chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le DMF avec LiBr

Les polymères synthétisés ont été injectés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) dans le DMF en présence de LiBr. L'éluant utilisé était une solution de DMF avec 10 mmol.L $^{-1}$  de LiBr et les colonnes utilisées étaient de marque Shodex KB-804 et KB-805L (permettant la séparation de polymères de 4 000 à 4 000 000 g/mol) à 55°C avec un débit de 1 mL.min $^{-1}$ . L'analyse CES par détection MALS, RI et UV a permis de déterminer les masses molaires moyennes de chaque échantillon ainsi que leur dispersité.

### PE 3.7 : Synthèse du second bloc avec l'acrylate de méthyle (MA) sur les PMMA-X

L'extension de chaîne avec le MA sur les PMMA-X est détaillée d'après le protocole suivant. Les polymérisations ont été réalisées dans l'acétate d'éthyle avec un extrait sec de 70%. La masse molaire visée du bloc PMA visée 50 000 g/mol (soit  $DP_{n,visée}(PMA) = 581$ ). L'amorceur utilisé était l'AIBN avec 0,75 mole d'amorceur pour 1 mole de PMMA-X. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous l'argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 60°C pendant 4h sous agitation continue. Après la polymérisation, les copolymères ont été purifiés par précipitation dans l'hexane.

La conversion du MA a été déterminée par RMN  $^1H$  et les masses molaires moyennes ont été évaluées par CES-RI-MALS dans le THF.

## 7. Références bibliographiques

- [1] Y. Xu, C.M. Thurber, C.W. Macosko, T.P. Lodge, M.A. Hillmyer, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2014**, *53*, 4718–4725.
- [2] T. Chang, P. Gosain, M.H. Stenzel, M.S. Lord, *Colloids Surfaces B*, **2016**, *144*, 257–264.
- [3] V. Delplace, E. Guegain, S. Harrisson, D. Gignes, Y. Guillaneuf, J. Nicolas, *Chem. Commun.*, **2015**, *51*, 12847–12850.
- [4] J. Nicolas, S. Brusseau, B. Charleux, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, *48*, 34–47.
- [5] B. Charleux, J. Nicolas, O. Guerret, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 5485–5492.
- [6] T. Grimaud, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 2216–2218.
- [7] T. Ando, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Tetrahedron*, **1997**, *53*, 15445–15457.
- [8] K. Satoh, M. Kamigaito, M. Sawamoto, *Transition Metal Complexes for Metal-Catalyzed Atom Transfer Controlled/Living Radical Polymerization*, Elsevier Ltd., **2012**.
- [9] Y. Zhang, K.S. Der, Y. Kwak, P. Krysz, N. Morin, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 5512–5519.
- [10] M. Benaglia, E. Rizzardo, A. Alberti, M. Guerra, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 3129–3140.
- [11] B. Wang, Y. Zhuang, X. Luo, S. Xu, X. Zhou, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9684–9686.
- [12] W.A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 93–146.
- [13] G. Moad, Y.K. Chong, A. Postma, E. Rizzardo, S.H. Thang, *Polymer (Guildf.)*, **2005**, *46*, 8458–8468.
- [14] D. Charmot, G. Clouet, P. Corpart, EP 0 539 256 A1.
- [15] Y. Gu, J. He, C. Li, C. Zhou, S. Song, Y. Yang, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 4500–4510.
- [16] Y. Yan, W.E.I. Zhang, Y. Qiu, Z. Zhang, J. Zhu, Z. Cheng, W. Zhang, X. Zhu, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **2010**, *48*, 5206–5214.
- [17] H. Raeder, W. Schrepp, *Acta Polym.*, **1998**, *49*, 272–293.
- [18] J.M. Yu, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 7316–7322.
- [19] F. Alvarez, J. Colmenero, *Macromolecules*, **1996**, *28*, 6488–6493.
- [20] J. Qu, J. Cheng, Z. Wang, X. Han, M. Zhao, *Opt. Mater. (Amst.)*, **2014**, *36*, 804–808.
- [21] S. Il Park, S.I. Lee, S.-J. Hong, K.Y. Cho, *Macromol. Res.*, **2007**, *15*, 418–423.
- [22] J.M. Yu, P. Dubois, R. Jérôme, *Macromolecules*, **1996**, *29*, 8362–8370.
- [23] J.M. Yu, P. Dubois, R. Je, *Macromolecules*, **1997**, *30*, 6536–6543.

- [24] E.R. Soule, J. Borrajo, R.J.J. Williams, *Macromolecules*, **2005**, *38*, 5987–5994.
- [25] E.R. Soule, J. Borrajo, R.J.J. Williams, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 1551–1557.
- [26] P. Casper, P. Glo, H. Ritter, *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4361–4364.
- [27] J. Liu, J.W. Stansbury, *Dent. Mater.*, **2014**, *30*, 1252–1262.
- [28] T.I. Löbbling, P. Hiekkataipale, A. Hanisch, F. Bennet, A.H.E. Müller, H. Schmalz, O. Ikkala, *Polymer (Guildf.)*, **2015**, *1–11*.
- [29] K. Ishizu, Y. Kondo, M. Takaki, *Polymer (Guildf.)*, **1993**, *34*, 4347–4351.
- [30] X. Pan, M. Atilla, J. Laun, T. Junkers, Y. Yagci, K. Matyjaszewski, **2016**.
- [31] G.P. Lokhande, R.N. Jagtap, *Prog. Org. Coatings*, **2015**, *90*, 359–368.
- [32] R. Krishnan, K.S. V Srinivasan, *Eur. Polym. J.*, **2004**, *40*, 2269–2276.
- [33] B. Lessard, C. Tervo, S. De Wahl, F.J. Clerveaux, K.K. Tang, S. Yasmine, S. Andjeli, A.D. Alessandro, M. Mari, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 868–878.
- [34] N. Kotsis, E. Siakali-kioulafa, M. Pitsikalis, *Eur. Polym. J.*, **2008**, *44*, 2687–2694.
- [35] A.H. Gabor, L.C. Pruette, C.K. Ober, *Chem. Mater.*, **1996**, *8*, 2282–2290.
- [36] D. Yao, K. Zhang, Y. Chen, *Polymer (Guildf.)*, **2016**, *94*, 1–7.
- [37] D. Gromadzki, R. Makuska, M. Netopilik, P. Holler, J. Lokaj, M. Janata, P. Stepanek, *Eur. Polym. J.*, **2008**, *44*, 59–71.
- [38] R. Souzy, B. Ameduri, *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, *30*, 644–687.
- [39] J. Gaynor, G. Schueneman, P. Schuman, J.P. Harmon, *J. Appl. Polym. Sci.*, **1993**, *50*, 1645–1653.
- [40] M. Bergman, A. Bergfelt, B. Sun, T. Bowden, D. Brandell, *Electrochim. Acta*, **2015**, *1–8*.
- [41] D.P. Nava, G. Guzmán, J. Vazquez-arenas, J. Cardoso, B. Gomez, I. Gonzalez, *Solid State Ionics*, **2016**, *290*, 98–107.
- [42] J. Komasa, A. Mi, P. Ula, J.M. Rosiak, *Radiat. Phys. Chem.*, **2014**, *94*, 137–140.
- [43] S. Harrisson, X. Liu, J. Ollagnier, O. Coutelier, J. Marty, M. Destarac, *Polymers (Basel)*, **2014**, *6*, 1437–1488.
- [44] M. Benaglia, J. Chiefari, Y.K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S.H. Thang, *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6914–6915.
- [45] F. Haaf, A. Sanner, F. Straub, *Polym. J.*, **1985**, *17*, 143–152.
- [46] L. Luo, M. Ranger, D.G. Lessard, L. Garrec, S. Gori, J. Leroux, S. Rimmer, D. Smith, *Macromolecules*, **2004**, *37*, 4008–4013.
- [47] A.J.M. D'Souza, R.L. Schowen, E.M. Topp, *J. Control. Release*, **2004**, *94*, 91–100.
- [48] L. Zhang, Y. Liang, L. Meng, X. Lu, Y. Liu, *Chem. Biodivers.*, **2007**, *4*, 163–174.
- [49] C. Dearmitt, S. Armes, *J. Colloid Interface Sci.*, **1992**, *150*, 134–142.
- [50] N. Phromviyo, E. Swatsitang, A. Chompoosor, *Vacuum*, **2014**, *107*, 208–212.
- [51] M. Stach, I. Laci, M. Buback, P. Hesse, R.A. Hutchinson, L. Tang, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 5174–5185.
- [52] Z. Hu, Z. Zhang, *Macromolecules*, **2006**, *39*, 1384–1390.
- [53] A. Debuigne, R. Poli, J. De Winter, P. Laurent, P. Gerbaux, J. Wathelet, J. Christine, *Macromolecules*, **2010**, *43*, 2801–2813.
- [54] T. Sato, K. Tanaka, A. Toyokura, R. Mori, R. Takahashi, K. Terao, S. Yusa, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 226–235.
- [55] S. Yusa, S. Yamago, M. Sugahara, S. Morikawa, F. Uni, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 5907–5915.
- [56] A. Guinaudeau, S. Mazières, D.J. Wilson, M. Destarac, *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 81–84.
- [57] A. Debuigne, N. Willet, R. Je, C. Detrembleur, *Macromolecules*, **2007**, *40*, 7111–7118.
- [58] D. Stove, W. Freitag, *Resins for Coatings : Chemistry, Properties, Applications*, Hanser Gar, **1996**.
- [59] D. Hua, X. Ge, R. Bai, W. Lu, C. Pan, *Polymer (Guildf.)*, **2005**, *46*, 12696–12702.
- [60] C.G. Dobie, K.V.K. Boodhoo, *Chem. Eng. Process.*, **2010**, *49*, 901–911.

- [61] S. Wang, Q. Wang, X. Fan, J. Xu, Y. Zhang, J. Yuan, H. Jin, A. Cavaco-paulo, *Carbohydr. Polym.*, **2016**, *136*, 1010–1016.
- [62] Y. Wang, A.-L. Li, H. Liang, J. Lu, *Eur. Polym. J.*, **2006**, *42*, 2695–2702.



## Chapitre 4 :

**Synthèse de copolymères à blocs  
double hydrophile neutre-anionique à  
l'aide d'un disulfure de xanthate**

## 1. Introduction

### 1.1. Applications des MPEGMA

Cette partie a été consacrée à l'étude de la polymérisation du méthacrylate de poly(éthylène oxyde) méthyle éther (MPEGMA) en présence de disulfure de xanthate (DisX). Ce monomère possède une structure chimique avec une longueur de la chaîne poly(oxyde d'éthylène) (PEO) variable. L'objectif de ce chapitre est d'évaluer le système MPEGMA/DisX et d'utiliser les P(MEPGMA)-X comme macro-agent de transfert RAFT/MADIX afin de synthétiser des copolymères à bloc double hydrophile avec un second bloc composé d'AA et de VPA.

La polymérisation de MPEGMA produit des polymères en peigne, dont les structures ont un intérêt dans de nombreux domaines comme le domaine biomédical [1–5], la filtration [6] ou la dialyse [7] où leur hémocompatibilité [8], biocompatibilité [9,10] et non-toxicité [11,12] sont un avantage. L'utilisation croissante et très diverse des P(MPEGMA) est due à leur emploi comme modificateurs de surface [13–15], comme protection contre l'apparition d'un biofilm bactérien [16–18], comme lubrifiants [19,20], comme dispersants [21–24], agents de floculation [25] et comme modificateurs de la rhéologie [26]. Les MPEGMA sont employés dans la synthèse de polymère électrolyte [27] grâce au groupement latéral PEO. Ce dernier possède une faible adhésion [28] lors de son utilisation dans les gels électrolytes qui s'ajoute à une faible conductivité [29] des ions à température ambiante, mais la copolymérisation avec d'autres monomères permet de pallier ces défauts [30].

Le MPEGMA est un monomère ayant de nombreux avantages mais il peut être polymériser avec d'autres monomères afin de réduire certaines faiblesses ou bien d'obtenir une plus grande diversité de propriétés. La synthèse de ces copolymères peut être réalisée en une seule [31] ou en deux étapes [32] ce qui permettra d'obtenir respectivement des copolymères statistiques [33] ou à blocs [34]. Des MPEGMA avec des longueurs de chaîne latérale PEO différentes peuvent même être copolymérisés ensemble [30].

Les P(MPEGMA) peuvent être obtenus par polymérisation radicalaire conventionnelle [35,36]. Plusieurs études ont démontré que P(MPEGMA) peut être synthétisé par ATRP [37,38] ou bien par RAFT/MADIX [39,40].

## 2. Homopolymérisation du MPEGMA

En connaissance des différentes voies de polymérisation développée pour la synthèse de P(MPEGMA), l'objectif dans cette partie était de synthétiser de manière relativement contrôlée les MPEGMA possédant une fonction xanthate terminale capable d'être réamorcée pour la synthèse d'un second bloc à base d'AA.. L'utilisation du DisX lors de la synthèse de poly(méthacrylates) dans le chapitre 3 a montré l'efficacité de cette méthode. Le DisX a donc été employé dans ce chapitre pour la polymérisation d'autres monomères méthacrylates qui sont les MPEGMA.

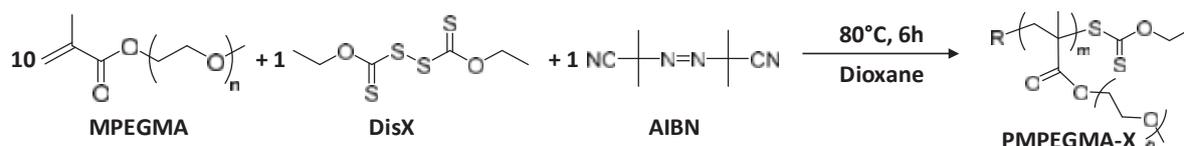


Schéma 1 : Synthèse du P(MPEGMA)-X à partir de MPEGMA et du DisX

La polymérisation du MPEGMA a été réalisée comme décrit sur le Schéma 1.

### 2.1. Etude de MPEGMA de différentes masses molaires

Les monomères MPEGMA présentent un groupement poly(oxyde d'éthylène) (PEO) latéral dont la longueur peut être choisie suivant les besoins. L'influence de la longueur a été étudiée avec des MPEGMA de masses molaires de 2 000 (MPEGMA<sub>2000</sub>), 950 (MPEGMA<sub>950</sub>), 500 (MPEGMA<sub>500</sub>) et 188 g/mol (DEGMA<sub>188</sub>) correspondant à un DP<sub>n</sub> pour PEO de 43, 19, 9 et 2 respectivement.

Les polymérisations ont été réalisées comme décrit dans le protocole PE 4.1 dans la partie expérimentale. Les concentrations initiales en MPEGMA et en DisX ont été constantes dans toutes les polymérisations, le DP<sub>n visé</sub> était donc constant pour toutes les réactions. Les caractérisations effectuées sur le système ont été réalisées par analyses RMN <sup>1</sup>H et par CES dans le THF avec détection MALS, RI et UV à 290nm (détaillé dans le PE 4.2). L'analyse RMN a permis de déterminer la conversion du MPEGMA au cours de la polymérisation et l'analyse CES-RI-MALS a permis de déterminer les masses molaires moyennes (M<sub>n MALS</sub> et M<sub>w MALS</sub>) ainsi que la dispersité (Đ) des polymères obtenus. L'analyse CES-UV permet de mettre en évidence la présence de la fonction xanthate. La conversion du DisX a été calculée grâce à la CES par détection UV à 290nm et une courbe d'étalonnage. Quant aux masses molaires théoriques moyennes, elles ont été calculées selon l'expression ci-dessous :

$$M_{n\ th} = \frac{[MPEGMA]_0 \text{ Conv.}_{MPEGMA}}{[DisX]_0 \text{ Conv.}_{DisX}} M(MPEGMA)$$

Les résultats obtenus lors de ces polymérisations ont été regroupés dans le Tableau 1.

**Tableau 1 : Résultats des polymérisations radicalaires du MPEGMA dans le dioxane à différentes masses molaires en présence de DisX. T = 80°C, t = 6h, [MPEGMA]<sub>0</sub> = 0,8 mol/L.**

$M_{n \text{ MPEGMA}}$ (g/mol)	Conv.-MPEGMA <sup>a</sup> (%)	Conv.-DisX <sup>b</sup> (%)	$M_{n \text{ th}}^c$ (g/mol)	$M_{n \text{ MALS}}^d$ (g/mol)	$M_{w \text{ MALS}}^d$ (g/mol)	$\mathcal{D}^d$
<b>188</b>	93	72	2 400	3 400	4 650	1,38
<b>500</b>	96	83	5 800	8 150	13 650	1,67
<b>950</b>	92	81	10 750	11 250	20 450	1,82
<b>2 000</b> *	30	78	7 900	21 250	34 100	1,61

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup> CES-UV détection à 290nm avec une courbe d'étalonnage ; <sup>c</sup>  $M_{n \text{ th}} = (([\text{MPEGMA}]_0 * \text{Conv}_{\text{MPEGMA}}) / ([\text{DisX}]_0 * \text{Conv}_{\text{DisX}})) * M(\text{MPEGMA})$  ; <sup>d</sup> Détermination par CES-RI-MALS dans le THF.

\* : Synthèse réalisée avec [MPEGMA]<sub>0</sub> = 0,11 mol/L dans l'éthanol.

La polymérisation du MPEGMA<sub>2000</sub> n'a pas été réalisée dans les mêmes conditions que les autres, en effet la concentration initiale était inférieure aux autres polymérisations et le solvant utilisé était l'éthanol. La conversion du MPEGMA<sub>2000</sub> est relativement faible (30%) et très inférieure aux conversions obtenues lors des autres polymérisations. La conversion du DisX est beaucoup plus élevée (78%) de celle du MPEGMA<sub>2000</sub>. Il y a un écart significatif entre le calcul de la masse théorique et les valeurs obtenues par détection MALS. Cette différence provient sans doute des approximations réalisées comme négliger les réactions de terminaison biomoléculaire ou comme ne tenir compte que des réactions de transfert classique. La dispersité est cependant relativement faible en fin de réaction. Dans la suite de cette partie, la polymérisation du MPEGMA<sub>2000</sub> ne sera plus abordée, ni comparée aux autres synthèses.

D'après le Tableau 1 ainsi que la Figure 1 (a), les conversions des MPEGMA sont élevées (92-96%) et relativement proches les uns des autres, les cinétiques possèdent la même tendance également. La masse molaire des MPEGMA ont peu d'effet sur la cinétique et la conversion finale des MPEGMA. Les conversions finales du DisX sont plus faibles que celles du MPEGMA. Le DEGMA<sub>188</sub> donne la conversion de DisX la plus faible en comparaison aux autres MPEGMA, la cinétique de ce monomère est également plus lente que pour les autres monomères (Figure 1 (b)).

Les masses molaires théoriques moyennes  $M_{n \text{ th}}$  ont un léger écart avec les masses molaires moyennes déterminées par analyse CES-RI-MALS du aux approximations réalisées lors de la détermination du  $M_{n \text{ th}}$ . Cet écart diminue avec l'utilisation de MPEGMA de plus hautes masses molaires. La dispersité des polymères en fin de réaction est relativement faible ( $\mathcal{D} < 2$ ) et elle croît avec l'augmentation de la masse molaire des MPEGMA utilisés.

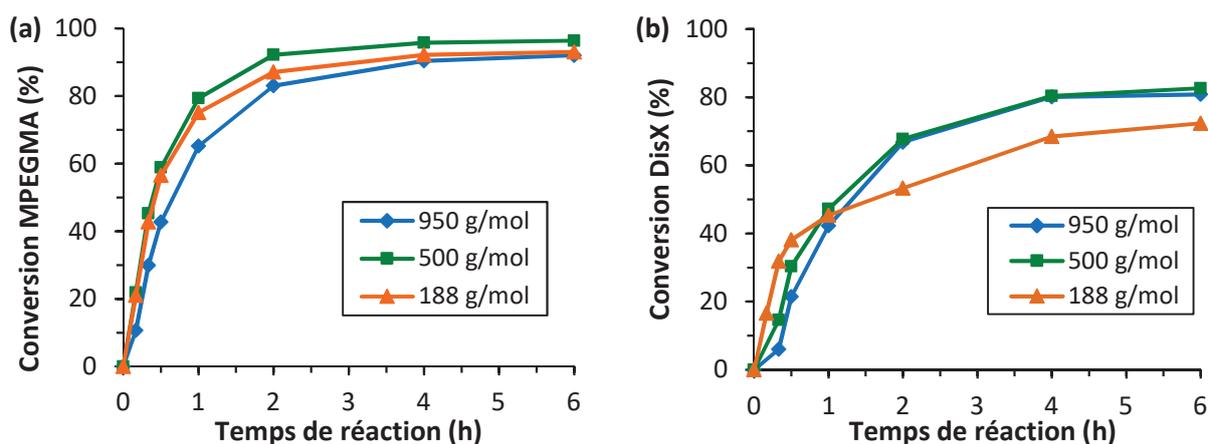


Figure 1 : Evolution de la conversion du MPEGMA (a) et de la consommation du DisX (b) au cours de la réaction en fonction des différentes masses molaires des MPEGMA utilisés.

La Figure 2 représente les chromatogrammes CES-RI et CES-UV à 290nm des polymères obtenus en fin de réaction. La détection UV révèle la présence de fonction xanthate sur les chaînes de polymères synthétisés. Les chromatogrammes mettent en évidence les différents volumes d'élution des P(MPEGMA) synthétisés prouvant d'une autre manière que les plus hautes masses molaires sont obtenues avec le MPEGMA de 950 g/mol et que les masses molaires décroissent avec l'utilisation de monomères plus petits.

Les pics apparaissant à gauche des chromatogrammes correspondent à des unimères, des dimères voire des trimères, ce sont des oligomères possédant une fonction xanthate en bout de chaîne.

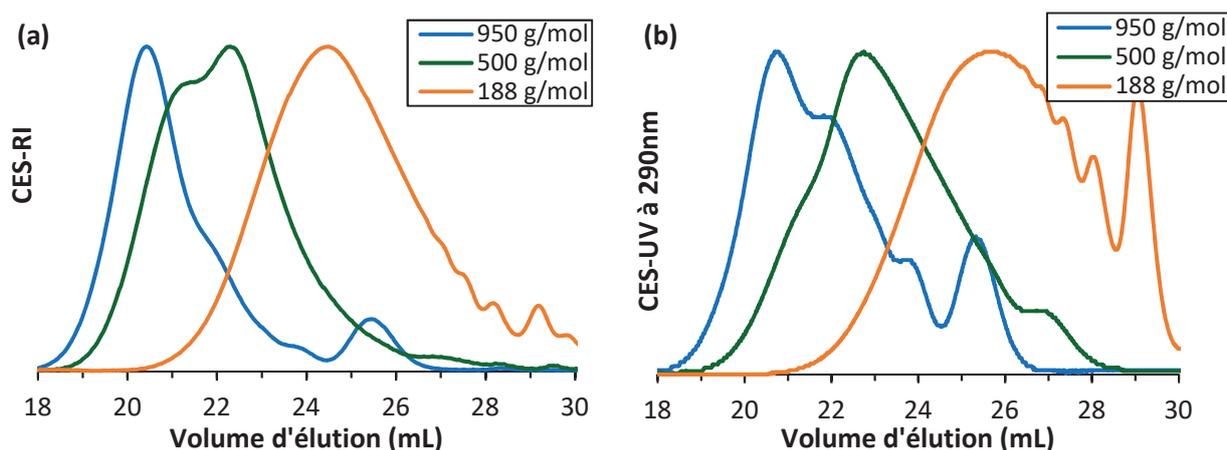


Figure 2 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) des polymères P(MPEGMA) en fin de réaction en présence de DisX avec des MPEGMA de différentes masses molaires.

La synthèse de P(MPEGMA) ayant des chaînes latérales de différentes longueurs a été réalisée et caractérisée. Ces divers polymères possèdent une fonction xanthate terminale en fin de polymérisation. De plus la masse molaire des MPEGMA a peu d'influence sur la vitesse de

polymérisation et les  $M_n$  MALS déterminées sont voisins des valeurs de  $M_n$  th.. Pour une meilleure compréhension du système de polymérisation, la détermination des constantes de transfert du DisX et du nombre de fonction de xanthate par chaîne a été réalisée.

## 2.2. Calcul des $C_{tr,DisX}$

Les P(MPEGMA) en croissance vont réagir sur le DisX par réaction de transfert. L'objectif de cette partie est d'évaluer la constante de transfert  $C_{tr,DisX}$  correspondant au rapport des constantes de vitesse. L'expression permettant de calculer sa valeur est la suivante (1) :

$$(1) \quad (1 - \text{conv.}_{DisX}) = (1 - \text{conv.}_{MPEGMA})^{C_{tr,DisX}}$$

$$\text{avec } C_{tr,DisX} = \frac{k_{tr, DisX}}{k_p}$$

$k_p$  et  $k_{tr,DisX}$  représentent respectivement la constante de vitesse de propagation des monomères sur les chaînes en croissance et la constante de vitesse de transfert du DisX sur les chaînes en croissance.

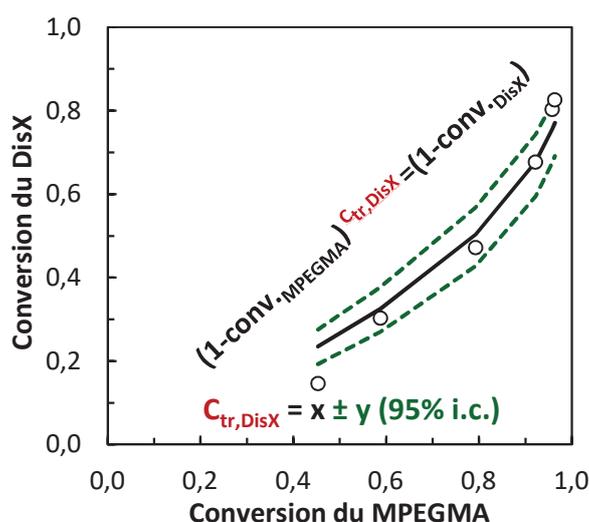


Figure 3 : Evolution de la conversion du MPEGMA en fonction de la conversion du DisX comparée à la courbe théorique et encadrée par l'intervalle de confiance à 95%.

La détermination des constantes de transfert peut être déterminée à l'aide de l'expression (1) et des valeurs de conversion obtenues lors de la cinétique de réaction (Figure 3). Sur la figure, les points représentent les valeurs expérimentales qui ont permis d'obtenir la courbe théorique en noir fournissant alors la valeur de la constante de transfert. Les courbes en pointillées vertes représentent l'intervalle de confiance à 95% (95% i.c.).

Les résultats obtenus ont été regroupés dans le Tableau 2 en fonction des masses molaires initiales des MPEGMA utilisés.

Tableau 2 : Valeurs des différentes constantes de transfert avec les intervalles de confiance à 95% en fonction des masses molaires des MPEGMA utilisés.

$M_{N \text{ MPEGMA}}$ (g/mol)	$C_{tr,DisX}$	$\pm$ (95% c.i.)
188	0,47	0,10
500	0,44	0,09
950	0,76	0,36

En tenant compte des intervalles de confiance à 95%, les  $C_{tr,DisX}$  sont relativement proches indépendamment de la taille du monomère MPEGMA utilisé. Les trois valeurs sont inférieures à 1 pour les différents MPEGMA.

### 2.3. Evaluation de la fonctionnalité en xanthate présents en bout de chaîne

L'évaluation du nombre de fonctions xanthates terminales par chaîne de polymère permet de déterminer quels mécanismes de transfert du DisX ont eu lieu lors de la polymérisation. Lors de la réaction du DisX sur les chaînes en croissance, il peut y avoir un transfert dégradatif (terminant ainsi une autre chaîne de polymère) ou bien un transfert conventionnel (amorçant la formation d'une nouvelle chaîne), ces deux possibilités sont représentées sur le Schéma 2.

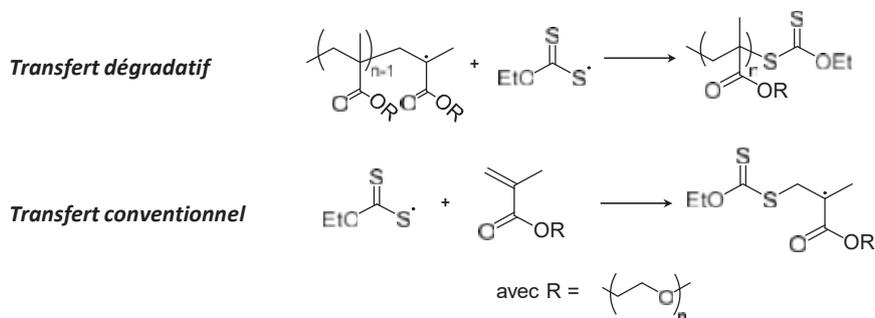


Schéma 2 : Détails d'un transfert dégénératif et d'un transfert conventionnel

En déterminant le nombre de fonctions xanthates terminales par polymère, il est alors possible de connaître le type de transfert se produisant lors de la polymérisation. L'analyse RMN  $^1\text{H}$  a permis d'estimer ce nombre pour les différents MPEGMA utilisés (Tableau 3).

Tableau 3 : Récapitulatif du nombre de fonction xanthate par polymère P(MPEGMA) en fonction des différentes MPEGMA utilisés.

$M_{N \text{ MPEGMA}}$ (g/mol)	$f_{\text{Xanthate/P(MPEGMA)}}$
188	1,52
500	1,24

Le nombre de fonctions xanthates terminales est comprise entre 1 et 2 pour les différents P(MPEGMA)-X. Le DisX réagit donc sur la chaîne de P(MPEGMA) en croissance en se dissociant et le radical xanthyle formé amorce dans certains cas une autre chaîne de P(MPEGMA). Des transferts conventionnels ont lieu lors de la polymérisation du MPEGMA en présence de DisX.

## 2.4. Synthèse d'un second bloc PAA

L'objectif de cette partie était de synthétiser un second bloc de manière contrôlée grâce à la fonction xanthate terminale qui va jouer le rôle d'agent de contrôle lors de la synthèse. Le monomère utilisé était l'acide acrylique (AA) donc la synthèse réalisée est représentée sur le Schéma 3 et selon le protocole PE 4.2 détaillé dans la partie expérimentale.

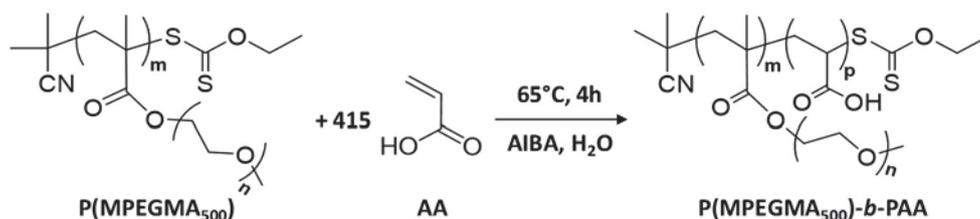


Schéma 3 : Synthèse du second bloc P(MPEGMA)-b-PAA à partir de P(MPEGMA)-X et de l'AA

La conversion de l'AA a été déterminée par analyse RMN <sup>1</sup>H et les masses molaires par CES-RI-MALS dans un éluant aqueux. Les différentes caractérisations ont été regroupées dans le Tableau 4.

Tableau 4 : Résultats obtenus pour la synthèse du second bloc du P(MPEGMA)-b-PAA par polymérisation radicalaire contrôlée. T = 65°C, t = 4h.

Conv-AA <sup>a</sup> (%)	M <sub>n th</sub> <sup>b</sup> (g/mol)	M <sub>n MALS</sub> <sup>c</sup> (g/mol)	M <sub>w MALS</sub> <sup>c</sup> (g/mol)	Đ <sup>c</sup>
99	38 250	33 550	40 700	1,21

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup> M<sub>n th</sub> = M<sub>n MALS</sub>(P(MPEGMA)) + DP<sub>n visée</sub>(PAA)\*Con<sub>AA</sub>\*M(AA) ; <sup>c</sup> Détermination par CES-RI-MALS dans un éluant aqueux.

La conversion finale de l'AA est quasiment totale (Tableau 4). La masse molaire moyenne déterminées par CES-RI-MALS sont proches de la valeur théorique et la dispersité des chaînes est relativement faible. Les chromatogrammes CES-RI et CES-UV à 290 nm (Figure 4) mettent en évidence deux pics distincts entre le polymère de départ et celui obtenu après extension de chaîne. Cette observation indique qu'il ne s'agit pas d'homopolymères PAA mais bien de la synthèse d'un second bloc de PAA sur le P(MPEGMA)<sub>500</sub>.

Sur le chromatogramme CES-UV (Figure 4(b)), seule la fonction xanthate terminale absorbe à 290 nm. Un déplacement vers un volume d'éluion plus petit met en évidence la synthèse d'un

second bloc PAA relié au P(MPEGMA<sub>500</sub>) initial. L'extension de chaîne avec a été réalisé avec succès par l'ajout d'un second bloc constitué d'AA. Toutefois la présence de P(MPEGMA500) amorcés par une fonction xanthate est avérée pour un volume d'éluion à 25,5 mL sur le chromatogrammes CES-UV. En effet ces polymères possèdent une fonction xanthate en bout de chaîne ne pouvant pas être réamorcée.

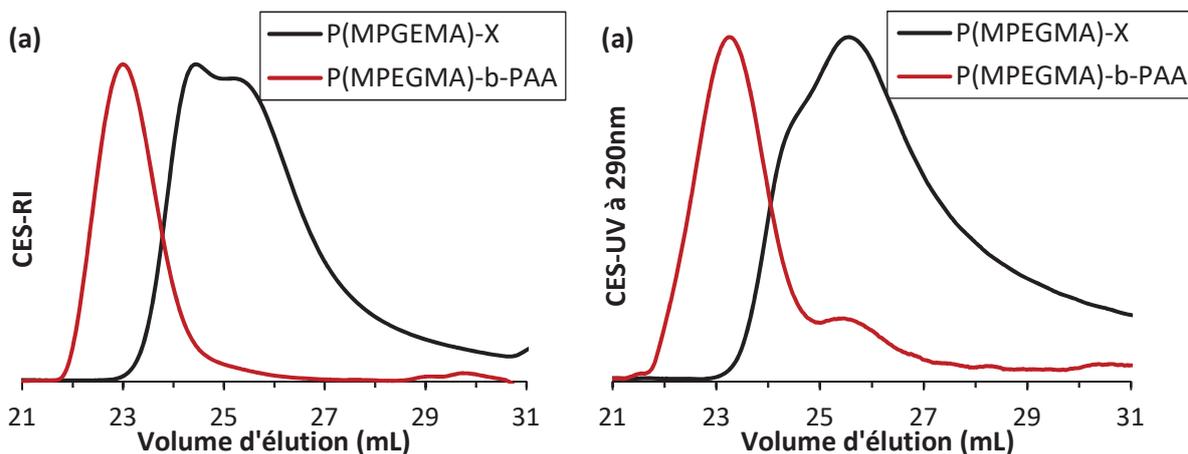


Figure 4 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) des polymères P(MPEGMA)-X et P(MPEGMA)-b-PAA.

La synthèse d'un second bloc d'AA réalisée par polymérisation RAFT/MADIX a été possible grâce à la présence d'une fonction xanthate terminale capable de se réamorcer.

### 3. Copolymérisation du MPEGMA avec le DMA

L'utilisation d'un comonomère lors des synthèses du MPEGMA en présence de DisX a été étudiée afin de favoriser les réactions de transfert et ainsi augmenter la valeur de la constante de transfert  $C_{tr,DisX}$ . L'intérêt d'accroître cette valeur est d'augmenter la conversion finale du MPEGMA mais surtout du DisX et ainsi éviter une étape de purification. En effet la présence de DisX non réagi peut entraîner des réactions parasites lors de la synthèse d'un second bloc.

Le comonomère employé dans cette partie est le N,N-diméthyl acrylamide (DMA). C'est un monomère acrylique non-ionique, il est employé dans la préparation de gel multi-membranaire [41] et il est biodégradable [42], etc. Le DMA peut être homopolymérisé [43] ou bien copolymérisé avec différents monomères [44–46], la synthèse du DMA peut se faire par polymérisation radicalaire conventionnelle [47,48], par polymérisation radicalaire contrôlée par NMP [49,50], ATRP [51] et RAFT [52].

Neugebauer [53] a mis en évidence lors d'une étude de la polymérisation par ATRP, que le rapport de réactivité du MPEGMA est significativement plus grande que celui du DMA. Des copolymères à gradient sont donc formés pendant la copolymérisation.

Dans cette partie, différentes longueurs de chaîne latérale du MPEGMA ont été testées. Les réactivités de chaque monomère ont été étudiées par polymérisation radicalaire conventionnelle en présence de DisX. L'objectif était de déterminer l'effet de l'ajout de DMA sur la polymérisation des différents MPEGMA et son influence sur les réactions de transfert du DisX.

La polymérisation du MPEGMA en présence de DisX a été effectuée avec différents rapports molaires entre MPEGMA et DMA (Schéma 4). Quant au rapport molaire initial entre MPEGMA/DisX/AIBN, il était de 10/1/1 pour toutes les réactions.

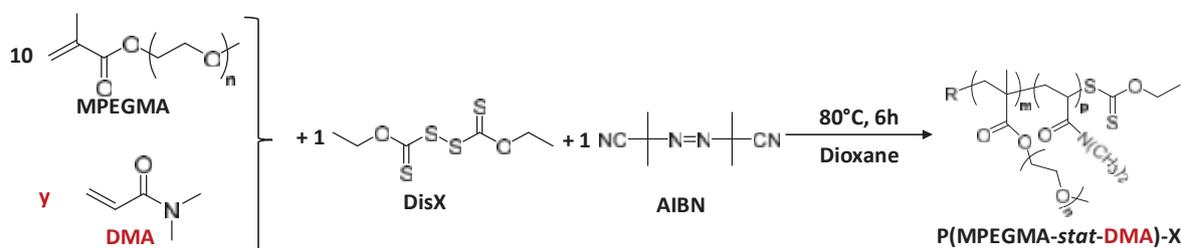


Schéma 4 : Synthèse du P(MPEGMA-*stat*-DMA)-X à partir de MPEGMA, du DisX et de l'AIBN

Les masses molaires théoriques ont pu être calculées suivant l'expression détaillée ci-dessous :

$$M_{n\text{ th}} = \frac{[\text{MPEGMA}]_0 \text{ Conv.}_{\text{MPEGMA}}}{[\text{DisX}]_0 \text{ Conv.}_{\text{DisX}}} M(\text{MPEGMA}) + \frac{[\text{DMA}]_0 \text{ Conv.}_{\text{DMA}}}{[\text{DisX}]_0 \text{ Conv.}_{\text{DisX}}} M(\text{DMA})$$

Cette expression prend en compte la quantité de monomère réagis en fonction du nombre de chaînes amorcées. Uniquement les chaînes amorcées par le DisX ont été prises en compte et celles amorcées par l'AIBN ont été négligées.

### 3.1. A partir de DEGMA (188 g/mol)

Le MPEGMA utilisé dans cette partie est le méthacrylate di(éthylène glycol) méthyl éther abrégé DEGMA<sub>188</sub>. La copolymérisation a été détaillée dans le protocole PE 4.5 dans la partie expérimentale. Les différents rapports molaires initiaux entre le DEGMA<sub>188</sub> et le DMA utilisés sont détaillés dans le Tableau 5 avec les différents résultats obtenus lors de ces synthèses. Les conversions du DEGMA<sub>188</sub> et de DMA ont été calculées par analyse RMN <sup>1</sup>H, les masses molaires moyennes ( $M_{n\text{ MALS}}$  et  $M_{w\text{ MALS}}$ ) ainsi que la dispersité ( $\mathcal{D}$ ) ont été déterminées par CES-RI-MALS dans le THF (PE 4.2). La conversion de l'agent de transfert DisX a été évaluée par CES-UV à 290 nm et à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

Tableau 5 : Résultats des polymérisations radicalaire du DEGMA avec le DMA à différents rapports molaires en présence de DisX. T = 80°C, t = 6h

$\gamma$	Conv.-DEGMA <sup>a</sup> (%)	Conv.-DMA <sup>a</sup> (%)	Conv.-DisX <sup>b</sup> (%)	M <sub>n th</sub> <sup>c</sup> (g/mol)	M <sub>n MALS</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	M <sub>w MALS</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	D <sup>d</sup>
0	93	-	72	2 420	3 400	4 650	1,38
2,5	97	89	93	2 200	3 950	4 950	1,25
6	100	97	95	2 600	4 050	4 750	1,17
10	99	99	99	2 850	5 300	7 250	1,37

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup> CES-UV détection à 290nm avec une courbe d'étalonnage ; <sup>c</sup> M<sub>n th</sub> =  $\frac{([DEGMA]_0 * Conv_{DEGMA})}{([DisX]_0 * Conv_{DisX})} * M(DEGMA) + \frac{([DMA]_0 * Conv_{DMA})}{([DisX]_0 * Conv_{DisX})} * M(DMA)$  ; <sup>d</sup> Détermination par CES-RI-MALS dans le THF.

L'ajout de DMA même en petite quantité augmente la conversion finale du DEGMA<sub>188</sub> ainsi que la cinétique de réaction. Le plus grand accroissement est observé sur la conversion du DisX, en effet la cinétique est plus rapide et la conversion finale obtenue est plus élevée (Figure 5). La conversion finale du DMA est relativement élevée et augmente avec l'accroissement de la quantité de DMA par rapport à DEGMA<sub>188</sub>.

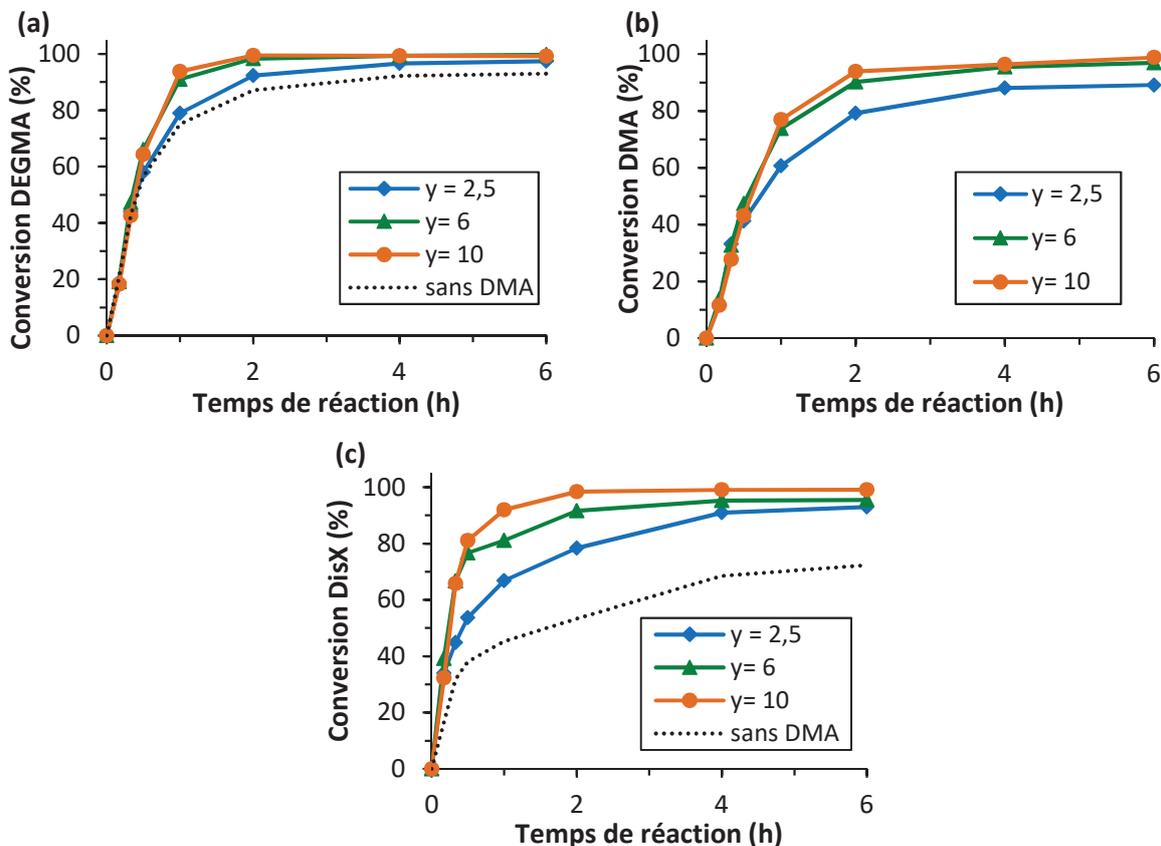


Figure 5 : Evolution des conversions du DEGMA (a), du DMA (b) et de la consommation du DisX (c) au cours de la copolymérisation en fonction des différents rapports molaires entre DEGMA et DMA.

Il y a un léger écart entre les masses molaires moyenne déterminées par CES-RI-MALS et les masses molaires théoriques moyennes. La présence de réaction de terminaison bimoléculaire ainsi que de transfert dégénératif n'ont pas été pris en compte lors du calcul de  $M_{n,th}$ . Les masses molaires moyennes en présence de DMA sont toujours plus élevées que celles sans comonomère, cependant les dispersités  $\mathcal{D}$  sont plus faibles lors de la copolymérisation qu'avec DEGMA<sub>188</sub> seul. L'obtention de polymères avec des distributions de masses molaires moyennes plus étroites est due à une consommation plus importante du DisX lors de la réaction. L'ajout de cet agent de transfert DisX a permis de contrôler la copolymérisation et ainsi obtenir des polymères avec une distribution des masses molaires relativement étroite.

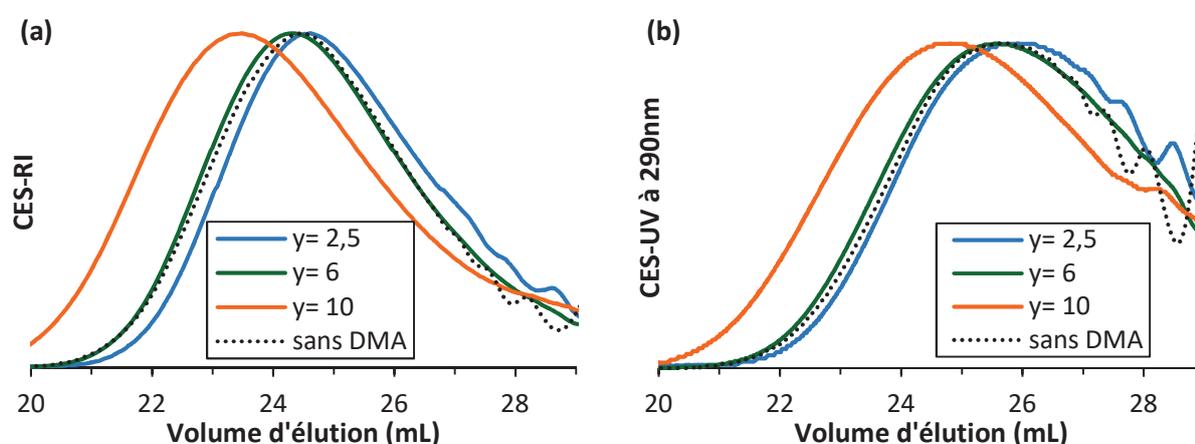


Figure 6 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) des polymères P(DEGMA-*s*-DMA)-X en fin de réaction en présence de DisX avec plusieurs rapports molaires initiaux entre DEGMA et DMA.

Les chromatogrammes obtenus après analyse des polymères synthétisés par CES-RI et CES-UV à 290 nm sont affichés sur la Figure 6. Les chromatogrammes obtenus par CES-RI redémontrent concernant les masses molaires qu'avec un rapport initial équimolaire entre DEGMA<sub>188</sub> et DMA, les copolymères obtenus ont des masses molaires moyennes plus élevées et qu'elles décroissent avec la diminution du rapport de DMA initial. Les signaux obtenus par CES-UV à 290nm mettent en évidence la présence d'une fonction xanthate sur les polymères synthétisés. La présence du DisX lors de la synthèse a permis d'ajouter un agent de contrôle xanthaté en bout de chaîne des polymères obtenus.

### 3.2. A partir de MPEGMA (500 g/mol)

Le MPEGMA<sub>500</sub> a une longueur de chaîne latérale poly(oxyde d'éthylène) de  $DP_n$  égale à 9. La copolymérisation a été détaillée dans le protocole PE 4.6 dans la partie expérimentale. Les conversions du MPEGMA<sub>500</sub> et de DMA ont été calculées par analyse RMN <sup>1</sup>H, les masses molaires moyennes ( $M_{n,MALS}$  et  $M_{w,MALS}$ ) ainsi que la dispersité ( $\mathcal{D}$ ) ont été déterminées par CES-RI-MALS

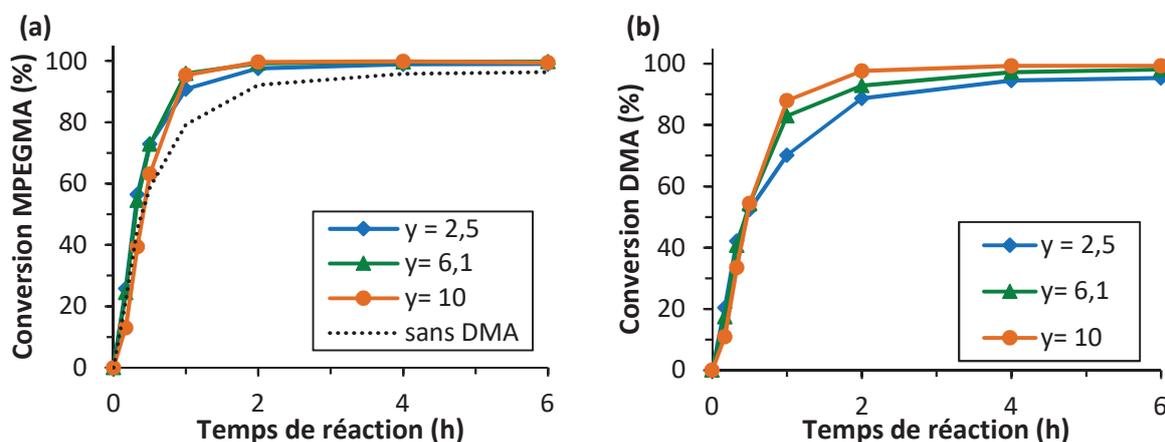
dans le THF (PE 4.2). La conversion de l'agent de transfert DisX a été évaluée par CES-UV à 290 nm et à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Les différents rapports molaires initiaux entre le MPEGMA<sub>500</sub> et le DMA utilisés sont détaillés dans le Tableau 6 avec les différents résultats obtenus lors de ces synthèses.

**Tableau 6 : Résultats des polymérisations radicalaire du MPEGMA avec le DMA à différents rapports molaires en présence de DisX. T = 80°C, t = 6h.**

$\gamma$	Conv. <sub>MPEGMA</sub> <sup>a</sup> (%)	Conv. <sub>DMA</sub> <sup>a</sup> (%)	Conv. <sub>DisX</sub> <sup>b</sup> (%)	M <sub>n th</sub> <sup>c</sup> (g/mol)	M <sub>n MALS</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	M <sub>w MALS</sub> <sup>d</sup> (g/mol)	Đ <sup>d</sup>
0	96	-	83	5 800	8 150	13 650	1,67
2,5	99	95	97	4 250	7 200	11 450	1,59
6,1	100	98	99	5 650	7 250	12 150	1,67
10	99	99	94	6 350	10 350	15 200	1,47

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup> CES-UV détection à 290nm avec une courbe d'étalonnage ; <sup>c</sup> M<sub>n th</sub> =  $\frac{([MPEGMA]_0 * Conv_{MPEGMA})}{([DisX]_0 * Conv_{DisX})} * M(MPEGMA) + \frac{([DMA]_0 * Conv_{DMA})}{([DisX]_0 * Conv_{DisX})} * M(DMA)$  ; <sup>d</sup> Détermination par CES-RI-MALS dans le THF.

En utilisant le DMA comme comonomère, la conversion finale du MPEGMA est quasiment totale et la cinétique de réaction est légèrement plus rapide que la synthèse sans comonomère (Figure 7 (a)). La conversion ainsi que la cinétique de polymérisation du DMA croissent avec l'augmentation de la quantité initiale du monomère dans le milieu réactionnel (Figure 7 (b)). Une différence importante est observée sur l'effet du DisX, en effet la conversion finale de ce composé augmente significativement en présence de DMA et continue à croître avec l'élévation de la quantité initiale de DMA dans le milieu. La cinétique de réaction du DisX augmente en présence de DMA (Figure 7 (c)), cependant avec  $\gamma$  égale à 10 la cinétique ne suit pas la même tendance. Cette différence peut provenir d'une marge d'erreur inhérente à la détermination de la conversion du DisX. Toutefois les conversions finales de DisX sont proches les unes des autres.



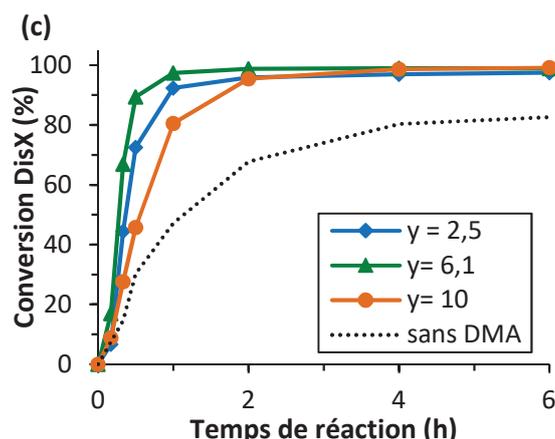


Figure 7 : Evolution des conversions du MPEGMA (a), du DMA (b) et de la consommation du DisX (c) au cours de la copolymérisation en fonction des différents rapports molaires entre MPEGMA et DMA.

Les masses molaires moyennes déterminées par CES-RI-MALS sont relativement inférieures à celles théoriques (Tableau 6). Malgré tout, les indices de dispersité  $\bar{D}$  sont assez faibles ( $<2$ ) indiquant une distribution de masses molaires assez étroite. La synthèse de copolymères avec une dispersité inférieure ou égale à celle obtenue lors de la synthèse du MPEGMA seul s'explique par une consommation presque totale de l'agent de transfert DisX. En effet l'augmentation de la concentration initiale en DMA améliore la conversion du DisX. De plus, les extrémités DMA-xanthates sont réactivables. La superposition des mécanismes de télomérisation, de transfert dégradatif et de transfert par addition-fragmentation favorisent une distribution des masses molaires plus étroite. La présence de DMA semble améliorer le contrôle de la polymérisation.

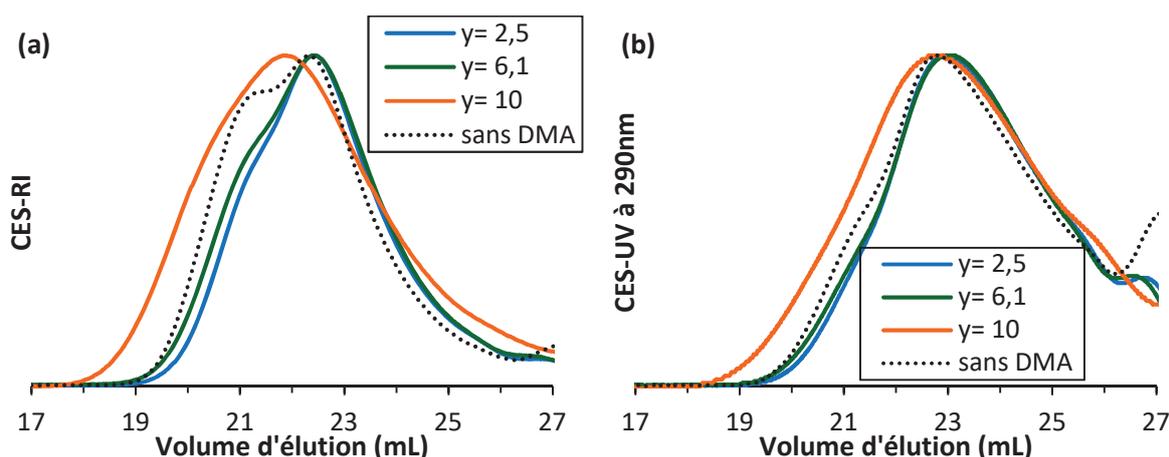


Figure 8 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) des polymères P(MPEGMA-*s*-DMA)-X en fin de réaction en présence de DisX avec plusieurs rapports molaires initiaux entre MPEGMA et DMA.

Les chromatogrammes déterminés par CES-RI et CES-UV à 290 nm sont affichés sur la Figure 8. Les volumes d'élution sur les chromatogrammes par détection RI corroborent les valeurs des masses molaires obtenues par détection MALS. En effet le polymère de plus haute masse molaire

a été synthétisé à partir d'un rapport initial équimolaire entre le MPEGMA<sub>500</sub> et le DMA et les masses molaires des copolymères s'abaissent avec la diminution de la quantité de DMA initiale par rapport au MPEGMA<sub>500</sub>. Les signaux obtenus par détection UV à 290nm prouvent la présence d'une fonction xanthate terminale sur les polymères synthétisés. Cette fonction, ajoutée en bout de chaîne, jouera le rôle d'agent de contrôle lors de la synthèse d'un second bloc.

### 3.3. A partir de MPEGMA (950 g/mol)

Le MPEGMA<sub>950</sub> a une longueur de chaîne latérale poly(éthylène glycol) de DP<sub>n</sub> égale à 19. La copolymérisation a été détaillée dans le protocole PE 4.7 dans la partie expérimentale. Les conversions du MPEGMA<sub>950</sub> et de DMA ont été calculées par analyse RMN <sup>1</sup>H, les masses molaires moyennes (M<sub>n MALS</sub> et M<sub>w MALS</sub>) ainsi que la dispersité (Đ) ont été déterminées par CES-RI-MALS dans le THF (PE 4.2). La conversion de l'agent de transfert DisX a été évaluée par CES-UV à 290 nm et à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Les différents rapports molaires initiaux entre le MPEGMA<sub>950</sub> et le DMA utilisés sont détaillés dans le Tableau 7 avec les différents résultats obtenus lors de ces synthèses.

**Tableau 7 : Résultats des polymérisations radicalaire du MPEGMA avec le DMA à différents rapports molaires en présence de DisX. T = 80°C, t = 6h.**

<b>Y</b>	<b>Conv.<sub>MPEGMA</sub><sup>a</sup></b> (%)	<b>Conv.<sub>DMA</sub><sup>a</sup></b> (%)	<b>Conv.<sub>DisX</sub><sup>b</sup></b> (%)	<b>M<sub>n th</sub><sup>c</sup></b> (g/mol)	<b>M<sub>n MALS</sub><sup>d</sup></b> (g/mol)	<b>M<sub>w MALS</sub><sup>d</sup></b> (g/mol)	<b>Đ<sup>d</sup></b>
<b>0</b>	92	-	81	10 700	11 250	20 450	1,82
<b>2,6</b>	95	86	97	9 150	10 750	17 750	1,65
<b>2,9</b>	98	93	98	9 950	10 600	19 150	1,81
<b>6</b>	99	96	99	10 000	10 500	19 700	1,87
<b>10</b>	100	100	97	10 850	10 000	27 200	2,72

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup> CES-UV détection à 290nm avec une courbe d'étalonnage ; <sup>c</sup> M<sub>n th</sub> =  $\frac{([MPEGMA]_0 * Conv_{MPEGMA})}{([DisX]_0 * Conv_{DisX})} * M(MPEGMA) + \frac{([DMA]_0 * Conv_{DMA})}{([DisX]_0 * Conv_{DisX})} * M(DMA)$  ; <sup>d</sup> Détermination par CES-RI-MALS dans le THF.

La conversion finale du MPEGMA<sub>950</sub> augmente par l'addition de DMA et continue à croître par l'élévation de la quantité initiale de DMA (Figure 9 (a)). La cinétique de polymérisation du MPEGMA<sub>950</sub> est plus rapide en présence de DMA et elle augmente avec la hausse de la quantité initiale de DMA dans le milieu. La conversion ainsi que la cinétique de polymérisation du DMA augmentent avec l'accroissement de la quantité initiale du monomère dans le milieu réactionnel (Figure 9 (b)). L'impact le plus important est obtenu sur la conversion du DisX. La conversion finale

du DisX augmente significativement en présence de DMA et continue à croître avec l'élévation de la quantité initiale de DMA dans le milieu. La cinétique de réaction du DisX augmente en présence de DMA (Figure 9 (c)).

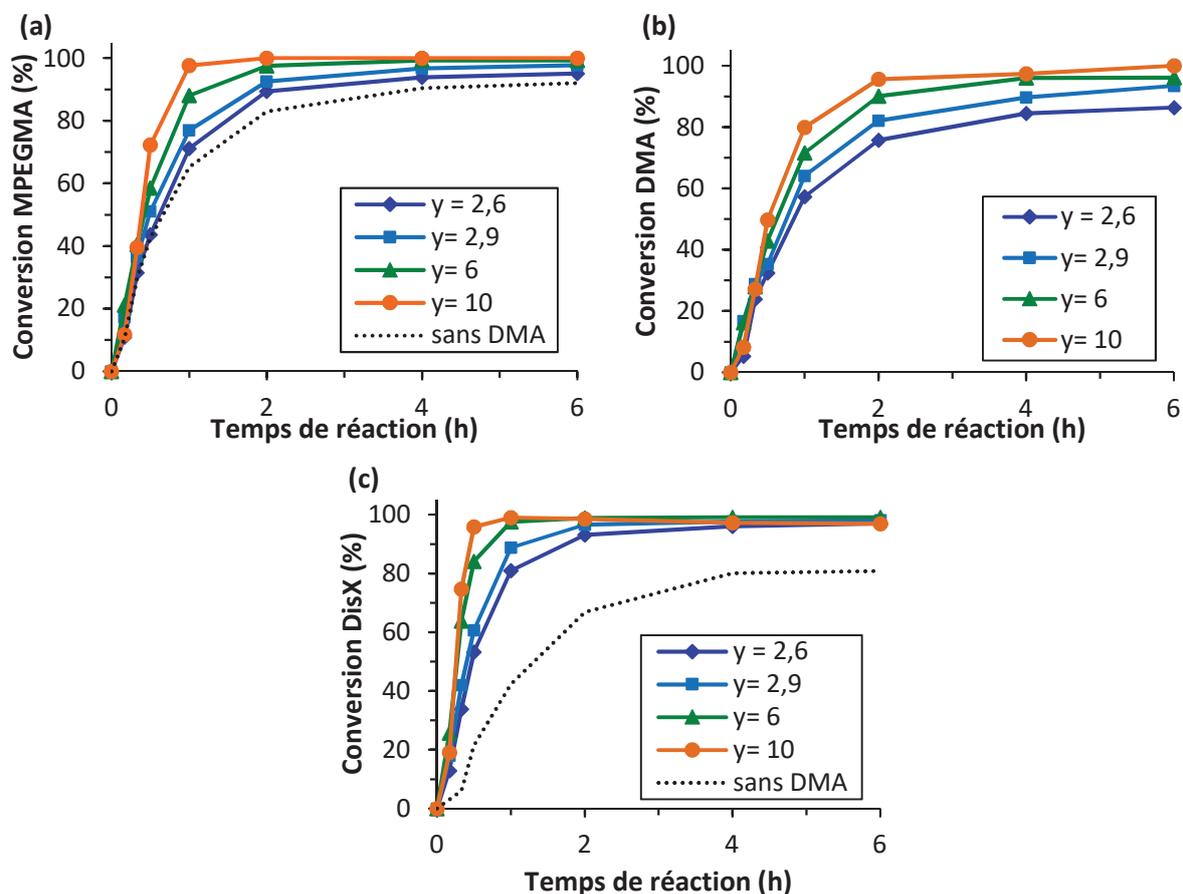


Figure 9 : Evolution des conversions du MPEGMA (a), du DMA (b) et de la consommation du DisX (c) au cours de la copolymérisation en fonction des différents rapports molaires entre MPEGMA et DMA.

L'analyse par CES-RI-MALS fournit des masses molaires moyennes en nombre ( $M_{n \text{ MALS}}$ ) relativement proches des masses molaires théoriques moyennes (Tableau 7) qui décroissent avec l'ajout initial de plus en plus important de DMA. Les masses molaires moyennes en poids ( $M_{w \text{ MALS}}$ ) augmentent avec l'accroissement de la quantité initiale de DMA dans le milieu. Lors de la polymérisation avec  $\gamma$  égale à 10, il y a un grand écart entre  $M_{n \text{ MALS}}$  et  $M_{w \text{ MALS}}$ , induisant une dispersité supérieure à 2,7. Ce problème provient sans doute des réactions de transfert se produisant très rapidement lors de la polymérisation comme le prouve la consommation très rapide du DisX au cours de la réaction par rapport aux conversions des monomères. Les chromatogrammes par détection RI et UV à 290nm obtenus par CES-RI-UV (Figure 10) sont beaucoup plus larges pour  $\gamma$  égale à 10 que lors des autres manipulations.

Concernant les autres synthèses, les indices de dispersité  $\mathcal{D}$  sont relativement proches les uns des autres et inférieurs à 1,85. La dispersité la plus étroite obtenue est lors de la polymérisation avec le plus faible ajout de comonomère DMA.

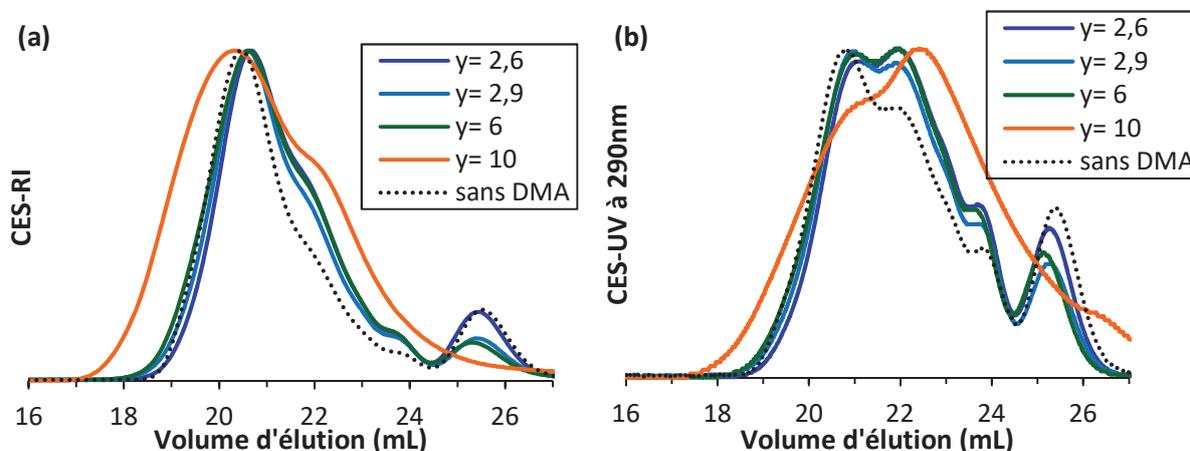


Figure 10 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) des polymères P(MPEGMA-*s*-DMA)-X en fin de réaction en présence de DisX avec plusieurs rapports molaires initiaux entre MPEGMA et DMA.

Les détections RI et UV à 290 nm lors de l'analyse par exclusion stérique sont représentées sur la Figure 10. Les chromatogrammes obtenus par détection UV à 290nm démontrent l'ajout d'une fonction xanthate terminale pouvant servir d'agent de contrôle lors de la synthèse d'un second bloc.

### 3.4. A partir de MPEGMA (2 000 g/mol)

Les résultats les moins bons ont été obtenus avec le MPEGMA<sub>2000</sub>, l'objectif de cette partie était d'observer l'effet de l'ajout de DMA lors de la polymérisation d'un MPEGMA de plus hautes masses molaires. Lors des précédentes synthèses réalisées en présence de DMA et de MPEGMA de différentes masses molaires, une augmentation significative de la conversion du MPEGMA ainsi que du DisX a été constatée. L'intérêt de cette partie est d'augmenter la conversion du MPEGMA ainsi que du DisX simplement par l'ajout de DMA.

La copolymérisation a été réalisée selon le protocole PE 4.8 détaillé dans la partie expérimentale. Les résultats des analyses réalisées sur cette polymérisation sont regroupés dans le Tableau 8.

Tableau 8 : Résultats des polymérisations radicalaire du MPEGMA (2 000 g/mol) avec le DMA en présence de DisX. T = 80°C, t = 6h.

$\gamma$	Conv.-MPEGMA <sup>a</sup> (%)	Conv.-DMA <sup>a</sup> (%)	Conv.-DisX <sup>b</sup> (%)	$M_{n\text{th}}$ <sup>c</sup> (g/mol)	$M_{n\text{MALS}}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$M_{w\text{MALS}}$ <sup>d</sup> (g/mol)	$\mathcal{D}^d$
----------	----------------------------------	-------------------------------	--------------------------------	--	--	--	-----------------

<b>0*</b>	30	-	78	7 900	21 250	34 100	1,61
<b>10</b>	73	42	75	19 750	22 300	44 200	1,98

<sup>a</sup> Détermination par RMN ; <sup>b</sup> CES-UV détection à 290nm avec une courbe d'étalonnage ; <sup>c</sup>  $M_{n\text{th}} = \frac{([\text{MPEGMA}]_0 \cdot \text{Conv}_{\text{MPEGMA}})}{([\text{DisX}]_0 \cdot \text{Conv}_{\text{DisX}})} \cdot M(\text{MPEGMA}) + \frac{([\text{DMA}]_0 \cdot \text{Conv}_{\text{DMA}})}{([\text{DisX}]_0 \cdot \text{Conv}_{\text{DisX}})} \cdot M(\text{DMA})$  ;  
<sup>d</sup> Détermination par CES-RI-MALS dans le THF.

\* : Synthèse réalisée avec  $[\text{MPEGMA}]_0 = 0,11 \text{ mol/L}$  dans l'éthanol.

L'ajout de DMA lors de la polymérisation du MPEGMA<sub>2000</sub> augmente significativement la conversion finale de MPEGMA<sub>2000</sub> malgré que la conversion du DMA reste assez faible. Il semble que la présence du comonomère a peu d'influence sur la conversion du DisX. Il y a toujours un écart entre les masses molaires théoriques moyennes et celles déterminées par détection RI-MALS qui diminue avec l'ajout de DMA. La présence du comonomère augmente cependant la dispersité des polymères synthétisés comme le Tableau 8 le prouve ainsi que les chromatogrammes CES-RI de la Figure 11 (a). Ces chromatogrammes par détection RI redémontrent que les valeurs de masses molaires moyennes déterminées par CES-MALS, notamment concernant des  $M_{n\text{MALS}}$  et  $M_w\text{MALS}$  qui sont supérieures en présence de DMA lors de la polymérisation du MPEGMA<sub>2000</sub>.

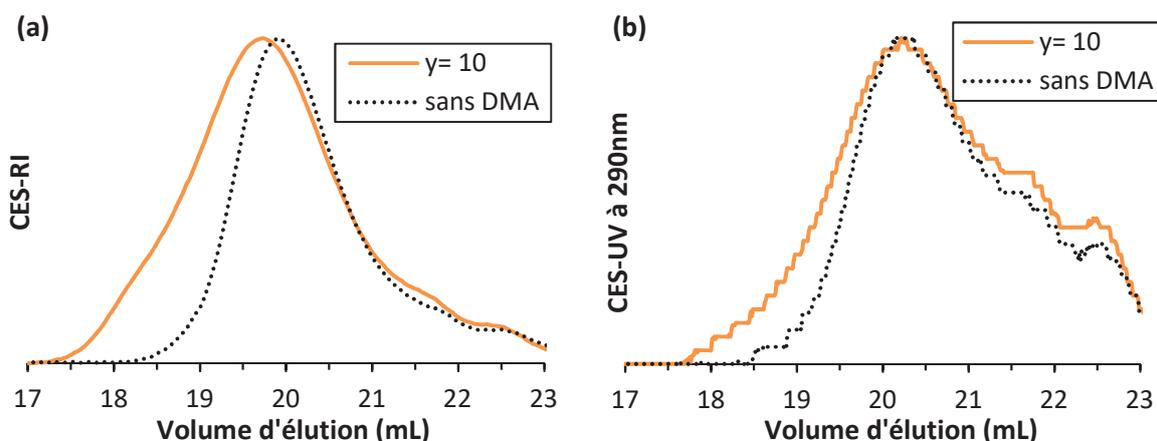


Figure 11 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) des polymères P(MPEGMA-*s*-DMA)-X et P(MPEGMA)-X en fin de réaction en présence de DisX.

Les chromatogrammes obtenus par CES-UV à 290nm (Figure 11 (b)) mettent en évidence la présence d'une fonction xanthate en bout de chaîne sur les polymères synthétisés qui pourra servir d'agent de contrôle lors de la synthèse d'un second bloc.

Une étape de purification est malgré tout nécessaire afin d'éliminer les monomères non réagis mais surtout le DisX toujours présent fin de réaction. Le DMA comme comonomère a permis une augmentation importante de la réactivité de MPEGMA<sub>2000</sub>. Les résultats sont encourageants mais il serait intéressant d'approfondir l'étude du MPEGMA<sup>2000</sup> avec le DisX en présence de différentes concentrations de DMA.

### 3.5. Comparaison entre les différents MPEGMA en présence de DMA

Il est intéressant de comparer entre les divers MPEGMA certaines données qui ont été obtenues lors des précédentes polymérisations. Les résultats qui ont été abordés dans cette partie sont les constantes de transfert du DisX ainsi que leur évolution en fonction de plusieurs facteurs, puis les rapports de réactivité entre le MPEGMA et son comonomère DMA.

#### 3.5.1. Evolution des $C_{tr,DisX}$

Lors du calcul des constantes de transfert à l'aide de l'expression (1) (Section 2.2), il est possible de déterminer un intervalle de confiance à 95% (95% c.i.). Sur la Figure 12, les points représentent les valeurs expérimentales qui ont permis d'obtenir la courbe théorique en noir fournissant alors la valeur de la constante de transfert. Les courbes en pointillées vertes représentent l'intervalle de confiance à 95%.

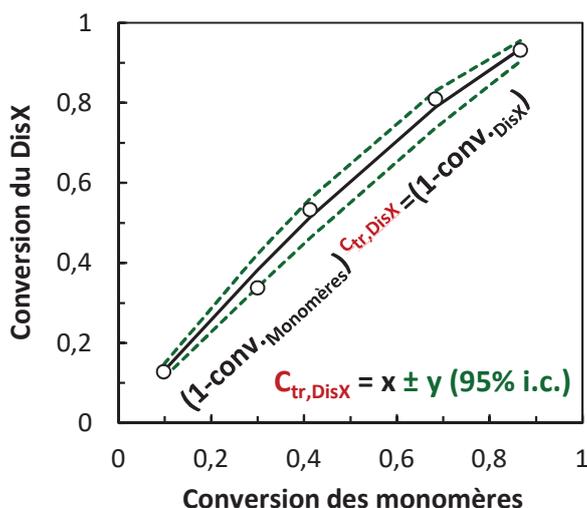


Figure 12 : Evolution de la conversion des monomères (MPEGMA et DMA) en fonction de la conversion du DisX comparée à la courbe théorique et encadrée par l'intervalle de confiance à 95%.

Les constantes de transfert pour toutes les copolymérisations avec les différents MPEGMA étudiés précédemment ont été regroupées dans le Tableau 9.

Tableau 9 : Récapitulatif des constantes de transfert du DisX  $C_{tr,DisX}$  pour les MPEGMA de masses molaires différentes en fonction de différents rapports initiaux entre MPEGMA/DMA

$M_{N \text{ MPEGMA}}$ (g/mol)	$[MPEGMA]_0/[DMA]_0$	$C_{tr,DisX}$	95% c.i.
188 g/mo	10/0	0,47	0,10
	10/2,5	0,92	0,31

500 g/mol	10/6	1,89	0,82
	10/10	2,34	0,37
	10/0	0,44	0,09
	10/2,5	0,91	0,31
	10/6,1	1,52	0,51
	10/10	2,65	0,83
950 g/mol	10/0	0,76	0,36
	10/2,6	1,35	0,19
	10/2,9	1,38	0,18
	10/6	2,08	0,48
	10/10	3,00	0,73

La valeur de la constante de transfert du DisX  $C_{tr,DisX}$  croît avec l'augmentation de la quantité initiale de DMA par rapport au MPEGMA, quel que soit le MPEGMA utilisé. L'ajout du comonomère DMA permet d'améliorer la conversion du MPEGMA et de favoriser d'avantage la réaction de transfert par l'augmentation de l'ajout de DMA lors de la polymérisation. En fonction de la quantité de DMA ajoutée, il est possible de viser une valeur de  $C_{tr,DisX}$  précise, en effet il semble qu'il existe une relation linéaire croissante entre le rapport initial DMA/MPEGMA et la  $C_{tr,DisX}$  dans ces conditions de réaction comme représenté sur la Figure 13.

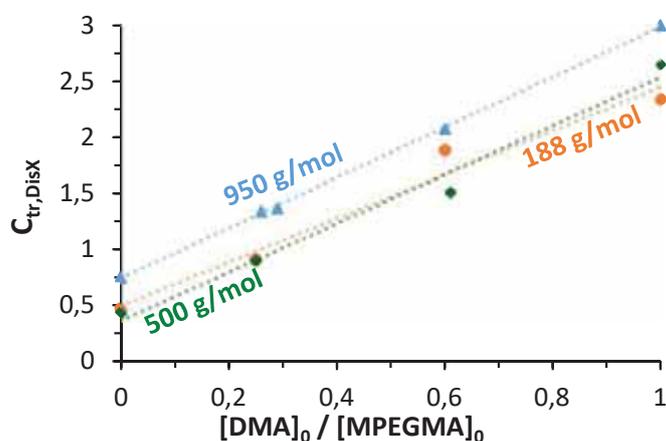


Figure 13 : Evolution des  $C_{tr,DisX}$  en fonction du rapport molaire initial DMA/MPEGMA pour différents MPEGMA utilisés

Dans les mêmes conditions, la valeur de  $C_{tr,DisX}$  croît avec l'augmentation de la masse molaire des MPEGMA utilisés. Les monomères MPEGMA possédant une chaîne de PEO plus longue favorisent les réactions de transfert du DisX.

### 3.5.2. Détermination des rapports de réactivité

Le calcul des rapports de réactivité permet de prédire la structure des polymères synthétisés et l'affinité à réagir d'un radical en croissance sur un monomère par rapport à l'autre. La réactivité du macroradical en croissance dépend de l'unité terminale (Schéma 5). Par exemple, le rapport de réactivité  $r_{\text{MPEGMA}}$  est le rapport des constantes de réaction de l'addition sur le macroradical terminé MPEGMA par rapport à l'addition d'un monomère DMA sur le même macroradical. La méthode permettant de déterminer les rapports de réactivité est inspirée de la méthode de visualisation de l'espace des sommes des moindres carrés [54]. Il a également été possible de déterminer l'intervalle de confiance à 95% (95% c.i.).

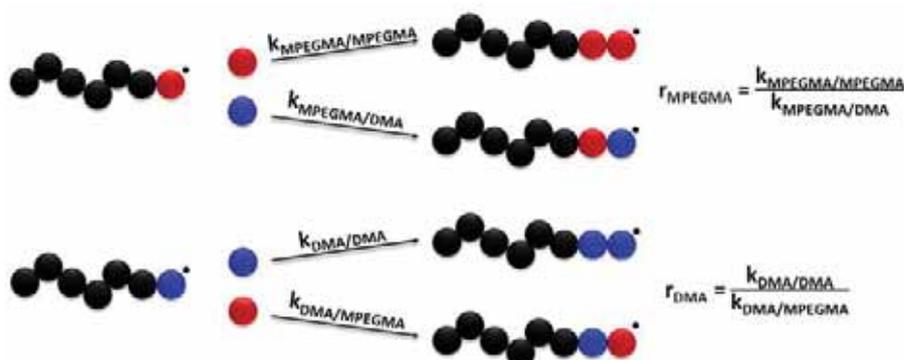


Schéma 5 : Représentation des possibilités d'addition des chaînes en croissance lors de la copolymérisation ainsi que la définition des rapports de réactivité.

Les rapports de réactivité ont été déterminés à l'aide de la cinétique de polymérisation pour tous les MPEGMA étudiés précédemment. Les différentes valeurs ont été regroupées dans le Tableau 10 et les intervalles de confiance à 95% sont comparés dans la Figure 14.

Tableau 10 : Valeurs des rapports de réactivité en fonction des MPEGMA utilisés.

$M_{\text{N MPEGMA}}$ (g/mol)	$r_{\text{MPEGMA}}$	$r_{\text{DMA}}$
188	1,53	0,46
500	1,79	0,65
950	1,27	0,34

Dans toutes les polymérisations, le rapport de réactivité  $r_{\text{MPEGMA}}$  est supérieur à 1, les chaînes en croissance terminées par une unité de MPEGMA réagissent préférentiellement avec les monomères MPEGMA. Cependant le rapport de réactivité  $r_{\text{DMA}}$  est inférieur à 0,7 quel que soit le MPEGMA employé. Les radicaux terminés par une unité DMA s'additionnent en priorité sur les monomères MPEGMA. Les valeurs des rapports de réactivité semblent rester relativement constantes malgré l'utilisation de MPEGMA de différentes masses molaires.

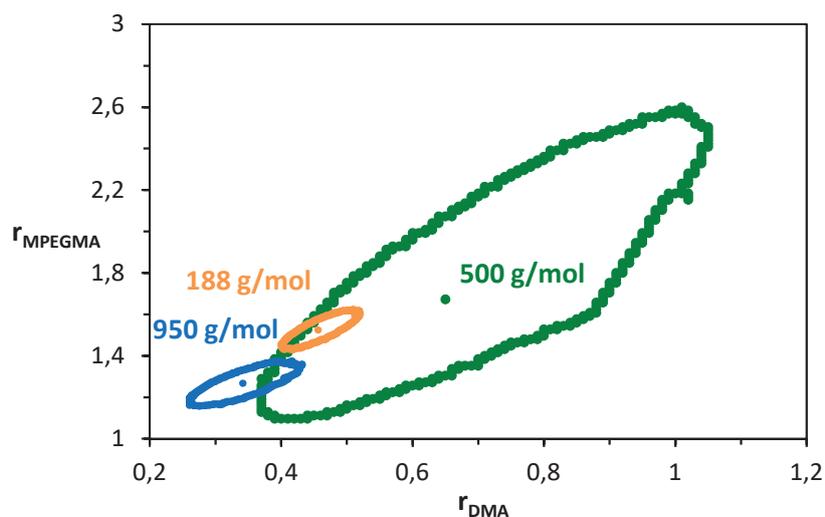


Figure 14 : Comparaison des intervalles de confiance à 95% lors de la détermination des rapports de réactivité lors des copolymérisations du DMA avec le MPEGMA de 188 g/mol, 500 g/mol et 950 g/mol.

La Figure 14 représente les intervalles de confiance à 95%, elles sont relativement étroites pour  $\text{DEGMA}_{188}$  et  $\text{MPEGMA}_{950}$ . Avec l'utilisation du  $\text{MPEGMA}_{500}$ , l'intervalle de confiance à 95% est plus étendu que lors de l'utilisation des autres monomères. Cela provient sans doute du fait que ces valeurs ont été déterminées à partir des valeurs uniquement de deux réactions contrairement aux autres  $\text{MPEGMA}$ .

La détermination des rapports de réactivité a permis de comprendre que les radicaux en croissance terminés par une unité DMA ou une unité MPEGMA, quelle que soit sa masse molaire, réagissaient de préférence avec les monomères MPEGMA présents dans le milieu.

### 3.6. Extensions de chaînes

L'objectif de cette étude est d'abord de confirmer la présence et l'activité de la fonction xanthate en bout de chaîne, puis de réaliser un copolymère à bloc neutre en forme de peigne et un deuxième bloc linéaire et portant des charges négatives. Pour accéder à cette morphologie de polymère, on a choisi de synthétiser un premier bloc composé de MPEGMA, puis l'étendre avec un second bloc. Une méthode alternative pour la synthèse de P(MPEGMA) est de synthétiser un poly(méthacrylate) puis de greffer des chaînes latérales de PEO. Cette approche nécessite une réaction supplémentaire de greffage de chaînes latérales [55].

La composition du second bloc a été réalisée à partir de monomères acides. Le premier est l'acide acrylique (AA) qui est un monomère très réactif. Le second est l'acide vinylphosphonique (VPA). De nombreuses études ont déjà été réalisées sur leurs polymérisations RAFT/MADIX respectives [56–59].

### 3.6.1. Second bloc à partir d'AA uniquement

Le polymère xanthaté utilisé a été synthétisé à partir du MPEGMA ayant pour masses molaires de 950 g/mol et possédant une formule semi-développée de P(MPEGMA<sub>10</sub>-s-DMA)<sub>6</sub>-X. Aucune purification n'a été nécessaire dû à la conversion quasi-totale de tous les composés, seul le solvant a été évaporé. La synthèse du second bloc est représentée sur le Schéma 6 et le protocole est détaillé dans la partie expérimentale (PE 4.9).

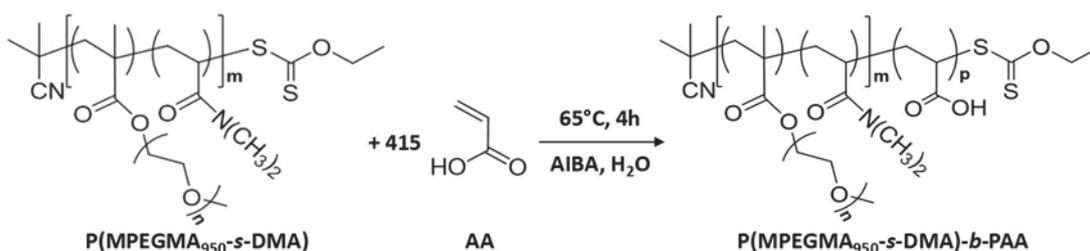


Schéma 6 : Synthèse du copolymère dibloc P(MPEGMA-s-DMA)-b-PAA à partir de P(MPEGMA-s-DMA)-X et de l'AA.

La conversion de l'AA a été calculée par analyse RMN <sup>1</sup>H, les masses molaires moyennes ont été déterminées par chromatographie par CES-MALS-RI dans un éluant aqueux d'après le protocole PE 4.4. Les différents résultats ont été regroupés dans le Tableau 11 ci-dessous.

Tableau 11 : Résultats de la polymérisation RAFT/MADIX de second bloc à partir d'AA sur le copolymère P(MPEGMA-s-DMA)-X dans l'eau déminéralisée. DP<sub>n visé</sub> = 415, T = 65°C, t = 4h.

M <sub>n</sub> MALS <sup>a</sup> P(MPEGMA <sub>950</sub> -s-DMA) (g/mol)	Conv. <sub>AA</sub> <sup>b</sup> (%)	M <sub>n</sub> th <sup>c</sup> (g/mol)	M <sub>n</sub> MALS <sup>d</sup> (g/mol)	M <sub>w</sub> MALS <sup>d</sup> (g/mol)	Đ <sup>d</sup>
10 500	85	35 900	41 750	50 050	1,22

<sup>a</sup> Détermination par CES-RI-MALS dans le THF ; <sup>b</sup> Détermination par RMN ; <sup>c</sup> M<sub>n</sub> th = M<sub>n</sub> MALS(P(MPEGMA-DMA)) + DP<sub>n visé</sub>(PAA)\*Con<sub>AA</sub>\*M(AA) ; <sup>d</sup> Détermination par CES-RI-MALS dans un éluant aqueux.

Une conversion finale de l'AA est assez élevée malgré la grande quantité d'unités d'AA visées.

La masse molaire moyenne déterminée par CES-RI-MALS est proche de la valeur théorique. Cela signifie que les approximations faites sont relativement exactes à savoir le principal mécanisme de terminaison est celui d'un transfert classique.

Les chromatogrammes de l'analyse par CES-RI et CES-UV à 290 nm sont présentés sur la Figure 15. Sur la Figure 15 (a), deux pics distincts sont observés ce qui est également le cas avec la détection UV à 290 nm (Figure 15 (b)) indiquant qu'il ne s'agit pas d'homopolymères PAA mais bien de la synthèse d'un second bloc de PAA sur le P(MPEGMA-s-MMA). En effet seule la fonction xanthate terminale absorbe à 290 nm. Un déplacement vers un volume d'éluion plus petit après la polymérisation de l'AA prouve la synthèse d'un second bloc PAA relié au P(MPEGMA-s-DMA)-X

de départ. L'extension de chaîne du P(MPEGMA-*s*-DMA) précédemment synthétisé a été réalisé par l'ajout d'un second bloc constitué d'AA, mais une quantité de l'AA a malgré tout été homopolymérisé.

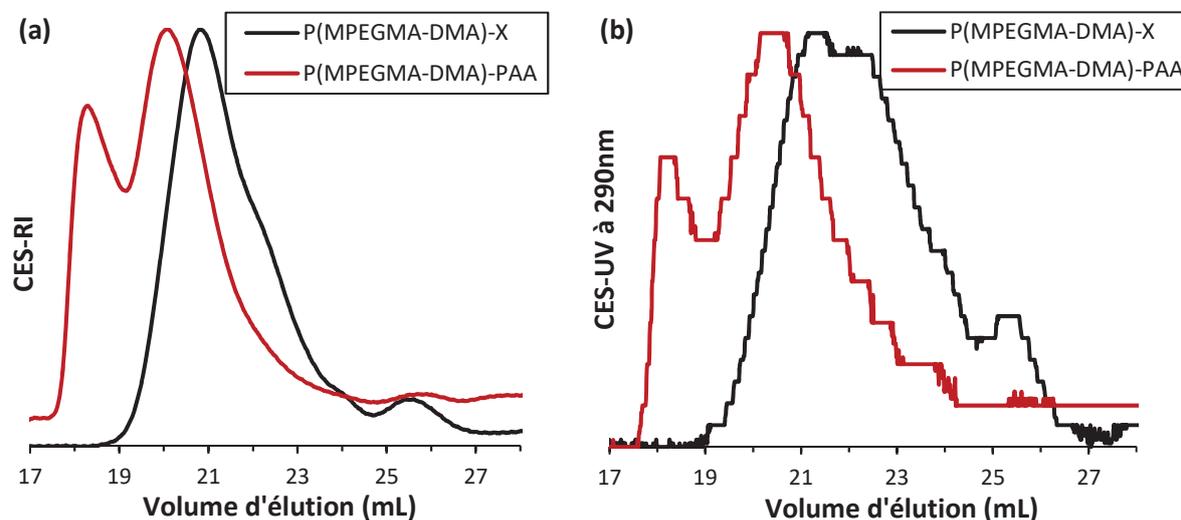


Figure 15 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) des polymères P(MPEGMA-*s*-DMA)-X et P(MPEGMA-*s*-DMA)-*b*-PAA.

### 3.6.2. Second bloc constitué de VPA et d'AA

Le VPA permet d'obtenir un polymère PVPA étant hydrophile et possédant une acidité [60]. L'intérêt de cette réaction était d'insérer des fonctions phosphoniques par la synthèse d'un second bloc à partir d'AA et de VPA. Le polymère constituant le premier bloc a été synthétisé à partir du MPEGMA ayant pour masses molaires de 950 g/mol et possédant une formule semi-développée de P(MPEGMA<sub>10</sub>-*s*-DMA<sub>6</sub>)-X. Aucune purification n'a été nécessaire dû à la conversion quasi-totale de tous les composés, seul le solvant a été évaporé. La synthèse du second bloc est représentée sur le Schéma 7 et le protocole est détaillé dans la partie expérimentale (PE 4.10).

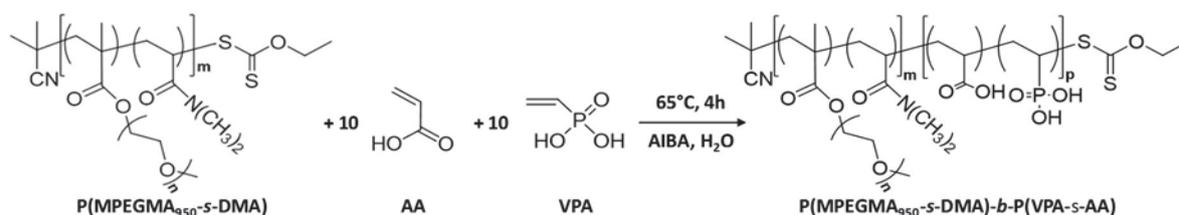


Schéma 7 : Synthèse du second bloc P(MPEGMA-*s*-DMA)-*b*-P(VPA-*s*-AA) à partir de P(MPEGMA-*s*-DMA)-X et de l'AA et du VPA.

La conversion de l'AA a été calculée par analyse RMN <sup>1</sup>H alors que la conversion a été déterminée par analyse RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}. Les masses molaires moyennes ont été déterminées par CES-

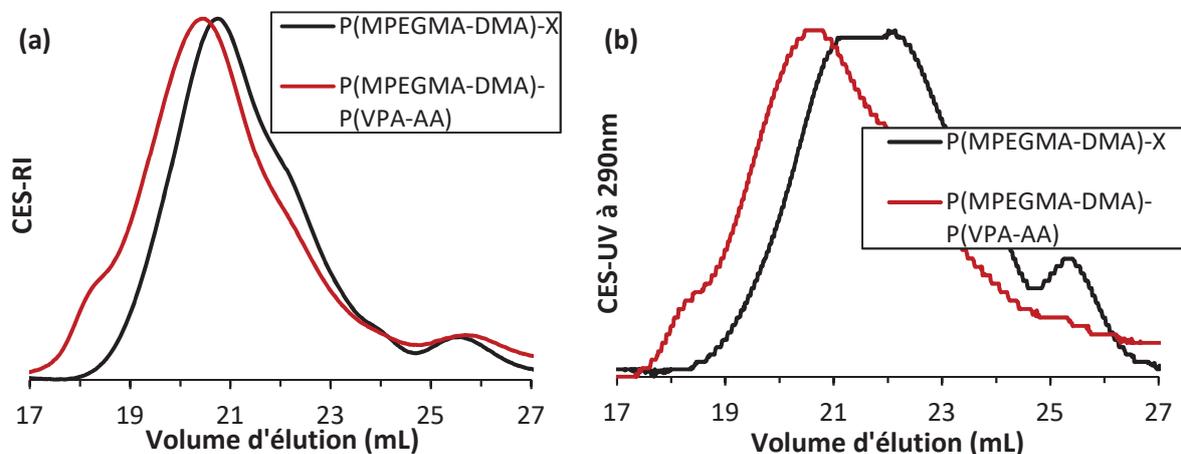
RI-MALS, RI et UV à 290nm dans l'éluant aqueux détaillés dans le protocole PE 4.4. Les résultats des analyses réalisés ont été regroupés dans le Tableau 12 ci-dessous.

**Tableau 12 : Résultats de la polymérisation radicalaire de second bloc à partir d'AA et de VPA sur le copolymère P(MPEGMA-*s*-DMA)-X dans l'eau déminéralisée.  $DP_{n\text{ visé}}(\text{AA}) = 10$ ,  $DP_{n\text{ visé}}(\text{AA}) = 10$ ,  $T = 65^\circ\text{C}$ ,  $t = 4\text{h}$ .**

$M_{n\text{ MALS}}^a$ P(MPEGMA <sub>950</sub> - <i>S</i> -DMA) (g/mol)	Conv. <sub>AA</sub> <sup>b</sup> (%)	Conv. <sub>VPA</sub> <sup>c</sup> (%)	$M_{n\text{ th}}^d$ (g/mol)	$M_{n\text{ MALS}}^e$ (g/mol)	$M_{w\text{ MALS}}^e$ (g/mol)	$\mathcal{D}^e$
10 500	91	28	13 350	13 150	17 050	1,30

<sup>a</sup> Détermination par CES-RI-MALS dans le THF ; <sup>b</sup> Détermination par RMN <sup>1</sup>H ; <sup>c</sup> Détermination par RMN <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} ; <sup>d</sup>  $M_{n\text{ th}} = M_{n\text{ MALS}}(\text{P}(\text{MPEGMA-DMA})) + DP_{n\text{ visé}}(\text{PAA}) * \text{Con}_{\text{AA}} * M(\text{AA}) + DP_{n\text{ visé}}(\text{PVPA}) * \text{Con}_{\text{VPA}} * M(\text{VPA})$  ; <sup>e</sup> Détermination par CES-RI-MALS dans un éluant aqueux.

La conversion de l'AA est presque totale alors que celle du VPA est à peine de 30% environ. Les masses molaires moyennes déterminées par chromatographie par CES-RI-MALS sont cohérentes avec  $M_{n\text{ th}}$ . La dispersité des copolymères obtenus est également relativement faible ( $\mathcal{D} < 1,4$ ). Les chromatogrammes de l'analyse par CES sont tracés sur la Figure 16. Par détection RI ainsi que UV à 290 nm, un déplacement vers de plus hautes masses molaires est observé, c'est-à-dire un volume d'élution plus faible. La détection UV à 290 nm met également en évidence la fonction xanthatée terminale toujours présente en bout de chaîne ce qui a permis de contrôler la polymérisation du second bloc P(VPA-*s*-AA).



**Figure 16 : Chromatogrammes d'exclusion stérique obtenus par détection RI (a) et par détection UV à 290nm (b) des polymères P(MPEGMA-*s*-DMA)-X et P(MPEGMA-*s*-DMA)-*b*-P(VPA-*s*-AA).**

Malgré une conversion du VPA relativement faible, la synthèse d'un second bloc possédant des fonctions phosphoniques a été réalisée de manière contrôlée comme le prouve les différentes caractérisations.

## 4. Conclusions

Cette étude a permis une meilleure compréhension de la réactivité du MPEGMA lors de sa polymérisation radicalaire conventionnelle en présence de DisX. L'utilisation de MPEGMA de différentes masses molaires a permis de mettre en avant le peu d'effet sur la vitesse de polymérisation du MPEGMA. Une étude des cinétiques de polymérisation a permis de calculer une constante de transfert inférieure à 1 (entre 0,44 et 0,76). Toutefois l'analyse des bouts de chaîne a évalué entre 1 et 2 le nombre de fonction xanthate par polymère prouvant la présence d'un transfert conventionnel et dégénératif lors de la polymérisation.

Une extension de chaînes à base d'AA a été réussie et la fonction xanthate terminale était toujours présente en fin de réaction.

Le MPEGMA seul n'a pas été totalement consommé, ni le DisX. L'utilisation du DMA comme comonomère a permis d'augmenter la conversion finale du MPEGMA mais également du DisX ainsi que d'améliorer la cinétique des réactifs. De plus l'augmentation de la concentration initiale de DMA permet d'améliorer significativement la consommation du DisX et donc d'augmenter la constante de transfert. En faisant varier la concentration en DMA, il est possible d'obtenir une constante de transfert d'une valeur de 1.

Lors de copolymérisations, les rapports de réactivité des MPEGMA ont toujours été supérieurs à 1 (entre 1,27 et 1,79) alors que ceux du DMA sont inférieurs à 1 (entre 0,34 et 0,65).

Seule une évaporation du solvant comme étape intermédiaire a été nécessaire comme purification avant la synthèse du second bloc. L'extension de chaîne à base d'AA et de VPA a montré une réactivation de la fonction xanthate terminale des P(MPEGMA-*s*-DMA)-X.

Pour toutes les polymérisations de P(MPEGMA) synthétisées, la présence d'une fonction xanthate a été prouvée, elle résulte de la réaction de transfert du DisX sur les chaînes en croissance. Cette fonction a permis de synthétiser de manière contrôlée un second bloc composé d'AA et de VPA. Cependant il serait intéressant d'approfondir l'étude menée sur le MPEGMA2 000 en réalisant davantage de synthèse en présence de DisX et de DMA.

## 5. Partie expérimentale

### Réactifs

Le méthacrylate de di(éthylène glycol) méthyle éther de 188g/mol (DEGMA<sub>188</sub>) (Sigma, 95%), le méthacrylate de poly(éthylène glycol) méthyle éther de 500g/mol (MPEGMA<sub>500</sub>) (Sigma, 99%), le méthacrylate de poly(éthylène glycol) méthyle éther de 950g/mol (MPEGMA<sub>950</sub>) (Sigma, 99%), le N,N-diméthylacrylamide (DMA) (Sigma, 99%), l'acide vinylphosphonique (VPA) (Aldrich, 97%), l'acide acrylique (AA) (Aldrich, 99%), le dihydrochlorure de 2,2'-azobis(2-méthylpropionamide) (AIBA) (Across, 98%) ont été utilisés tels que reçus, sans purification supplémentaire.

Le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka) est recristallisé dans le méthanol.

La synthèse du DisX a été décrite dans le chapitre 3.

### PE 4.1 : Polymérisation du MPEGMA en présence de DisX

Le MPEGMA en présence de DisX a été polymérisé suivant le protocole suivant : le MPEGMA (0,8 mol.L<sup>-1</sup>) a été polymérisé dans le dioxane, amorcé par l'azobisisobutyronitrile (AIBN, 80,0 mmol.L<sup>-1</sup>), et en présence de DisX (80,0 mmol.L<sup>-1</sup>). Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 80°C pendant 6 heures sous agitation continue. La purification des divers polymères a été réalisée par précipitation dans le pentane.

La conversion du MPEGMA a été déterminée par RMN <sup>1</sup>H et celle du DisX par CES-RI-UV à 290 nm et avec l'aide d'une courbe d'étalonnage. Les masses molaires moyennes ont été évaluées par CES-RI-MALS dans le THF.

### PE 4.2 : CES dans le THF

Les polymères synthétisés ont été analysés par CES avec comme éluant le THF. Les colonnes utilisées étaient de marque Styragel HR1, HR3 et HR4 (permettant la séparation de polymères de 100 à 500 000 g/mol) avec un débit de 1 mL.min<sup>-1</sup>. L'analyse CES par détection MALS-RI a permis de déterminer les masses molaires moyennes de chaque échantillon ainsi que leur dispersité en masses molaires.

### PE 4.3 : Synthèse du copolymère à blocs P(MPEGMA<sub>500</sub>)-*b*-PAA

L'extension de chaîne avec l'AA sur le P(MPEGMA<sub>500</sub>) est détaillée d'après le protocole suivant. La synthèse a été réalisée dans l'eau déminéralisé en utilisant le dihydrochlorure de 2,2'-

azobis(2-méthyl-propionamide) (AIBA, 0,2 mmol.L<sup>-1</sup>) comme amorceur. Le P(MPEGMA)-X utilisé était celui obtenu à partir du MPEGMA<sub>500</sub> (1,0 mmol.L<sup>-1</sup>). L'AA (0,4 mol.L<sup>-1</sup>) a été introduit pour obtenir une masse molaire du second bloc de 30 000 g/mol (soit DP<sub>n</sub>(PAA) = 415). La synthèse a été réalisée à 30% d'extrait sec. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 65°C pendant 4 heures.

La conversion de l'AA a été déterminée par analyse RMN <sup>1</sup>H et les masses molaires par CES-RI-MALS dans un éluant aqueux.

#### PE 4.4 : CES dans un éluant aqueux

Les polymères synthétisés ont été injectés par CES en solution aqueuse. L'éluant utilisé était une solution aqueuse de NaCl (0,1 mol.L<sup>-1</sup>), Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> (0,25 mmol.L<sup>-1</sup>) et NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> (0,25 mmol.L<sup>-1</sup>) avec un débit de 1 mL/min et les colonnes utilisées étaient de marque Shodex SB-806 HQ et SB-806.5 (en polyhydroxyéthyl méthacrylate avec des tailles de pores de 200 et 15000 Å). L'analyse CES par détection MALS-RI a permis de déterminer les masses molaires moyennes de chaque échantillon ainsi que leur dispersité en masses molaires.

#### PE 4.5 : Copolymérisation du DEGMA<sub>188</sub> et du DMA en présence de DisX

Le protocole de la copolymérisation du DEGMA<sub>188</sub> et du DMA en présence de DisX a été détaillé. Le DEGMA<sub>188</sub> (0,94 mol.L<sup>-1</sup>), le DMA, l'AIBN (94,00 mmol.L<sup>-1</sup>) et le DisX (94,00 mmol.L<sup>-1</sup>) ont été introduit dans le dioxane. Différents rapports molaires initiaux entre le DEGMA<sub>188</sub> et le DMA ont été employés. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 80°C pendant 6 heures.

Les conversions du DEGMA<sub>188</sub> et du DMA ont été déterminées par RMN <sup>1</sup>H et celle du DisX par CES-UV à 290 nm et avec l'aide d'une courbe d'étalonnage. Les masses molaires moyennes ont été évaluées par CES-RI-MALS dans le THF.

#### PE 4.6 : Copolymérisation du MPEGMA<sub>500</sub> et du DMA en présence de DisX

La copolymérisation du MPEGMA<sub>500</sub> et du DMA a été réalisée selon le protocole suivant. Le MPEGMA<sub>500</sub> (0,94 mol.L<sup>-1</sup>), le DMA, l'AIBN (94,00 mmol.L<sup>-1</sup>) et le DisX (94,00 mmol.L<sup>-1</sup>) ont été introduit dans le dioxane. Différents rapports molaires initiaux entre le MPEGMA<sub>500</sub> et le DMA ont été employés. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 80°C pendant 6 heures.

Les conversions du MPEGMA<sub>500</sub> et du DMA ont été déterminées par RMN <sup>1</sup>H et celle du DisX par CES-UV à 290 nm et avec l'aide d'une courbe d'étalonnage. Les masses molaires moyennes ont été évaluées par CES-RI-MALS dans le THF.

#### PE 4.7 : Copolymérisation du MPEGMA<sub>950</sub> et du DMA en présence de DisX

La copolymérisation du MPEGMA<sub>950</sub> et du DMA a été réalisée selon le protocole suivant. Le MPEGMA<sub>950</sub> (0,52 mol.L<sup>-1</sup>), le DMA, l'AIBN (52,00 mmol.L<sup>-1</sup>) et le DisX (52,00 mmol.L<sup>-1</sup>) ont été introduit dans le dioxane. Différents rapports molaires initiaux entre le MPEGMA<sub>950</sub> et le DMA ont été employés. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 80°C pendant 6 heures.

Les conversions du MPEGMA<sub>950</sub> et du DMA ont été déterminées par RMN <sup>1</sup>H et celle du DisX par CES-UV à 290 nm et avec l'aide d'une courbe d'étalonnage. Les masses molaires moyennes ont été évaluées par CES-RI-MALS dans le THF.

#### PE 4.8 : Copolymérisation du MPEGMA<sub>2000</sub> et du DMA en présence de DisX

La copolymérisation du MPEGMA<sub>2000</sub> et du DMA a été réalisée selon le protocole suivant. Le MPEGMA<sub>2000</sub> (0,26 mol.L<sup>-1</sup>), le DMA (0,26 mol.L<sup>-1</sup>), l'AIBN (26,00 mmol.L<sup>-1</sup>) et le DisX (26,00 mmol.L<sup>-1</sup>) ont été introduit dans le dioxane. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 80°C pendant 6 heures.

Les conversions du MPEGMA<sub>2000</sub> et du DMA ont été déterminées par RMN <sup>1</sup>H et celle du DisX par CES-UV à 290 nm et avec l'aide d'une courbe d'étalonnage. Les masses molaires moyennes ont été évaluées par CES-RI-MALS dans le THF.

#### PE 4.9 : Synthèse du copolymère à blocs P(MPEGMA<sub>950</sub>-*s*-DMA)-*b*-PAA

L'extension de chaîne avec l'AA sur le P(MPEGMA<sub>950</sub>-*s*-DMA) est détaillée d'après le protocole suivant. Le P(MPEGMA-*s*-DMA) (10,0 mmol.L<sup>-1</sup>), l'AIBA (2,0 mmol.L<sup>-1</sup>) ont été introduits dans l'eau déminéralisée. L'AA (4,2 mol.L<sup>-1</sup>) a été introduit pour obtenir une masse molaire de second de 30 000 g/mol (soit DP<sub>n</sub>(PAA) = 415). Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 65°C pendant 4 heures.

La conversion de l'AA a été déterminé par analyse RMN <sup>1</sup>H et les masses molaires par CES-RI-MALS dans un éluant aqueux.

### PE 4.10 : Synthèse du copolymère à blocs P(MPEGMA<sub>950</sub>-s-DMA)-*b*-P(VPA-s-AA)

L'extension de chaîne avec VPA et AA sur le P(MPEGMA<sub>950</sub>-s-DMA) est détaillée d'après le protocole suivant. Le P(MPEGMA-s-DMA) (28,8 mmol.L<sup>-1</sup>), l'AIBA (5,8 mmol.L<sup>-1</sup>) ont été introduits dans l'eau déminéralisée. La masse molaire du second bloc visée était de 1 800 g/mol soit 10 unités de VPA (288,0 mmol.L<sup>-1</sup>) et 10 unités d'AA (288,0 mmol.L<sup>-1</sup>) pour chaque polymère P(MPEGMA-s-DMA)-X. Le mélange réactionnel a d'abord été dégazé sous argon pendant 30 minutes, puis chauffé à 65°C pendant 4 heures.

Les conversions des monomères ont été déterminées par RMN <sup>1</sup>H et <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H} et les masses molaires moyennes par CES-RI-MALS en solution aqueuse.

## 6. Références bibliographiques

- [1] Y.K. Joung, J.H. Choi, J.W. Bae, K.D. Park, *Acta Biomater.*, **2008**, *4*, 960–966.
- [2] Y. Zhuang, Y. Su, Y. Peng, D. Wang, H. Deng, X. Xi, X. Zhu, Y. Lu, *Biomacromolecules*, **2014**, *15*, 1408–1418.
- [3] J. Liu, R.C. Li, G.J. Sand, V. Bulmus, T.P. Davis, H.D. Maynard, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 8–14.
- [4] J.P. Magnusson, S. Bersani, S. Salmaso, C. Alexander, P. Caliceti, *Bioconjug. Chem.*, **2010**, *21*, 671–678.
- [5] Q. Wan, M. Liu, L. Mao, R. Jiang, D. Xu, H. Huang, Y. Dai, F. Deng, X. Zhang, Y. Wei, *Mater. Sci. Eng. C*, **2017**, *72*, 352–358.
- [6] P.Y. Zhang, Z.L. Xu, H. Yang, Y.M. Wei, W.Z. Wu, D.G. Chen, *Desalination*, **2013**, *319*, 47–59.
- [7] Y.C. Nho, O.H. Kwon, *Radiat. Phys. Chem.*, **2003**, *66*, 299–307.
- [8] A. Venault, M.R.B. Ballard, Y.H. Liu, P. Aimar, Y. Chang, *J. Memb. Sci.*, **2015**, *477*, 101–114.
- [9] X. Cui, Y. Koujima, H. Seto, T. Murakami, Y. Hoshino, Y. Miura, *ACS Biomater. Sci. Eng.*, **2016**, *2*, 205–212.
- [10] B.S. Tucker, J.D. Stewart, J.I. Aguirre, L.S. Holliday, C.A. Figg, J.G. Messer, B.S. Sumerlin, *Biomacromolecules*, **2015**, *16*, 2374–2381.
- [11] Y. Kim, M.H. Pourgholami, D.L. Morris, M.H. Stenzel, *Biomacromolecules*, **2012**, *13*, 814–825.
- [12] H.Y. Cho, A. Srinivasan, J. Hong, E. Hsu, S. Liu, A. Shrivats, D. Kwak, A.K. Bohaty, H.J. Paik, J.O. Hollinger, K. Matyjaszewski, *Biomacromolecules*, **2011**, *12*, 3478–3486.
- [13] H. Ma, M. Wells, T.P. Beebe, A. Chilkoti, *Adv. Funct. Mater.*, **2006**, *16*, 640–648.
- [14] H. Ma, D. Li, X. Sheng, B. Zhao, A. Chilkoti, *Langmuir*, **2006**, *22*, 3751–3756.
- [15] R. Dong, S. Krishnan, B.A. Baird, M. Lindau, C.K. Ober, *Biomacromolecules*, **2007**, *8*, 3082–3092.
- [16] A.R. Shaikh, S. Rajabzadeh, R. Matsuo, H. Takaba, H. Matsuyama, *Appl. Surf. Sci.*, **2016**, *369*, 241–250.
- [17] S. Carretier, L.A. Chen, A. Venault, Z.R. Yang, P. Aimar, Y. Chang, *J. Memb. Sci.*, **2016**, *510*, 355–369.
- [18] Z. Zhou, S. Rajabzadeh, A. Rajjak, Y. Kakihana, W. Ma, H. Matsuyama, *J. Memb. Sci.*, **2016**, *514*, 537–546.
- [19] T. Saigal, J.K. Riley, P.L. Golas, R. Bodvik, P.M. Claesson, K. Matyjaszewski, R.D. Tilton, *Langmuir*, **2013**, *29*, 3999–4007.
- [20] A. Naderi, J. Iruthayaraj, A. Vareikis, R. Makuška, P.M. Claesson, *Langmuir*, **2007**, *23*, 12222–12232.
- [21] L. Ferrari, L. Bernard, F. Deschner, J. Kaufmann, F. Winnefeld, J. Plank, *J. Am. Ceram. Soc.*, **2012**, *95*, 2189–2195.

- [22] V. Klimkevicius, T. Graule, R. Makuska, *Langmuir*, **2015**, *31*, 2074–2083.
- [23] S.K. Rhodes, R.H. Lambeth, J. Gonzales, J.S. Moore, J.A. Lewis, *Langmuir*, **2009**, *25*, 6787–6792.
- [24] B. Faure, G. Salazar-Alvarez, A. Ahniyaz, I. Villaluenga, G. Berriozabal, Y.R. De Miguel, L. Bergström, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **2013**, *14*, 23001.
- [25] A. Shovsky, G. Bijelic, I. Varga, R. Makuška, P.M. Claesson, *Langmuir*, **2011**, *27*, 1044–1050.
- [26] V. Klimkevicius, R. Makuska, T. Graule, *Appl. Rheol.*, **2016**, *26*, 7–9.
- [27] D.P. Nava, G. Guzmán, J. Vazquez-arenas, J. Cardoso, B. Gomez, I. Gonzalez, *Solid State Ionics*, **2016**, *290*, 98–107.
- [28] S.-E. Cheon, J.-H. Cho, K.-S. Ko, C.-W. Kwon, D.-R. Chang, H.-T. Kim, S.-W. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **2002**, *149*, A1437.
- [29] F. Croce, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, *Solid State Ionics*, **2000**, *135*, 47–52.
- [30] B. Tran, I.O. Oladeji, J. Zou, G. Chai, L. Zhai, *Solid State Ionics*, **2013**, *232*, 37–43.
- [31] Z. Zhou, S. Rajabzadeh, A.R. Shaikh, Y. Kakihana, T. Ishigami, R. Sano, H. Matsuyama, *J. Memb. Sci.*, **2015**, *498*, 414–422.
- [32] C. Pietsch, U. Mansfeld, C. Guerrero-Sanchez, S. Hoepfener, A. Vollrath, M. Wagner, R. Hoogenboom, S. Saubern, S.H. Thang, C.R. Becer, J. Chiefari, U.S. Schubert, *Macromolecules*, **2012**, *45*, 9292–9302.
- [33] Q. Ran, P. Somasundaran, C. Miao, J. Liu, S. Wu, J. Shen, *J. Colloid Interface Sci.*, **2009**, *336*, 624–633.
- [34] T. Chang, P. Gosain, M.H. Stenzel, M.S. Lord, *Colloids Surfaces B*, **2016**, *144*, 257–264.
- [35] L. Fang, B. Zhu, L. Zhu, H. Matsuyama, S. Zhao, *J. Memb. Sci.*, **2017**, *524*, 235–244.
- [36] H. Li, C.E. Lin, J.L. Shi, X.T. Ma, B.K. Zhu, L.P. Zhu, *Electrochim. Acta*, **2014**, *115*, 317–325.
- [37] B. Liu, C. Chen, T. Li, J. Crittenden, Y. Chen, *J. Memb. Sci.*, **2013**, *445*, 66–75.
- [38] Y. Yao, Y.Z. Ma, M. Qin, X.J. Ma, C. Wang, X.Z. Feng, *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, **2008**, *66*, 233–239.
- [39] A.E. Smith, X. Xu, C.L. McCormick, *Prog. Polym. Sci.*, **2010**, *35*, 45–93.
- [40] V. Klimkevicius, R. Makuska, *Eur. Polym. J.*, **2017**, *86*, 94–105.
- [41] A.P. Chiriac, L.E. Nita, M.T. Nistor, L. Tartau, *Int. J. Pharm.*, **2013**, *456*, 21–30.
- [42] J. Yeh, H. Yang, Y. Hsu, C. Su, T. Lee, S. Lou, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **2013**, *421*, 1–8.
- [43] A. Fischer, A. Brembilla, P. Lochon, *Eur. Polym. J.*, **2001**, *37*, 33–37.
- [44] T.M. Eggenhuisen, C.R. Becer, M.W.M. Fijten, R. Eckardt, R. Hoogenboom, U.S. Schubert, *Macromolecules*, **2008**, *41*, 5132–5140.
- [45] H. Kolya, A. Roy, T. Tripathy, *Int. J. Biol. Macromol.*, **2014**, *72*, 560–568.
- [46] M.H. Kabir, K. Ahmed, H. Furukawa, *Microelectron. Eng.*, **2016**, *150*, 43–46.
- [47] A.M. North, A.M. Scallan, **1964** 447–455.
- [48] K. Elmiloudi, S. Djadoun, N. Sbirrazzuoli, S. Geribaldi, *Thermochim. Acta*, **2009**, *483*, 49–54.
- [49] J. Nicolas, Y. Guillauneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.*, **2013**, *38*, 63–235.
- [50] D. Li, W.J. Brittain, *Macromolecules*, **1998**, *31*, 3852–3855.
- [51] D. Neugebauer, K. Matyjaszewski, *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2598–2603.
- [52] P. Relogio, M.-T. Charreyre, P.S. Farinha, J.M.G. Martinho, C. Pichot, *Polymer (Guildf.)*, **2004**, *45*, 8639–8649.
- [53] D. Neugebauer, *React. Funct. Polym.*, **2008**, *68*, 535–543.
- [54] M. Van Den Brink, A.M. Van Herk, A.L. German, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 3793–3803.
- [55] C. Shi, W. Yuan, M. Khan, Q. Li, Y. Feng, F. Yao, W. Zhang, *Mater. Sci. Eng. C*, **2015**, *50*, 201–209.
- [56] I. Chaduc, O. Boyron, B. Charleux, F.D. Agosto, M. Lansalot, *Macromolecules*, **2013**, *46*, 6013–6023.
- [57] I. Blidi, R. Geagea, O. Coutelier, S. Mazieres, F. Violleau, M. Destarac, *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 609–612.
- [58] U. Capasso Palmiero, A. Chovancová, D. Cuccato, G. Storti, I. Lacík, D. Moscatelli, *Polym. (United Kingdom)*, **2016**, *98*, 156–164.
- [59] D. Taton, A.Z. Wilczewska, M. Destarac, *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 1497–1503.

[60] B. Bingol, W.H. Meyer, M. Wagner, G. Wegner, *Macromol. Rapid Commun.*, **2006**, 27, 1719–1724.

## Chapitre 5 :

### **Caractérisation des propriétés superplastifiantes**

## 1. Introduction

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer les propriétés des copolymères synthétisés précédemment en tant que superplastifiants. Les propriétés ont été comparées à un superplastifiant phosphonate de référence  $SP_{réf.}$

Les copolymères à bloc linéaires PEG-*b*-PAA, PEG-*b*-PVPA et PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) ont d'abord été étudiés, suivis par un copolymère P(MPEGMA-*s*-DMA)-*b*-PAA de structure peigne-linéaire.

### 1.1. Ouvrabilité et fluidité

L'ouvrabilité ou la maniabilité d'un béton frais est sa capacité à se mettre en œuvre sous son propre poids avec ou sans l'aide d'une vibration. De nombreux essais existent [1] pour quantifier ou au moins qualifier la maniabilité. Ces analyses peuvent être répertoriées en trois catégories :

- les essais empiriques dont le résultat est une quantité géométrique reliée à la forme de l'échantillon à l'arrêt de l'écoulement.
- les essais empiriques dont le résultat est un temps nécessaire à l'écoulement d'une certaine quantité de matériau dans une géométrie donnée.
- les essais utilisant des « rhéomètres à bétons » qui permettent, pour certains d'entre eux, la mesure de grandeurs physiques intrinsèques représentatives du comportement rhéologique du matériau.

Les bétons modernes à l'état frais peuvent être décrits par des modèles de types « fluides à seuil ». Les fluides à seuil sont des matériaux constitués de nombreux éléments mésoscopiques immergés dans un liquide. Ils se comportent comme des solides quand la contrainte imposée est inférieure à une valeur critique. Mais ils se comportent comme un liquide lorsque la contrainte imposée est supérieure à cette valeur critique. Cette ambivalence de comportement solide ou liquide est importante pour l'utilisation du béton frais [2]. En effet il doit pouvoir être pompé et coffré (comportement liquide) mais les granulats et le sable ne doivent pas sédimenter au repos (comportement solide).

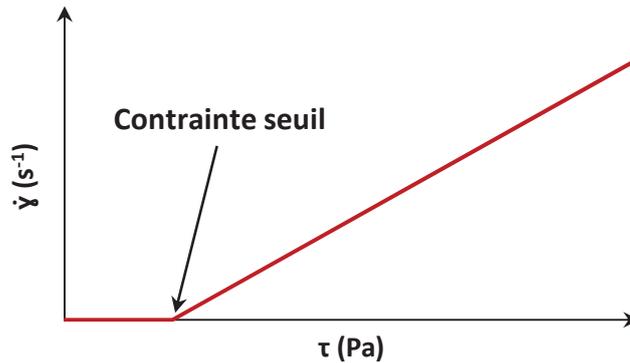


Schéma 1 : Evolution de la vitesse de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) en fonction de la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) avec la détermination de la contrainte seuil.

Cette contrainte spécifique s'appelle le seuil de contrainte ou bien la contrainte seuil. Elle peut être déterminée en traçant la vitesse de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) en fonction de la contrainte de cisaillement ( $\tau$ ) comme représentée sur le Schéma 1. Pour évaluer l'ouvrabilité du béton frais, la contrainte seuil va être calculée et comparée entre les différents essais. Plus la contrainte seuil est basse, plus la pâte de ciment est fluide. Pour améliorer l'ouvrabilité, il faut diminuer la contrainte seuil.

## 1.2. Adsorption et analyses COT

La mesure de la rhéologie et la détermination de la contrainte seuil sont des paramètres importants pour la caractérisation des performances des superplastifiants. Néanmoins c'est l'adsorption des superplastifiants sur la surface des particules de ciment qui est à l'origine de la diminution de la contrainte seuil. La détermination de l'adsorption de ces composés est indispensable.

Le terme adsorption est utilisé pour décrire l'augmentation de la concentration de superplastifiants à la surface des grains de ciment. Il s'agit d'une adsorption physique, sans formation de liaison chimique entre le superplastifiant et le grain de ciment. L'adsorption est réversible : le polymère peut se désorber et se disperser à nouveau dans l'eau interstitielle.

Les valeurs d'adsorption déterminées sont généralement mises sous la forme d'un isotherme d'adsorption. Il s'agit de la quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère présente dans l'eau interstitielle (Schéma 2). A hauts dosages en polymère, il y a apparition d'une limite au niveau de la quantité de polymère adsorbé. Ce phénomène peut être attribué soit à une saturation de tous les sites d'adsorption, soit à un équilibre dynamique entre les réactions d'adsorption et de désorption. A ces concentrations, il devient impossible à d'autres polymères de s'adsorber sur la surface des grains.

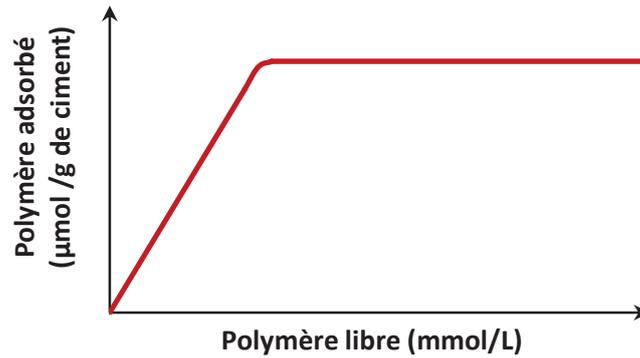


Schéma 2 : Isotherme d'adsorption d'un polymère sur les particules en fonction de la quantité de polymère présente dans l'eau interstitielle.

La quantité de polymère adsorbée dépend de la composition minérale du ciment employé et du type de polymère utilisé [3]. Chaque superplastifiant possède des affinités avec certaines phases anhydres et hydratés, et s'adsorbe préférentiellement sur ces phases-là [4–6]. De plus les pâtes de ciment sont des systèmes qui évoluent au cours de l'hydratation [7–9]. Par conséquent, les isothermes d'adsorption ne sont pas constants au cours de l'hydratation du béton. Le caractère changeant de la pâte de ciment nécessite d'étudier l'évolution de l'adsorption des superplastifiants au cours du temps d'ouvrabilité.

La technique d'analyse couramment employé pour déterminer l'adsorption est l'analyse de carbone organique total (COT). Elle mesure la quantité de carbone inorganique (CI) ainsi que la quantité de carbone total (CT). Par une simple soustraction de la quantité CI à la quantité CT, la quantité de COT est déterminée. D'autres méthodes peuvent être utilisées comme par exemple l'utilisation de polymères marqués à l'aide d'atomes radioactifs [10].

De nombreuses études ont démontré que les résultats expérimentaux peuvent être modélisés par le du modèle de Langmuir [11]. Ce modèle prédit l'adsorption des molécules de gaz sur un solide mais il a progressivement été développé pour l'adsorption de petites molécules [12]. Pour pouvoir transposer le modèle de Langmuir à l'adsorption des superplastifiants sur les particules, des hypothèses ont été réalisées :

- i. Une seule couche de molécules s'adsorbe à la surface du solide,
- ii. Les interactions attractives entre les molécules adsorbées sont négligées,
- iii. La surface de la particule est homogène,
- iv. Tous les sites d'adsorption sont indépendants.

### 1.3. Utilisation d'un nouveau modèle pour déterminer l'adsorption

Une approche plus réaliste a été envisagée afin de pallier aux limites du modèle de Langmuir, il s'agit d'un modèle élaboré par Marques et Joanny.

Marques et Joanny [13] ont formulé un modèle décrivant l'adsorption des copolymères à bloc sur la surface des particules. Les copolymères synthétisés pendant cette thèse sont des copolymères à blocs, les résultats expérimentaux obtenus vont pouvoir être modélisés à partir de ce nouveau modèle.

Dans un copolymère à blocs, le bloc A correspond au bloc qui va s'adsorber sur la surface et le bloc B celui qui va servir comme bloc espaceur. L'asymétrie du polymère dans un bon solvant est définie par le paramètre  $\beta$  suivant :

$$\beta = \left( \frac{N_B}{N_A} \right)^{3/5} \quad (1)$$

Avec  $N_i$  le degré de polymérisation du bloc  $i$ .

En physique statistique, l'ensemble grand-canonique est un ensemble statistique, dans lequel chaque système est en équilibre thermodynamique (thermique et chimique) avec un réservoir externe d'énergie et de particules.

D'après l'article de Marques et Joanny, l'ensemble grand-canonique s'exprime selon :

$$\Omega = F_A + F_B + F_{\text{trans}} - \mu_{\text{ex}} \sigma a^{-2} \quad (2)$$

Avec,  $F_i$  l'énergie libre de la couche  $i$

$F_{\text{trans}}$  le potentiel de translation qui rend compte des interactions latérales polymère-polymère dans la couche adsorbée

$\mu_{\text{ex}}$  le potentiel chimique des chaînes polymères

$\sigma$  la densité de chaîne de surface

$a$  la taille du monomère

$$\text{Et } \mu_{\text{ex}} = T \cdot \ln(\Phi_b) \quad (3)$$

Avec  $T$  la température et  $\Phi_b$  la concentration en solution des monomères

Dans le cas de polymères suffisamment asymétriques

$$\beta > N_A^{1/2} \quad (4)$$

Or dans un bon solvant, le rayon de giration est défini par l'exposant de Flory de 3/5 :

$$\beta = \left( \frac{N_B}{N_A} \right)^{3/5} \quad (1)$$

$$\text{Donc (4) devient : } \beta^{5/3} > N_A^{5/6} \Leftrightarrow \frac{N_B}{N_A} > N_A^{5/6} \Leftrightarrow N_B > N_A^{11/6} \quad (5)$$

$$\text{L'expression de } F_A \text{ devient : } F_A = -\delta\sigma N_A T\alpha^{-2} \quad (6)$$

Avec  $\delta$  le coefficient d'énergie d'interaction des monomères adsorbés

$$F_B \text{ correspond à : } F_B = N_B T\sigma^{11/6} T\alpha^{-2} \quad (7)$$

$$\text{et } F_{\text{trans}} : F_{\text{trans}} = \sigma T\alpha^{-2} \ln(\sigma) \quad (8)$$

$$(2) \text{ s'exprime : } \Omega = -\delta\sigma N_A T\alpha^{-2} + N_B T\sigma^{11/6} T\alpha^{-2} + \sigma T\alpha^{-2} \ln(\sigma) - \sigma T\alpha^{-2} \ln(\Phi_b) \quad (9)$$

En dérivant (10) par rapport à  $\sigma$ , l'équation devient :

$$\frac{d\Omega}{d\sigma} = T\alpha^{-2} \left( -\delta N_A + \frac{11}{6} N_B T\sigma^{5/6} + 1 + \ln(\sigma) - \ln(\Phi_b) \right) \quad (10)$$

$$\text{A l'équilibre } \frac{d\Omega}{d\sigma} = 0 \Leftrightarrow \ln(\Phi_b) = \ln(\sigma) + 1 - \delta N_A + \frac{11}{6} N_B T\sigma^{5/6}$$

$$\Leftrightarrow \Phi_b = \sigma \exp \left[ 1 - \delta N_A + \frac{11}{6} N_B T\sigma^{5/6} \right] \quad (11)$$

L'équation (11) est un isotherme d'équilibre entre la concentration libre en solution et la densité adsorbée.

Par leur définition,  $\Phi_b$  et  $\sigma$  sont proportionnels respectivement à la concentration libre en polymère (C) et à la quantité adsorbée (Q) :

$$\Phi_b = KC \quad \text{et} \quad \sigma = \frac{Q}{\Sigma}$$

Avec K et  $\Sigma$  des constantes.

$$(12) \text{ devient : } KC = \frac{Q}{\Sigma} \exp \left[ 1 - \delta N_A + \frac{11}{6} N_B \left( \frac{Q}{\Sigma} \right)^{5/6} \right]$$

$$\Leftrightarrow \frac{C}{Q} = (K\Sigma)^{-1} \exp \left[ 1 - \delta N_A + \frac{11}{6} N_B \left( \frac{Q}{\Sigma} \right)^{5/6} \right] \quad (12)$$

$$\text{En passant au logarithme : } \ln \left( \frac{C}{Q} \right) = 1 - \ln(K\Sigma) - \delta N_A + \frac{11}{6} \frac{N_B}{\Sigma^{5/6}} Q^{5/6} \quad (13)$$

D'après l'expression (13),  $\ln(C/Q)$  varie linéairement avec  $Q^{5/6}$ . En traçant cette équation, les points expérimentaux formeront une droite, dont la pente permet de déterminer  $\sigma$  en connaissant  $N_B$ . L'ordonnée à l'origine dépend de K et  $\delta$ .

Cependant ce modèle est valide tant que  $N_B > N_A^{11/6}$ . Pour les copolymères à blocs à partir de PEG, les limites sont :

Motifs PEG ( $N_B$ )	Limite d'asymétrie ( $N_A$ )
112	13
45	8

Ces paramètres montrent les limites d'utilisation de ce modèle.

Les notions importantes et le modèle de calcul ont été détaillés dans cette partie. Concernant les analyses des diverses pâtes de ciment, elles ont été présentées dans la partie suivante.

## 2. Evaluations des pâtes de ciment

### 2.1. Mesures rhéologiques

Les mesures de rhéologie des mortiers ont été réalisées à l'aide d'un rhéomètre Kinexus (Malvern Instruments) dans un godet (réf. PC34 SL0011 SS) avec une géométrie à ailettes (réf. 4V25 SR 1369 SS). Un protocole en paliers décroissants de contrainte a été choisi, chaque point étant pris à l'état stationnaire. Les bornes de contrainte ont été d'abord déterminées en mesurant les contraintes à appliquer pour obtenir 200 et  $0,1s^{-1}$ .

### 2.2. Courbe d'étalonnage du COT

La détermination de l'adsorption des polymères sur les particules par analyses de COT a été déterminée à l'aide d'une courbe d'étalonnage. Des solutions à concentrations de polymères libres connues ont été analysées. Une droite a été tracée (Figure 1) représentant les valeurs des analyses COT en fonction de la concentration de polymères dans le milieu.

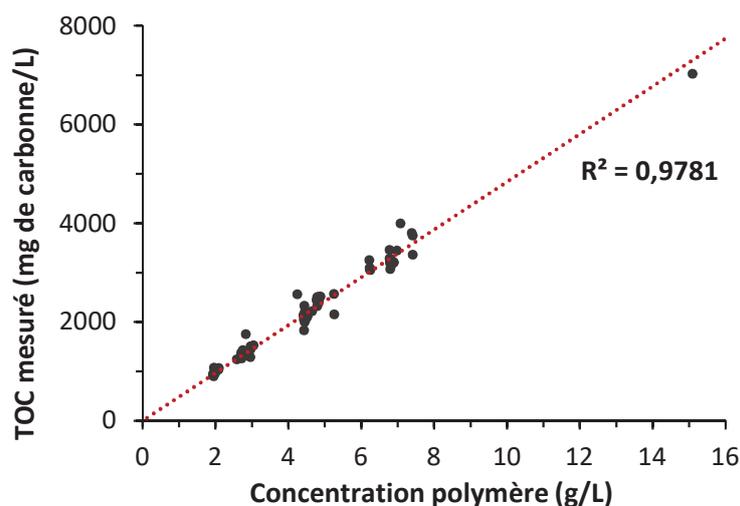


Figure 1 : Courbe d'étalonnage reliant les valeurs de COT mesurés en fonction de la concentration de polymère dans l'échantillon analysé

D'abord l'eau contenant les superplastifiants a été analysée par COT avant d'y incorporer le ciment. Puis à différents moments après le début du gâchage, l'eau interstitielle a été prélevée par filtration sur Büchner, puis analysée. La quantité de polymère adsorbé a été déterminées d'après l'expression suivante :

$$\text{Polymère adsorbé} = \text{Polymère libre}_{\text{COT}}(0h) - \text{Polymère libre}_{\text{COT}}(t)$$

Après avoir présenté les deux principales analyses réalisées sur les pâtes de ciment, l'évaluation de la pâte de ciment sans adjuvant et avec un superplastifiant fonctionnalisé par des groupements phosphonates a été réalisée dans la partie suivante.

### 3. Mise en place des références

#### 3.1. Pâte cimentaire sans adjuvants

Avant de tester les différents superplastifiants synthésés, la pâte de ciment sans adjuvants a été caractérisée. Les caractéristiques de la composition de la pâte de ciment utilisée sont détaillées dans la partie expérimentale (PE 5.1). L'évolution de la contrainte seuil sans superplastifiants (Figure 2) a servi de référence afin d'observer l'effet de l'ajout d'adjuvants.

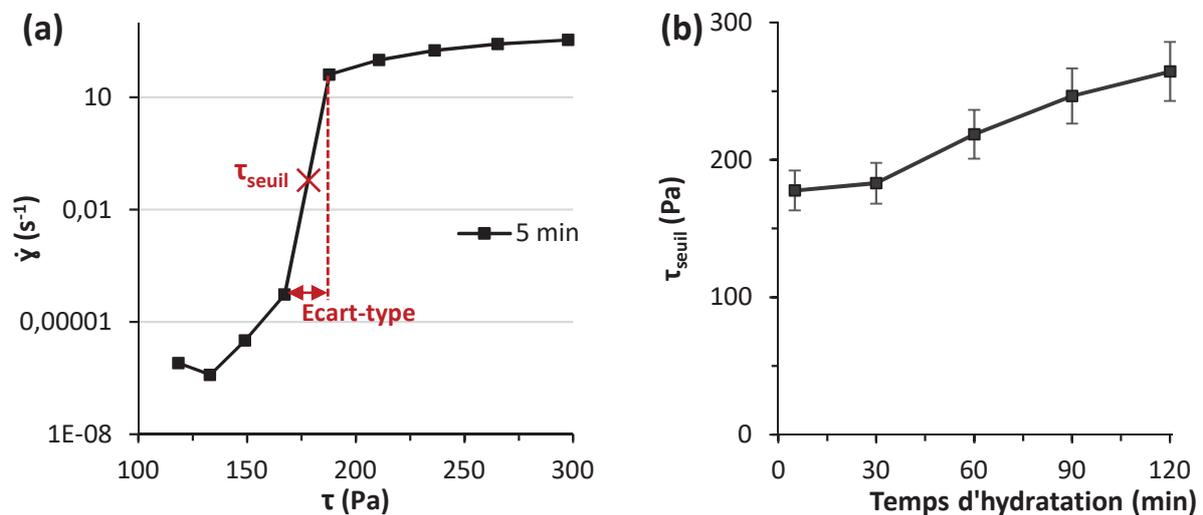


Figure 2 : (a) Evolution de la vitesse de cisaillement ( $\dot{\gamma}$ ) en fonction de la contrainte ( $\tau$ ) pour déterminer la contrainte seuil ( $\tau_{\text{seuil}}$ ) et l'écart-type à 5 minutes après gâchage et (b) les  $\tau_{\text{seuil}}$  de pâte de ciment au cours du temps d'ouvrabilité ou d'hydratation (b).

La contrainte seuil augmente au cours de la prise car la pâte de ciment devient de plus en plus rigide.

La quantité de carbone libéré au cours de la prise a été quantifiée. En effet l'eau mise en contact avec le ciment peut se charger de carbones organique et inorganique. Ces concentrations ont été soustraites aux données obtenues par analyse COT lors de la détermination de l'adsorption des superplastifiants.

### 3.2. Ajout d'un superplastifiant de référence

Les copolymères à blocs synthétisés durant cette thèse ont été comparés à un superplastifiant fonctionnalisé par des groupements phosphonates ( $SP_{réf}$ ). Tout d'abord, l'influence de l'ajout de  $SP_{réf}$  a été déterminée à différents dosages sur les pâtes cimentaires. La préparation des pâtes de ciment ainsi que les analyses réalisées sont détaillées dans la partie expérimentale (PE 5.2). Les différents résultats obtenus ont été regroupés sur la Figure 3 et dans le Tableau 1.

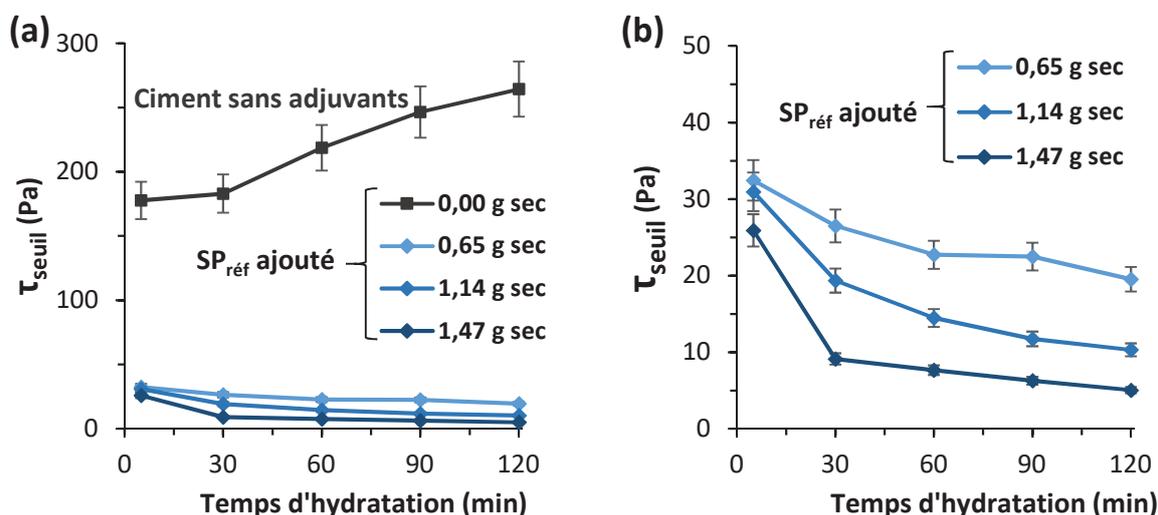


Figure 3 : Evolution de la contrainte seuil ( $\tau_{seuil}$ ) de pâte de ciment à différents dosages de  $SP_{réf}$  au cours de l'hydratation (a), avec un agrandissement au niveau des basses valeurs (b).

La détermination de la contrainte seuil à haut dosage de  $SP_{réf}$  (3,26 g sec) n'a pas pu être réalisée, parce qu'elle était en-dessous de la limite de détection de l'appareil. L'ajout de  $SP_{réf}$ , même en faible quantité, modifie énormément la rhéologie en diminuant fortement la contrainte seuil des pâtes de ciment.

Les résultats des quantités de  $SP_{réf}$  adsorbées sont présentés sous la forme d'isotherme représentant la quantité de polymère adsorbé au cours de la prise (Figure 4 (a)) ou en fonction du polymère libre (Figure 4 (b)).

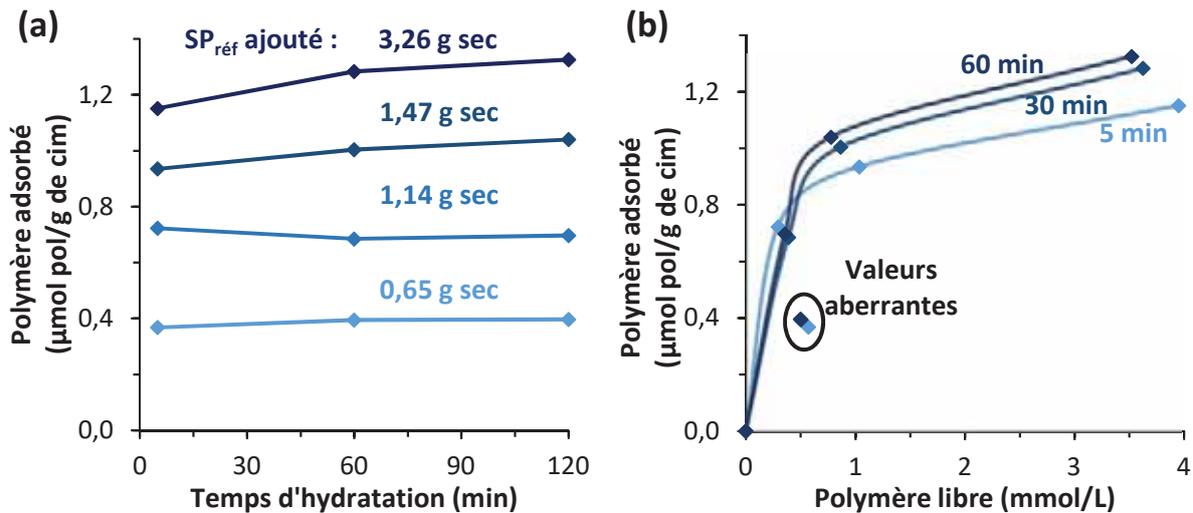


Figure 4 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé pendant le temps d'ouvrabilité pour différents ajouts de SP<sub>réf</sub> (a) ou en fonction de la quantité de polymère libre à différents instants (b).

Il y a une augmentation de la quantité de polymère adsorbé au cours de la prise pour les différents dosages employés (Figure 4 (a)). La valeur obtenue à 5min pour 1,14 g sec de SP<sub>réf</sub> initialement introduit est légèrement plus haute et ne suit pas la tendance comme lors des précédents résultats. Cette observation semble être une valeur aberrante et non significative.

Les isothermes (Figure 4 (b)) semblent avoir atteint le palier de saturation à haut dosage à tout temps de la prise.

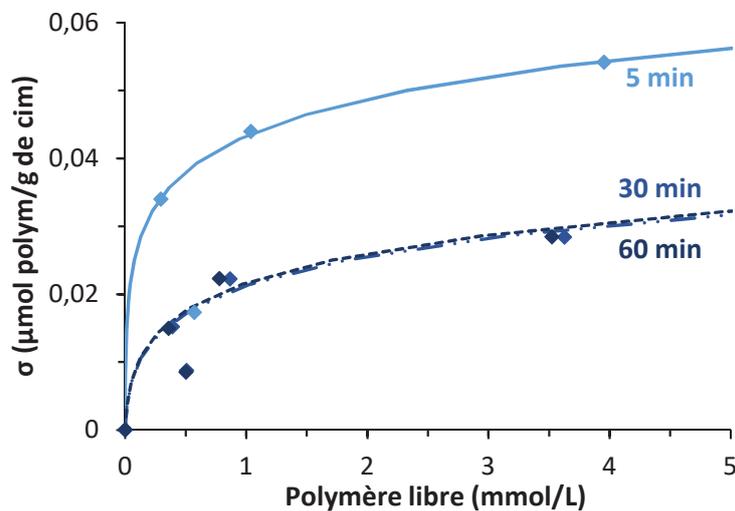


Figure 5 : Evolution de la densité de surface à différents instants de la prise en fonction de la quantité de polymère libre ainsi que la courbe théorique déterminée à partir du modèle de Marques et Joanny.

A partir du modèle de Marques et Joanny [13], la densité de surface a pu être calculée à partir des quantités de polymère adsorbé et de polymère libre à différents instants de l'hydratation de la pâte de ciment (Figure 5). Sur cette figure, les points représentent les valeurs expérimentales et les courbes les valeurs théoriques de densité de surface en fonction de la

concentration en polymère libre. La densité de surface à 5 min a été beaucoup plus élevée qu'à 60 et 120min. Cependant d'après la Figure 4 (a), la quantité de polymère adsorbé en masse à 5min de prise a été plus faible qu'à 60 et 120 min. Lors de l'hydratation, il y a probablement eu une augmentation de la surface spécifique des particules de ciment [14–16], expliquant la diminution de la densité de surface en polymère alors que la quantité de polymère adsorbé augmente en masse.

La caractérisation des différents paramètres a été définie, les pâtes de ciment sans adjuvant et avec  $SP_{réf}$  ont servi de référence pour les tests réalisés avec les copolymères à blocs synthétisés lors de la thèse. Les essais à partir des différents copolymères réalisés sont présentés dans la partie suivante.

## 4. Les copolymères à blocs linéaires

De nombreux copolymères à blocs linéaires ont été synthétisés lors de cette thèse. Les différents types de polymères employés ont pour formule : PEG-*b*-PAA, PEG-*b*-PVPA et PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) dont les formules chimiques ont été représentées sur le Schéma 3.

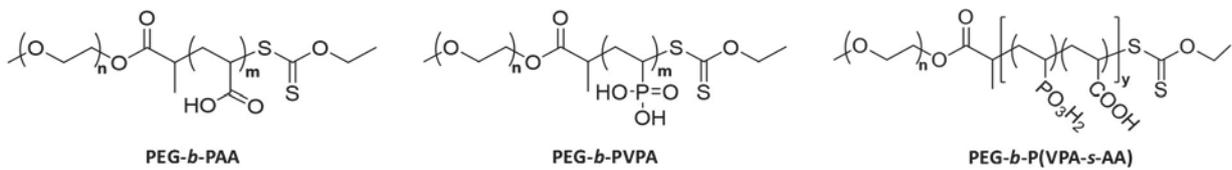


Schéma 3 : Formules chimiques des copolymères à blocs étudiés.

### 4.1. Diblocs PEG-*b*-PAA

Dans cette partie, uniquement les copolymères à blocs possédant un second bloc PAA ont été employés. Le premier bloc PEG peut être composé de 112 ou 45 unités d'oxyde éthylène, ce qui est décrit respectivement par les acronymes PEG<sub>112</sub> et PEG<sub>45</sub>. Ces deux cas ont été étudiés séparément.

#### 4.1.1. PEG-*b*-PAA à partir de PEG<sub>112</sub>

L'étude des PEG-*b*-PAA a d'abord été réalisée sur les copolymères à bloc avec PEG<sub>112</sub>. Les différentes pâtes ont été réalisées suivant le protocole PE 5.2 décrit dans la partie expérimentale. Les caractérisations effectuées (contrainte seuil et adsorption) ont été présentées, dans cette partie, sous forme de graphiques et de figures.

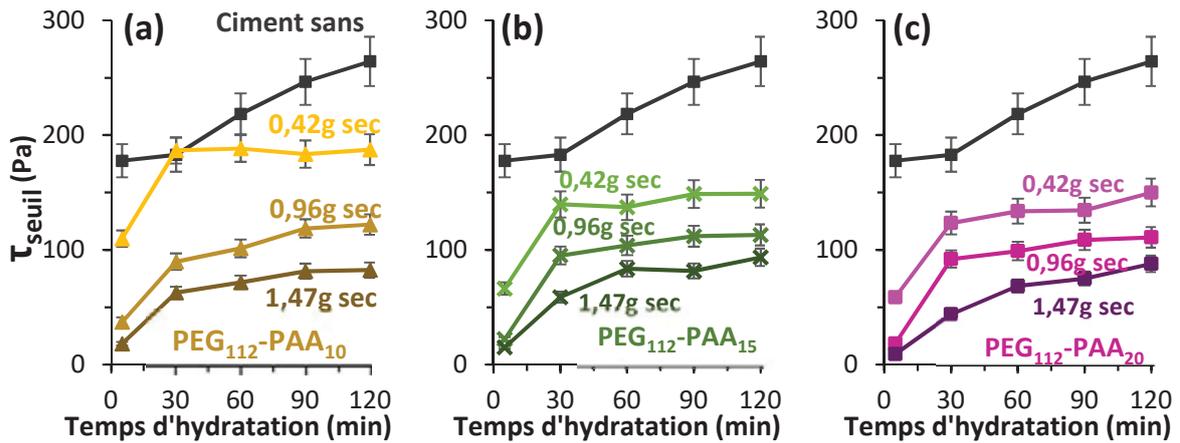


Figure 6 : Evolution de la contrainte seuil ( $T_{seuil}$ ) au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour (a) PEG<sub>112</sub>-b-PAA<sub>10</sub>, (b) PEG<sub>112</sub>-b-PAA<sub>15</sub> et (c) PEG<sub>112</sub>-b-PAA<sub>20</sub> avec plusieurs quantités initialement ajoutées.

Lors de l'hydratation des pâtes de ciment, les contraintes seuil augmentent (Figure 6) diminuant ainsi la fluidité du béton. Les différentes structures de copolymères à blocs employés présentent la même tendance. Cependant pour la même longueur de bloc espaceur PEG<sub>112</sub>, la fluidité semble meilleure pour des copolymères avec le plus grand nombre d'unités AA. De plus, la contrainte seuil diminue avec l'augmentation de la quantité de PEG-b-PAA dans la pâte de ciment.

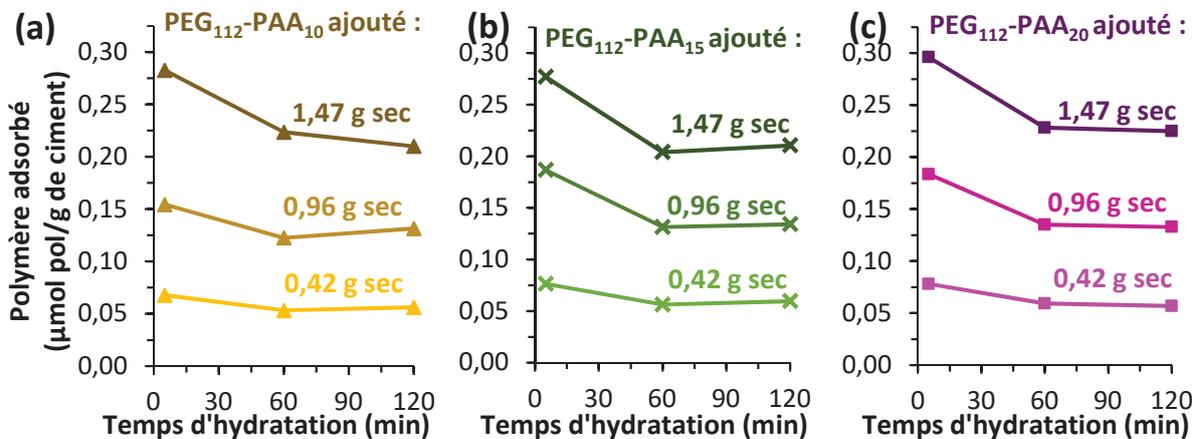


Figure 7 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour (a) PEG<sub>112</sub>-b-PAA<sub>10</sub>, (b) PEG<sub>112</sub>-b-PAA<sub>15</sub> et (c) PEG<sub>112</sub>-b-PAA<sub>20</sub> avec plusieurs quantités initialement ajoutées.

Une forte diminution de l'adsorption est observée dans les premiers instants de l'hydratation (Figure 7). Cette figure met en évidence la désorption du PEG<sub>112</sub>-b-PAA au cours du temps d'ouvrabilité. Ce phénomène peut provenir d'une grande affinité du PAA pour l'ettringite formé au début de l'hydratation, puis une affinité moindre avec les hydrates formés plus tard.

La désorption observée est la raison de l'augmentation de la contrainte seuil au cours de l'hydratation. Les PEG<sub>112</sub>-b-PAA ne peuvent pas jouer leur rôle de dispersants s'ils ne s'adsorbent pas sur la particule de ciment.

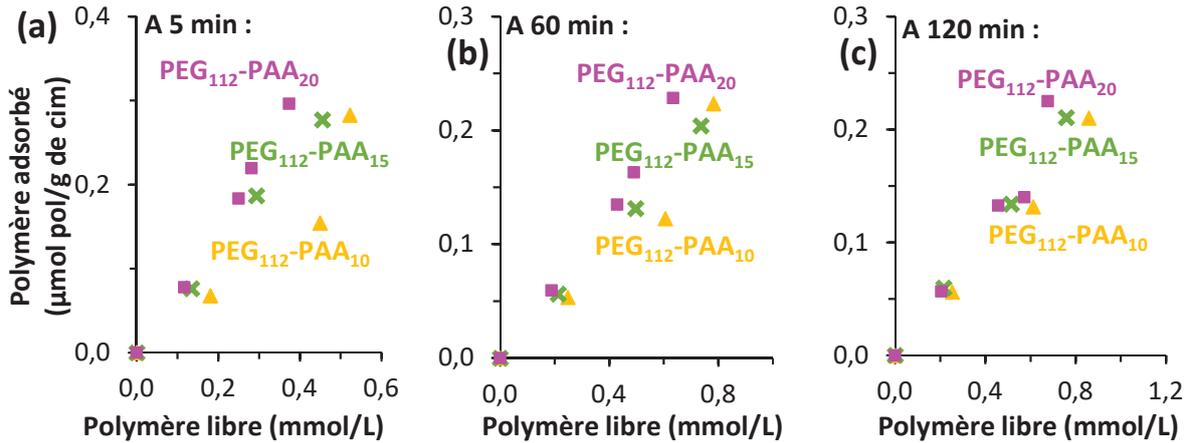


Figure 8 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère libre à différents instants de l'hydratation : 5min (a), 60min (b) et 120min (c).

La quantité de polymère adsorbé croît avec l'augmentation du nombre d'unités de AA (Figure 8). L'effet de l'augmentation de l'énergie d'adsorption du polymère peut être observé et elle croît linéairement avec le nombre de motifs adsorbateurs.

#### 4.1.2. PEG-*b*-PAA à partir de PEG<sub>45</sub>

L'étude des PEG-*b*-PAA a été synthétisée à partir de polymères PEG<sub>45</sub>. Les différentes pâtes ont été réalisées suivant le protocole PE 5.2 décrits dans la partie expérimentale. Les caractérisations utilisées (contrainte seuil et adsorption) sont présentées sous forme de graphiques.

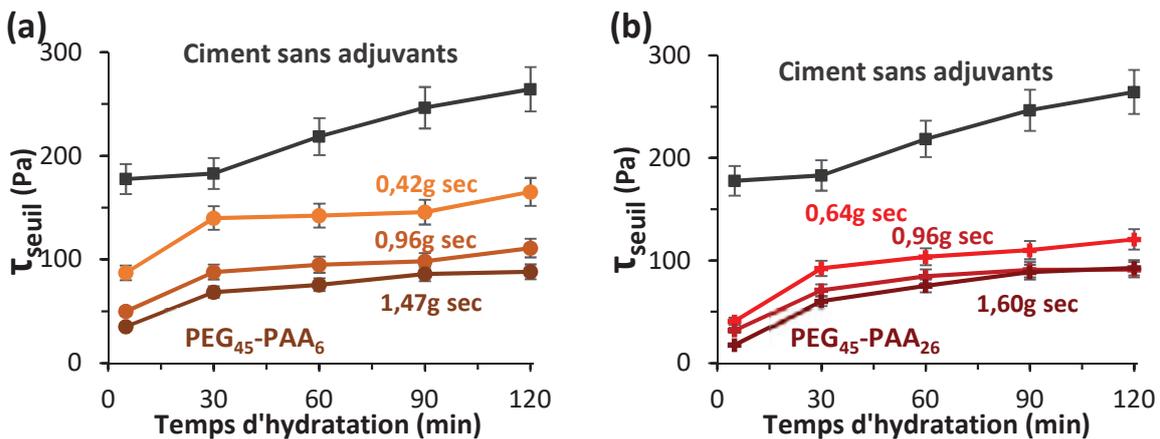


Figure 9 : Evolution de la contrainte seuil ( $\tau_{\text{seuil}}$ ) au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour différents PEG<sub>45</sub>-*b*-PAA avec plusieurs quantités initialement ajoutées.

Il y a eu une augmentation des contraintes seuil (Figure 9) au cours de l'hydratation avec les différents copolymères à bloc employés. Cependant la contrainte seuil diminue avec l'augmentation de la quantité de PEG-*b*-PAA dans la pâte de ciment.

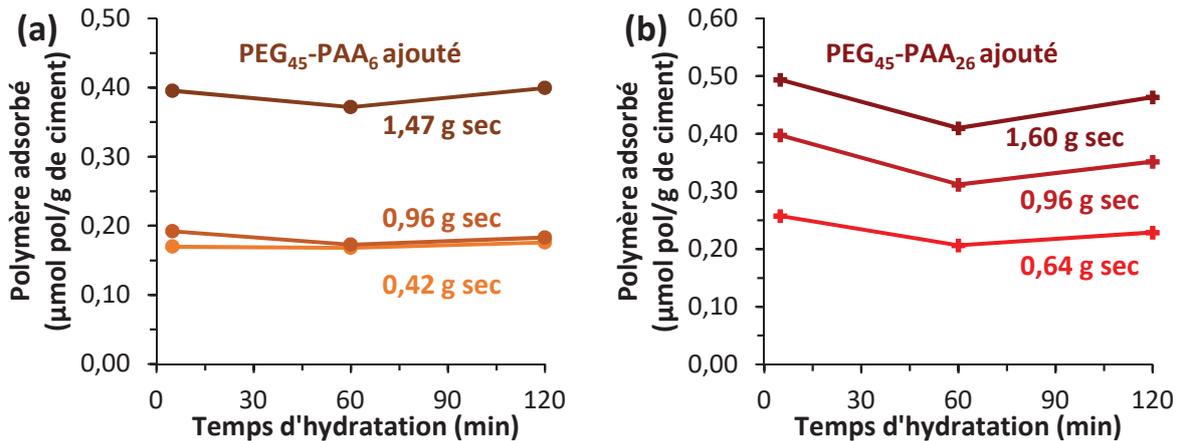


Figure 10 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour (a) PEG<sub>45</sub>-b-PAA<sub>6</sub> et (b) PEG<sub>45</sub>-b-PAA<sub>26</sub> avec plusieurs quantités initialement ajoutées.

Une diminution de la quantité de polymère adsorbé a été observée (Figure 10) entre 5 et 60 minutes, puis une augmentation a été observée à 120 minutes. Une désorption des PEG<sub>45</sub>-b-PAA entre le début de la prise et à 60 minutes, a été constatée pouvant provenir d'une plus grande affinité de PAA pour l'ettringite formé au début de la prise. Néanmoins une ré-adsorption des copolymères a été observée à 120 minutes.

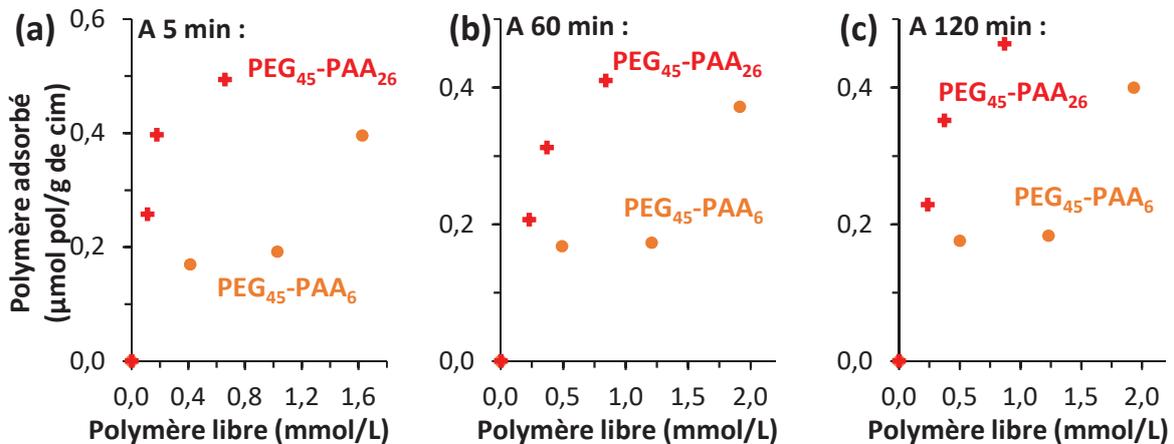


Figure 11 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère libre à différents instants de la prise : 5min (a), 60min (b) et 120min (c).

A tout instant de l'hydratation des pâtes de ciment, la quantité de polymère adsorbé croît avec l'augmentation du nombre d'unités AA (Figure 11). Concernant le copolymère à blocs PEG<sub>45</sub>-b-PAA<sub>6</sub>, la saturation n'est pas atteinte alors qu'avec PEG<sub>45</sub>-b-PAA<sub>26</sub> le plateau d'adsorption semble être atteint.

### 4.1.3. Influence des longueurs du PEG et du PAA sur les résultats des PEG-*b*-PAA

La comparaison entre les PEG<sub>112</sub>-*b*-PAA et les PEG<sub>45</sub>-*b*-PAA est détaillée dans cette partie. Les performances de ces copolymères à blocs ont été évaluées et confrontées à celles de SP<sub>réf</sub>.

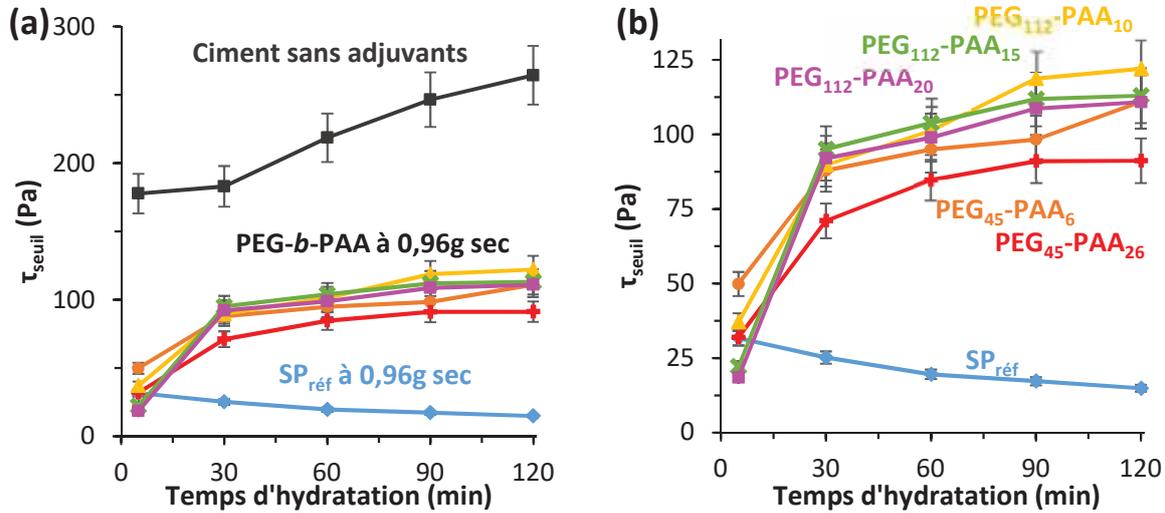


Figure 12 : Comparaison des évolutions de la contrainte seuil ( $\tau_{seuil}$ ) de pâte de ciment entre différents dosages de PEG-*b*-PAA et de SP<sub>réf</sub> au cours de l'hydratation (a), avec un agrandissement au niveau des basses valeurs (b).

L'utilisation de copolymères à blocs PEG-*b*-PAA a permis de diminuer la contrainte seuil au cours de l'hydratation (Figure 12). Cependant l'utilisation du superplastifiant SP<sub>réf</sub> a fourni de bien meilleurs résultats, et les PEG-*b*-PAA n'ont pas réussi à rivaliser avec le SP<sub>réf</sub> (Figure 12 (b)). L'augmentation du nombre d'unités d'AA diminue la contrainte seuil, ainsi que l'utilisation de PEG<sub>45</sub> comme premier bloc.

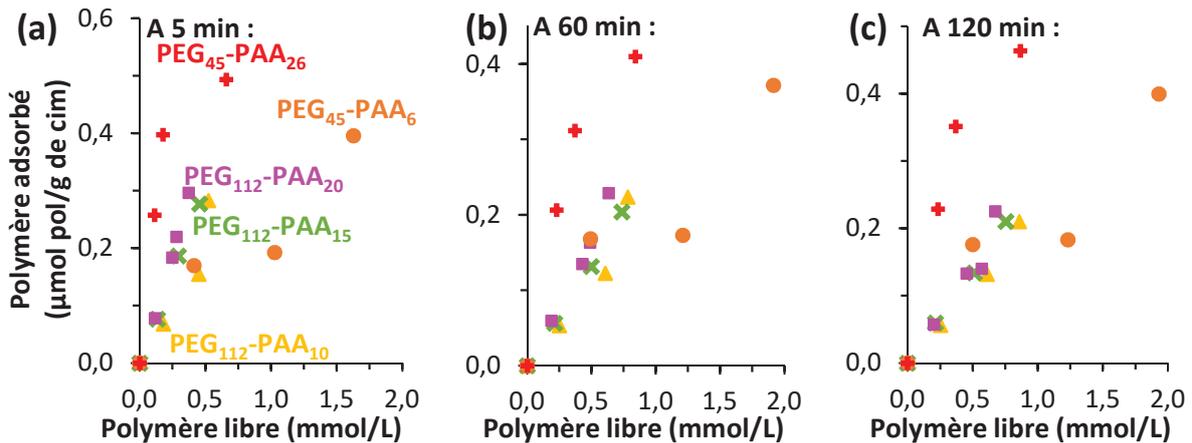


Figure 13 : Comparaison entre les quantités de polymère PEG-*b*-PAA adsorbés en fonction de la quantité de polymère libre et l'adsorption du superplastifiant SP<sub>réf</sub> à différents instants du temps d'ouvrabilité : 5min (a), 60min (b) et 120min (c).

L'augmentation du nombre d'unités d'AA accroît la quantité de polymère adsorbé de manière importante (Figure 13). Une meilleure adsorption permet une diminution des contraintes seuil, ce qui corrobore les résultats précédemment obtenus (Figure 14). L'influence de la longueur

du premier bloc est moins marquée. La quantité de chaînes de polymère adsorbée des PEG<sub>45</sub>-*b*-PAA est supérieure à celle des PEG<sub>112</sub>-*b*-PAA, en effet la même masse de copolymère a été ajoutée ce qui ne correspond pas à la même quantité molaire.

Pour PEG-*b*-PAA, le système se situe dans le régime de Henry, c'est-à-dire dans un régime linéaire. Il est alors impossible de déterminer la pente pour  $\ln(C/Q)$  en fonction de  $Q^{5/6}$ , et donc d'évaluer la densité de surface.

Les contraintes seuil augmentent avec le temps lors de l'utilisation de PEG-*b*-PAA. De plus elles sont bien supérieures à celles obtenues avec  $SP_{réf}$ . Néanmoins pour améliorer l'adsorption et donc la contrainte seuil des PEG-*b*-PAA, l'utilisation d'un nombre important d'unités d'AA dans le second bloc est à privilégier.

L'utilisation du modèle de Marques et Joanny pour le copolymère PEG<sub>45</sub>-*b*-PAA<sub>26</sub> fournit des résultats plus proches de la réalité que ceux que pourraient être obtenu par le modèle de Langmuir.

## 4.2. Diblocs PEG-*b*-PVPA

L'utilisation de fonctions phosphonates permet une meilleure adsorption à la surface des particules de ciment [17–19]. La synthèse de copolymères PEG-*b*-PVPA est décrite en Chapitre 2. Dans cette partie, l'étude des propriétés de ces copolymères à blocs possédant un second bloc PVPA a été menée. Le premier bloc peut être composé de 112 ou 45 unités d'oxyde éthylène (respectivement PEG<sub>45</sub> et PEG<sub>112</sub>). L'influence des deux longueurs de premier bloc ont d'abord été étudiées séparément, puis l'influence de la longueur du premier bloc a été définie.

### 4.2.1. PEG-*b*-PVPA à partir de PEG<sub>112</sub>

Les expériences sur les PEG<sub>112</sub>-*b*-PVPA ont été réalisées suivant le protocole PE 5.2 décrit dans la partie expérimentale. Les caractérisations employées (contrainte seuil et adsorption) ont été présentées, dans cette partie, sous forme de graphiques et de figures.

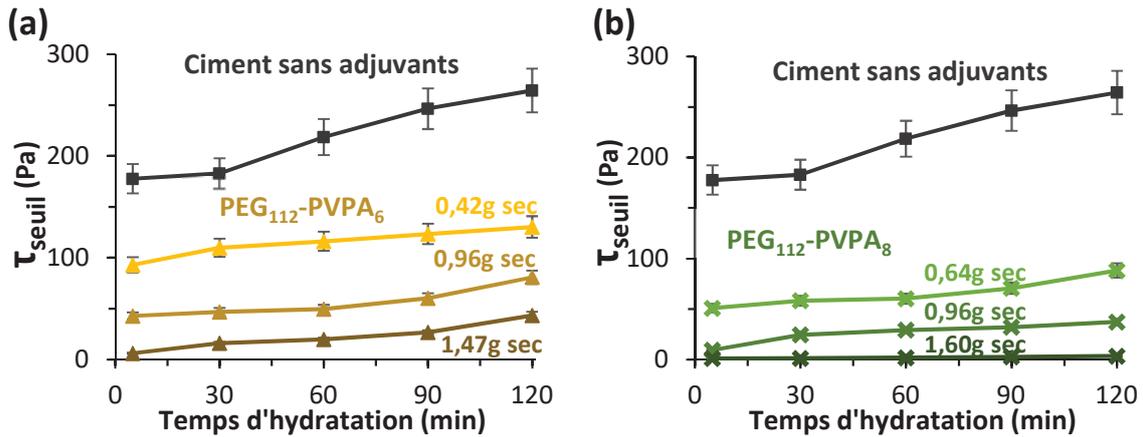


Figure 14 : Evolution de la contrainte seuil ( $\tau_{seuil}$ ) au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour (a) PEG<sub>112</sub>-b-PVPA<sub>6</sub> et (b) PEG<sub>112</sub>-b-PVPA<sub>8</sub> avec plusieurs quantités initialement ajoutées.

L'ajout de copolymère à blocs PEG<sub>112</sub>-b-PVPA a permis de diminuer de manière significative la contrainte seuil de la pâte de ciment (Figure 14). Cependant, malgré l'ajout en différentes quantités de ce polymère, les contraintes seuil augmentent légèrement avec le temps d'ouvrabilité et elles diminuent avec l'augmentation du nombre d'unités de VPA.

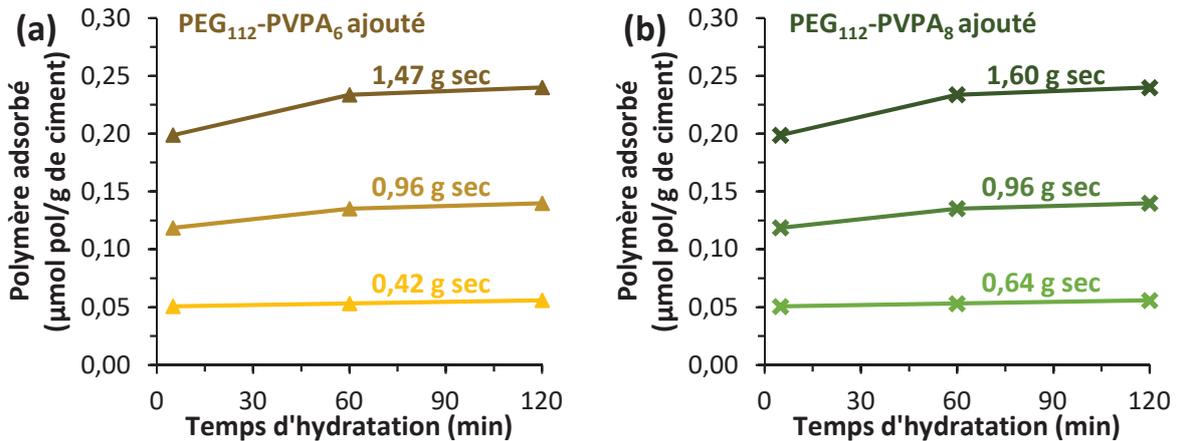


Figure 15 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé au cours de l'hydratation de la pâte de ciment (a) PEG<sub>112</sub>-b-PVPA<sub>6</sub> et (b) PEG<sub>112</sub>-b-PVPA<sub>8</sub> avec plusieurs quantités initialement ajoutées.

La quantité de polymère adsorbé croît au cours du temps (Figure 15), aucune désorption n'a été observée contrairement aux expériences menées avec PEG<sub>112</sub>-b-PAA. Malgré cette adsorption croissante, la contrainte seuil ne diminue pas proportionnellement au cours de l'hydratation. Nous pouvons penser que la quantité de polymère adsorbé ne permet pas de compenser l'augmentation de la surface spécifique des particules de ciment lors de l'hydratation [14–16].

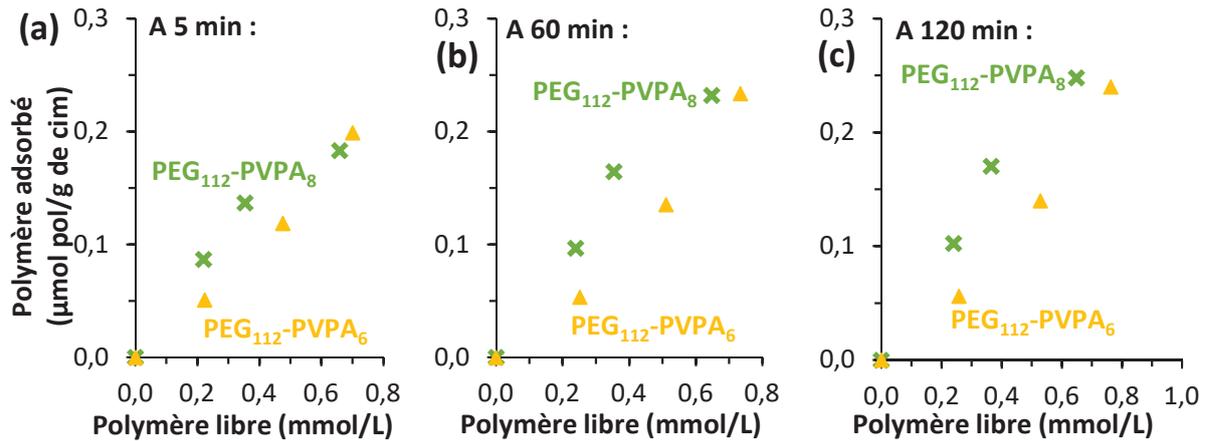


Figure 16 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère libre à différents instants de l'hydratation : 5min (a), 60min (b) et 120min (c).

La quantité de polymère adsorbé croît avec l'augmentation du nombre d'unités de VPA (Figure 16). Cet effet permet d'expliquer l'obtention de contraintes seuil plus faibles avec davantage d'unités de VPA dans le second bloc.

#### 4.2.2. PEG-*b*-PVPA à partir de PEG<sub>45</sub>

Les PEG-*b*-PVPA, synthétisés à partir de polymères PEG<sub>45</sub>, ont été étudiés. Les différentes pâtes de ciment ont été réalisées suivant le protocole PE 5.2 décrits dans la partie expérimentale. Les caractérisations employées (contrainte seuil et adsorption) ont été présentées, dans cette partie, sous forme de graphiques et de figures.

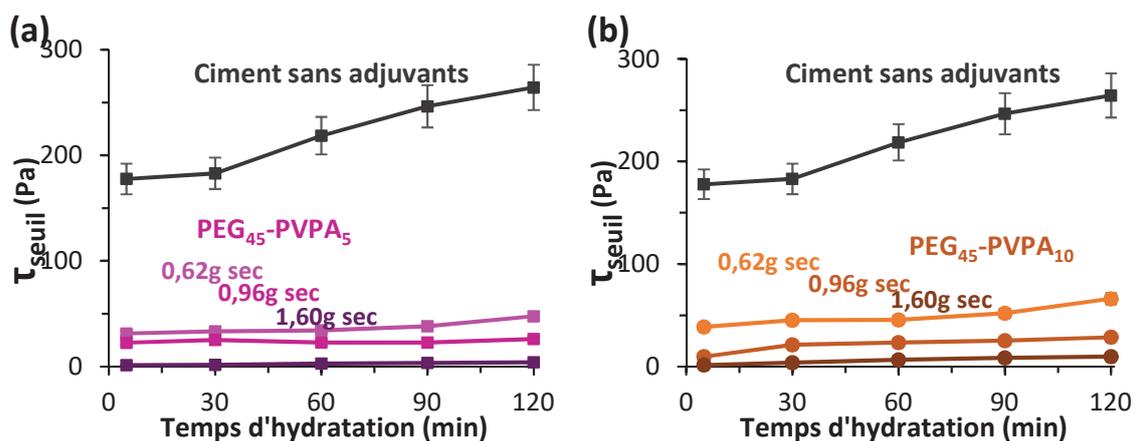


Figure 17 : Evolution de la contrainte seuil ( $\tau_{seuil}$ ) au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour (a) PEG<sub>45</sub>-*b*-PVPA<sub>5</sub> et (b) PEG<sub>45</sub>-*b*-PVPA<sub>10</sub> avec plusieurs quantités initialement ajoutées.

Par l'ajout du copolymère à blocs PEG<sub>45</sub>-*b*-PVPA, les contraintes seuil des pâtes de ciment ont beaucoup diminué (Figure 17). Malgré cette importante diminution, ces valeurs croissent légèrement au cours du temps.

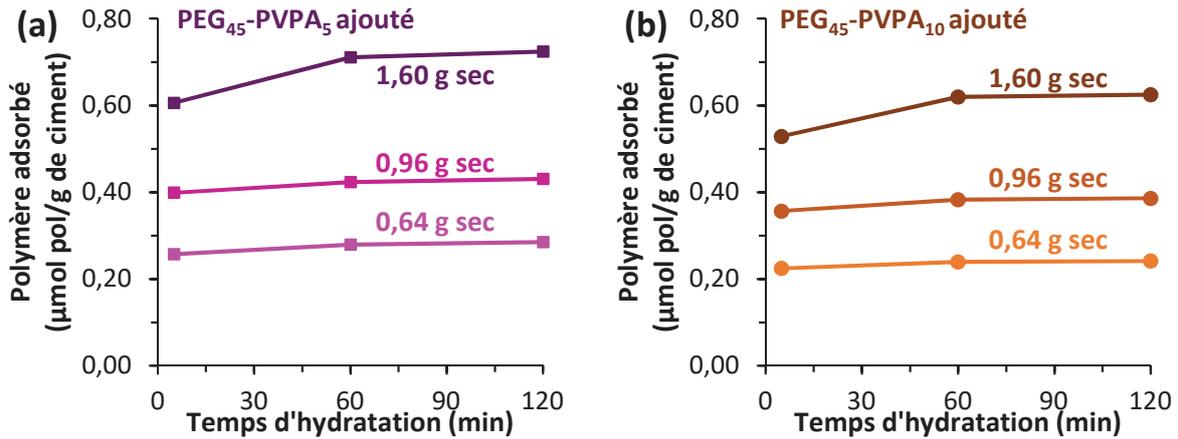


Figure 18 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour (a) PEG<sub>45</sub>-b-PVPA<sub>5</sub> et (b) PEG<sub>45</sub>-b-PVPA<sub>10</sub> avec plusieurs quantités initialement ajoutées.

D'après la Figure 18, la quantité de polymère adsorbé augmente très légèrement au cours du temps. Malgré cette faible augmentation d'adsorption des copolymères, la contrainte seuil ne diminue pas au cours de la prise. Une fois encore la quantité de polymère adsorbée ne permet pas de compenser l'augmentation de la surface spécifique des particules de ciment lors de l'hydratation [14–16].

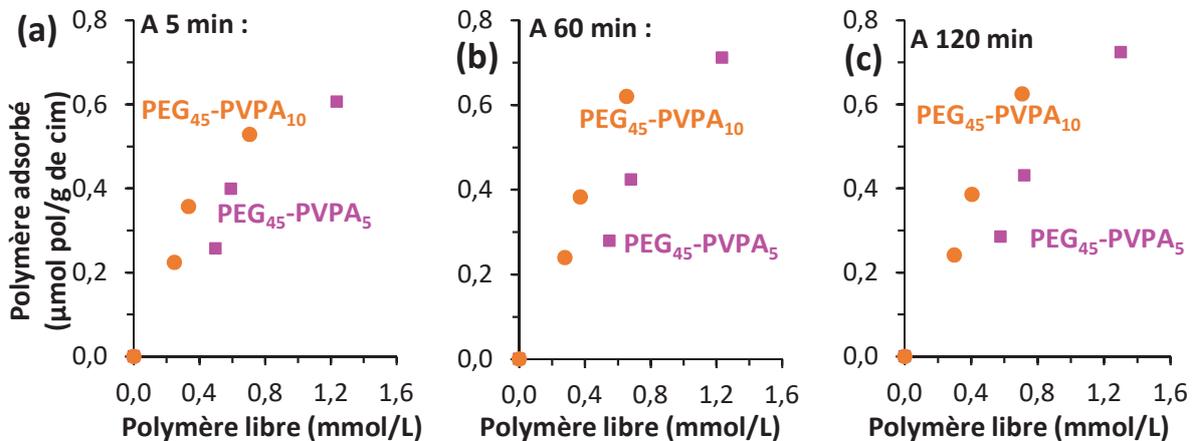


Figure 19 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère libre à différents instants de l'hydratation : 5min (a), 60min (b) et 120min (c).

A tous instants, la quantité de polymère adsorbé croît avec l'augmentation du nombre d'unités de VPA (Figure 19).

#### 4.2.3. Influence de la longueur des blocs PEG et PVPA sur les résultats des PEG-*b*-PVPA

Les PEG<sub>112</sub>-*b*-PVPA et les PEG<sub>45</sub>-*b*-PVPA ont été comparés. Les performances de ces copolymères à blocs ont été évaluées et confrontées à celles de SP<sub>réf</sub>.

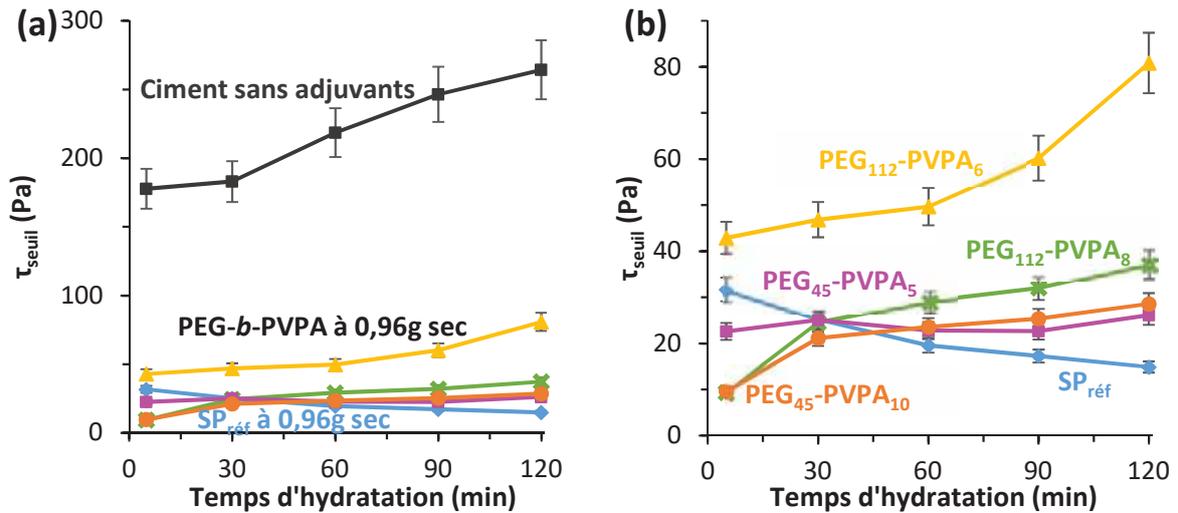


Figure 20 : Comparaison des évolutions de la contrainte seuil ( $\tau_{seuil}$ ) de pâte de ciment entre différents dosages de PEG-*b*-PVPA et de SP<sub>réf</sub> au cours de l'hydratation (a), avec un agrandissement au niveau des basses valeurs (b).

L'utilisation de copolymères à blocs PEG-*b*-PVPA a permis de diminuer significativement la contrainte seuil au cours du temps (Figure 20). L'augmentation du nombre d'unités de VPA réduit la contrainte seuil et l'utilisation de PEG<sub>45</sub> comme premier bloc semble donner de meilleurs résultats à moyens et longs termes. Le superplastifiant de référence SP<sub>réf</sub> possède de meilleures performances à partir de 90 minutes (Figure 20 (b)). Les PEG<sub>45</sub>-*b*-PVPA peuvent rivaliser avec les performances du SP<sub>réf</sub>.

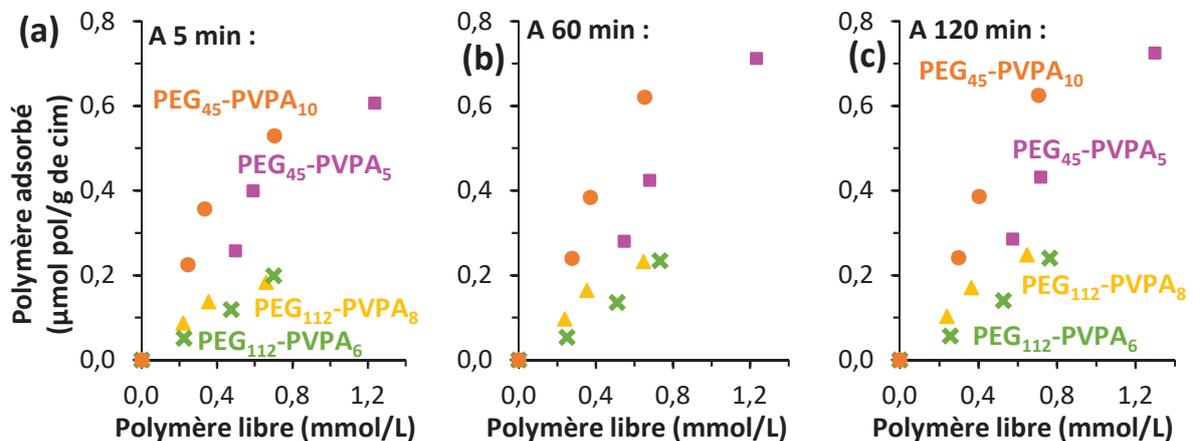


Figure 21 : Comparaison entre les quantités de polymère PEG-*b*-PVPA adsorbés en fonction de la quantité de polymère libre et l'adsorption du superplastifiant SP<sub>réf</sub> à différents instants de l'hydratation : 5min (a), 60min (b) et 120min (c).

Une légère augmentation du nombre d'unités de VPA accroît la quantité de polymère adsorbé de manière importante (Figure 21). Une meilleure adsorption permet une diminution des contraintes seuil, ce qui corrobore les résultats précédemment obtenus (Figure 20). L'influence de la longueur du premier bloc est moins marquée. Toutefois la quantité de polymère adsorbée des

PEG<sub>45</sub>-*b*-PVPA est supérieure à celle des PEG<sub>112</sub>-*b*-PVPA, cet effet provient d'une quantité molaire initiale de PEG<sub>45</sub>-*b*-PVPA supérieure à celles de PEG<sub>112</sub>-*b*-PVPA.

Tous les PEG-*b*-PVPA se situent dans le régime de Henry, c'est-à-dire dans un régime linéaire. Il est alors impossible de déterminer la pente pour  $\ln(C/Q)$  en fonction de  $Q^{5/6}$  et donc de d'obtenir les valeurs de densité de surface.

Les contraintes seuil augmentent avec le temps de prise lors de l'utilisation de PEG-*b*-PVPA. Toutefois ces copolymères sont capables de rivaliser, pour certaines d'entre eux, avec les propriétés du SP<sub>réf</sub>. Pour améliorer l'adsorption et donc la contrainte seuil des PEG-*b*-PVPA, qu'un nombre important d'unités de VPA dans le second bloc est à privilégier.

### 4.3. Diblocs PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA)

Des copolymères à bloc ont été synthétisés avec comme second bloc un mélange d'AA et de VPA. En effet différents rapports molaires entre VPA et AA ont été employés ainsi que l'utilisation du PEG<sub>45</sub> et du PEG<sub>112</sub>. D'après le modèle de Marques et Joanny [13], la densité adsorbée atteignable passe par un maximum lorsque le polymère est à la limite d'asymétrie, ce qui correspond à 8 unités dans le bloc adsorbant pour PEG<sub>45</sub> et 13 unités pour PEG<sub>112</sub>. L'objectif était de rester sur une structure voisine de celle à la limite d'asymétrie et donc de synthétiser :

1. un second bloc de 5 unités environ avec différents rapports entre le VPA et l'AA,
2. puis un second bloc composé de 5 unités de VPA auxquelles différents taux d'AA ont été incorporés.

Ces polymères ont été créés à partir des deux PEG disponibles (PEG<sub>45</sub> et PEG<sub>112</sub>) et sont récapitulés dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Récapitulatif des structures des copolymères à bloc PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) synthétisés et testés.

PEG utilisé	Critères visés	Structures obtenues	PEG utilisé	Critères visés	Structures obtenues
PEG <sub>112</sub> -X <sub>1</sub>	5 unités dans le second bloc	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>1,4</sub> - <i>s</i> -AA <sub>3,8</sub> )	PEG <sub>45</sub> -X <sub>1</sub>	5 unités dans le second bloc	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>1,5</sub> - <i>s</i> -AA <sub>3,7</sub> )
		PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>2,2</sub> - <i>s</i> -AA <sub>2,4</sub> )			PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>2,6</sub> - <i>s</i> -AA <sub>2,4</sub> )
		PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>2,8</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,15</sub> )			PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>3,6</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,24</sub> )
	5 unités de VPA dans le second bloc	PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>5,8</sub> - <i>s</i> -AA <sub>16,2</sub> )		5 unités de VPA dans le second bloc	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>4,7</sub> - <i>s</i> -AA <sub>15,4</sub> )
		PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>3,5</sub> - <i>s</i> -AA <sub>4,4</sub> )			PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>4,25</sub> - <i>s</i> -AA <sub>4,8</sub> )
		PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>4,7</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,5</sub> )			PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>4,4</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,5</sub> )

L'étude de ces copolymères à blocs a été séparée en deux groupes en fonction de la longueur du premier bloc (PEG<sub>45</sub> ou PEG<sub>112</sub>).

### 4.3.1. PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) à partir de PEG<sub>112</sub>

L'étude des PEG<sub>112</sub>-*b*-P(VPA-*s*-AA) a d'abord été menée, les expériences ont été réalisées suivant le protocole PE 5.2 décrit dans la partie expérimentale. Les résultats (contrainte seuil et adsorption) ont été présentés sous forme de graphiques, pour une meilleure compréhension.

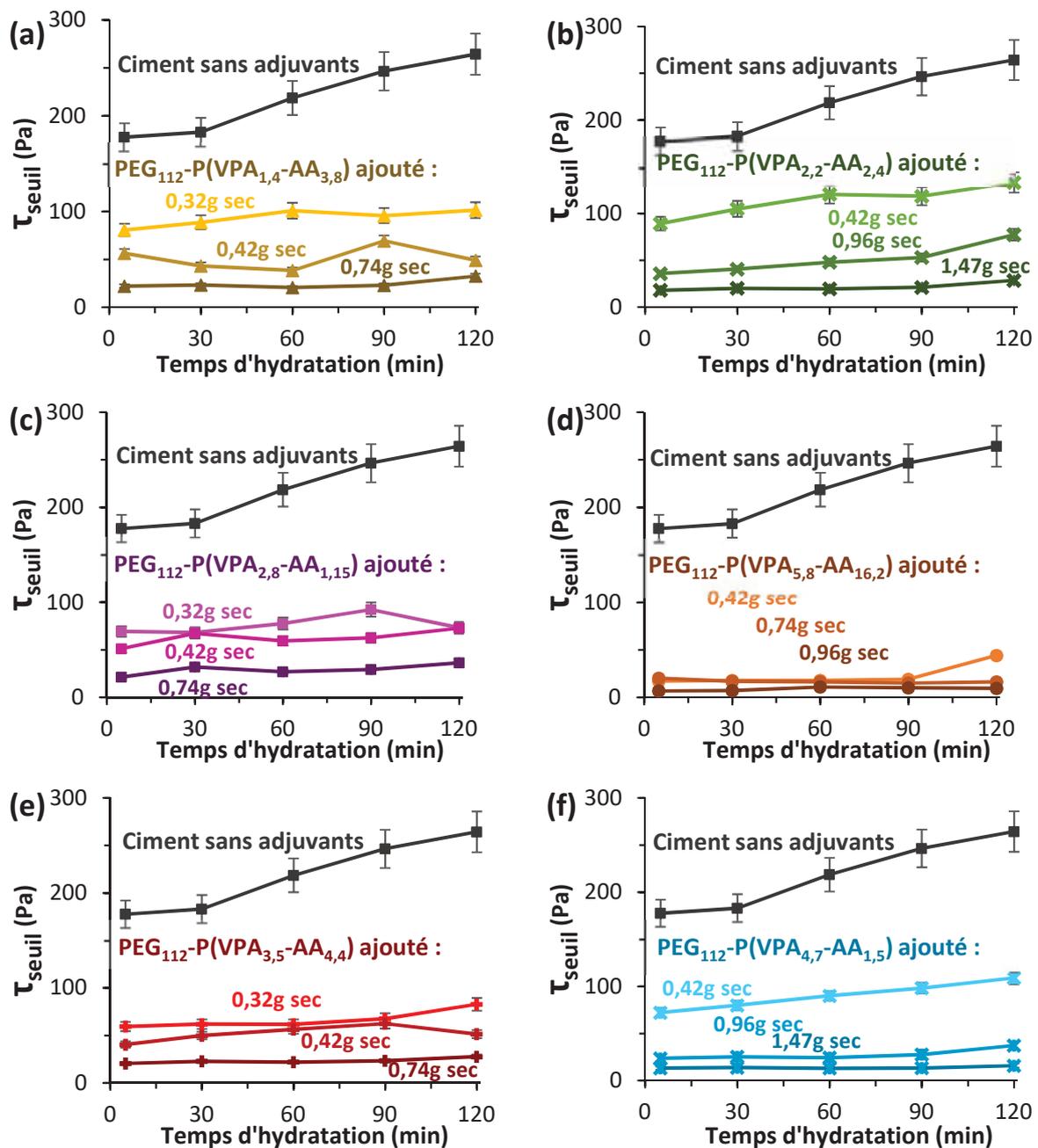


Figure 22 : Evolution de la contrainte seuil ( $\tau_{seuil}$ ) au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour différents PEG<sub>112</sub>-*b*-P(VPA-*s*-AA) avec plusieurs quantités initialement ajoutées.

Les contraintes seuil ont été représentées à différents instants de l'hydratation des pâtes de ciment (Figure 22). En augmentant le dosage de copolymères dans la pâte de ciment, les contraintes seuil sont plus faibles. Les contraintes seuil mesurées ont tendance à augmenter au cours de la prise malgré l'emploi des copolymères. Cependant une réelle diminution a été notée par rapport aux valeurs obtenues du ciment sans adjuvants. Les PEG<sub>112</sub>-b-P(VPA-s-AA) ont permis une meilleure fluidité de la pâte de ciment.

La quantité de polymère adsorbé au cours de la prise a été représentée sur la Figure 23.

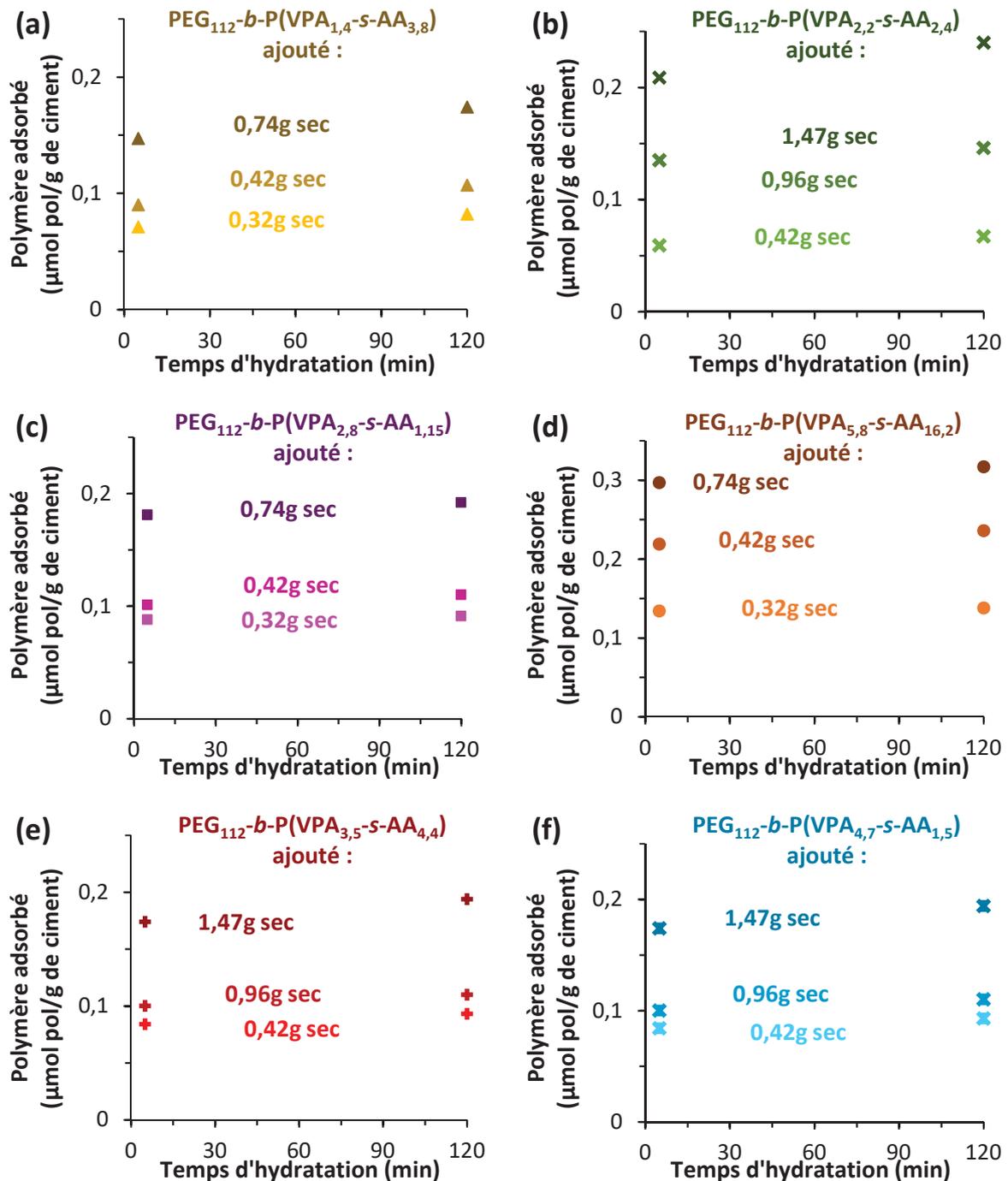


Figure 23 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour les PEG<sub>112</sub>-b-P(VPA-s-AA) à différents dosages.

La quantité de polymère adsorbé augmente avec le temps de prise pour les divers dosages (Figure 23), aucune désorption a été constatée. Or la contrainte seuil augmente avec la prise même en présence des copolymères à bloc. Ce phénomène provient sans doute d'un accroissement de la surface spécifique du ciment [14–16], qui n'est pas compensé par l'augmentation de la quantité de polymère adsorbé.

Afin de pouvoir approfondir la compréhension des résultats, deux paramètres ont été étudiés : le rapport molaire entre les unités de VPA et les unités d'AA, et la longueur du second bloc.

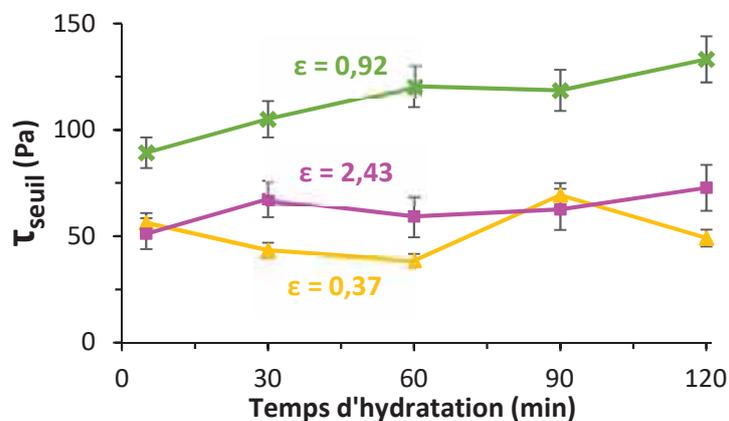
#### 4.3.1.1. Influence du rapport VPA/AA dans le second bloc

Le premier paramètre étudié est la composition du second bloc. En effet la longueur du second bloc est maintenue constante, seul le rapport entre les unités de VPA et celles d'AA a été évalué. Les polymères utilisés sont détaillés dans le Tableau 2 avec l'emploi du paramètre  $\epsilon$  qui représente le rapport entre le nombre d'unités VPA et le nombre d'unités d'AA dans le second bloc.

**Tableau 2 : Présentation des structures des copolymères à blocs PEG<sub>112</sub>-b-P(VPA-s-AA) employés ainsi que du paramètre  $\epsilon$  associé.**

Structures	$\epsilon = \frac{\text{Unités VPA}}{\text{Unités AA}}$
PEG <sub>112</sub> -b-P(VPA <sub>1,4</sub> -s-AA <sub>3,8</sub> )	0,37
PEG <sub>112</sub> -b-P(VPA <sub>2,2</sub> -s-AA <sub>2,4</sub> )	0,92
PEG <sub>112</sub> -b-P(VPA <sub>2,8</sub> -s-AA <sub>1,15</sub> )	2,43

L'évolution de la contrainte seuil de ces trois copolymères a été étudiée pour un dosage de 0,42g de copolymère ajouté sec (Figure 24).



**Figure 24 : Evolution de la contrainte seuil ( $\tau_{\text{seuil}}$ ) au cours de l'hydratation de la pâte de ciment à 0,42g sec de PEG<sub>112</sub>-b-P(VPA-s-AA) ajouté pour différentes valeurs de  $\epsilon$ .**

Les contraintes seuil les plus basses sont obtenues avec  $\epsilon$  égale à 0,37 et 2,43. Avec  $\epsilon$  proche de 1, les contraintes seuil obtenues sont plus élevées qu'avec les autres copolymères.

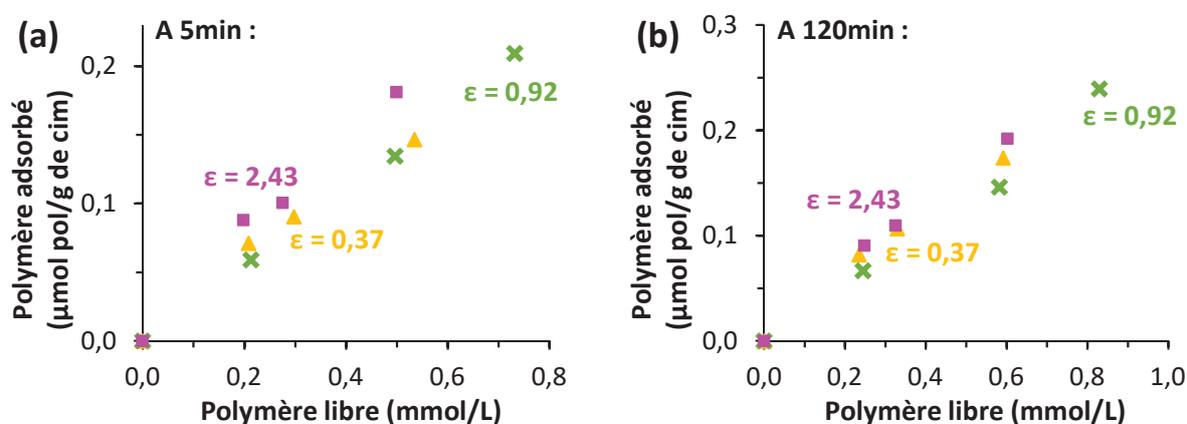


Figure 25 : Evolution pour les PEG<sub>112</sub>-*b*-P(VPA-*s*-AA) pour différents  $\epsilon$  de la quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère libre à 5min (a) et 120min (b) de temps d'hydratation.

D'après la Figure 25, les quantités de copolymère adsorbé pour les différents  $\epsilon$  sont très proches. Cependant pour  $\epsilon$  égale à 0,92, l'adsorption est légèrement plus faible, ce qui pourrait expliquer des contraintes seuil plus hautes pour ce système.

Le rapport entre le nombre d'unités de VPA et d'AA ne semble pas avoir d'influence majeure sur l'adsorption des copolymères et par conséquent sur la contrainte seuil. Malgré tout, pour  $\epsilon$  proche de 1, les résultats obtenus sont moins bons que dans les autres cas.

#### 4.3.1.2. Influence de la longueur du second bloc

La composition du second bloc n'ayant que peu d'importance, l'influence de la longueur du second bloc a été examinée. Les copolymères étudiés sont présentés dans le Tableau 3 avec comme paramètre de référence  $N_A$  qui correspond au nombre total d'unité dans le second bloc.

Tableau 3 : Présentation des structures des copolymères à bloc PEG<sub>112</sub>-*b*-P(VPA-*s*-AA) employés ainsi que du paramètre  $N_A$  associée.

Structures	$N_A$
PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>5,8</sub> - <i>s</i> -AA <sub>16,2</sub> )	22
PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>3,5</sub> - <i>s</i> -AA <sub>4,4</sub> )	7,9
PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>4,7</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,5</sub> )	6,2
PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>2,8</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,15</sub> )	4,0

L'évolution de la contrainte seuil de ces quatre copolymères a été étudiée pour un dosage de 0,42g de copolymère ajouté sec (Figure 26).

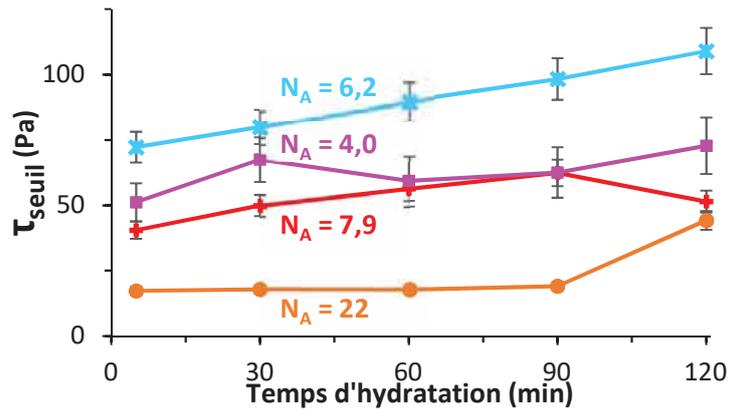


Figure 26 : Evolution de la contrainte seuil ( $\tau_{seuil}$ ) au cours de l'hydratation de la pâte de ciment à 0,42g sec de PEG<sub>112</sub>-b-P(VPA-S-AA) ajouté pour différentes valeurs de  $N_A$ .

Les contraintes seuils diminuent avec l'augmentation de  $N_A$ . Seules les valeurs pour  $N_A = 4,0$  ne suivent pas cet effet. Cependant ces contraintes seuils ont été comparés sur le seul dosage commun, d'autres comparaisons auraient été nécessaires pour confirmer cette différence.

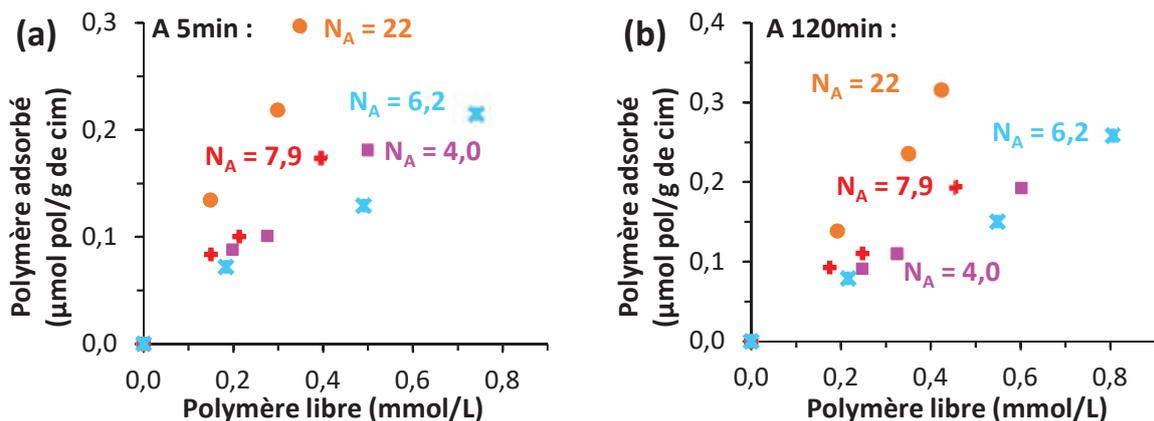


Figure 27 : Evolution pour les PEG<sub>112</sub>-b-P(VPA-S-AA) pour différents  $\epsilon$  de la quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère libre à 5min (a) et 120min (b) de temps d'hydratation.

Quant aux isothermes d'adsorption (Figure 27), ils sont similaires pour  $N_A$  égales à 6,2 et 4,0. Toutefois l'augmentation du nombre  $N_A$  favorise l'adsorption des copolymères à la surface des particules.

En résumé, le rapport entre les unités de VPA et d'AA n'a pas d'effet sur les propriétés, mais l'augmentation du nombre d'unités dans le bloc adsorbeur (second bloc) améliore l'adsorption et diminue donc la contrainte seuil au cours du temps d'ouvrabilité.

4.3.2. PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) à partir de PEG<sub>45</sub>

Finalement les copolymères diblocs PEG<sub>45</sub>-*b*-P(VPA-*s*-AA) ont été étudiés et utilisés selon le protocole PE 5.2 décrit dans la partie expérimentale. La forme graphique des différents résultats (contrainte seuil et adsorption) a été privilégiée afin de faciliter la compréhension.

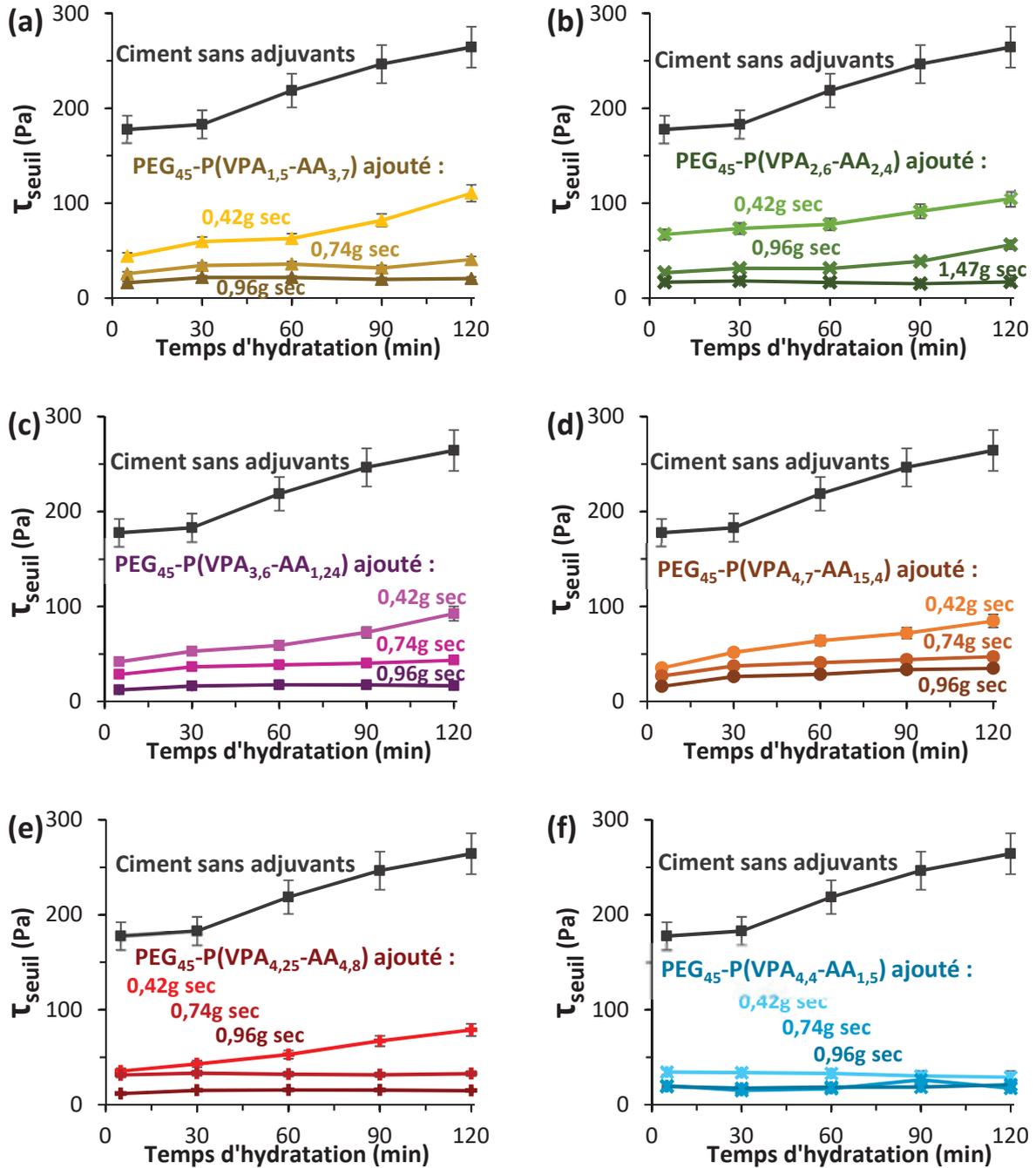


Figure 28 : Evolution de la contrainte seuil ( $\tau_{seuil}$ ) au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour différents PEG<sub>45</sub>-*b*-P(VPA-*s*-AA) avec plusieurs quantités initialement ajoutées.

La Figure 28 représente les contraintes à différents instants de la prise des pâtes de ciment pour les divers copolymères à blocs et à plusieurs dosages. Les contraintes seuil mesurées ont

tendance à augmenter au cours de la prise. Malgré tout, une forte diminution a été démontrée par rapport aux valeurs obtenues du ciment sans adjuvants. Les PEG<sub>45</sub>-*b*-P(VPA-*s*-AA) induisent une meilleure fluidité de la pâte du ciment.

Quant à la quantité de polymère adsorbé au cours de la prise, elle a été représentée sur la Figure 29.

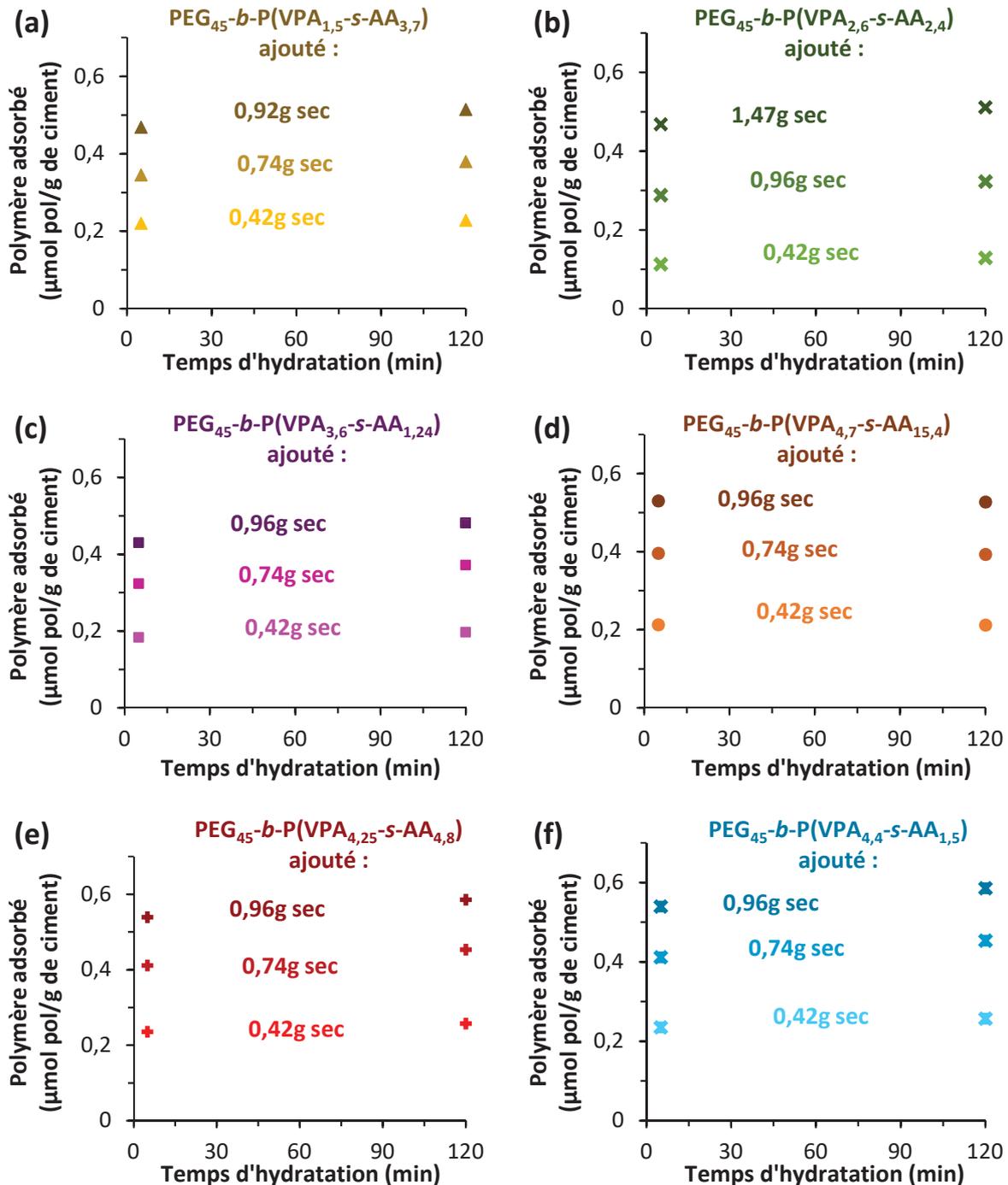


Figure 29 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour les PEG<sub>45</sub>-*b*-P(VPA-*s*-AA) à différents dosages.

Malgré l'augmentation croissante de l'adsorption au cours de la prise (Figure 29), les contraintes seuil augmentent au cours du temps. Ce phénomène provient d'un accroissement de la surface spécifique du ciment [14–16], qui n'est pas compensé par l'augmentation de la quantité de polymère adsorbé.

Pour une meilleure compréhension, deux paramètres ont été étudiés : le rapport molaire entre les unités de VPA et les unités d'AA, et la longueur du second bloc.

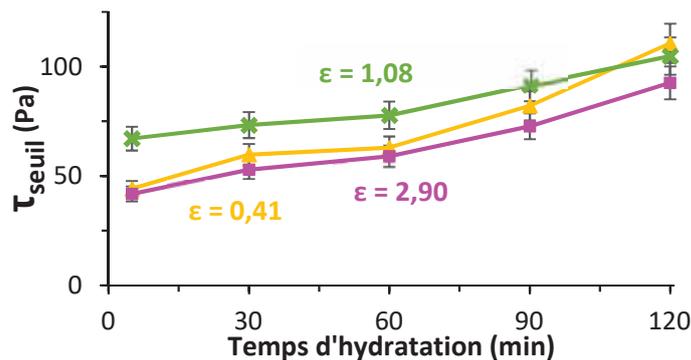
#### 4.3.2.1. Influence du rapport VPA/AA dans le second bloc

Le premier paramètre étudié est la composition du second bloc. En effet la longueur du second bloc est maintenue constante, seul le rapport (noté  $\epsilon$ ) entre les unités de VPA et celles d'AA a été évalué. Les polymères utilisés sont présentés dans le Tableau 4.

**Tableau 4 : Présentation des structures des copolymères à blocs PEG<sub>45</sub>-b-P(VPA-s-AA) employés ainsi que du paramètre  $\epsilon$  associé.**

Structures	$\epsilon = \frac{\text{Unités VPA}}{\text{Unités AA}}$
PEG <sub>45</sub> -b-P(VPA <sub>1,5</sub> -s-AA <sub>3,7</sub> )	0,41
PEG <sub>45</sub> -b-P(VPA <sub>2,6</sub> -s-AA <sub>2,4</sub> )	1,08
PEG <sub>45</sub> -b-P(VPA <sub>3,6</sub> -s-AA <sub>1,24</sub> )	2,90

L'évolution des contraintes seuil au cours de la prise a été étudiée en présence de 0,42g sec de copolymère (Figure 30).



**Figure 30 : Evolution de la contrainte seuil ( $\tau_{\text{seuil}}$ ) au cours de l'hydratation de la pâte de ciment à 0,42g sec de PEG<sub>45</sub>-b-P(VPA-s-AA) ajouté pour différentes valeurs de  $\epsilon$ .**

Les contraintes seuil sont relativement proches les unes des autres pour les différents  $\epsilon$ . Cependant avec  $\epsilon$  proche de 1, les contraintes seuil obtenues sont légèrement supérieures par rapport aux autres.

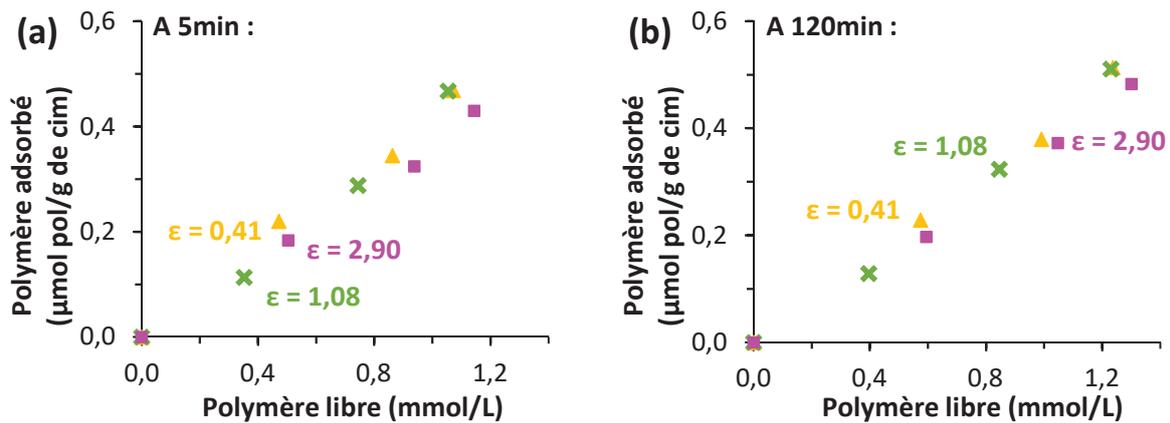


Figure 31 : Evolution pour les PEG<sub>45</sub>-b-P(VPA-s-AA) pour différents  $\epsilon$  de la quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère libre à 5min (a) et 120min (b) du temps d'hydratation.

Les isothermes d'adsorption pour les différents  $\epsilon$  sont similaires (Figure 31). Cette constatation explique les effets très proches sur la rhéologie des pâtes de ciment.

Le rapport entre le nombre d'unités de VPA et celui d'AA n'influence pas l'adsorption des copolymères et par conséquent n'a pas d'influence de premier ordre sur la contrainte seuil. La valeur de  $\epsilon$  n'est pas un critère important. Ces conclusions sont valables pour un premier bloc composé à partir de PEG<sub>112</sub> ou de PEG<sub>45</sub>.

#### 4.3.2.2. Influence de la longueur du second bloc

La composition du second bloc n'ayant pas d'importance, l'influence de la longueur du second bloc a été examinée. Les copolymères étudiés sont présentés dans le Tableau 5 avec comme paramètre de référence  $N_A$  qui correspond au nombre total d'unité dans le second bloc.

Tableau 5 : Présentation des structures des copolymères à bloc PEG<sub>45</sub>-b-P(VPA-s-AA) employés ainsi que du paramètre  $N_A$  associée.

Structures	$N_A$
PEG <sub>45</sub> -b-P(VPA <sub>4,7</sub> -s-AA <sub>15,4</sub> )	20,1
PEG <sub>45</sub> -b-P(VPA <sub>4,25</sub> -s-AA <sub>4,8</sub> )	9,1
PEG <sub>45</sub> -b-P(VPA <sub>4,4</sub> -s-AA <sub>1,5</sub> )	5,9
PEG <sub>45</sub> -b-P(VPA <sub>3,6</sub> -s-AA <sub>1,24</sub> )	4,8

L'évolution de la contrainte seuil de ces copolymères a été étudiée pour un dosage de 0,42 g de copolymère ajouté sec (Figure 32).

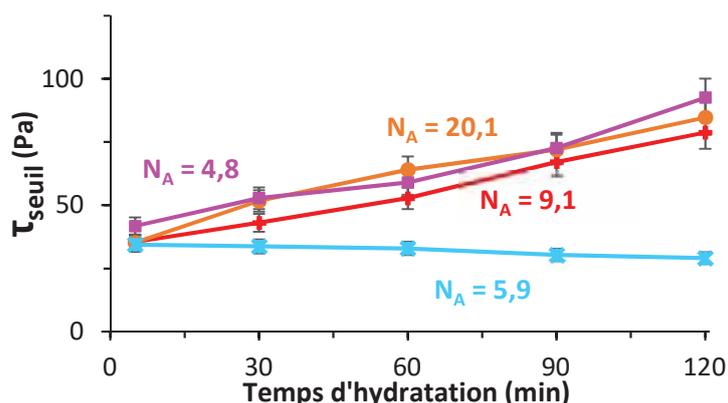


Figure 32 : Evolution de la contrainte seuil ( $\tau_{\text{seuil}}$ ) au cours de l'hydratation de la pâte de ciment à 0,42g sec de PEG<sub>45</sub>-b-P(VPA-s-AA) ajouté pour différentes valeurs de  $N_A$ .

Les contraintes seuil sont quasiment identiques pour trois copolymères. Alors que pour  $N_A$  égale à 5,9, les contraintes seuil sont significativement inférieures comparés aux autres.

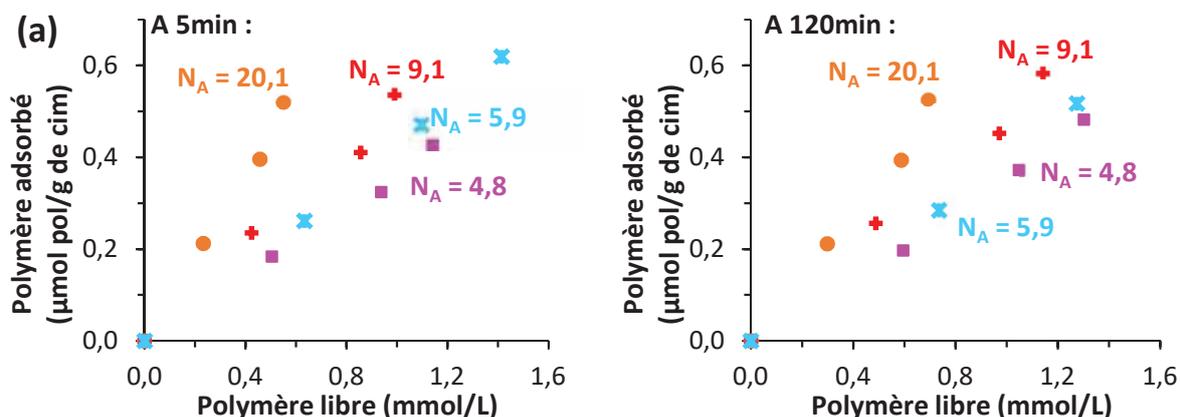


Figure 33 : Evolution pour les PEG<sub>45</sub>-b-P(VPA-s-AA) pour différents  $\epsilon$  de la quantité de polymère adsorbé en fonction de la quantité de polymère libre à 5min (a) et 120min (b) du temps d'hydratation.

D'après les isothermes d'adsorption (Figure 33), l'adsorption des copolymères croît avec l'augmentation du nombre  $N_A$ . La longueur du second bloc permet de moduler l'adsorption des copolymères à la surface des particules.

Cependant, une amélioration de l'adsorption ne signifie pas tout le temps une diminution de la contrainte seuil. En effet la conformation adoptée par les copolymères à blocs à la surface des particules est très importante. Le bloc composé de PEG doit s'étendre dans le liquide interstitiel pour obtenir une répulsion stérique, et non s'aplatir sur la surface de la particule de ciment. Lorsque le bloc adsorbant est trop long, ce phénomène peut apparaître. Le modèle de Marques et Joanny prévoit un optimum pour la structure du polymère qui est la limite d'asymétrie.

Avec PEG<sub>45</sub>-b-P(VPA-s-AA), les meilleurs résultats recherchés ont été obtenus pour  $N_A$  égale à 5,9.

Finalement, le rapport entre les unités de VPA et d'AA n'a pas d'effet sur les propriétés, et plus l'augmentation de la longueur du second bloc améliore l'adsorption. Cependant les meilleurs résultats par rapport à la rhéologie ont été obtenus pour la structure chimique PEG<sub>45</sub>-*b*-P(VPA-*s*-AA)<sub>6</sub>.

### 4.3.3. Influence de la longueur du PEG sur les résultats des PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA)

L'effet de la longueur du bloc PEG a également été étudié. Pour une meilleure comparaison, les blocs P(VPA-*s*-AA) employés ont des structures proches comme détaillé dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Structures des différents copolymères PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) étudiés avec leur paramètre  $N_A$  associé.

Structures des copolymères à partir de PEG <sub>112</sub>	$N_A$	Structures des copolymères à partir de PEG <sub>45</sub>	$N_A$
PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>2,8</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,15</sub> )	4,0	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>3,6</sub> - <i>s</i> -AA <sub>1,24</sub> )	4,8
PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>3,5</sub> - <i>s</i> -AA <sub>4,4</sub> )	7,9	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>4,25</sub> - <i>s</i> -AA <sub>4,8</sub> )	9,1
PEG <sub>112</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>5,8</sub> - <i>s</i> -AA <sub>16,2</sub> )	22,0	PEG <sub>45</sub> - <i>b</i> -P(VPA <sub>4,7</sub> - <i>s</i> -AA <sub>15,4</sub> )	20,1

La comparaison des contraintes seuil a été réalisée pour un dosage de 0,42 g sec de copolymère ajouté (Figure 34).

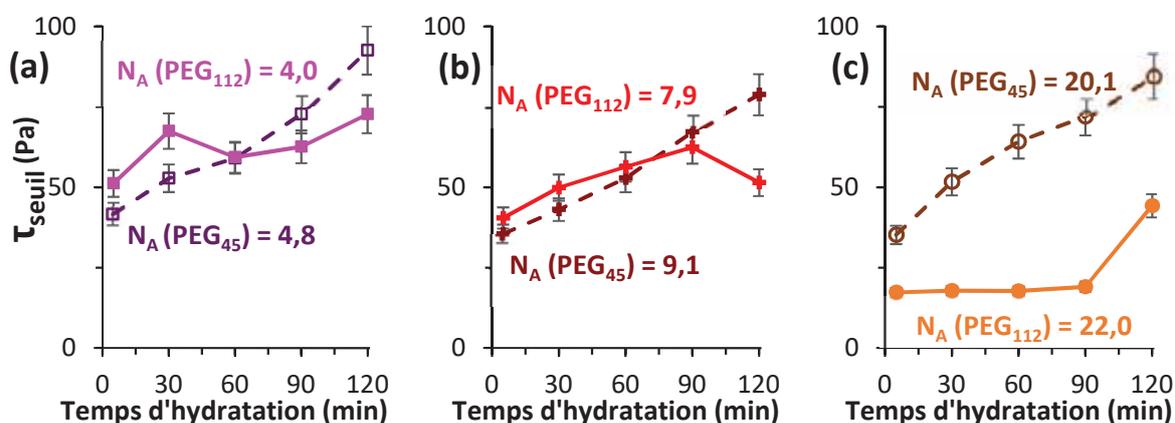


Figure 34 : Comparaison des contraintes seuil au cours de l'hydratation entre les deux longueurs du premier bloc pour différentes valeurs de  $N_A$ .

Les contraintes seuils entre les PEG<sub>45</sub> et PEG<sub>112</sub> sont très proches pour les différents  $N_A$  (Figure 34) sauf pour  $N_A$  supérieur à 20. Cette différence observée peut provenir de l'aplatissement des chaînes PEG<sub>45</sub> sur la surface des particules comme décrit précédemment, empêchant les copolymères de jouer leur rôle de répulsion stérique et comme prédit par le modèle de Marques et Joanny.

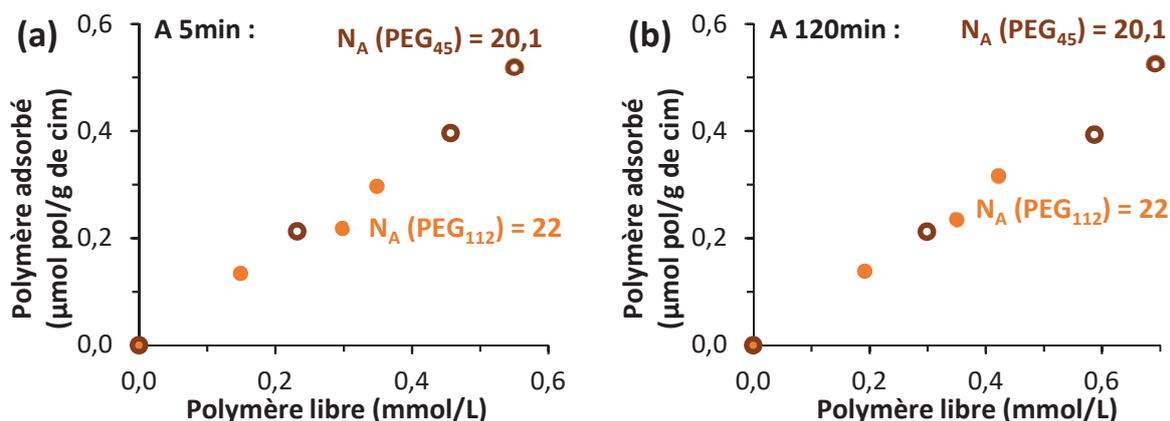


Figure 35 : Isothermes d'adsorption des PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) pour NA supérieur à 20 à 5min (a) et 120min (b) du temps d'hydratation.

Seuls les isothermes pour  $N_A$  élevé ont été représentés (Figure 35), mais les mêmes résultats ont été obtenus avec les autres  $N_A$ . En effet les mêmes isothermes ont été obtenus pour PEG<sub>45</sub> et PEG<sub>112</sub>. L'adsorption des PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) ne semble pas dépendre de la taille du premier bloc.

Pour les PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA), la composition du second bloc n'a pas d'importance, seule sa longueur a un effet. L'adsorption croît avec l'augmentation du nombre d'unités dans le second bloc. Toutefois pour PEG<sub>45</sub>-*b*-P(VPA-*s*-AA), les meilleurs résultats concernant la rhéologie ont été obtenus avec un bloc adsorbeur de 6 unités.

La taille du premier bloc PEG ne modifie ni l'adsorption, ni la rhéologie des pâtes de ciment pour une masse initialement ajoutée identique.

#### 4.4. Comparaison des propriétés des différents copolymères diblocs linéaires

La comparaison entre les différentes structures des copolymères diblocs linéaires a été réalisée dans cette partie. Pour chaque type de copolymère, uniquement la structure ayant donné les meilleurs résultats a été utilisée dans la suite.

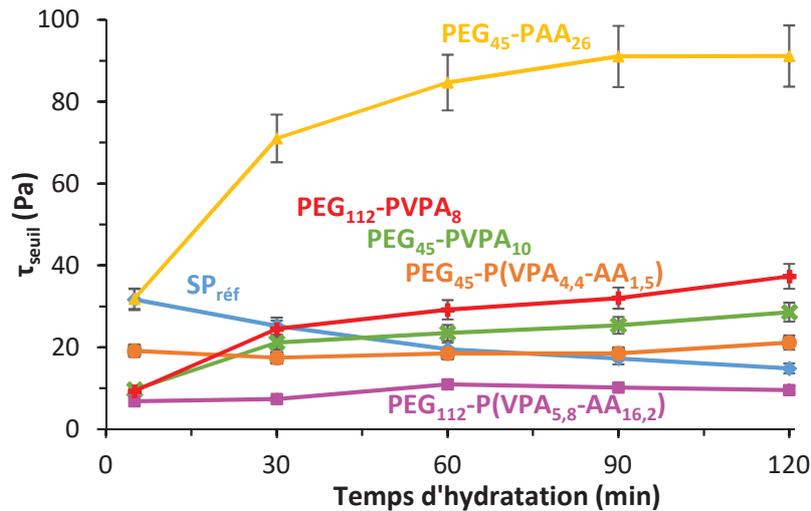


Figure 36 : Comparaison de l'évolution des contraintes seuil ( $\tau_{\text{seuil}}$ ) de pâte de ciment entre différents copolymères linéaires et de SP<sub>réf</sub> au cours de l'hydratation à un dosage de 0,96 g sec.

La comparaison des contraintes seuil a été réalisée à un dosage de 0,96 g sec pour chacun des adjuvants (Figure 36). Les PEG-*b*-PAA possèdent les contraintes seuil les plus élevées, même si ces polymères peuvent améliorer la fluidité des pâtes de ciment, elles n'arrivent pas à rivaliser avec les autres adjuvants utilisés.

Les copolymères PEG-*b*-PVPA et le PEG<sub>45</sub>-*b*-P(VPA<sub>4,4</sub>-*s*-AA<sub>1,5</sub>) ont des effets proches de ceux obtenus avec le superplastifiant de référence. Quant au PEG<sub>112</sub>-*b*-P(VPA<sub>5,8</sub>-*s*-AA<sub>16,2</sub>), ce copolymère procure une fluidité à la pâte de ciment supérieure aux autres adjuvants.

Lors des différentes études, l'utilisation uniquement d'AA dans le second bloc induit un phénomène de désorption. L'emploi de VPA dans le second bloc est nécessaire pour une meilleure adsorption, or l'usage seul de VPA comme second bloc n'est pas nécessaire, un mélange entre VPA et AA peut convenir. Le rapport entre le VPA et l'AA n'a pas d'influence sur la rhéologie et l'adsorption.

La synthèse d'un copolymère à blocs linéaire ayant des propriétés sur la rhéologie des pâtes de ciment meilleures que celles obtenues avec le SP<sub>réf</sub> a été atteinte.

## 5. Copolymères diblocs peigne-linéaire : vers une nouvelle génération de superplastifiants

L'utilisation d'une nouvelle structure de copolymères a été utilisée dans cette partie. Leur propriétés en tant que superplastifiants ont été évaluée dans les pâtes de ciment.

## 5.1. Caractérisation de la structure

L'influence de la morphologie du copolymère a été étudiée dans cette partie, en effet le copolymère à blocs utilisé n'est plus linéaire mais peigne-linéaire comme représenté sur le Schéma 4.

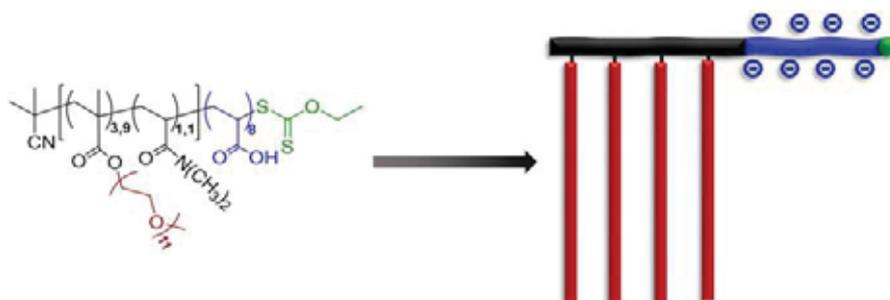


Schéma 4 : Formule chimique du copolymère à blocs peigne-linéaire avec sa représentation schématique.

Le copolymère employé est constitué d'un premier bloc composé de MPEGMA et de DMA qui servira de bloc espaceur et d'un bloc adsorbeur composé d'AA. La structure chimique détaillée de ce polymère est représentée sur le Schéma 4.

## 5.2. Propriétés superplastifiantes de P(MPEGMA-*s*-DMA)-*b*-PAA

L'étude des P(MPEGMA<sub>3,9</sub>-*s*-DMA<sub>1,1</sub>)-*b*-PAA<sub>8</sub> a été réalisée sur des pâtes de ciment suivant le protocole PE 5.2 décrit dans la partie expérimentale. Les caractérisations effectuées (contrainte seuil et adsorption) ont été présentées majoritairement sous forme de graphiques et de figures.

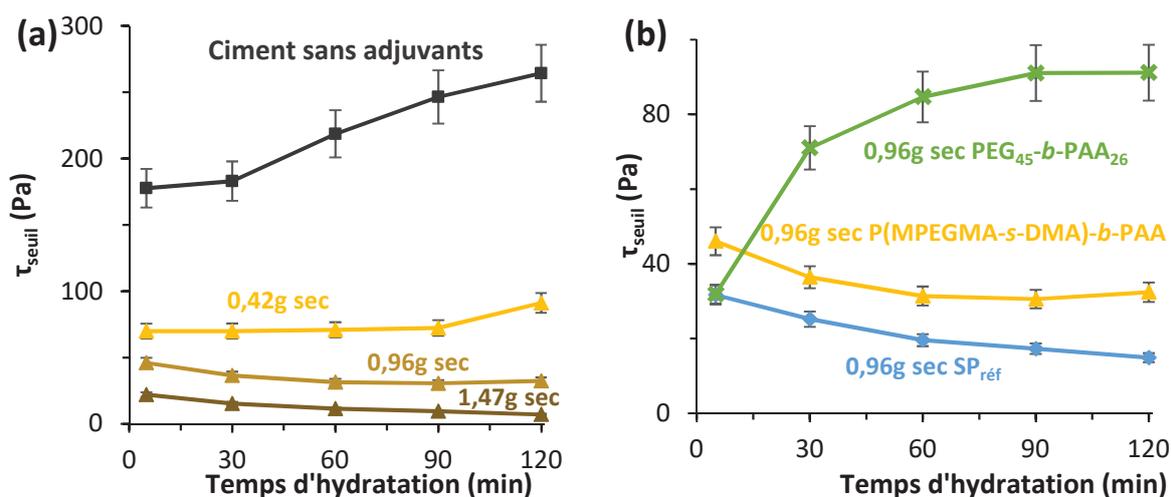


Figure 37 : Evolution de la contrainte seuil ( $\tau_{seuil}$ ) au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour différents dosages de P(MPEGMA-*b*-DMA)-*s*-PAA comparé à celle du ciment sans adjuvant (a) et au SP<sub>ref</sub> et à PEG<sub>45</sub>-*b*-PAA<sub>26</sub> (b).

L'ajout du copolymère à blocs a permis de diminuer la contrainte seuil des pâtes de ciment et l'accroissement du dosage augmente la fluidité du ciment (Figure 37 (a)). De plus pour les deux plus forts dosages, les contraintes seuil obtenues diminuent au cours du temps de prise.

Le copolymère P(MPEGMA-*s*-DMA)-*b*-PAA fournit de meilleurs résultats que le copolymère PEG-PAA le plus performant. Ce nouveau polymère procure des propriétés voisines à celles du SP<sub>réf</sub>, dont il convient de rappeler la nature phosphonate (Figure 37 (b)).

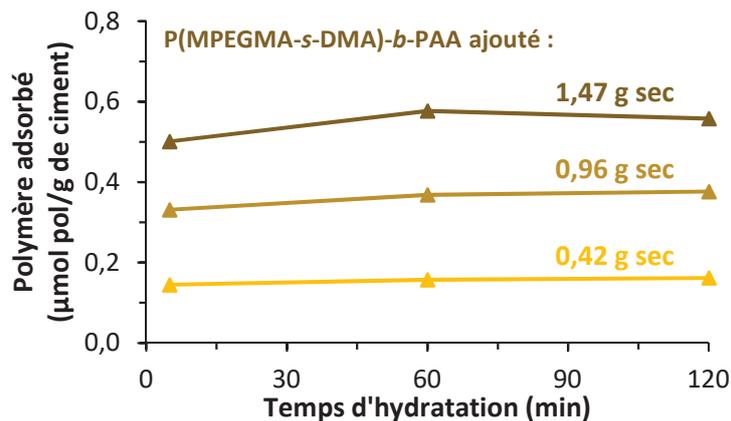


Figure 38 : Evolution de la quantité de polymère adsorbé au cours de l'hydratation de la pâte de ciment pour différents dosages de P(MPEGMA-*s*-DMA)-*b*-PAA.

Malgré un second bloc composé d'AA, la quantité de ce copolymère adsorbée croît au cours de l'hydratation des pâtes de ciment (Figure 38). Aucune désorption n'a été observée contrairement aux expériences menées avec PEG-*b*-PAA.

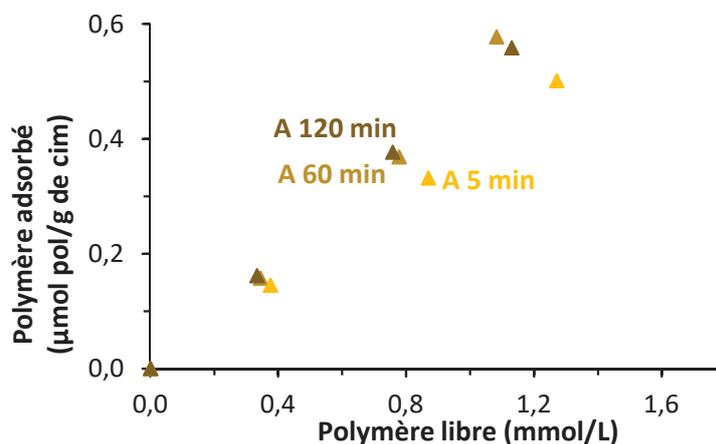


Figure 39 : Isothermes représentant l'évolution de la quantité de P(MPEGMA-*s*-DMA)-*b*-PAA adsorbée en fonction de la quantité de polymère libre à différents instants de temps d'hydratation.

D'après les isothermes (Figure 39), la saturation n'est pas atteinte pour ces dosages. Les P(MPEGMA-*s*-DMA)-*b*-PAA ont une capacité à s'adsorber croissante au cours du temps d'hydratation.

Ce nouveau copolymère à blocs ne se désorbe pas au cours de la prise contrairement aux PEG-*b*-PAA. Même si les contraintes seuil ne sont pas meilleures que celles du SP<sub>réf</sub>, d'autres paramètres pourraient être utilisés pour les améliorer. En effet l'augmentation du nombre d'unités dans le bloc adsorbant et/ou l'utilisation de VPA dans le second bloc sont des pistes à explorer.

## 6. Conclusions et Perspectives

L'étude d'une première génération composée de diblocs linéaires à base de PEG, d'AA et de VPA avec des longueurs de PEG variables et de composition VPA/AA variée. L'utilisation de copolymères diblocs linéaires a permis de révéler que pour éviter la désorption, le second bloc ne doit pas être composé uniquement d'AA.

Dans le cas d'un second bloc constitué uniquement de VPA, les fluidités obtenues rivalisent avec celles obtenues avec le superplastifiant de référence. Cependant les contraintes seuil des PEG-*b*-PVPA augmentent au cours de la prise.

Concernant les copolymères linéaires PEG-*b*-PAA et PEG-*b*-PVPA, l'utilisation de PEG<sub>45</sub> comme premier bloc est plus efficace pour fluidifier les pâtes de ciment. Pour les copolymères PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA), la longueur du premier bloc n'a pas d'influence sur les propriétés. Malgré tout, l'augmentation du nombre d'unités dans le second bloc améliore la fluidité. Les meilleurs résultats ont été obtenus pour un copolymère linéaire PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA) avec un nombre important d'unités dans le second bloc.

La nouvelle structure copolymère à bloc peigne-linéaire a fourni des résultats très prometteurs. Toutefois, il serait intéressant de tester cette structure mais en faisant varier la longueur du premier et du second bloc. De plus l'emploi de VPA dans le second bloc avec ou sans AA pourrait présenter également un grand intérêt à la vue des résultats obtenus avec les copolymères linéaires.

## 7. Partie expérimentale

### PE 5.1 : Protocole de la préparation des pâtes de ciment sans adjuvants

La pâte de ciment a été réalisée suivant le protocole suivant. Le ciment utilisé est le CEM I 52,5N CE PM-ES CP2 NF de la cimenterie du Havre (LafargeHolcim). Pour une masse totale visée de 600g, 330,64g de ciment a été préparé avec 176,35g de sable Millisil C4 0/0,160μm, 27,37g de

fumée de silice et 65,64g de sable Palvadeau 0/0,315. Le rapport eau/ciment (E/C) de 0,65 et le rapport eau/liant (E/L) est de 0,40. 216,31g d'eau de ville a été placée dans un bol, puis malaxée à l'aide d'un malaxeur Kenwood muni d'une pale feuille de sauge. Le mélange contenant le ciment est alors incorporé à l'eau de ville, toujours sous malaxage.

La pâte de ciment obtenue est alors étudiée à l'aide d'un rhéomètre Kinexus (Malvern Instruments) dans un godet (réf. PC34 SL0011 SS) avec une géométrie à ailettes (réf. 4V25 SR 1369 SS). Un protocole en paliers décroissants de contrainte a été choisi, chaque point étant pris à l'état stationnaire. Les bornes de contrainte ont été d'abord déterminées en mesurant les contraintes à appliquer pour obtenir 200 et  $0,1s^{-1}$ .

A différents moments de la prise, une partie de la pâte a été filtrée sur Büchner afin de prélever l'eau interstitielle dont la teneur en COT a ensuite été mesurée.

### PE 5.2 : Protocole de la préparation des pâtes de ciment avec adjuvants

La pâte de ciment a été réalisée suivant le protocole suivant. Le ciment utilisé est le CEM I 52,5N CE PM-ES CP2 NF de la cimenterie du Havre (LafargeHolcim). Pour une masse totale visée de 600g, 330,64g de ciment a été préparé avec 176,35g de sable Millisil C4 0/0,160 $\mu$ m, 27,37g de fumée de silice et 65,64g de sable Palvadeau 0/0,315. Le rapport eau/ciment (E/C) de 0,65 et le rapport eau/liant (E/L) est de 0,40. 216,31g d'eau de ville ainsi que l'adjuvant (à différents dosage) ont été placés dans un bol, puis malaxée à l'aide d'un malaxeur Kenwood muni d'une pale feuille de sauge. Le mélange contenant le ciment est alors incorporé à l'eau de ville, toujours sous malaxage.

La pâte de ciment obtenue est alors étudiée à l'aide d'un rhéomètre Kinexus (Malvern Instruments) dans un godet (réf. PC34 SL0011 SS) avec une géométrie à ailettes (réf. 4V25 SR 1369 SS). Un protocole en paliers décroissants de contrainte a été choisi, chaque point étant pris à l'état stationnaire. Les bornes de contrainte ont été d'abord déterminées en mesurant les contraintes à appliquer pour obtenir 200 et  $0,1s^{-1}$ .

A différents moments de la prise, une partie de la pâte a été filtrée sur Büchner afin de prélever l'eau interstitielle dont la teneur en COT a ensuite été mesurée.

## 8. Références bibliographiques

- [1] P.J.. Bartos, M. Sonebi, A.. Tamimi, *Workability and Rheology of Fresh Concrete: Compendium of Tests*, RILEM Publications, **2002**.
- [2] N. Roussel, *Mater. Struct.*, **2007**, *40*, 1001–1012.
- [3] K. Yoshioka, E. Tazawa, K. Kawai, T. Enohata, *Cem. Concr. Res.*, **2002**, *32*, 1507–1513.

- [4] S. Hanehara, K. Yamada, *Cem. Concr. Res.*, **1999** , 29, 1159–1165.
- [5] H. Uchikawa, S. Hanehara, T. Shirasaka, D. Sawaki, *Cem. Concr. Res.*, **1992** , 22, 1115–1129.
- [6] J. Plank, C. Hirsch, *Cem. Concr. Res.*, **2007** , 37, 537–542.
- [7] J.P. Skalny, J.F. Young, in:; 7ème Congrès Int. La Chim. Des Ciments, **1980**.
- [8] H.F.W. Taylor, in:; Chem. Cem. Hydratation 8th Int. Congr. Chem. Cem. - Rio Janero, **1986**.
- [9] K. Van Breugel, in:; Simul. Hydratation Formul. Struct. Hardening Cem. Mater. Delft, Netherlands, **1997**.
- [10] P.G. de Gennes, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **1987** , 27, 189–209.
- [11] T. Sato, R. Ruch, Stabilization of Colloidal Dispersions by Polymer Adsorption, Ed Dekker, **1980**.
- [12] D.F. Evans, H. Wennerström, The Colloidal Domain Where Physics, Chemistry and Biology Meet, Second Edt, Wiley-Vch, **1999**.
- [13] C.M. Marques, J.F. Joanny, *Macromolecules*, **1989** , 22, 1454–1458.
- [14] A. Zingg, L. Holzer, A. Kaech, F. Winnefeld, J. Pakusch, S. Becker, L. Gauckler, *Cem. Concr. Res.*, **2008** , 38, 522–529.
- [15] L. Holzer, P. Gasser, A. Kaech, M. Wegmann, A. Zingg, R. Wepf, B. Muench, *J. Microsc.*, **2007** , 227, 216–228.
- [16] S. Hanehara, K. Yamada, *Cem. Concr. Res.*, **2008** , 38, 175–195.
- [17] M. Neuville, Les Fluidifiants Du Platre, Université de Noce-Sophia Antipolis, **2007**.
- [18] Q. Ran, H. Zhao, X. Shu, Q. Zhang, Y. Yang, J. Liu, S. Wu, *Comput. Mater. Sci.*, **2015** , 109, 90–96.
- [19] M. Mosquet, D. Rinaldi, P. Maitrasse, FR2892420.



## Conclusion générale

Ce projet de thèse a eu pour premier objectif de développer deux générations de copolymères double hydrophile phosphonates. Les premiers copolymères possèdent une structure à blocs linéaire et les seconds ont une structure à bloc peigne-linéaire. Ces divers copolymères ont été ensuite évalués comme superplastifiants dans des pâtes de ciment.

Dans la première partie de ces travaux de thèse, l'amélioration de la cinétique de polymérisation du VPA ainsi que l'augmentation de la conversion finale a été réalisée par un ajout de NaOH mais également par l'utilisation de l'AA comme comonomère. Les polymérisations ont été réalisées selon un procédé RAFT/MADIX. Cette méthode a permis d'obtenir des polymères de manière contrôlée possédant une fonction xanthate terminale. Des synthèses de copolymères à blocs à partir de poly(éthylène glycol) (PEG), de VPA et d'AA ont été effectuées pour diverses longueurs de blocs et de compositions. Cette série de copolymères diblocs à base de PEG et de PVPA et/ou PAA a été synthétisée, purifiée et caractérisée en vue d'étudier les propriétés en tant que superplastifiants du béton.

L'objectif de la deuxième partie était de réaliser un copolymère à base de MPEGMA et de VPA. Cependant nous ne disposons pas d'un système RAFT classique permettant de combiner les deux monomères lors de la polymérisation d'un dibloc. Le DisX a donc été employé pour parvenir à l'objectif fixé. Toutefois une étude modèle à partir de MMA a été réalisée au préalable. La réactivité du DisX a été étudiée par son ajout lors de la polymérisation radicalaire du MMA. Une étude approfondie des effets de la concentration de chaque réactif ainsi que l'analyse de la structure des polymères obtenus a été menée. La détermination du nombre de fonctions xanthates présentes en bout de chaîne comprise entre 1 et 2, a permis de mettre en évidence la présence de transfert conventionnel mais également de transfert dégénératif au cours de la réaction. La réactivité de l'extrémité du PMMA-X a été démontrée au cours de différentes polymérisations d'un second bloc. Toutefois il peut être raisonnable d'avancer que pour les chaînes ayant deux fonctions xanthates, celle liée à un CH<sub>2</sub> non activé ne soit pas suffisamment réactive pour transférer lors d'une réaction d'extension de chaîne. Lors de la polymérisation d'un second bloc, les copolymères synthétisés seront donc des diblocs et non un mélange de diblocs et de triblocs. Cette méthode a permis de synthétiser relativement facilement des copolymères à blocs de type MAMs-LAMs comme PMMA-*b*-PVAc et PMMA-*b*-PVP.

D'autres monomères méthacrylates tels que TFEMA, *t*-BuMA ou encore iBoMA ont été polymérisés en présence de DisX en vue d'obtenir des copolymères diblocs après extension de chaîne.

La troisième partie s'inspire de la précédente par son utilisation du DisX. Des monomères MPEGMA possédant différentes longueurs du bloc poly(oxyde d'éthylène) ont été utilisés qui ont servi de monomère précurseur de bloc polyélectrolyte lors d'une polymérisation RAFT/MADIX. La détermination du nombre de fonctions xanthate en bout de chaîne a démontré un mécanisme de transfert dégénératif mais aussi un transfert conventionnel. Quant aux cinétiques, la polymérisation du MPEGMA reste similaire pour les différentes longueurs de PEG, alors que la consommation du DisX est plus rapide pour le MPEGMA de plus basse masse molaire. Une extension de chaîne a été réussie avec un second bloc composé d'AA et de synthétiser un copolymère à blocs de structure peigne-linéaire.

Le DMA a été utilisé comme comonomère du PEGMA pour augmenter la consommation du DisX et accélérer sa cinétique. L'augmentation de la quantité de DMA initiale a permis d'améliorer la consommation finale du DisX mais également celle de MPEGMA. Les conversions finales étant proches de 100%, une purification n'était pas nécessaire dans la plupart des cas. Il a été possible de déterminer les rapports de réactivité entre les deux monomères. Nous avons pu déterminer que  $r_{DMA}$  est inférieur à 1 alors  $r_{MPEGMA}$  est supérieur à 1, indiquant une préférence à l'homopolymérisation du MPEGMA. Finalement des synthèses de copolymères à blocs à base de VPA et/ou d'AA ont été réalisées à partir de P(MPEGMA-*b*-DMA)-X.

De nombreuses découvertes ont été réalisées lors de cette partie. Cependant il serait intéressant d'approfondir davantage ces découvertes en utilisant des MPEGMA de masse molaire plus importante, mais également de réaliser des extensions de chaînes avec des compositions de VPA/AA variables.

Lors du dernier chapitre, nous avons étudié les propriétés superplastifiantes d'un certain nombre de nos copolymères diblocs vis-à-vis des pâtes de ciment. Les premiers à avoir été évalués sont des copolymères à blocs possédant un premier bloc PEG ; quant au second bloc il était constitué d'AA, de VPA ou d'un mélange de VPA et d'AA. Nous avons montré que les copolymères PEG-*b*-PAA se désorbent au cours du temps de prise, impactant la fluidité de la pâte de ciment de manière très négative. Les PEG-*b*-PVPA ont fourni des résultats très encourageants, mais

n'arrivant pas au niveau des superplastifiants phosphonates de référence. Quant aux PEG-*b*-P(VPA-*s*-AA), certains ont réussi à rivaliser avec les superplastifiants de référence voire à fournir une meilleure fluidité de la pâte de ciment. La taille du second bloc est un facteur important : en effet plus il est long, meilleure est l'adsorption et donc la fluidité des pâtes de ciment. De plus, la présence de VPA dans le second bloc est nécessaire mais le rapport entre le nombre d'unité VPA et AA n'a pas d'influence. Cette partie nous a permis de mieux comprendre les paramètres importants qui permettent de jouer sur l'adsorption et donc sur la fluidité.

Une nouvelle structure de polymère a été utilisée, il s'agit d'un copolymère à blocs P(MPEGMA-*s*-DMA)-*b*-PAA dont la structure correspond à une polymère type peigne-linéaire. Cette nouvelle génération de copolymères à blocs a permis d'obtenir des résultats relativement proches de ceux du superplastifiant de référence malgré l'utilisation d'un second bloc constitué d'AA. Ces constatations sont très prometteuses. Il serait très intéressant de tester les propriétés du même type de polymère en faisant varier la longueur des deux blocs et la composition du deuxième bloc en VPA et AA.

Au final, ces divers travaux ont permis d'étudier différentes approches d'un même problème à savoir synthétiser un superplastifiant capable de rivaliser avec celui de référence. Deux types de structures de polymères ont été envisagées. Les premiers copolymères à blocs linéaires n'ont pas obtenu des propriétés de fluidité vraiment meilleures que celles du superplastifiants de référence, mais ils ont permis de comprendre les paramètres importants pour une meilleure adsorption. Quant à la deuxième morphologie, elle a démontré un potentiel important de la structure peigne-linéaire qu'il ne reste plus qu'à approfondir.

**Résumé :** Les polymères fonctionnalisés par des groupements phosphonates ont un fort potentiel applicatif comme superplastifiants dans les pâtes de ciment. Des copolymères à blocs fonctionnels ont été synthétisés par polymérisation RAFT/MADIX afin d'accéder à des polymères de masse molaire, d'architecture et de composition contrôlées. Le monomère principalement utilisé a été l'acide vinylphosphonique (VPA). L'amélioration de la cinétique ainsi que la conversion finale lors de la polymérisation du VPA a été un des principaux objectifs de la thèse, en vue de synthétiser des copolymères diblocs PEG-PVPA. Ensuite des copolymères à blocs ont été synthétisés à l'aide d'un disulfure de xanthate. Ce nouveau procédé a permis d'obtenir des structures de copolymères à blocs plus complexes à bas de MPEGMA et de VPA, dont la synthèse à partir d'un agent de contrôle RAFT conventionnel aurait été relativement ardue. Des essais ont été menés sur des pâtes cimentaires afin d'évaluer les propriétés des différents copolymères. Les effets de l'adsorption des copolymères à blocs sur la mise en œuvre du béton ont été évalués et comparés à des superplastifiants phosphonates commerciaux.

---

**Mots clés :** Polymérisation radicalaire par désactivation réversible, RAFT/MADIX, monomères phosphonates, disulfure de xanthate, propriétés interfaciales, superplastifiants.

---

**Abstract :** Phosphonic acid-functionalized polymers show great promise as superplasticizers in cement mixtures. Functional block copolymers were synthesized by RAFT/MADIX polymerization to obtain polymers of controlled molecular weight, architecture and composition. The principal monomer used was vinylphosphonic acid (VPA). The enhancement of the kinetics of VPA polymerization and the final yield was one of the aims of the thesis. Block copolymers were then synthesized using xanthate disulfide as a chain transfer agent. This new process enabled us to obtain complex structures that would be difficult to synthesize using a more conventional RAFT process. The effects of block copolymer adsorption on cement workability were assayed with reference to a commercially available phosphonated superplasticizer.

---

**Keywords :** Reversible-deactivation radical polymerization, RAFT/MADIX, Phosphonated monomers, Xanthate disulfide, properties at interface, superplasticizers.

---