

Utilisation de la polymérisation RAFT pour la synthèse de latex de poly(chlorure de vinylidène) (PVDC) sans tensioactif

Émilie Velasquez

▶ **To cite this version:**

Émilie Velasquez. Utilisation de la polymérisation RAFT pour la synthèse de latex de poly(chlorure de vinylidène) (PVDC) sans tensioactif. Polymères. Université Claude Bernard - Lyon I, 2014. Français. NNT : 2014LYO10067 . tel-02003347

HAL Id: tel-02003347

https://theses.hal.science/tel-02003347

Submitted on 1 Feb 2019

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 Claude Bernard Lyon 1

UNIVERSITÉ DE LYON

THESE DE L'UNIVERSITE DE LYON

Délivrée par

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1

ECOLE DOCTORALE DE CHIMIE (ED 206)

Spécialité : Chimie

DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 7 août 2006)

UTILISATION DE LA POLYMERISATION RAFT POUR LA SYNTHESE DE LATEX DE POLY(CHLORURE DE VINYLIDENE) SANS TENSIOACTIF

Soutenance prévue le 28 avril 2014 par :

Emilie VELASQUEZ

Directrice de thèse : Pr. Bernadette CHARLEUX

Composition du jury :

Eliane ESPUCHE	Professeur, Université Lyon 1	Invité
José-María ASUA	Professeur, University of the Basque Country	Rapporteur
Daniel TATON	Professeur, Université Bordeaux 1	Rapporteur
Jérôme VINAS	Docteur, Solvay Specialty Polymers - Solvay	Examinateur
Bernadette CHARLEUX	Professeur, Université Lyon 1, détachée chez Saint-Gobain	Directrice de thèse
Muriel LANSALOT	Chargé de recherche, CNRS, UCBL1	Co-encadrante
Jutta RIEGER	Chargé de recherche, CNRS, UPMC	Co-encadrante

LCP Laboratoire de Chimie des Polymères

SOLVAY

C2P2 CHIMIE, CATALYSE, POLYMÈRES & PROCÉDÉS

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

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

COMPOSANTES SANTE

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

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

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

Table des matières

Table des matières ..... **i**

Liste des abréviations ..... **v**

Introduction générale **1**

Chapitre 1 – Bibliographie **5**

1.1 Introduction 6
1.2 Le poly(chlorure de vinylidène) - PVDC 6
1.2.1 Le chlorure de vinylidène - VDC 6
1.2.2 Polymérisation du chlorure de vinylidène 7
1.2.3 Propriétés barrières du poly(chlorure de vinylidène) 7
1.3 Les latex de PVDC pour des films barrières 10
1.3.1 Introduction 10
1.3.2 Synthèse de latex : la polymérisation en émulsion 10
1.3.3 Obtention de films à partir de latex 15
1.4 Les latex sans tensioactif moléculaire 20
1.4.1 Introduction 20
1.4.2 La polymérisation radicalaire contrôlée 24
1.4.3 La polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion 31
1.5 Conclusion 45
1.6 Références bibliographiques 46

Chapitre 2 – La polymérisation par RAFT du VDC en milieu homogène **53**

2.1 Introduction 54
2.2 Choix de l'agent RAFT moléculaire 55
2.3 Synthèse de macroRAFT à base de VDC 55
2.3.1 Copolymérisation du VDC et de l'AMe 56
2.3.2 Copolymérisation du VDC et de l'AA 61
2.4 Synthèse de macroRAFT hydrophiles 64
2.4.1 Synthèse de macroRAFT PAA-TTC_{12} 64
2.4.2 Synthèse de macroRAFT POE-TTC_{12} 70
2.5 Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles 72

2.5.1 P(VDC-*co*-AMe)-*b*-PAA ou PAA-*b*-P(VDC-*co*-M) (avec M = AMe ou AA) 72
2.5.2 POE-*b*-P(VDC-*co*-M) (avec M = AMe ou AA)..... 81

2.6 Conclusion..... 86
2.7 Références bibliographiques..... 86

Chapitre 3 – Des latex de PVDC auto-stabilisés avec des macroRAFT synthétisés en milieu organique.....89

3.1 Introduction..... 90
3.2 MacroRAFT POE-TTC_{12} : une stabilisation non ionique 91
3.2.1 Evaluation du contrôle de la polymérisation..... 92
3.2.2 Influence de la masse molaire du macroRAFT POE-TTC_{12}..... 97
3.2.3 Influence des conditions de la polymérisation sur la stabilité colloïdale 98
3.2.4 Augmentation du taux de solide 105

3.3 MacroRAFT PAA-TTC_{12} : une stabilisation électrostérique sensible au pH..... 108
3.3.1 Caractérisation du macroRAFT PAA-TTC_{12}..... 109
3.3.2 Synthèse de latex à 25 % de taux de solide 110
3.3.3 Augmentation du taux de solide à 40 % 116

3.4 Conclusion..... 120
3.5 Références bibliographiques..... 122

Chapitre 4 – Des latex de PVDC auto-stabilisés : un procédé intégralement dans l'eau 125

4.1 Introduction..... 126
4.2 Stabilisation avec du PAA-TTC_3 127
4.2.1 Synthèse de PAA-TTC_3..... 127
4.2.2 Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de PAA-TTC_3..... 130

4.3 Stabilisation avec du PAMA-TTC_3 135
4.3.1 Synthèse de PAMA-TTC_3..... 135
4.3.2 Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de PAMA-TTC_3..... 140

4.4 Stabilisation avec du PSSNa-$TTC_{3/4}$..... 144
4.4.1 Synthèse de macroRAFT PSSNa-$TTC_{3/4}$..... 144
4.4.2 Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de PSSNa-$TTC_{3/4}$ 156

4.5 Conclusion..... 162
4.6 Références bibliographiques..... 164

Chapitre 5 – Des films de PVDC à partir de latex auto-stabilisés.....167

5.1 Introduction..... 168
5.2 Caractéristiques thermiques des copolymères et latex de P(VDC-*co*-AMe)..... 168
5.2.1 L'analyse par DSC : cristallinité et température de transition vitreuse..... 169

5.2.2 Mesure de la température minimale de formation de film 174
5.3 Du latex au film 176
5.3.1 Enduction des latex sur support 176
5.3.2 Le mouillage des supports par les latex 178
5.4 Caractérisation des films 180
5.4.1 Microstructures 180
5.4.2 Propriétés barrières 186
5.5 Conclusion 188
5.6 Références bibliographiques 189

Conclusion générale 193

Chapitre 6 – Matériels & Méthodes 197

6.1 Réactifs commerciaux 198
6.2 Modes opératoires 199
6.2.1 Synthèse des agents RAFT moléculaires 199
6.2.2 Synthèse des macroRAFT 204
6.2.3 Copolymérisation du VDC 211
6.2.4 Méthylation des polymères comportant des unités acide carboxylique 214
6.3 Techniques de caractérisation 215
6.3.1 Gravimétrie 215
6.3.2 Résonance magnétique nucléaire (RMN) 216
6.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique (CES) 216
6.3.4 Spectrométrie de masse MALDI-TOF 218
6.3.5 Diffusion dynamique de la lumière (DDL) 218
6.3.6 Tension de surface 219
6.3.7 Microscopie à Force Atomique (AFM) 220
6.3.8 Microscopie électronique en transmission (MET) 221
6.3.9 Ultramicrotomie 221
6.3.10 Microscopie électronique à balayage (MEB) 222
6.3.11 Spectroscopie UV-vis 222
6.3.12 Dosage acido-basique 222
6.3.13 Analyse thermogravimétrique (ATG) 222
6.3.14 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 223
6.3.15 Mesure de la température minimum de formation du film (TMFF) 224
6.3.16 Mesures de perméabilité à l'O_2 (PO_2) et à la vapeur d'eau (PVE) 224
6.4 Références bibliographiques 224

Annexe A – Compléments 227

A.1 Détermination du pourcentage massique en comonomère M (M = AMe ou AA) dans le copolymère P(VDC-*co*-M) à partir des analyses élémentaires en Cl 228
A.2 Calcul des *dn/dC* 228
A.2.1 Calcul des *dn/dC* des P(VDC-*co*-AA) méthylés 228
A.2.2 Calcul des *dn/dC* des copolymères à blocs amphiphiles à base de PVDC 229
A.3 Détermination du pKa des macroRAFT sensibles au pH 229
A.4 Synthèse de PSSNa-TTC_4 230
A.5 Détermination des constantes de transfert du macroRAFT PS-TTC_3 dans la copolymérisation du VDC avec différents pourcentages molaires d'AMe 236

Annexe B – Publications 239

B.1 Poly(vinylidene chloride)-Based Amphiphilic Block Copolymers 240
B.2 Study of the solution and aqueous emulsion copolymerization of vinylidene chloride with methyl acrylate in the presence a poly(ethylene oxide) macromolecular RAFT agent 241
B.3 Brevet : Process for the preparation of a vinilydene chloride copolymer WO 2013 / 092587 A1 242

Liste des abréviations

$\%_{mass}$	pourcentage massique
$\%_{mol}$	pourcentage molaire
ΔH_c	enthalpie de cristallisation massique (J g^{-1})
ΔH_f	enthalpie de fusion massique (J g^{-1})
A	amorceur
AA	acide acrylique
ABu	acrylate de *n*-butyle
ACPA	acide 4,4'-azobis(cyanopentanoïque)
AcV	acétate de vinyle
AE	analyse élémentaire
AFM	microscopie à force atomique
AIBN	azobisisobutyronitrile
AMA	acide méthacrylique
AMe	acrylate de méthyle
AN	acrylonitrile
APOE	acrylate de poly(oxyde d'éthylène)
APS	persulfate d'ammonium
ATG	analyse thermogravimétrique
ATRP	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'atome (*Atom Transfer Radical Polymerization*)
Bd	butadiène
CAC	concentration d'agrégation critique (mol L^{-1})
CES	chromatographie d'exclusion stérique
CMC	concentration micellaire critique (mol L^{-1})
coag.	coagulum
conv.	conversion
C_{tr1}	constante de transfert lors du pré-équilibre d'une polymérisation RAFT
C_{tr2}	constante de transfert lors de l'équilibre principal d'une polymérisation RAFT
CTPPA	acide 4-cyano-4(propylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl pentanoïque
Đ	dispersité, déterminée par CES, $Đ = M_w/M_n$

DCC	*N*,*N'*-dicyclohexylcarbodiimide
DDL	diffusion dynamique de la lumière
DMAAm	diméthylacrylamide
DMAP	4-diméthylaminopyridine
DMF	diméthylformamide
DMSO	diméthylsulfoxide
dn/dC	incrément d'indice de réfraction (mL g^{-1})
DP_n	degré de polymérisation moyen en nombre
DP_n^{th}	degré de polymérisation moyen en nombre théorique
DSC	calorimétrie différentielle à balayage (*Differential Scanning Calorimetry*)
D_z	diamètre d'une particule obtenu par DDL via la méthode des cumulants
EG	éthylène glycol
Et_2O	éther diéthylique
EtOH	éthanol
HCl	acide chlorhydrique
HEA	acrylate d'hydroxyéthyle
HFBA	acrylate d'hexafluorobutyle
HLB	balance hydrophile-lipophile (*Hydrophilic Lipophilic Balance*)
k_c	constante de vitesse de recombinaison
k_d	constante de vitesse de dissociation (s^{-1})
KOH	hydroxyde de potassium
k_p	constante de vitesse de propagation (L mol^{-1} s^{-1})
KPS	persulfate de potassium
k_t	constante de vitesse de terminaison (L mol^{-1} s^{-1})
k_{tr}	constante de vitesse de transfert (L mol^{-1} s^{-1})
MABu	méthacrylate de *n*-butyle
macroRAFT	agent RAFT macromoléculaire
MADEAE	méthacrylate de 2-diéthyl(amino éthyle)
MADMAE	méthacrylate de 2-diméthyl(amino éthyle)
MAMe	méthacrylate de méthyle
MAPOE	méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène)
MBSNa	métabisulfite de sodium
MEB	microscopie électronique à balayage
MeOH	méthanol
MET	microscopie électronique à transmission

MHS	Mark-Houwink-Sakurada
M_n^{LS}	masse molaire moyenne en nombre obtenue par CES avec un détecteur de diffusion statique de la lumière (g mol^{-1})
M_n^{PS}	masse molaire moyenne en nombre obtenue par CES via une calibration d'échantillons standards de PS (g mol^{-1})
M_n^{th}	masse molaire moyenne en nombre théorique (g mol^{-1})
MW	masse molaire (*Molecular Weigth*) (g mol^{-1})
M_w^{PS}	masse molaire moyenne en masse obtenue par CES via une calibration d'échantillons standards de PS (g mol^{-1})
NaOH	hydroxyde de sodium
NMP	polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (*Nitroxide Mediated Polymerization*)
N_p	nombre de particules par unité de volume (L^{-1})
NPE	nonylphénol éthoxylés
NVC	*N*-vinylcarbazole
NVP	*N*-vinylpyrrolidone
PAA	poly(acide acrylique)
PABu	poly(acrylate de *n*-butyle)
PAMA	poly(acide méthacrylique)
PAMe	poly(acrylate de méthyle)
P_{atm}	pression atmosphérique (bar)
PDMAAm	poly(diméthylacrylamide)
PET	Poly(téréphtalate d'éthylène)
PHEA	poly(acrylate d'hydroxyéthyle)
PISA	auto-assemblage induit par polymérisation (*Polymerization Induced Self-Assembly*)
PMABu	poly(méthacrylate de *n*-butyle)
PMADEAE	poly(méthacrylate de 2-diéthyl(amino éthyle))
PMADMAE	poly(méthacrylate de 2-diméthyl(amino éthyle))
PMAMe	poly(méthacrylate de méthyle)
PO_2	perméabilité à l'oxygène (cm^3 µm / (m^2 j bar))
POE	poly(oxyde d'éthylène)
Poly	dispersité par DDL
PRC	Polymérisation radicalaire contrôlée
PS	polystyrène
PSSNa	poly(styrène sulfonate de sodium)
PVC	poly(chlorure de vinyle)

PVDC	poly(chlorure de vinylidène)
PVE	perméabilité à la vapeur d'eau (g µm / (m^2 j bar))
PVPOE	poly(vinylphényl poly(oxyde d'éthylène) monométhyl éther)
RAFT	transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (*Reversible Addition chain Transfer*)
RITP	polymérisation par transfert d'iode en mode inverse (*Reverse Iodine Transfer Polymerization*)
RMN	résonance magnétique nucléaire
RuO_4	tétraoxyde de ruthénium
S	styrène
SANS	diffraction de neutrons aux petits angles
SDS	dodécyle sulfate de sodium
SSNa	styrène sulfonate de sodium
t	temps
T	température
T_{amb}	température ambiante (°C)
T_c	température de cristallisation (°C)
TERP	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de composés organométalliques du tellure (*organoTEllurium-mediated living Radical Polymerization*)
T_f	température de fusion (°C)
T_g	température de transition vitreuse (°C)
THF	tétrahydrofurane
TMFF	température minimum de formation de film
TSPP	tétrasodium de pyrophosphate
TTCA	acide 2-(dodécylthiocarbonothioylthio)-2-méthylpropanoïque
V70	2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthyle valéronitrile)
VC	chlorure de vinyle (*vinyl chloride*)
VDC	chlorure de vinylidène (*vinylidene chloride*)
VPOE	vinylphényl poly(oxyde d'éthylène) monométhyl éther
τ	taux de solide

Introduction générale

La mondialisation entraînant un transport des marchandises toujours plus important implique une demande croissante pour des emballages assurant une protection toujours plus performante, mais aussi respectueux de l'environnement et de l'utilisateur, notamment dans les industries pharmaceutiques et agro-alimentaires. Les copolymères à base de chlorure de vinylidène (VDC), souvent regroupés pour des raisons de simplicité sous le nom de poly(chlorure de vinylidène) (PVDC), sont au cœur de cette problématique car ils constituent un matériau barrière de choix depuis plusieurs décennies en raison de leur très faible perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau, associée à d'excellentes propriétés physiques comme la transparence, une haute résistance au déchirement, la flexibilité ainsi qu'une bonne aptitude au scellement.[1, 2]

Les films à base de PVDC peuvent être obtenus par extrusion de résine ou par enduction de latex sur des supports tels que le papier, le PVC, etc. Les latex de PVDC qui sont des dispersions de particules de polymère dans une phase aqueuse, sont produits par polymérisation radicalaire en émulsion. Ce procédé de synthèse nécessite l'utilisation de tensioactifs qui sont de petites molécules amphiphiles stabilisant les particules de polymère en phase aqueuse. Or, les tensioactifs classiquement utilisés dans l'industrie aujourd'hui sont des espèces non réactives de faible masse molaire et sont uniquement adsorbés à la surface des particules ; ils sont donc susceptibles de migrer lors de la formation du film mais aussi dans le temps.[3, 4] Ces phénomènes de migration peuvent entraîner des problèmes (i) de toxicité lorsque les tensioactifs migrent aux interfaces et entrent en contact avec l'utilisateur ou le produit emballé, mais également (ii) de performance du matériau lorsqu'ils forment des agrégats au sein du film entrainant sa fragilisation, son blanchiment au contact de l'humidité[5, 6] et une augmentation de la reprise en eau[7] associée à une dégradation des propriétés barrières.[8, 9]

L'objectif de ce travail de thèse est donc la mise au point de conditions de synthèse de latex stables à base de VDC et d'AMe, sans tensioactif classique (ou moléculaire). La suppression de ces derniers est un moyen de limiter les phénomènes de migration dans les films obtenus à partir des latex mais peut également conduire à une amélioration des propriétés barrière de ces films. Ce travail de thèse s'inscrit dans le cadre du projet « *ANR Solvin: A new PVDC »* (ASAP) financé par l'Agence Nationale pour la Recherche (ANR) et est le fruit d'une collaboration entre Solvay et deux laboratoires universitaires, le Laboratoire de Chimie des Polymères (LCP / IPMC, UMR 8232) de Paris et celui de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2, UMR 5265) de Villeurbanne.

La synthèse de latex sans tensioactif est une thématique de recherche développée depuis de nombreuses années. A ce titre, deux axes principaux se dégagent : (1) la substitution des tensioactifs par des copolymères à blocs amphiphiles, moins sujets aux phénomènes de migration de par leur masse molaire élevée[10] ; (2) l'utilisation de molécules hydrophiles (ou amphiphiles) capables de

participer à la polymérisation radicalaire et donc d'établir un lien covalent avec les particules et d'assurer leur stabilisation.

Dans ce contexte, plusieurs stratégies peuvent être envisagées, comme l'utilisation de tensioactifs réactifs : des *inisurfs* capables de générer des radicaux, des *transurfs* pouvant jouer le rôle d'agent de transfert, ou encore des *surfmers* ayant une fonction polymérisable.[11-14] La synthèse de latex sans tensioactif peut être également obtenue via l'utilisation de macro-agents de contrôle hydrophiles « vivants » préparés par polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). Lors de la polymérisation en émulsion, ils vont être étendus par des monomères hydrophobes en phase aqueuse et les copolymères amphiphiles résultants vont s'auto-assembler pour former *in fine* des particules auto-stabilisées par le bloc hydrophile et dont le cœur est constitué des blocs hydrophobes qui sont contrôlés en termes de masse molaire. Il s'agit du procédé d'auto-assemblage induit par polymérisation appelé PISA (*Polymerization-Induced Self-Assembly*).[15] Une étude bibliographique présentée au Chapitre 1 fait l'état de l'art de ce procédé appliqué aus polymérisations radicalaires en émulsion contrôlées par les nitroxides (NMP), par transfert réversible de composés organométalliques du tellure (TERP), par transfert d'iode en mode inverse (RITP) et par transfert de chaînes réversible par addition-fragmentation (RAFT).

Parmi elles, c'est la polymérisation par RAFT qui est aujourd'hui la plus attractive car la plus polyvalente. Elle permet de substituer les tensioactifs par des agents RAFT macromoléculaires (macroRAFT) hydrophiles (ou amphiphiles), qui en participant à la polymérisation, sont liés de manière covalente aux particules et les stabilisent. Elle est de plus particulièrement indiquée car elle permet de travailler dans des conditions similaires à la polymérisation radicalaire classique (type de procédé, température, pression, …).

Les travaux décrits dans cette thèse mettent donc en œuvre l'utilisation de macroRAFT hydrophiles (ou amphiphiles) pour la synthèse de latex de PVDC sans tensioactif. Cependant, tous les systèmes connus mettant en œuvre cette approche (à quelques exceptions près) comportent une quantité importante de macroRAFT par rapport aux monomères. Dans notre cas, la présence d'une trop grande proportion d'espèces hydrophiles peut nuire aux propriétés barrières recherchées en créant par exemple des chemins préférentiels au transport de l'eau. Notre but principal étant l'obtention de latex stables de PVDC avec l'établissement d'un lien covalent entre les particules et le macroRAFT, le contrôle de la polymérisation n'est pas nécessaire et une quantité minimale de macroRAFT est recherchée pour limiter la proportion d'hydrophile. Par ailleurs, compte-tenu de l'application industrielle du projet, des taux de solide de 40 % sont visés.

Avant d'aborder le cœur du sujet, le Chapitre 2 est consacré à l'étude de la copolymérisation RAFT du VDC avec l'AMe en milieu homogène et la possibilité de synthétiser des copolymères à blocs amphiphiles. Le Chapitre 3 présente ensuite la validation de notre stratégie avec l'obtention de latex de PVDC auto-stabilisés sans tensioactif en présence de macroRAFT qui ont été synthétisés en milieu organique : il s'agit de macroRAFT poly(oxyde d'éthylène) apportant une stabilisation stérique et de macroRAFT poly(acide acrylique) (PAA) sensibles au pH apportant une stabilisation électrostérique lorsqu'ils sont sous forme ionisés. En gardant en mémoire que l'application de ces travaux est industrielle, nous avons ensuite cherché à simplifier le procédé en utilisant dans le chapitre 4 une stratégie dite « one-pot » où les macroRAFT hydrophiles sont synthétisés dans l'eau et

peuvent être directement utilisés dans la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe. Des macroRAFT PAA et poly(acide méthacrylique) (PAMA) sensibles au pH ont été synthétisés mais aussi des macroRAFT poly(styrène sulfonate de sodium) (PSSNa) chargés de manière permanente. Ils ont ensuite été utilisés pour la stabilisation de latex de P(VDC-*co*-AMe). Les latex répondant aux exigences industrielles du projet ont finalement été utilisés pour la formation de films dont les propriétés barrières ont été testées et sont présentées dans le Chapitre 5.

[1] G. Doyon, J. Arch, D. Twede, B. Drasner, A. M. Baylis, D. R. Kopsilk, E. Fisher, F. J. Sweeney, M. W. Leonard, B. Finnigan, L. Liu, J. Kost, P. Takhistov, C. Irwin, A. S. Mandel, G. A. Foster, L. Lynch, R. M. Brasington, R. Quinn, P. Henningsen, "B", in *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2010, p. 71.
[2] S. Cros, *Techniques de l'ingénieur - Propriétés générales des plastiques* **2007**, *base documentaire : TIB152DUO*.
[3] J. L. Keddie, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **1997**, *21*, 101.
[4] E. Kientz, Y. Holl, *Colloids Surf., A* **1993**, *78*, 255.
[5] N. Agarwal, R. J. Farris, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 1407.
[6] J. Feng, M. A. Winnik, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4324.
[7] L. N. Butler, C. M. Fellows, R. G. Gilbert, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 1813.
[8] B. J. Roulstone, M. C. Wilkinson, J. Hearn, *Polym. Int.* **1992**, *27*, 43.
[9] A. Tzitzinou, J. L. Keddie, J. M. Geurts, A. C. I. A. Peters, R. Satguru, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2695.
[10] G. Riess, C. Labbe, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 401.
[11] J. M. Asua, H. A. S. Schoonbrood, *Acta Polymerica* **1998**, *49*, 671.
[12] A. Guyot, K. Tauer, "Reactive surfactants in emulsion polymerization", in *Polymer Synthesis*, Springer Berlin Heidelberg, 1994, p. 43.
[13] A. Guyot, K. Tauer, J. M. Asua, S. Van Es, C. Gauthier, A. C. Hellgren, D. C. Sherrington, A. Montoya-Goni, M. Sjoberg, O. Sindt, F. Vidal, M. Unzue, H. Schoonbrood, E. Shipper, P. Lacroix-Desmazes, *Acta Polymerica* **1999**, *50*, 57.
[14] M. J. Unzué, H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, A. M. Goñi, D. C. Sherrington, K. Stähler, K.-H. Goebel, K. Tauer, M. Sjöberg, K. Holmberg, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1803.
[15] B. Charleux, G. Delaittre, J. Rieger, F. D'Agosto, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6753.

Chapitre 1 – Bibliographie

Sommaire

1.1 Introduction 6
1.2 Le poly(chlorure de vinylidène) - PVDC 6
1.2.1 Le chlorure de vinylidène - VDC 6
1.2.2 Polymérisation du chlorure de vinylidène 7
1.2.3 Propriétés barrières du poly(chlorure de vinylidène) 7
1.3 Les latex de PVDC pour des films barrières 10
1.3.1 Introduction 10
1.3.2 Synthèse de latex : la polymérisation en émulsion 10
1.3.3 Obtention de films à partir de latex 15
1.3.3.1 Les mécanismes de formation de film à partir du séchage de latex 15
1.3.3.2 La problématique des tensioactifs 16
1.4 Les latex sans tensioactif moléculaire 20
1.4.1 Introduction 20
1.4.2 La polymérisation radicalaire contrôlée 24
1.4.2.1 Introduction 24
1.4.2.2 Principe 24
1.4.2.3 La polymérisation RAFT 24
1.4.3 La polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion 31
1.4.3.1 Introduction 31
1.4.3.2 Des latex sans tensioactif par NMP, TERP et RITP 32
1.4.3.3 Des latex sans tensioactif par polymérisation RAFT 36
1.5 Conclusion 45
1.6 Références bibliographiques 46

1.1 Introduction

Suite à la présentation de notre polymère d'intérêt le poly(chlorure de vinylidène) (PVDC pour *poly(vinylidene chloride)* en anglais) et de ses propriétés, ce chapitre bibliographique s'articulera autour de deux axes. Le premier développera la synthèse, par polymérisation radicalaire en émulsion, de latex qui permettent d'obtenir des films de polymère après enduction. L'impact des tensioactifs utilisés sur les fonctions barrières des films obtenus sera notamment discuté. En lien avec l'objectif de cette thèse, le second axe présentera les différentes stratégies développées permettant cette synthèse de latex sans tensioactif, notamment celle basée sur la polymérisation de type RAFT (*Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*), une technique de polymérisation radicalaire contrôlée.

1.2 Le poly(chlorure de vinylidène) - PVDC

1.2.1 Le chlorure de vinylidène - VDC

Le 1,1-dichloroéthylène ou chlorure de vinylidène (VDC pour *vinylidene chloride* en anglais) est un monomère produit à partir du chlorure de vinyle (VC pour *vinyl chloride* en anglais) en deux étapes (Figure 1.1).[1] Sa température d'ébullition est de 31 °C à P_{atm}.

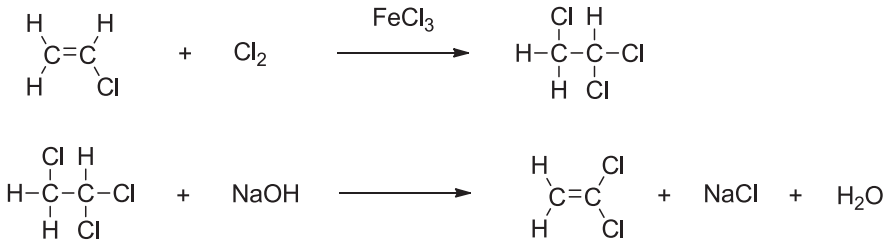


Figure 1.1 – Schéma de synthèse en deux étapes du chlorure de vinylidène à partir du chlorure de vinyle.

Pour éviter son auto-polymérisation lors du stockage, le VDC commercial contient toujours une faible quantité d'inhibiteur (classiquement 200 ppm de monométhyl éther hydroquinone – MEHQ). Il est important de noter qu'en l'absence d'inhibiteur et au contact de l'air ou de l'oxygène, le VDC forme un peroxyde explosif dangereux.[2]

Ainsi, avant de le polymériser, le VDC doit être purifié par distillation ou lavé avec une solution de soude à 25 $\%_{mass}$. La méthode de purification par lavage est privilégiée au laboratoire pour des raisons de sécurité car elle permet d'éliminer à la fois les inhibiteurs et l'HCl produit par le VDC au stockage. Enfin, si le monomère lavé n'est pas utilisé au cours de la journée, il est stocké à l'abri de la lumière sous atmosphère inerte à +4 °C.

1.2.2 Polymérisation du chlorure de vinylidène

Le VDC peut être polymérisé par voie ionique ou radicalaire. Ce monomère ne peut être polymérisé par voie cationique[3] et la polymérisation anionique amorcée par le *n*-butyllithium a montré qu'elle induisait une déshydrochloration importante du polymère.[4] De ce fait, les procédés radicalaires sont les plus utilisés.[5] Parmi eux, ce sont les polymérisations en émulsion et en suspension qui sont préférées dans l'industrie pour la production de PVDC. Tous les ingrédients utilisés lors de la polymérisation (eau, monomères, tensioactifs) doivent être exempts d'impuretés métalliques qui peuvent induire des problèmes de stabilité thermique du polymère final. Il est difficile de préparer du PVDC de haute masse molaire par suspension et cette technique présente le désavantage d'un temps de polymérisation plus longs par rapport à l'émulsion.[2]

Poly(chlorure de vinylène) (PVDC) est le terme générique employé pour les copolymères à base de VDC. En effet, l'homopolymère de chlorure de vinylidène ne peut pas être utilisé commercialement en raison de sa faible stabilité thermique et d'un haut point de fusion (203 °C[6]) qui limitent sa mise en œuvre. Ainsi, pour améliorer ses caractéristiques, le VDC est généralement copolymérisé avec des comonomères tels que des acrylates et en particulier l'acrylate de méthyle (AMe),[6] le VC et l'acrylonitrile (AN) pour ne citer que les plus courants. Les rapports de réactivités du VDC et de ses comonomères usuels en copolymérisation radicalaire sont présentés au Tableau 1.1.

Tableau 1.1 – Rapport de réactivités du chlorure de vinylidène (r_1) avec des monomères (r_2) couramment utilisés pour sa copolymérisation.

Monomères	r_1	r_2
Styrène[7]	0,14	2,0
Chlorure de vinyle[8]	3,2	0,3
Acrylonitrile[7]	0,37	0,91
Acrylate de méthyle[8, 9]	1,0	1,0
Méthacrylate de méthyle[7]	0,24	2,53
Acide acrylique[10]	0,46	1,26

1.2.3 Propriétés barrières du poly(chlorure de vinylidène)

Le transport de gaz et vapeur à travers les polymères sont des phénomènes importants notamment pour l'industrie de l'emballage pharmaceutique, celle de l'agro-alimentaire mais aussi du bâtiment. Les propriétés barrières d'un polymère dépendent de nombreux facteurs tels que :[11]

- la nature du polymère (composition chimique, polarité, cristallinité, densité, réticulation, …)
- le perméant considéré (nature, concentration si c'est un liquide, pression partielle si c'est un gaz)
- les conditions d'utilisation et de mesure (la température)

Les caractéristiques des polymères en termes de propriétés barrières peuvent être traduites par les coefficients suivants :

- le coefficient de solubilité (*S* en $m_{perméant}^{3}\ m_{membrane}^{-3}\ P_{amont}^{-1}$), paramètre thermodynamique qui correspond à la dissolution des molécules de perméant dans le polymère
- le coefficient de diffusion (*D* en $m^2\ s^{-1}$), paramètre cinétique qui traduit la mobilité des molécules de perméant dans le polymère.
- le coefficient de perméabilité (*P*) est le produit des deux coefficients *S* et *D*

$$P = S \times D$$

Pour une pression partielle P_α d'une espèce au sein d'un gaz (Figure 1.2), une concentration C_α s'établit à la surface amont en fonction du coefficient de solubilité de l'espèce considérée dans le matériau (loi de Henry) : $C_\alpha = P_\alpha \times S$

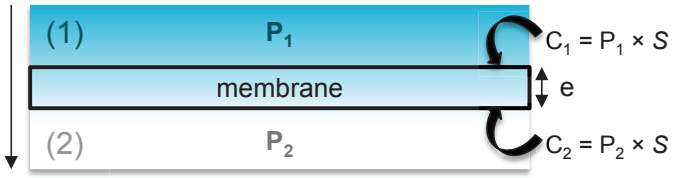


Figure 1.2 – Schéma de principe de la perméation dans un matériau de la zone (1) vers la zone (2).

D'après la 1ère loi de Fick, le gradient de concentration *J* du perméant dans la membrane est alors : $J = -D \times \frac{\partial C}{\partial x}$

Lors d'une mesure de perméabilité, l'obtention de l'équilibre et l'établissement du régime permanent correspondent à un gradient de concentration *J* constant. Le coefficient de perméabilité *P* peut-être alors déduite de la différence de pression de part et d'autre d'une membrane d'épaisseur, e, suivant l'Equation 1.1.

$$J = \text{cste} = D\,\frac{C_1 - C_2}{e} = D \times S\,\frac{P_1 - P_2}{e} = P\,\frac{\Delta P}{e} \qquad \text{Equation 1.1}$$

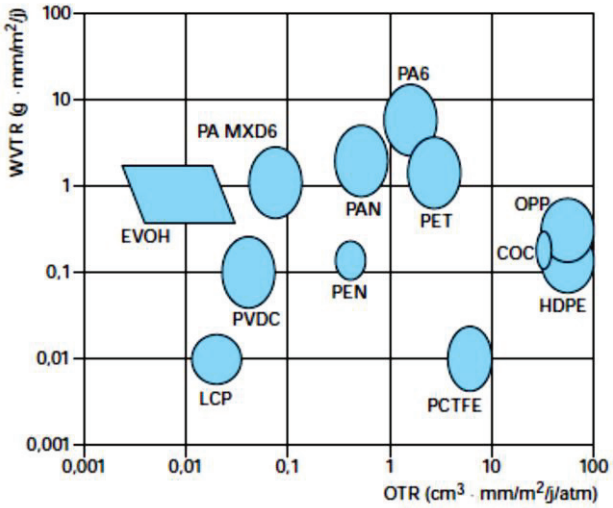
Les coefficients de diffusion et les solubilités de perméants dans les copolymères de VDC sont très faibles.[12] Les copolymères de PVDC ont donc une très faible perméabilité. Lee *et coll.* ont directement corrélé les bonnes propriétés barrières des polymères à une structure possédant un faible volume libre.[13] Les densités du PVDC et du P(VDC-*co*-AMe) avec $10\%_{mass}$ d'AMe sont estimées de 1,78 et 1,70 respectivement par Eykamp *et coll.*[14] Ainsi, la densité et le degré de cristallinité importants des copolymères de PVDC sont donc à l'origine de leur faible perméabilité.

Ces propriétés barrières pourraient être également dues à la symétrie des unités VDC qui conduirait à un arrangement compact des chaînes du polymère, permettant ainsi de réduire les

volumes libres de la phase amorphe. Cette hypothèse est justifiée par le fait que le PVDC et le poly(isobutylène), ayant chacun des unités monomères de structure analogue, possèdent une très faible perméabilité à l'eau contrairement à leurs homologues asymétriques monosubstitués : le poly(chlorure de vinyle) (PVC) et le polypropylène.[15]

Le type et la quantité du comonomère utilisé dans la copolymérisation avec le VDC influent directement sur les propriétés barrières. Li *et coll*. ont étudié l'influence du pourcentage d'AMe sur la perméabilité à l'oxygène, au CO_2 et à la vapeur d'eau des films obtenus à partir de copolymères P(VDC-*co*-AMe) en solution dans le DMF.[16] Plus la quantité d'AMe augmente (de 0 à 12 $\%_{mass}$), plus la fraction cristalline diminue (de 87 à 6 %) et plus la perméabilité des différents gaz augmente. De ce fait, la quantité adéquate d'AMe d'environ 10 $\%_{mass}$, résulte d'un compromis entre bonnes propriétés barrières et bonne mise en œuvre.

Néanmoins, les performances barrières des copolymères à base de VDC restent très supérieures à celles des polymères barrières communément utilisés dans l'emballage comme le montre la Figure 1.3. Les films de PVDC sont donc plébiscités dans l'industrie agroalimentaire ou pharmaceutique pour leurs performances barrières associées à d'excellentes propriétés physiques telles que la transparence, la flexibilité et une haute résistance à la perforation.[17]



COC : Copolymères d'oléfines cycliques, LCP : Polymères à cristaux liquides, EVOH : Poly(éthylène-*co*-alcool vinylique), HDPE : Polyéthylène haute densité, PET : Polyéthylènetéréphtalate, PEN : Polyéthylènenaphtalate, OPP : Polypropylène orienté, PCTFE : Poly(chlorure de trifluoroéthylène), PA : Polyamide, PA-MXD6 : copolymère d'acide adipique et m-xylylènediamine, PAN : Polyacrylonitrile, PVDC : copolymère de poly(chlorure de vinylidène).

Figure 1.3 – Mesures de perméabilité à l'oxygène (*oxygen transmission* - OTR) et à la vapeur d'eau (*water vapor transmission* - WVTR) des principaux polymères utilisés comme matériaux barrières.[18]

Adapté à partir de C. Fringant, *Techniques de l'ingénieur - Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie* **2004**, *base documentaire : TIB319DUO*.[19]

1.3 Les latex de PVDC pour des films barrières

Suite à une brève introduction, la présentation détaillée des procédés de polymérisation en milieu dispersé aqueux va être restreinte à la polymérisation radicalaire en émulsion car c'est par cette méthode que seront obtenus nos latex de PVDC.

1.3.1 Introduction

Les procédés de polymérisation en milieux dispersés aqueux sont plébiscités industriellement car ils offrent de nombreux avantages qui font défaut aux polymérisations en milieu homogène en solution :

- pas d'utilisation de solvant organique car la phase continue est l'eau, ce qui est bénéfique d'un point de vue environnemental mais aussi pour la santé et la sécurité des utilisateurs
- un transfert de chaleur aisé qui permet d'avoir un bon contrôle de la température du milieu
- des produits de faible viscosité
- des masses molaires et de vitesses de polymérisation élevées grâce à la ségrégation des sites réactionnels

Selon les conditions expérimentales utilisées, on distingue différents types de polymérisation en milieux dispersés comme la suspension, la mini-émulsion ou l'émulsion (Tableau 1.2).

Tableau 1.2 – Caractéristiques des différents types de polymérisation en milieux dispersés aqueux.[20]

type	Diamètre des gouttelettes de monomères	Diamètre typique des particules	Amorceur
Emulsion	2 – 20 µm	50 – 300 nm	Hydrosoluble
Précipitation	Monomères hydrosolubles	50 – 300 nm	Hydrosoluble
Suspension	2 – 20 µm	> 1 µm	Organosoluble
Miniémulsion	60 – 200 nm	30 – 100 nm	Hydrosoluble/organosoluble
Microémulsion	20 nm	10 – 30 nm	Hydrosoluble

1.3.2 Synthèse de latex : la polymérisation en émulsion

Un latex est une dispersion aqueuse colloïdale de particules constituées de macromolécules (Figure 1.4).[21, 22]

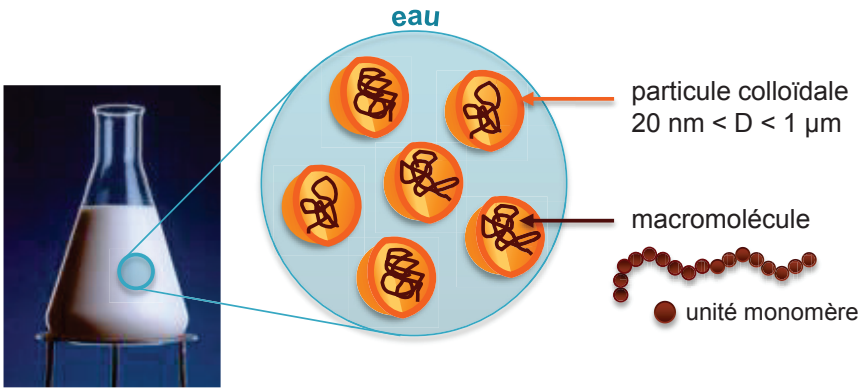


Figure 1.4 – Représentation schématique d'un latex.

La très grande majorité des latex synthétiques dont le PVDC sont produits industriellement par polymérisation en émulsion de par la facilité de mise en œuvre de ce procédé. Les principes de la polymérisation en émulsion vont donc être exposés dans la suite de ce paragraphe.[21, 23-25]

Principe et cinétique

En début de polymérisation, le milieu se compose d'amorceur hydrosoluble, de tensioactif et de monomère(s) hydrophobe(s) dispersés dans la phase continue qui est l'eau.

Initialement le(s) monomère(s) hydrophobe(s) est (sont) présents dans (Figure 1.5 – a) :

- les gouttelettes de monomères – de taille micronique – stabilisées par le tensioactif adsorbé à l'interface eau/gouttelette
- la phase aqueuse (à une faible concentration correspondant à la concentration de saturation)
- les micelles - gonflées par le(s) monomère(s) - lorsque la concentration en tensioactifs est supérieure à la concentration micellaire critique (CMC).

L'utilisation d'un amorceur hydrosoluble conduit à la génération de radicaux dans la phase aqueuse, où les premiers oligo-radicaux sont formés suite à la polymérisation de quelques unités monomères.

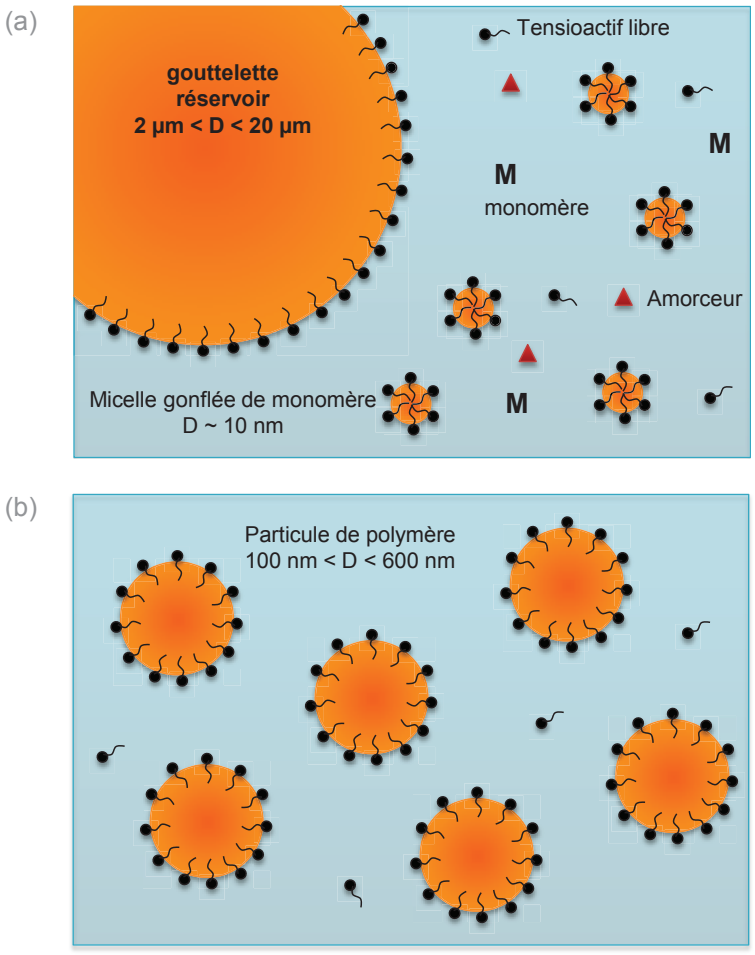


Figure 1.5 – Représentation schématique de la polymérisation en émulsion (a) à l'état initial et (b) à l'état final.

Le déroulement de la polymérisation en émulsion est caractérisé par trois intervalles notés I, II et III (Figure 1.6) qui ont été décrits de manière qualitative pour la première fois par Harkins.[26, 27]

L'intervalle I correspond à l'étape de nucléation des particules (allant généralement de 0 à environ 10 % de conversion). Différents mécanismes de nucléation peuvent être envisagés selon la concentration de tensioactif, qui conditionne le devenir des oligo-radicaux formés en phase aqueuse :

- la *nucléation micellaire* lors de l'entrée d'un oligo-radical dans une micelle, lorsque la concentration du tensioactif est supérieure à sa CMC
- la *nucléation homogène* qui intervient pour une concentration en tensioactif inférieure à sa CMC : lorsque les oligo-radicaux hydrosolubles atteignent un degré de polymérisation critique, ils peuvent précipiter et générer une nouvelle particule ou entrer dans une particule déjà formée. Ce type de nucléation peut notamment s'observer dans le cas de monomères ayant une certaine solubilité dans l'eau, tels que l'acrylate de méthyle (la solubilité de l'AMe dans l'eau est de 0,58 mol L^{-1} à 60 °C[28] soit 5 $\%_{mass}$ tandis que celle du VDC est 0,25 $\%_{mass}$ à la même température[29])

- la nucléation dans les gouttelettes : la faible surface offerte par les gouttelettes (par rapport aux micelles ou aux particules déjà formées) implique une faible probabilité de capture des radicaux par ces dernières. Ce dernier type de nucléation est donc négligeable lors d'une polymérisation en émulsion.

Pendant l'intervalle I, la vitesse de polymérisation, le nombre de particules (N_p) et leur taille augmentent. La fin de la nucléation correspond à la disparition des micelles (si elles sont présentes) et l'atteinte d'un plateau pour le nombre de particules qui peut être estimé à partir du diamètre moyen (D) de ces dernières et de la conversion en monomère atteinte.

$$N_p = \frac{6\tau}{\pi D^3 d_p} \qquad \text{Equation 1.2}$$

Avec

N_p	Le nombre de particules ($L_{émulsion}^{-1}$)
τ	Le taux de polymère (g $L_{émulsion}^{-1}$)
D	Le diamètre moyen des particules (cm)
d_p	La densité du polymère (g cm^{-3})

La croissance des particules intervient pendant l'intervalle II (environ de 10 à 70 % de conversion). La propagation est rendue possible par l'apport constant de molécules de monomère par transfert de matière via la phase aqueuse à partir des gouttelettes qui se comportent comme des réservoirs, ainsi que par l'entrée continue d'oligo-radicaux générés en phase aqueuse. Considérant que le nombre de particules et la concentration en monomère dans les particules restent constants, la vitesse de polymérisation (Equation 1.3) n'évolue pas durant la phase de croissance, jusqu'à la disparition des gouttelettes de monomère qui marque la fin de l'intervalle II.

$$v_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p[M]_p[P^\cdot] = k_p[M]_p \frac{\tilde{n} N_p}{N_A} \qquad \text{Equation 1.3}$$

Avec

v_p	La vitesse de polymérisation (mol $L_{émulsion}^{-1}$ s^{-1})
$[M]$	La concentration en monomère dans le latex (mol $L_{émulsion}^{-1}$)
t	Le temps (s)
k_p	La constante de vitesse de propagation (L mol^{-1} s^{-1})
$[M]_p$	La concentration en monomère dans les particules (mol $L_{particule}^{-1}$)
$[P^\cdot]$	La concentration en radicaux (mol $L_{émulsion}^{-1}$)
$\tilde{n}$	Le nombre moyen de radicaux par particule
N_p	Le nombre de particules ($L_{émulsion}^{-1}$)
N_A	Le nombre d'Avogadro (6,02 × 10^{23} mol^{-1})

L'intervalle III est généralement caractérisé par une diminution de la vitesse de polymérisation due à une concentration en monomère décroissante dans les particules. Le latex obtenu à la fin de la polymérisation est constitué de particules de polymère de taille submicronique en suspension dans l'eau (Figure 1.5 – b).

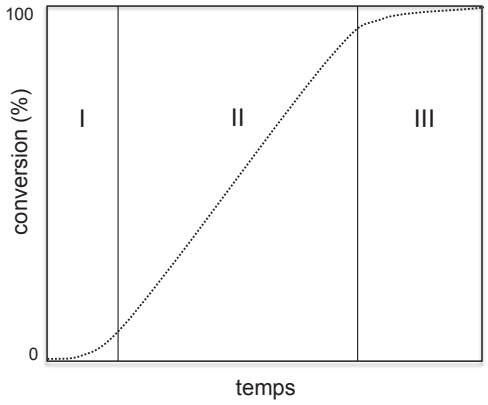


Figure 1.6 – Intervalles typiques d'une polymérisation en émulsion.

Différents modèles ont été établis pour décrire les mécanismes de polymérisation en émulsion (Smith et Ewart,[30] Priest,[31] Fitch et Tsaï,[32] Hansen et Ugelstad[33] et Gilbert[25]). Cependant, aucun de ces modèles n'est vraiment adapté à la polymérisation en émulsion du chlorure de vinylidène. En effet, les copolymères à haute teneur en VDC (> 85 $\%_{mol}$) sont insolubles dans leur mélange de monomères.[2] L'immiscibilité du polymère avec l'eau et ses monomères implique que la polymérisation en émulsion du VDC est plus complexe que celle d'autres monomères vinyliques.

Procédés

Le procédé le plus simple est le procédé *batch* dans lequel tous les réactifs sont introduits en début de polymérisation. Pour le procédé *semi-batch* (ou semi-continu), seule une partie des réactifs est introduite au départ, et le reste est additionné de manière contrôlée au cours de la polymérisation, généralement en continu. Outre le fait que la polymérisation est souvent mieux contrôlée dans ces conditions, cela permet de moduler la composition du polymère au cours de la réaction. Si un latex est introduit à l'état initial pour servir de semence à une nouvelle polymérisation, la polymérisation débute directement à l'intervalle II. On parle alors de polymérisation ensemencée[23] alors que les polymérisations débutant par l'étape de nucléation sont qualifiées *d'ab initio*.

Le procédé semi-batch avec semence est le procédé privilégié dans l'industrie pour la polymérisation du VDC car il permet de s'affranchir de l'étape délicate de nucléation d'une part et de contrôler la composition du copolymère tout au long de la polymérisation d'autre part. La température d'ébullition du monomère étant très basse (31 °C à P_{atm}), les synthèses sont réalisées sous pression dans des réacteurs en alliage résistant à la corrosion, le VDC conduisant à une forte acidification de la phase aqueuse. De plus, un procédé semi-batch suppose de disposer d'un environnement sécurisé et d'une pompe permettant d'injecter du VDC sous pression en résistant à la corrosion.

Amorçage

Les amorceurs azoïques sont des composés onéreux. Les persulfates, qui possèdent également une plus grande solubilité dans l'eau sont donc préférés dans l'industrie. Ils peuvent être utilisés comme simples amorceurs thermiques mais aussi en couple avec le métabisulfite de sodium (MBSNa) ou l'acide ascorbique pour former un système d'oxydo-réduction permettant d'abaisser la température de polymérisation.[34, 35]

Tensioactifs

Les tensioactifs utilisés dans la polymérisation du VDC sont généralement de type anionique, seuls ou en combinaison avec des non ioniques. Des alkylaryles sulfonate de sodium, des esters d'alkyle d'acide sulfosuccinique de sodium, sulfate de sodium d'alcool gras (dodécyle sulfate de sodium – SDS) sont des exemples de tensioactifs anioniques. Les tensioactifs non ioniques utilisés sont souvent de type nonylphénol éthoxylés (NPE, Figure 1.8).

1.3.3 Obtention de films à partir de latex

1.3.3.1 Les mécanismes de formation de film à partir du séchage de latex

Si les films obtenus à partir d'un latex sont attractifs car plus respectueux de l'environnement grâce à leur base aqueuse, leurs performances n'égalent pas toujours celles obtenues pour les films de polymères formés à partir de solutions organiques. Par exemple, des travaux montrent que la perméabilité à l'hélium, à la vapeur d'eau et à l'eau des films obtenus à partir de latex de poly(méthacrylate de *n*-butyle) (PMABu) sans tensioactif moléculaire évolue au cours du temps suivant le degré de coalescence des particules (cf. ci-après) et qu'elle n'atteint jamais une valeur aussi faible que celle de films de même nature issus de solution organique.[36, 37] Les auteurs supposent donc que les films obtenus à partir de latex ne deviennent jamais totalement homogène.[36] Cependant, Roulstone *et coll*. ont montré que la perméabilité à la vapeur d'eau des films de latex de PMABu en présence de SDS n'est pas nécessairement plus élevée comparée comparé aux films issus de solution organique, mais dépendante des conditions de formation du film (temps, température, stockage).[37] Aussi pour obtenir des films de latex à hautes performances, d'importantes recherches ont été réalisées pour comprendre les mécanismes de formation des films et le rôle des tensioactifs comme l'attestent les revues conséquentes dédiées à ce sujet.[22, 38-40]

Traditionnellement, le processus d'obtention d'un film à partir d'un latex est divisé en trois étapes. Durant la première étape dite de concentration (Figure 1.7 – a), la fraction volumique de polymère augmente avec l'évaporation de l'eau jusqu'à ce que les particules entrent en contact. Un empilement désordonné de particules isométriques conduit à une fraction volumique en polymère d'au maximum 64 % tandis qu'elle peut atteindre 74 % avec un empilement ordonné. Une faible polydispersité de particules[41, 42] et une faible force ionique[43] sont des facteurs importants pour la génération d'ordre.[44]

Les tensioactifs ont également un impact sur la structure de l'empilement. Ces considérations sont particulièrement importantes dans le cas du PVDC car elles peuvent avoir un impact sur les propriétés barrières des films de latex. Nous développerons cet aspect dans le paragraphe 1.3.3.2.2.

Des forces de compression apparaissent dans la suite du séchage (Figure 1.7 – b). La déformation des particules aboutit à un empilement quasi dépourvu de vide avec une fraction volumique de polymère proche de 100 %. Cependant, cette étape n'est possible qu'à une température supérieure à la température minimale de formation de film (TMFF) qui est proche (inférieure ou égale) de la température de transition vitreuse du polymère (T_g). A ce stade les particules conservent encore des interfaces bien définies formant une structure en nid d'abeille.

La dernière phase appelée coalescence (Figure 1.7 - c) correspond à la perte d'individualité des particules. Les macromolécules diffusent au travers des interfaces des particules et l'enchevêtrement résultant permet généralement l'obtention d'un film homogène.

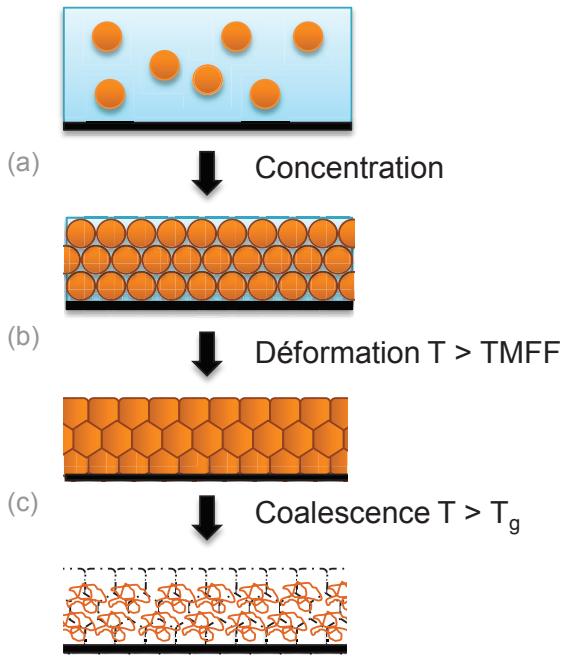


Figure 1.7 – Les étapes de formation d'un film à partir d'un latex : la concentration (a), la déformation (b) et la coalescence (c).

1.3.3.2 La problématique des tensioactifs

L'aspect et les propriétés des films obtenus à partir de latex telles que l'adhésion,[45] la résistance mécanique et – ce qui nous intéresse plus particulièrement - la perméabilité peuvent être fortement influencés par la présence de tensioactifs. C'est pourquoi de nombreux travaux ont été réalisés pour identifier le devenir des tensioactifs dans les films et corréler la modification des propriétés avec leur distribution spatiale dans le film.

1.3.3.2.1 La migration des tensioactifs dans le film

Au travers des revues de Kientz et Holl[46] et de Keddie[22] différents scénarios ont été identifiés concernant le devenir des tensioactifs au cours de la formation du film.

Le premier cas est la solubilisation complète ou partielle du tensioactif dans les particules de polymère. La compatibilité dépend généralement de la nature du polymère et de la balance hydrophile-lipophile (HLB pour *Hydrophilic Lipophilic Balance* en anglais) du tensioactif. Les études les plus nombreuses sur les facteurs influençant cette compatibilité et leur impact sur les films concernent les tensioactifs non-ioniques comme les nonylphénol éthoxylés (NPE - Figure 1.8).[46-54] Vijayendran *et coll.* ont comparé l'effet de la HLB de deux NPE et ont observé que celui ayant la HLB la plus importante diminuait de manière plus importante la T_g et la TMFF de latex de poly(acétate de vinyle-*co*-acrylate de *n*-butyle) (P(AcV-*co*-ABu)).[51] Les auteurs ont donc conclu que le NPE de HLB plus élevé était plus compatible avec les polymères polaires. A l'inverse ce sont les tensioactifs de faibles HLB qui sont compatibles avec les polymères hydrophobes comme le poly(styrène-*co*-butadiène).[55]

Cette solubilisation, même partielle, implique une migration limitée du tensioactif mais elle peut également générer une plus grande perméabilité à l'eau du film avec les tensioactifs les plus hydrophiles.[48, 52]

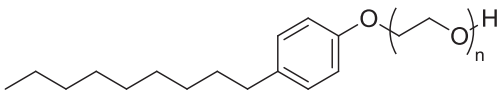


Figure 1.8 – Structure des tensioactifs non ioniques nonylphénol éthoxylés, notés NPE avec n le nombre d'unités éthoxy.

Le second cas correspond aux tensioactifs qui restent localisés à la surface des particules, et qui vont alors constituer un réseau continu entourant les particules de polymère (qui constituent alors la phase dispersée) à la formation du film. Ce cas est principalement rencontré lorsque les particules sont constituées de copolymères comportant un bloc hydrophile en couronne.[56] La coalescence n'a lieu que s'il y a rupture des membranes formées par les écorces hydrophiles des particules. Cependant, même une coalescence limitée permet d'obtenir la cohésion du film.

Le dernier cas de figure concerne la désorption des tensioactifs de la surface des particules vers les interfaces film-air, film-substrat ou bien la formation d'agrégats de taille variable au sein de la matrice polymère lors de la formation du film. Ce phénomène de désorption est le cas le plus courant pour les tensioactifs peu compatibles avec le polymère et a été évoqué pour la première fois en 1966 par Bradford et Vanderhoff pour un latex de poly(styrène-*co*-butadiène).[55] La migration des tensioactifs s'effectue par le transport d'eau au cours du séchage.[57] Elle est principalement influencée par leur taille,[58] leurs interactions avec le polymère,[54, 59] mais aussi leur concentration et la structure du film (cf. § 1.3.3.2.2 - L'ordre).[46]

D'après Kientz et Holl,[46] la migration vers les interfaces des tensioactifs serait conditionnée par le moment auquel intervient leur désorption de la surface des particules durant le séchage si l'on considère un mode de séchage normal c'est-à-dire perpendiculaire au support. Si la désorption

intervient tôt, les tensioactifs migreront avec l'eau vers la surface du film lors de son évaporation et peuvent alors entrer en contact avec l'utilisateur ou le produit emballé. Au contraire, si la désorption intervient plus tardivement lorsque la surface du film forme déjà un empilement dense, les tensioactifs auront tendance à rester dans l'eau et suivront alors le front de séchage jusqu'à s'accumuler à l'interface film-substrat. Ce dernier cas de figure entraîne des problèmes d'adhésion. La migration des tensioactifs et leur relargage en surface du film représente un problème environnemental[60] mais elle impacte également les performances du matériau en affectant les propriétés finales des films (résistance, transparence, etc…).[61]

Même lorsque les tensioactifs sont piégés dans la matrice du fait d'une plus grande compatibilité avec le polymère ils peuvent former des agrégats. Ce phénomène résulterait d'une inversion de phase lorsque la teneur en eau du film diminue au cours du séchage (Figure 1.9).[56, 62] Les tensioactifs vont se désorber des particules de polymère pour venir stabiliser les gouttelettes d'eau restantes dans la matrice. A ce stade du séchage, les particules sont déjà très proches ce qui empêche la migration des tensioactifs à plus grande échelle. Ils vont donc former des agrégats après le séchage complet du matériau. Ces agrégats forment alors des inclusions de tensioactifs dans la matrice polymère qui peuvent la fragiliser mais aussi opacifier les films lors d'une reprise en eau.[62, 63]

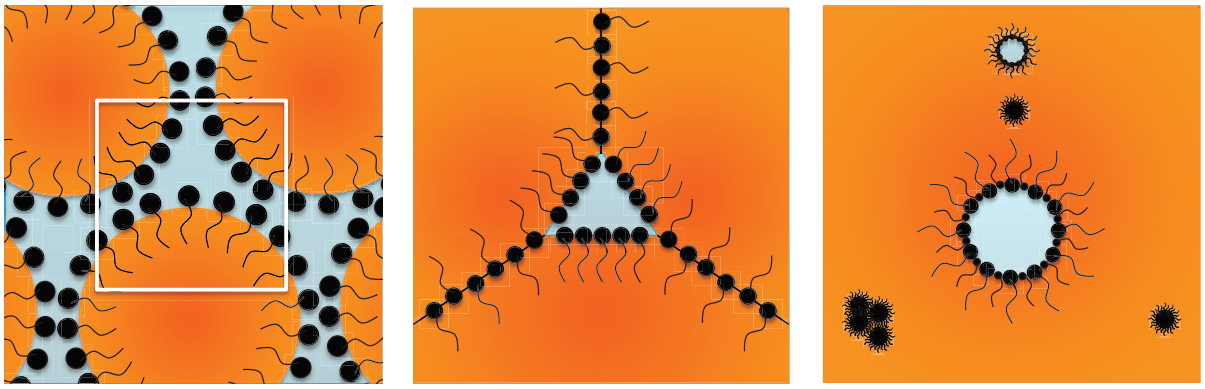


Figure 1.9 – Mécanisme d'inversion de phase des tensioactifs au cours du séchage de film de latex conduisant à la formation d'agrégats.

Nous allons voir plus en détail de quelle manière certains paramètres liés à la présence de tensioactif jouent sur la perméabilité et la reprise en eau des films.

1.3.3.2.2 L'impact des tensioactifs sur les propriétés barrières

L'ordre

Nous l'avons vu précédemment, un empilement ordonné permet d'atteindre une fraction volumique de polymère plus importante et donc un film final de structure plus compacte. Un

empilement désordonné de particules conduit à la présence de vides au sein du film, comme l'illustrent les images obtenues par microscopie à force atomique (AFM pour *Atomic Force Microscopy* en anglais) d'un film fraîchement séché de larges particules (~ 300 nm) de poly(acrylate de *n*-butyle-*co*-méthacrylate de méthyle-*co*-acide méthacrylique) (P(ABu-*co*-MAMe-*co*-AMA)) stabilisées par du SDS (Figure 1.10 – (A) et (B)). Après 4 jours de coalescence, l'image obtenue par microscopie électronique à balayage (MEB) de la coupe de ce même film (Figure 1.10 – (C)) montre clairement que certains de ces vides persistent. Il en résulte alors un film moins dense et plus perméable.[64]

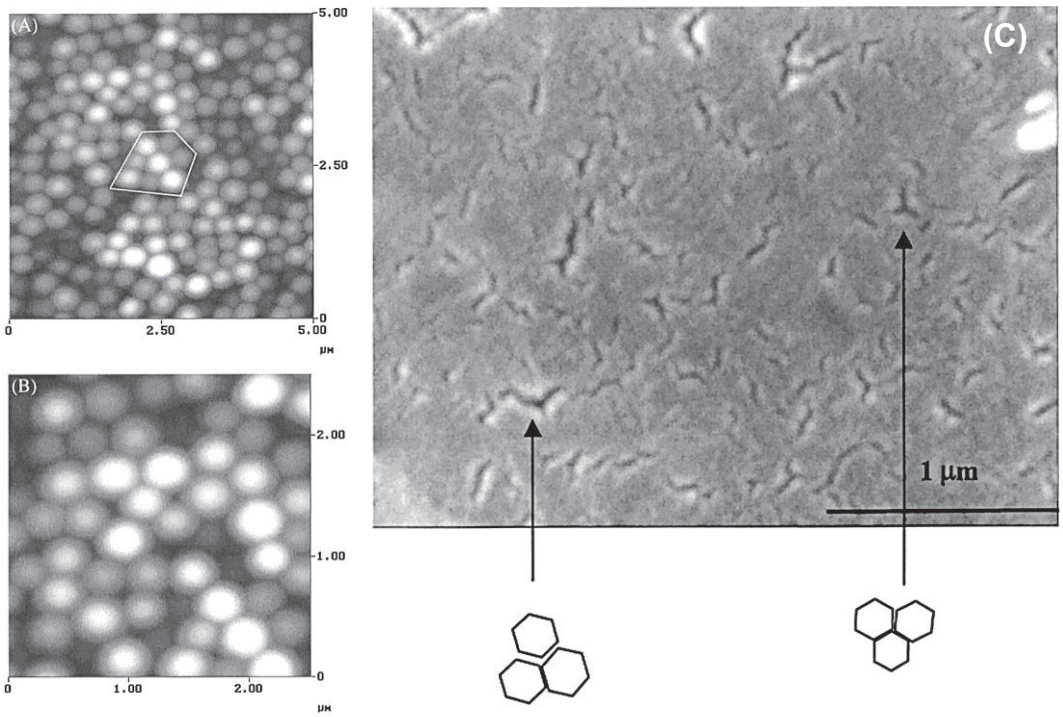


Figure 1.10 – A gauche image par AFM (A) et son zoom (B) de l'empilement désordonné de particules de la surface d'un film fraichement séché. A droite, image par MEB (C) d'une coupe du film après 4 jours : l'individualité des particules observée en AFM est perdue avec la coalescence mais des vides sont visibles. Ils sont probablement le résultat de défauts d'empilement de particules.

Adapté avec la permission de Tzitzinou *et coll. Macromolecules* **2000,** 33, 2695[64], Copyright 2013, American Chemical Society.

La structure du film est un paramètre intéressant car les tensioactifs influencent l'ordre d'empilement des particules qui peut alors affecter en retour la localisation des tensioactifs.

De nombreux travaux ont constaté que des latex sans tensioactif conduisaient à un empilement ordonné. Joanicot *et coll.* ont observé par diffraction de neutrons aux petits angles (SANS pour *Small Angle Neutron Scattering* en anglais) un arrangement cubique face centré (CFC) de particules de poly(styrène-*co*-acrylate de *n*-butyle) (P(S-*co*-ABu)) stabilisées par une écorce de poly(acide acrylique) (PAA).[44] Les mêmes conclusions ont été obtenues avec l'étude par AFM[65] et par microscopie électronique à transmission avec fracture à froid (FFTEM pour *Freeze Fracture*

Transmission Electronic Microscopy en anglais)[48, 66] de latex de PMABu sans tensioactif stabilisés avec les charges de l'amorceur KPS.

Au contraire la présence de tensioactifs dans les latex conduit généralement à un empilement moins compact. [48, 52, 66, 67] Cependant, l'étude par Juhué *et coll.* de l'influence de la post-addition d'un tensioactif non ionique sur l'empilement d'un latex de PMABu a montré qu'il existait une concentration optimale en tensioactifs.[68, 69] Cette concentration correspond à une monocouche de tensioactifs sur les particules et pour laquelle un empilement dense et ordonné est obtenu. Or, nous l'avons vu, la perméabilité des films est dépendante de l'empilement des particules et des vides éventuellement créés par le désordre. L'impact de la concentration en SDS sur la perméabilité d'un film de latex de PMABu a été étudié par Roulstone *et coll.* et la plus faible perméabilité correspondait à la couverture complète par une monocouche de SDS des particules qui a donc été reliée à l'empilement le plus ordonné des particules.[48]

Enfin, ces vides issus d'un empilement désordonné constituent des zones dans lesquelles les tensioactifs, l'eau et les sels peuvent migrer et créer des agrégats car ils seront plus mobiles de par le volume libre disponible.

La mobilité

La migration des tensioactifs est d'autant plus importante que leur compatibilité avec le polymère et leur masse molaire sont faibles (et que la structure du film est désordonnée, comme mentionné précédemment). Ceci a été démontré à plusieurs reprises dans le cas des tensioactifs ioniques.[70] Cette mobilité joue un rôle important dans la migration et la ségrégation des tensioactifs.[71] De plus, la répartition inhomogène des tensioactifs suite à leur migration dans le film durant sa formation augmenterait leur sensibilité à l'eau car Eckersley *et coll*. ont mis en avant que la force motrice d'absorption de l'eau dans les films était la pression osmotique.[72] osmotique. L'étude de Butler *et coll*. a corroboré cette théorie en montrant que la reprise en eau des films était d'autant plus importante que la quantité de tensioactifs ioniques utilisée était grande.[52]

1.4 Les latex sans tensioactif moléculaire

1.4.1 Introduction

L'objectif est donc de s'affranchir de l'utilisation des tensioactifs moléculaires (c'est-à-dire de faible masse molaire) qui sont susceptibles de migrer dans les films issus des latex correspondants et d'induire des effets néfastes pour l'environnement et les propriétés des films. L'utilisation de stabilisants macromoléculaires qui ont une mobilité limitée de par leur masse molaire plus importante a vite représenté une alternative intéressante. Cependant, il existe d'autres stratégies possibles qui vont être également présentées dans cette introduction.

Copolymérisation en émulsion avec utilisation d'un monomère hydrophile

Pour stabiliser des latex sans tensioactif, une des stratégies consiste à incorporer des monomères tels que les acides méthacrylique et acrylique, l'(e) (méth)acrylamide et leurs dérivés, mais aussi des monomères sulfonés, aux monomères principaux de la formulation. La stabilisation des latex préparés par cette méthode repose sur le fait que le monomère hydrophile ajouté serait majoritairement localisé en surface des particules en raison de sa réactivité et/ou de son caractère plus hydrophile. Il va alors apporter des charges et/ou des petits segments hydrophiles permettant d'assurer la stabilité des particules.

Cependant, des études ont par exemple montré qu'une quantité importante de fonctions acide carboxylique en surface des particules pouvait accroître la perméabilité et la reprise en eau des films issus des latex correspondants.[62, 73]

Les stabilisants macromoléculaires

L'utilisation de copolymères amphiphiles comme stabilisants macromoléculaires des particules de latex permet de diminuer le phénomène de désorption. En effet, il est possible de créer un copolymère à blocs poly(X)-*b*-poly(Y) (PX-*b*-PY) dont la séquence hydrophobe PY aurait une affinité particulière avec le polymère constituant les particules de latex. Selon la nature du bloc hydrophile PX, la stabilité des particules sera assurée par répulsion stérique ou électrostérique si ce bloc développe également des charges. Les particules stabilisées par de tels copolymères sont dites « chevelues ».

Les copolymères à blocs les plus fréquemment utilisés comme stabilisants macromoléculaires sont des diblocs PX-*b*-PY et triblocs PX-*b*-PY-*b*-PX.[74] L'accroissement de compatibilité obtenu entre les stabilisants macromoléculaires et les particules permet une augmentation de la stabilité colloïdale du latex au gel-dégel, sous cisaillement et en présence d'électrolytes. Les films obtenus à partir de ces latex bénéficient également de ce mode de stabilisation avantageux. Des films obtenus à partir de latex acryliques stabilisés par des copolymères poly(oxyde d'éthylène)-*b*-polystyrène (POE-*b*-PS) et poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(méthacrylate de méthyle) (POE-*b*-PMAMe) ont une TMFF abaissée du fait de la plastification induite par les blocs hydrophobes compatibles avec le polymère des particules.[75] Toujours grâce à une migration limitée des copolymères, la reprise en eau de films issus de latex acryliques peut être réduite.[76]

Cependant cette compatibilité du copolymère amphiphile peut également présenter un inconvénient. Mura *et coll.* ont étudié la polymérisation en émulsion du styrène d'une part et de l'acrylate de *n*-butyle d'autre part en présence de POE-*b*-PS-*b*-POE comme stabilisant.[77] Il a été montré que dans le cas du latex de PS, le copolymère est enterré de manière importante (46 $\%_{mass}$ à l'intérieur des particules et 31 $\%_{mass}$ ancré en surface) pour seulement 23 $\%_{mass}$ adsorbé en surface et déployés à l'interface eau/particule (Figure 1.11 - a). Au contraire, pour le latex de PABu seulement 20 $\%_{mass}$ est enterré et les 80 $\%_{mass}$ restant sont adsorbés permettant une bonne stabilisation (Figure 1.11 – b). Ainsi une compatibilité importante entre les particules et le bloc hydrophobe du copolymère peut diminuer son pouvoir stabilisant. Dans ce cas, une quantité de stabilisants macromoléculaires

plus importante est alors nécessaire pour obtenir une même taille de particules qu'avec l'utilisation de tensioactifs classiques.

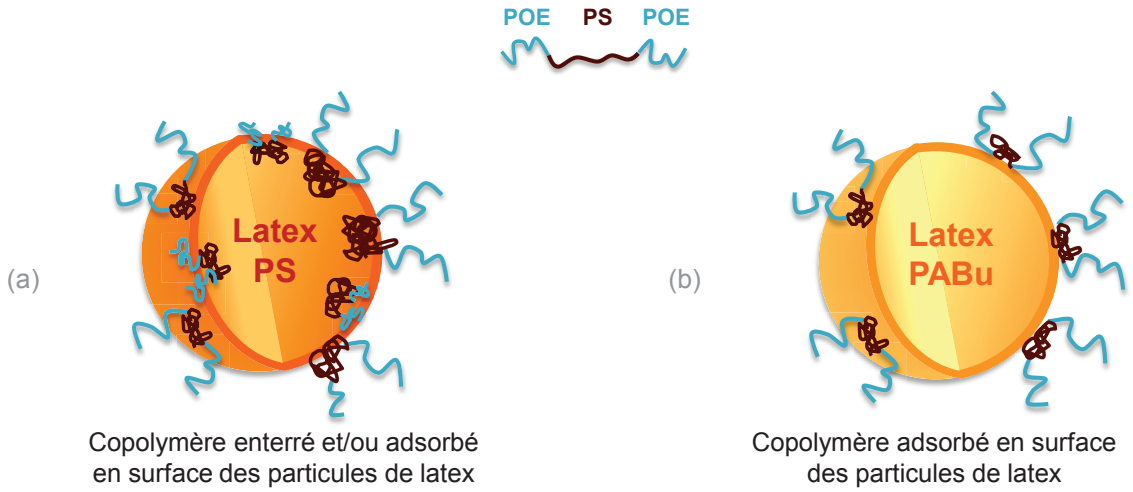


Figure 1.11 – Représentation schématique de la localisation du copolymère à blocs amphiphile POE-*b*-PS-*b*-POE selon son affinité avec le polymère du latex PS (a) et PABu (b).[77]

Cependant, selon le type de copolymères à blocs, leur solubilisation directe dans l'eau peut aboutir à la formation irréversible d'agrégats comme l'a observé Jada avec des copolymères POE-*b*-PS.[78] Il faut donc d'abord solubiliser le copolymère dans un bon solvant des deux blocs puis introduire l'eau pour former les micelles.[79] La dispersion/solubilisation de ces stabilisants macromoléculaires dans l'eau est donc délicate et peut donner lieu à des systèmes dits « gelés » lorsque la T_g du bloc hydrophobe est supérieure à l'ambiante. Pour augmenter le caractère dynamique de ces copolymères, une solution consiste à augmenter la longueur du bloc hydrophile tout en visant une masse molaire moyenne en nombre (M_n) totale assez faible. Le contrôle de ces paramètres peut être atteint par polymérisation radicalaire contrôlée comme pour les copolymères PAA-*b*-PS synthétisés et utilisés pour la polymérisation en émulsion du styrène et de l'ABu par Burguière *et coll.*[80]

Les tensioactifs réactifs et en particulier les « surfmers »

La troisième stratégie permettant d'éviter les problèmes liés aux tensioactifs de faible masse molaire tels que la migration est d'utiliser des tensioactifs capables de participer à la réaction de polymérisation grâce à leur fonctionnalité et d'être ainsi liés de manière covalente aux particules. Si le tensioactif comporte une fonction capable de générer des radicaux, on parle d'*inisurf*, s'il peut jouer le rôle d'agent de transfert, il s'agit d'un *transurf* et lorsqu'il comporte une fonction polymérisable c'est un *surfmer*.[81-83] Outre la stabilité du système, l'utilisation de ces deux premières classes de tensioactifs réactifs influe sur la vitesse de polymérisation (*inisurfs*) et la distribution des masses molaires (*transurfs*). Ils sont donc moins répandus que les *surfmers*.

Des revues et des travaux plus récents concernant la stabilisation de latex en présence de *surfmers* listent les diverses améliorations des propriétés colloïdales des latex : stabilité accrue à l'addition d'électrolytes, aux cycles gel-dégel et au cisaillement. [60, 83, 84] Comme attendu, des études des films obtenus à partir de latex stabilisés avec des *surfmers* ont montré une migration limitée de ces derniers.[85-88] Certains de ces travaux décrivent également une amélioration de la résistance à l'eau de ces films comparés à ceux obtenus à partir de latex stabilisés par des tensioactifs moléculaires non réactifs.[60, 86, 89, 90]

Cependant malgré ces nombreux avantages et des exemples de produits commerciaux (Figure 1.12), leur utilisation n'est pas si simple. Tout d'abord, il est difficile de les utiliser en procédé *batch*. En effet, s'ils étaient incorporés à la charge initiale du réacteur, ils pourraient se trouver enterrés dans les particules et ne plus jouer leur rôle de stabilisant. De plus, même en procédé *semi-batch*, des caractéristiques optimales pour le *surfmer* ont été définies par Schoonbrood et Asua.[91] Il est établi que le *surfmer* ne doit pas réagir trop rapidement en début de polymérisation pour ne pas être enterré dans les particules et qu'il ne doit pas être capable d'homopolymériser facilement pour éviter la formation de polyélectrolytes en phase aqueuse. Ces exigences conduisent à un rapport de réactivité du *surfmer* proche de 0. La réactivité des monomères doit être adaptée à cela (plus réactifs que le *surfmer* mais pas trop pour pouvoir incorporer ce dernier) et il a été conclu que les rapports de réactivités optimum doivent être les suivants $0,5 < r_{monomère} < 10$.

Ceci sous-entend qu'à chaque système de monomères correspond un *surfmer* particulier et tout doit être repensé lors d'un changement de système (nature et profil d'ajout du *surfmer*). Enfin, il doit être un bon tensioactif, avec une faible concentration micellaire critique (CMC) (pour limiter sa polymérisation en phase aqueuse) et permettre un certain degré d'émulsification des monomères.[83]

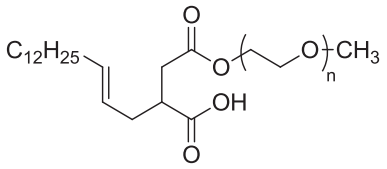


Figure 1.12 – Structure type des surfmers commerciaux Maxemul® 5010 : n=25 et 5011 : n=34.

La formation in situ d'une couronne stabilisante par polymérisation radicalaire contrôlée

L'essor de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) ces dernières années permet désormais d'obtenir des architectures variées et ce de manière parfaitement contrôlée. Il est possible de tirer profit de ces techniques de polymérisation pour substituer les tensioactifs de faible masse molaire par des espèces macromoléculaires réactives qui pourront se lier de manière covalente aux particules lors de la polymérisation en émulsion et assurer leur stabilisation. Ces espèces macromoléculaires hydrophiles ont un rôle similaire à celui des *transurfs* et *inisurfs* mais peuvent être plus efficaces. Cette partie étant le cœur de notre sujet elle sera détaillée au paragraphe 1.4.3 (p. 31) mais avant cela il est important de présenter ce qu'est la PRC et en particulier la polymérisation par RAFT.

1.4.2 La polymérisation radicalaire contrôlée

1.4.2.1 Introduction

La polymérisation radicalaire classique est largement utilisée au niveau industriel. Le procédé est tolérant vis-à-vis des impuretés, compatible avec l'eau, relativement simple à mettre en œuvre à grande échelle, et fonctionne avec un nombre important de monomères.[92] Cependant, il ne permet généralement pas d'accéder à des macromolécules d'architecture contrôlée. Le développement de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) au cours des deux dernières décennies permet aujourd'hui de pallier cette limitation en accédant à une maitrise importante de la structure et de la composition des polymères.[93]

Nous allons donc décrire les caractéristiques générales de la PRC pour comprendre comment cette dernière permet de synthétiser des polymères bien définis en termes de masse molaire, de distribution de masses molaires, de composition chimique et d'architecture.

1.4.2.2 Principe

Le principe de la PRC repose sur l'ajout d'un agent de contrôle permettant d'établir un équilibre entre la forme propageante du polymère (les radicaux qui sont les espèces actives) et leur forme désactivée (espèce dormante) (Figure 1.13). L'équilibre est fortement déplacé vers les espèces dormantes ce qui permet de diminuer la concentration instantanée en radicaux et ainsi de limiter les réactions de terminaison et de transfert irréversibles.[20] Les critères attendus et les différentes techniques de PRC ont été à maintes reprises décrits dans la littérature ; pour en comprendre les principes et les enjeux, les revues suivantes peuvent être consultées : [20, 94-99].

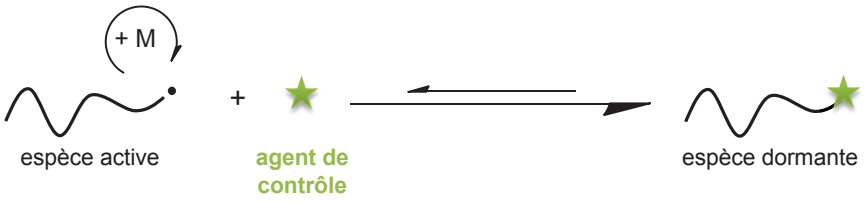


Figure 1.13 – Schématisation de l'équilibre d'activation-désactivation en polymérisation radicalaire contrôlée.

1.4.2.3 La polymérisation RAFT

Le concept de polymérisation par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT pour *Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*) a été découvert en 1998 par une équipe du CSIRO (l'équivalent australien du CNRS - *Commonwealth Scientific and Industrial Research Organisation*) dirigée par Ezio Rizzardo.[100] Le procédé de la polymérisation par RAFT repose sur l'introduction d'un composé thiocarbonylthio (agent de transfert, Figure 1.14) dans un système de

polymérisation radicalaire conventionnel (amorceur + monomère). C'est cette molécule qui permet d'établir la réaction de transfert réversible par addition-fragmentation entre les espèces actives (radicaux en croissance) et dormantes. Le procédé connu sous le nom de MADIX (pour *MAcromolecular Design via the Interchange of Xanthates*) ayant un mécanisme strictement équivalent à celui de la RAFT a été découvert par Rhodia au même moment et utilise un xanthate (Z = O-alkyle) comme composé thiocarbonylthio.[101]

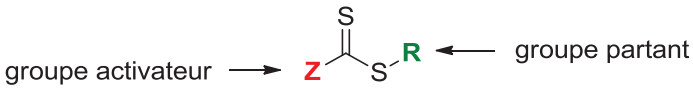


Figure 1.14 – Structure des composés thiocarbonylthio.

Mécanisme

Le mécanisme général d'une polymérisation par RAFT présenté à la Figure 1.15 reprend les étapes d'une polymérisation radicalaire conventionnelle (amorçage, propagation, terminaison) auxquelles viennent s'ajouter les réactions de transfert réversible induisant un équilibre entre les chaînes actives et dormantes.

Les radicaux ($A^{\bullet}$) issus de la décomposition de l'amorceur vont propager en présence de monomères M pour créer des oligoradicaux. Ces derniers vont venir s'additionner sur la liaison réactive C=S de l'agent de transfert (**1**) pour former un radical intermédiaire (**2**). La fragmentation de la liaison S-R conduit ensuite à l'obtention d'un macro-agent de transfert (**3**) et à la libération d'un radical $R^{\bullet}$ qui peut lui aussi propager et s'additionner sur le macro-agent de transfert. Lorsque la totalité de l'agent de transfert a été consommée, l'équilibre principal qui consiste en un échange rapide et réversible entre les espèces propageantes et dormantes (porteuses du motif thiocarbonylthio) s'établit. Cette étape d'équilibre est la clé de la polymérisation par RAFT. Elle permet aux chaînes du polymère de croître à la même vitesse et d'obtenir une distribution étroite des masses molaires.

La concentration en agent RAFT est généralement très supérieure à la concentration en amorceur pour que la proportion de chaînes issues de ce dernier (et par conséquent non contrôlées) soit négligeable.[21] Ainsi, les réactions de terminaison irréversible sont négligeables et la plupart des chaînes se trouvent sous la forme dormante avec le groupement R à une extrémité et la fonction thiocarbonylthio à l'autre.

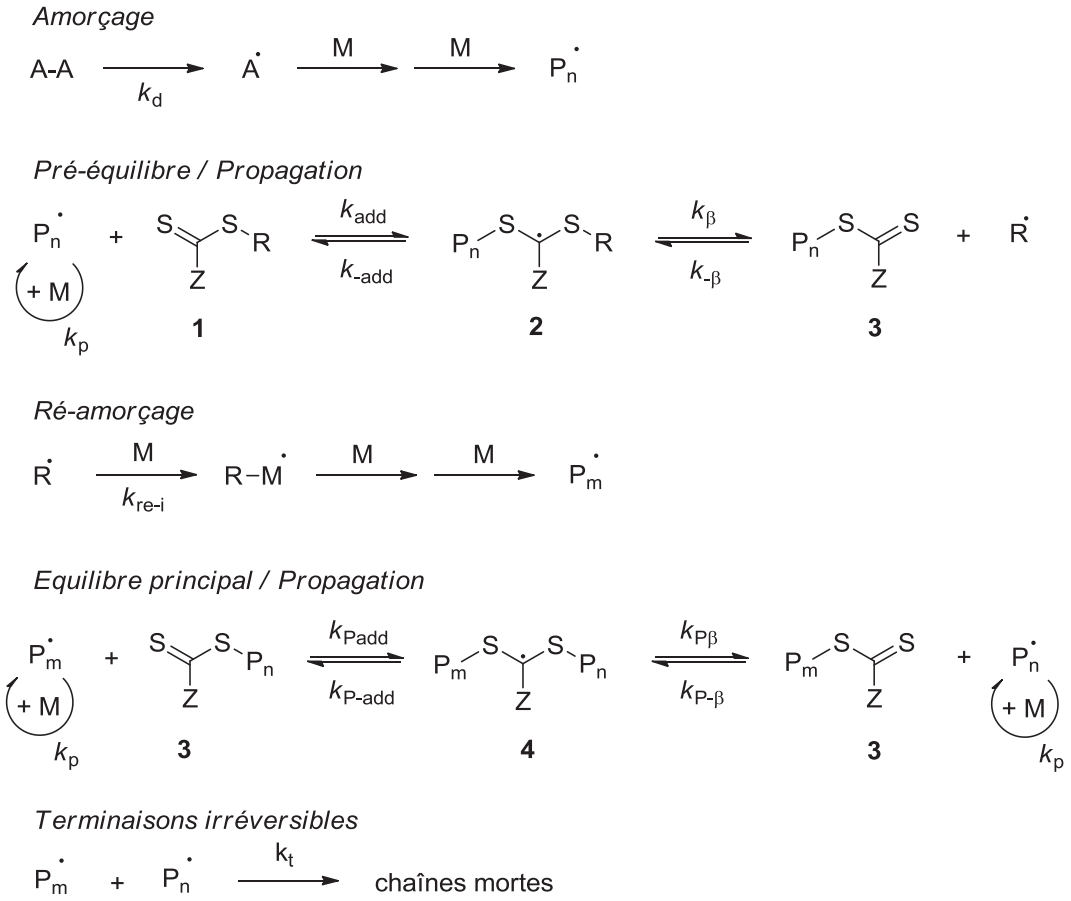


Figure 1.15 – Réactions impliquées dans une polymérisation de type RAFT.[99]

La réactivité d'un couple agent RAFT / monomère peut être discutée en fonction de deux constantes de transfert définies à la Figure 1.16 : la constante C_{tr1} associée au pré-équilibre (couple agent RAFT / monomère ; $C_{tr1} = k_{tr1}/k_p$) et la constante C_{tr2} associée à l'équilibre principal (couple macro-agent RAFT / monomère ; $C_{tr2} = k_{tr2}/k_p$).[102] C_{tr1} influe sur l'évolution linéaire du degré de polymérisation moyen en nombre (DP_n) avec la conversion. Si cette constante est suffisamment grande, les masses molaires moyennes en nombre (M_n) sont calculables par la formule théorique développée à l'Equation 1.4. C_{tr2} conditionne la vitesse d'échange entre espèces actives et dormantes et par conséquent la distribution (la dispersité, $Đ$) des masses molaires. Un bon contrôle de la polymérisation est obtenu lorsque ces deux constantes sont élevées.

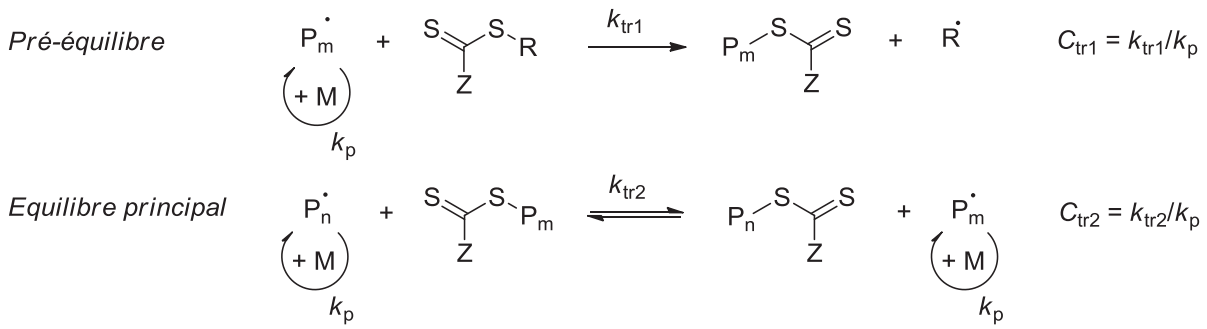


Figure 1.16 – Définition des constantes de transfert C_{tr1} et C_{tr2}.

$$M_n^{th} = \frac{[M]_0}{[RAFT]_0} \times conv \times MW(M) + MW(RAFT) \qquad \text{Equation 1.4}$$

Avec	M_n^{th}	La masse molaire moyenne en nombre théorique (g mol^{-1})
	$[M]_0$	La concentration initiale en monomère M (mol L^{-1})
	$[RAFT]_0$	La concentration initiale en agent RAFT (**1**) (mol L^{-1})
	conv	La conversion en monomères (sans dimension)
	MW	La masse molaire (g mol^{-1})

L'agent de transfert

Le choix de l'agent de transfert par rapport au(x) monomère(s) à polymériser est également important. La nature des groupements R partant et Z activateur est déterminante pour le succès du contrôle de la polymérisation.[102, 103] En effet, ils peuvent être choisis de façon à moduler la réactivité de la double liaison carbonylthio (C=S) et la stabilité du radical intermédiaire. Selon la nature du groupement Z, on distingue plusieurs classes d'agents RAFT : les dithioesters (Z = R'), les dithiocarbamates (Z = N(R')R''), les dithiocarbonates (xanthates) (Z = OR') et les trithiocarbonates (Z = SR').

Le groupement R influence l'étape de fragmentation du radical intermédiaire. Il doit être un bon groupe partant par rapport à la chaîne polymère en croissance qui vient s'additionner sur la liaison C=S. Cependant, le radical R$^\bullet$ ne doit pas être trop stable afin de pouvoir réamorcer de nouvelles chaînes de polymères. L'efficacité des groupes R suit l'ordre tertiaire > secondaire > primaire.

Le groupement Z influence la stabilité du radical intermédiaire (**2** et **4**) (Figure 1.15) et est choisi comme activateur de la liaison C=S. Ainsi, un groupe électro-attracteur ou permettant la délocalisation des électrons π de la liaison C=S facilite l'addition de radicaux sur cette dernière. Enfin le radical intermédiaire formé doit avoir une stabilité adaptée pour permettre la libération de R$^\bullet$ par fragmentation. Il faut noter que l'augmentation du caractère électro-attracteur du groupe Z accroit la sensibilité de l'agent RAFT aux réactions d'hydrolyse par exemple.[104]

Enfin, il est nécessaire de considérer les effets combinés des groupements R et Z de l'agent RAFT en fonction du monomère employé dans la polymérisation.

Les monomères peuvent être classés en deux catégories selon leur capacité à réagir dans un procédé radicalaire.[102] Les MAM (pour *More Activated Monomers* en anglais) comme le styrène, la vinyl-pyridine, les acrylates, l'AN et les méthacrylates sont des monomères qui réagissent plus rapidement avec des radicaux que les LAM (pour *Less Activated Monomers* en anglais) comme l'acétate de vinyle (AcV), la *N*-vinylpyrrolidone (NVP) et le *N*-vinylcarbazole (NVC). La réactivité des macroradicaux correspondants est opposée à la classification des monomères. En effet les macroradicaux ayant une unité terminale MAM comme le MAMe (Figure 1.17 – a) sont plus stabilisés et donc moins réactifs que les macroradicaux ayant une unité terminale LAM comme l'AcV (Figure 1.17 – b).



Figure 1.17 – Macroradicaux ayant une unité terminale MAMe (a) et AcV (b).

La polymérisation des MAMs est généralement bien contrôlée par des agents RAFT activés (c'est-à-dire ayant une C_{tr} importante) comme les dithioesters, les dithiobenzoates ou les S-alkyl trithiocarbonates car ils permettent d'établir un équilibre d'addition-fragmentation rapide par rapport à la propagation. Dans le cas des LAMs, des agents RAFT moins réactifs tels que les O-alkyl xanthates ou les *N*-alkyl-*N*-aryle dithiocarbamates sont plus indiqués. En effet avec l'utilisation d'agents RAFT très réactifs, une complète inhibition de la polymérisation peut avoir lieu, la vitesse de propagation étant largement inférieure à celle de l'équilibre d'addition-fragmentation.

En synthétisant les données de la littérature, Moad *et coll.* ont réalisé un excellent tableau permettant de sélectionner le bon agent RAFT (groupements R, Z) en fonction du monomère à polymériser.[99] De même Keddie *et coll.* ont classifié l'efficacité des agents RAFT suivants leur groupement R et Z (Figure 1.18).[102]

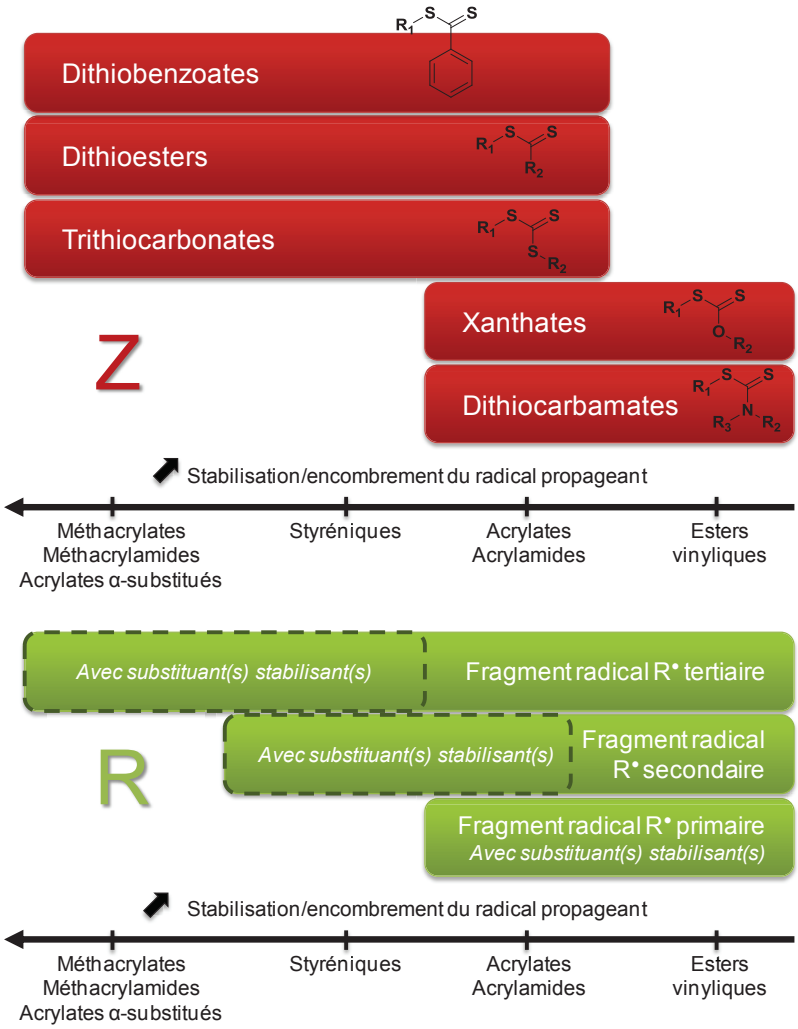


Figure 1.18 – Efficacité des agents RAFT selon le type de groupements Z et R. Adapté à partir de D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5321.[102]

Ces considérations rendent la recherche d'agents RAFT universels pouvant contrôler les polymérisations de tous les monomères très attractive. L'idée proposée par Coote *et coll.* repose sur l'introduction d'un atome de fluor comme groupement Z.[105, 106] Le pouvoir électroattracteur du fluor déstabilise les radicaux intermédiaires (**2** et **4** Figure 1.15) favorisant leur fragmentation. Il permet aussi d'accroitre la réactivité de la double liaison C=S envers les additions radicalaires. Cependant ce type d'agent RAFT n'a été utilisé que pour tenter de contrôler la polymérisation du styrène[107] et de l'éthylène,[108] probablement car leur synthèse n'est pas aisée.

Depuis 2011, une nouvelle classe d'agents RAFT modulables, sensibles au pH, a émergé avec l'objectif de pouvoir contrôler à la fois la polymérisation des MAM et des LAM.[109] Ces composés (Figure 1.19) ont été proposés par l'équipe australienne de Moad, Rizzardo, Thang, Keddie *et coll.* et ont permis de contrôler la polymérisation du styrène, de l'AcV, du NVC, de la NVP, de l'AMe, de l'ABu et du MAMe avec succès.[110-114]

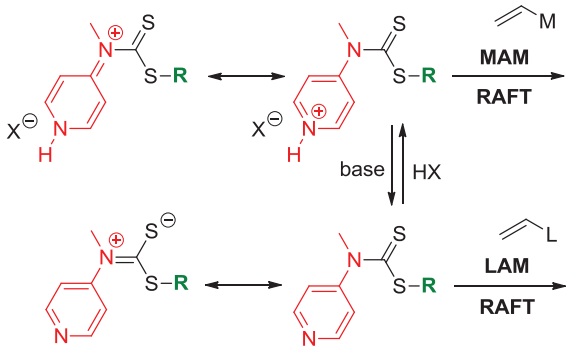


Figure 1.19 – Agent RAFT de type dithiocarbamate de réactivité modulable selon le pH.

Adapté à partir D. J. Keddie, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *43*, 496[109] avec la permission de la Royal Society of Chemistry.

La forme pyridinium de l'agent RAFT étant moins réactive, elle permet de contrôler la polymérisation des MAMs, puis en se déplaçant vers la forme pyridine activée avec l'ajout d'une base, c'est le contrôle de la polymérisation des LAMs devient efficace. Ces agents RAFT permettent par ce biais de synthétiser de manière contrôlée des copolymères à blocs poly(MAM)-*b*-poly(LAM) suivant le schéma de la Figure 1.20. Il faut cependant souligner la limitation de cette technique. En effet les macroradicaux dérivés des blocs poly(LAM) sont de mauvais groupe partant R vis-à-vis de la polymérisation des MAM. Par conséquent, le bloc poly(MAM) doit être polymérisé en premier et un nouveau changement de l'agent RAFT avec le groupe Z sous sa forme pyridinium ne permettra pas d'ajouter un troisième bloc poly(MAM) à la suite du bloc poly(LAM). De plus, la nécessité de modifier le pH pour obtenir l'agent RAFT avec une réactivité adaptée limite le choix des solvants et peut poser problème pour les monomères acides, basiques ou sensibles au pH.

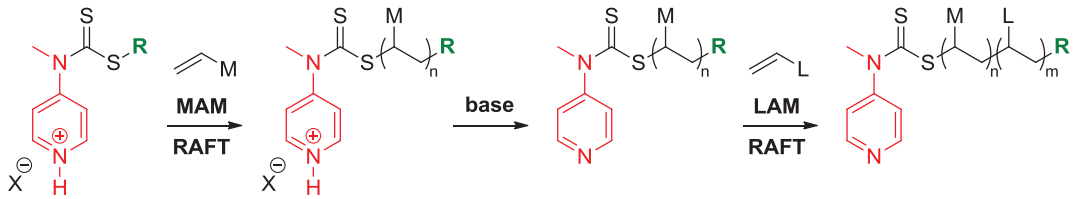


Figure 1.20 – Synthèse de copolymères diblocs poly(MAM)-*b*-poly(LAM) via un agent RAFT de type dithiocarbamate de réactivité modulable selon le pH.

Adapté à partir D. J. Keddie, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *43*, 496[109] avec la permission de la Royal Society of Chemistry.

Nous avons vu dans ce qui précède que la polymérisation RAFT est une technique de polymérisation radicalaire contrôlée extrêmement polyvalente. Le paragraphe suivant s'attache à présenter de quelle façon la RAFT et les autres techniques de PRC ont pu être adaptées en polymérisation en émulsion et comment elles ont permis la synthèse de latex auto-stabilisés sans tensioactif classique.

1.4.3 La polymérisation radicalaire contrôlée en émulsion

1.4.3.1 Introduction

La facilité de mise en œuvre et la diversité des produits synthétisables font de la polymérisation radicalaire en émulsion un procédé extrêmement attractif.[25] De ce fait, l'adaptation de la polymérisation radicalaire contrôlée en milieu dispersé, et en particulier en émulsion, représentait un défi majeur pour les scientifiques (que ce soit dans le milieu académique ou industriel). Cependant, le transfert des différentes techniques de PRC étudiées en milieu homogène était loin d'être trivial comme le montrent les nombreuses revues sur le sujet.[20, 94, 100, 115-120] Malgré ces difficultés, les différentes recherches ont permis un pas en avant ouvrant la possibilité de synthétiser des latex auto-stabilisés sans tensioactif moléculaire via la PRC.

La synthèse de latex auto-stabilisés repose sur l'utilisation de macro-agents de contrôle hydrosolubles « vivants » préparés par PRC ou par modification chimique qui vont pouvoir être étendus par les monomères hydrophobes en phase aqueuse (Figure 1.21 – a et b). Les copolymères à blocs amphiphiles formés vont alors s'auto-assembler pour former finalement des particules auto-stabilisées (Figure 1.21 – c et d). Il s'agit du procédé d'auto-assemblage induit par polymérisation : PISA (pour *Polymerization-Induced Self-Assembly* en anglais).[120]

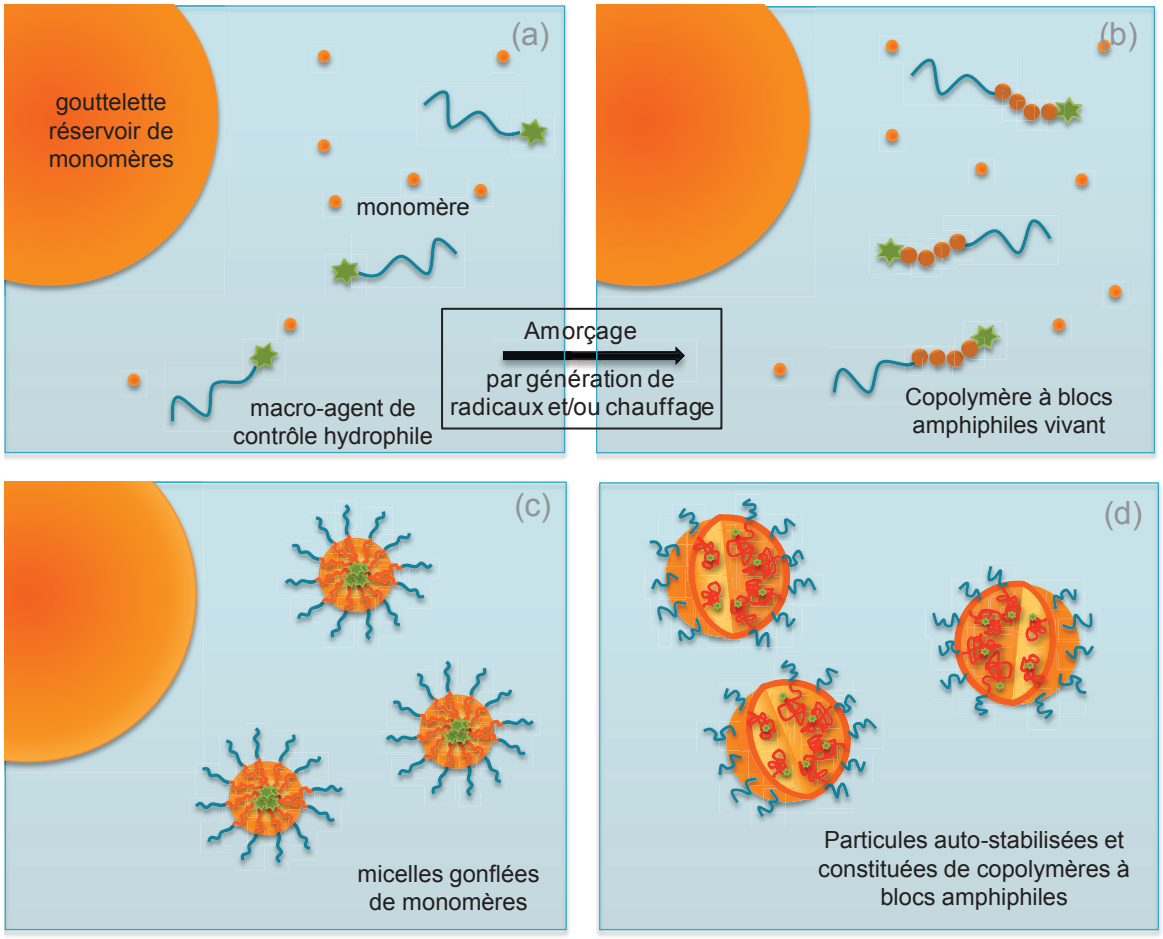


Figure 1.21 – Déroulement d'une polymérisation radicalaire en émulsion en présence de macro-agents de contrôle hydrosolubles, (a) état initial du système, (b) extension du macro-agent de contrôle en phase aqueuse par des monomères hydrophobes, (c) assemblage des macro-agents de contrôle amphiphiles en micelles, (d) pour donner un latex auto-stabilisé avec des particules composées de copolymères à blocs amphiphiles.

Les différents travaux permettant l'obtention de latex sans tensioactif par polymérisation radicalaire contrôlée *ab initio* vont être exposés dans les paragraphes qui suivent avec une attention particulière donnée à la RAFT qui propose une grande diversité de systèmes.

1.4.3.2 Des latex sans tensioactif par NMP, TERP et RITP

Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)

La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP pour *Nitroxide Mediated Polymerization*) est basée sur un équilibre d'activation – désactivation dans lequel le radical nitroxyle désactive de manière réversible le radical propageant en espèce dormante qui est l'alcoxyamine (Figure 1.22).

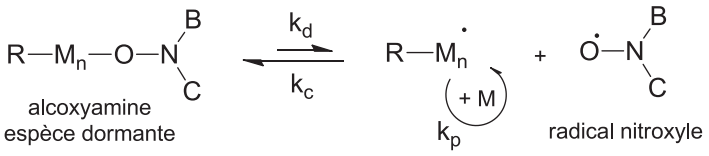
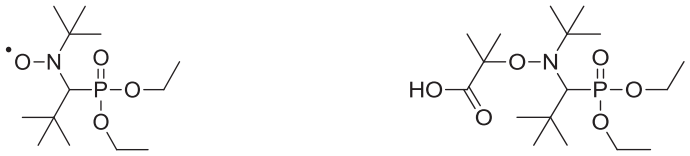


Figure 1.22 – Principe de la NMP basé sur la dissociation thermique d'alcoxyamines, avec k_d constante de vitesse de dissociation, k_c constante de vitesse de combinaison.

On distingue deux types de système en NMP en fonction du type d'amorçage. L'amorçage bicomposant est celui où le nitroxyde libre est associé à un amorceur radicalaire conventionnel. L'amorçage est dit monocomposant lorsque l'alcoxyamine sert d'amorceur en fournissant par dissociation thermique un radical carboné amorceur accompagné du radical nitroxyle désactivateur. Le développement d'alkoxyamines hydrosolubles à partir du nitroxyde SG1 (Figure 1.23) a permis de réaliser avec succès la NMP en émulsion.[121]

L'amorçage bicomposant - KPS et nitroxyde SG1 (n_{SG1}/n_{KPS} = 1,7) - a été utilisé par Cunningham *et coll*. pour synthétiser en deux étapes des latex de PS sans tensioactif stabilisés par les groupements sulfate provenant de l'amorceur hydrosoluble.[122] Une bonne stabilité colloïdale est obtenue mais la conversion atteinte est seulement de 60 % et le taux de solide final inférieur à 7 %. L'amorçage monocomposant a permis l'obtention de latex de PMAMe et PMABu avec une faible quantité de styrène à 10 % de taux de solide en présence de l'alcoxyamine BlocBuilder® commercialisée par Arkema (Figure 1.23).[123]



SG1 **BlocBuilder®**

Figure 1.23 – Structures du nitroxyde SG1 et de l'alcoxyamine BlocBuilder®.

C'est l'amorçage monocomposant via l'utilisation de macroalcoxyamines hydrosolubles (alcoxyamines macromoléculaires) qui vont assurer la stabilisation des particules qui est le plus largement utilisé dans la synthèse de latex sans tensioactif en NMP. Les premiers tests ont été réalisés avec le PAA-SG1 synthétisé dans le 1,4-dioxane. 5 % $_{mass}$ (par rapport à la masse en monomères) d'un PANa-SG1 d'environ 20 unités acrylate est utilisé dans la polymérisation en émulsion à 120 °C en conditions basiques (pH > 10) du styrène[124, 125] et de l'ABu.[124] Des latex stables sans coagulum sont obtenus pour des taux de solide de 20 % mais il est possible d'atteindre 40 % avec toujours une bonne stabilité colloïdale.[125] Les conversions sont complètes mais les masses molaires expérimentales sont supérieures aux masses molaires théoriques attendues ce qui révèle une faible efficacité d'amorçage de la macroalcoxyamine. Du PANa-SG1 pas ou peu réamorcé se trouve donc libre en phase aqueuse sans être attaché aux particules de polymères. Ce problème

d'efficacité est également observé par Delaittre *et coll*. lors de la polymérisation en émulsion de la 4-vinylpyridine[1] (4VP).[126] Il a été observé que l'auto-assemblage des copolymères à blocs PANa-*b*-P4VP peut conduire à des vésicules. Ces travaux sont le premier exemple d'obtention de particules de morphologies variées par PISA.

Par la suite, il a été possible de synthétiser des macroalcoxyamines à base de méthacrylates. Il faut noter qu'il n'est pas possible d'obtenir un bon contrôle de la polymérisation des méthacrylates seuls par NMP. La solution trouvée pour pallier ce défaut consiste à les copolymériser avec un faible pourcentage d'un monomère styrénique[127, 128] ou d'acrylonitrile.[129] A partir de ces travaux, des latex de taux de solide de 25 % de PMAMe et P(MAMe-*co*-S) (avec un faible pourcentage de styrène) ont été synthétisés en présence de P(AMA-*co*-S)-SG1.[130] Les latex sont stables mais la quantité initiale de macroalcoxyamine utilisée reste importante (proche ou supérieure à 5 $\%_{mass}$ par rapport à la masse de monomères). De plus, l'incorporation de styrène dans la macroalcoxyamine pouvant présenter un problème du fait de son hydrophobie, Brusseau *et coll.* l'ont remplacé avantageusement par du styrène sulfonate de sodium (SSNa).[131] Les bénéfices de l'introduction du dérivé styrénique sur la polymérisation sont conservés. Les latex de P(MAMe-*co*-S) présentent alors une excellente stabilité colloïdale jusqu'à pH = 2 grâce à la charge permanente que porte la macroalcoxyamine alors que la couronne stabilisante de P(AMA-*co*-S) n'était efficace que pour un pH supérieur à 4 (en deçà les latex floculent).[130]

Jusqu'alors la synthèse des macroalcoxyamines a été réalisée en solvant organique (PAA-SG1 et P(AMA-*co*-S)-SG1 dans le dioxane, P(AMA-*co*-SSNa)-SG1 dans le DMSO). Des travaux antérieurs ont montré la possibilité d'obtenir des macroalcoxyamines en milieu aqueux. La polymérisation de monomères hydrophiles tels que l'acrylamide,[132] diméthylacrylamide (DMAAm),[133] le chlorure de 2-(acryloyloxy) éthylbenzyldiméthylammonium (ABC)[133] et le SSNa[133-135] a été réalisée dans l'eau en présence de différents nitroxydes et certaines des macroalcoxyamines obtenues ont été étendues avec de l'acrylate de sodium.[134] Suivant ce modèle, une macroalcoxyamine P(AMA-*co*-SSNa)-SG1 a été synthétisée en milieu aqueux acide à 76 °C puis utilisée dans la polymérisation en émulsion du MAMe avec un faible pourcentage de S à 90 °C.[136] Des morphologies variées (sphères, vésicules, fibres) ont été également obtenues en faisant varier la longueur du bloc hydrophobe de PMAMe en présence de cette même macroalcoxyamine.[137] Cependant ce système souffre d'un inconvénient majeur qui est une conversion incomplète et donc l'obtention de latex avec des monomères résiduels, ce que les procédés industriels cherchent à éviter.

Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert réversible de composés organométalliques du tellure (TERP)

La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert de composés organométalliques du tellure (TERP pour *Organotellurium-mediated living radical polymerization*) a été développée en 2003 (Figure 1.24).[98] Cette technique a principalement été exploitée par le groupe d'Okubo pour la synthèse de latex sans tensioactif.

[1] La 4VP est protonée à pH acide et donc hydrosoluble tandis qu'elle devient hydrophobe à pH basique. Le poly(4-vinylpyridine) (P4VP) possède un comportement identique.

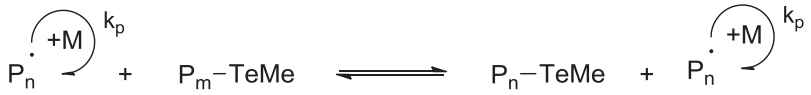


Figure 1.24 – Equilibre de transfert réversible en polymérisation radicalaire contrôlée par un composé macromoléculaire organométallique du tellure : P-TeMe.

La synthèse de latex en émulsion sans tensioactif par TERP[98, 138, 139] a uniquement été effectuée en présence de poly(acide méthacrylique)-tellure méthyle (PAMA-TeMe) à pH basique (> 8).[140-147] Le degré de polymérisation moyen en nombre du bloc PAMA stabilisant était de 30 unités. Kitayama *et coll.* ont montré que le contrôle de la distribution des masses molaires et de la taille des particules dépendait de la température de polymérisation et de la vitesse d'agitation.[140, 141, 143, 144] Des latex stables avec un cœur PABu,[140] PS,[141-144] PMAMe[146, 147] et de PMABu[147] ont été obtenus mais les taux de solide étaient très faibles (3 %) et il persistait du PAMA-TeMe non réagi en fin de réaction dans le cas du styrène. Cette technique a été également implémentée pour synthétiser un latex avec un cœur de nature P(ABu-*b*-S).[145] Ce dernier a été préparé au moyen de l'injection de styrène à 80 % de conversion en ABu mais le taux de solide global atteint n'était que de 8 %.

Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP)

La polymérisation par transfert d'iode en mode inverse (RITP pour *Reverse Iodine Transfer Polymerization*) repose sur l'utilisation de l'iode moléculaire, I_2 (Figure 1.25). Outre sa réactivité et sa dangerosité (lacrymogène, irritant, favorise la combustion d'autres substances), il est peu soluble dans l'eau (0,3 g L^{-1} à 20 °C).[148] Il est également nécessaire d'utiliser un oxydant pour le régénérer car il subit des réactions de dismutation en milieu aqueux.

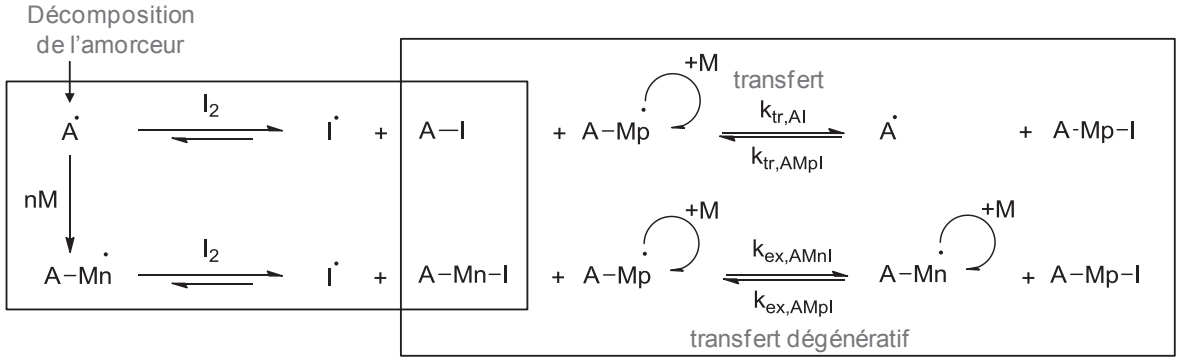


Figure 1.25 – Mécanisme simplifié de la polymérisation par RITP.

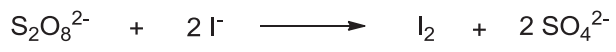


Figure 1.26 – Mécanisme de génération de l'iode moléculaire à partir de NaI et de persulfate.

C'est donc seulement après la réussite de la génération *in situ* d'iode moléculaire à partir d'iodure de sodium (NaI) et de KPS (Figure 1.26) par Tonnar et Lacroix-Desmazes[149] qu'est publié le seul exemple de synthèse de latex sans tensioactif par RITP.[150] La plus grande réactivité de l'AA par rapport à l'ABu ($k_{p,ABu}$ (25 °C) = 16 100 L mol^{-1} s^{-1} et $k_{p,AA}$ (25 °C) = 131 000 L mol^{-1} s^{-1} r_{AA} = 1,15 ; r_{ABu} = 0,78 en émulsion) est utilisée pour former des copolymères à gradient de composition (les monomères ayant une concentration équivalente en phase aqueuse : [AA] = 0,02 mol L^{-1} et $[ABu]_{saturation}$ = 0,028 mol L^{-1}) qui vont s'assembler en micelles dans un premier temps. L'ABu restant va alors migrer vers le cœur des micelles pour former des particules. La stabilité est obtenue en présence de 2,5 $\%_{mol}$ d'AA (par rapport à l'ABu) avec un taux de solide de 33 %. Il est à noter que lorsque la quantité d'AA est augmentée de 5 à 10 %, les latex obtenus ne sont plus stables. L'hypothèse des auteurs est une influence sur la formation des micelles et donc la nucléation.

1.4.3.3 Des latex sans tensioactif par polymérisation RAFT

Polymérisation en émulsion stabilisée par des agents RAFT moléculaires

A notre connaissance le sel de sodium de l'acide 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-méthylpropanoïque (TTCA, Figure 1.27) est le seul exemple d'agent RAFT moléculaire permettant de produire des latex stables de P(MABu-*co*-ABu) et P(MABu-*co*-S) (avec 13 $\%_{mass}$ d'ABu et 5 à 20 $\%_{mass}$ de styrène respectivement par rapport à la masse totale de monomères) par polymérisation radicalaire contrôlée *ab initio* sans tensioactif.[151]

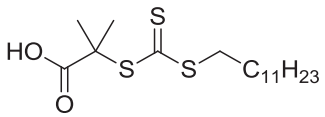


Figure 1.27 – Structure chimique de l'acide 2-(dodecylthiocarbonothioylthio)-2-méthylpropanoïque (TTCA).

Polymérisation en émulsion stabilisée par des agents RAFT macromoléculaires

La seconde approche est l'utilisation d'agents RAFT macromoléculaires (macroRAFT) hydrophiles ou amphiphiles qui pourront servir à la fois de blocs stabilisants et d'agent de contrôle de la polymérisation grâce à leur extrémité réactive.

Hawkett *et coll.* furent les premiers à substituer les tensioactifs moléculaires par des macroRAFT hydrophiles dans la polymérisation en émulsion.[152-154] Un court macroRAFT de poly(acide acrylique) (5 unités) a permis un bon contrôle de la polymérisation de l'ABu à pH 6 en procédé semi-continu pour s'affranchir de la présence de gouttelettes de monomères.[152, 153] Les particules du latex obtenu sont constituées de copolymères à blocs PAA-*b*-PABu, le bloc hydrophobe au cœur et le bloc hydrophile formant une couronne extérieure. Un procédé semi-continu est également utilisé par

Bozovic-Vukic *et coll.* pour l'obtention de latex de P(S-*co*-AN) stabilisé par un bloc de P4VP en milieu acide.[155]

Les travaux qui suivirent réussirent à appliquer la polymérisation RAFT en émulsion en procédé batch et donc à obtenir le contrôle de la polymérisation en présence de gouttelettes de monomères. Des macroRAFT sensibles au pH tels que le (poly(méthacrylate de 2-(diéthylamino)éthyle) (PMADEAE) ou le poly(hydrochlorure de [*N*-(4-vinylbenzyl)-*N,N'*-dibutylamine]) (PVBAH) ont permis la stabilisation de latex de PS à 20 % de taux de solide.[156, 157] Dans le dernier cas une bonne stabilité colloïdale est obtenue seulement pour un pH inférieur à 4,5 et une quantité de PVBAH supérieure à 7,5 $\%_{mass}$ (par rapport au styrène).

L'utilisation de ces macroRAFT permet la synthèse de latex stables mais dont la stabilité colloïdale dépend du pH. Les macroRAFT non ioniques permettent a priori d'obtenir une stabilisation indépendant du pH. Rieger *et coll.* ont utilisé un macroRAFT de poly(oxyde d'éthylène) (POE) dans la polymérisation en émulsion *ab initio* du styrène et de l'ABu et la copolymérisation du mélange ABu/MAMe.[158, 159] Les résultats montrent que la polymérisation de l'ABu était contrôlée et les latex étaient stables. Il en est de même pour la copolymérisation de l'ABu et du MAMe mais avec un pourcentage de MAMe inférieure à 75 %.[159] Il a par ailleurs été observé que pour une même concentration en macroRAFT, un bloc POE plus long améliorait la stabilité colloïdale. En effet, l'utilisation de 7,5 $\%_{mass}$ d'un macroRAFT POE de 2000 g mol^{-1} pour la polymérisation de l'ABu à 24 % de taux de solide conduit à la présence de coagulum (5,5 $\%_{mass}$) et des tailles de particules élevées (510 nm) ce qui indique l'atteinte de la limite de stabilité du système. Des latex stables peuvent être obtenus pour une même quantité molaire d'un macroRAFT plus long (5000 g mol^{-1}) mais le pourcentage d'hydrophile incorporé augmente alors très largement. De façon similaire, l'augmentation de la masse molaire d'un macroRAFT poly(diméthylacrylamide) (PDMAAm) permet d'accroître la stabilité colloïdale de latex de PABu confirmée par l'absence de coagulum.[160] Le type de macroRAFT (symétrique ou non) et la longueur du bloc hydrophile ne semblent pas avoir une influence significative sur la taille des particules. Au contraire Ferguson *et coll.* ont relié l'augmentation du nombre de carbones de la fonction thioalkyle du macroRAFT PAA à la diminution de la taille des particules.[153] Avec une extrémité thiododécyle, le copolymère PAA-*b*-PABu formé au début de la polymérisation deviendrait hydrophobe plus rapidement que son homologue avec une extrémité thiobutyle ce qui conduirait à des particules de plus petite taille.

L'autre possibilité pour limiter l'influence du pH est d'utiliser des blocs hydrophiles contenant des charges permanentes comme avec les macroRAFT PSSNa. Pour un même pourcentage massique (10 $\%_{mass}$) en macroRAFT, Yeole *et coll.* ont obtenu des particules de PS de diamètre 50, 150 et 200 nm avec des macroRAFT de masse molaire de 1200, 46800 et 116000 g mol^{-1} respectivement. La stabilisation est plus efficace avec un plus grand nombre de plus petites chaînes hydrophiles qu'avec les plus grandes chaînes en moins grand nombre. Enfin, 2 et 10 $\%_{mass}$ de macroRAFT sont utilisés pour la stabilisation de latex à 10 % de taux de solide.[161]

Le couplage de macromolécules issues de la biomasse avec des agents RAFT permet également de synthétiser des macroRAFT originaux. Par exemple, une fonction xanthate a été greffée au dextrane par cycloaddition 1,3-dipolaire entre la fonction azoture de l'agent RAFT 9 (Figure 1.29) et la

fonction propynyle du dextrane modifié. Ce macroRAFT a ensuite été utilisé dans la polymérisation en émulsion de l'acétate de vinyle sans tensioactif.[162]

Il faut souligner que toutes les études présentées jusqu'ici réalisent la synthèse du macroRAFT en solvant organique (dioxane, *N,N*-dimethylacétamide, dichlorométhane, THF, toluène, éthanol). Celles de macroRAFT PSSNa réalisées en milieu aqueux par Yeole *et coll.* n'atteignent pas une conversion complète.[161] Par conséquent, dans tous les cas rencontrés, une étape de purification est nécessaire avant l'utilisation des macroRAFT hydrophiles en polymérisation en émulsion.

Suite au premier exemple de Ferguson *et coll.*[152, 153] une stratégie « *one-pot* » en deux étapes entièrement réalisée dans l'eau a permis la simplification du procédé. Des macroRAFT PAA, PAMA et P(AMA-*co*-MAPOE) ont été synthétisés dans l'eau à pH acide (< 4) jusqu'à conversion complète dans une première étape. Ces différents macroRAFT ont été alors utilisés directement en polymérisation en émulsion *ab initio* de différents monomères (ABu, S, MAMe et S/MAMe).[163-167] Tout d'abord, pour toutes les polymérisations (S, ABu, MAMe, ABu/S) en présence de macroRAFT PAMA et PAA la stabilité colloïdale n'est pas parfaite à pH acide puisque du coagulum est systématiquement obtenu (entre 3 et 10 $\%_{mass}$).[165, 166] Alors que Chenal *et coll.* n'ont pas observé de coagulum dans la polymérisation de l'ABu en présence de macroRAFT PAA à un pH proche de 6,[168] ici même à pH > 6 un minimum de 3 $\%_{mass}$ de coagulum est obtenu. Il s'agit cependant d'une réelle avancée vers un procédé plus propre car entièrement réalisé dans l'eau et plus simple pour une éventuelle transposition à plus grande échelle même si les taux de solides visés (< 25 %) ne répondent pas encore aux exigences industrielles.

De plus, l'objectif premier étant la démonstration du contrôle de la polymérisation, la quantité de macroRAFT hydrophile généralement utilisée reste importante ce qui est dommageable dans le cas de notre application car nuisible aux propriétés barrières des films issus des latex. Seul Chenal *et coll*. a stabilisé des particules de PABu avec seulement 1,2 $\%_{mass}$ de macroRAFT PAA à pH = 5-6 dans le but d'augmenter la longueur du bloc hydrophobe de PABu pour la formation ultérieure de film à partir des latex.[168] Malgré cela, les taux de solide sont encore inférieurs à 25 %.

De manière similaire aux travaux cités précédemment utilisant la NMP, la polymérisation en émulsion en présence de macroRAFT hydrophiles comme le P(AMA-*co*-MAPOE) ou le P(AA-*co*-APOE) a donné accès à des latex de particules de morphologies variées (fibres, vésicules) en faisant varier le rapport molaire macroRAFT/monomères dans la polymérisation en émulsion du styrène ou du MAMe.[164, 167, 169-171]

Il existe des exemples de stabilisation par des copolymères à blocs doubles hydrophiles comme le macroRAFT poly(oxyde d'éthyle)-*b*-poly(méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle) (POE-*b*-PMADMAE) utilisé dans la polymérisation en émulsion du styrène.[172] L'avantage visé par Dos Santos *et coll*. qui était de bénéficier d'une stabilisation efficace en condition basique et résistante aux cycles gel-dégel est réduit par une étape supplémentaire de synthèse par rapport à l'utilisation d'un simple macroRAFT hydrophile.

Des macroRAFT à blocs amphiphiles de faible masse molaire peuvent être également choisis pour assurer le contrôle et la stabilisation de la polymérisation en émulsion. Ils peuvent se pré-assembler en émulsion (si leur structure et leur concentration le permettent) mais offrent aussi la

possibilité de disposer d'un bloc hydrophobe compatible avec le(s) monomère(s) à polymériser. Ainsi, des macroRAFT PAA-*b*-PS ont été utilisés dans la polymérisation en émulsion du styrène,[173, 174] de l'isoprène,[175] du butadiène[175, 176], de l'ABu[177] et dans la copolymérisation du styrène et de la γ-méthyle-α-méthylène-γ-butyrolactone (MeMBL).[178] Dans le même esprit, des macroRAFT poly(acide acrylique)-*b*-poly(acrylate d'hexafluorobutyle) (PAA-*b*-PHFBA) ont été utilisés dans la copolymérisation en émulsion du mélange ABu/MAMe/HFBA.[179] Dans cette étude, Zhou *et coll.* ont trouvé un pourcentage optimal de macroRAFT de 4 $\%_{mass}$ (par rapport aux monomères) pour une bonne stabilité colloïdale.

Wang et Wei ont montré la dépendance au pH de ces systèmes.[174, 176] Dans le cas du butadiène, des conversions élevées n'ont été obtenues qu'à pH > 6.[176] Ceci est peut-être la raison des conversions limitées observées par Bar-Nes *et coll.* mais aucune information sur le pH des émulsions n'est disponible dans cet article.[175] La polymérisation du styrène est contrôlée par le macroRAFT PAA-*b*-PS mais du coagulum est observé en milieu acide (pH < 5,3). Au contraire à pH plus élevé (pH > 5,3), les latex présentent une excellente stabilité colloïdale obtenue au détriment du contrôle de la polymérisation.[174] La dynamique du système micellaire formé par les macroRAFT amphiphiles joue un rôle important comme l'a montré Ganeva *et coll.* avec l'augmentation du degré de polymérisation du bloc hydrophobe du macroRAFT PAA-*b*-PS ($DP_n^{(bloc\ PS)}$ = 0, 5 ou 8) qui conduisait à des particules plus petites dans la polymérisation en émulsion du styrène.[173] Xu *et coll.* ont également étudié l'influence de l'architecture de macroRAFT amphiphiles sur la polymérisation en émulsion du styrène.[180] Ces copolymères amphiphiles sont synthétisés à partir de styrène et de vinylphényl poly(oxyde d'éthylène) monométhyl éther (VPOE) en présence de l'agent RAFT symétrique de type trithiocarbonate (Figure 1.28 et RAFT5 à la Figure 1.29). Une vitesse de polymérisation plus grande ainsi que de plus petites particules ont été obtenues en présence de macroRAFT statistique P(VPOE-*co*-S) que de macroRAFT à blocs P(VPOE)-*b*-PS-*b*-P(VPOE). Ceci a été directement relié par les auteurs à l'encombrement stérique du second macroRAFT par rapport au premier. Le bloc central de PS serait dans une conformation repliée et entouré des brosses de VPOE qui retarderaient la diffusion des monomères hydrophobes conduisant à une période d'induction plus longue.

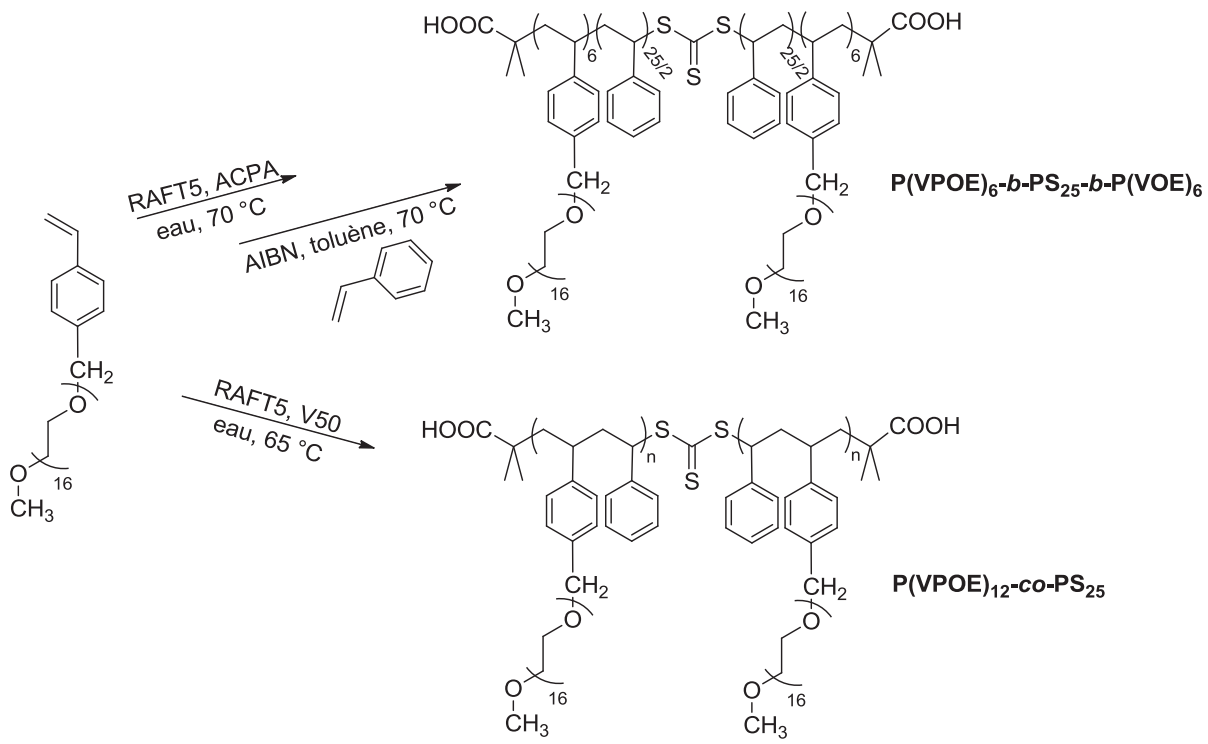


Figure 1.28 – Schéma de synthèse des macroRAFT P(VPOE)-*b*-PS-*b*-P(VPOE) et P(VPOE-*co*-S).

Adapté à partir de J. Xu *et coll*. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *51*, 1147[180] avec la permission de John Wiley and Sons, Copyright 2013.

L'utilisation de macroRAFT amphiphiles devait être évoquée car elle permet de stabiliser des latex sans tensioactif mais elle présente des limitations notables comme celle d'une étape de dispersion/solubilisation délicate déjà évoquée dans le cas de l'utilisation des copolymères à blocs amphiphiles comme stabilisant et nécessite également une étape de synthèse supplémentaire par rapport à l'utilisation directe d'un macroRAFT hydrophile.

Tableau 1.3 – Résumé des différents systèmes de latex auto-stabilisés obtenus par polymérisation en émulsion *ab initio* par RAFT.

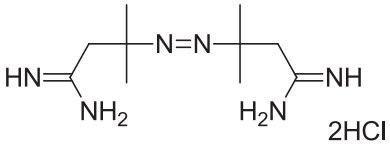
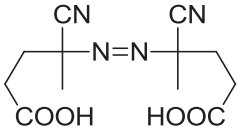
macroRAFT				Emulsion						Réf
Agent RAFT[a]	**Nature**	**Solvant**	**M_n (g mol^{-1})**	**%$_{mass}$ macro RAFT** [b]	**Nature du cœur des particules**	**τ** [c] **(%)**	**Procédé**	**pH / T (°C)**	**Amorceur** (Tableau 1.4)	
Utilisation de copolymères à blocs amphiphiles comme macroRAFT										
RAFT2	PAA_{27}-*b*-PS_5	dioxane	2800	2,6 5	PS PS-*b*-PABu	20 20	batch batch - 2 étapes	**> 5,3** [d] / 70 °C < 5,3 [e] / 70 °C	KPS	[174]
RAFT2	PAA_{20}-b-PS_5	dioxane	2300	7,5	P(MeMBL-*co*-S)	20	batch	3 / 70 °C	KPS	[178]
RAFT2	PAA_{10}-*b*-PS_{12} PAA_{10}-*b*-PS_{45} PAA_{10}-*b*-$PABu_{25}$	dioxane dioxane/ émulsion PG [f]	2300 5600 4300	34 105 15	Poly(Isoprène) PS-*b*-PBd	18 15	semi- batch ou batch semi-batch	70 °C **pas d'infos sur le pH** 60 °C	V-501 V-501	[175]
RAFT2	PAA_{27}-*b*-PS_5	dioxane	2800	8 8	PBd PBd-*b*-PS	24 30	batch batch - 2 étapes	6,07 / 70 °C 6,07 / 70 °C	KPS	[176]
RAFT2	PAA_{28}-*b*-PS_5	dioxane	2900	3,2	PS-*b*-PABu-*b*-PS	30	semi-batch	2,8 + [g] / 70 °C	KPS	[177]
RAFT4 RAFT4	PAA_8-*b*-PS_8 PAA_9-*b*-PS_5	dioxane	1600 1400	0,9 0,8	PS	17	semi-batch	neutralisation avec NaOH / 70 °C	V-501	[173]
RAFT3	PAA_{15}-*co*-$PHFBA_5$	dioxane	2660	4	P(ABu-*co*-MAMe-*co*-HFBA)	29	batch	80 °C	APS	[179]
RAFT5	P(VPOE)$_6$-*b*-PS_{25}-*b*-P(VPOE)$_{12}$ P($VPOE_{12}$-*co*-S_{25})	eau/toluène eau	12300 12400	30 20	PS	10	batch	65 °C	V50	[180]
Utilisation de copolymères à blocs doubles hydrophiles comme macroRAFT										
RAFT 10	POE-*b*-P(MADMAE/H^+,Cl^-)	dioxane	14600	4,5	PS	12	batch	70 °C	AIBA	[172]
Utilisation de macroRAFT hydrophiles (PISA)										
RAFT4	PAA	eau	600	1,5	PABu	20	semi-batch	neutralisation avec NaOH / 60 °C	V-501	[152]
RAFT4	PAA	eau	600	0,7 – 3	PABu	20	semi-batch	Neutralisation	V-501	[153]

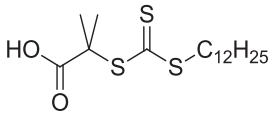
macroRAFT				Emulsion						Réf
Agent RAFT[a]	**Nature**	**Solvant**	**M_n (g mol^{-1})**	**$\%_{mass}$ macro RAFT** [b]	**Nature du cœur des particules**	**τ** [c] **(%)**	**Procédé**	**pH / T (°C)**	**Amorceur** (Tableau 1.4)	
				3 4	PAMe PABu-*b*-PS	20 20		avec NaOH / 60 °C		
RAFT1	PAA	dioxane	1400 4500	1,2 4,7	ABu	23	batch	> 5,4 / 70 °C	ACPA	[168]
RAFT2	PAA	dioxane	1000	1	PS	17	Semi-batch	neutralisation avec NaOH / 70 °C	V-501	[173]
RAFT2	PAA	dioxane	1100	26	PS	10	semi-batch	70 °C	V-501	[175]
RAFT7	P(MADEAE/H^+,Cl^-)	éthanol	5700	3	PS	20	batch	5 / 70 °C	V50	[156]
RAFT5	PVBAH	dioxane	4000 6000 9000 15000	7,5 10 15 30	PS	20	batch	4,5 < / 65 °C	V50	[157]
RAFT1	P4VP	toluène/éthanol	800	1,6	P(S-co-AN) (ratio molaire S/AN : 67/33)	21	semi-batch	80 °C	ACVA	[155]
RAFT1	POE	THF	2400	7,2	PS PABu	24	batch	80 °C 70 °C	ACPA	[158]
RAFT1	POE	$CHCl_2$	2000 5000	7,5 13	PABu P(ABu-*co*-MAMe)	24	batch	70 °C	ACPA	[159]
RAFT5	P(VPOE)	eau	8400	40	PS	10	batch	65 °C	V50	[180]
RAFT1 RAFT4 RAFT5	PDMAAm	dioxane	3200/RAFT1 10700/RAFT1	2,4 32	PABu PS	40 11	batch	70 °C 80 °C	ACPA	[160]
RAFT8	PMAG	DMAc	6300 *	28	PS	22	batch	80 °C	V-501	[181]
RAFT9	dextrane	Eau/DMSO	-	4	PAcV	27	batch	65 °C	V50	[162]
RAFT7	PSSNa	eau [i]	1200 46800	2 / 10	PS	10	batch	75 °C	ACPA	[161]

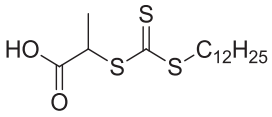
macroRAFT				Emulsion						Réf
Agent RAFT[a]	**Nature**	**Solvant**	**M_n (g mol^{-1})**	**$\%_{mass}$ macro RAFT** [b]	**Nature du cœur des particules**	**τ** [c] **(%)**	**Procédé**	**pH / T (°C)**	**Amorceur** (Tableau 1.4)	
			116000							
RAFT1	P(AA-*co*-APOE)	éthanol	~ 13000	66	PS	11	batch	3, 6 et 8 / 80 °C	ACPA	[169, 170]
RAFT6	P(AMA-*co*-MAPOE) (ratio molaire AMA/MAPOE : 50/50 ou 67/33)	eau [j]	16000	50 17,4 35	PS PMAMe P(MAMe-*co*-S)	30 20 23	batch	3,5 / 80 °C 3,5 / 80 °C 3,5 ; 5 et 7 / 80 °C	ACPA	[163] [164] [167]
RAFT6	PAMA	eau [j]	4000	10	PS PMAMe / PABu / P(S-*co*-ABu)	20	batch	3,4 – 8 / 80 °C 3,4 / 80 °C	ACPA ACPA	[163] [165]
RAFT6	PAA	eau [j]	~ 4500	10	PS	20	batch	2,5 - 8 / 80 °C	ACPA	[163] [166]

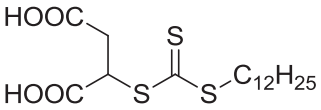
[a] La structure des agents RAFT correspondants au code RAFTx (x allant de 1 à 10) est détaillée à la Figure 1.29.
[b] Pourcentage massique de macroRAFT par rapport aux monomères hydrophobes M du cœur des particules $\%_{mass}$ macroRAFT = $m_{macroRAFT}$ / ($m_{macroRAFT}$ + m_M) × 100.
[c] Taux de solide de la polymérisation en émulsion $\tau = m_0$ (M) / m (totale émulsion) × 100 avec m (totale émulsion) = $m_{eau} + m_M + m_{macroRAFT}$.
[d] Les latex sont stables sans coagulum mais la polymérisation n'est pas contrôlée.
[e] La polymérisation est contrôlée mais du coagulum est présent : la stabilité colloïdale n'est pas bonne.
[f] PG : propylène glycol.
[g] Le pH initial de polymérisation est de 2,8, puis post-addition de NaOH pour augmenter le pH et améliorer la stabilité colloïdale à 70 min de réaction.
[h] Il s'agit d'un polymère à gradient car le TFEMA est injecté après l'AA dans le milieu de polymérisation.
[i] Le macroRAFT est synthétisé dans l'eau mais est purifié par précipitation dans le méthanol.
[j] Les macroRAFT sont synthétisés dans l'eau et utilisés sans purification préalable en émulsion.

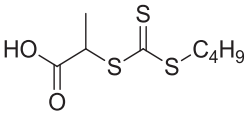
Tableau 1.4 – Nom, abréviation et structure chimique des amorceurs utilisés dans le Tableau 1.3

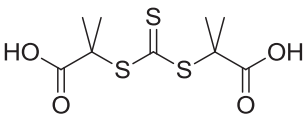
Nom	Abréviation	Structure chimique
2,2'-Azobis(2-methylpropionamidine)dihydrochloride	V50 / AIBA	
acide 4,4'-azobis (4-cyanopentanoïque)	ACPA / ACVA / V-501	
Persulfate d'ammonium et persulfate de potassium	APS et KPS	$(NH_4)_2S_2O_8$ et $(K)_2S_2O_8$

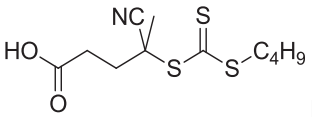

RAFT1

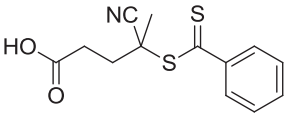

RAFT2

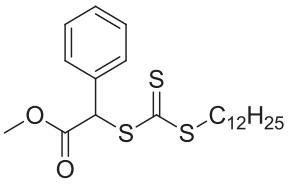

RAFT3

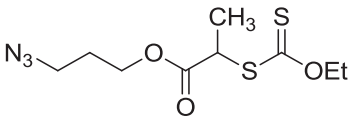

RAFT4


RAFT5


RAFT6


RAFT7


RAFT8


RAFT9

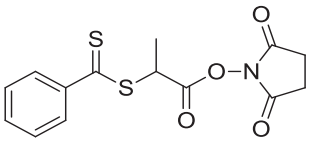

RAFT10

Figure 1.29 – Agents RAFT utilisés pour la synthèse de macroRAFT hydrophiles ou amphiphiles employés dans la polymérisation en émulsion *ab initio* sans tensioactif (Tableau 1.3).

1.5 Conclusion

Le PVDC possède des propriétés barrières qui en font un polymère de choix pour des applications de revêtements dans l'industrie agroalimentaire ou pharmaceutique. Les latex de PVDC pour obtenir ces films barrières sont produits industriellement par polymérisation radicalaire en émulsion classique. Cette technique, bien que présentant de nombreux avantages, nécessite l'emploi de tensioactifs pour permettre la stabilisation des particules de polymères dans le latex. Or, nous avons vu que sous bien des aspects la présence de tensioactifs moléculaires et leur migration représentent un problème pour l'environnement et pour les propriétés des matériaux. C'est en effet un inconvénient majeur pour les propriétés finales des films résultants des latex. Citons, pour notre application en particulier, une augmentation de la perméabilité, de la reprise en eau mais aussi une fragilisation mécanique du matériau, voir le blanchiment des films.

L'objectif de suppression des tensioactifs classiques dans la synthèse de latex de PVDC est donc un moyen de limiter les phénomènes de migration dans les films résultants mais aussi d'obtenir éventuellement l'amélioration des propriétés barrières de ces films. Dans la seconde partie de ce chapitre bibliographique, plusieurs techniques de synthèse de latex sans tensioactif ont été exposées. Parmi elles, c'est la PRC et en particulier la RAFT qui est aujourd'hui la plus attractive car elle permet de polymériser de manière contrôlée presque tous les monomères avec un agent RAFT adapté. La polymérisation par RAFT est particulièrement indiquée car elle permet de travailler dans des conditions similaires (type de procédé, température, pression, …) à la polymérisation radicalaire classique. Elle a donc fait l'objet de nombreux travaux de recherche et les pistes d'application semblent maintenant nombreuses. L'application de la RAFT en polymérisation en émulsion n'a pas été aisée et a nécessité de nombreuses recherches mais elle est aujourd'hui en plein essor. Nous avons vu que les tensioactifs pouvaient être substitués par des macroRAFT hydrophiles (amphiphiles), qui en participant à la polymérisation, sont liés de manière covalente aux particules et les stabilisent.

En gardant en mémoire que l'application de ces travaux est industrielle, c'est la technique la plus simple avec l'utilisation directe de macroRAFT hydrophiles (par rapport à celle de macroRAFT diblocs amphiphiles) que nous avons privilégiée pour obtenir des latex de PVDC sans tensioactif. Cependant, un constat important s'est imposé suite à cette étude bibliographique : tous les systèmes étudiés (à quelques exceptions près) comportent une quantité importante de macroRAFT par rapport aux monomères. Dans notre cas, la présence d'une trop grande proportion d'hydrophile peut nuire aux propriétés barrières recherchées.

En conclusion, l'objectif de cette thèse est la synthèse de latex de PVDC sans tensioactif par polymérisation radicalaire en émulsion RAFT *ab initio* en présence de macroRAFT hydrophiles, et ce avec un minimum de macroRAFT pour minimiser la proportion d'hydrophile (pour ne pas dégrader les propriétés barrières) tout en préservant la stabilité colloïdale du latex à des taux de solide élevés.

1.6 Références bibliographiques

[1] P. W. Sherwood, *Industrial & Engineering Chemistry* **1962**, *54*, 29.
[2] R. A. Wessling, D. S. Gibbs, B. E. Obi, D. E. Beyer, P. T. Delassus, B. A. Howell, "Poly(vinylidene chloride)", in *Kirk-Othmer Encyclopedia - Chemical Technology*, 5th edition, . Ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007, p. 1167.
[3] A. Konishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 193.
[4] A. Konishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1962**, *35*, 197.
[5] G. Talamini, E. Peggion, *Vinyl polymerization* **1967**, *1*, 331.
[6] Y. Li, Z. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 2397.
[7] F. M. Lewis, F. R. Mayo, W. F. Hulse, *J. Am. Chem. Soc.* **1945**, *67*, 1701.
[8] F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1529.
[9] S. Collins, K. Yoda, N. Anazawa, C. Birkinshaw, *Polym. Degrad. Stab*. **1999**, *66*, 87.
[10] Z. Janovič, C. S. Marvel, M. J. Diamond, D. J. Kertesz, G. Fuller, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1971**, *9*, 2639.
[11] D. Feldman, *J. Polym. Environ.* **2001**, *9*, 49.
[12] J. Bicerano, A. F. Burmester, P. T. DeLassus, R. A. Wessling, "Transport of Penetrant Molecules Through Copolymers of Vinylidene Chloride and Vinyl Chloride", in *Barrier Polymers and Structures*, American Chemical Society, 1990, p. 126.
[13] W. M. Lee, *Polym. Eng. Sci.* **1980**, *20*, 65.
[14] R. W. Eykamp, A. M. Schneider, E. W. Merrill, *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Chem.* **1966**, *4*, 1025.
[15] S. W. Lasoski, *J. Appl. Polym. Sci.* **1960**, *4*, 118.
[16] Y. Li, Z. Weng, Z. Pan, *Chin. J. Polym. Sci.* **1997**, *15*, 319.
[17] G. Doyon, J. Arch, D. Twede, B. Drasner, A. M. Baylis, D. R. Kopsilk, E. Fisher, F. J. Sweeney, M. W. Leonard, B. Finnigan, L. Liu, J. Kost, P. Takhistov, C. Irwin, A. S. Mandel, G. A. Foster, L. Lynch, R. M. Brasington, R. Quinn, P. Henningsen, "B", in *The Wiley Encyclopedia of Packaging Technology*, John Wiley & Sons, Inc., 2010, p. 71.
[18] S. Cros, *Techniques de l'ingénieur - Propriétés générales des plastiques* **2007**, *base documentaire : TIB152DUO*.
[19] C. Fringant, *Techniques de l'ingénieur - Fabrication des grands produits industriels en chimie et pétrochimie* **2004**, *base documentaire : TIB319DUO*.
[20] J. Qiu, B. Charleux, K. Matyjaszewski, *Progress in Polymer Science* **2001**, *26*, 2083.
[21] J.-C. Daniel, C. Pichot, "Les latex synthétiques - Elaboration, Propriétés, Applications", Tec&Doc edition, Lavoisier, Ed., Londres - Paris - New York, 2006.
[22] J. L. Keddie, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **1997**, *21*, 101.
[23] P. A. Lovell, M. S. El-Aasser, "*Emulsion Polymerization and Emulsion Polymers"*, Wiley, 1997.
[24] A. M. Van Herk, R. G. Gilbert, "Emulsion Polymerisation", in *Chemistry and Technology of Emulsion Polymerisation*, John Wiley & Sons Ltd, 2013, p. 43.
[25] R. G. Gilbert, "*Emulsion polymerization: a mechanistic approach"*, Academic Press, London, 1995.
[26] W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, *69*, 1428.
[27] W. D. Harkins, *J. Polym. Sci.* **1950**, *5*, 217.
[28] Y. Chen, S. Sajjadi, *Polymer* **2009**, *50*, 357.
[29] P. T. DeLassus, D. D. Schmidt, *J. Chem. Eng. Data* **1981**, *26*, 274.
[30] W. V. Smith, R. H. Ewart, *J. Chem. Phys.* **1948**, *16*, 592.
[31] W. J. Priest, *J. Phys. Chem.* **1952**, *56*, 1077.
[32] R. M. Fitch, *British Polymer Journal* **1973**, *5*, 467.
[33] F. K. Hansen, J. Ugelstad, "Particle formation mechanisms [in emulsion polymerization]", in *Emulsion Polymerization*, I. Piirma, Ed., Ac. Press, New York, 1982 51.
[34] N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J. M. Asua, J. R. Leiza, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 2917.
[35] W. Bai, L. Zhang, R. Bai, G. Zhang, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 562.
[36] M. Chainey, M. C. Wilkinson, J. Hearn, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1985**, *23*, 2947.
[37] B. J. Roulstone, M. C. Wilkinson, J. Hearn, *Polym. Int.* **1992**, *27*, 305.
[38] P. A. Steward, J. Hearn, M. C. Wilkinson, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2000**, *86*, 195.
[39] M. A. Winnik, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* **1997**, *2*, 192.
[40] A. F. Routh, W. B. Russel, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2001**, *40*, 4302.

[41] J. M. Geurts, M. Lammers, A. L. German, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **1996**, *108*, 295.
[42] A. C. I. A. Peters, G. C. Overbeek, A. J. P. Buckmann, J. C. Padget, T. Annable, *Prog. Org. Coat.* **1996**, *29*, 183.
[43] C. He, A. M. Donald, *Langmuir* **1996**, *12*, 6250.
[44] M. Zulauf, P. Lindner, P. Terech, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, L. Rios, B. Cabane, "Ordering of latex particles during film formation", in *Trends in Colloid and Interface Science IV*, Steinkopff, 1990, p. 175.
[45] J. Y. Charmeau, E. Kientz, Y. Holl, *Prog. Org. Coat.* **1996**, *27*, 87.
[46] E. Kientz, Y. Holl, *Colloids Surf., A* **1993**, *78*, 255.
[47] J. P. S. Farinha, J. M. G. Martinho, S. Kawaguchi, A. Yekta, M. A. Winnik, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12552.
[48] B. J. Roulstone, M. C. Wilkinson, J. Hearn, *Polym. Int.* **1992**, *27*, 43.
[49] E. Kientz, F. Dobler, Y. Holl, *Polym. Int.* **1994**, *34*, 125.
[50] S. T. Eckersley, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *48*, 1369.
[51] B. R. Vijayendran, T. Bone, L. C. Sawyer, *J. Dispersion Sci. Technol.* **1982**, *3*, 81.
[52] L. N. Butler, C. M. Fellows, R. G. Gilbert, *J. Appl. Polym. Sci.* **2004**, *92*, 1813.
[53] S. Kawaguchi, E. Odrobina, M. A. Winnik, *Macromol. Rapid Commun.* **1995**, *16*, 861.
[54] K. W. Evanson, T. A. Thorstenson, M. W. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 2297.
[55] E. B. Bradford, J. W. Vanderhoff, *Rubber Chem. Technol.* **1968**, *41*, 514.
[56] Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, P. Lindner, B. Cabane, *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*, 806.
[57] K. W. Evanson, M. W. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 2309.
[58] M. Torstensson, B. Ranby, A. Hult, *Macromolecules* **1990**, *23*, 126.
[59] Y. Zhao, M. W. Urban, *Macromolecules* **2000**, *33*, 7573.
[60] M. J. Unzué, H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, A. M. Goñi, D. C. Sherrington, K. Stähler, K.-H. Goebel, K. Tauer, M. Sjöberg, K. Holmberg, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 1803.
[61] J. I. Amalvy, *Pigm. Resin Technol.* **1998**, *27*, 20.
[62] J. Feng, M. A. Winnik, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4324.
[63] N. Agarwal, R. J. Farris, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 1407.
[64] A. Tzitzinou, J. L. Keddie, J. M. Geurts, A. C. I. A. Peters, R. Satguru, *Macromolecules* **2000**, *33*, 2695.
[65] Y. Wang, D. Juhue, M. A. Winnik, O. M. Leung, M. C. Goh, *Langmuir* **1992**, *8*, 760.
[66] Y. Wang, A. Kats, D. Juhue, M. A. Winnik, R. R. Shivers, C. J. Dinsdale, *Langmuir* **1992**, *8*, 1435.
[67] M. Okubo, T. Takeya, Y. Tsutsumi, T. Kadooka, T. Matsumoto, *J. Polym. Sci.: Polym. Chem. Ed.* **1981**, *19*, 1.
[68] D. Juhue, J. Lang, *Langmuir* **1993**, *9*, 792.
[69] D. Juhué, J. Lang, *Colloids Surf., A* **1994**, *87*, 177.
[70] B.-J. Niu, M. W. Urban, *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70*, 1321.
[71] A. Du Chesne, B. Gerharz, G. Lieser, *Polym. Int.* **1997**, *43*, 187.
[72] S. T. Eckersley, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1994**, *53*, 1139.
[73] Y. Reyes-Mercado, F. Vazquez, F. J. Rodriguez-Gomez, Y. Duda, *Colloid Polym. Sci.* **2008**, *286*, 603.
[74] G. Riess, C. Labbe, *Macromol. Rapid Commun.* **2004**, *25*, 401.
[75] C. Tondeur, *Thèse de doctorat de l'université de Haute-Alsace* **1995**.
[76] M. Gerst, H. Schuch, D. Urban, "Amphiphilic Block Copolymers as Surfactants in Emulsion Polymerization", in *Associative Polymers in Aqueous Media*, American Chemical Society, 2000, p. 37.
[77] J.-L. Mura, G. Riess, *Polym. Adv. Technol.* **1995**, *6*, 497.
[78] A. Jada, G. Hurtrez, B. Siffert, G. Riess, *Macromolecular Chemistry and Physics* **1996**, *197*, 3697.
[79] G. Riess, *Prog. Polym. Sci.* **2003**, *28*, 1107.
[80] C. Burguière, S. Pascual, C. Bui, J.-P. Vairon, B. Charleux, K. A. Davis, K. Matyjaszewski, I. Bétremieux, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4439.
[81] A. Guyot, K. Tauer, "Reactive surfactants in emulsion polymerization", in *Polymer Synthesis*, Springer Berlin Heidelberg, 1994, p. 43.
[82] A. Guyot, K. Tauer, J. M. Asua, S. Van Es, C. Gauthier, A. C. Hellgren, D. C. Sherrington, A. Montoya-Goni, M. Sjoberg, O. Sindt, F. Vidal, M. Unzue, H. Schoonbrood, E. Shipper, P. Lacroix-Desmazes, *Acta Polymerica* **1999**, *50*, 57.
[83] J. M. Asua, H. A. S. Schoonbrood, *Acta Polymerica* **1998**, *49*, 671.

[84] O. Soula, A. Guyot, N. Williams, J. Grade, T. Blease, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1999**, *37*, 4205.
[85] E. Aramendia, J. Mallégol, C. Jeynes, M. J. Barandiaran, J. L. Keddie, J. M. Asua, *Langmuir* **2003**, *19*, 3212.
[86] J. I. Amalvy, M. J. Unzué, H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 2994.
[87] H. Huang, D. Lu, L. Shen, R. Guan, *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **2008**, *45*, 242.
[88] S. Lam, A. C. Hellgren, M. Sjöberg, K. Holmberg, H. A. S. Schoonbrood, M. J. Unzué, J. M. Asua, K. Tauer, D. C. Sherrington, A. M. Goni, *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *66*, 187.
[89] C. Gauthier, O. Sindt, G. Vigier, A. Guyot, H. A. S. Schoonbrood, M. Unzue, J. M. Asua, *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *84*, 1686.
[90] E. Aramendia, M. a. J. Barandiaran, J. Grade, T. Blease, J. M. Asua, *Langmuir* **2005**, *21*, 1428.
[91] H. A. S. Schoonbrood, J. M. Asua, *Macromolecules* **1997**, *30*, 6034.
[92] G. Moad, D. H. Solomon, "*The Chemistry of Radical Polymerization (Second Edition)*", Elsevier Science Ltd, Amsterdam, 2005, p. xvi.
[93] W. A. Braunecker, K. Matyjaszewski, *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93.
[94] J. Nicolas, Y. Guillaneuf, C. Lefay, D. Bertin, D. Gigmes, B. Charleux, *Prog. Polym. Sci.* **2013**, *38*, 63.
[95] K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4015.
[96] G. David, C. Boyer, J. Tonnar, B. Ameduri, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2006**, *106*, 3936.
[97] L.-D. Patrick, V.-H. Alejandro-Magno, R. David, "Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP): From Kinetics and Mechanisms to Macromolecular Engineering", in *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*, American Chemical Society, 2012, p. 317.
[98] A. Goto, Y. Kwak, T. Fukuda, S. Yamago, K. Iida, M. Nakajima, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8720.
[99] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2012**, *65*, 985.
[100] J. Chiefari, Y. K. 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, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
[101] D. Charmot, P. Corpart, H. Adam, S. Z. Zard, T. Biadatti, G. Bouhadir, *Macromol. Symp.* **2000**, *150*, 23.
[102] D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5321.
[103] S. Perrier, P. Takolpuckdee, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2005**, *43*, 5347.
[104] D. B. Thomas, A. J. Convertine, R. D. Hester, A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2004**, *37*, 1735.
[105] M. L. Coote, D. J. Henry, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5774.
[106] M. L. Coote, E. I. Izgorodina, G. n. E. Cavigliasso, M. Roth, M. Busch, C. Barner-Kowollik, *Macromolecules* **2006**, *39*, 4585.
[107] A. Theis, M. H. Stenzel, T. P. Davis, M. L. Coote, C. Barner-Kowollik, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 437.
[108] M. Busch, M. Roth, M. H. Stenzel, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *Aust. J. Chem.* **2007**, *60*, 788.
[109] D. J. Keddie, *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *43*, 496.
[110] D. J. Keddie, C. Guerrero-Sanchez, G. Moad, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 3591.
[111] M. Benaglia, M. Chen, Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2009**, *42*, 9384.
[112] M. Benaglia, J. Chiefari, Y. K. Chong, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 6914.
[113] D. J. Keddie, C. Guerrero-Sanchez, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2011**, *44*, 6738.
[114] D. J. Keddie, C. Guerrero-Sanchez, G. Moad, R. J. Mulder, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4205.
[115] M. Save, Y. Guillaneuf, R. G. Gilbert, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 693.
[116] P. B. Zetterlund, Y. Kagawa, M. Okubo, *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2008**, *108*, 3747.
[117] M. F. Cunningham, *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 365.
[118] A. M. Herk, K. Landfester, B. Charleux, F. D'Agosto, G. Delaittre, "Preparation of Hybrid Latex Particles and Core-Shell Particles Through the Use of Controlled Radical Polymerization Techniques in Aqueous Media", in *Hybrid Latex Particles*, Springer Berlin Heidelberg, 2010, p. 125.
[119] M. J. Monteiro, M. F. Cunningham, *Macromolecules* **2012**, *45*, 4939.

[120] B. Charleux, G. Delaittre, J. Rieger, F. D'Agosto, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6753.
[121] B. Charleux, J. Nicolas, *Polymer* **2007**, *48*, 5813.
[122] R. W. Simms, M. D. Hoidas, M. F. Cunningham, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1076.
[123] M. E. Thomson, A.-M. Manley, J. S. Ness, S. C. Schmidt, M. F. Cunningham, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7958.
[124] G. Delaittre, J. Nicolas, C. Lefay, M. Save, B. Charleux, *Chem. Commun.* **2005**, 614.
[125] G. Delaittre, B. Charleux, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2361.
[126] G. Delaittre, C. Dire, J. Rieger, J.-L. Putaux, B. Charleux, *Chem. Commun.* **2009**, 2887.
[127] B. Charleux, J. Nicolas, O. Guerret, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5485.
[128] J. Nicolas, C. Dire, L. Mueller, J. Belleney, B. Charleux, S. R. A. Marque, D. Bertin, S. Magnet, L. Couvreur, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8274.
[129] J. Nicolas, S. Brusseau, B. Charleux, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *48*, 34.
[130] C. Dire, S. Magnet, L. Couvreur, B. Charleux, *Macromolecules* **2009**, *42*, 95.
[131] S. Brusseau, J. Belleney, S. Magnet, L. Couvreur, B. Charleux, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 720.
[132] B. Grassl, G. Clisson, A. Khoukh, L. Billon, *Eur. Polym. J.* **2008**, *44*, 50.
[133] T. N. T. Phan, D. Bertin, *Macromolecules* **2008**, *41*, 1886.
[134] W. Huang, B. Charleux, R. Chiarelli, L. Marx, A. Rassat, J.-P. Vairon, *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, *203*, 1715.
[135] R. Nicolaÿ, L. Marx, P. Hémery, K. Matyjaszewski, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6067.
[136] S. Brusseau, F. D'Agosto, S. Magnet, L. Couvreur, C. Chamignon, B. Charleux, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5590.
[137] E. Groison, S. Brusseau, F. D'Agosto, S. Magnet, R. Inoubli, L. Couvreur, B. Charleux, *ACS Macro Letters* **2012**, *1*, 47.
[138] S. Yamago, K. Iida, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 2874.
[139] S. Yamago, K. Iida, J.-i. Yoshida, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 13666.
[140] M. Okubo, Y. Sugihara, Y. Kitayama, Y. Kagawa, H. Minami, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1979.
[141] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, H. Minami, M. Okubo, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7465.
[142] Y. Kitayama, A. Chaiyasat, M. Okubo, *Macromol. Symp.* **2010**, *288*, 25.
[143] H. Moribe, Y. Kitayama, T. Suzuki, M. Okubo, *Macromolecules* **2011**, *44*, 263.
[144] Y. Kitayama, H. Moribe, H. Minami, M. Okubo, *Polymer* **2011**, *52*, 2729.
[145] Y. Kitayama, K. Kishida, H. Minami, M. Okubo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1991.
[146] Y. Kitayama, H. Moribe, K. Kishida, M. Okubo, *Polym. Chem.* **2012**, *3*, 1555.
[147] Y. Kitayama, K. Kishida, M. Okubo, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2013**, *51*, 716.
[148] "Fiches Internationales de Sécurité Chimique - Iode I2 (ICSC: 0167)".
[149] J. Tonnar, P. Lacroix-Desmazes, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1294.
[150] J. Tonnar, P. Lacroix-Desmazes, *Soft Matter* **2008**, *4*, 1255.
[151] F. Stoffelbach, L. Tibiletti, J. Rieger, B. Charleux, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7850.
[152] C. J. Ferguson, R. J. Hughes, B. T. T. Pham, B. S. Hawkett, R. G. Gilbert, A. K. Serelis, C. H. Such, *Macromolecules* **2002**, *35*, 9243.
[153] C. J. Ferguson, R. J. Hughes, D. Nguyen, B. T. T. Pham, R. G. Gilbert, A. K. Serelis, C. H. Such, B. S. Hawkett, *Macromolecules* **2005**, *38*, 2191.
[154] E. Sprong, J. S. Leswin, D. J. Lamb, C. J. Ferguson, B. S. Hawkett, B. T. Pham, D. Nguyen, C. H. Such, A. K. Serelis, R. G. Gilbert, *Macromol. Symp.* **2005**, *231*, 84.
[155] J. Bozovic-Vukic, H. T. Mañon, J. Meuldijk, C. Koning, B. Klumperman, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7132.
[156] M. Manguian, M. Save, B. Charleux, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 399.
[157] J. Xu, X. Wang, Y. Zhang, W. Zhang, P. Sun, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *50*, 2484.
[158] J. Rieger, F. Stoffelbach, C. Bui, D. Alaimo, C. Jérôme, B. Charleux, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4065.
[159] J. Rieger, G. Osterwinter, C. Bui, F. Stoffelbach, B. Charleux, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5518.
[160] J. Rieger, W. Zhang, F. Stoffelbach, B. Charleux, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6302.
[161] N. Yeole, D. Hundiwale, *Colloids Surf., A* **2011**, *392*, 329.
[162] J. Bernard, M. Save, B. Arathoon, B. Charleux, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2845.
[163] I. Chaduc, W. Zhang, J. Rieger, M. Lansalot, F. D'Agosto, B. Charleux, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1270.
[164] W. Zhang, F. D'Agosto, O. Boyron, J. Rieger, B. Charleux, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7584.

[165] I. Chaduc, M. Girod, R. Antoine, B. Charleux, F. D'Agosto, M. Lansalot, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5881.
[166] I. Chaduc, A. Crepet, O. Boyron, B. Charleux, F. D'Agosto, M. Lansalot, *Macromolecules* **2013**, *46*, 6013.
[167] W. Zhang, F. D'Agosto, P.-Y. Dugas, J. Rieger, B. Charleux, *Polymer* **2013**, *54*, 2011.
[168] M. Chenal, L. Bouteiller, J. Rieger, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 752.
[169] S. Boissé, J. Rieger, K. Belal, A. Di-Cicco, P. Beaunier, M.-H. Li, B. Charleux, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1950.
[170] S. Boissé, J. Rieger, G. Pembouong, P. Beaunier, B. Charleux, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3346.
[171] X. Zhang, S. Boissé, W. Zhang, P. Beaunier, F. D'Agosto, J. Rieger, B. Charleux, *Macromolecules* **2011**, 4149.
[172] A. M. Dos Santos, J. Pohn, M. Lansalot, F. D'Agosto, *Macromol. Rapid Commun.* **2007**, *28*, 1325.
[173] D. E. Ganeva, E. Sprong, H. de Bruyn, G. G. Warr, C. H. Such, B. S. Hawkett, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6181.
[174] X. Wang, Y. Luo, B. Li, S. Zhu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6414.
[175] G. Bar-Nes, R. Hall, V. Sharma, M. Gaborieau, D. Lucas, P. Castignolles, R. G. Gilbert, *Eur. Polym. J.* **2009**, *45*, 3149.
[176] R. Wei, Y. Luo, P. Xu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2980.
[177] Y. Luo, X. Wang, Y. Zhu, B.-G. Li, S. Zhu, *Macromolecules* **2010**, *43*, 7472.
[178] S. Xu, J. Huang, S. Xu, Y. Luo, *Polymer* **2013**, *54*, 1779.
[179] J. Zhou, L. Zhang, J. Ma, *Chem. Eng. J. (Lausanne)* **2013**, *223*, 8.
[180] J. Xu, X. Xiao, Y. Zhang, W. Zhang, P. Sun, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2012**, *51*, 1147.
[181] S. R. S. Ting, E. H. Min, P. B. Zetterlund, M. H. Stenzel, *Macromolecules* **2010**, *43*, 5211.

Chapitre 2 – La polymérisation par RAFT du VDC en milieu homogène

Sommaire

2.1 Introduction 54
2.2 Choix de l'agent RAFT moléculaire 55
2.3 Synthèse de macroRAFT à base de VDC 55
2.3.1 Copolymérisation du VDC et de l'AMe 56
2.3.2 Copolymérisation du VDC et de l'AA 61
2.4 Synthèse de macroRAFT hydrophiles 64
2.4.1 Synthèse de macroRAFT PAA-TTC_{12} 64
2.4.2 Synthèse de macroRAFT POE-TTC_{12} 70
2.5 Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles 72
2.5.1 P(VDC-*co*-AMe)-*b*-PAA ou PAA-*b*-P(VDC-*co*-M) (avec M = AMe ou AA) 72
2.5.1.1 P(VDC-*co*-AMe)-*b*-PAA 73
2.5.1.2 PAA-*b*-P(VDC-*co*-M) (avec M = AMe ou AA) 75
2.5.2 POE-*b*-P(VDC-*co*-M) (avec M = AMe ou AA) 81
2.6 Conclusion 86
2.7 Références bibliographiques 86

2.1 Introduction

Nous avons vu dans le Chapitre 1 qu'il était aujourd'hui possible de substituer les tensioactifs moléculaires classiquement utilisés en polymérisation en émulsion par des macroRAFT hydrophiles capables de jouer le rôle de stabilisants des particules de latex et d'être liés de manière covalente aux particules. L'objectif est donc d'appliquer cette stratégie pour la synthèse de latex de PVDC auto-stabilisés sans tensioactif moléculaire. Toutefois, avant d'aborder la synthèse des latex de PVDC, l'étude de la polymérisation RAFT du VDC en milieu homogène était nécessaire.

Malgré la grande variété de monomères qu'il est aujourd'hui possible de polymériser de manière contrôlée en milieu homogène par les techniques de PRC, peu d'études traitent du VDC et elles utilisent uniquement la RAFT[1-5] et la (R)ITP.[2, 6, 7] A notre connaissance, aucun exemple de polymérisation de ce monomère par NMP ou ATRP n'a été décrit dans la littérature. Boutevin *et coll.* ont testé différents agents RAFT de type dithiobenzoate (Figure 2.1) lors la copolymérisation du VDC et de l'AMe (20 $\%_{mol}$) en solution dans le benzène.[1, 4, 5] Les dispersités obtenues se situent entre 1,5 et 1,7. L'écart important observé entre les valeurs théoriques et expérimentales des masses molaires moyennes en nombre est attribué par les auteurs aux réactions de transfert au VDC. Il faut souligner également que les masses molaires sont déterminées par CES via une courbe de calibration basée sur des standards de PS, ce qui rend difficile la comparaison avec les valeurs des masses molaires théoriques.

Le dithiobenzoate DTB3 a également été utilisé dans la synthèse de terpolymères de VDC et d'AMe avec l'acrylate d'hydroxyéthyle (HEA) ou avec un méthacrylate phosphoné mais la dispersité obtenue est également assez élevée (1,7).[5]

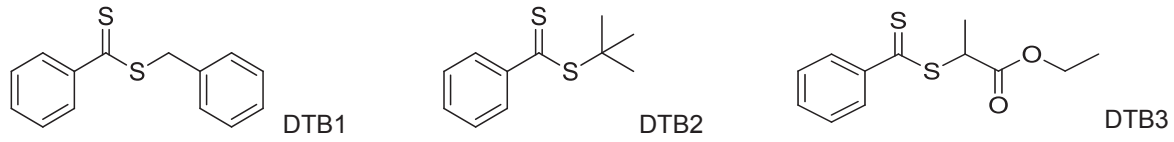


Figure 2.1 – Structures des agents RAFT de type dithiobenzoate utilisés dans la littérature pour la polymérisation en solution du VDC.[1, 4, 5]

Pour notre étude, nous avons préféré les agents RAFT de type trithiocarbonate en raison d'une sensibilité moindre à l'hydrolyse.[8] Un seul exemple de copolymérisation du VDC avec l'ABu utilisant un agent RAFT de type trithiocarbonate est présent dans la littérature mais aucune information sur les conditions de synthèse, ni sur les caractéristiques des polymères obtenus n'est fournie.[3]

Les polymères synthétisés par PRC peuvent être utilisés pour contrôler la croissance d'un second bloc. Des copolymères à blocs à base de VDC ont été synthétisés de cette manière à partir de l'extension d'un macroRAFT de P(VDC-*co*-AMe) par polymérisation du styrène en masse,[2] de l'acrylate de perfluorodécyle[5] ou de l'HEA[4] en solution dans le benzène. La synthèse d'un PABu-*b*-P(VDC-*co*-AMe) a également été réalisée par copolymérisation du VDC et de l'AMe en dispersion aqueuse en présence d'un PABu-I.[7]

Les travaux concernant la polymérisation RAFT du VDC, et en particulier ceux avec des agents RAFT de type trithiocarbonate, sont très limités. Nous allons donc dans un premier temps étudier la synthèse de copolymères de P(VDC-*co*-M) (M = AMe ou AA) par polymérisation radicalaire contrôlée en présence d'un agent RAFT de type trithiocarbonate (le TTCA, Figure 2.2) en conditions homogènes. Cette étape est importante car nous avons vu dans la partie bibliographique que le succès du contrôle dépend des conditions de polymérisation mais surtout du couple monomère / agent RAFT choisi. De plus, il n'existe à notre connaissance qu'un seul exemple de copolymères à blocs amphiphiles à base de PVDC décrit dans la littérature, le P(VDC-*co*-AMe)-*b*-PHEA.[4] Nous démontrerons donc dans une seconde partie la possibilité de former des copolymères à blocs amphiphiles tels que le P(VDC-*co*-AMe)-*b*-PAA, le PAA-*b*-P(VDC-*co*-M) et le POE-*b*-P(VDC-*co*-M) toujours en solution homogène.

2.2 Choix de l'agent RAFT moléculaire

L'acide 2-(dodécylthiocarbonothioylthio)-2-méthylpropanoïque (TTCA) (Figure 2.2) est un agent RAFT de type trithiocarbonate qui permet le contrôle de la polymérisation radicalaire d'une large variété de monomères éthyléniques comme les acrylates d'alkyle, l'acide acrylique et le styrène.[9-13] Nous l'avons également choisi car, à la différence de nombreux agents RAFT, il ne présente pas d'odeur désagréable. De plus, sa synthèse et sa purification, adaptées de la littérature[14] sont relativement aisées avec une manipulation facile car il se présente sous la forme d'un solide jaune cristallin. Les conditions expérimentales pour l'ensemble des synthèses décrites dans ce chapitre (agents RAFT moléculaires, macromoléculaires, copolymères à blocs etc.) sont détaillées dans le chapitre 6 : Matériels et Méthodes.

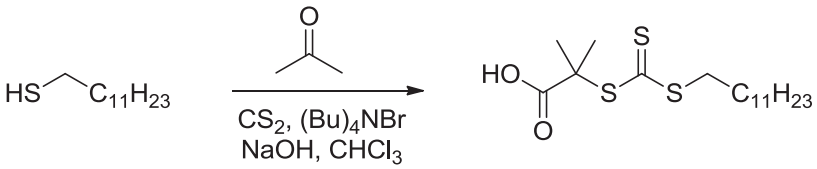


Figure 2.2 – Synthèse du TTCA.

2.3 Synthèse de macroRAFT à base de VDC

Afin d'évaluer l'efficacité du TTCA comme agent de transfert pour la synthèse de copolymères de VDC, deux séries d'expériences ont été réalisées, avec l'acrylate de méthyle (AMe) et l'acide acrylique (AA) respectivement, introduits en différentes proportions.

2.3.1 Copolymérisation du VDC et de l'AMe

L'AMe est un monomère couramment utilisé dans la copolymérisation du VDC car il permet d'améliorer la mise en œuvre ainsi que la stabilité thermique des polymères à base de VDC (cf. § 1.2 du Chapitre 1).[15] Des copolymères avec différentes proportions de VDC et d'AMe ont été préparés en solution dans le toluène en présence de TTCA (Tableau 2.1). La température d'ébullition du VDC à pression atmosphérique est de 31 °C. Par conséquent, pour pouvoir réaliser les expériences dans des réacteurs de petit volume à pression atmosphérique, soit des ballons scellés par septum, nous avons fixé la température de polymérisation à 30 °C. L'amorceur choisi est le V70 (Figure 2.3) avec un temps de demi-vie de 10 h dans le toluène à 30 °C.[16]

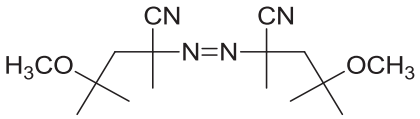


Figure 2.3 – Structure chimique de l'amorceur organo-soluble, 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthyle valéronitrile) ou V70.

Nous avons dans un premier temps caractérisé les copolymères synthétisés par analyse élémentaire (AE) pour vérifier leur composition. Les résultats sont reportés dans le Tableau 2.1. Quelle que soit la conversion, le pourcentage massique en AMe dans les copolymères ($\%_{mass}$ AMe_{AE}, déduit des pourcentages de Cl obtenus par AE, Tableau 2.1) est proche de la valeur dans le mélange de monomères initial ($\%_{mass}$ AMe_0). Ceci confirme que les rapports de réactivité des deux monomères sont égaux et proches de 1 comme rapportés dans la littérature.[17, 18]

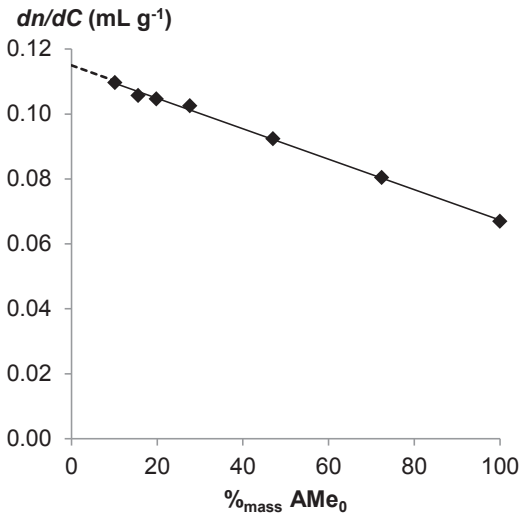
Tableau 2.1 – Conditions et résultats expérimentaux pour la synthèse de copolymères de P(VDC-*co*-AMe) en solution dans le toluène à 30 °C en présence de TTCA et amorcée par le V70 avec un ratio $[TTCA]_0/[V70]_0 = 7$.

Exp.	$\%_{mol}$ AMe_0 [a]	$\%_{mass}$ AMe_0 [b]	$\%_{mass}$ AMe_{AE} [c]	$[M]_0$ [d] (mol L^{-1})	$[M]_0/[TTCA]_0$	Temps (h)	Conv.[e] ($\%_{mass}$)	M_n (g mol^{-1})			$Đ$ [g]	*dn/dC* (mL g^{-1})
								M_n^{th} [f]	M_n^{PS} [g]	M_n^{LS} [h]		
EV21	10,7	9,7	-	5,01	211	44,0	36	7640	5500	9400	1,67	0,109 [i]
EV28	11,2	10,1	9	5,25	70	63,3	66	4898	3600	6400	1,56	0,110 [j]
EV103	17,2	15,3	-	5,52	232	72,0	48	10801	7200	9500	1,64	0,106 [j]
EV64	30,1	27,1	30	4,95	201	28,1	44	8667	7600	10600	1,34	0,103 [j]
EV65	50,0	47,0	48	4,92	199	25,5	62	11619	9600	12400	1,27	0,092 [j]
EV66	74,7	72,4	74	4,90	197	8,0	64	11528	10600	12600	1,18	0,080 [j]
EV60	100	100	-	3,39	197	3,8	65	11412	11400	13200	1,13	0,067 [j]
EV22 [k]	11,2	10,1	-	12,3	190	18,0	37	7015	5300	9400	1,71	0,109 [i]
EV27 [k]	21,7	19,8	-	12,2	199	19,0	64	9957	7000	11000	1,60	0,105 [i]
EV51 [l]	11,1	10,0	12	5,18	200	48,0	58	11372	7500	11700	1,65	0,109 [i]

[a] Pourcentage molaire initial en AMe dans le mélange de monomères : $\%_{mol}$ $AMe_0 = n_0$ (AMe) / (n_0 (AMe) + n_0 (VDC)) × 100.
[b] Pourcentage massique initial en AMe dans le mélange de monomères : $\%_{mass}$ $AMe_0 = m_0$ (AMe) / (m_0 (AMe) + m_0 (VDC)) × 100.
[c] $\%_{mass}$ AMe_{AE} : pourcentage massique en AMe dans le copolymère calculé à partir des analyses élémentaires en chlore (cf. Annexe A.1).
[d] Concentration initiale en monomères : $[M]_0 = [VDC]_0 + [AMe]_0$.
[e] La conversion globale massique en monomère est déterminée par gravimétrie.
[f] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale M_n^{th} = m_0 (M) / n_0 (TTCA) × conversion + MW(TTCA) avec MW la masse molaire (pour *molecular weight* en anglais).
[g] La masse molaire moyenne en nombre, M_n^{PS}, et la dispersité, $Đ = M_w^{PS}/M_n^{PS}$, sont déterminées par CES via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS.
[h] La masse molaire moyenne en nombre absolue, M_n^{LS}, déterminée par CES avec un détecteur à diffusion statique de la lumière.
[i] Le *dn/dC* est calculé à partir du pourcentage massique initial en AMe ($\%_{mass}$ AMe_0) du polymère (avec l'Equation 2.1 : $-4{,}7\times10^{-4} \times (\%_{mass}\ AMe_0) + 0{,}114$).
[j] Le *dn/dC* est déterminé par CES (cf. Chapitre 6).
[k] La polymérisation est réalisée en masse.
[l] La polymérisation est réalisée à 66 °C et sous pression (5 bars d'argon) avec l'AIBN comme amorceur dans le réacteur Parr servant aux polymérisations en émulsion (cf. Chapitre 6).

Dans les études reportées dans la littérature jusqu'à présent, les masses molaires moyennes en nombre des copolymères de PVDC synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée ont été déterminées par chromatographie d'exclusion stérique (CES) via à une calibration à base d'échantillons standards de PS. Il n'est alors pas possible de comparer ces résultats avec les valeurs théoriques. Par conséquent, afin d'évaluer le contrôle de la copolymérisation du VDC par RAFT, nous avons déterminé les masses molaires moyennes en nombre absolues de nos copolymères de PVDC par CES équipée d'un détecteur à diffusion statique de la lumière (M_n^{LS}). Pour cela, il a été nécessaire de déterminer au préalable les incréments d'indice de réfraction (*dn/dC*) pour chaque copolymère.

Comme prévu,[19] en traçant les valeurs de *dn/dC* en fonction du pourcentage massique initial en AMe, qui est égal au $\%_{mass}$ AMe du copolymère, une relation linéaire est obtenue (Figure 2.4). Il n'est donc plus nécessaire de déterminer expérimentalement par CES le *dn/dC* des copolymères car l'Equation 2.1 nous permet désormais de l'obtenir par simple calcul à partir du pourcentage massique initial en AMe. La connaissance de cette valeur nous permet d'obtenir la masse molaire réelle des copolymères de PVDC plus rapidement.



$$dn/dC = -4{,}7\times10^{-4} \times (\%_{mass}\ AMe_0) + 0{,}114 \qquad \text{Equation 2.1}$$

Figure 2.4 – Evolution de l'incrément d'indice de réfraction (*dn/dC*) des copolymères de P(VDC-*co*-AMe) en fonction du pourcentage massique initial d'AMe ($\%_{mass}$ AMe_0) dans le mélange de monomères.

Un suivi cinétique de chaque polymérisation a été réalisé par des prélèvements réguliers du milieu réactionnel. La conversion en fonction du temps a été déterminée par gravimétrie (méthode décrite au Chapitre 6). Il apparait que pour des rapports $[M]_0/[TTCA]_0$ similaires, la vitesse de polymérisation augmente avec la quantité d'AMe (Figure 2.5). Ceci était prévisible au regard des valeurs des constantes de vitesse de propagation des deux monomères. En effet, pour les homopolymérisations, les constantes de vitesse de propagation sont d'environ $k_{p,\,AMe}$ ≈ 15000 L mol^{-1} s^{-1} à 20 °C pour l'AMe en masse,[20] et $k_{p,\,VDC}$ = 37 L mol^{-1} s^{-1} à 35 °C pour le VDC en solution dans l'hexane (déterminée par la technique du secteur tournant).[21] Avec l'hypothèse du modèle terminal, la valeur moyenne de la constante de vitesse apparente de propagation pour la copolymérisation $\langle k_p \rangle$ de monomères dont les

rapports de réactivité sont égaux à 1 est donnée par l'Equation 2.2.[20] Dans de telles conditions, une augmentation de la fraction molaire en AMe dans le mélange de monomère, f_{AMe}, conduit à une augmentation de $\langle k_{\mathrm{p}} \rangle$.

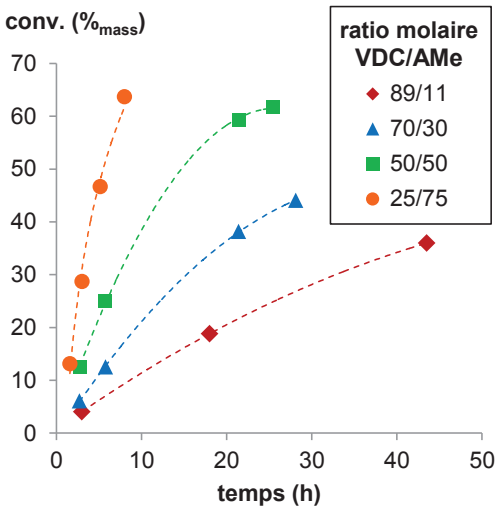


Figure 2.5 – Evolution de la conversion massique globale en monomères en fonction du temps pour les polymérisations RAFT dans le toluène à 30 °C à différents ratios molaires de VDC/AMe : 89/11 (◆, EV21), 70/30 (▲, EV64), 50/50 (■, EV65), 25/75 (●, EV66) dans le Tableau 2.1.

.

$$\langle k_{\mathrm{p}} \rangle = \frac{1}{\frac{f_{\mathrm{AMe}}}{k_{\mathrm{p,\,AMe}}} + \frac{f_{\mathrm{VDC}}}{k_{\mathrm{p,\,VDC}}}} \qquad \text{Equation 2.2}$$

Où

f_{AMe}	Fraction molaire en AMe dans le mélange de monomères
f_{VDC}	Fraction molaire en VDC dans le mélange de monomères

$f_{\mathrm{AMe}} + f_{\mathrm{VDC}} = 1$

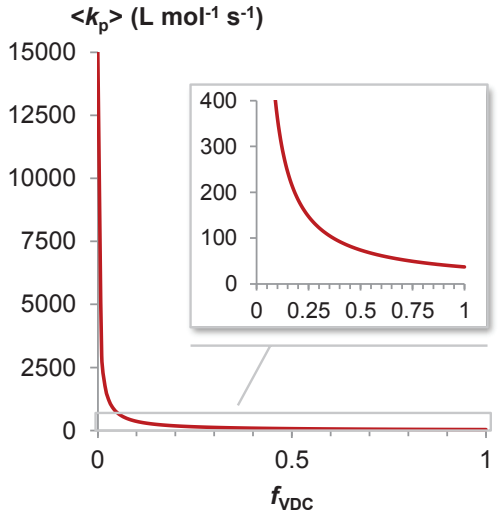


Figure 2.6 – Evolution du $\langle k_p \rangle$ de la copolymérisation du VDC et de l'AMe en fonction de la fraction molaire en VDC, f_{VDC}, dans le mélange de monomères.

Cependant, les vitesses de copolymérisations restent globalement faibles par rapport à celle de l'homopolymérisation de l'AMe (EV60, Tableau 2.1) car le facteur prépondérant dans $\langle k_p \rangle$ est celui provenant du monomère le moins réactif, soit le VDC (Figure 2.6). Dans cette discussion, nous n'avons pas pris en compte l'influence de la constante de vitesse de terminaison k_t qui peut affecter les cinétiques via le rapport $k_p / \sqrt{k_t}$.

Dans l'exemple de la copolymérisation du VDC et de l'AMe conduite avec un ratio molaire 83/17 (EV103, Tableau 2.1), les chromatogrammes d'exclusion stérique sont relativement étroits et se déplacent vers les hautes masses molaires avec la conversion (Figure 2.7 – a). Les valeurs de M_n^{LS} augmentent linéairement avec la conversion et sont proches des valeurs théoriques (Figure 2.7 – b). Tous ces éléments sont caractéristiques d'une polymérisation contrôlée. Quel que soit le pourcentage de comonomère les dispersités restent inférieures à 1,7, les meilleures étant toutefois obtenues pour les pourcentages en AMe les plus élevés ($Đ$ = 1,7 pour 11 $\%_{mol}$ d'AMe contre 1,2 pour 75 $\%_{mol}$ d'AMe dans le Tableau 2.1).

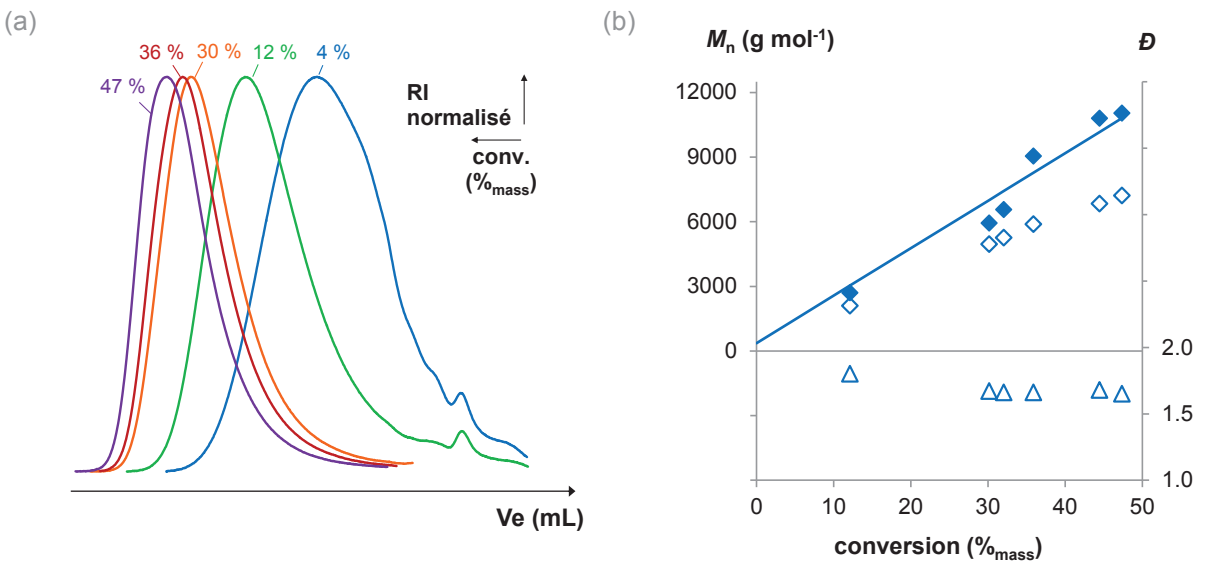


Figure 2.7 – (a) Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion globale massique en monomères. (b) Evolution des masses molaires moyennes en nombre : M_n^{PS}, M_n^{LS}, M_n^{th} (◇,◆, —) et des dispersités : $Đ$ (△) en fonction de la conversion globale massique en monomères pour la copolymérisation RAFT du VDC et de l'AMe dans le toluène à 30 °C en présence de TTCA et amorcée par l'ACPA (EV103, Tableau 2.1).

Ces résultats peuvent être expliqués par une faible constante de transfert du TTCA dans le cas de la polymérisation de monomères éthyléniques 1,1-disubstitués comme le VDC.[10, 22, 23] Par conséquent l'introduction de monomères acryliques induit plusieurs facteurs favorables au contrôle de la polymérisation. Le radical intermédiaire issu de l'addition d'un macroradical ayant une unité terminale AMe favorise la fragmentation du radical intermédiaire entrainant une libération facilitée du groupe partant -C(CH$_3$)$_2$COOH ce qui augmente la constante de transfert, C_{tr1}, de l'étape de pré-équilibre. De plus, les macroradicaux ayant une unité terminale AMe s'additionnent plus rapidement sur la liaison C=S que des monomères disubstitués et contribuent donc à augmenter la constante de transfert de l'équilibre principal C_{tr2}.

Nous avons également étudié l'influence du solvant et de la température sur le contrôle de la polymérisation avec une expérience réalisée en masse à 30 °C (EV27) et dans le toluène à plus haute température, 66 °C, sous pression (EV51). Dans les deux cas, des résultats similaires à ceux dans le toluène à 30 °C sont obtenus.

Nous pouvons donc conclure de l'ensemble de ces résultats que le TTCA est un agent RAFT efficace pour la synthèse de copolymères P(VDC-*co*-AMe).

2.3.2 Copolymérisation du VDC et de l'AA

Le contrôle de la copolymérisation du VDC et de l'AA par le TTCA a été étudié à 30 °C en solution dans le 1,4-dioxane en faisant varier le pourcentage de comonomère hydrophile (10, 20, 40 %$_{mol}$ d'AA, Tableau 2.2). Comparé au VDC (cf. $k_{p,\,VDC}$ au paragraphe précédent), la constante de vitesse de

propagation de l'homopolymérisation de l'AA, $k_{p,\,AA}$, est très élevée (102000 L mol^{-1} s^{-1} à 25 °C pour 20 $\%_{mass}$ d'AA dans l'eau).[24] A l'instar de l'AMe, la vitesse de polymérisation augmente donc avec le pourcentage en AA pour un même rapport molaire $[M]_0/[TTCA]_0$ (Figure 2.8 – a).

Les pourcentages molaires en AA dans le copolymère final ($\%_{mol}$ AA_{calc}, Tableau 2.2) ont été calculés avec une méthode simplifiée sous excel basée sur les équations du modèle terminal de copolymérisation et utilisant les rapports de réactivités des monomères reportés dans la littérature pour le VDC et l'AA (0,46 et 1,26 respectivement)[25] et la composition initiale du mélange de monomères. Les résultats coïncident avec ceux obtenus expérimentalement par analyse élémentaire ($\%_{mol}$ AA_{AE}, Tableau 2.2). Contrairement à la copolymérisation avec l'AMe où des copolymères statistiques étaient obtenus, la copolymérisation avec l'AA donnera lieu à une dérive de composition et donc à des copolymères contenant un gradient de composition : plus riche en AA en début de réaction et plus riche en VDC à la fin.

Les copolymères gradient obtenus ont été analysés par CES après méthylation des fonctions acides carboxyliques.[26] Le déplacement des chromatogrammes d'exclusion stérique vers les hautes masses molaires (Figure 2.8 – b) atteste de l'efficacité de la réaction de transfert. Les valeurs des M_n^{LS} obtenues pour les copolymères précipités sont proches des valeurs théoriques. Nous avons utilisé les *dn/dC* déterminés expérimentalement (des copolymères méthylés) pour obtenir les M_n^{LS}. Ces *dn/dC* concordent également avec ceux calculés via l'Equation 2.1 (dn/dC_{calc} cf. Annexe A.2.1).

Comme dans le cas de l'AMe, une meilleure libération du groupe partant $-C(CH_3)_2COOH$ est obtenue avec les macroradicaux terminés par une unité AA plutôt qu'une unité VDC. De plus, ces macroradicaux terminés par une unité AA ont une meilleure réactivité vis-à-vis de l'addition radicalaire et s'additionnent donc plus rapidement sur la liaison C=S. De ce fait les constantes de transfert du pré-équilibre et de l'équilibre principal du mécanisme de polymérisation RAFT, C_{tr1} et C_{tr2}, sont plus élevées avec un pourcentage d'AA plus important dans le mélange de monomères (40 $\%_{mol}$). Il en résulte de plus faibles dispersités avec un pourcentage plus important d'AA dans les copolymères ($Đ$ = 1,23 avec 40 $\%_{mol}$ d'AA contre 1,46 avec 10 $\%_{mol}$)

Tableau 2.2 – Conditions et résultats expérimentaux pour la synthèse de copolymères de P(VDC-*co*-AA) en solution dans le 1,4-dioxane à 30 °C en présence de TTCA et amorcée par le V70 avec un ratio $[TTCA]_0/[V70]_0 = 7$.

Exp.	$\%_{mol}$ AA_0	$[M]_0$ [a] (mol L^{-1})	$[M]_0$/ $[TTCA]_0$	temps (h)	conv. [b] ($\%_{mass}$)	$\%_{mol}$ AA_{calc}	$\%_{mol}$ AA_{AE} [c]	dn/dC_{calc} [d] (mL g^{-1})	dn/dC [e] (mL g^{-1})	M_n^{th} [f] (g mol^{-1})	M_n^{LS} [g] (g mol^{-1})	M_n^{PS} [h] (g mol^{-1})	$Đ$ [h]
EV61	10,0	5,89	299	51,8	48,8	14,7	13	0,108	0,106	14168	16400	11800	1,46
EV108	20,1	5,82	306	39,0	52,4	27,1	26	0,103	0,109	15104	19600	15000	1,30
EV63	40,3	5,93	301	27,4	70,8	46,5	54	0,090	0,093	18891	19600	16200	1,23

[a] Concentration initiale en monomère M : $[M]_0 = [VDC]_0 + [AA]_0$. [b] La conversion globale massique en monomères est déterminée par gravimétrie. [c] $\%_{mol}$ AA_{AE} : pourcentage molaire en AA dans le copolymère calculé à partir des analyses élémentaires en chlore. [d] dn/dC_{calc} des copolymères méthylés calculé suivant la méthode de l'annexe A.2.1). [e] *dn/dC* des copolymères méthylés déterminés par CES. [f] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale $M_n^{th} = m_0(M) / n_0$ (TTCA) × conversion + MW(TTCA). [g] La masse molaire moyenne en nombre absolue, M_n^{LS}, est déterminée par CES avec un détecteur à diffusion statique de la lumière en utilisant les valeurs expérimentales de *dn/dC*. [h] La masse molaire moyenne en nombre, M_n^{PS}, et la dispersité, $Đ = M_w^{PS}/M_n^{PS}$, sont déterminées par CES via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS. Toutes les masses molaires moyennes en nombre données sont celles des polymères non méthylés corrigées à partir des résultats obtenus avec les polymères méthylés par CES.

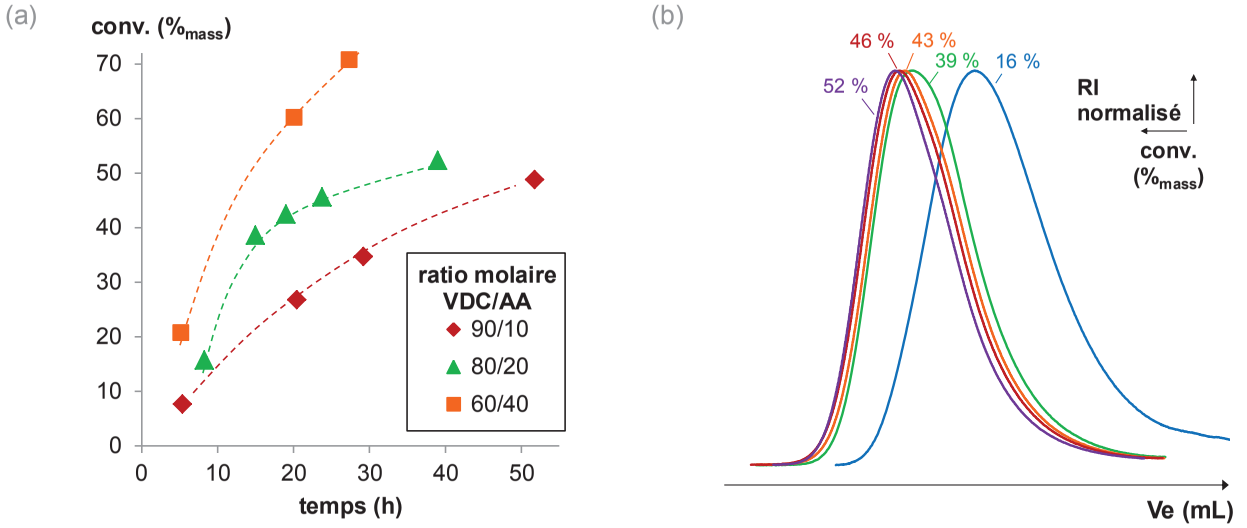


Figure 2.8 –. (a) Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps des copolymérisations du VDC et de l'AA à 30 °C avec différents ratio molaires initiaux VDC/AA : 90/10 (◆ EV61), 80/20 (▲ EV108), 60/40 (■ EV63) avec $[M]_0$ = 6 mol L^{-1}, $[TTCA]_0 = 2 \times 10^{-2}$ mol L^{-1}, $[TTCA]_0/[V70]_0 = 7$. (b) Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion globale massique en monomères (EV108, Tableau 2.2).

2.4 Synthèse de macroRAFT hydrophiles

2.4.1 Synthèse de macroRAFT PAA-TTC$_{12}$

La polymérisation RAFT de l'AA

La première polymérisation RAFT de l'AA a été réalisée par Chiefari *et coll.* dans le DMF à 60 °C en présence du dithiobenzoate de 1-phényléthyle.[27] La dispersité obtenue était faible (1,23) mais la polymérisation était lente (18 % de conversion en 4 h). Lavadière *et coll*. ont choisi l'éthanol et l'eau comme solvant de polymérisation. Parmi les différents agents RAFT et MADIX testés, ce sont les phénoxyxanthates et les trithiocarbonates symétriques qui ont permis le meilleur contrôle de la polymérisation avec des conversions en monomère proche de 100 %.[28] Par la suite, Lai *et coll.* ont montré que la polymérisation de l'AA pouvait être contrôlée par des agents RAFT trithiocarbonates symétrique et asymétrique dans le DMF et l'eau respectivement. Dans les deux cas, des conversions quasi-totales ont été obtenues (> 96 %) avec des dispersités faibles ($Đ$ < 1,15) et des masses molaires moyennes en nombres proches des valeurs théoriques. La nature du solvant protique ou non a un effet important sur la cinétique de polymérisation de l'AA.[14] Loiseau *et coll.* ont comparé le propanol, l'éthanol et le 1,4-dioxane pour la polymérisation RAFT de l'AA. La constante de transfert à l'éthanol à 80 °C est similaire à celle au 1,4-dioxane ($4,7 \times 10^{-4}$ et $3,9 \times 10^{-4}$ respectivement) tandis que celle au 2-propanol est plus élevée ($2,4 \times 10^{-3}$). Les auteurs ont montré que le transfert au solvant posait un problème pour de hautes conversions ou dans le cas de degré de polymérisation élevés ([AA]/[RAFT] > 500).[29] Plus tard, l'utilisation d'un trithiocarbonate hydrosoluble par Ji *et coll.* a permis la synthèse de macroRAFT PAA de masse molaire élevée (230 kg mol^{-1}) avec de faibles dispersités ($Đ$ < 1,2), démontrant ainsi le faible transfert à l'eau et au polymère.[30]

La polymérisation RAFT de l'AA a également été réalisée dans l'eau et en masse sous irradiation γ,[31, 32] et sous irradiation UV en phase aqueuse.[33] Cependant, ces techniques de polymérisations nécessitent des dispositifs spécifiques (lampe, réacteur) qui sont un inconvénient par rapport à l'amorçage thermique.

Récemment Chaduc *et coll.* ont réalisé une étude détaillée concernant l'influence des conditions de polymérisation (concentration en monomère, température, pH) sur la polymérisation RAFT de l'AA dans l'eau en présence d'un trithiocarbonate asymétrique hydrosoluble.[34] Il a été montré par exemple que lorsque la température de polymérisation augmente de 70 à 80 °C, des terminaisons irréversibles par recombinaison deviennent importantes à haute conversion.

Au vu de la littérature, la polymérisation de l'AA en présence d'un agent RAFT de type trithiocarbonate (symétrique ou non) est rapide et bien contrôlée que ce soit dans l'eau ou des solvants organiques tels que le 1,4-dioxane ou l'éthanol.

Dans notre cas, la polymérisation en milieu aqueux n'a pas été efficace. En effet, le TTCA qui a été dissous au préalable dans l'AA, n'est pas soluble dans l'eau et le milieu prend en masse dès les

premières minutes de la polymérisation qui n'est donc pas contrôlée. Par conséquent, parmi les solvants éligibles à la polymérisation de l'AA permettant la dissolution du TTCA, le dioxane est celui ayant montré la plus faible tendance au transfert.[29] Les conditions et résultats expérimentaux des polymérisations réalisées à 70 °C avec l'ACPA comme amorceur et dans le 1,4-dioxane sont regroupés dans le Tableau 2.3. Les macroRAFT à base d'AA synthétisés dans cette partie sont notés PAA-TTC_{12}, TTC en référence à la fonction trithiocarbonate et l'indice 12 rappelant le fragment dodécyle.

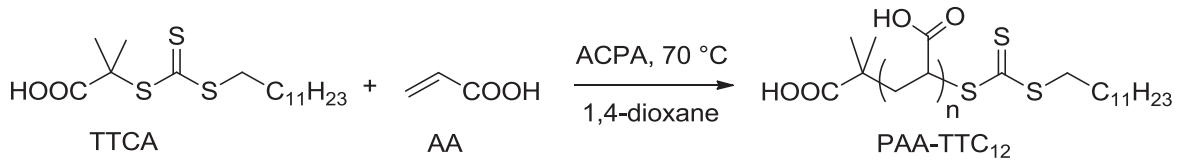


Figure 2.9 – Schéma réactionnel de la synthèse de PAA-TTC_{12}.

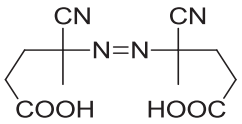


Figure 2.10 – Structure chimique de l'amorceur acide 4,4'-azobis (4-cyanopentanoïque) ou ACPA.

Tableau 2.3 – Conditions et résultats expérimentaux de la synthèse de macroRAFT PAA-TTC_{12} en solution dans le 1,4-dioxane à 70 °C en présence de TTCA amorcée par l'ACPA avec $[TTCA]_0/[ACPA]_0 = 10$.

Exp.	$[AA]_0$ (mol L^{-1})	$[TTCA]_0$ (mol L^{-1})	$[ACPA]_0$ (mol L^{-1})	Temps (min)	Conv.[a] (%)	$DP_{n,th}$	M_n (g mol^{-1})		$Đ$ [c]
							M_n^{th} [b]	M_n^{exp} [c]	
EV40	1,98	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-3}$	135	61	66	5119	6200	1,12
EV78	2,14	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-3}$	65	42	57	4487	4800	1,19
EV98 [d]	2,00	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-3}$	165	46	59	4612	5600	1,16
EV122	2,32	$5,1 \times 10^{-2}$	$5,1 \times 10^{-3}$	65	67	31	2576	2100	1,14
OL41	2,25	$4,9 \times 10^{-2}$	$4,9 \times 10^{-3}$	60	64	29	2489	2200	1,12
OL66	2,05	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-3}$	135	50	65	5049	5000	1,20
OL68	2,53	$6,5 \times 10^{-2}$	$6,5 \times 10^{-3}$	97	62	24	2118	2400	1,08

[a] La conversion en acide acrylique est déterminée par RMN ^1H dans le DMSO-d_6.
[b] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale M_n^{th} = ($[AA]_0$ × conversion × MW(AA)) / $[TTCA]_0$ + MW(TTCA).
[c] La masse molaire moyenne en nombre du polymère méthylé et la dispersité ont été déterminées par CES dans le THF via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS. La contribution des groupements méthyles a ensuite été soustraite pour obtenir la masse molaire moyenne en nombre du poly(acide acrylique) M_n^{exp} = (MW(AA)/MW(AMe)) × (M_n^{PS} – MW(TTCA)) + MW(TTCA).
[d] Synthèse réalisée à 60 °C.

La conversion est suivie par RMN ^{1}H avec le 1,3,5-trioxane comme étalon interne (Figure 2.11 – a). Une période d'induction de 30 min est visible, puis la conversion augmente rapidement (60 % en 2h15). Les polymérisations sont stoppées à 60 % de conversion pour limiter les réactions de transfert au solvant qui deviennent très marquées à haute conversion.[29] Un haut degré de fonctionnalisation des chaînes de polymères par la fonction trithiocarbonate est ainsi assuré.

Après l'arrêt de la polymérisation les macroRAFT sont précipités dans l'éther diéthylique jusqu'à disparition complète d'AA résiduel vérifiée par RMN ^{1}H. Ils sont ensuite analysés par CES dans le THF après méthylation des unités acides pour éviter leur adsorption sur les colonnes. La superposition des signaux RI et UV (λ = 309 nm, longueur d'onde d'absorption maximale de la fonction trithiocarbonate) montre que toutes les chaînes de polymère sont bien fonctionnalisées par la fonction trithiocarbonate.

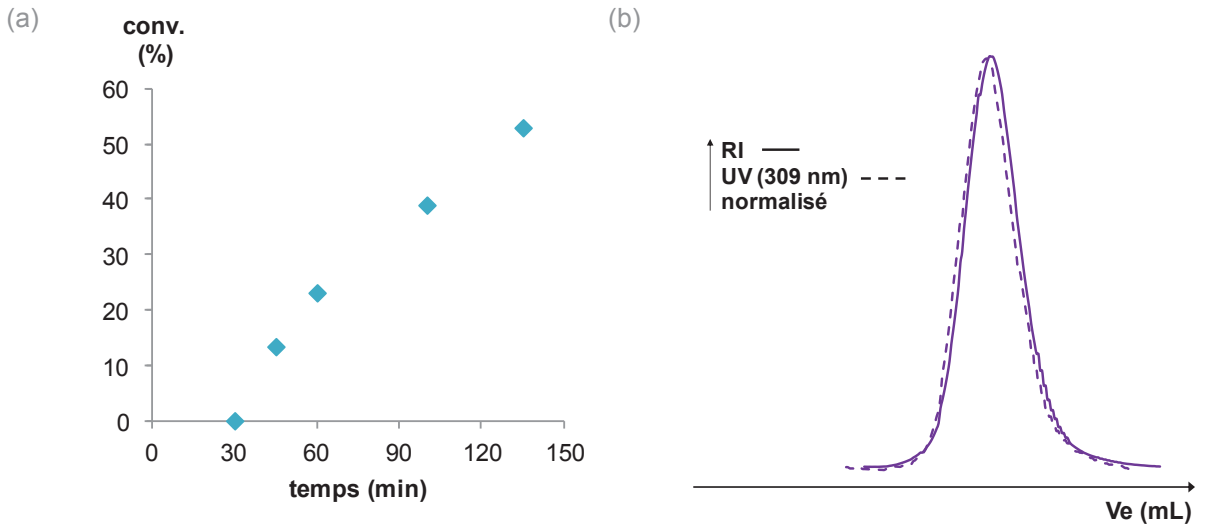


Figure 2.11 – Polymérisation RAFT de l'AA dans le 1,4-dioxane à 70 °C en présence de TTCA avec l'ACPA comme amorceur (EV40, Tableau 2.3). Suivi de la conversion en fonction du temps (a) et chromatogrammes d'exclusion stérique RI et UV du macroRAFT précipité (b).

Les masses molaires moyennes en nombre des PAA-TTC$_{12}$ reportées dans le Tableau 2.3, M_n^{exp}, ont été déterminées à partir d'une calibration d'échantillons standards de PS après soustraction de la contribution des méthyles. En effet, il a été démontré dans la thèse de Laurence Couvreur qu'une calibration PS convient à la détermination des masses molaires moyennes en nombre de PAMe.[34] D'après les paramètres de Mark-Houwink-Sakurada (MHS) du PS et du PAMe, avec une masse molaire équivalente PS de 5700 g mol^{-1} pour le macroRAFT EV78, la masse molaire moyenne en nombre du PAMe obtenue à partir de l'Equation 2.3 est de 6200 g mol^{-1}, soit un écart inférieur à 10 % acceptable en CES.

$$M_n^{PAMe} = \left(\frac{K_{PS} \times M_n^{PS\ \alpha_{PS}+1}}{K_{PAMe}} \right)^{\left(\frac{1}{\alpha_{PAMe}+1}\right)}$$ Equation 2.3 [35]

Avec
- $K_{PS} = 11{,}4 \times 10^{-5}$ dL g^{-1} et $\alpha_{PS} = 0{,}716$ — Les paramètres de MHS du PS à 30 °C dans le THF
- $K_{PAMe} = 9{,}48 \times 10^{-5}$ dL g^{-1} et $\alpha_{PAMe} = 0{,}719$ — Les paramètres de MHS du PAMe à 30 °C dans le THF

Les masses molaires moyennes en nombre expérimentales obtenues sont légèrement plus élevées que les valeurs théoriques attendues. Ceci peut s'expliquer par la perte des plus faibles masses molaires qui précipitent plus difficilement. Cependant, dans le paragraphe qui suit, nous avons vérifié ces résultats en déterminant la masse molaire de nos PAA-TTC$_{12}$ par différentes techniques d'analyses.

Détermination de la masse molaire moyenne en nombre des PAA-TTC$_{12}$

Plusieurs techniques (CES, RMN et spectrométrie de masse MALDI-TOF) ont été utilisées pour déterminer la masse molaire moyenne en nombre de trois macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ (Tableau 2.4).

La détermination par CES avec un détecteur à diffusion statique de la lumière a été écartée car les signaux sont très bruités en raison de la faible valeur de *dn/dC* du PAA (0,068) et de la faible masse molaire des polymères. Les masses molaires moyennes en nombre de ces PAA-TTC$_{12}$ ont été déterminées par CES à l'aide d'un détecteur d'indice de réfraction différentiel via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS et en utilisant les paramètres de MHS (M_n^{MHS} = (MW(AA)/MW(AMe)) × (M_n^{PAMe} – MW(TTCA)) + MW(TTCA) avec M_n^{PAMe} obtenue via l'Equation 2.3). Dans ce cas, elles sont légèrement supérieures aux valeurs théoriques ce qui peut s'expliquer par l'incertitude importante (30 %) sur les valeurs des paramètres de MHS montrée par Gruendling *et coll.* lors de l'analyse de polymères dont la masse molaire est inférieure à 20 kg mol^{-1}.[36]

Tableau 2.4 – Masses molaires moyennes en nombre déterminées par CES, RMN et spectrométrie de masse MALDI-TOF des macroRAFT PAA-TTC_{12} OL41, EV78 et EV98.

Exp.	M_n^{th} [a] (g mol^{-1})	M_n^{exp} [b] (g mol^{-1})	M_n^{MHS} [c] (g mol^{-1})	M_n^{RMN} [d] (g mol^{-1})	M_n^{MALDI} [e] (g mol^{-1})	$Đ$ [f]
OL41	2489	2200	2500	2160	2120	1,12
EV78	4487	4800	5300	4900	-	1,19
EV98	4612	5600	6100	5040	-	1,16

[a] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale M_n^{th} = ($[AA]_0$ × conversion × MW(AA)) / $[TTCA]_0$ + MW(TTCA).
[b] M_n du PAA-TTC_{12} non méthylé déterminée par CES M_n^{exp} = (MW(AA)/MW(AMe)) × (M_n^{PS} – MW(TTCA)) + MW(TTCA). Avec M_n^{PS} la masse molaire moyenne en nombre du polymère méthylé obtenue via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS.
[c] M_n du PAA-TTC_{12} non méthylé déterminée par CES M_n^{MHS} = (MW(AA)/MW(AMe)) × (M_n^{PAMe} – MW(TTCA)) + MW(TTCA) avec M_n^{PAMe} obtenue via l'Equation 2.3
[d] M_n déterminée par RMN ^{1}H.
[e] M_n déterminée par spectrométrie de masse MALDI-TOF.
[f] Dispersité $Đ$ déterminée par CES via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS : $Đ$ = M_w^{PS} / M_n^{PS}

La masse molaire a été également calculée par RMN ^{1}H en solution dans le DMSO-d_6 à partir de l'intégration relative des protons du groupe méthine des unités AA (2,30 ppm) et des protons du groupe méthyle du bout de chaîne alkyle de la fonction trithiocarbonate (0,88 ppm). Nous supposons ici que toutes les chaînes PAA sont terminées par une fonction trithiocarbonate et qu'il ne reste plus de TTCA résiduel après précipitation du macroRAFT. Les masses molaires obtenues sont proches à la fois des valeurs théoriques et de celles obtenues par CES via la calibration PS ce qui confirme le contrôle de la polymérisation et un haut degré de fonctionnalisation des chaînes par le groupe RAFT.

Enfin, le PAA-TTC_{12} de plus faible masse molaire (OL41 au Tableau 2.4) a été analysé par spectrométrie de masse MALDI-TOF. La différence entre chaque pic au sein de la distribution est de 72 soit la masse molaire d'une unité monomère AA (Figure 2.12). La distribution principale correspond aux chaînes de PAA-TTC_{12} attendues cationisées par du sodium (la population minoritaire correspond au PAA-TTC_{12} cationisé par du potassium). La masse molaire moyenne en nombre déterminée à partir du spectre MALDI-TOF, M_n^{MALDI}, est de 2120 g mol^{-1} ce qui est assez proche de la M_n^{th} de 2489 g mol^{-1}.

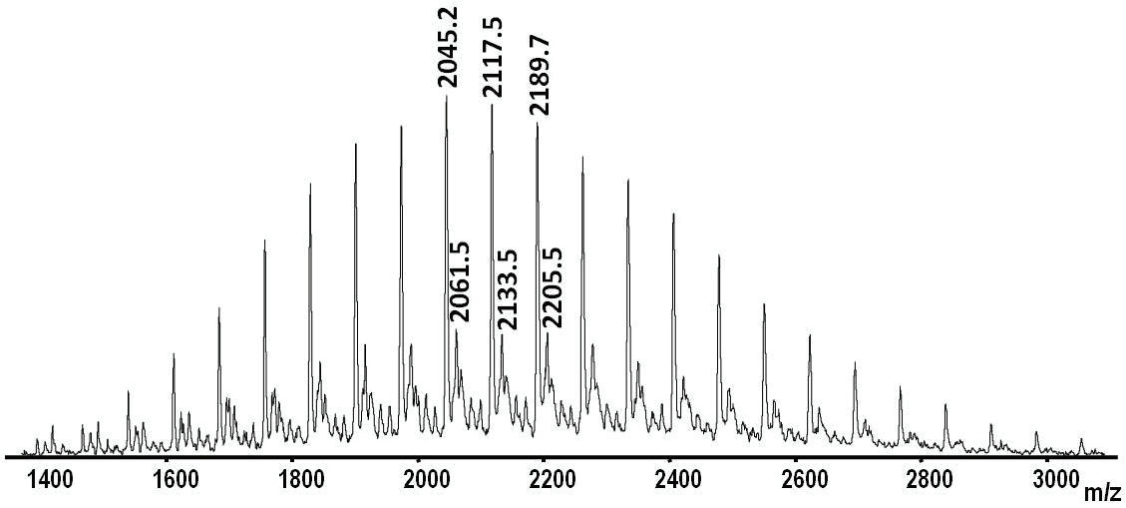


Figure 2.12 – Spectre MALDI-TOF du macroRAFT PAA-TTC_{12} OL41 en mode linéaire.

En conclusion, la masse molaire des PAA-TTC_{12} peut être obtenue de manière fiable après méthylation par CES dans le THF en utilisant la calibration PS en retranchant la contribution des méthyles (M_n^{exp}). Cette technique a été privilégiée par rapport à la RMN ou à la spectrométrie de masse MALDI-TOF en raison de la facilité et de la rapidité de mise en œuvre des analyses. De plus, plus les masses molaires des macromolécules analysées deviennent importantes, moins il est facile de faire voler ces chaînes de polymère en spectrométrie de masse MALDI-TOF et moins cette analyse devient fiable.

Analyse thermogravimétrique du PAA-TTC_{12}

L'absence d'AA résiduel dans le macroRAFT précipité EV98 a été vérifiée par RMN ^{1}H. Cette analyse a révélé la présence de solvant de précipitation (éther diéthylique) et ceci même après séchage à 30 °C sous vide. La teneur résiduelle en solvant a donc été déterminée par une analyse thermogravimétrique (ATG) (Figure 2.13). Le pourcentage correspondant à ces espèces en dessous de 200 °C est inférieur à 8 $\%_{mass.}$ La masse de macroRAFT PAA utilisée dans les polymérisations a donc été recalculée en tenant compte de pourcentage de solvant résiduel. Au-delà de 200 °C, les pertes de masses peuvent être attribuées à la dégradation du PAA-TTC_{12}.

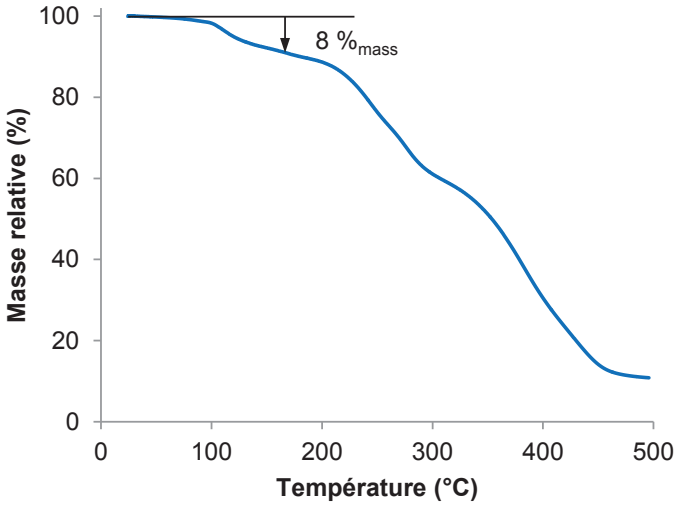


Figure 2.13 – Analyse thermogravimétrique du PAA-TTC_{12} (EV98, Tableau 2.4) après purification.

2.4.2 Synthèse de macroRAFT POE-TTC_{12}

Nous avons synthétisé deux macroRAFT poly(oxyde d'éthylène)-trithiocarbonate notés POE-TTC_{12} à partir des protocoles décrits dans la littérature par Rieger *et coll*.[23, 37] Il s'agit d'un couplage entre un poly(oxyde d'éthylène) monométhoxylé et le TTCA effectué dans le dichlorométhane ou le THF en présence de *N*,*N'*-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) et de 4-diméthylaminopyridine (DMAP) (Figure 2.14).

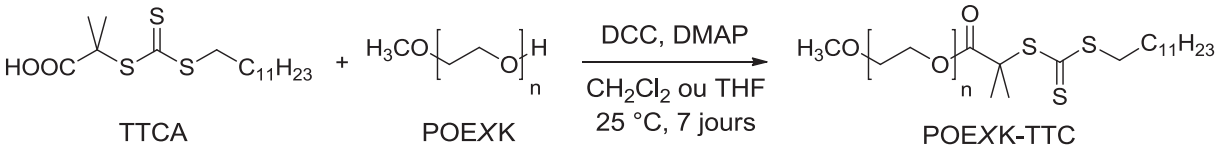


Figure 2.14 – Schéma réactionnel de la synthèse de POE*X*K-TTC_{12}.[23, 37]

Ces macroRAFT ont été précipités à froid dans l'éther diéthylique pour éliminer le TTCA non réagi, avant d'être filtrés et séchés. Ils se présentent sous la forme de solides jaunes pâles. L'absence de POE non fonctionnalisé a été vérifiée par RMN ^{13}C (disparition des pics des carbones des groupements méthylènes **C**H_2-**C**H_2-OH à 62 et 73 ppm – cf. spectres Chapitre 6).

Les deux macroRAFT synthétisés sont nommés POE*2*K-TTC_{12} et POE*6*K-TTC_{12} en référence à leur masse molaire moyenne en nombre respective d'environ 2300 et 6700 g mol^{-1} (Tableau 2.5). La masse molaire des macroRAFT a été déterminée à partir des spectres RMN ^1H (intégration des protons des groupements méthylènes à 3,63 ppm en référence du groupement méthyle C**H**$_3$ du bout de chaîne POE à 3,37 ppm – cf. spectres Chapitre 6). La superposition des traces UV et RI en CES

montre bien que la totalité des chaînes de polymère obtenues absorbent à 309 nm et qu'elles sont donc bien fonctionnalisés par la fonction trithiocarbonate (Figure 2.15). Un épaulement aux fortes masses est visible sur le chromatogramme du POE*6*K-TTC_{12} (Figure 2.15 – b). Il provient du POE commercial utilisé. Il pourrait s'agir de chaînes de POE fonctionnalisées aux deux extrémités par la fonction triothiocarbonate car il est connu que le monomethoxyPOE-H commercial peut contenir du POE-diol (HO-POE-OH).

Les masses molaires moyennes en nombre ont également été déterminées par CES avec un détecteur à diffusion statique de la lumière. La différence observée entre les valeurs obtenues par RMN et par CES pour le POE*2K*-TTC_{12} s'explique par un signal en diffusion statique de lumière assez bruité car la masse molaire du polymère et son *dn/dC* sont faibles (0,068 déterminé expérimentalement et égal à la valeur trouvée pour un POE non fonctionnalisé dans la littérature).[38]

Tableau 2.5 – Conditions et résultats expérimentaux de la synthèse des macroRAFT POE*2*K-TTC_{12} et POE*6*K-TTC_{12} à température ambiante.

Exp.	n_0 (POE) (mol)	n_0 (TTCA) (mol)	n_0 (DCC) (mol)	n_0 (DMAP) (mol)	M_n (g mol^{-1})			$Đ$ [d]
					M_n^{th} [a]	M_n^{RMN} [b]	M_n^{LS} [c]	
EV15 [e] POE*2*K-TTC_{12}	$1{,}3 \times 10^{-2}$	$3{,}1 \times 10^{-2}$	$3{,}1 \times 10^{-2}$	$3{,}6 \times 10^{-3}$	2391	2400	3100	1,06
EV16 [f] POE*6*K-TTC_{12}	3×10^{-3}	$2{,}7 \times 10^{-2}$	$2{,}8 \times 10^{-2}$	$5{,}6 \times 10^{-4}$	6567	6700	6800	1,11

[a] La masse molaire moyenne en nombre théorique $M_n^{th} = M_{n,\,POE}^{RMN} + MW(TTCA) - MW(H_2O)$.
[b] La masse molaire moyenne en nombre déterminée par RMN ^1H dans le $CDCl_3$.
[c] La masse molaire moyenne en nombre déterminée par CES avec un détecteur à diffusion statique de la lumière avec un *dn/dC* de 0,068 déterminé expérimentalement.
[d] La dispersité est déterminée par CES avec un détecteur RI via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS : $Đ = M_w^{PS}/M_n^{PS}$.
[e] Synthèse réalisée dans le THF.
[f] Synthèse réalisée dans le dichlorométhane.

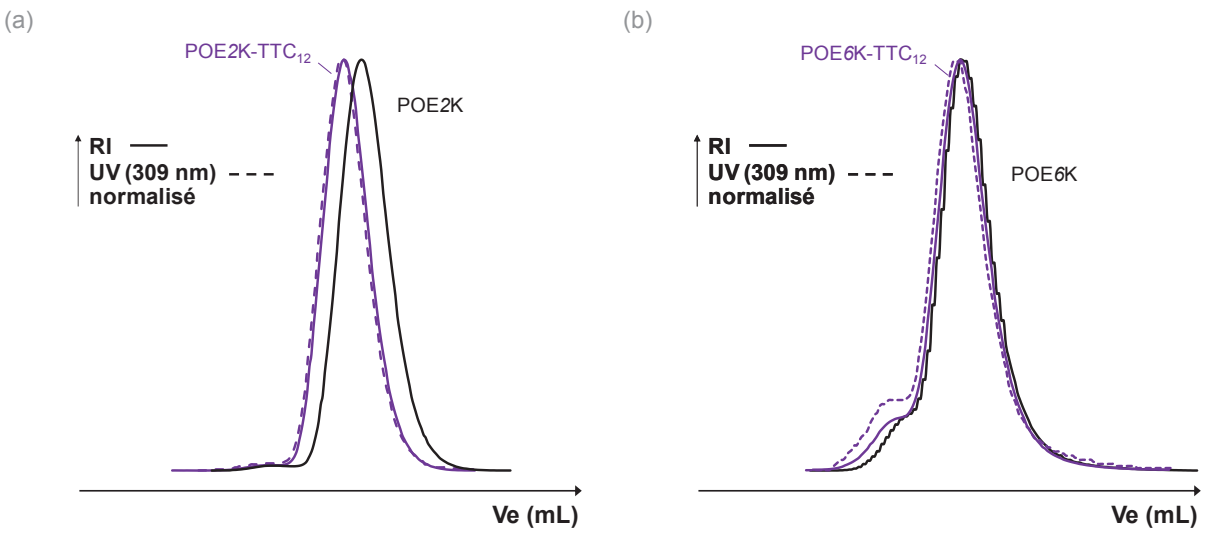


Figure 2.15 – Chromatogrammes d'exclusion stérique RI (—) et UV (- - -) des macroRAFT POE*X*K-TTC_{12} obtenus à partir des POE*X*K (—).

2.5 Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles

Les macroRAFT hydrophiles PAA et POE, ainsi que les macroRAFT P(VDC-*co*-AMe) présentés précédemment ont été utilisés pour contrôler la croissance d'un second bloc. Les paragraphes suivants sont donc consacrés à l'étude de la synthèse et des caractéristiques des copolymères à blocs amphiphiles formés.

2.5.1 P(VDC-*co*-AMe)-*b*-PAA ou PAA-*b*-P(VDC-*co*-M) (avec M = AMe ou AA)

Cette partie est consacrée à l'étude de l'influence de la voie de synthèse et du pourcentage d'AMe dans le bloc hydrophobe de PVDC sur le contrôle de la polymérisation et l'efficacité de la réaction de transfert. La synthèse des copolymères diblocs amphiphiles à base de PVDC peut être réalisée suivant deux stratégies : utiliser un macroRAFT P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} pour la polymérisation de l'AA ou un PAA-TTC_{12} pour la copolymérisation du VDC et de l'AMe (ou de l'AA) (Figure 2.16).

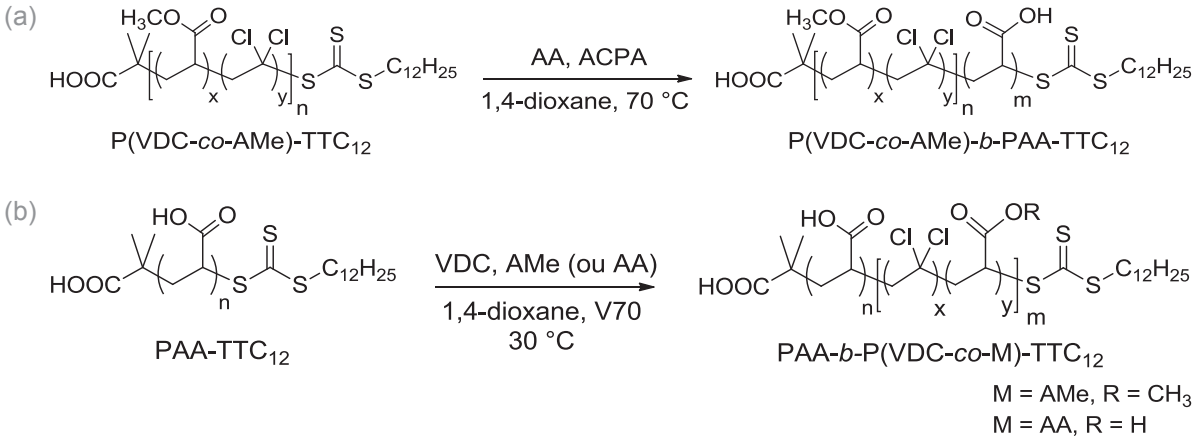


Figure 2.16 – Stratégies de synthèse pour l'obtention de copolymères diblocs amphiphiles à base de PVDC.

2.5.1.1 P(VDC-*co*-AMe)-*b*-PAA

Des extensions de chaînes avec de l'AA ont été réalisées à 70 °C en solution dans le 1,4-dioxane à partir de deux macroRAFT P(VDC-*co*-AMe), dont le pourcentage molaire en AMe est de 11 et 22 % respectivement. Les conditions et résultats expérimentaux de ces synthèses sont présentés dans le Tableau 2.6.

Tableau 2.6 – Conditions et résultats expérimentaux pour la synthèse des copolymères à blocs amphiphiles à base de VDC en solution dans le 1,4-dioxane à 70 °C amorcée par l'ACPA avec $[TTCA]_0/[ACPA]_0 = 4$.

Réf	macroRAFT	$[AA]_0$ (mol L^{-1})	$[AA]_0/[RAFT]_0$	temps (h)	conv.[a] (%)	*dn/dC*[b] (mL g^{-1})	M_n (g mol^{-1})			*Đ*[e]
							M_n^{th} [c]	M_n^{LS} [d]	M_n^{PS} [e]	
EV45	$P(VDC_{0,89}$-*co*-$AMe_{0,11})$-TTC_{12} [f]	2,07	447	1,4	60,5	0,078	25906	25100	14800	1,45
EV48	$P(VDC_{0,78}$-*co*-$AMe_{0,22})$-TTC_{12} [g]	2,04	721	1,5	54,2	0,078	39134	34400	18600	1,40

[a] La conversion en monomère est déterminée par gravimétrie.
[b] *dn/dC* est calculé à partir du $\%_{mass}$ en AMe dans le copolymère méthylé et avec l'Equation 2.4
[c] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale M_n^{th} = ($[AA]_0$ × conversion × MW(AA)) / $[macroRAFT]_0$ + M_n^{LS} (macroRAFT).
[d] M_n^{LS} la masse molaire moyenne en nombre déterminée par CES avec un détecteur à diffusion statique de la lumière.
[e] La masse molaire moyenne en nombre, M_n^{PS}, et la dispersité, $Đ = M_w^{PS}/M_n^{PS}$, sont déterminées par CES via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS.
[f] EV28 : M_n^{LS} = 6400 g mol^{-1}, *Đ* = 1,56 (Tableau 2.1).
[g] EV27 : M_n^{LS} = 11000 g mol^{-1}, *Đ* = 1,60 (Tableau 2.1).
N.B : les masses molaires moyennes en nombre sont celles des polymères non méthylés (non méth) calculées à partir des M_n obtenues par CES pour les polymères méthylés (méth) : M_n (non méth) = ((M_n (méth) – M_n (macroRAFT)) × MW(AA) / MW(AMe) + M_n (macroRAFT).

Comme le montre la Figure 2.17, les chromatogrammes d'exclusion stérique des polymères méthylés à différentes conversions sont symétriques, étroits et se déplacent vers les hautes masses molaires. La réaction de transfert est rapide et efficace car on n'observe pas de macroRAFT résiduel.

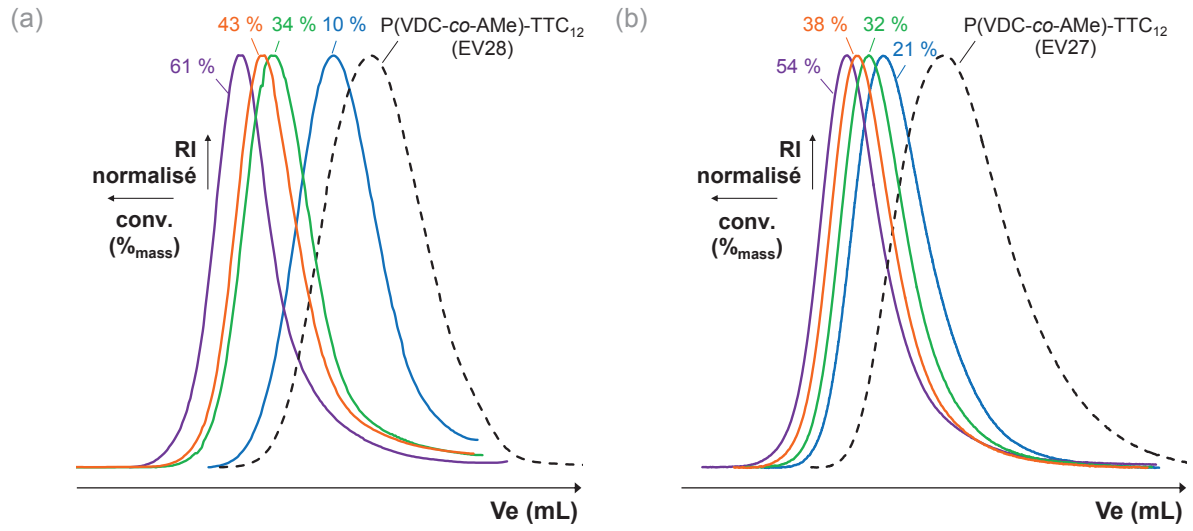


Figure 2.17 – Extension de chaîne des macroRAFT P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} (EV28 et EV27) avec l'AA : EV45 (a) et EV48 (b) (Tableau 2.6).

Le calcul du *dn/dC* des copolymères à blocs à base de PVDC est basé sur l'Equation 2.4.[19] A partir de ces *dn/dC* calculés, nous avons déterminé les M_n^{LS} des copolymères précipités dont les valeurs sont proches des valeurs théoriques.

$$\left(\frac{dn}{dC}\right)_{calc} = \sum_i \left(\frac{dn}{dC}\right)_i \times w_i \qquad \text{Equation 2.4 [19]}$$

Avec		
	$(dn/dC)_i$	L'incrément d'indice de réfraction du polymère i
	w_i	La fraction massique du bloc i

Il est donc possible de synthétiser des copolymères diblocs P(VDC-*co*-AMe)-*b*-PAA amphiphiles bien définis à partir de macroRAFT P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12}. Cependant, le fragment thio-dodécyle hydrophobe se trouve du côté du bloc hydrophile et pourrait être gênant pour des applications comme stabilisants par exemple. Des méthodes bien connues peuvent être utilisées pour retirer cette extrémité de chaîne[39, 40] mais il peut être obtenu dans la continuité du bloc hydrophobe de PVDC avec la seconde voie de synthèse qui consiste en l'extension de macroRAFT PAA-TTC_{12} et est détaillée dans le paragraphe suivant.

2.5.1.2 PAA-*b*-P(VDC-*co*-M) (avec M = AMe ou AA)

Détermination des constantes de transfert du macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ dans la copolymérisation du VDC avec différents pourcentages molaires d'AMe

A l'instar du TTCA, le macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ ne possède pas un groupe partant approprié pour la polymérisation de monomères 1,1-disubstitués comme le VDC.[22] De ce fait, comme précédemment (§ 2.3.1) une augmentation du pourcentage en AMe du mélange de monomères VDC/AMe devrait améliorer le contrôle de la polymérisation ainsi que l'efficacité de la réaction de transfert. Nous avons étudié plus particulièrement dans ce paragraphe l'influence de la variation du pourcentage en AMe sur la constante de transfert C_{tr1} du macroRAFT PAA.

Trois expériences, dont les conditions sont résumées dans le Tableau 2.7, ont été réalisées dans le but de déterminer les constantes de transfert d'un macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ en fonction du ratio molaire VDC/AMe utilisé dans le mélange de monomères : 89/11, 79/21 et 69/31.

Tableau 2.7 – Conditions expérimentales des extensions de chaînes du macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ (EV98 - Tableau 2.3) avec un mélange VDC/AMe dans le 1,4-dioxane à 30 °C amorcées par le V70.

Réf.	$\%_{mol}$ AMe_0	$[M]_0$ (mol L^{-1})	$[PAA\text{-}TTC_{12}]_0$ (mmol L^{-1})	$[V70]_0$ (mmol L^{-1})	$[M]_0$ / $[PAA\text{-}TTC_{12}]_0$
EV107	11,2	3,7	3,3	0,96	1148
EV105	20,6	3,8	3,3	0,96	1155
EV106	30,7	3,7	3,2	0,93	1165

Pour un même rapport $[M]_0/[PAA\text{-}TTC_{12}]_0$, la vitesse de polymérisation augmente avec le pourcentage en AMe (Figure 2.18 – a) comme dans le cas des copolymérisations VDC/AMe conduites en présence de TTCA (cf. § 2.3.1). Les chromatogrammes d'exclusion stérique des échantillons prélevés à différentes conversions pour les trois ratios molaires VDC/AMe étudiés sont présentés sur les figures 2.18 - b, c et d. Les évolutions des chromatogrammes montrent clairement que la formation des copolymères à blocs par le réamorçage du macroRAFT PAA est moins efficace que par le réamorçage de macroRAFT P(VDC-*co*-AMe). En effet, du macroRAFT résiduel est visible jusqu'à 31 % de conversion dans le cas du mélange VDC/AMe de ratio molaire 89/11. De plus, l'efficacité du transfert dépend du ratio molaire VDC/AMe, avec une vitesse de consommation du PAA-TTC$_{12}$ d'autant plus grande que le pourcentage molaire d'AMe est élevé. Les constantes de transfert C_{tr1} du macroRAFT pour chacune des copolymérisations du VDC et de l'AMe avec 31, 21, 11 $\%_{mol}$ d'AMe ont donc été déterminées en se basant sur les travaux de Fukuda *et coll.*[41].

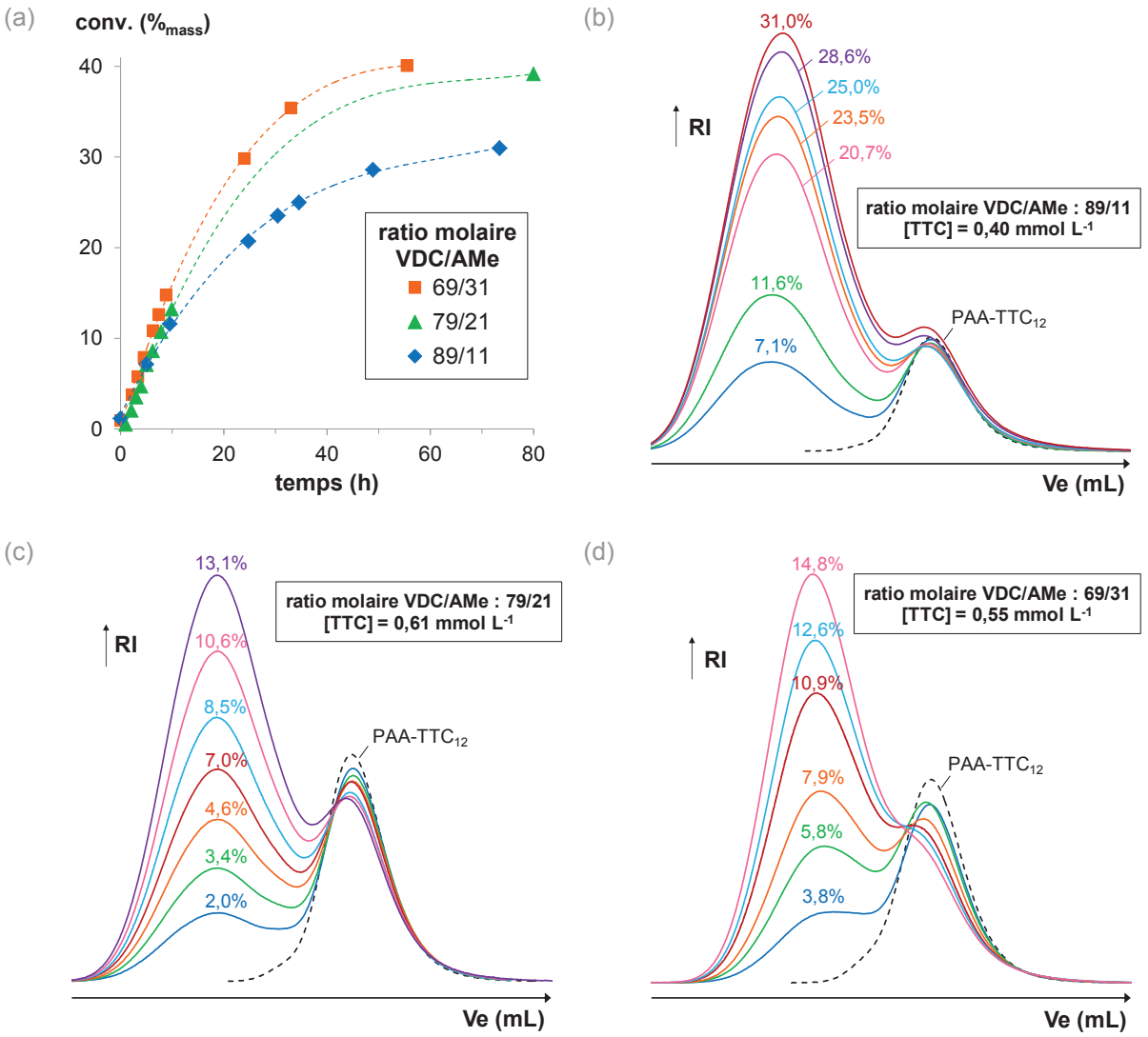


Figure 2.18 – Copolymérisation du VDC et de l'AMe en présence du macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ (EV98, M_n^{MHS} = 6100 g mol^{-1}, $Đ$ = 1,16) dans le dioxane à 30 °C, (a) Evolution de la conversion globale massique en monomère en fonction du temps pour différents ratio molaires de VDC/AMe : 89/11 (◆, EV107), 79/21 (▲, EV105), 69/31 (■, EV106) (Tableau 2.7), (b-d) Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion globale massique à concentration en bout de chaîne trithiocarbonate constante et égale à la concentration en PAA-TTC$_{12}$ du premier échantillon injecté en CES dans le THF : (b) 0,40, (c) 0,61 et (d) 0,55 mmol L^{-1}.

La méthode développée par cette équipe repose sur le tracé de ln(S_0/S) en fonction du ln(1/(1-conv$_M$)) où conv$_M$ est la conversion globale molaire (Equation 2.5). La polymérisation du VDC et de l'AMe étant statistique (r_{AMe} = r_{VDC} = 1), la conversion globale molaire correspond à la conversion globale massique que l'on mesure directement par gravimétrie dans notre cas.

$$\ln\left(\frac{S_0}{S}\right) = C_{tr1} \times \ln\left(\frac{1}{1-\text{conv}_M}\right) \qquad \text{Equation 2.5}$$

Avec		
	S	L'aire du pic correspondant au macroRAFT initial (S_0 correspond à S à t = 0)
	conv_M	La conversion en monomères
	$C_{tr1} = k_{tr1}/k_p$	La constante de transfert

L'aire *S* du pic du macroRAFT n'ayant pas été consommé est obtenue par déconvolution des chromatogrammes à une conversion donnée. Pour ce faire, les différents échantillons d'une même expérience ont été injectés et analysés par CES à concentration molaire constante et égale à la concentration du premier échantillon injecté, puis les déconvolutions ont été réalisées via un programme mis au point par l'équipe du laboratoire. Un exemple est donné à la Figure 2.19.

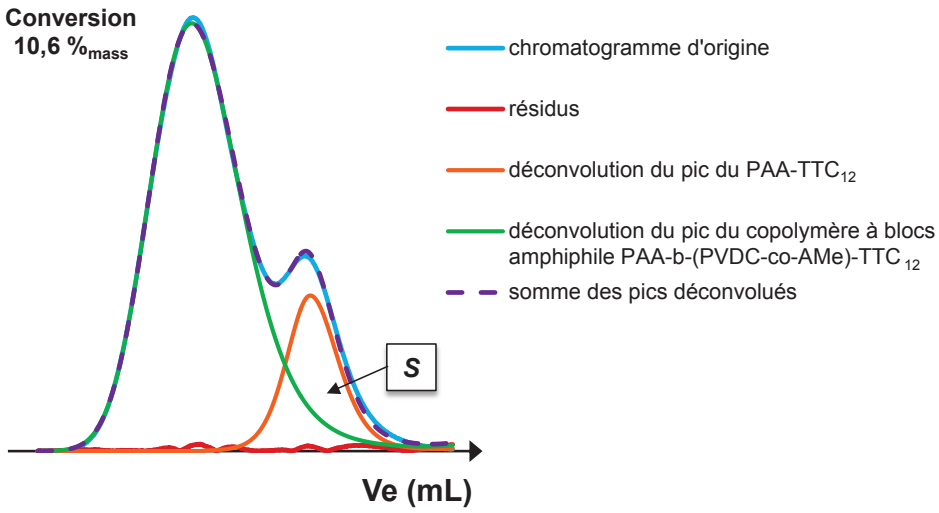


Figure 2.19 – Exemple de déconvolution du chromatogramme du prélèvement à conv_M = 10,6 $\%_{mass}$ pour la copolymérisation du VDC et de l'AMe avec un ratio molaire 79/21 en présence de PAA-TTC_{12} (EV98, M_n^{MHS} = 6100 g mol^{-1}, $Đ$ = 1,16) dans le dioxane à 30 °C (EV105, Tableau 2.7).

Les constantes de transfert sont alors données par la pente des droites de la Figure 2.20 correspondant au tracé de l'Equation 2.5. Pour une composition de P(VDC-*co*-AMe) avec une proportion de 11 $\%_{mol}$ en AMe, C_{tr1} est proche de 1 ce qui signifie que le macroRAFT et les monomères sont consommés à une vitesse similaire. Or, il a été démontré qu'une C_{tr1} > 2 était nécessaire pour réduire les dispersités et que les caractéristiques d'une polymérisation contrôlée étaient atteintes pour C_{tr1} > 10.[42]

C_{tr1} augmente toutefois avec la fraction molaire d'AMe, atteignant la valeur de 6 pour 31 $\%_{mol}$ d'AMe. Deux phénomènes entrent en jeu. Tout d'abord les macroradicaux portant une unité terminale AMe sont plus réactifs vis-à-vis d'une addition radicalaire sur la liaison C=S que ceux ayant une unité terminale VDC. Par ailleurs, la fragmentation du radical intermédiaire issu de l'addition d'un radical

oligomère terminé par une unité AMe donne lieu à une libération facilitée du macroradical PAA. Ceci explique que l'augmentation du pourcentage en AMe dans le mélange de monomères permet d'accroître l'efficacité de la réaction de transfert.

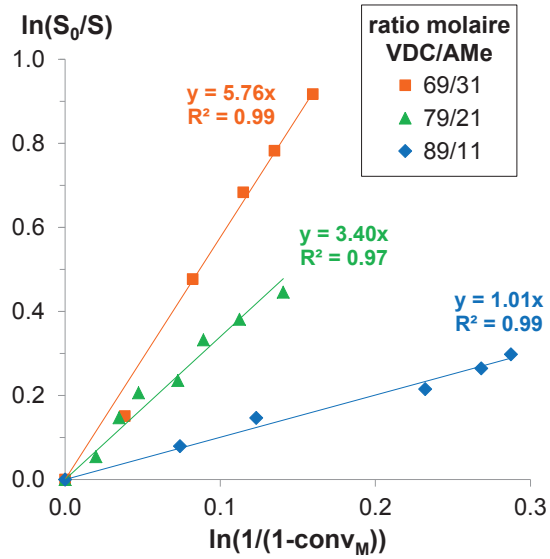


Figure 2.20 – ln(S_0/S) en fonction de ln(1/(1-conv$_M$)) pour l'extension de chaîne du macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ (EV98, M_n^{PS} = 6100 g mol^{-1}, $Đ$ = 1,16) dans le toluène à 30 °C en présence de différents ratio molaires de VDC/AMe : 89/11 (◆, EV107), 79/21 (▲, EV105), (■, EV106) (Tableau 2.7). S_0 et S sont les aires RI déconvoluées du pic du PAA-TTC$_{12}$ en CES à t=0 et à une conversion donnée respectivement.

Les copolymères à blocs PAA-b-P(VDC-co-M) avec M = AMe ou AA

La détermination des constantes de transfert du macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ dans la copolymérisation du VDC et de l'AMe a montré qu'un pourcentage molaire d'un minimum de 30 % en AMe était nécessaire pour garantir une réaction de transfert efficace (C_{tr} >> 1). Avec un tel pourcentage molaire en comonomère, dès 40 %$_{mass}$ de conversion, les calculs montrent qu'il reste moins de 5 %$_{mol}$ de macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ non réagi.

En tenant compte de ces paramètres, nous avons étendu deux macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ en présence de VDC et d'un comonomère (AMe ou AA) dont le pourcentage molaire est d'au moins 30 %, et nous avons conduit les polymérisations jusqu'à une conversion suffisamment élevée pour synthétiser des copolymères à blocs amphiphiles bien définis sans macroRAFT résiduel (Tableau 2.8).

Tableau 2.8 – Conditions et résultats expérimentaux pour la synthèse de copolymères amphiphiles à blocs à base de VDC dans le 1,4-dioxane à 30 °C et amorcés par le V70 avec $[PAA\text{-}TTC_{12}]_0/[V70]_0 = 7$.

Réf.	MacroRAFT		coM [b]	$\%_{mol}$ coM_0 [c]	$[M]_0$ [d] (mol L^{-1})	$[M]_0$ / $[RAFT]_0$	time (h)	conv.[e] ($\%_{mass}$)	dn/dC_{calc} [f] (mL g^{-1})	dn/dC [g] (mL g^{-1})	M_n (g mol^{-1})			$Đ$ [j]
	Réf.	M_n^{MHS} [a] (g mol^{-1})									M_n^{th} [h]	M_n^{LS} [i]	M_n^{PS} [j]	
EV118	OL41	2700	AMe	35,8	3,38	45	16,4	84,0	0,086	0,085	5722	6100	5300	1,27
EV80	EV78	5300	AMe	33,3	3,28	163	16,6	39,6	0,085	0,082	11064	13800	9500	1,27
EV119	OL41	2700	AA	33,3	3,44	46	16,4	72,9	0,084	0,082	5201	5400	5000	1,34
EV81	EV78	5300	AA	34,1	3,46	176	16,5	39,3	0,082	0,082	11327	12000	9700	1,30
EV71 [k]	-	8000	AA	32,4	2,40	181	26,8	30,5 [l]	0,079	0,082	12955	18900	13800	1,27

[a] Masse molaire moyenne en nombre du macroRAFT PAA obtenue par CES via les paramètres de MHS et M_n^{PS} la masse molaire moyenne en nombre du PAA méthylé via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS.
[b] Comonomère utilisé en copolymérisation avec le VDC : coM = AMe ou AA.
[c] Pourcentage molaire initial de comonomère coM.
[d] Concentration initiale en monomère : $[M]_0 = [VDC]_0 + [coM]_0$
[e] La conversion globale massique en monomères est déterminée par gravimétrie.
[f] dn/dC_{calc} du polymère méthylé calculé.
[g] dn/dC du polymère méthylé déterminé par CES.
[h] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale $M_n^{th} = (m_0(M) \times \text{conversion}) / [PAA\text{-}TTC_{12}]_0 + M_n(PAA\text{-}TTC_{12})$ avec $m_0(M) = m_0(VDC) + m_0(coM)$.
[i] M_n^{LS} déterminée par CES avec un détecteur à diffusion statique de la lumière avec le dn/dC déterminé expérimentalement.
[j] La masse molaire moyenne en nombre, M_n^{PS}, et la dispersité, $Đ = M_w^{PS}/M_n^{PS}$, sont déterminées par CES via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS.
[k] La polymérisation est réalisée en procédé monotope.
[l] Conversion globale massique de l'AA et du VDC du second bloc.

Les analyses par CES des polymères confirment la bonne efficacité des réactions de transfert avec des copolymères de faible dispersité ($Đ$ < 1,4) (Figure 2.21). Les *dn/dC* déterminés expérimentalement concordent assez bien avec les *dn/dC* calculés. Enfin les M_n^{LS} sont globalement légèrement supérieures aux M_n^{th} ce qui pourrait s'expliquer par le fait que le détecteur de diffusion statique de la lumière de CES est peu sensible aux faibles masses ou par le fait d'un réamorçage partiel du macroRAFT PAA. Le recouvrement des chromatogrammes pourrait masquer du macroRAFT résiduel. En effet, à 40 % de conversion globale massique comme dans les expériences EV80 et EV81, les simulations aboutissent à 5 $\%_{mol}$ de macroRAFT n'ayant pas réagi.

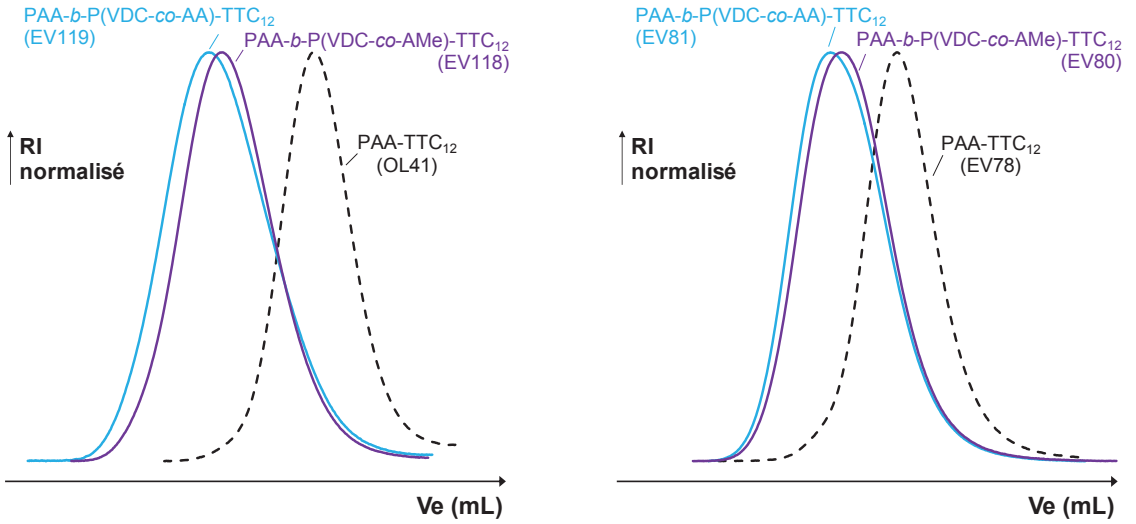


Figure 2.21 – Chromatogrammes d'exclusion stérique des copolymères à blocs PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} (—) et PAA-*b*-P(VDC-*co*-AA)-TTC_{12} (—) obtenus par extension de chaîne du macroRAFT PAA-TTC_{12} (- - -). (Tableau 2.8).

Il est donc possible de synthétiser des copolymères amphiphiles bien définis à base de VDC à partir de macroRAFT PAA-TTC_{12}. Cependant, ce procédé comporte deux étapes de synthèse et de purification. Dans l'optique de simplifier le procédé, nous avons donc réalisé la synthèse monotope en deux étapes d'un macroRAFT amphiphile PAA-*b*-P(VDC-*co*-AA)-TTC_{12} (EV71, Tableau 2.8).

Dans une première étape, l'AA est polymérisé en présence de TTCA à 30 °C dans le 1,4-dioxane avec comme amorceur le V70. Après 2,8 h de réaction, la conversion en AA est de 66 % et un macroRAFT PAA est ainsi obtenu *in situ* (M_n^{MHS} = 8000 g mol^{-1}, $Đ$ = 1,16). Le VDC est injecté à travers le septum et le milieu se compose alors d'un mélange VDC/AA de ratio molaire 68/32 en présence d'un macroRAFT PAA. Après 24 h supplémentaires de polymérisation, la conversion globale massique des monomères lors de la seconde étape de polymérisation est de 31 $\%_{mass}$. Les conversions individuelles en AA (42 %) et en VDC (27 %) correspondant à cette conversion globale massique ont été calculées à partir d'une méthode simplifiée sous excel basée sur les équations du modèle terminal de copolymérisation et utilisant les rapports de réactivités des monomères et la composition initiale du mélange de monomères. La composition molaire du second bloc est donc d'environ 43 $\%_{mol}$ d'AA et de 57 $\%_{mol}$ de VDC (pourcentages calculés). Il faut noter que l'incertitude sur

ces calculs, ainsi que sur la M_n^{th} finale, est importante car la quantité de VDC ajoutée est évaluée par le volume injecté et non par pesée, ce qui est peu précis sur des petits volumes comme celui additionné ici (2,40 mL de VDC).

Enfin, la Figure 2.22 montre que les chromatogrammes se sont bien déplacés vers les hautes masses molaires et le copolymère diblocs obtenu présente une faible dispersité (*Đ* = 1,27).

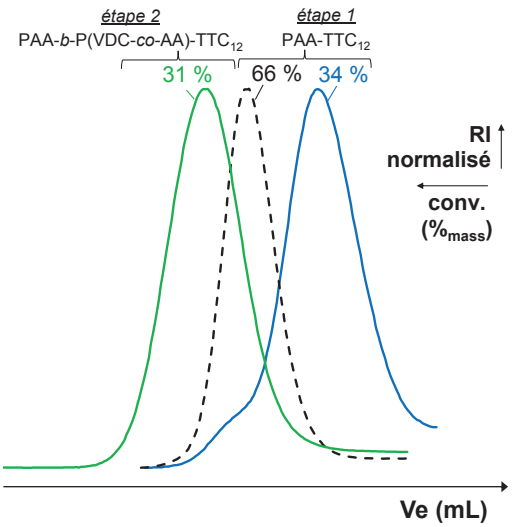


Figure 2.22 – Synthèse monotope en deux étapes d'un copolymères à blocs PAA-*b*-P(VDC-*co*-AA)-TTC_{12}. Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion en monomères (EV71, Tableau 2.8).

En conclusion des copolymères PAA-*b*-P(VDC-*co*-M) bien définis peuvent être synthétisés à partir de macroRAFT PAA-TTC_{12} en solution homogène pour un pourcentage en comonomère supérieur à 30 $\%_{mol}$. Il est même possible de préparer des PAA-*b*-P(VDC-*co*-AA) en procédé « *one-pot* ». Plus généralement, c'est la possibilité d'étendre un macroRAFT PAA-TTC_{12} avec des mélanges de VDC et d'AMe qui est particulièrement encourageante dans la perspective de la synthèse de latex de PVDC auto-stabilisés.

2.5.2 POE-*b*-P(VDC-*co*-M) (avec M = AMe ou AA)

La démarche adoptée pour les macroRAFT POE-TTC_{12} est identique à celle utilisée pour les macroRAFT PAA-TTC_{12}. Les caractéristiques des polymérisations du VDC et de l'AMe en présence de POE-TTC_{12} en milieu homogène ont donc été examinées avant d'utiliser ce macroRAFT en polymérisation en émulsion. Une série de copolymères diblocs amphiphiles POE-*b*-P(VDC-*co*-M) a donc été synthétisée à partir de POE*2*K-TTC_{12} et POE*6*K-TTC_{12} (Figure 2.23). Les macroRAFT POE-TTC_{12} présentent le même groupe partant que l'agent RAFT moléculaire TTCA. Ils possèdent donc a priori un comportement similaire à celui du TTCA pour la polymérisation RAFT du VDC et de l'AMe et permettraient d'obtenir des copolymères à blocs avec un fort pourcentage en VDC de plus faible

dispersité qu'en présence de macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ (cf. § *Détermination des constantes de transfert du macroRAFT PAA-TTC12 dans la copolymérisation du VDC avec différents pourcentages molaires d'AMe*). Les conditions et résultats expérimentaux de ces synthèses sont présentés dans le Tableau 2.9.

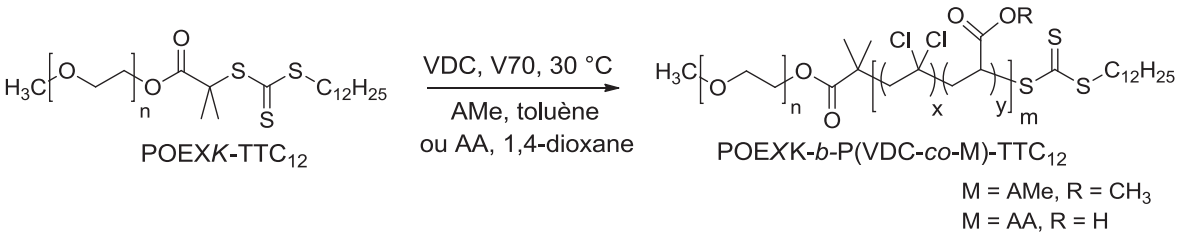


Figure 2.23 – Synthèse de copolymères diblocs amphiphiles POE-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC$_{12}$ et POE-*b*-P(VDC-*co*-AA)-TTC$_{12}$.

La copolymérisation du VDC et de l'AMe en présence de POE*X*K-TTC$_{12}$ a été réalisée avec 10 ou 30 %$_{mol}$ environ d'AMe. Dans chacun des cas, la synthèse est un succès. Avec les deux macroRAFT, les chromatogrammes d'exclusion stérique se déplacent vers les fortes masses molaires (Figure 2.24 – a et b) et les dispersités sont inférieures à 1,3 quel que soit le pourcentage molaire de comonomère AMe utilisé. Comme attendu, ces dispersités diminuent (*Đ* = 1,1 et 1,2) lorsque la quantité de comonomère augmente (Tableau 2.9).

En accord avec les résultats obtenus lors de la copolymérisation du VDC et de l'AMe en présence du TTCA (§ 2.3.1), la formation de copolymères diblocs POE-*b*-P(VDC-*co*-AMe) est efficace même avec l'utilisation d'un faible pourcentage d'AMe (12 %$_{mol}$ pour EV24, Tableau 2.9) car on n'observe pas de macroRAFT résiduel (Figure 2.25 – a). La réponse molaire obtenue avec le détecteur UV en CES (Figure 2.25) montre que les chaînes des copolymères finaux issues de l'extension des macroRAFT POE-TTC$_{12}$ absorbent à 309 nm, confirmant ainsi la présence de la fonction trithiocarbonate. Des conclusions identiques ont été obtenues pour les copolymères POE*X*K-*b*-P(VDC-*co*-AA)-TTC$_{12}$ (EV83 et EV75, Tableau 2.9).

Nous avons démontré dans les paragraphes précédents que la calibration PS utilisée en CES n'était adaptée ni aux copolymères statistiques, ni aux copolymères diblocs amphiphiles à base de VDC. Nous avons donc déterminé les masses molaires moyennes en nombre de nos copolymères par SEC à l'aide d'un détecteur à diffusion statique de la lumière (M_n^{LS}). Les M_n^{LS} obtenues sont assez proches des valeurs théoriques ce qui confirme le contrôle de la polymérisation (Tableau 2.9). De plus, la validité de la méthode établie pour le calcul des *dn/dC* est à nouveau démontrée par la concordance des valeurs entre les *dn/dC* calculés avec l'Equation 2.6 et ceux déterminés expérimentalement (ces équations s'appliquent également aux POE-*b*-P(VDC-*co*-AA) puisque ces polymères sont méthylés avant d'être analysés par CES).

$$(dn/dC)_{copo\ bloc} = [(100 - \%_{mass}\ POE) \times (dn/dC)_{P(VDC\text{-}co\text{-}AMe)} + \%_{mass}\ POE \times (dn/dC)_{POE}] / 100$$

Equation 2.6

Avec

$$(dn/dC)_{P(VDC\text{-}co\text{-}AMe)} = -4{,}7\times10^{-4} \times (\%_{mass}\ AMe_0) + 0{,}114 \quad (mL\ g^{-1})$$

Equation 2.1

$$(dn/dC)_{POE} = 0{,}068\ mL\ g^{-1}\ [38]$$

$$\%_{mass}\ POE = \frac{m_0\ (POE)}{(m_0\ (POE) + conv. \times (m_0\ (VDC) + m_0\ (coM)))} \times 100$$

En conclusion, l'extension de macroRAFT POE-TTC$_{12}$ par des mélanges VDC/AMe et VDC/AA conduit à l'obtention de copolymères à blocs amphiphiles POE-*b*-P(VDC-*co*-M) (M = AMe ou AA) bien définis. Contrairement au macroRAFT PAA-TTC$_{12}$, l'efficacité de la réaction de transfert n'est pas dépendante du pourcentage molaire en comonomère, lorsqu'au moins 11 %$_{mol}$ de comonomère est utilisé avec le VDC.

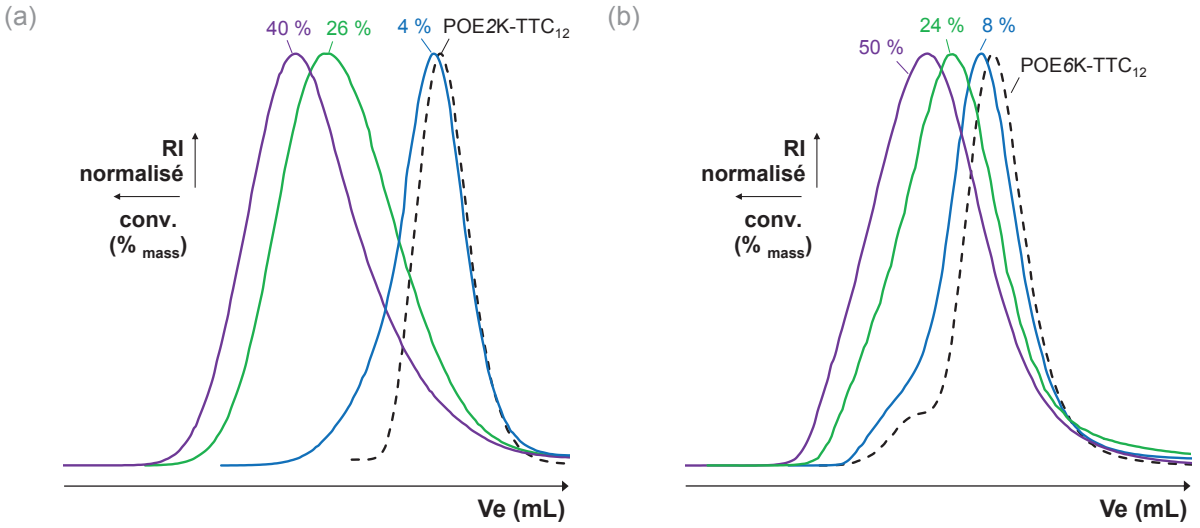


Figure 2.24 – Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion globale massique en monomères pour l'extension de chaîne du POE*2*K-TTC$_{12}$ (a – EV24, Tableau 2.9) et du POE*6*K-TTC$_{12}$ (b – EV32, Tableau 2.9) avec un mélange de VDC et d'AMe (ratio molaire 89/11).

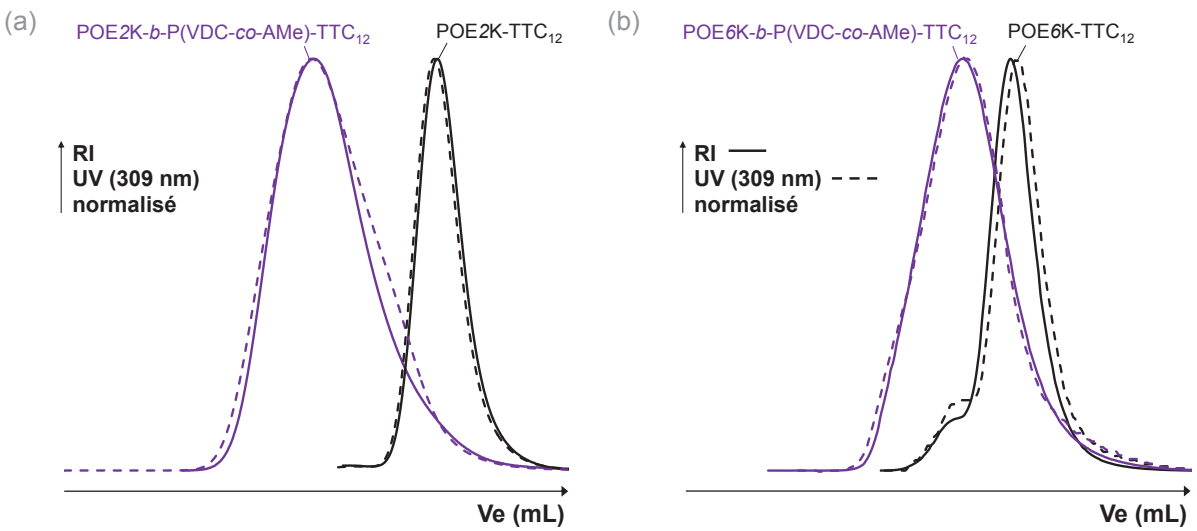


Figure 2.25 – Superposition des traces UV et RI obtenues par CES du macroRAFT POE*X*K-TTC_{12} et du copolymère à blocs formé POE*X*K-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} (a – EV24 et b – EV32, Tableau 2.9).

Tableau 2.9 – Conditions et résultats expérimentaux pour la synthèse de copolymères diblocs amphiphiles POE*X*K-*b*-P(VDC-*co*-M) dans le toluène à 30 °C amorcée par le V70 avec $[RAFT]_0/[V70]_0 = 7$.

Exp.	POE*X*K-TTC_{12}	coM [a]	$\%_{mol}$ coM_0 [b]	$[M]_0$ [c] (mol L^{-1})	$[M]_0/[RAFT]_0$	Temps (h)	Conv. [d] ($\%_{mass}$)	dn/dC_{calc} [e] (mL g^{-1})	dn/dC_{exp} [f] (mL g^{-1})	M_n^{th} [g] (g mol^{-1})	M_n^{PS} [h] (g mol^{-1})	M_n^{LS} [i] (g mol^{-1})	$Đ$ [h]
EV24	2K	AMe	12,4	5,33	219	43,0	40,3	0,100	0,100	10800	8800	10000	1,3
EV82	2K	AMe	32,6	2,43	64	7,3	20,2	0,078	0,081	3600	4100	3700	1,1
EV32	6K	AMe	11,2	4,81	212	44,0	50,3	0,093	0,086	16900	12100	13200	1,3
EV74	6K	AMe	31,2	3,60	279	6,3	17,6	0,081	0,080	11300	11100	10600	1,2
EV83 [j]	2K	AA	38,2	3,16	73	6,4	28,2	0,078	0,082	4200	4600	5400	1,2
EV75 [j]	6K	AA	32,9	4,37	314	6,3	21,8	0,081	0,080	12600	12900	15800	1,4

[a] Comonomère utilisé en copolymérisation avec le VDC : coM = AMe ou AA.
[b] Pourcentage molaire initial de comonomère (coM = AMe ou AA).
[c] Concentration initiale en monomères $[M]_0 = [VDC]_0 + [coM]_0$.
[d] La conversion globale massique en monomères est déterminée par gravimétrie.
[e] dn/dC_{calc} est calculé à partir du pourcentage massique initial en AME ($\%_{mass}$ AMe_0) et du $\%_{mass}$ en POE dans le polymère suivant l'Equation 2.6.
[f] dn/dC_{exp} est déterminé expérimentalement par CES selon le protocole détaillé au Chapitre 6.
[g] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale $M_n^{th} = (m_0\,(M) \times \text{conversion}) / [POEXK\text{-}TTC_{12}]_0 + M_n^{RMN}$ ($POEXK\text{-}TTC_{12}$) avec $m_0\,(M) = m_0\,(VDC) + m_0\,(coM)$.
[h] Les masses molaires moyennes en nombre, M_n^{PS}, and les dispersités, $Đ$, sont déterminées via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS.
[i] La masse molaire moyenne en nombre absolue, M_n^{LS}, déterminée par CES avec un détecteur à diffusion statique de la lumière en utilisant les valeurs expérimentales de dn/dC : dn/dC_{exp}.
[j] Synthèses réalisées dans le 1,4-dioxane.

2.6 Conclusion

Dans un premier temps, le contrôle de la copolymérisation du VDC et de l'AMe ou du VDC et de l'AA a été réalisé avec succès en solution homogène via l'agent RAFT moléculaire TTCA. L'augmentation du pourcentage en comonomère (AMe ou AA) augmente la vitesse de polymérisation et améliore le contrôle de la polymérisation.

Il a été ensuite démontré que la synthèse de copolymères à blocs amphiphiles PAA-*b*-P(VDC-*co*-M)-TTC_{12} (M = AMe ou AA) bien définis est possible suivant deux stratégies. La première consiste en l'extension de chaîne par de l'AA d'un macroRAFT P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12}. L'intérêt de cette méthode réside dans l'efficacité de la réaction de transfert du macroRAFT P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} vis-à-vis de l'AA avec une consommation rapide de ce dernier même dans le cas où le macroRAFT ne contient qu'un faible pourcentage d'AMe (10 $\%_{mol}$).

La seconde approche consiste à copolymériser le VDC et un comonomère (AMe ou AA) en présence de macroRAFT PAA-TTC_{12}. Dans ce cas, l'efficacité de la réaction de transfert du macroRAFT PAA-TTC_{12} dans la copolymérisation du VDC et de l'AMe dépend du pourcentage molaire en AMe. Les constantes de transfert (C_{tr1}) déterminées augmentent de 1 à 5,8 pour un pourcentage variant de 11 à 30 $\%_{mol}$ en AMe. Dans les conditions requises pour un bon réamorçage et un bon contrôle de la polymérisation, des copolymères à blocs amphiphiles PAA-*b*-P(VDC-*co*-M)-TTC_{12} (avec M = AA ou AMe) bien définis ont été synthétisés. Un procédé « *one-pot* » en deux étapes a par ailleurs pu être implémenté pour la synthèse du PAA-*b*-P(VDC-*co*-AA)-TTC_{12}.

L'extrémité réactive trithiocarbonate des copolymères amphiphiles obtenue à partir de PAA-TTC_{12} et POE-TTC_{12} se trouve du côté du bloc hydrophobe de PVDC. Il est donc envisageable d'utiliser ces macroRAFT amphiphiles comme stabilisants macromoléculaires réactifs dans la stabilisation de latex de PVDC. Enfin le bon réamorçage de macroRAFT hydrophiles PAA-TTC_{12} et POE-TTC_{12} avec des mélanges de VDC et d'AMe en solution homogène est encourageant pour l'utilisation de ces macroRAFT hydrophiles comme stabilisants lors de la copolymérisation du VDC et de l'AMe en émulsion sans tensioactif.

2.7 Références bibliographiques

[1] R. Severac, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Polym. Int.* **2002**, *51*, 1117.
[2] P. Lacroix-Desmazes, R. Severac, B. Boutevin, "Vinylidene Chloride Copolymerization with Methyl Acrylate by Degenerative Chain Transfer", in *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization*, American Chemical Society, 2003, p. 570.
[3] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379.
[4] B. Rixens, R. Severac, B. Boutevin, P. Lacroix-Desmazes, *Polymer* **2005**, *46*, 3579.
[5] B. Rixens, R. Severac, B. Boutevin, P. Lacroix-Desmazes, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2006**, *44*, 13.
[6] WO2008003728 (2008), invs.: C. Fringant, Y. Vanderveken, P. Lacroix-Desmazes, J. Tonnar;
[7] P. Lacroix-Desmazes, R. Severac, B. Otazaghine, B. Boutevin, *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)* **2003**, *44*, 683.
[8] M. Save, Y. Guillaneuf, R. G. Gilbert, *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 693.

[9] J. Bozovic-Vukic, H. T. Mañon, J. Meuldijk, C. Koning, B. Klumperman, *Macromolecules* **2007**, *40*, 7132.
[10] F. Stoffelbach, L. Tibiletti, J. Rieger, B. Charleux, *Macromolecules* **2008**, *41*, 7850.
[11] J. Rieger, W. Zhang, F. Stoffelbach, B. Charleux, *Macromolecules* **2010**, *43*, 6302.
[12] S. Boissé, J. Rieger, K. Belal, A. Di-Cicco, P. Beaunier, M.-H. Li, B. Charleux, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 1950.
[13] M. Chenal, L. Bouteiller, J. Rieger, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 752.
[14] J. T. Lai, D. Filla, R. Shea, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6754.
[15] Y. Li, Z. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 2397.
[16] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook", 4 th edition, Wiley-Interscience, New York, 1999, p. II/8.
[17] F. R. Mayo, F. M. Lewis, C. Walling, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 1529.
[18] S. Collins, K. Yoda, N. Anazawa, C. Birkinshaw, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *66*, 87.
[19] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook", 4 th edition, Wiley-Interscience, New York, 1999, p. VII/548.
[20] S. Beuermann, M. Buback, *Prog. Polym. Sci.* **2002**, *27*, 191.
[21] J. D. Burnett, H. W. Melville, *Trans. Faraday Soc.* **1950**, *46*, 976.
[22] A. Favier, M.-T. Charreyre, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 653.
[23] J. Rieger, G. Osterwinter, C. Bui, F. Stoffelbach, B. Charleux, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5518.
[24] I. Lacik, S. Beuermann, M. Buback, *Macromolecules* **2001**, *34*, 6224.
[25] Z. Janovič, C. S. Marvel, M. J. Diamond, D. J. Kertesz, G. Fuller, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1971**, *9*, 2639.
[26] L. Couvreur, C. Lefay, J. I. Belleney, B. Charleux, O. Guerret, S. p. Magnet, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8260.
[27] J. Chiefari, Y. K. 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, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
[28] C. Ladavière, N. Dörr, J. P. Claverie, *Macromolecules* **2001**, *34*, 5370.
[29] J. Loiseau, N. Doërr, J. M. Suau, J. B. Egraz, M. F. Llauro, C. Ladavière, J. Claverie, *Macromolecules* **2003**, *36*, 3066.
[30] J. Ji, L. Jia, L. Yan, P. R. Bangal, *Journal of Macromolecular Science, Part A* **2010**, *47*, 445.
[31] C.-Y. Hong, Y.-Z. You, R.-K. Bai, C.-Y. Pan, G. Borjihan, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2001**, *39*, 3934.
[32] P.-E. Millard, L. Barner, M. H. Stenzel, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, A. H. E. Müller, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 821.
[33] S. Muthukrishnan, E. H. Pan, M. H. Stenzel, C. Barner-Kowollik, T. P. Davis, D. Lewis, L. Barner, *Macromolecules* **2007**, *40*, 2978.
[34] I. Chaduc, A. Crepet, O. Boyron, B. Charleux, F. D'Agosto, M. Lansalot, *Macromolecules* **2013**, *46*, 6013.
[35] L. Couvreur, "Polymérisation et copolymérisation radicalaires de l'acide acrylique contrôlées par le nitroxyde SG1", Université Pierre et Marie Curie (UPMC), Paris, 2003.
[36] T. Gruendling, T. Junkers, M. Guilhaus, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, *211*, 520.
[37] J. Rieger, F. Stoffelbach, C. Bui, D. Alaimo, C. Jérôme, B. Charleux, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4065.
[38] P. C. Strazielle, *Die Makromolekulare Chemie* **1968**, *119*, 50.
[39] H. Willcock, R. K. O'Reilly, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 149.
[40] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Polym. Int.* **2011**, *60*, 9.
[41] A. Goto, K. Ohno, T. Fukuda, *Macromolecules* **1998**, *31*, 2809.
[42] D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5321.

Chapitre 3 – Des latex de PVDC auto-stabilisés avec des macroRAFT synthétisés en milieu organique

Sommaire

3.1 Introduction 90
3.2 MacroRAFT POE-TTC_{12} : une stabilisation non ionique 91
3.2.1 Evaluation du contrôle de la polymérisation 92
3.2.2 Influence de la masse molaire du macroRAFT POE-TTC_{12} 97
3.2.3 Influence des conditions de la polymérisation sur la stabilité colloïdale 98
3.2.4 Augmentation du taux de solide 105
3.3 MacroRAFT PAA-TTC_{12} : une stabilisation électrostérique sensible au pH 108
3.3.1 Caractérisation du macroRAFT PAA-TTC_{12} 109
3.3.2 Synthèse de latex à 25 % de taux de solide 110
3.3.3 Augmentation du taux de solide à 40 % 116
3.4 Conclusion 120
3.5 Références bibliographiques 122

3.1 Introduction

La copolymérisation RAFT du VDC et de l'AMe en solution a été étudiée au Chapitre 2. L'agent RAFT de type trithiocarbonate TTCA a permis le contrôle de cette copolymérisation. Il a été également possible d'obtenir sous certaines conditions des copolymères à blocs amphiphiles bien définis à base de VDC à partir de macro-agents RAFT (macroRAFT) hydrophiles POE-TTC_{12} et PAA-TTC_{12}.

Comme décrit dans le sous-chapitre 1.4.3.3, des macroRAFT hydrophiles comme le POE-TTC_{12} et le PAA-TTC_{12} peuvent intervenir dans le mécanisme de la polymérisation radicalaire en émulsion. Ils peuvent alors jouer à la fois le rôle d'agent de contrôle et de stabilisant des particules de polymère formées en phase aqueuse. Une étude sur la copolymérisation en émulsion *ab initio* sans tensioactif libre du VDC et de l'AMe en présence de ces macroRAFT hydrophiles a donc été menée.

Dans cette partie, nous nous sommes focalisés dans un premier temps sur des macroRAFT POE-TTC_{12} car ils ont déjà été étudiés par l'équipe du LCP dans la synthèse de latex de PS, PABu et P(ABu-*co*-MAMe) (cf. § 3.2). De plus, des latex de PVDC auto-stabilisés par des blocs POE devraient conserver leurs propriétés pour la formation de film car le POE est un polymère ayant une faible T_g (~ 230 K).[1] La stabilisation stérique apportée par les chaînes de POE serait a priori insensible aux modifications de pH qui se produisent inévitablement lors de la polymérisation du VDC dans l'eau. Cette variation de pH pourrait être un handicap à l'utilisation de macroRAFT PAA-TTC_{12} sensible au pH. Nous avons cependant testé ce macroRAFT hydrophile dans un second temps, car la stabilisation électrostérique qu'il apporte (à un pH adapté) pourrait être un avantage par rapport à une simple stabilisation stérique comme celle apportée par un bloc POE.

Pour chacun de ces macroRAFT, il faut garder en mémoire que notre principal objectif n'est pas de contrôler la polymérisation mais d'obtenir un lien covalent entre le bloc stabilisant hydrophile du macroRAFT et les particules avec une bonne stabilité colloïdale du latex.

Pour obtenir de bonnes propriétés barrières associées à une bonne mise en oeuvre, la quantité d'AMe dans le copolymère de P(VDC-*co*-AMe) doit être d'environ 11 $\%_{mol.}$[2] Cependant, pour un pourcentage inférieur à 15 $\%_{mol}$ en AMe, le copolymère n'est plus soluble dans le mélange de monomères.[3] Il existe alors une double hétérogénéité pour le polymère durant la polymérisation en émulsion, phase aqueuse/polymère et polymère/monomères. Afin de se placer dans des conditions favorables de synthèse avec un copolymère soluble dans le mélange de monomères, tout en conservant une composition de monomères proche des applications industrielles du PVDC, nous avons travaillé dans un premier temps avec 20 $\%_{mol}$ d'AMe. Puis, pour des systèmes colloïdalement stables, ce pourcentage a été abaissé à 11 $\%_{mol}$.

L'introduction d'espèces hydrophiles dans les films de PVDC peut toutefois diminuer leurs propriétés barrières en créant par exemple des chemins préférentiels au transport de l'eau, mais aussi entraîner un blanchiment des films lors de la reprise en eau. Par conséquent, la seconde étape de nos travaux a porté sur la diminution de la quantité de macroRAFT utilisée tout en conservant une bonne stabilité colloïdale des latex. Enfin, pour tendre vers des latex dont les caractéristiques répondent aux exigences industrielles, des taux de solide de 40 % ont été visés.

3.2 MacroRAFT POE-TTC$_{12}$: une stabilisation non ionique

Les macroRAFT POE-TTC$_{12}$ obtenus à partir de l'agent RAFT TTCA (cf. § 2.4.2 du Chapitre 2) ont déjà été utilisés avec succès dans la polymérisation en émulsion *ab initio* sans tensioactif du styrène, de l'ABu et de mélanges ABu/MAMe.[4-6] Ces macromolécules sont amphiphiles, la concentration d'agrégation critique (CAC) du POE*2*K-TTC$_{12}$ ayant été estimée à 0,5 mmol L^{-1}.[4]

Les premières études concernaient un macroRAFT POE*2*K-TTC$_{12}$ (le même que celui utilisé dans notre étude, dérivé du TTCA) qui a permis de contrôler la polymérisation du styrène et de l'ABu avec des conversions élevées, supérieures à 95 %.[4] Les masses molaires évoluaient linéairement avec la conversion, les dispersités étaient faibles (< 1,2), les chromatogrammes d'exclusion stérique étaient symétriques et ne montraient pas de macroRAFT résiduel en fin de polymérisation. Une bonne stabilité colloïdale a été obtenue avec des tailles de particules comprises entre 89 et 260 nm mais pour un taux de solide inférieur à 13 % et en présence de 7 %$_{mass}$ de macroRAFT par rapport aux monomères. La présence de coagulum (5,5 %$_{mass}$) et des tailles de particules élevées (510 nm) indiquaient que la limite de stabilité était atteinte pour un latex de PABu de 24 % de taux de solide en présence de 7,5 %$_{mass}$ de macroRAFT POE*2*K-TTC$_{12}$.

Il a par ailleurs été observé que la longueur du bloc POE influait sur la stabilité colloïdale et sur la taille des particules dans le cas de la polymérisation en émulsion de l'ABu.[5] En effet, la polymérisation était mal contrôlée en présence de POE*1*K-TTC$_{12}$ (avec des multipopulations visibles en CES) avec des particules polydisperses. Or, pour une même concentration molaire en macroRAFT (~ 9 mmol L_{H2O}^{-1}), des polymérisations bien contrôlées et des tailles de particules de 184 et 71 nm étaient obtenues en présence de POE*2*K-TTC$_{12}$ et POE*5*K-TTC$_{12}$ respectivement. Il a été également possible d'améliorer la stabilité colloïdale à 24 % de taux de solide en substituant une partie du POE*2*K-TTC$_{12}$ par du POE*5*K-TTC$_{12}$ mais le pourcentage massique en macroRAFT (espèce hydrophile) augmente alors de façon importante.

Toutes les caractéristiques d'une polymérisation contrôlée étaient également observées pour la copolymérisation de l'ABu et du MAMe avec un pourcentage de MAMe limité à 75 %$_{mol}$ en présence de macroRAFT POE*2*K-TTC$_{12}$. Une bonne stabilité colloïdale a été obtenue jusqu'à 33 % de taux de solide (pour des mélanges ABu/MAMe de ratio molaire 50/50 et 25/75) mais en présence de quantité importante de POE-TTC$_{12}$ (d'environ 15 %$_{mass}$).

Notre objectif ici est d'étendre l'utilisation des macroRAFT POE-TTC$_{12}$ à la copolymérisation en émulsion *ab initio* du VDC et de l'AMe afin d'obtenir des latex auto-stabilisés sans tensioactif pour améliorer les propriétés barrières des films issus de ces latex.

D'après les études précédentes, pour une même concentration molaire, le POE*5*K-TTC$_{12}$ permet d'obtenir une meilleure stabilité colloïdale que le POE*2*K-TTC$_{12}$. Cependant, l'utilisation du POE*5*K-TTC$_{12}$ impliquait l'introduction d'un pourcentage massique plus important en espèce hydrophile dans la formulation du latex que le POE*2*K-TTC$_{12}$ ce qui peut être dommageable pour les propriétés barrières des films issus des latex. Par conséquent, nous allons tester deux macroRAFT dans les polymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe, les macroRAFT POE*2*K-TTC$_{12}$ et POE*6*K-TTC$_{12}$ (de

masses molaires respectives de 2400 et 6700 g mol^{-1} déterminées par RMN ^{1}H, cf. chapitre 2, § 2.4.2).

Les conditions expérimentales et les résultats des polymérisations en émulsion sont présentés dans le Tableau 3.1.

.

3.2.1 Evaluation du contrôle de la polymérisation

Nous avons tout d'abord réalisé les polymérisations en émulsion avec l'ACPA comme amorceur. Cet amorceur de type azoïque était celui utilisé dans les travaux utilisant les macroRAFT POE-TTC_{12} cités précédemment.[4-6]

Compte tenu de l'absence de littérature sur la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de macroRAFT hydrophile, nous avons visé un taux de solide faible de 10 % et utilisé un pourcentage en masse de macroRAFT POE-TTC_{12} (par rapport à la masse initiale de monomères) assez important (6 $\%_{mass}$) afin de travailler dans des conditions a priori favorables à l'obtention de latex stables.

La température de synthèse est de 70 °C ce qui garantit des vitesses de polymérisation suffisantes pour que les expériences soient réalisables en une journée. Pour cette même raison, la quantité d'amorceur est élevée avec un ratio [macroRAFT]/[A] proche de 1, plus faible que ce qui est communément utilisé en polymérisation RAFT (> 4).

Tableau 3.1 – Conditions et résultats expérimentaux des copolymérisations en émulsion *ab initio* du VDC et de l'AMe (ratio molaire : 80/20) en présence de macroRAFT POE-TTC_{12} à 70 °C à un taux de solide de 10 %.

Exp.	Macro RAFT [a]	$\%_{mass}$ macro RAFT [b]	$[macro\ RAFT]_0$ (mol L_{H2O}^{-1}) [c]	Amorceur		n_0 (M) / n_0 (macro RAFT)	$[macroRAFT]_0/[A]_0$	pH t = 0	pH t = final	Temps (h)	Conv. [d] ($\%_{mass}$)	M_n (kg mol^{-1})			$Đ$ [f]	D_z [h] (nm)	Poly [h]	Coag [i] ($\%_{mass}$)
				nature	[A] (mol L_{H2O}^{-1}) [c]							M_n^{th} [e]	M_n^{PS} [f]	M_n^{LS} [g]				
EV111	2K	6,1	3×10^{-3}	ACPA	$3,6 \times 10^{-3}$	417	0,8	5	2	8,0	95	37,7	13,1	15,8	2,1	107	0,001	4,5
EV115	2K	6,1	2×10^{-3}	ACPA	$0,7 \times 10^{-3}$	415	3,9	5	3	9,5	82	34,6	20,3	29,0	1,6	95	0,06	-
EV109	6K	6,1	1×10^{-3}	ACPA	$1,6 \times 10^{-3}$	1161	0,7	5	2	24	95	111,1	21,9	47,2	2,6	105	0,06	13,8
EV251	2K	6,0	3×10^{-3}	APS [j]	$3,5 \times 10^{-3}$	423	0,8	5	2	2,5	100	42,5	10,9	19,3	2,5	103	0,02	-
EV117	2K	5,9	3×10^{-3}	APS [j,k]	$3,5 \times 10^{-3}$	425	0,8	7	4	7,3	100	42,8	12,5	23,9	2,2	536	0,21	1,0
EV135	2K	4,7	2×10^{-3}	APS [j,k]	$2,0 \times 10^{-3}$	541	1,3	8	6	7,0	92	49,5	12,5	n.d. [l]	3,3	531	0,17	5,7
EV128	EV82	6,0	$1,8 \times 10^{-3}$	APS [j,k]	$3,2 \times 10^{-3}$	654	0,6	7	4	5,0	99	64,9	8,9	29,5	3,1	516	0,13	0,9

[a] Les macroRAFT POE*X*K-TTC_{12} sont désignés selon leur masse molaire : *2*K avec M_n^{RMN1H} = 2400 g mol^{-1} et *6*K avec M_n^{RMN1H} = 6700 g mol^{-1} (cf. § 2.4.2 du Chapitre 2) et le macroRAFT amphiphile (EV82) POE*2*K-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} : M_n^{LS} = 3700 g mol^{-1}, $Đ$ = 1,1.
[b] Pourcentage de POE*X*K-TTC_{12} : $\%_{mass}$ macroRAFT = m_0 (POE*X*K-TTC_{12}) / m_0 (M) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe)
[c] mol L_{H2O}^{-1} est la concentration calculée à partir du volume d'eau.
[d] Conversion globale massique en monomères déterminée par gravimétrie.
[e] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale M_n^{th} = (m_0 (M) × conv.) / n_0 (POE*X*K-TTC_{12}) + $M_n^{RMN\ 1H}$ (POE*X*K-TTC_{12}).
[f] La masse molaire moyenne en nombre, M_n^{PS}, et la dispersité, $Đ$, ont été déterminées par CES dans le THF via une courbe de calibration à base d'échantillons standards PS.
[g] La masse moyenne en nombre déterminée par CES avec un détecteur à diffusion statique de la lumière, M_n^{LS}, a été déterminée en utilisant un *dn/dC* calculé avec l'Equation 2.6 du Chapitre 2.
[h] Le diamètre moyen des particules (D_z) et le facteur de polydispersité (Poly) ont été obtenus par diffusion dynamique de la lumière.
[i] Pourcentage de coagulum : coag. = m (coag) / [m_0 (macroRAFT) + m_0 (M)] × 100.
[j] n_0 (APS) /n_0 (MBSNa) = 1,2
[k] Polymérisations en émulsion réalisées en présence de TSPP avec $[TSPP]_0$ = 9 mmol L_{H2O}^{-1}.
[l] n.d. : non déterminé.

Dans l'expérience EV111 (Tableau 3.1), une conversion élevée (95 %) est atteinte en 8 h de réaction en présence de POE*2*K-TTC$_{12}$. La nucléation débute très rapidement (Figure 3.1 – a et b) ce qui s'explique par la présence de micelles de macroRAFT à l'état initial (diamètre de 10 nm issu de la distribution en nombre obtenue par DDL). En effet, à un tel pourcentage massique en macroRAFT, la concentration en POE*2*K-TTC$_{12}$ est au-dessus de sa CAC (0,5 mM[4]). Un latex blanc et homogène est obtenu avec des particules de 107 nm présentant une faible dispersité de taille (Poly = 0,001). La stabilité colloïdale n'est toutefois pas très bonne avec 4,5 %$_{mass}$ de coagulum. L'acidification du milieu lors de la polymérisation du VDC conduit à un latex de pH final de 2. Les chromatogrammes d'exclusion stérique qui se déplacent vers les faibles volumes d'élution (soit les hautes masses molaires) ainsi que l'absence de macroRAFT résiduel indiquent la participation de la fonction trithiocarbonate à la réaction de polymérisation (Figure 3.1 – c). Néanmoins, la distribution observée par CES ne semble pas monomodale avec une légère trainée aux faibles masses molaires qui s'intensifie pour les hautes conversions. Enfin l'écart entre les masses molaires moyennes en nombre (obtenues par SEC équipée d'un détecteur de diffusion statique de la lumière, M_n^{LS}) et les valeurs théoriques attendues augmentent avec la conversion (Figure 3.1 – d) accompagnée d'une dispersité assez élevée ($Đ$ = 2,1). L'existence de réaction de transfert au VDC[7] et la concentration élevée en amorceur ([POE*2*K-TTC$_{12}$]$_0$/[A]$_0$ = 0,8) peuvent expliquer ce manque de contrôle de la polymérisation.

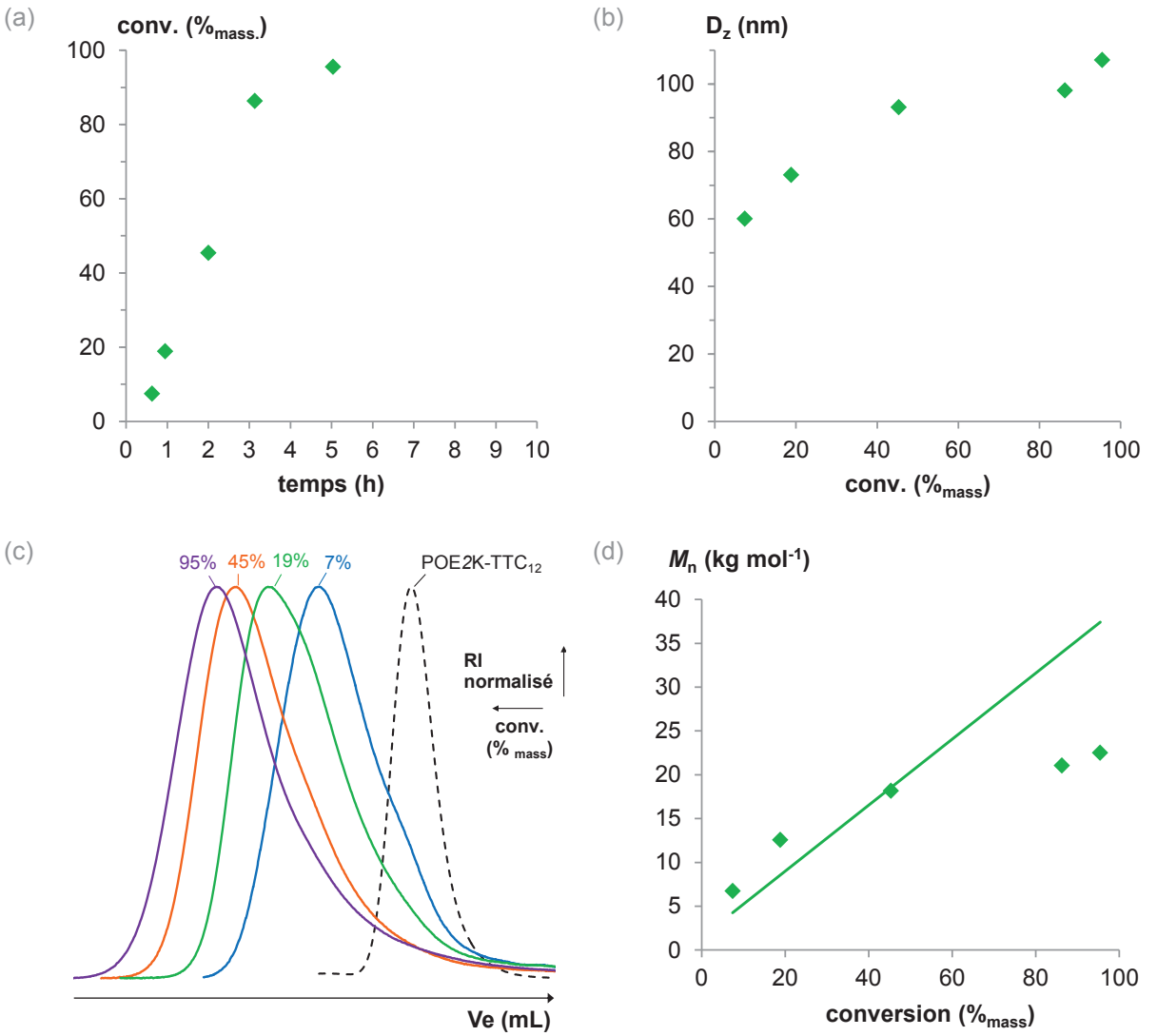


Figure 3.1 – Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) en présence de 6 $\%_{mass}$ de POE2K-TTC_{12} avec comme amorceur l'ACPA à 70 °C (EV111, Tableau 3.1). Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps (a) et évolution du diamètre des particules mesuré par DDL (b) des chromatogrammes d'exclusion stérique (c), des M_n^{LS}, M_n^{th} (◆, —) (d) en fonction de la conversion globale massique en monomères.

Afin de réduire le nombre de chaînes provenant de l'amorceur, l'expérience EV115 a été réalisée avec une concentration en amorceur divisée par cinq (par rapport à l'expérience EV111) ce qui permet généralement un meilleur contrôle de la polymérisation. Comme attendu, la vitesse de polymérisation est plus faible (15 $\%_{mass}$ de conversion pour EV115 *vs* 45 $\%_{mass}$ de conversion pour EV111 en 2 h) mais la nucléation est toujours très rapide (Figure 3.2 – a et b). Le diamètre des particules est proche (D_z = 95 nm à 82$\%_{mass}$ de conversion pour EV115 *vs* 98 nm à 86 $\%_{mass}$ de conversion pour EV111) mais sans coagulum cette fois. Les pics en CES sont étroits et se déplacent vers les hautes masses molaires (Figure 3.2 – c). Les dispersités sont significativement plus faibles (1,6).

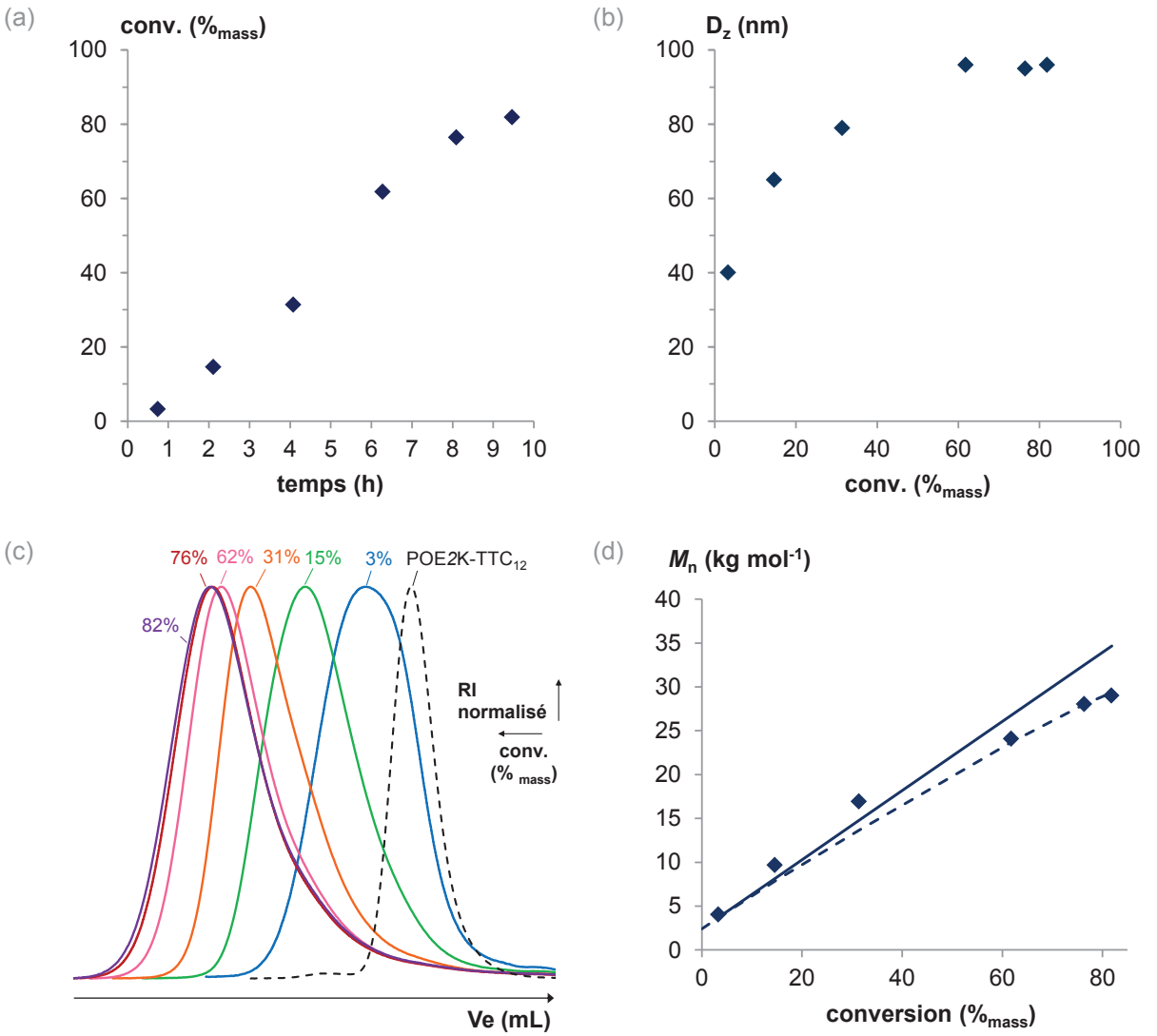


Figure 3.2 – Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) en présence de 6 $\%_{mass}$ de POE2K-TTC_{12} avec comme amorceur l'ACPA à 70 °C (EV115, Tableau 3.1). Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps (a) et évolution du diamètre de particules mesuré par DDL (b), des chromatogrammes d'exclusion stérique (c) et des M_n^{LS}, M_n^{th} sans la contribution des chaînes générées par l'amorceur et avec cette contribution (◆, —, - - -) en fonction de la conversion globale massique en monomères (d).

De plus, la masse molaire moyenne en nombre, M_n^{LS}, augmente linéairement avec la conversion et les valeurs sont proches des valeurs théoriques jusqu'à 30 $\%_{mass}$ de conversion (Figure 3.2 – d). Une légère déviation vers des masses molaires plus faibles par rapport aux valeurs théoriques, M_n^{th} (ligne en pointillée), est observée pour des conversions plus élevées. Ceci a pu être attribué à la contribution des chaînes générées par l'amorceur. En effet, la prise en compte de ces dernières via l'Equation 3.1 permet de mieux décrire le comportement expérimental de masses molaires. Il semble que les chaînes générées par le transfert au VDC restent négligeables dans ce cas, ce qui est sans doute sous-estimé considérant la valeur de constante de transfert élevée lors de l'homopolymérisation du VDC ($C_{tr} = k_{tr} / k_p = 6{,}4 \times 10^{-3}$).[7]

Ce résultat montre qu'il est possible de contrôler la polymérisation en émulsion *ab initio* du VDC et de l'AMe à 10 % de taux de solide en présence de 6 $\%_{mass}$ de POE*2*K-TTC_{12} en *batch* et d'obtenir des latex auto-stabilisés sans tensioactif.

$$M_{\mathrm{n}}^{\mathrm{th}} = \frac{\mathrm{m}_0(\mathrm{M})}{\mathrm{n}_0(\text{POE-TTC}_{12}) + (\delta+1)\times f\times \mathrm{n}_0(\mathrm{ACPA})\times(1\text{-e}^{-k_{\mathrm{d}}\times \mathrm{t}})} \times \mathrm{conv.} + M_{\mathrm{n}}(\text{POE-TTC}_{12})$$

Equation 3.1

Avec

δ	La fraction des chaînes terminées par dismutation. Nous supposons ici que les réactions de terminaison s'effectuent uniquement par dismutation pour des monomères 1,1-disubstitués ($\delta = 1$)
f	L'efficacité de l'amorceur estimée à f = 0,8
k_{d}	La constante de vitesse de dissociation de l'ACPA à 70 °C dans l'eau (k_{d} = 1,9 $\times 10^{-5}$ s^{-1} à 69 °C) [8]

Par la suite, c'est le ratio $[\text{macroRAFT}]_0/[A]_0$ ~ 1 qui a été conservé pour les polymérisations en émulsion afin que les réactions puissent atteindre une conversion complète dans la journée.

3.2.2 Influence de la masse molaire du macroRAFT POE-TTC_{12}

Il faut garder en mémoire que dans l'optique de l'amélioration des propriétés barrières, il est important de limiter l'introduction d'espèces hydrophiles dans la formulation et par conséquent la quantité de macroRAFT. Un pourcentage massique de 6 $\%_{mass}$ de POE*6*K-TTC_{12} (EV109), a donc conservé pour évaluer l'impact de la masse molaire du macroRAFT sur la stabilité colloïdale du latex. Ceci implique donc une concentration molaire plus faible en macroRAFT. Cependant, il n'apparait toujours pas de période d'induction et la cinétique de polymérisation est identique à celle en présence de PEO*2*K-TTC_{12} (Figure 3.3). Ceci est caractéristique de la présence de micelles en début de polymérisation bien que la CAC du POE*6*K-TTC_{12} n'ait pas été déterminée. Enfin, les particules sont de taille très proche de celles obtenues en présence de POE*2*K-TTC_{12} (D_z = 105 *vs* 107 nm).

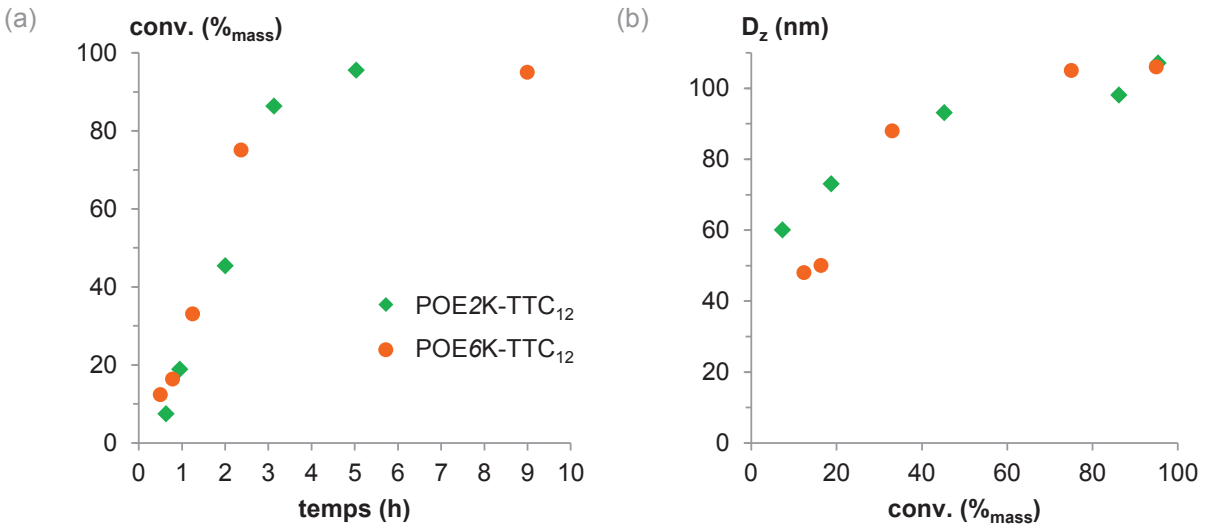


Figure 3.3 – Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps (a) et évolution du diamètre des particules mesuré par DDL en fonction de la conversion (b) lors des copolymérisations du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) en présence de 6 $\%_{mass}$ de POE*2*K-TTC_{12} et de POE*6*K-TTC_{12} (EV111 ◆, EV109 ●).

Comme pour le macroRAFT POE*2*K-TTC_{12} (expérience EV111), un déplacement vers les plus hautes masses molaires des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion est observé avec des dispersités similaires (*Đ* = 2,6). Cependant, après 24 h d'agitation à 70 °C, la quantité de coagulum est beaucoup plus importante (13,8 % *vs* 4,5 %). Par conséquent, l'utilisation de POE*6*K-TTC_{12} à la place de POE*2*K-TTC_{12} à un même pourcentage massique n'améliore pas la stabilité colloïdale. Il semblerait qu'une couronne de POE plus dense constituée d'un plus grand nombre de chaînes de POE de 2000 g mol^{-1} stabilise plus efficacement qu'une couronne de POE moins dense constituée d'une quantité moins importante de chaînes de POE de 6000 g mol^{-1}. Ceci est en accord avec des résultats reportés dans la littérature (concernant l'efficacité de répulsion de protéines par des brosses de POE).[9]

3.2.3 Influence des conditions de la polymérisation sur la stabilité colloïdale

Changement d'amorceur

Les amorceurs hydrosolubles de type azoïque sont des produits onéreux. Les persulfates, qui sont moins coûteux et possèdent également une plus grande solubilité dans l'eau leur sont donc préférés pour la polymérisation en émulsion.[10, 11] L'utilisation de ce type d'amorceur fait cependant débat en polymérisation RAFT. En effet, certains auteurs avancent le fait que les agents RAFT de type dithioesters subissent des réactions secondaires d'oxydation en présence d'amorceur comme l'hydropéroxyde *de tert*-butyle [12] ou le persulfate de potassium (KPS).[13] Cependant, aucune dégradation n'est reportée dans le cas de polymérisations utilisant des macroRAFT de type

trithiocarbonate en présence de KPS[14] ou du couple KPS/thiosulfate de sodium.[10] De plus, Lacroix-Desmazes *et coll*. ont déjà utilisé le couple redox persulfate d'ammonium (APS)/métabisulfite de sodium (MBSNa) comme amorceur dans la polymérisation en émulsion du VDC.[15] Nous avons donc repris ce système d'amorçage tout en conservant la température de polymérisation de 70 °C pour que le changement de type d'amorceur soit la seule variable.

L'utilisation du couple redox APS/MBSNa conduit à des masses molaires et des dispersités similaires (EV251, Tableau 3.1) à celles obtenues avec l'ACPA (EV111). Les tailles de particules sont également comparables (D_z = 103 nm) mais dans ce cas le latex semble plus stable comme le montre l'absence de coagulum. Les charges de l'APS apportent vraisemblablement une contribution supplémentaire à la stabilisation déjà conférée par les blocs hydrophiles POE venant du macroRAFT.

Utilisation du TSPP

Le tétrasodium de pyrophosphate (TSPP, Figure 3.4) est une tétrabase utilisée industriellement pour éviter l'acidification importante des latex au cours de la polymérisation du VDC. Nous avons réalisé une première expérience (EV117, Tableau 3.1) en présence de cette base pour étudier son influence sur la stabilité des latex.

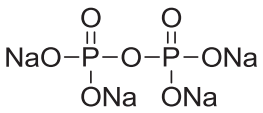


Figure 3.4 – Structure chimique du TSPP.

Il faut souligner ici que le TSPP est un ion tétravalent qui augmente considérablement la force ionique, I, et peut donc avoir un impact sur la stabilité colloïdale des latex. En effet, avec 9 mmol L_{H2O}^{-1}, I = 0,09 mol L^{-1} et sans TSPP, I = 5 × 10^{-5} mol L^{-1}. Des particules de tailles significativement plus importantes sont obtenues (D_z ~ 500 nm) et un peu de coagulum est observé (1 $\%_{mass}$). Les analyses des latex par microscopie électronique en transmission (MET) ont confirmé ces mesures et le fait que le diamètre mesuré par DDL n'était pas la résultante d'un agrégat de plusieurs particules. Ceci indique une stabilité colloïdale plus faible en présence de TSPP dans le cas de l'utilisation de macroRAFT POE-TTC_{12} comme stabilisant. Une décantation du latex est visible au bout de quelques jours, due à la taille importante des particules et à la densité des polymères de PVDC (1,63 g cm^{-3}, valeur calculée pour un copolymère de P(VDC-*co*-AMe) contenant 20 $\%_{mol}$ d'AMe[16]). Il peut cependant être redispersé sous agitation.

L'influence de la force ionique sur la morphologie des particules de latex a été observée par Boissé *et coll.* lors de la polymérisation en émulsion du styrène en présence de macroRAFT poly(acide acrylique-*co*-acrylate de poly(oxyde d'éthylène)) (P(AA-*co*-APOE)).[17] En faisant varier la concentration en sel ($CaCl_2$) des morphologies variées (sphères, fibres, vésicules) ont été obtenues. La variation du pH, avec l'ajout de $NaHCO_3$, a également permis d'obtenir de telles morphologies avec l'utilisation de macroRAFT P(AMA-*co*-MAPOE) dans la polymérisation en émulsion du styrène.[18] Enfin, plus récemment, cela a été étudiée avec l'utilisation de macroalcoxyamines à base de

méthacrylate de poly(oxyde d'éthylène) et de styrène (P(MAPOE-*co*-S) dans la copolymérisation en émulsion *ab initio* sans tensioactif du méthacrylate de butyle et du S.[19] L'augmentation de la concentration en sel ou l'augmentation du pH (par ajout de NaOH) a conduit à l'obtention de fibres et vésicules à la place de particules sphériques. Il a été constaté que l'hydrophilie du macroRAFT diminue avec une force ionique plus importante. Ceci implique un pouvoir de stabilisation moins grand et explique donc que pour réduire son énergie interfaciale le système évolue vers d'autres morphologies. De la même manière, la présence de TSPP et l'augmentation de la force ionique de notre milieu de polymérisation semblent réduire la capacité de stabilisation du macroRAFT POE-TTC_{12} qui conduit à de plus grosses particules moins nombreuses permettant au système de réduire son énergie interfaciale globale par rapport à des particules plus nombreuses et de plus petite taille.

La post-addition de TSPP jusqu'à obtenir une concentration de 9 mmol L_{H2O}^{-1} a été réalisée sur un latex synthétisé sans la tétrabase (EV251). Après chauffage à 70 °C pendant 5 h, la taille des particules n'a pas évolué, elle est toujours de 102 nm. Il est donc possible d'obtenir un latex composé de petites particules dont le pH peut être ajusté après la polymérisation sans modification des caractéristiques du latex.

Pour évaluer les limites de la stabilisation avec le macroRAFT POE-TTC_{12} en présence de TSPP, l'expérience EV135 a été réalisée en présence d'une quantité plus faible de macroRAFT POE*2*K-TTC_{12} (4,7 $\%_{mass}$ par rapport à environ 6,0 $\%_{mass}$ dans les autres expériences, Tableau 3.1). Des tailles de particules similaires (proches de 530 nm) à l'expérience EV117 (6 $\%_{mass}$ de POE*2*K-TTC_{12}) ont été obtenues mais une quantité plus importante de coagulum (6 $\%_{mass}$) révèle la limite de stabilité du système. La dispersité est également plus élevée (3,3 contre 2,5) mais les chromatogrammes d'exclusion stérique des polymères se déplacent toujours avec la conversion vers les hautes masses molaires.

Utilisation d'un macroRAFT amphiphile à base de POE

Un macroRAFT de type copolymère dibloc amphiphile a également été utilisé comme stabilisant macromoléculaire réactif dans la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe. Le choix du macroRAFT a été réalisé suivant plusieurs facteurs. Le premier concerne la masse du bloc hydrophile : il a été démontré précédemment que pour un même pourcentage massique en macroRAFT hydrophiles une stabilisation plus efficace du latex était obtenue en présence d'un plus grand nombre de petites chaînes. C'est donc un macroRAFT amphiphile à base de POE*2*K-TTC_{12} qui a été sélectionné. Le second critère concerne le bloc hydrophobe : les amphiphiles comportant un bloc hydrophobe de P(VDC-*co*-AA) ont été écartés car un bloc de P(VDC-*co*-AMe) offre a priori une meilleure compatibilité avec les particules de polymères en formation et le mélange de monomères composés de VDC et d'AMe. Enfin, le choix d'un bloc hydrophobe court a permis une dispersion directe du macroRAFT amphiphile dans l'eau. Une analyse par DDL de la solution aqueuse de macroRAFT amphiphile utilisée dans la polymérisation en émulsion a montré la présence de micelles (diamètre moyen en nombre de 14 nm) (Figure 3.5 – a).

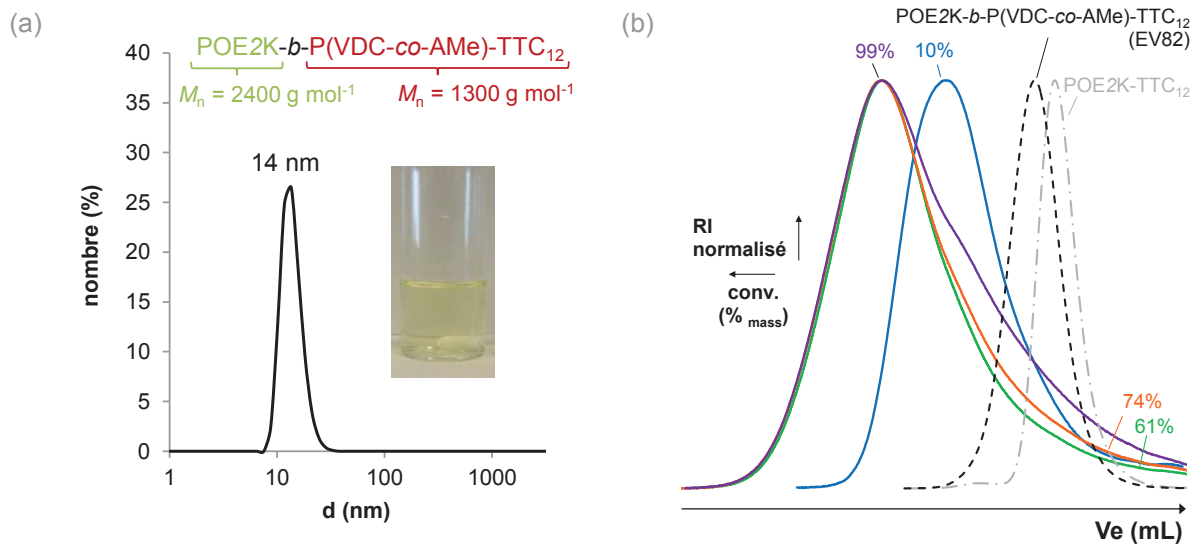


Figure 3.5 – Distribution en nombre obtenue par DDL de la solution de macroRAFT amphiphile POE2K-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} ($[EV82]_0$ = 1,8 mmol L^{-1}, M_n^{LS} = 3700 g mol^{-1}) (a). Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique en monomères de la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) en présence du maroRAFT amphiphile EV82 (EV128, Tableau 3.1).

Une conversion presque complète est obtenue en 5 h avec seulement 1 $\%_{mass}$ de coagulum. Concernant les caractéristiques des copolymères formés, au contraire de la polymérisation en présence de POE2K-TTC_{12}, les chromatogrammes montrent des traînées significatives vers les faibles masses avec des dispersités élevées ($Đ_{finale}$ = 3,2) (Figure 3.5 – b). Ceci peut s'expliquer par le fait qu'un même pourcentage massique (6 $\%_{mass}$) en macroRAFT est utilisé dans les deux expériences, ce qui conduit à une diminution du nombre de mole de chaînes stabilisantes dans le cas du macroRAFT amphiphile. Le degré de polymérisation visé est donc plus élevé et les conditions sont moins favorables au contrôle de la polymérisation. Cependant, les chromatogrammes d'exclusion stérique se déplacent vers les plus hautes masses avec la conversion ce qui indique la participation de la fonction trithiocarbonate dans la réaction de polymérisation. De ce fait, les macroRAFT amphiphiles sont également liés de façon covalente aux chaînes de P(VDC-*co*-AMe) constituant les particules.

Le latex est stable et composé de grosses particules (D_z ~ 500 nm) comme attendu car du TSPP est utilisé dans cette expérience. Les caractéristiques du latex obtenu en présence de 6 $\%_{mass}$ de macroRAFT amphiphile sont donc similaires à celles du latex synthétisé en présence d'un même pourcentage massique de POE2K-TTC_{12} (EV117). Toutefois ici, la quantité de bloc hydrophile POE permettant à la stabilisation est réduite à 3,9 $\%_{mass}$.

Polymérisation en émulsion avec le tensioactif moléculaire non réactif Disponil LS500

Afin d'observer l'influence de la présence de l'extrémité réactive RAFT sur les caractéristiques de la polymérisation et des latex obtenus, des polymérisations en émulsion ont été réalisées en présence de Disponil LS500, un tensioactif classique présentant une structure similaire à celle du macroRAFT POE2K-TTC_{12}.

Une analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF de ce tensioactif montre deux populations (Figure 3.6). Pour chacune des deux populations, l'écart de masse entre deux pics principaux fournit la masse molaire du motif répétitif. Ici, une masse molaire de 44,1 g mol^{-1} est obtenue, correspondant à la masse molaire exacte d'une unité éthoxy CH_2CH_2O. La population majoritaire correspond au polymère $C_{12}H_{25}$-$(OCH_2CH_2)_n$-OH et la minoritaire à $C_{14}H_{29}$-$(OCH_2CH_2)_n$-OH cationisés par un ion sodium Na^+. La simulation des distributions isotopiques des macromolécules de degré de polymérisation 51 des deux populations concorde avec celles obtenues expérimentalement (Figure 3.7). La masse molaire moyenne en nombre du tensioactif calculée par spectrométrie de masse MALDI-TOF est de 2400 g mol^{-1} (Figure 3.6).

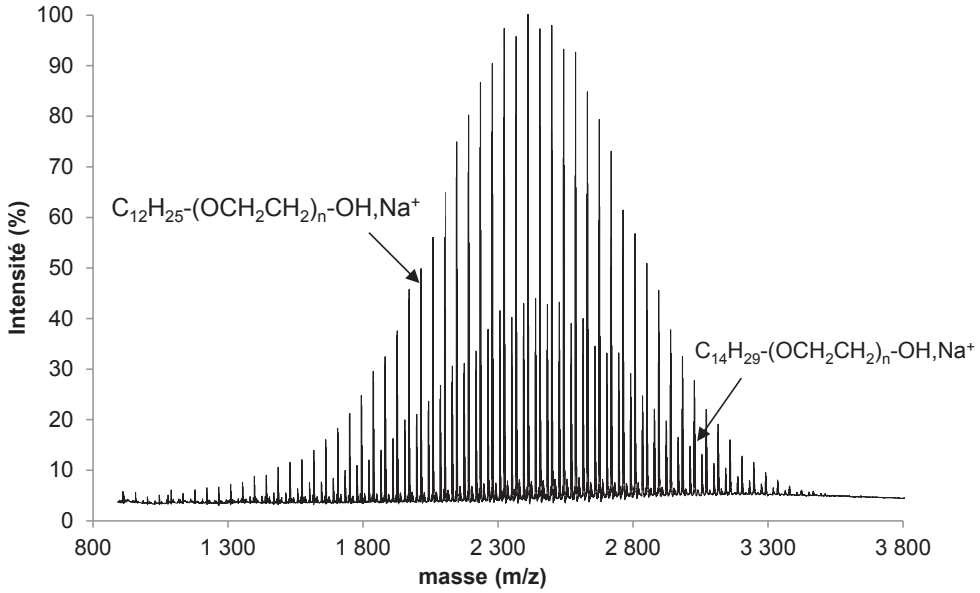


Figure 3.6 – Spectre de masse MALDI-TOF en mode réflectron de polarité positive du Disponil LS500 (tensioactif classique).

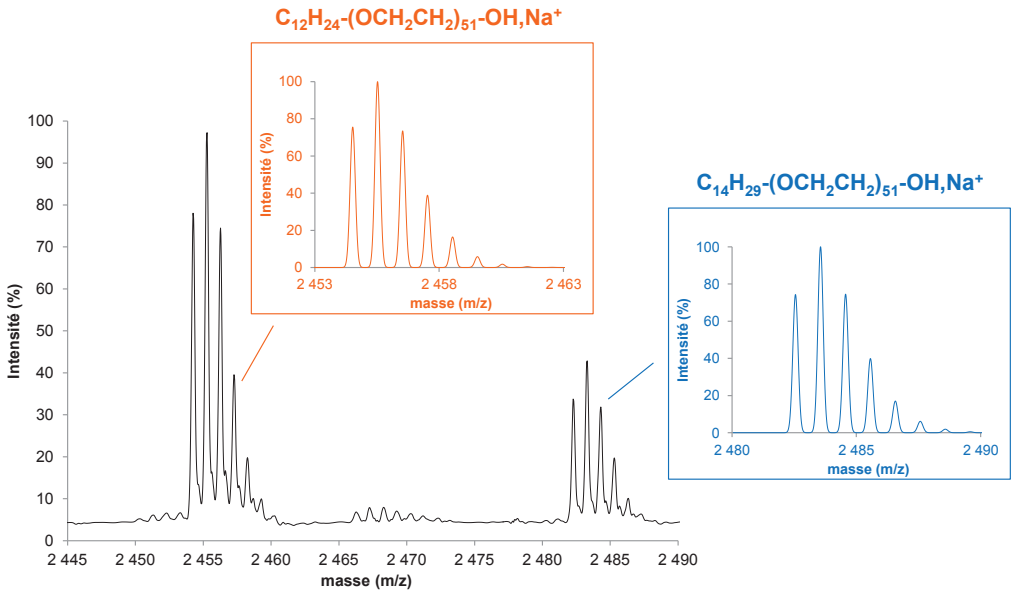


Figure 3.7 – Zoom du degré de polymérisation 51 du spectre de masse MALDI-TOF en mode réflectron de polarité positive du Disponil LS500 en noir et simulation avec le logiciel ISoPro des distributions isotopiques des macromolécules $C_{12}H_{24}$-$(OCH_2CH_2)_{51}$-OH, Na^+ en orange et $C_{14}H_{29}$-$(OCH_2CH_2)_{51}$-OH, Na^+ en bleu.

Deux polymérisations en émulsion ont été conduites en présence de 6 $\%_{mass}$ de Disponil LS500, avec et sans TSPP (EV231 et EV284, Tableau 3.2) pour observer l'influence de la force ionique sur la capacité de stabilisation d'un tensioactif et comparer ces résultats à ceux obtenus en présence de macroRAFT POE2K-TTC_{12}.

Tableau 3.2 – Conditions et résultats expérimentaux des copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire VDC/AMe : 80/20) en présence de Disponil LS500 à 70 °C à un taux de solide de 10 %.

Exp.	$\%_{mass}$ Disponil LS500 [a]	[ACPA] (mmol L_{H2O}^{-1}) [b]	pH $_{t=0}$	pH $_{final}$	Temps (h)	Conv.[c] ($\%_{mass}$)	M_n^{PS} [d] (kg mol^{-1})	$Đ$ [d]	D_z [e] (nm)	Poly [e]
EV231	6	3,9	5	3	2,0	100	35,9	2,6	141	0,13
EV284 [f]	6	3,7	8	6	2,0	100	41,2	4,7	187	0,04

[a] Pourcentage de Disponil LS500 : $\%_{mass}$ Disponil LS500 = m_0 (Disponil LS500) / m_0 (M) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe)
[b] mol L_{H2O}^{-1} est la concentration calculée à partir du volume d'eau.
[c] Conversion globale massique en monomères déterminée par gravimétrie.
[d] La masse molaire moyenne en nombre, M_n^{PS}, et la dispersité, $Đ$, ont été déterminées par CES dans le THF via une courbe de calibration à base d'échantillons standards PS.
[e] Le diamètre moyen des particules (D_z) et le facteur de polydispersité (Poly) ont été obtenus par diffusion dynamique de la lumière.
[f] Polymérisation en émulsion réalisée en présence de TSPP avec $[TSPP]_0$ = 9 mmol L_{H2O}^{-1}

Avec une conversion complète atteinte en 2 h, la polymérisation radicalaire en émulsion du VDC et de l'AMe avec le Disponil LS500 est beaucoup plus rapide que la polymérisation RAFT en présence de POE*2*K-TTC$_{12}$. Le pic du tensioactif est présent sur les chromatogrammes pour toutes les conversions (Figure 3.8). L'évolution des chromatogrammes montre que les masses molaires augmentent très vite en début de polymérisation puis diminuent de manière significative avec la conversion. Ceci montre l'importance du transfert au VDC sur les masses molaires et vient confirmer son rôle dans l'écart observé entre les M_n^{th} et les M_n^{exp} lors de la polymérisation en présence de macroRAFT POE*2*K-TTC$_{12}$.

En présence de POE*2*K-TTC$_{12}$, la taille des particules obtenue à l'issue de la polymérisation réalisée sans TSPP (EV231, Tableau 3.2) est légèrement plus élevée (140 nm) que celle obtenue dans les mêmes conditions (107 nm, EV111, Tableau 3.1). Une expérience en présence de TSPP a également été effectuée avec le Disponil LS500 (EV284, Tableau 3.2) et la taille des particules obtenue est légèrement plus élevée que sans la tétrabase mais beaucoup moins importante (182 nm) que celle du latex stabilisé par le macroRAFT POE*2*K-TTC$_{12}$ (D_z ~ 500 nm). Le latex synthétisé en présence de Disponil LS500 sans TSPP (EV231) a par ailleurs été post-additivé avec du TSPP de la même manière que le latex auto-stabilisé en présence de POE*2*K-TTC$_{12}$ (EV251) et comme avec le POE*2*K-TTC$_{12}$ aucune évolution concernant la taille des particules (toujours de 140 nm) n'est observée. On peut donc conclure que le TSPP a une influence sur le mécanisme de polymérisation et certainement sur la nucléation tandis que son ajout au latex lorsque les particules sont déjà formées n'induit qu'une augmentation du pH sans modifier leur dimension (Tableau 3.3).

Tableau 3.3 – Diamètre des particules Dz (nm) mesuré par DDL des latex de P(VDC-*co*-AMe) suivant le type de stabilisant et l'utilisation de TSPP.

	macroRAFT POE*2*K-TTC$_{12}$ (6 %$_{mass}$)	Disponil LS500 (6 %$_{mass}$)
Avec TSPP (9 mmol L_{H2O}^{-1})	500	182
Sans TSPP	107	140
Post-addition de TSPP (9 mmol L_{H2O}^{-1})dans les latex synthétisés sans	107	140

Il a été vu précédemment qu'en diminuant l'hydrophilie du POE*2*K-TTC$_{12}$, la présence de TSPP induit une diminution de la capacité de stabilisation du macroRAFT et entraine la formation de particules de taille plus importante (Dz ~ 500 nm). Il est raisonnable de penser que la diminution de l'hydrophilie en présence de TSPP s'applique également au Disponil LS500 qui possède une structure identique à celle du macroRAFT excepté la fonction réactive trithiocarbonate. Cependant, seule une faible augmentation de la taille des particules est observée lors de la polymérisation en présence de TSPP et de Disponil LS500 (D_z = 182 nm).

L'effet de sel produit par le TSPP a un impact plus important sur le système stabilisé avec du POE2K-TTC_{12} qu'avec du Disponil LS500. Il est difficile d'avancer une explication précise avec les données dont nous disposons mais il se peut que lors de l'ajout de TSPP, la capacité de stabilisation du bloc POE2K ancré de manière covalente aux particules soit diminuée plus fortement car il est plus enterré dans les particules que le bloc POE du Disponil LS500 simplement adsorbé en surface des particules.

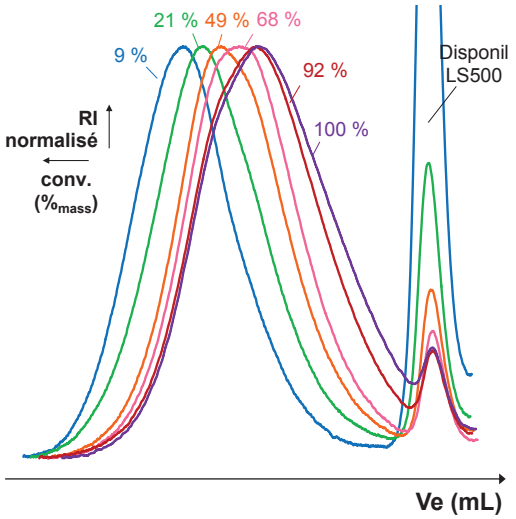


Figure 3.8 – Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) en présence de 6 $\%_{mass}$ de Disponil LS500 avec comme amorceur l'ACPA à 70 °C (EV231).

3.2.4 Augmentation du taux de solide

Pour un même pourcentage massique en macroRAFT, une meilleure stabilité colloïdale est obtenue en présence de POE2K-TTC_{12}. C'est donc ce macroRAFT que nous avons utilisé pour tenter d'augmenter le taux de solide de 10 à 25 %. Les conditions expérimentales sont présentées dans le Tableau 3.4. Malgré une stabilité colloïdale moindre en présence de TSPP à 10 % de taux de solide, nous avons continué à utiliser la tétrabase dans nos formulations. En effet, la TSPP est systématiquement utilisée durant la synthèse des latex de PVDC commercialement disponibles, et non additionnée à l'issue de la polymérisation.

Deux expériences ont été réalisées en présence de TSPP, avec 2 (EV132) et 6 $\%_{mass}$ (EV136) de macroRAFT. Dans les deux expériences, les latex formés ne sont pas stables. La réaction est stoppée car le milieu devient très visqueux. Les derniers prélèvements ont l'aspect d'une mousse collante.

Tableau 3.4 – Conditions et résultats expérimentaux des copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire : 80/20) en présence de macroRAFT POE2K-TTC_{12} à 70 °C à un taux de solide de 25 % en présence de TSPP ([TSPP] = 9 mmol L_{H2O}^{-1}).

Exp.	$\%_{mass}$ POE2K-TTC_{12} [a]	[macro RAFT]$_0$ (mmol L_{H2O}^{-1})	[APS] [b] (mmol L_{H2O}^{-1})	$[M]_0$/ [macro RAFT]$_0$	[macro RAFT]$_0$/ [APS]$_0$	pH $_{t=0}$	pH $_{final}$	Temps (h)	Conv.[c] ($\%_{mass}$)
EV132	2	2,8	1,9	1279	1,4	8	-	4,5	37
EV136	6	8,5	2,0	423	4,3	8	-	8	34

[a] Pourcentage massique de POE2K-TTC_{12} : $\%_{mass}$ POE2K-TTC_{12} = m_0 (POE2K-TTC_{12}) / m_0 (M) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe). [b] n_0 (APS) / n_0 (MBSNa) = 1,2. [c] conversion globale massique en monomères déterminée par gravimétrie

La distribution massique obtenue par SEC avec le détecteur RI a été convertie en distribution molaire pour pouvoir la comparer à celle obtenue via la détecteur UV. Dans l'expérience EV132 (Figure 3.9 – a), la population de plus grande masse molaire n'absorbe pas à 309 nm. Cette partie des chaînes ne contient pas la fonction trithiocarbonate et n'est donc pas issue du réamorçage du macroRAFT. Il s'agit de P(VDC-*co*-AMe) obtenu par polymérisation radicalaire non contrôlée. Ce phénomène n'apparait pas dans l'expérience EV136 effectuée en présence d'une plus grande quantité de macroRAFT (6 $\%_{mass}$) (Figure 3.9 – b).

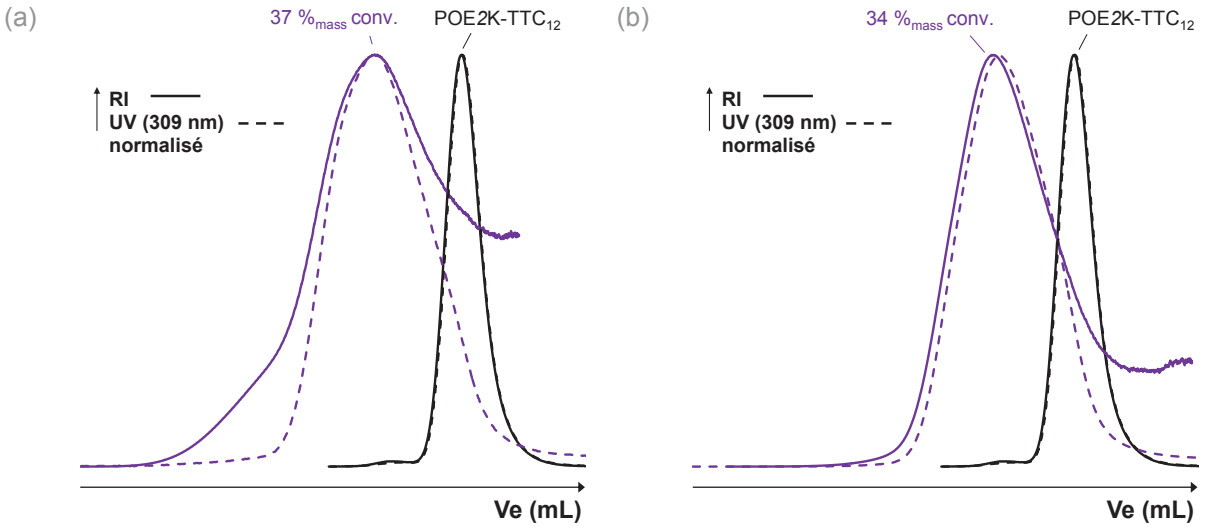


Figure 3.9 – Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique RI (converti en distribution molaire) et UV des copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire : 80/20) en présence de 2 $\%_{mass}$ de POE2K-TTC_{12} (a, EV132) et 6 $\%_{mass}$ de POE2K-TTC_{12} (c, EV136) à 25 % de taux de solide en présence de TSPP ([TSPP] = 9 mmol L_{H2O}^{-1}).

Les solides issus du séchage du latex sont très résistants et non friables (Figure 3.10). Après métallisation à l'or, ils sont observés par microscopie électronique à balayage (MEB) (Figure 3.11 et Figure 3.12).

(a)  (b) 

Figure 3.10 – Photographies des latex séchés synthétisés en présence 2 $\%_{mass}$ (EV132 – a) et 6 $\%_{mass}$ (EV136 – b) de POE2K-TTC_{12}.

On observe dans le cas du latex EV132 (avec 2 $\%_{mass}$ de POE2K-TTC_{12}), un matériau poreux avec des pores de tailles irrégulières. Des particules sont visibles au niveau des parois des pores. Il y a peut-être eu coagulation des particules pendant la polymérisation.

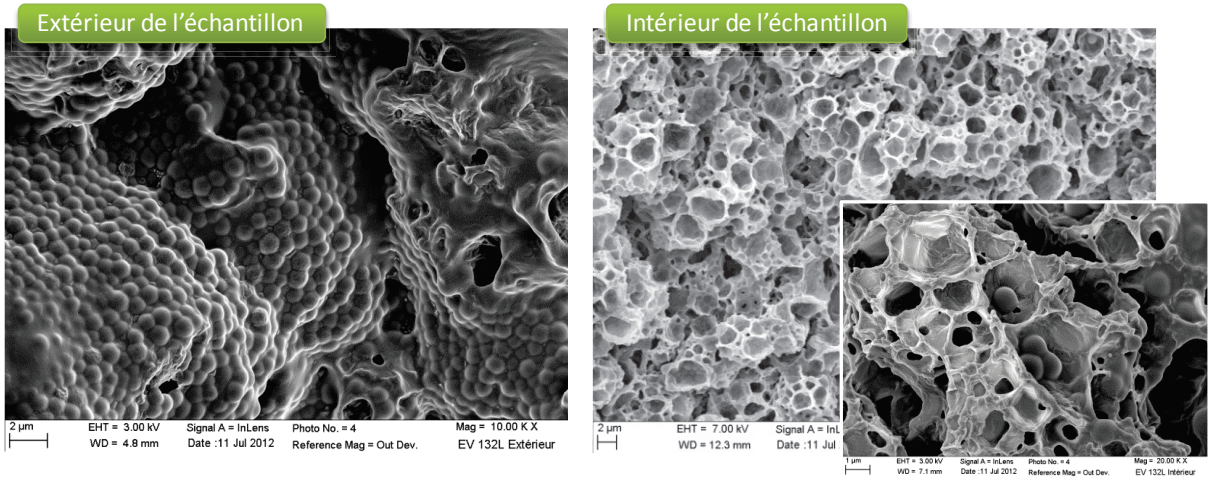


Figure 3.11 – Images MEB du latex EV132 séché (2 $\%_{mass}$ de POE2K-TTC_{12}).

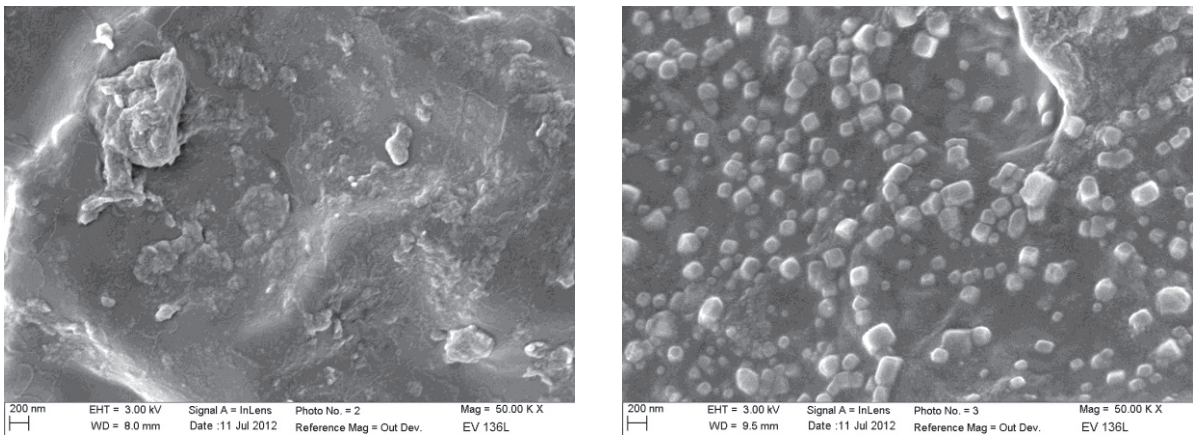


Figure 3.12 – Images MEB de deux zones du latex EV136 séché (6 $\%_{mass}$ de POE2K-TTC_{12}).

Le latex EV136 (6 $\%_{mass}$ de POE2K-TTC_{12}) présente une surface inhomogène et on aperçoit des particules cubiques (probablement du PVDC cristallisé et/ou du sel de TSPP).

En conclusion, le POE*2*K-TTC$_{12}$ ne permet pas d'obtenir en présence de TSPP un latex stable de PVDC à un taux de solide de 25 % qu'il soit introduit avec un rapport initial $m_{macroRAFT}/m_{monomères}$ de 2 ou 6 $\%_{mass.}$

3.3 MacroRAFT PAA-TTC$_{12}$: une stabilisation électrostérique sensible au pH

Les unités acides carboxyliques du PAA en font un polymère sensible au pH.[20] Le rôle du pH dans les polymérisations en émulsion *ab initio* en présence de macroRAFT PAA a été étudié à plusieurs reprises. Wang et Wei ont utilisé des macroRAFT amphiphiles PAA-*b*-PS dans la polymérisation en émulsion du styrène et du butadiène avec le KPS comme amorceur.[21, 22] Dans le cas du butadiène, des conversions élevées ne sont obtenues qu'à pH > 6.[22] A pH acide, le point de gel est atteint à très faible conversion (< 8 %) et la masse molaire moyenne en nombre du polymère obtenu est alors de 5 kg mol^{-1}, bien en deçà de la valeur théorique de 47 kg mol^{-1} attendue. Dans le cas du styrène, un bon contrôle de la polymérisation est obtenu mais du coagulum est observé en milieu acide (pH < 5,3). Au contraire à pH plus élevé (pH > 5,3), les latex présentent une excellente stabilité colloïdale obtenue au détriment du contrôle de la polymérisation.[21]

Un comportement similaire suivant le pH a été observé par Chaduc *et coll*.[23] avec l'utilisation d'un macroRAFT PAA-TTC$_3$ utilisé pour la polymérisation en émulsion du styrène : un bon contrôle de la polymérisation mais de large distribution de tailles de particules à pH < 6 et des particules isométriques associées à un contrôle partiel de la polymérisation à pH > 7. L'hypothèse avancée par les auteurs est une diminution de la constante de transfert du macroRAFT avec l'augmentation de pH. En se plaçant à un pH de 5,4, proche du pKa du PAA (5,8[24]), Chenal *et coll.* ont pu obtenir des latex de PABu stables avec un bon contrôle de la polymérisation et des particules isométriques d'environ 70 nm.[25]

Nous utilisons un procédé *batch* sous pression (P proche 3 bar) pour la polymérisation en émulsion du VDC durant laquelle il est difficile de conserver un pH constant en raison de l'acidification importante du milieu au cours de la réaction. Dans notre cas, la stabilité colloïdale des latex importe plus que le contrôle de la polymérisation, et nous nous sommes par conséquent placés dans des conditions de pH permettant d'atteindre cet objectif. Le TSPP, une tétrabase présentée au § 3.2.3, a donc été ajouté dans le milieu ce qui permet d'obtenir des latex dont le pH final est proche de 6 (pour un pH initial proche de 8).

Dans le cas de la polymérisation en émulsion *ab initio* en *batch*, le plus faible pourcentage de macroRAFT PAA utilisé jusqu'à présent était de 1,2 $\%_{mass}$ permettant la stabilisation d'un latex de PABu[25] et de 1 $\%_{mass}$ pour un latex de PS.[26] Cette stabilisation n'a cependant été obtenue que pour des taux de solide de 25 % et 15 % respectivement ce qui ne correspond pas aux exigences industrielles de notre projet.

L'objectif de la série d'expériences qui suit est d'évaluer la performance du PAA-TTC_{12} dans une polymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe sans tensioactif moléculaire en vue d'une application industrielle. Par conséquent, le cahier des charges de cette étude comprend les points suivants :

- des taux de solide élevés (proche de 40 %),
- un ratio molaire VDC/AMe de 89/11 pour obtenir de bonnes propriétés barrières,
- un minimum de macroRAFT pour éviter de dégrader les propriétés barrières du polymère avec l'introduction d'espèces hydrophiles en quantité trop importante,
- un réamorçage complet du macroRAFT et par conséquent la formation d'un lien covalent avec les particules, sans présence de macroRAFT libre dans le sérum.

3.3.1 Caractérisation du macroRAFT PAA-TTC_{12}

Les macroRAFT PAA-TTC_{12} utilisés pour la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe présentent des masses molaires moyennes en nombre de 2100 à 5000 g mol^{-1} (OL68, EV122 et OL66, Tableau 2.3, § 2.4.1). Deux caractérisations de ce type de macroRAFT s'imposent avant leur utilisation : la détermination du pKa et l'évaluation de la stabilité de la fonction trithiocarbonate.

La première est importante car la littérature exposée dans le paragraphe précédent montre le lien étroit entre la stabilité colloïdale du latex et son pH et donc le degré d'ionisation des blocs PAA stabilisants. Il est donc intéressant de connaître le pKa de notre macroRAFT afin de pouvoir discuter la stabilité colloïdale de nos systèmes en fonction de ce paramètre. D'autre part, comme nous l'avons expliqué précédemment, les polymérisations seront réalisées à un pH d'au moins 6. Même si ce sont surtout les macroRAFT de type dithioesters qui sont connus pour présenter une sensibilité à l'hydrolyse à des pH élevés, la stabilité hydrolytique de la fonction trithiocarbonate du PAA-TTC_{12} a été vérifiée dans nos conditions de polymérisation en émulsion.

Mesure du pKa du macroRAFT PAA-TTC_{12}

Le pKa mesuré pour des polymères de PAA qui est un polyélectrolyte faible peut varier suivant l'accessibilité des fonctions acides carboxyliques (réticulation, greffage sur une surface), suivant sa masse molaire et la force ionique du milieu.[24, 27, 28] Les valeurs de la littérature sont comprises entre 4,5 et 6,5. Un titrage acido-basique du macroRAFT PAA-TTC_{12} OL68 (Tableau 2.3, § 2.4.1, M_n^{exp} = 2400 g mol^{-1}) selon la méthode détaillée en annexe A.3 nous donne un pKa de 5,7 ce qui est très proche de 5,8, valeur mesurée pour un PAA linéaire de 7700 g mol^{-1} par Dong *et coll.*[28]

Etude de la stabilité de la fonction trithiocarbonate du macroRAFT PAA-TTC_{12}

Pour évaluer la stabilité de la fonction trithiocarbonate du macroRAFT dans les conditions de polymérisation des paragraphes suivants, un suivi par spectrométrie UV-vis a été réalisé sur une solution aqueuse de PAA-TTC_{12} ([PAA-TTC_{12}] = 1,45 mmol L^{-1}) avec du TSPP ([TSPP] = 35 mmol L^{-1})

de pH = 6,7 à 70 °C. Des échantillons prélevés à intervalles de temps réguliers ont été analysés après dilution (1/100). L'évolution des spectres d'absorption est présentée à la Figure 3.13. Il n'apparait aucune diminution de l'intensité d'absorption à 309 nm pendant les 23 h de chauffage. En conclusion, la fonction trithiocarbonate du PAA-TTC_{12} ne subit pas de dégradation dans les conditions expérimentales des polymérisations en émulsion (à 70 °C avec [TSPP] = 35 mmol L^{-1}).

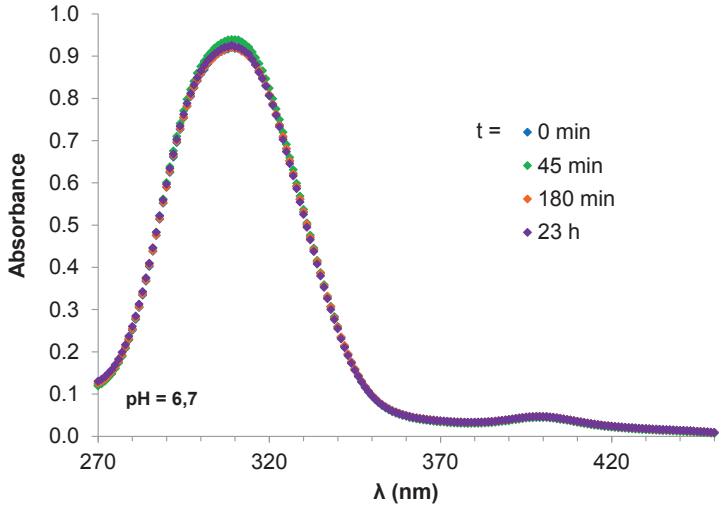


Figure 3.13 – Evolution des spectres d'absorption UV-vis du macroRAFT PAA-TTC_{12} (OL68P – [PAA-TTC_{12}] = 1,45 mmol L^{-1}) en présence de TSPP ([TSPP] = 35 mmol L^{-1}) à 70 °C à pH = 6,7 au cours du temps.

3.3.2 Synthèse de latex à 25 % de taux de solide

Pour choisir les conditions de la première polymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de macroRAFT PAA-TTC_{12} (EV133, Tableau 3.5), nous nous sommes basés sur les limites atteintes par le système en présence de POE2K-TTC_{12}, soit un taux de solide de 25 % et 2 $\%_{mass}$ de macroRAFT par rapport aux monomères. Dans un premier temps l'amorceur utilisé est l'ACPA avec toujours une température de polymérisation de 70 °C.

Une conversion complète des monomères est atteinte en moins de deux heures (Figure 3.14 – a). Un latex stable laiteux de couleur caramel avec 1 $\%_{mass}$ de coagulum est obtenu. Une stabilisation basée uniquement sur un effet stérique était inefficace à un taux de solide de 25 % comme l'a montré l'obtention de latex visqueux même en présence de 6 $\%_{mass}$ de POE2K-TTC_{12}. Ainsi, l'utilisation de trois fois moins de macroRAFT PAA-TTC_{12} (2 $\%_{mass}$) par rapport au POE2K-TTC_{12} permet un progrès important concernant la stabilisation de nos latex. La répulsion électrostérique entre les chaînes chargées de PAA confère à ce macroRAFT une très bonne capacité de stabilisation et le latex obtenu est constitué de petites particules dont la distribution des tailles est étroite (59 nm, Poly = 0,04). Le pH en fin de polymérisation est d'environ 6 (> pKa) ce qui suppose un degré d'ionisation des chaînes

PAA supérieur à 50 % et il n'est pas certain d'obtenir une stabilité colloïdale aussi efficace à un pH moins élevé comme le prouvent les résultats obtenus dans la littérature.

Les conditions (n_0 (monomères) / n_0 (macroRAFT) = 1063 soit à 100 % de conversion M_n^{th} = 103 kg mol^{-1} et [macroRAFT]$_0$/[ACPA]$_0$ = 0,9) que nous avons choisies ne permettent pas le contrôle de la polymérisation. Les dispersités sont relativement élevées (~ 2,3) mais les chromatogrammes d'exclusion stérique (Figure 3.14 – b) se déplacent vers les hautes masses molaires ce qui indique la participation de la fonction trithiocarbonate dans la réaction de polymérisation. Ces mêmes chromatogrammes ne montrent pas de pic résiduel de macroRAFT en fin de réaction. De plus, le polymère final absorbe en UV à 309 nm, longueur d'onde d'absorption maximale de la fonction trithiocarbonate ce qui atteste de l'extension du macroRAFT par le VDC et l'AMe et de son lien covalent avec les particules.

Nous pouvons donc conclure que les chaînes hydrophiles de PAA provenant du macroRAFT sont liées de manière covalente aux chaînes de polymères constituant le cœur des particules et que ces blocs stabilisants ne seront pas susceptibles de migrer au sein d'un film réalisé à partir du latex.

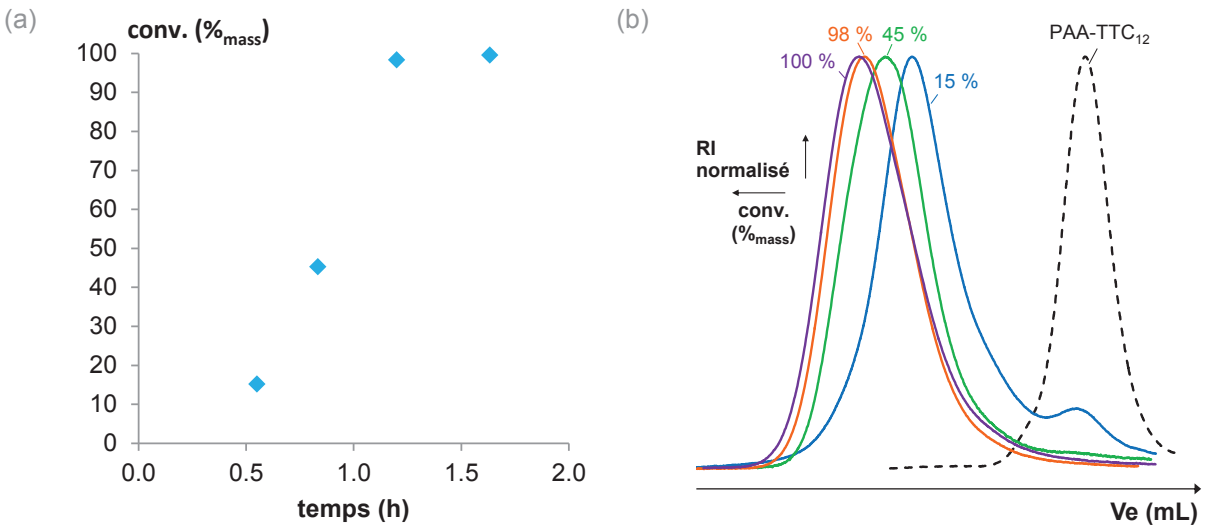


Figure 3.14 – Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) en présence de 2 %$_{mass}$ de PAA-TTC$_{12}$ à 70 °C (EV133). Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps (a) et des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique en monomères (b).

Tableau 3.5 – Conditions et résultats expérimentaux des copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe conduites en présence de macroRAFT PAA-TTC_{12} à 70 °C.

Exp.	PAA-TTC_{12}		τ [b] (%)	$\%_{mass}$ PAA-TTC_{12} [c]	$\%_{mol}$ VDC [d]	[PAA-TTC_{12}]	[A]	[TSPP]	n_0 (M) / n_0 (PAA-TTC_{12})	temps (h)	conv. [f] ($\%_{mass}$)	M_n [g] (kg mol^{-1})	$Đ$ [g]	coag. [h] (%)	D_z [i] (nm)	Poly [i]	N_p $\times 10^{17}$ (L_{latex}^{-1})	pH final du latex
	réf.	M_n^{exp} [a] (g mol^{-1})				(mmol L_{H2O}^{-1}) [e]												
EV133	EV122	2100	25	2,08	80	3,4	3,9 [j]	30,9	1063	2,1	100	33,7	2,3	1,0	59	0,04	15,2	6
EV139	EV122	2100	25	1,03	80	1,7	3,9 [j]	30,9	2152	1,8	100	44,6	2,4	0,5	69	0,02	9,4	6,1
EV140	EV122	2100	25	0,33	80	0,5	3,9 [j]	31,0	6779	1,7	85	64,8	2,5	0,7	95	0,05	2,8	6,9
EV141	-	-	25	0,00	80	0,0	3,9 [j]	31,0	-	3,5	21	24,9	3,6	Non stable	559	-	-	-
EV138	OL66	5000	25	2,04	80	1,4	3,8 [j]	30,9	2586	1,5	99	50,3	2,1	0,5	56	0,02	9,7	5,3
EV142	EV122	2100	41	0,95	80	3,2	3,9 [j]	37,6	2330	2,0	100	44,8	2,4	0,5	69	0,02	15,4	5,6
EV145	OL68	2400	40	0,53	80	1,5	3,9 [j]	37,5	4804	2,4	86	60,6	2,1	0,5	97	0,04	4,8	6,3
EV146	EV118 [k]	6100	40	1,29	80	1,4	3,9 [j]	37,6	4992	2,8	100	52,1	2,2	2,5	95	0,02	5,8	5,9
EV152	OL68	2400	40	0,54	80	1,6	3,9 [j]	27,0	4675	2,8	100	-	-	2,9	89	0,02	7,1	5,6
EV173	OL68	2400	41	0,50	89	1,5	3,9 [j]	35,0	5013	4,0	99	61,9	1,9	0,5	136	0,02	2,0	5,9
EV200	OL68	2400	40	0,50	89	1,4	3,9 [l]	34,7	5309	4,5	100	52,7	3,1	0,7	123	0,10	2,6	5,9

[a] Masse molaire moyenne en nombre expérimentale corrigée du PAA-TTC_{12} (cf. Tableau 2.3, Chapitre 2).
[b] Taux de solide τ (%) = m_0 (M) / m_0 (latex) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe).
[c] Pourcentage massique de PAA-TTC_{12} : $\%_{mass}$ PAA-TTC_{12} = m_0 (PAA-TTC_{12}) / m_0 (M) × 100.
[d] Pourcentage molaire de VDC dans le mélange de monomères $\%_{mol}$ VDC = n_0 (VDC) / n_0 (M) × 100.
[e] mol L_{H2O}^{-1} est la concentration calculée à partir du volume d'eau. [f] Conversion globale massique en monomères déterminée par gravimétrie.
[g] Masse molaire moyenne en nombre et dispersité déterminées par CES dans le THF via une courbe de calibration à base d'échantillons standards PS. Les M_n correspondent au polymère méthylé.
[h] Pourcentage de coagulum coag. = m (coagulum) / [m_0 (M) + m_0 (PAA-TTC_{12})] × 100
[i] D_z est le diamètre moyen des particules et Poly le facteur de polydispersité obtenus par diffusion dynamique de la lumière.
[j] L'amorceur utilisé est l'ACPA.
[k] Le macroRAFT utilisé est le copolymère diblocs amphiphile PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} (EV118 : M_n^{LS} = 6100 g mol^{-1}, $Đ$ = 1,3, Tableau 2.8)
[l] L'amorceur utilisé est l'APS seul. [i] Le latex obtenu est visqueux.

Influence de la quantité de macroRAFT

L'objectif est de minimiser la quantité d'hydrophile incorporé au sein du latex de PVDC pour ne pas dégrader les propriétés barrières à la vapeur d'eau et à l'oxygène du film obtenu à partir de ce latex. Par conséquent, nous avons diminué le pourcentage de macroRAFT PAA dans les latex et observé l'influence de ce paramètre sur les caractéristiques des latex obtenus (EV133, 139 et 140, Tableau 3.5). Une polymérisation témoin a été également réalisée sans macroRAFT ni autre stabilisant (EV141).

Sans macroRAFT, le milieu de polymérisation se déstabilise totalement à 21 $\%_{mass}$ de conversion. Au contraire, quelle que soit la quantité de macroRAFT utilisée les stabilités colloïdales des latex restent comparables : pour toutes les expériences le taux de coagulum reste inférieur à 1 %. Le diamètre des particules augmente avec la diminution du pourcentage en macroRAFT (95 nm pour 0,3 $\%_{mass}$ de PAA-TTC_{12} *vs* 59 nm pour 2 $\%_{mass}$) et leur distribution reste étroite (Poly < 0,05).

Contrairement aux autres polymérisations, à 0,3 $\%_{mass}$, la concentration en PAA-TTC_{12} est inférieure à sa CAC (2 mmol L^{-1} mesurée par DDL à pH = 5,4 et 6,7 pour un PAA-TTC_{12} de 2400 g mol^{-1} [25, 29]). En accord avec l'augmentation de la taille des particules et donc la diminution du nombre de particules (15,2 × 10^{18} et 2,8 × 10^{18} L_{latex}^{-1} pour 2 et 0,3 $\%_{mass}$ de PAA-TTC_{12} respectivement), la vitesse de polymérisation décroit lorsque le pourcentage de PAA-TTC_{12} diminue (Figure 3.15). La conversion incomplète de 85 % pour le latex synthétisé en présence de 0,3 $\%_{mass}$ de PAA-TTC_{12} est uniquement due à un arrêt prématuré de la polymérisation.

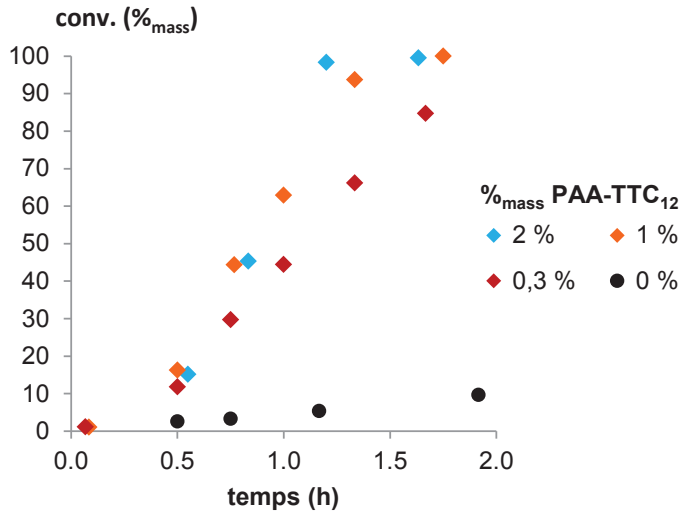


Figure 3.15 – Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps lors des copolymérisations en émulsion *ab initio* du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) conduites à 70 °C en présence de TSPP ([TSPP] = 31 mmol L_{H2O}^{-1}) suivant le pourcentage massique de macroRAFT PAA-TTC_{12} (par rapport à la masse de monomères) : 2 $\%_{mass}$ (◆ EV133), 1 $\%_{mass}$ (◆ EV139), 0,3 $\%_{mass}$ (◆ EV140), 0 % (● EV141).

Les masses molaires moyennes en nombre expérimentales des latex finaux augmentent avec la diminution du pourcentage massique en macroRAFT (Tableau 3.5). De plus, le déplacement des chromatogrammes en fonction de la conversion globale massique en monomères des polymérisations conduites en présence de 1, 0,5 et 0,3 $\%_{mass}$ de PAA-TTC_{12} devient de moins en moins marqué jusqu'à disparaître pour 0,3 $\%_{mass}$ de macroRAFT (Figure 3.14 – b, Figure 3.16). Quel que soit le pourcentage de PAA-TTC_{12} utilisé, le pic du macroRAFT disparait en fin de polymérisation mais les dispersités restent élevées ($Đ$ > 2,1). Ceci démontre une fois de plus la participation du macroRAFT à la réaction de polymérisation (Figure 3.16).

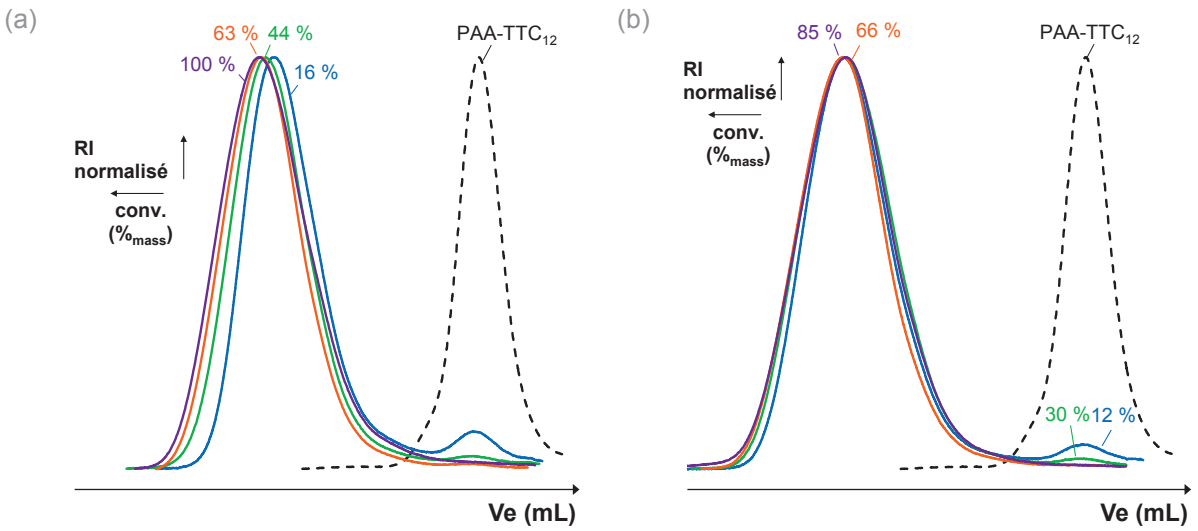


Figure 3.16 – Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique en monomères de la copolymérisation en émulsion *ab initio* du VDC et AMe (ratio molaire 80/20) en présence de 0,5 $\%_{mass}$ (a, EV139) et 0,3 $\%_{mass}$ de PAA-TTC_{12} (b, EV140) dans le Tableau 3.5).

La couleur des latex varie également : les latex sont comparativement moins colorés lorsque moins de macroRAFT est utilisé (Figure 3.17). Les particules sont de taille plus importante lorsque le pourcentage en macroRAFT est plus faible et ceci peut influer sur la perception que l'on a de la coloration.

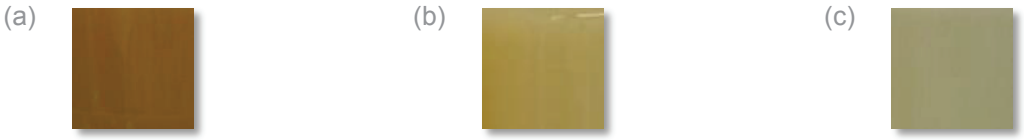


Figure 3.17 – Coloration des latex obtenus suivant la quantité de macroRAFT PAA-TTC_{12} utilisé : 2 $\%_{mass}$ (a – EV133), 1 $\%_{mass}$ (b – EV139), 0,3 $\%_{mass}$ (c - EV140).

Il est donc possible de stabiliser un latex de P(VDC-*co*-AMe) (avec un ratio molaire VDC/AMe de 80/20) avec seulement 0,3 $\%_{mass}$ de macroRAFT PAA-TTC_{12} à un taux de solide de 25 % pour un pH final d'environ 6.

Effet de la masse molaire du macroRAFT PAA-TTC$_{12}$

Pour évaluer l'influence de la masse molaire du bloc stabilisant PAA sur les caractéristiques des latex synthétisés, deux macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ d'environ 2000 et 5000 g mol^{-1} (EV138 et EV139) ont été utilisés à une concentration molaire proche (soit un pourcentage massique double pour celui ayant une M_n de 5000 g mol^{-1}) dans les copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe (Tableau 3.5).

La vitesse de polymérisation en présence du macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ de 5000 g mol^{-1} semble légèrement plus élevée qu'en présence de celui de 2100 g mol^{-1} (Figure 3.18). Ceci s'accompagne d'une taille de particules sensiblement plus faible (56 nm *vs* 69 nm). Le pourcentage de coagulum est identique.

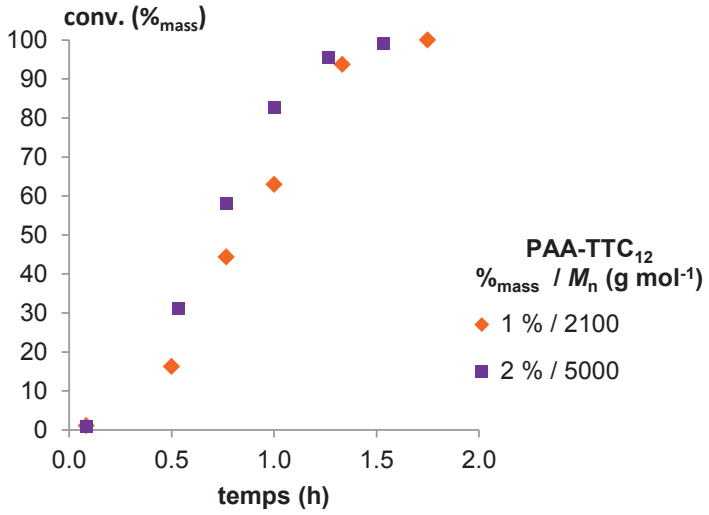


Figure 3.18 – Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps lors des copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) conduites à 70 °C en présence de TSPP ([TSPP]$_0$ = 31 mmol L_{H2O}^{-1}) suivant la M_n du macroRAFT utilisé : 2100 g mol^{-1} (◆ EV139) et 5000 g mol^{-1} (■ EV138).

Le macroRAFT de 5000 g mol^{-1} n'est pas plus efficace que celui de 2000 g mol^{-1} car son utilisation modifie peu les caractéristiques du latex obtenu. Par conséquent, toujours dans un souci de minimiser le pourcentage massique d'hydrophile dans nos latex pour des applications barrières futures, nous avons choisi de continuer à travailler avec les macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ les plus petits, soit environ 2000 g mol^{-1}, car ils apportent une stabilité colloïdale équivalente à des macroRAFT de masses molaires plus élevées.

3.3.3 Augmentation du taux de solide à 40 %

Utilisation de macroRAFT hydrophile PAA-TTC$_{12}$

La démarche suivie pour la synthèse de latex à 40 % de taux de solide est la même qu'à 25 % de taux de solide : après avoir démontré la possibilité d'obtenir un latex stable en présence de macroRAFT PAA-TTC$_{12}$, nous avons cherché à réduire la quantité de macroRAFT nécessaire à la stabilisation (EV142 et 145, Tableau 3.5).

Nous avons travaillé à un volume fixe de latex d'environ 110 mL pour des raisons pratiques liées aux dimensions du réacteur (volume de la cuve, longueur du tube plongeant pour les prélèvements). Ainsi, lors du passage à un taux de solide de 40 %, la quantité d'eau a été réduite par rapport à 25 %. La concentration de TSPP par litre d'eau est donc plus importante mais la quantité reste la même (6,4 g $L_{émulsion}^{-1}$ soit 37 mmol L_{H2O}^{-1} à τ = 40 %).

La copolymérisation du VDC et de l'AMe avec un ratio molaire de 80/20 en présence d'environ 1 $\%_{mass}$ de macroRAFT (EV142) permet d'obtenir un latex stable avec une taille de particules (D_z = 69 nm) et une polydispersité (Poly = 0,02) similaires à celles obtenues à un taux de solide de 25 % pour le même pourcentage massique de macroRAFT (EV139). La vitesse de polymérisation est plus faible qu'à 25 % de taux de solide (Figure 3.19).

Comme observé pour les taux de solide de 25 %, la diminution du pourcentage de macroRAFT de 1 à 0,5 $\%_{mass}$ à 40 % de taux de solide (EV142 et EV145) induit une augmentation des masses molaires moyennes en nombre expérimentales des latex finaux (de 44,8 à 60,6 kg mol^{-1}) ainsi qu'une augmentation de la taille des particules (D_z de 69 à 97 nm). La diminution du nombre de particules (N_p de 15,4 à 4,8 × 10^{18} L_{latex}^{-1}) s'accompagne d'une diminution de la vitesse de polymérisation (Figure 3.19). La présence d'une plus grande quantité de monomères à 40 % de taux de solide (qu'à 25 % de taux de solide) conduit à une démixtion des premiers prélèvements (< 60 $\%_{mass}$ de conversion). La conversion déterminée par gravimétrie est plus approximative car la pesée est difficile en raison de l'évaporation rapide du VDC qui est très volatil. Ceci correspond aux points O et O de la Figure 3.19. La stabilité colloïdale n'est pas modifiée avec l'obtention d'un même pourcentage de coagulum (0,5 $\%_{mass}$) et le latex parait plus blanc par rapport à celui obtenu avec 1 $\%_{mass}$ de macroRAFT PAA-TTC$_{12}$.

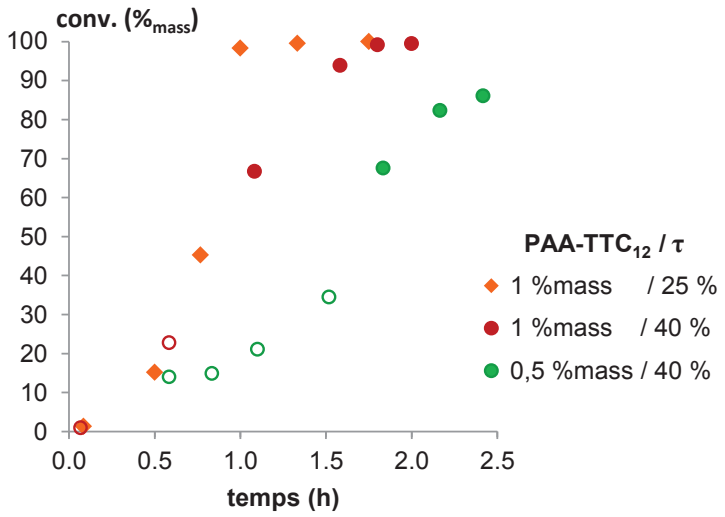


Figure 3.19 – Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps lors des copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) à 70 °C en présence de TSPP suivant le pourcentage en macroRAFT PAA-TTC_{12} et le taux de solide (◆ EV139, ●○ EV142, ●○ EV145). Les mesures indiquées avec les symboles ○ possèdent une incertitude importante.

Utilisation d'un macroRAFT amphiphile à base de PAA

Dans l'optique d'obtenir une stabilité colloïdale accrue, une copolymérisation en émulsion *ab initio* du VDC et de l'AMe avec un ratio molaire 80/20 à 40 % de taux de solide a été réalisée en présence d'un macroRAFT dibloc amphiphile (EV146, Tableau 3.5) introduit à une concentration molaire proche de 1,5 mmol L_{H2O}^{-1} identique à celle du PAA-TTC_{12} dans l'expérience EV145.

C'est le PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} (EV118) qui a été sélectionné parmi les macroRAFT diblocs amphiphiles synthétisés au Chapitre 2. Le choix du bloc hydrophobe de P(VDC-*co*-AMe) a été guidé par les mêmes raisons que celles qui ont été exposées dans le cas du macroRAFT amphiphile de POE2K-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} (cf. 3.2.3, p. 100). De plus, des deux PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} disponibles c'est le seul qui soit totalement hydrosoluble car il possède la plus petite masse molaire (6100 *vs* 13800 g mol^{-1}).

La polymérisation est plus rapide (Figure 3.20 – a) en présence du macroRAFT amphiphile qu'en présence de PAA-TTC_{12}. Ceci s'explique par la présence en début de polymérisation de micelles observée par DDL dans le cas du macroRAFT amphiphile (D_n = 13 nm) et leur absence pour le PAA-TTC_{12} dont la concentration (1,5 mmol L_{H2O}^{-1}) est inférieure à sa CAC (2 mM[25, 29]). Les tailles de particules finales sont similaires en présence du macroRAFT amphiphile (D_z = 95 nm, EV146) et hydrophile (D_z = 97 nm, EV145) (Figure 3.20 – b).

Enfin, le latex obtenu est stable et la quantité de coagulum est un peu plus élevée (2,5 $\%_{mass}$) qu'avec le PAA-TTC_{12} (0,5 $\%_{mass}$). Il n'apparait pas de macroRAFT résiduel sur les chromatogrammes en fin de polymérisation (Figure 3.21) et l'absorption du polymère final à 309 nm indique que le

macroRAFT amphiphile est lié de manière covalente aux chaînes de polymères constituant le cœur des particules.

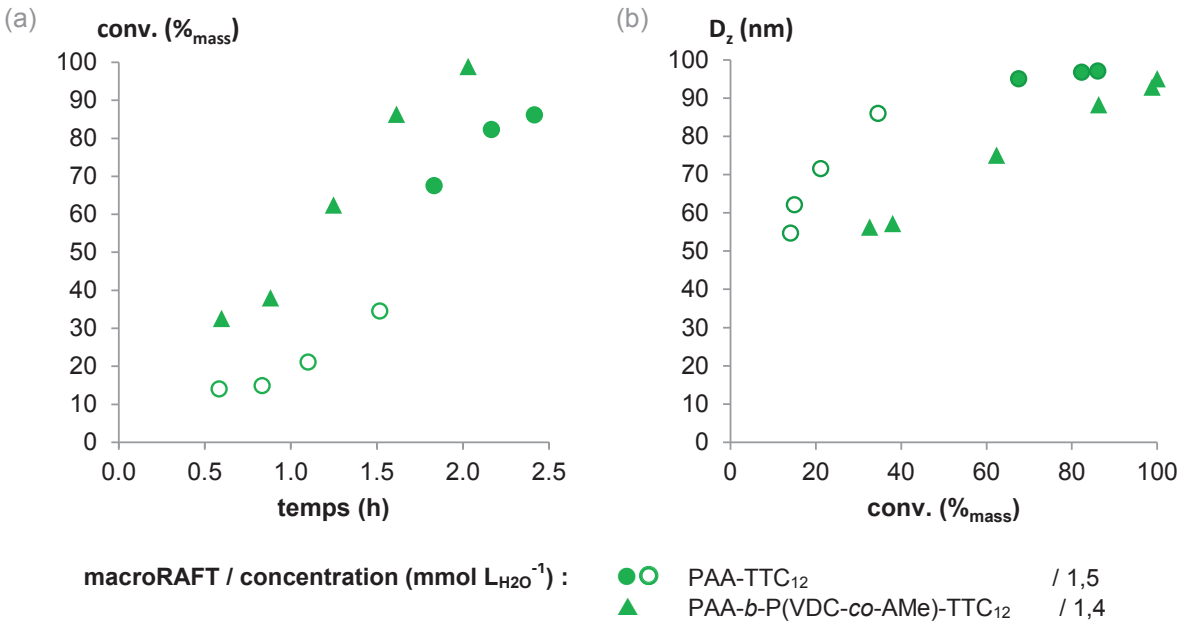


Figure 3.20 – Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps (a) et des diamètres de particules mesurés par DDL en fonction le conversion globale massique en monomères (b) lors des copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) à 70 °C en présence de TSPP suivant la nature du macroRAFT : hydrophile PAA-TTC_{12} (●○ EV145) ou amphiphile PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} (▲ EV146). Les mesures indiquées avec les symboles ouverts ○ possèdent une incertitude importante.

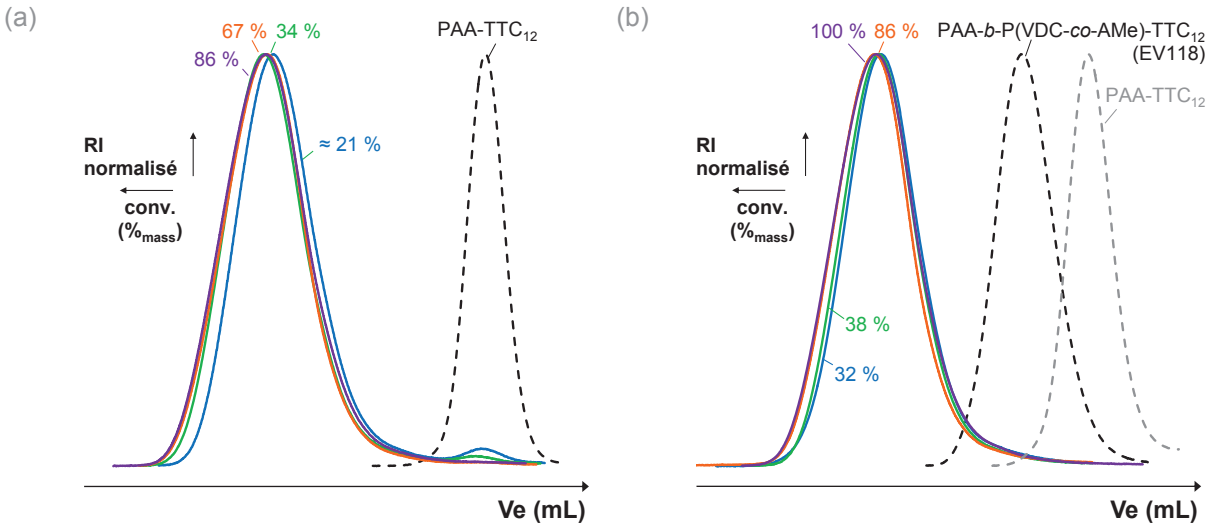


Figure 3.21 – Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique en monomères lors de la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) en présence de macroRAFT PAA-TTC_{12} (a, EV145) et PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} (b, EV146) à une concentration proche de 1,5 mmol L_{H2O}^{-1} (Tableau 3.5).

Il est donc possible d'obtenir des latex auto-stabilisés de P(VDC-*co*-AMe) (avec un ratio molaire VDC/AMe de 80/20) à un taux de solide de 40 % en présence de macroRAFT amphiphile PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} à une concentration molaire identique à celle employée pour la stabilisation en présence de PAA-TTC_{12}. Cependant l'utilisation de macroRAFT amphiphile n'a pas apporté d'avantages conséquents dans la stabilité colloïdale des latex obtenus et la synthèse de ces polymères nécessite une étape de synthèse et de purification supplémentaire par rapport à celle d'un simple macroRAFT hydrophile PAA-TTC_{12}. Dans le souci de simplification de notre procédé pour une application industrielle, c'est donc la stabilisation de latex de PVDC par des macroRAFT hydrophiles qui a été retenue.

Influence de la présence de TSPP sur la stabilité colloïdale des latex

La quantité de TSPP introduite en début de polymérisation conditionne le pH final du latex. De ce fait, la quantité de TSPP conditionne également la stabilité colloïdale des particules car il influe sur le degré d'ionisation des blocs hydrophiles de PAA.

Nous avons donc étudié l'influence de la quantité de TSPP lors de la synthèse de latex conduites en présence de PAA-TTC_{12}. En diminuant la concentration de 37 à 27 mmol L_{H2O}^{-1}, le pH final des latex diminue de 6,3 à 5,6 (EV145 vs EV152) mais la quantité de coagulum augmente de 0,5 à 2,9 $\%_{mass.}$ Le degré d'ionisation du macroRAFT PAA a donc un impact important sur la stabilité colloïdale du latex.

Passage à des latex plus proches des latex industriels de Solvay

Les copolymérisations ont été jusqu'à présent conduites avec un ratio molaire VDC/AMe de 80/20. Le ratio molaire visé pour obtenir de bonnes propriétés barrière est de 89/11. Toutefois, nous l'avons vu au Chapitre 1 et dans l'introduction de cette partie, le polymère n'est pas soluble dans son mélange de monomères pour ce ratio. Par ailleurs, les polymérisations suivantes sont toutes effectuées à 40 % de taux de solide (Tableau 3.5).

La copolymérisation conduite avec un ratio molaire VDC/AMe de 89/11 (EV173) est plus lente (88 $\%_{mass}$ en 3,4 h *vs* 86 $\%_{mass}$ de conversion après 2,4 h) que la copolymérisation réalisée dans les mêmes conditions avec un ratio molaire 80/20 (EV145). La taille des particules augmente de manière importante (97 nm *vs* 136 nm) mais le taux de coagulum est identique (0,5 $\%_{mass}$). Le latex parait plus blanc mais cette perception peut être simplement due à la taille plus importante des particules.

Nous avons également changé l'amorceur azoïque (l'ACPA) pour l'APS utilisé industriellement. Un latex stable blanc est obtenu à conversion complète (EV200, Figure 3.22). Le taux de coagulum est comparable (0,7 $\%_{mass}$). La masse molaire moyenne en nombre expérimentale finale est plus faible et s'accompagne d'une augmentation de la dispersité (3,1 vs 1,9). Ceci peut s'expliquer par le fait que la concentration initiale en APS est identique à celle de l'ACPA mais la constante de dissociation des persulfates est légèrement plus élevée ($k_{d,\ persulfate}$ = 2,3 × 10^{-5} s^{-1} à 70 °C[30] dans

l'eau et $k_{d,\ ACPA}$ = 1,9 $\times 10^{-5}$ s^{-1} à 69 °C[8]). La proportion de chaînes créées dans le cas de l'utilisation de l'APS est donc probablement plus importante.

Il est donc possible d'obtenir des latex stables de P(VDC-*co*-AMe) avec un ratio molaire VDC/AMe de 89/11 sans tensioactif et seulement 0,5 $\%_{mass}$ de macroRAFT PAA-TTC_{12}, pour un pH final de 5,9 avec l'APS comme amorceur.



Figure 3.22 – Photographie du latex de P(VDC-*co*-AMe) obtenu à l'issue de la copolymérisation du VDC et de l'AMe (ratio molaire 89/11) conduite en présence de 0,5 $\%_{mass}$ de macroRAFT PAA-TTC_{12} et d'APS à 40 % de taux de solide (EV200).

3.4 Conclusion

Nous avons utilisé dans ce chapitre deux macroRAFT hydrophiles et deux amphiphiles dans la copolymérisation en émulsion *ab initio* du VDC et de l'AMe sans tensioactif en *batch* (Figure 3.23).

Quelle que soit la nature du bloc hydrophile, non ionique, ionique et sensible au pH, des latex de PVDC stables ont pu être obtenus. Toutefois, les caractéristiques des latex, la quantité de macroRAFT nécessaire à la stabilisation ainsi que le taux de solide atteint varient.

Dans un premier temps, des copolymères POE-*b*-P(VDC-*co*-AMe) ont été synthétisés avec un bon contrôle par polymérisation en émulsion à partir de macroRAFT POE2K-TTC_{12} à 10 % de taux de solide. Les blocs de POE sont liés de façon covalente aux chaînes de polymères constituant le cœur des particules ce qui permet d'envisager une migration limitée des blocs stabilisants dans les films résultants de ces latex par rapport à ceux contenant des tensioactifs classiques. Malgré la nature non ionique du bloc POE, la taille des particules de PVDC est influencée par la présence de TSPP, la tétrabase utilisée pour limiter l'acidification importante du milieu lors de la polymérisation en émulsion du VDC. A pH acide sans TSPP, le diamètre des particules est d'environ 100 nm contre 500 nm en présence de TSPP. Cet accroissement de taille n'a pas lieu lorsque le macroRAFT POE2K-TTC_{12} est remplacé par un tensioactif classique de structure chimique similaire, le Disponil LS500. De plus, l'ajout de TSPP après la polymérisation dans les latex de pH acide constitués de petites particules n'induit aucun changement de taille. Ceci indique que le TSPP a une influence sur la nucléation en présence de macroRAFT. Pour un même pourcentage massique (6 $\%_{mass}$) le macroRAFT POE2K-

TTC_{12} apporte une stabilisation plus efficace que le POE*6*K-TTC_{12}. L'utilisation d'un macroRAFT amphiphile POE*2*K-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} à 6 $\%_{mass}$ également conduit à un latex présentant des caractéristiques similaires à celui synthétisé en présence de POE*2*K-TTC_{12}. La quantité de bloc hydrophile est alors réduite à 3,9 $\%_{mass}$ mais le procédé est plus contraignant avec la synthèse d'un stabilisant en deux étapes. Enfin, cette stabilisation reposant uniquement sur des répulsions stériques ne permet pas d'aller au-delà de 10 % de taux de solide en présence de TSPP.

La seconde partie reposant sur l'utilisation du macroRAFT PAA-TTC_{12} a donc été consacrée à la synthèse de latex dont les caractéristiques se rapprochaient des exigences industrielles de notre projet. Le PAA-TTC_{12} a permis de synthétiser des latex auto-stabilisés à 40 % de taux de solide avec un ratio molaire VDC/AMe de 89/11 qui correspond à la composition conférant au polymère à la fois une bonne mise en œuvre et de bonnes propriétés barrières. La quantité de macroRAFT nécessaire à la stabilisation a été réduite à 0,5 $\%_{mass}$ afin de toujours préserver les propriétés barrières du film final en limitant au maximum la proportion d'hydrophile introduite dans les latex. L'utilisation de blocs stabilisants plus longs (5000 contre 2000 g mol^{-1}) n'améliore pas la stabilité colloïdale des latex. Le macroRAFT amphiphile PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} a été testé et permet également une stabilisation efficace du latex sans tensioactif avec des caractéristiques similaires à celles du latex synthétisé en présence de PAA-TTC_{12}. Cette méthode n'apportant pas d'avantages significatifs, la simplification du procédé a été privilégiée avec l'utilisation de macroRAFT hydrophiles synthétisés en une seule étape, comme dans les cas des macroRAFT POE-TTC_{12}. De plus, toujours dans l'optique de minimiser la proportion d'hydrophile dans nos latex pour une optimisation des propriétés barrières, ce sont les macroRAFT de 2000 g mol^{-1} qui ont été choisis. Les analyses par CES avec un détecteur UV ont montré que les chaînes hydrophiles de PAA étaient bien liées de manière covalente aux chaînes de P(VDC-*co*-AMe) constituant les particules et qu'il ne subsistait pas de macroRAFT résiduel. L'objectif de limiter les phénomènes de migration en substituant les tensioactifs classiques, seulement adsorbés en surface des particules, par des macroRAFT hydrophiles est donc rempli. Enfin, conformément à ce que nous attendions, la stabilisation avec des macroRAFT PAA-TTC_{12} est dépendante du pH. La variation de la concentration en TSPP a démontré qu'un pH final d'environ 6 est crucial pour assurer un degré d'ionisation suffisant des blocs PAA en surface des particules qui sont alors de bons stabilisants. Mais le milieu réactionnel s'acidifie au cours de la polymérisation ce qui suppose des quantités importantes de TSPP pour maintenir le pH final du latex à une valeur adéquate dans le cas d'une stabilisation à base de PAA.

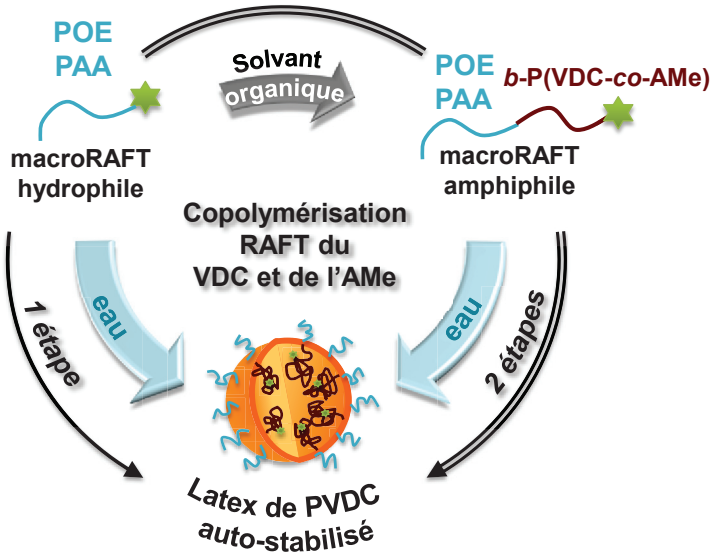


Figure 3.23 – Représentation schématique des deux voies de synthèse de latex de PVDC auto-stabilisés sans tensioactif par la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe à partir de macroRAFT hydrophiles POE-TTC_{12}, PAA-TTC_{12} et à partir de macroRAFT amphiphiles POE-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} ou PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12}.

3.5 Références bibliographiques

[1] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook", 4 th edition, Wiley-Interscience, New York, 1999, p. VI/214.
[2] Y. Li, Z. Weng, Z. Pan, *Chin. J. Polym. Sci.* **1997**, *15*, 319.
[3] R. A. Wessling, D. S. Gibbs, B. E. Obi, D. E. Beyer, P. T. Delassus, B. A. Howell, "Poly(vinylidene chloride)", in *Kirk-Othmer Encyclopedia - Chemical Technology*, 5th edition, . Ed., John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, 2007, p. 691.
[4] J. Rieger, F. Stoffelbach, C. Bui, D. Alaimo, C. Jérôme, B. Charleux, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4065.
[5] J. Rieger, G. Osterwinter, C. Bui, F. Stoffelbach, B. Charleux, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5518.
[6] EP2283052 (2011), invs.: B. Charleux, J. Rieger, F. Stoffelbach;
[7] R. Severac, P. Lacroix-Desmazes, B. Boutevin, *Polym. Int.* **2002**, *51*, 1117.
[8] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook", 4 th edition, Wiley-Interscience, New York, 1999, p. II/6.
[9] J. Rieger, C. Passirani, J. P. Benoit, K. Van Butsele, R. Jérôme, C. Jérôme, *Adv. Funct. Mater.* **2006**, *16*, 1506.
[10] W. Bai, L. Zhang, R. Bai, G. Zhang, *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, *29*, 562.
[11] N. Kohut-Svelko, R. Pirri, J. M. Asua, J. R. Leiza, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *47*, 2917.
[12] P. Vana, L. Albertin, L. Barner, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2002**, *40*, 4032.
[13] S. Nozari, K. Tauer, A. M. I. Ali, *Macromolecules* **2005**, *38*, 10449.
[14] Y. Luo, X. Wang, B.-G. Li, S. Zhu, *Macromolecules* **2011**, *44*, 221.
[15] J. Garnier, P.-E. Dufils, J. Vinas, Y. Vanderveken, A. van Herk, P. Lacroix-Desmazes, *Polym. Degrad. Stab.* **2012**, *97*, 170.
[16] R. W. Eykamp, A. M. Schneider, E. W. Merrill, *J. Polym. Sci., Part A-2: Polym. Chem.* **1966**, *4*, 1025.

[17] S. Boissé, J. Rieger, G. Pembouong, P. Beaunier, B. Charleux, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 3346.
[18] X. Zhang, S. Boissé, W. Zhang, P. Beaunier, F. D'Agosto, J. Rieger, B. Charleux, *Macromolecules* **2011**, 4149.
[19] X. Qiao, "Synthesis of silica-polymer hybrid particles via controlled radical polymerization in aqueous dispersed media", in *C2P2*, UCBL1, Lyon, 2013, p. Doctorat/.
[20] F. Liu, M. W. Urban, *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 3.
[21] X. Wang, Y. Luo, B. Li, S. Zhu, *Macromolecules* **2009**, *42*, 6414.
[22] R. Wei, Y. Luo, P. Xu, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2011**, *49*, 2980.
[23] I. Chaduc, A. Crepet, O. Boyron, B. Charleux, F. D'Agosto, M. Lansalot, *Macromolecules* **2013**, *46*, 6013.
[24] H. Mori, A. H. E. Müller, J. E. Klee, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 3712.
[25] M. Chenal, L. Bouteiller, J. Rieger, *Polym. Chem.* **2013**, *4*, 752.
[26] D. E. Ganeva, E. Sprong, H. de Bruyn, G. G. Warr, C. H. Such, B. S. Hawkett, *Macromolecules* **2007**, *40*, 6181.
[27] H. Park, J. Robinson, *Pharm. Res.* **1987**, *4*, 457.
[28] R. Dong, M. Lindau, C. K. Ober, *Langmuir* **2009**, *25*, 4774.
[29] M. Chenal, "Particules coeur-écorce par polymérisation en émulsion pour des matériaux nanostructurés sans solvants", in *LCP*, UPMC, Paris, 2013, p. Doctorat/.
[30] R. G. Gilbert, "*Emulsion polymerization: a mechanistic approach"*, Academic Press, London, 1995.

Chapitre 4 – Des latex de PVDC auto-stabilisés : un procédé intégralement dans l'eau

Sommaire

4.1 Introduction 126
4.2 Stabilisation avec du PAA-TTC_3 127
4.2.1 Synthèse de PAA-TTC_3 127
4.2.2 Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de PAA-TTC_3 130
4.3 Stabilisation avec du PAMA-TTC_3 135
4.3.1 Synthèse de PAMA-TTC_3 135
4.3.2 Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de PAMA-TTC_3 140
4.4 Stabilisation avec du PSSNa-$TTC_{3/4}$ 144
4.4.1 Synthèse de macroRAFT PSSNa-$TTC_{3/4}$ 144
4.4.2 Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de PSSNa-$TTC_{3/4}$ 156
4.5 Conclusion 162
4.6 Références bibliographiques 164

4.1 Introduction

Les travaux présentés au Chapitre 3 ont montré qu'il était possible de substituer les tensioactifs de faible masse molaire par des macroRAFT dans la copolymérisation en émulsion *ab initio* du VDC et de l'AMe. Cependant, les macroRAFT utilisés, dérivés du TTCA sont synthétisés en solvant organique : par réaction de couplage pour le macroRAFT non ionique POE-TTC_{12} et via la polymérisation de l'AA pour le macroRAFT PAA-TTC_{12} sensible au pH.

Ce chapitre est consacré à la mise en place d'un procédé plus simple et entièrement dans l'eau pour la synthèse de nos latex de PVDC auto-stabilisés. Cette méthode repose sur la synthèse en milieu aqueux des macroRAFT qui pourront ensuite être utilisés directement, sans purification supplémentaire, dans la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe. Notre démarche s'inscrit dans la stratégie dite « *one-pot* » en deux étapes entièrement réalisée dans l'eau développée au laboratoire C2P2 qui utilise les macroRAFT PAA, PAMA et P(AMA-*co*-MAPOE) pour la polymérisation en émulsion *ab initio* de différents monomères (ABu, S, MAMe et mélange de S/MAMe).[1-5]

Les macroRAFT présentés dans ce chapitre sont donc synthétisés par polymérisation de monomères hydrophiles dans l'eau en présence de l'agent RAFT moléculaire CTPPA (acide 4-cyano-4(propylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl pentanoïque) de type trithiocarbonate qui possède un groupement activateur Z thiopropyle (Figure 4.1). Les macroRAFT à base de monomères X sont donc notés PX-TTC_3.

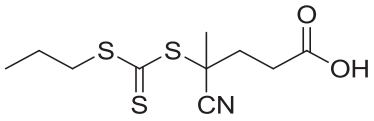


Figure 4.1 – Structure chimique de l'agent RAFT moléculaire CTPPA.

Le PAA-TTC_{12} a déjà permis la stabilisation de latex de PVDC à 40 % de taux de solide avec seulement 0,5 $\%_{mass}$ de macroRAFT. Nous avons donc choisi d'approfondir cette approche en appliquant le procédé « *one-pot* » aux macroRAFT à base d'AA pour la stabilisation des latex de PVDC. Des macroRAFT à base d'AMA ont été également envisagés car possédant a priori un groupe partant adapté pour la polymérisation de monomères 1,1-disubstitués comme le VDC. Enfin, nous avons recherché une stabilisation moins sensible au pH avec un macroRAFT à base de SSNa chargé de façon permanente. Pour chacun des macroRAFT, une étude a été réalisée au préalable pour évaluer la stabilité de la fonction trithiocarbonate dans les conditions de polymérisation en émulsion.

4.2 Stabilisation avec du PAA-TTC$_3$

4.2.1 Synthèse de PAA-TTC$_3$

Polymérisation RAFT de l'AA dans l'eau

Les conditions de synthèse des macroRAFT PAA-TTC$_3$ sont tirées des travaux de Chaduc *et coll.*[5] L'AA est polymérisé dans l'eau à 70 °C en présence du CTPPA avec l'ACPA comme amorceur (Figure 4.2). Le pH du milieu réactionnel est celui du pH naturel d'une solution aqueuse d'AA soit 1,9. Les conditions et résultats expérimentaux des polymérisations sont présentés dans le Tableau 4.1. L'étude cinétique d'une première synthèse (EV158) nous a permis de déterminer la durée nécessaire de réaction pour atteindre une conversion complète. Différents lots de macroRAFT ont ensuite été préparés pour être utilisés dans la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe.

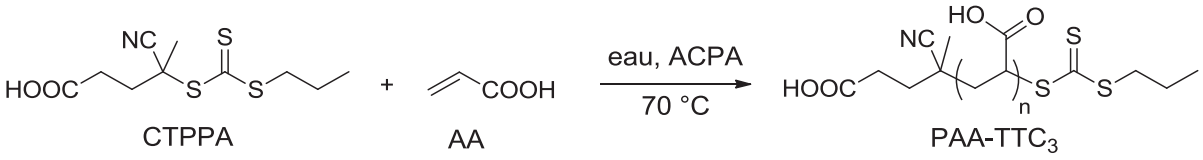


Figure 4.2 – Schéma réactionnel de la synthèse de PAA-TTC$_3$.

Tableau 4.1 – Conditions et résultats expérimentaux de la synthèse des macroRAFT PAA-TTC$_3$ en solution dans l'eau à 70 °C amorcée par l'ACPA en présence de CTPPA avec $[CTPPA]_0/[ACPA]_0 = 10$.

Exp.	$[AA]_0$ (mol L^{-1})	$[CTPPA]_0$ (mol L^{-1})	$[ACPA]_0$ (mol L^{-1})	Temps (min)	Conv.[a] (%)	DP_n^{th}	M_n (g mol^{-1})		$Đ$ [c]
							M_n^{th} [b]	M_n^{exp} [c]	
EV158	2,89	1,2 × 10^{-1}	1,2 × 10^{-2}	370	100	25	2079	2200	1,08
EV163	2,83	1,2 × 10^{-1}	1,2 × 10^{-2}	360	97	25	2054	2400	1,09
EV216	2,80	1,2 × 10^{-1}	1,2 × 10^{-2}	360	100	24	2013	2000	1,12
EV285	2,87	1,2 × 10^{-1}	1,2 × 10^{-2}	360	99	25	2043	2200	1,07

[a] La conversion en acide acrylique a été déterminée par RMN ^{1}H dans le D_2O.
[b] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale M_n^{th} = ($[AA]_0$ × conversion × MW(AA)) / $[CTTPA]_0$ + MW(CTPPA).
[c] La masse molaire moyenne en nombre du polymère méthylé, M_n^{exp}, et la dispersité, $Đ$, ont été déterminées par CES dans le THF via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS. La contribution des méthyles a ensuite été soustraite pour obtenir la masse molaire moyenne en nombre du poly(acide acrylique) M_n^{exp} = (MW(AA)/MW(AMe)) × (M_n^{PS} – MW(CTTPA)) + MW(CTTPA).

La conversion pour la synthèse EV158 (Tableau 4.1) est suivie par RMN ^{1}H en utilisant le 1,3,5-trioxane comme étalon interne (Figure 4.3 – a). Une période d'induction d'environ 1h est visible, puis la conversion augmente rapidement. Une conversion complète est atteinte en 6 h. Après l'arrêt de la polymérisation, les macroRAFT ne sont pas purifiés. La solution de macroRAFT est conservée en l'état pour être utilisée directement dans la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe.

Les échantillons prélevés en cours de polymérisation ainsi que le macroRAFT final sont méthylés puis analysés par CES dans le THF (Figure 4.3 – b). Les chromatogrammes se déplacent vers les plus faibles volumes d'élution soit les plus hautes masses molaires avec la conversion. Les petits pics présents aux forts volumes d'élution et donc aux faibles masses molaires sont dus à la méthylation. La superposition des signaux RI et UV (λ = 309 nm, longueur d'onde maximale d'absorption de la fonction trithiocarbonate) du macroRAFT final (en violet) montre que les chaînes de PAA sont bien fonctionnalisées par la fonction trithiocarbonate. Les M_n^{exp} évoluent linéairement avec la conversion et sont proches des M_n^{th} accompagnées d'une diminution de la dispersité (Figure 4.3 – c).

La polymérisation de l'AA dans ces conditions est donc bien contrôlée jusqu'à conversion complète et différents lots de macroRAFT bien définis ont été obtenus (Tableau 4.1). Ils ont été ensuite utilisés dans la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe.

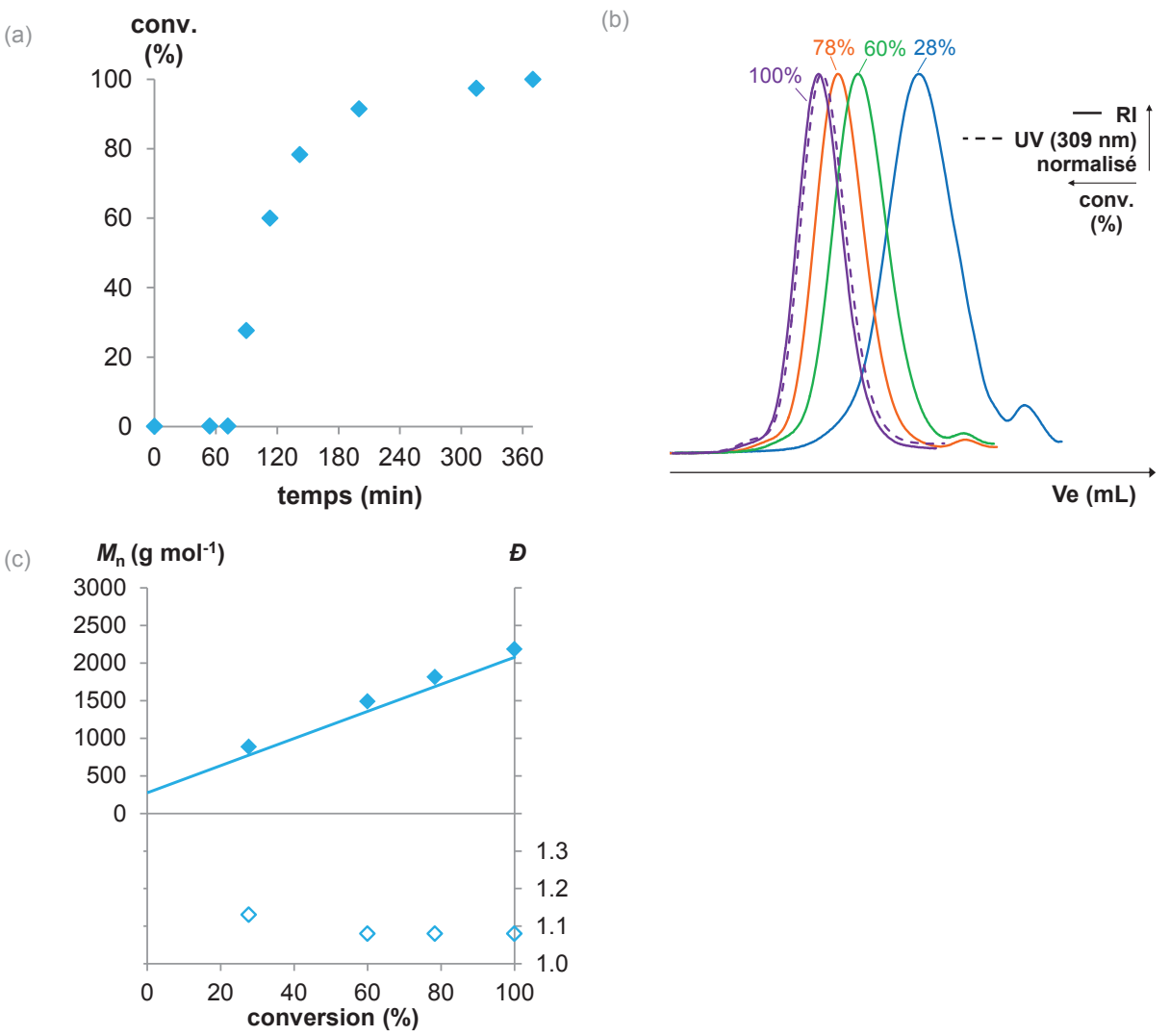


Figure 4.3 – Polymérisation de l'AA dans l'eau à 70 °C en présence de CTPPA avec l'ACPA comme amorceur (EV158, Tableau 4.1). Suivi de la conversion en fonction du temps (a), évolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (RI et UV) (b) et des M_n^{th}, M_n^{exp} et dispersités $Đ$ (—,◆,◇) en fonction de la conversion en monomère (c).

Etude de la stabilité de la fonction trithiocarbonate du macroRAFT PAA-TTC$_3$

Pour évaluer la stabilité de la fonction trithiocarbonate du PAA-TTC$_3$ dans les conditions de copolymérisation en émulsion décrites dans le paragraphe 4.2.2, une étude a été menée par spectroscopie UV-vis à 70 °C et à pH = 6,6 (valeur du pH d'une solution de [PAA-TTC$_3$] = 1,7 mmol L^{-1} et [TSPP] = 35 mmol L^{-1}). Des échantillons prélevés à intervalles réguliers ont été analysés après dilution (1/100). L'évolution des spectres d'absorption est présentée à la Figure 4.4. Il n'apparait aucune diminution significative de l'intensité d'absorption à 309 nm pendant les 20 h de chauffage. Les variations d'intensité relative à 309 nm observées sont inférieures à 2 % et sont attribuées à l'incertitude lors de dilution des échantillons prélevés.

Nous pouvons conclure que la fonction trithiocarbonate du PAA-TTC$_3$ ne subit aucune dégradation dans les conditions adoptées pour les polymérisations en émulsion. Dans ces conditions la stabilité de la fonction trithiocarbonate du PAA-TTC$_3$ est donc identique à celle du PAA-TTC$_{12}$ (cf.

chapitre 2). Chaduc *et coll.* avaient observé une perte de 6 % des fonctions trithiocarbonates du PAA-TTC_3 après 5h à 80 °C et à pH = 8.[5] Les conditions plus douces de nos expériences avec un pH plus faible et une température moins élevée expliquent sûrement l'absence de dégradation.

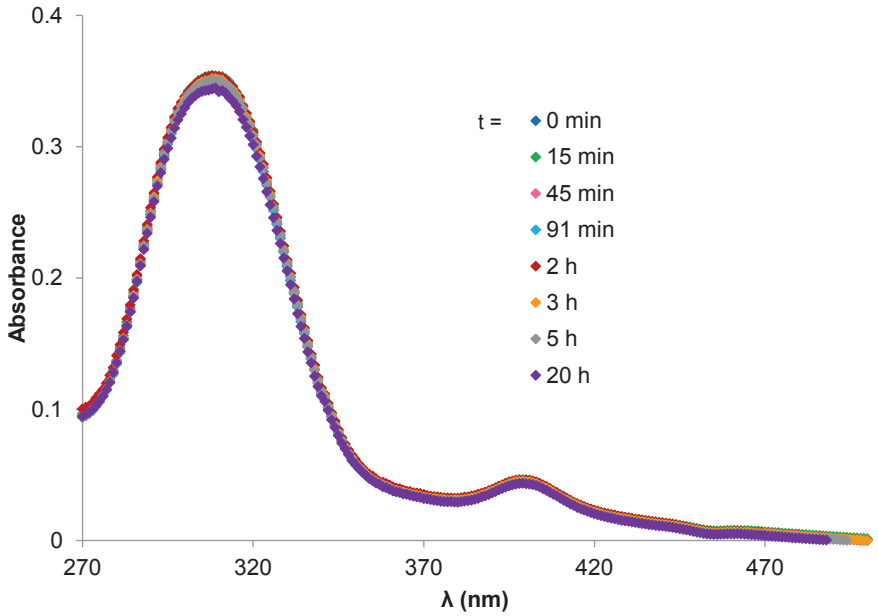


Figure 4.4 – Evolution des spectres d'absorption UV-vis du macroRAFT PAA-TTC_3 (EV285 – [PAA-TTC_3] = 1,7 mmol L^{-1}) en présence de TSPP ([TSPP] = 35 mmol L^{-1}) à 70 °C à pH = 6,6 au cours du temps.

4.2.2 Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de PAA-TTC_3

Les macroRAFT PAA-TTC_3 synthétisés dans l'eau et décrits dans le paragraphe précédent ont été utilisés directement sans purification supplémentaire dans une seconde étape de copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe. Nous avons utilisé des conditions expérimentales (Tableau 4.2) en termes de pH et donc de concentration en TSPP identiques à celles employées pour les polymérisations en émulsion en présence de PAA-TTC_{12}.

Influence du nombre de carbones (3 ou 12) du groupement Z thioalkyle

Pour plus de commodité, les polymérisations en émulsion conduites en présence de PAA-TTC_{12} que nous avons comparées à celles réalisées en présence de PAA-TTC_3 sont reportées dans le Tableau 4.2. La copolymérisation (EV140) en émulsion du VDC et de l'AMe (avec un ratio molaire de 80/20) en présence de PAA-TTC_{12} (0,33 $\%_{mass}$, M_n^{exp} = 2100 g mol^{-1}) et de TSPP ($[TSPP]_0$ = 31 mmol L_{H2O}^{-1}) visant un taux de solide de 25 % a été reproduite avec le macroRAFT PAA-TTC_3 (0,36 $\%_{mass}$, M_n^{exp} = 2400 g mol^{-1}) (EV164, Tableau 4.2).

Avec seulement 10 $\%_{mass}$ de conversion contre 85 $\%_{mass}$ après 1h30 de réaction, la polymérisation est moins rapide en présence de PAA-TTC_3 qu'en présence de PAA-TTC_{12} (Figure 4.5 – a). L'analyse par DDL des particules formées en présence de PAA-TTC_3 est délicate pour les conversions supérieures à 20 $\%_{mass}$ car la stabilité du latex est faible et les corrélogrammes traduisent la présence de gros agglomérats qui nuisent au bon traitement du signal et à l'obtention de taille de particules précise. Nous pouvons cependant dire que leur taille est beaucoup plus importante que celles des particules formées en présence de PAA-TTC_{12} dont le diamètre ne dépasse pas 100 nm et qu'elles sont plus polydisperses.

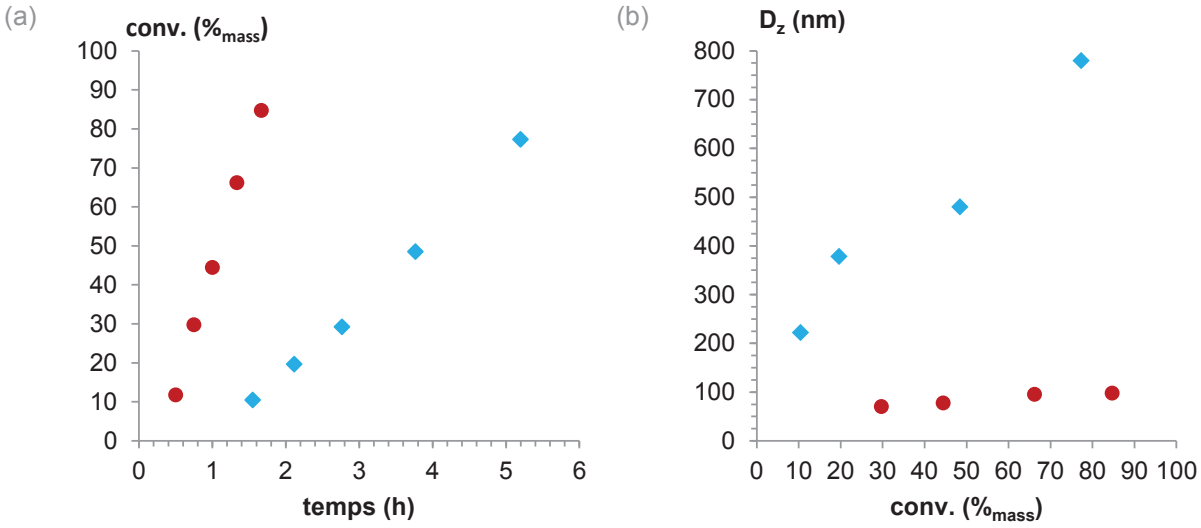


Figure 4.5 – Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps (a) et du diamètre des particules mesuré par DDL en fonction de la conversion globale massique en monomères (b) pour les copolymérisations du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) à τ = 25 %, avec $[TSPP]_0$ = 31 mmol L_{H2O}^{-1} et 0,3 $\%_{mass}$ de macroRAFT PAA-TTC_{12} (●, EV140) et PAA-TTC_3 (◆ EV164).

L'analyse par DDL des solutions aqueuses initiales de macroRAFT PAA-TTC_{12} et PAA-TTC_3 ayant servi aux polymérisations en émulsion a confirmé l'absence d'agrégats diffusants ([PAA-TTC_{12}] = 0,5 mmol L^{-1}, [PAA-TTC_3] = 0,6 mmol L^{-1} à un pH proche de 8). Les différences de vitesse de polymérisation observées ne peuvent donc être attribuées à l'existence de micelles dans le cas PAA-TTC_{12} et à leur absence pour le PAA-TTC_3.

Les deux macroRAFT possèdent le même groupe partant R (le bloc PAA), ils ont donc a priori une même efficacité de réamorçage. Une différence dans l'efficacité du réamorçage des macroRAFTs n'est donc pas non plus la cause des différences observées. Avec une même nature de bloc hydrophile, la capacité de stabilisation des deux macroRAFTs est supposée également identique.

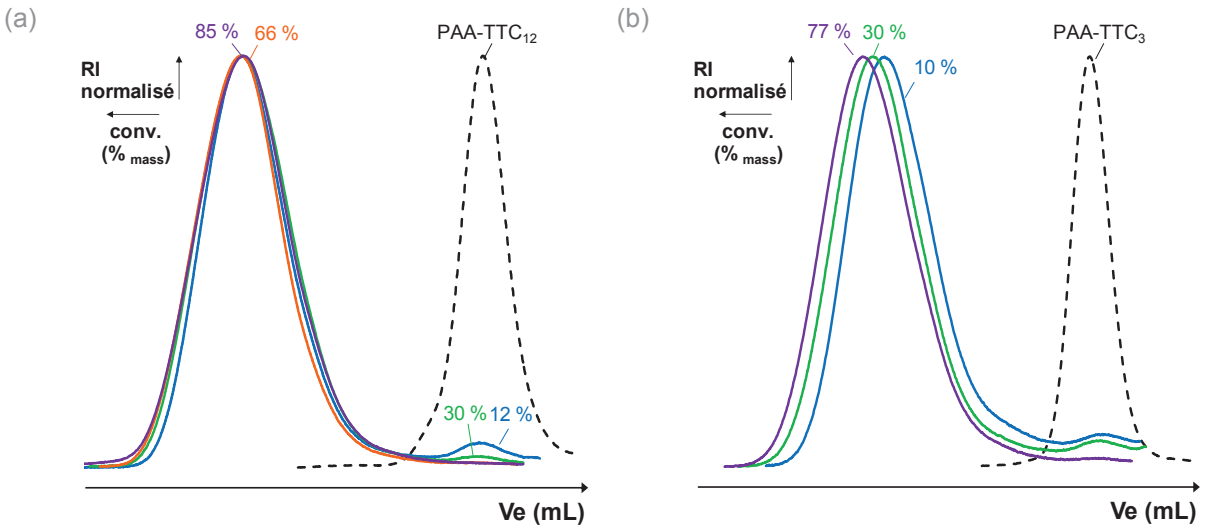


Figure 4.6 – Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique en fonction de la conversion globale massique en monomères des polymères issus de la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire 80/20) en présence d'environ 0,3 $\%_{mass}$ de PAA-TTC_{12} (a, EV140, Tableau 4.2) et PAA-TTC_3 (b, EV164, Tableau 4.2).

Pour un copolymère à blocs amphiphile on appelle « taille critique » le nombre d'unités monomères hydrophobes pour lequel ce copolymère à blocs va devenir suffisamment hydrophobe pour soit s'auto-assembler ou rejoindre la surface d'un nucléi déjà formé. Avec seulement une chaîne propyle, le copolymère à blocs amphiphile issu du PAA-TTC_3 va atteindre sa taille critique et donc s'auto-assembler ou venir stabiliser les particules plus tardivement que celui issu du PAA-TTC_{12} ayant une chaîne dodécyle. Les nucléi issus de l'amorcage du mélange de VDC et d'AMe dans l'eau n'étant pas stabilisés aussi vite qu'en présence de PAA-TTC_{12} auraient alors la possibilité de coaguler et de former des particules de taille beaucoup plus importante voir de former du coagulum (stabilisation insuffisante).

Tableau 4.2 – Conditions et résultats expérimentaux des copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe conduites en présence de macroRAFT PAA-TTC_3 à 70 °C.

Exp.	PAA-TTC_x [a]				τ [d] (%)	$\%_{mol}$ VDC [e]	[PAA-TTC_x]$_0$	$[A]_0$	$[TSPP]_0$	n_0 (M) / n_0 (PAA-TTC_x)	Temps (h)	Conv.[g] ($\%_{mass}$)	M_n^{PS} [h] (kg mol^{-1})	$Đ$ [h]	coag. [i] ($\%_{mass}$)	D_z [j] (nm)	Poly [j]	pH final du latex
	Réf.	x	M_n^{exp} [b] (g mol^{-1})	$\%_{mass}$ [c]			(mmol L_{H2O}^{-1}) [f]											
EV140	EV122	12	2100	0,33	25	80	0,5	3,9 [k]	31	6779	1,7	85	64,8	2,5	0,7	95	0,05	6,9
EV164	EV163	3	2400	0,36	25	80	0,5	3,9 [k]	31	7113	5,2	77	57,5	1,9	2,1	780	0,75	6,4
EV145	OL68	12	2400	0,53	40	80	1,5	3,9 [k]	37	4804	2,4	86	60,6	2,1	0,5	97	0,04	6,3
EV219	EV216	3	2000	0,50	40	80	1,7	3,9 [l]	35	4258	6,5	100	58,5	3,0	2,8	414	0,27	6,0
EV200	OL68	12	2400	0,50	40	89	1,4	3,9 [l]	35	5309	4,5	100	52,7	3,1	0,7	123	0,10	5,9
EV286	EV285	3	2200	0,50	40	89	1,6	3,9 [l]	36	3741	7,0	79	31,6	2,9	8,5	457	0,22	6,4
EV218	EV216	3	2000	0,50	40	70	1,7	3,9 [l]	35	4284	5,3	100	75,6	2,7	0	443	0,18	6,1

[a] macroRAFT PAA-TTC_x avec x = 3 ou 12.
[b] Masse molaire moyenne en nombre expérimentale du PAA-TTC_3 déterminée par CES dans le THF via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS.
[c] Pourcentage massique de PAA-TTC_x : $\%_{mass}$ = m_0 (PAA-TTC_x) / m_0 (M) ×100.
[d] Taux de solide : τ (%)= m_0 (M) / m_0 (latex) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe).
[e] Pourcentage molaire initial de VDC dans le mélange de monomères $\%_{mol}$ VDC = n_0 (VDC) / n_0 (M) × 100 avec n_0 (M) = n_0 (VDC) + n_0 (AMe).
[f] mol L_{H2O}^{-1} est la concentration calculée à partir du volume d'eau.
[g] Conversion globale massique en monomères déterminée par gravimétrie.
[h] Masse molaire moyenne en nombre et dispersité déterminées par CES dans le THF avec une calibration PS. Les M_n correspondent au polymère méthylé.
[i] Pourcentage de coagulum : coag. = m (coagulum) / [m_0 (M) + m_0 (PAA-TTC_x)] × 100.
[j] D_z est le diamètre moyen des particules et Poly le facteur de polydispersité obtenus par DDL.
[k] L'amorceur utilisé est l'ACPA.
[l] L'amorceur utilisé est l'APS.

Augmentation du taux de solide et influence du ratio molaire VDC/AMe

Etant donné la stabilité limitée obtenue avec 0,36 $\%_{mass}$ de PAA-TTC_3 pour un taux de solide visé de 25 %, la quantité de macroRAFT a été augmentée à 0,5 $\%_{mass}$ pour atteindre un taux de solide plus élevé de 40 % avec toujours 20 $\%_{mol}$ d'AMe dans le mélange ce monomères (EV219, Tableau 4.2). Cette expérience est réalisée dans les mêmes conditions que celle conduite en présence de PAA-TTC_{12} (EV145, Tableau 4.2). Encore une fois le taux de coagulum, le diamètre des particules et leur polydispersité sont plus élevés en présence de PAA-TTC_3 que de PAA-TTC_{12}.

Malgré des corrélogrammes obtenus par DDL traduisant la présence de gros objets dans le latex synthétisé avec 20 $\%_{mol}$ d'AMe, la teneur en AMe du mélange de monomères VDC/AMe de la copolymérisation a été abaissée à 11 $\%_{mol}$ pour observer l'évolution de la stabilité colloïdale du système (EV286, Tableau 4.2). A 79 $\%_{mass}$ de conversion, la polymérisation est stoppée car le taux de coagulum devient trop important (8,5 $\%_{mass}$) et empêche l'agitation dans le réacteur. La copolymérisation réalisée dans les mêmes conditions en présence de PAA-TTC_{12} avait permis l'obtention d'un latex stable avec seulement 0,7 $\%_{mass}$ de coagulum et un diamètre de particules de 123 nm (EV200).

Le pourcentage molaire de VDC influence de manière beaucoup plus importante la stabilité colloïdale des latex synthétisés en présence de PAA-TTC_3 que de PAA-TTC_{12}. Lorsque la proportion d'AMe augmente à 30 $\%_{mol}$ (EV218), la quantité de coagulum diminue mais la taille des particules restent très importante (D_z > 400 nm). En supposant que la constante de transfert du macroRAFT PAA-TTC_3 augmente comme celle du PAA-TTC_{12} avec la proportion d'AMe dans le mélange de monomères VDC/AMe, il apparait que même un réamorçage plus efficace du macroRAFT PAA-TTC_3 avec 30 $\%_{mol}$ d'AMe n'aboutit pas à des tailles de particules plus faibles comme dans le cas du PAA-TTC_{12} ce qui semble confirmer l'hypothèse de l'influence de la différence du bout de chaîne thioalkyle.

Pour pouvoir atteindre l'objectif de synthétiser des latex de PVDC sans tensioactif via un procédé intégral dans l'eau, nous avons donc choisi de modifier la nature chimique du macroRAFT et de travailler avec des macroRAFT à base d'AMA. Ces derniers possèdent a priori un groupe partant adapté pour la polymérisation de monomères 1,1-disubstitués comme le VDC et nous espérons qu'un transfert plus efficace et plus rapide permettrait d'obtenir des latex plus stables que dans le cas de l'utilisation du PAA-TTC_3.

4.3 Stabilisation avec du PAMA-TTC$_3$

4.3.1 Synthèse de PAMA-TTC$_3$

La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) par RAFT de l'AMA

Comme le montre la littérature,[6-12] le procédé RAFT reste le plus polyvalent pour la polymérisation de l'AMA. L'AMA a été polymérisé par RAFT pour la première fois à partir de macroRAFT poly(méthacrylate de benzyle) et PMAMe par Chong *et coll.*[13] conduisant à des copolymères à blocs de faibles dispersités ($Đ$ < 1,2). Yang et Cheng ont homopolymérisé l'AMA en présence de carboxymethyldithiobenzoate dans le méthanol.[14] Les dispersités toujours faibles ($Đ$ < 1,3) sont accompagnées de masses molaires moyennes en nombre expérimentales supérieures aux valeurs théoriques attendues. Ceci a été attribué par les auteurs à une faible constante de transfert de l'agent RAFT ainsi qu'à une dégradation de la fonction thiocarbonylthio durant la réaction. Plus tard, l'utilisation de différents agents RAFT de type dithiobenzoate (Figure 4.7) a permis un bon contrôle de la polymérisation de l'AMA dans le méthanol,[15] l'éthanol[16], le toluène[17] et le 1,4-dioxane.[18]

Ces différents travaux ont montré l'obtention de courts macroRAFT présentant des masses molaires de 2000 à environ 10000 g mol^{-1}. Pelet *et coll.* se sont ensuite intéressés à la synthèse de PAMA de masses molaires élevées dans le méthanol et ont montré une bonne concordance des masses molaires théoriques et expérimentales pour des valeurs supérieures à 100 kg mol^{-1} ainsi que de faibles dispersités.[19] En utilisant un mélange eau/1,4-dioxane, la même équipe a observé une perte de contrôle de la polymérisation ainsi qu'une décoloration du milieu réactionnel qui s'accentuait avec une augmentation du pH. Les auteurs ont attribué ce résultat à la dégradation de la fonction thiocarbonylthio en milieu basique.

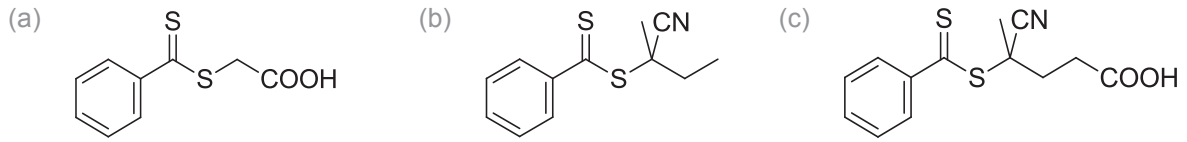


Figure 4.7 – Agents RAFT de type dithiobenzoate utilisés dans la polymérisation en solution de l'AMA.(a),[14] (b)[16, 17] et (c).[15, 18, 19]

C'est en utilisant un agent RAFT de type trithiocarbonate, le CTPPA, (Figure 4.1) moins sensible à l'hydrolyse que la polymérisation RAFT de l'AMA en milieu aqueux a pu être réalisée par Chaduc *et coll.*[20] Pour des conditions expérimentales identiques, la polymérisation dans l'eau est plus rapide que dans le méthanol ou le dioxane. La polymérisation est bien contrôlée et des macroRAFT PAMA de faibles dispersités jusqu'à des M_n de 90 kg mol^{-1} ont été obtenus. Outre le fait qu'aucun solvant organique n'est nécessaire dans ce procédé, la polymérisation peut être menée jusqu'à conversion complète pour obtenir un macroRAFT en milieu aqueux directement utilisable sans purification pour une étape de polymérisation ultérieure.

Polymérisation par RAFT de l'AMA dans l'eau

La polymérisation dans l'eau de l'AMA à 80 °C en présence de CTPPA avec l'ACPA comme amorceur a été réalisée suivant le protocole issu de la littérature (Figure 4.8).[20] La cinétique et le contrôle de la polymérisation ont été étudiés dans une première synthèse (EV159, Tableau 4.3). Différents lots de macroRAFT PAMA-TTC$_3$ de masse molaire comprise entre 2000 et 4000 g mol^{-1} ont ensuite été synthétisés jusqu'à conversion complète suivant un temps de réaction déterminé à partir de cette première cinétique. Les conditions et résultats expérimentaux des polymérisations sont présentés au Tableau 4.3.

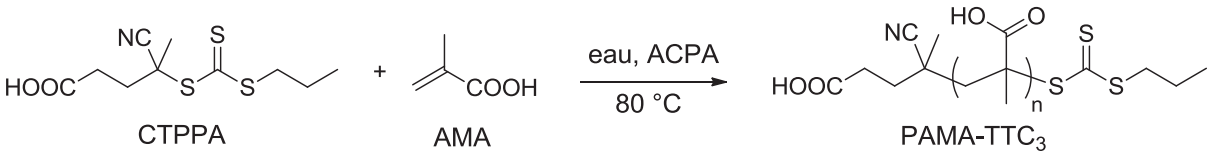


Figure 4.8 – Schéma réactionnel de la synthèse de macroRAFT PAMA-TTC$_3$.

Tableau 4.3 – Conditions et résultats expérimentaux de la synthèse de macroRAFT PAMA-TTC$_3$ en solution dans l'eau à 80 °C amorcée par l'ACPA en présence de CTPPA avec $[CTPPA]_0/[ACPA]_0 = 10$.

Exp.	$[MAA]_0$ (mol L^{-1})	$[CTPPA]_0$ (mol L^{-1})	$[ACPA]_0$ (mol L^{-1})	Temps (min)	Conv.[a] (%)	DP_n^{th}	M_n (g mol^{-1})		$Đ$ [c]
							M_n^{th} [b]	M_n^{exp} [c]	
EV159	0,95	$4,7 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-3}$	300	100	20	2011	2300	1,18
EV197	0,95	$4,7 \times 10^{-2}$	$4,7 \times 10^{-3}$	305	100	20	2019	2500	1,29
EV213	0,94	$2,1 \times 10^{-2}$	$2,4 \times 10^{-3}$	245	100	44	4085	3800	1,19
EV238	0,94	$4,7 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-3}$	305	100	20	2008	2300	1,20
EV268	0,97	$4,7 \times 10^{-2}$	$4,8 \times 10^{-3}$	305	99	20	2039	2400	1,16
EV279	0,93	$4,5 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-3}$	305	99	21	2060	2000	1,18

[a] La conversion en acide méthacrylique a été déterminée par RMN ^{1}H dans le D_2O.
[b] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale M_n^{th} = ($[AMA]_0$ × conversion × MW(AMA)) / $[CTTPA]_0$ + MW(CTPPA).
[c] La masse molaire moyenne en nombre du polymère méthylé, M_n^{PMAMe}, et la dispersité $Đ$ ont été déterminées par CES dans le THF à partir d'une calibration PMAMe. La contribution des méthyles a ensuite été soustraite pour obtenir la masse molaire moyenne en nombre du PAMA : M_n^{exp} = (MW(AMA) / MW(MAMe)) × (M_n^{PMAMe} – MW(CTTPA)) + MW(CTTPA).

Le suivi de la conversion par RMN ^{1}H montre que la polymérisation débute rapidement après l'immersion du réacteur dans le bain d'huile à 80 °C (Figure 4.9 – a). La période d'induction de la polymérisation de l'AMA en présence de CTPPA dans l'eau à 80 °C (proche de 30 min) ne peut être déterminée ici car la conversion est déjà de 28 % au premier prélèvement à 45 min de réaction. Une conversion complète est atteinte en 5 h.

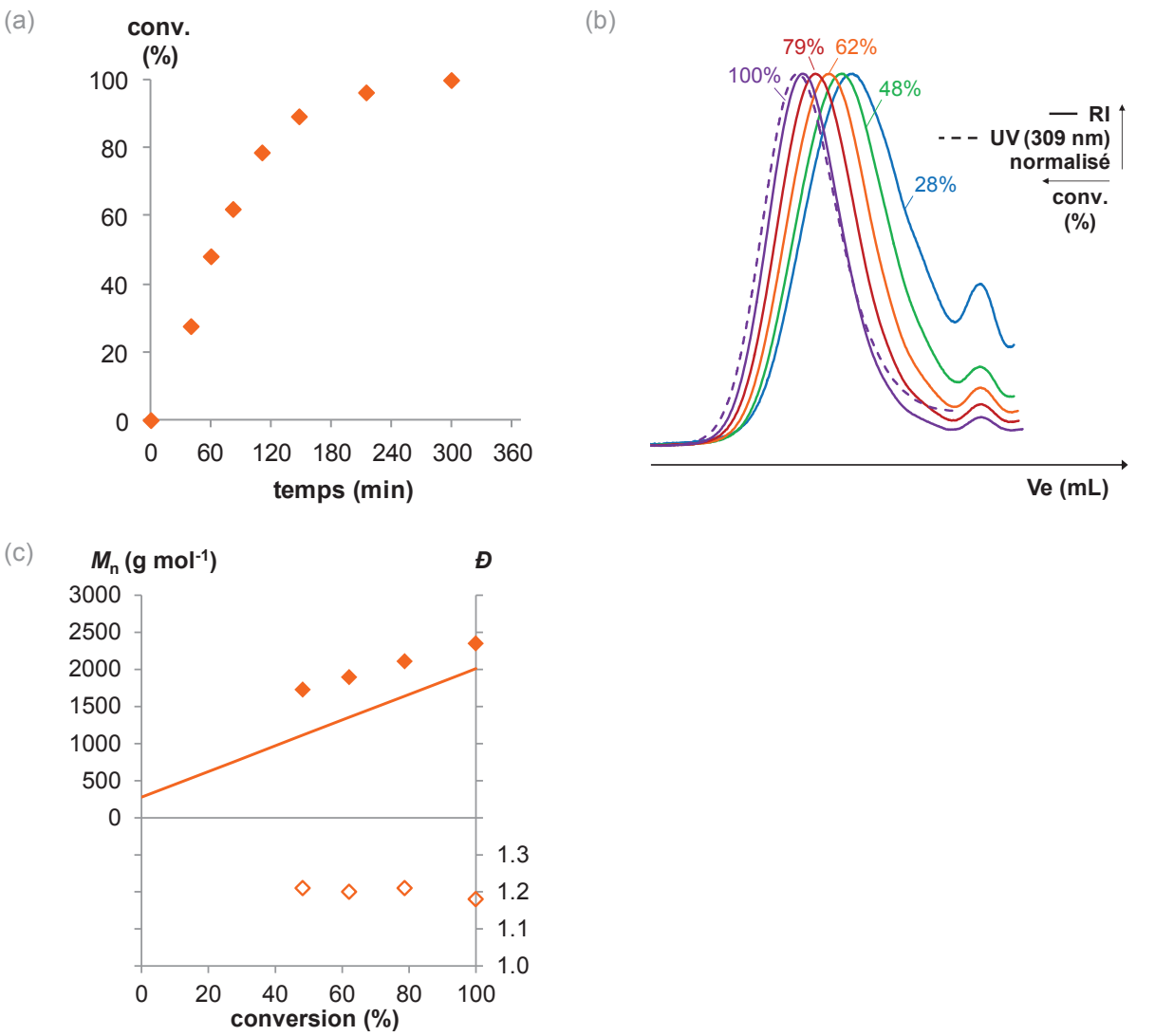


Figure 4.9 – Polymérisation de l'AMA dans l'eau à 80 °C en présence de CTPPA avec l'ACPA comme amorceur (EV159 au Tableau 4.3). Suivi de la conversion en fonction du temps (a) et évolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (RI et UV) (b) et des M_n^{th}, M_n^{exp} et dispersités $Đ$ (—,◆,◇) (c) en fonction de la conversion en monomère.

La Figure 4.9 – b montre le déplacement des chromatogrammes des échantillons méthylés qui ont été prélevés en cours de polymérisation vers les plus hautes masses molaires avec la conversion. Les petits pics aux faibles masses dus à la méthylation des échantillons sont à nouveau visibles comme lors de la synthèse du PAA-TTC_3. De même qu'avec le PAA-TTC_3, la superposition des signaux RI et UV (λ = 309 nm) montre que l'ensemble des chaînes de PAMA sont bien fonctionnalisées par la fonction trithiocarbonate jusqu'à la conversion finale.

Les masses molaires moyennes en nombre, M_n, des macroRAFT reportées dans le Tableau 4.3 ont été déterminées à partir d'une calibration PMAMe après soustraction de la contribution des groupements méthyles. Les valeurs expérimentales évoluent bien linéairement avec la conversion mais elles sont légèrement supérieures aux valeurs théoriques (Figure 4.9 – c). Cet écart avait été également observé par Chaduc *et coll.* et s'atténuait lorsque les masses molaires visés des

macroRAFT PAMA-TTC_3 augmentaient.[20] A faibles conversions, ceci pourrait être dû aux pics de méthylation qui induisent une troncature des pics en CES. Mais ce n'est plus le cas à plus hautes conversions, et l'écart pourrait être le résultat d'une efficacité limitée de l'agent RAFT CTPPA. En conclusion, les résultats des analyses obtenus par RMN ^1H et par CES concordent parfaitement avec la littérature et montrent l'obtention de macroRAFT PAMA-TTC_3 de faible dispersité ($Đ$ < 1,2).

Etude de la stabilité de la fonction trithiocarbonate du macroRAFT PAMA-TTC_3

Dans des conditions identiques de pH (8) et de température (80 °C), Chaduc *et coll.* font état d'une différence de stabilité entre le PAA-TTC_3 et le PAMA-TTC_3.[5] Lorsque la fonction trithiocarbonate du PAMA-TTC_3 est hydrolysée significativement (36 % de perte en 30 min), celle du PAA-TTC_3 n'est que faiblement dégradée (6 % de perte en 5 h). L'évolution des spectres d'absorption obtenus en spectroscopie UV-vis (Figure 4.10 – a) montre effectivement une dégradation rapide de la fonction trithiocarbonate du macroRAFT PAMA-TTC_3 à 70 °C et à pH = 8,1 (valeur du pH d'une solution de [PAMA-TTC_3] = 0,98 mmol L^{-1} et [TSPP] = 35 mmol L^{-1}) dans nos conditions initiales de polymérisation. En traçant l'évolution de l'intensité de la bande d'absorption à 309 nm en fonction du temps, il apparait que la perte relative de la fonction trithiocarbonate est de 36 % après 3 h de chauffage (Figure 4.10 – b). Après 5 h, 54 % des fonctions trithiocarbonates sont encore présentes contre seulement 14 % à 80 °C à ce même pH.[3] A pH = 8, plus la température est élevée, plus la fonction trithiocarbonate se dégrade rapidement.

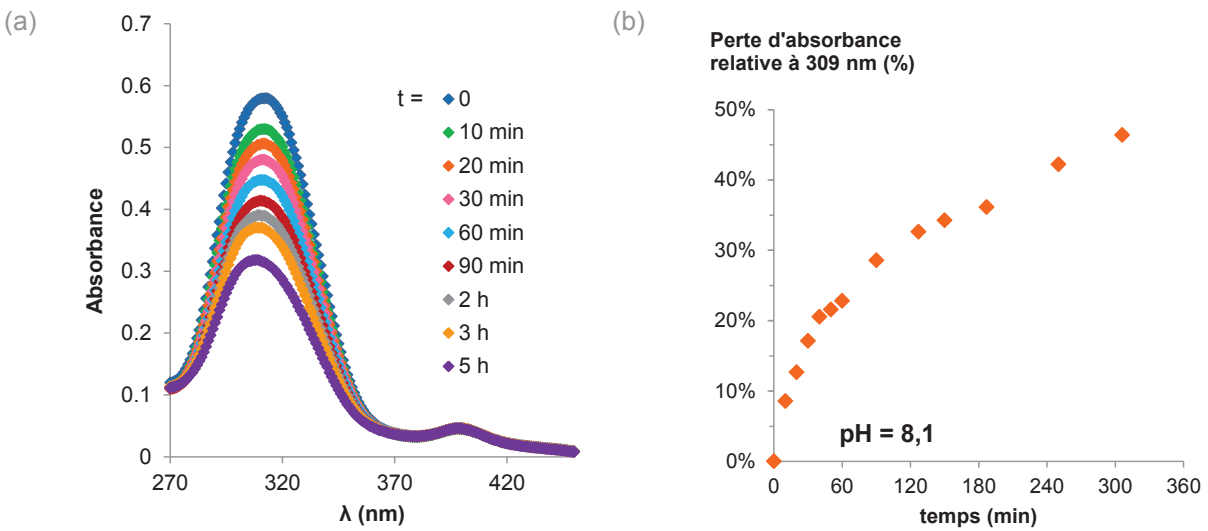


Figure 4.10 – Spectroscopie UV-vis d'une solution aqueuse de macroRAFT PAMA-TTC$_3$ (EV268, [PAMA-TTC$_3$] = 0,98 mmol L^{-1}) en présence de TSPP ([TSPP] = 35 mmol L^{-1}) à 70 °C à pH = 8,1. Spectres d'absorption UV-vis (a) et perte d'absorbance relative à 309 nm en fonction du temps (b).

Mesure du pKa du macroRAFT PAMA-TTC$_3$

La littérature décrit un changement de conformation particulier des chaînes de PAMA en fonction du pH.[3, 21] Une transition d'une conformation en pelote à celle de chaînes déployées en solution s'opère entre le pH = 4 et 6 a été montré par Ruiz-Pérez *et coll.* pour des polymères de hautes masses molaires (72 et 80 kg mol^{-1})[21] et ce comportement a été confirmé plus tard par Chaduc *et coll.* pour des macroRAFT de masse molaire inférieure à 5000 g mol^{-1}.[3] Lorsque des particules sont constituées d'une chevelure de PAMA, le type de conformation dans laquelle se trouvent les chaînes de PAMA a une influence sur la stabilité colloïdale du latex. Ainsi, lors de l'utilisation de macroRAFT PAMA-TTC$_3$ pour la polymérisation en émulsion du styrène, entre 6 et 10 %$_{mass}$ de coagulum se forme à pH < 4 contre seulement 3 %$_{mass}$ pour un pH > 5.[3] Il est donc intéressant de connaître le pKa de notre macroRAFT PAMA-TTC$_3$ afin de pouvoir faire un lien entre le degré d'ionisation du macroRAFT, le pH des latex et leur stabilité colloïdale. Or, dans la littérature, le pKa mesuré pour des polymères de PAMA varie suivant la conformation de la chaîne (linéaire ou cyclique), le degré de polymérisation, l'accessibilité des fonctions acides carboxyliques (immobilisation sur une surface, densité de greffage, réticulation) et de la force ionique soit des valeurs allant de 5 à 7.[22-26] Un titrage acido-basique du macroRAFT PAMA-TTC$_3$ (EV279, Tableau 4.3, M_n^{exp} = 2000 g mol^{-1}) a donc été réalisé selon la méthode décrite en annexe A.3. Le pKa mesuré pour le macroRAFT PAMA-TTC$_3$ est de 5,9.

4.3.2 Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de PAMA-TTC$_3$

La stabilisation de latex par un macroRAFT PAMA n'a été que très peu étudiée. Les premiers travaux sont ceux de Wi *et coll.* avec l'utilisation d'un macroRAFT PAMA de type dithiobenzoate dans la polymérisation en émulsion du styrène.[27] Des latex de PS stables sont obtenus à 10 % de taux de solide en présence de 0,2 à 2 $\%_{mass}$ de macroRAFT. Il est cependant difficile de tirer des informations de ces travaux car la masse molaire en masse du macroRAFT obtenue en CES aqueuse serait de 316 g mol^{-1} selon les auteurs et l'amorceur utilisé est l'AIBN, amorceur organosoluble ce qui est inhabituel en polymérisation en émulsion.

Par la suite, des travaux détaillés ont été réalisés au C2P2 par Chaduc *et coll.* qui ont employé le PAMA-TTC$_3$ dans la polymérisation en émulsion *ab initio* du styrène, de l'ABu et du MAMe avec l'ACPA comme amorceur.[3] Dans le cas du styrène, des latex stables constitués de particules polydisperses en taille ont été obtenus en conditions basiques avec un contrôle limité de la polymérisation. Au contraire en conditions acides, la formation de particules isométriques est observée avec un bon contrôle de la polymérisation mais conduisant à des latex avec 3 à 10 $\%_{mass}$ de coagulum. A pH faible, la conformation repliée adoptée par le PAMA et sa relative hydrophobie permettrait une concentration locale en monomère hydrophobe au voisinage du macroRAFT plus importante qu'en conditions basiques (où la chaîne de polymère du macroRAFT est plus déployée) ce qui permettrait une consommation rapide du monomère et un bon contrôle de la polymérisation. Enfin, à pH élevé la fonction trithiocarbonate peut être hydrolysée et aboutir à du PAMA résiduel dans le milieu de polymérisation.

Selon les résultats décrits dans la littérature et notre objectif étant l'atteinte d'une bonne stabilité colloïdale, nous avons travaillé à pH élevé en présence de TSPP. En début de polymérisation, le pH de la solution aqueuse de macroRAFT et de TSPP est de 8, et les latex ont un pH final proche de 6 en raison de l'acidification du milieu lors de la polymérisation en émulsion du VDC. De plus, il faut rappeler ici qu'il est intéressant d'obtenir une bonne stabilité colloïdale tout en limitant la quantité de macroRAFT hydrophile pour éviter d'augmenter la sensibilité à l'eau des films et ne pas dégrader, voire améliorer les propriétés barrières.

Après avoir testé le pouvoir stabilisant du macroRAFT PAMA-TTC$_3$ à un taux de solide visé de 25 % (EV283, Tableau 4.4), des expériences ont été réalisées pour produire des latex plus conformes à notre cahier des charges, c'est-à-dire des latex à haut taux de solide et stabilisés avec une quantité minimale de macroRAFT. Le VDC et l'AMe sont utilisés dans un ratio molaire de 89/11 car c'est cette composition qui permet d'obtenir de bonnes propriétés barrières tout en permettant une bonne mise en œuvre du polymère.

Tableau 4.4 – Conditions expérimentales et caractéristiques des copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe avec 11 $\%_{mol}$ d'AMe conduites en présence de macroRAFT PAMA-TTC_3 à 70 °C.

Exp.	PAMA-TTC_3			τ [c] (%)	[PAMA-TTC_3]$_0$ (mmol L_{H2O}^{-1}) [d]	$[APS]_0$ (mmol L_{H2O}^{-1}) [d]	$[TSPP]_0$ (mmol L_{H2O}^{-1}) [d]	n_0 (M) / n_0 (PAMA-TTC_3)	Temps (h)	Conv.[e] ($\%_{mass}$)	M_n^{PS} [f] (kg mol^{-1})	$Đ$ [f]	Coag. [g] (%)	D_z [h] (nm)	Poly [h]	pH du latex
	Réf.	M_n^{exp} [a] (g mol^{-1})	$\%_{mass}$ [b]													
EV283	EV279	2000	0,34	26	0,59	3,88	30	6089	2,0	100	30,1	3,0	0,8	118	0,01	6,0
EV198	EV197	2500	0,30	40	0,83	3,98	35	8571	2,8	100	61,7	2,9	2,8	144	0,03	6,2
EV240	EV238	2300	0,30	40	0,86	3,80	24	8044	3,1	95	57,1	2,7	1,9	148	0,05	6,2
EV239	EV238	2300	0,31	40	0,87	3,83	10	7889	2,8	85	59,9	2,4	9,5	211	0,21	4,6
EV214	EV213	3800	0,62	39	1,04	3,81	35	6397	2,9	100	62,7	2,8	2,5	136	0,08	6,2

[a] Masse molaire moyenne en nombre expérimentale du PAMA-TTC_3.
[b] Pourcentage de PAMA-TTC_3 : $\%_{mass} = m_0$ (PAMA-TTC_3) / m_0 (M) × 100.
[c] Taux de solide τ (%) = m_0 (M) / m_0 (latex) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe).
[d] mol L_{H2O}^{-1} est la concentration calculée à partir du volume d'eau.
[e] Conversion globale massique en monomères déterminée par gravimétrie.
[f] Masse molaire moyenne en nombre et dispersités déterminées par CES dans le THF via une courbe de calibration à base d'échantillons standards de PS. Les M_n correspondent au polymère méthylé.
[g] Pourcentage de coagulum : coag. = m (coagulum) / [m_0 (M) + m_0 (PAMA-TTC_3)] × 100.
[h] D_z est le diamètre moyen des particules et Poly le facteur de polydispersité obtenus par DDL.

Comme le montre la faible quantité de coagulum obtenue (moins de 1 $\%_{mass}$ par rapport à la masse initiale de monomères et de macroRAFT introduite), à l'issu de la polymérisation EV283 (Tableau 4.4) la stabilité colloïdale du latex dont le pH est de 6 est excellente avec seulement 0,3 $\%_{mass}$ de PAMA-TTC_3. Les particules sont isométriques (Poly = 0,01) avec un diamètre moyen de 118 nm mesuré par DDL. La dispersité obtenue est importante ($Đ$ = 3) car le chromatogramme du polymère final présente une trainée aux faibles masses (Figure 4.11).

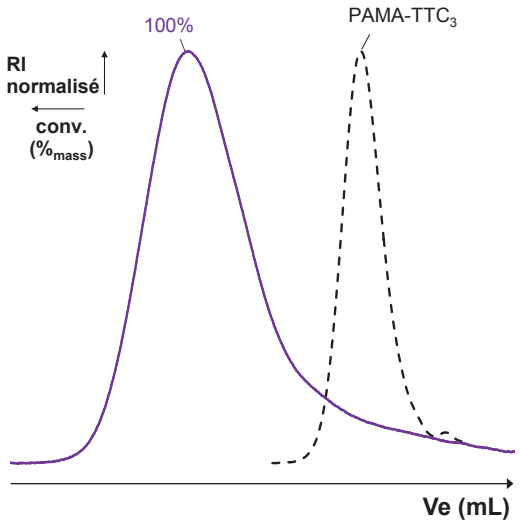


Figure 4.11 – Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe (avec 11 $\%_{mol}$ d'AMe) à τ = 25 % en présence de 0,34 $\%_{mass}$ de PAMA-TTC_3 (EV283, Tableau 4.4). Superposition des chromatogrammes d'exclusion stérique du polymère final et du macroRAFT PAMA-TTC_3.

Le TSPP permet de conserver un pH final du latex suffisamment élevé. De cette manière, le PAMA reste en partie sous forme ionisée et adopte une conformation suffisamment déployée dans l'eau pour assurer une bonne stabilisation du latex. Néanmoins, nous avons montré précédemment l'hydrolyse partielle de la fonction trithiocarbonate du macroRAFT PAMA-TTC_3 à un pH de 8 et à 70 °C. Ceci peut poser un problème car si des chaînes de macroRAFT perdent leur extrémité réactive, elles ne participeront pas à la polymérisation et se retrouveront libres dans le sérum du latex. Cependant, la nucléation intervient avant 1 h de réaction, moment où les fonctions trithiocarbonates vont être enterrées au cœur des particules. De plus, le pH a déjà diminué à ce moment de la polymérisation jusqu'à une valeur de 6 où les fonctions trithiocarbonates sont moins sujettes à l'hydrolyse. Ces deux éléments nous permettent de penser que la perte de 23 % des extrémités réactives du macroRAFT mesuré à 70 °C à pH = 8,1 est une valeur largement surestimée en polymérisation en émulsion (§ Etude de la stabilité de la fonction trithiocarbonate du macroRAFT PAMA-TTC_3, p. 138).

Pour statuer sur la présence résiduelle de macroRAFT non réagi, des mesures de tension de surface des latex ont été réalisées. La tension de surface du latex de 72,3 mN m^{-1} est égale à celle de l'eau. Or, une solution aqueuse de macroRAFT à une concentration aussi faible que 2 × 10^{-7} mol L^{-1}, ne conduit pas à cette valeur (Figure 4.12). Cela signifie qu'il n'y a pas, ou une quantité négligeable, de macroRAFT résiduel dans le sérum du latex et que toutes les chaînes de PAMA sont liées de manière covalente aux particules.

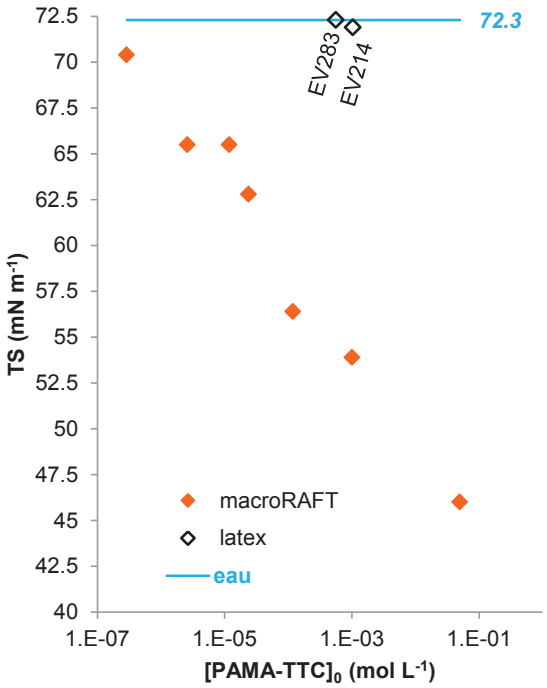


Figure 4.12 – Mesures de la tension de surface (TS) de différents latex synthétisés en présence de TSPP (◇, EV283 et EV214, Tableau 4.4) et d'une solution aqueuse de macroRAFT PAMA-TTC_3 en fonction de la concentration initiale en PAMA-TTC_3 (◆).

Augmentation du taux de solide visé à 40 %

Le même pourcentage massique de macroRAFT (0,3 $\%_{mass}$) a été utilisé dans une polymérisation où le taux de solide visé était de 40 % (EV198, Tableau 4.4). La taille des particules augmente légèrement ainsi que le taux de coagulum (2,9 $\%_{mass}$). La masse molaire moyenne en nombre du bloc stabilisant de PAMA utilisé jusqu'à présent était entre 2000 et 2500 g mol^{-1}. Un latex a été synthétisé en présence d'un macroRAFT de masse molaire plus importante de 3800 g mol^{-1} (EV214, Tableau 4.4) avec une concentration molaire proche de celle utilisée avec les macroRAFT dont la masse molaire est proche de 2000 g mol^{-1}. Il s'avère que la stabilité colloïdale n'est pas améliorée lorsque la masse molaire du bloc stabilisant hydrophile des particules est plus importante (la quantité de coagulum est similaire).

Il est important de noter ici qu'à un pH proche de 6, le macroRAFT PAMA-TTC_3 est un meilleur stabilisant des latex de PVDC que le PAA-TTC_3. L'utilisation de seulement 0,3 $\%_{mass}$ d'un macroRAFT

PAMA-TTC_3 de 2500 g mol^{-1} a permis de synthétiser un latex stable de PVDC constitué de particules de taille relativement faible avec une proportion de 11 $\%_{mol}$ d'AMe à un taux de solide élevé de 40 % alors que dans ces mêmes conditions en présence de 0,5 $\%_{mass}$ de PAA-TTC_3 la stabilité colloïdale du latex était trop faible pour poursuivre la polymérisation jusqu'à conversion complète (EV286, Tableau 4.2). Un meilleur réamorçage du macroRAFT PAMA-TTC_3 ou un caractère plus hydrophobe de ce dernier par rapport au PAA-TTC_3 pourraient être à l'origine de cette stabilisation plus efficace des particules par le PAMA-TTC_3 mais il s'agit d'hypothèses devant être vérifiées.

Influence du pH

Comme ce qui avait été réalisé dans les polymérisations en émulsion conduites en présence de PAA-TTC_{12}, l'influence de la quantité de TSPP sur la stabilité colloïdale des latex synthétisés en présence de PAMA-TTC_3 a été étudiée. En diminuant la concentration de TSPP de 35 à 24 mmol L_{H2O}^{-1}, le pH final des latex (EV198 et EV240) est identique (6,2) avec une quantité de coagulum proche (2,9 et 1,8 $\%_{mass}$). Lorsque la concentration en TSPP est réduite à 10 mmol L_{H2O}^{-1} (EV239), la valeur du pH final du latex chute à 4,6 et la quantité de coagulum augmente de manière importante (9,5 $\%_{mass}$). La quantité de TSPP qui modifie le pH du latex obtenu a un impact important sur la stabilité colloïdale. En effet, le pH conditionne le degré d'ionisation du macroRAFT PAMA-TTC_3 et lorsque ce dernier est trop faible, la stabilité colloïdale diminue conformément à ce que la littérature décrit. De plus, la conformation en pelote qu'adopte les chaînes de PAMA à des pH plus faibles contribuent également à une diminution de la stabilisation.

En conclusion, à un pH supérieur à 6 permettant au macroRAFT PAMA-TTC_3 d'être suffisamment ionisé, il est possible d'obtenir des latex auto-stabilisés de PVDC sans tensioactif moléculaire avec une bonne stabilité colloïdale.

4.4 Stabilisation avec du PSSNa-$TTC_{3/4}$

4.4.1 Synthèse de macroRAFT PSSNa-$TTC_{3/4}$

Polymérisation RAFT du SSNa

La littérature concernant la polymérisation par RAFT du SSNa est assez restreinte.[28-32] Le premier exemple de synthèse de macroRAFT PSSNa a été réalisé dans l'eau avec comme amorceur l'ACPA à 70 °C en présence de l'acide 4-cyano-4-((phénylcarbonothioyl)thio) pentanoïque. La masse molaire du polymère obtenu était de 8000 g mol^{-1} avec une dispersité $Đ$ de 1,3.[28] En utilisant les mêmes conditions expérimentales, Mitsumaki *et coll.* ont montré que les masses molaires expérimentales évoluaient linéairement avec la conversion et qu'elles étaient proches des valeurs théoriques.[29] Yeole *et coll.* ont également suivi ce protocole pour synthétiser des macroRAFT PSSNa.[31, 32] Dans tous ces travaux, les auteurs ne font pas mention de la solubilité de l'agent RAFT en milieu aqueux. Mertoglu *et coll.* ont utilisé un agent RAFT de type dithiobenzoate hydrosoluble pour

la polymérisation du SSNa dans l'eau à 55 °C mais peu de détails sur la caractérisation du macroRAFT synthétisé sont fournis exceptée sa masse molaire de 22 kg mol^{-1}.[33] Au contraire, Barsbay *et coll.*[30] ont précisé que les polymérisations du SSNa sous irradiation γ à température ambiante ont été réalisées dans un mélange eau/MeOH : 93/7 (v/v), l'utilisation du MeOH permettant d'obtenir une solubilisation complète des agents RAFT. Deux agents RAFT ont été testés : l'acide 4-cyano-4-((phénylcarbonothioyl)thio) pentanoïque et l'acide 3-benzylsulfanylthiocarbonylsulfanyl propionique. La polymérisation du SSNa dans ces conditions en présence de l'agent RAFT de type dithiobenzoate a montré encore une fois les caractéristiques d'une polymérisation contrôlée. Ça n'a pas été le cas en présence de l'agent RAFT trithiocarbonate : les masses molaires n'évoluaient pas linéairement avec la conversion, les dispersités étaient élevées (entre 1,5 et 1,9).

La littérature exposée ci-dessus montre l'absence de résultats probants concernant le contrôle de la polymérisation du SSNa par des agents RAFT de type trithiocarbonate. Nous sommes partis de ce premier constat pour approfondir les recherches dans ce domaine et étudier la polymérisation du SSNa dans l'eau en présence d'un agent RAFT de type trithiocarbonate (GC1) portant un groupement Z thiobutyle (Figure 4.13). Cette étude est disponible dans dans l'annexe A.4 p. 230. La spectrométrie de masse MALDI-TOF a révélé la structure du macroRAFT attendue dont les caractéristiques (M_n et $Đ$) sont présentées dans le Tableau 4.5. Mais cette synthèse, comme toutes celles concernant la polymérisation RAFT du SSNa de la littérature, n'a pas été conduite jusqu'à conversion complète et une étape de purification (précipitation dans le THF) était donc nécessaire avant la caractérisation et l'utilisation du macroRAFT.

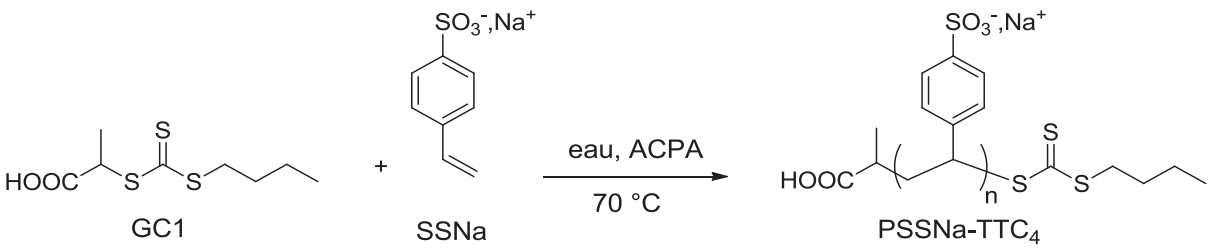


Figure 4.13 – Synthèse de PSSNa-TTC$_4$.

Une partie de ce chapitre est consacrée à la simplification du procédé en réalisant la polymérisation RAFT du SSNa dans l'eau toujours en présence d'un agent RAFT de type trithiocarbonate, le CTPPA et ce jusqu'à conversion complète (Figure 4.14). De cette manière, comme dans le cas de l'AMA ou de l'AA, nous nous affranchirions d'une étape de purification et le macroRAFT serait utilisable directement dans la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe.

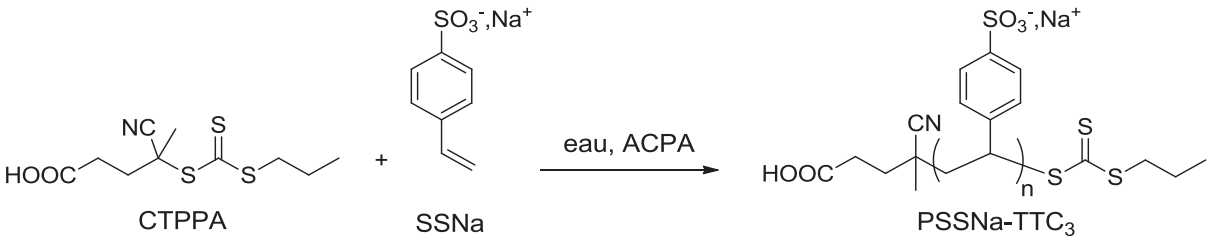


Figure 4.14 – Synthèse de PSSNa-TTC_3.

Les conditions de synthèses et caractéristiques de ces macroRAFT sont regroupées dans le Tableau 4.5. Les polymérisations ont été réalisées dans l'eau ultrapure avec l'ACPA comme amorceur. Le suivi de la conversion s'effectue par RMN ^{1}H avec comme référence interne le 1,3,5-trioxane. En début de polymérisation, le milieu est trouble car l'agent RAFT n'est pas soluble puis il devient limpide après 2 minutes de polymérisation.

Tableau 4.5 – Conditions et résultats expérimentaux de la synthèse de macroRAFT PSSNa-TTC$_3$ en solution aqueuse amorcée par l'ACPA en présence de CTPPA avec $[CTPPA]_0/[ACPA]_0 = 10$.

Exp.	$[SSNa]_0$ (mol L^{-1})	$[CTPPA]_0$ (mol L^{-1})	$[ACPA]_0$ (mol L^{-1})	T (°C)	Temps (min)	Conv.[a] (%)	$DP_{n,th}$	M_n (g mol^{-1})			$Đ$ [c]	$Đ$ [d]
								M_n^{th} [b]	M_n^{LS} [c]	M_n^{MALDI} [d]		
EV221 [e]	0,69	$7,2 \times 10^{-2}$	$6,9 \times 10^{-3}$	80	230	99	10	2247	-	1749	-	1,12
EV224 [e]	0,69	$7,0 \times 10^{-2}$	$7,1 \times 10^{-3}$	80	230	99	10	2309	-	2162	-	1,13
EV233 [e]	0,69	$3,3 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-3}$	80	165	99	20	4562	3900	-	1,02	-
EV262 [f]	0,69	$6,9 \times 10^{-2}$	$7,3 \times 10^{-3}$	70	300	99	10	2312	-	1870	-	1,13
EV244 [f]	0,68	$3,4 \times 10^{-2}$	$3,9 \times 10^{-3}$	70	300	99	20	4382	3500	-	1,02	-
EV252 [f]	0,69	$3,4 \times 10^{-2}$	$3,4 \times 10^{-3}$	70	300	99	20	4460	4000	-	1,03	-
EV263 [f]	0,69	$3,5 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-3}$	70	300	98	20	4299	4600	-	1,07	-
EV267 [f]	0,69	$3,4 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-3}$	70	305	99	20	4432	4800	-	1,18	-
EV275 [f]	0,69	$3,3 \times 10^{-2}$	$3,5 \times 10^{-3}$	70	300	98	20	4481	5100	-	1,21	-
EV254 [f]	0,70	$1,8 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-3}$	70	305	99	39	8343	7500	-	1,04	-
EV264 [f]	0,69	$1,6 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-3}$	70	300	98	44	9086	9100	-	1,04	-

[a] La conversion en styrène sulfonate de sodium a été déterminée par RMN ^{1}H dans le D_2O.
[b] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale : $M_n^{th} = ([SSNa]_0 \times \text{conversion} \times MW(SSNa)) / [CTTPA]_0 + MW(CTPPA)$.
[c] La masse molaire moyenne en nombre du polymère et la dispersité ont été déterminées par CES aqueuse équipée d'un détecteur multi-angle de diffusion statique de la lumière avec un $dn/dC = 0,195$.
[d] La masse molaire moyenne en nombre du polymère et la dispersité ont été déterminées par spectrométrie de masse MALDI-TOF.

Comme attendu, la polymérisation est d'autant plus rapide que la température est élevée : à 80 °C, une conversion de 99 % est atteinte en moins de 3 h alors que 5 h sont nécessaires à 70 °C (Figure 4.15 – a). Aucune différence de cinétique n'est observée à 70 °C pour des DP_n visés de 10 à 44 (Figure 4.15 – b).

Les masses molaires moyennes en nombre et la dispersité ($Đ$) des polymères sont déterminées par CES aqueuse équipée d'un détecteur multi-angle de diffusion statique de la lumière (λ = 658 nm) avec un dn/dC = 0,195.[34] Les polymères de M_n inférieures à 2000 g mol^{-1} n'ont pas pu être analysés par cette méthode car les colonnes utilisées ne sont pas adaptées aux faibles masses molaires. Nous avons alors analysé ces polymères par spectrométrie de masse MALDI-TOF en mode linéaire et en mode réflectron négatif.

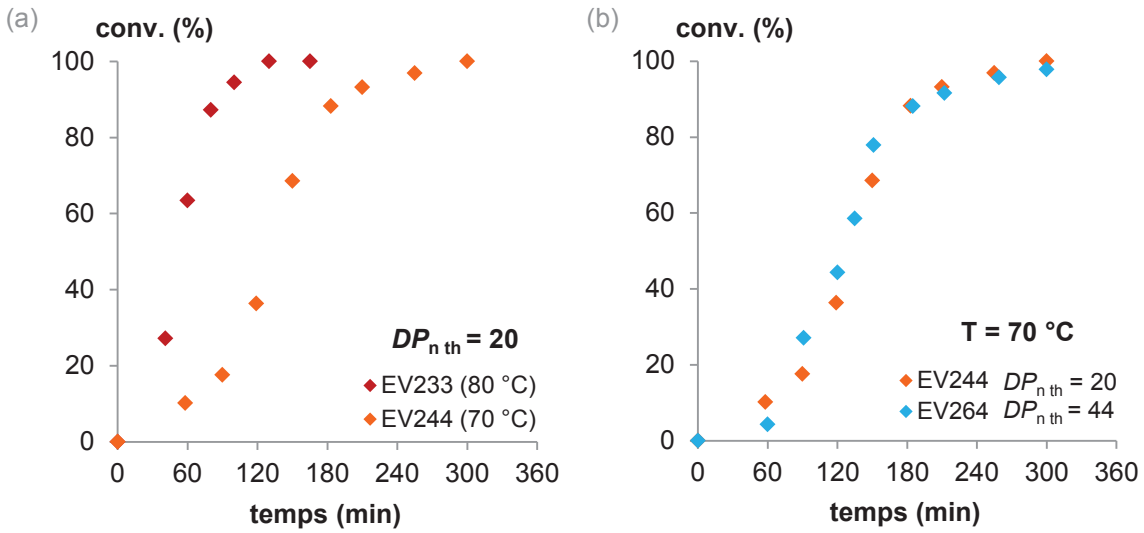


Figure 4.15 – Evolution de la conversion en fonction du temps lors des synthèses de PSSNa-TTC$_3$ (a) avec $[CTPPA]_0$ = 3 × 10^{-2} mol L^{-1} à 70 °C (◆ EV244) et 80 °C (◆ EV233), (b) à 70 °C avec [CTPPA]0 = 3,4 × 10^{-2} mol L^{-1} (◆ EV244) et [CTPPA]0 = 1,6 × 10^{-2} mol L^{-1} (◆ EV264).

Caractérisation des polymères de M_n < 2500 g mol^{-1} par spectrométrie de masse MALDI-TOF

Chaque échantillon a été au préalable dessalé sur une résine échangeuse de cations pour obtenir le polymère sous la forme PSSH (cf. chapitre 6). Le mode linéaire permet d'obtenir la masse molaire et la dispersité des polymères. Les masses molaires obtenues sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques. Les dispersités sont faibles ($Đ$ ≤ 1,13) (Tableau 4.5).

La Figure 4.16 présente le spectre obtenu en mode réflectron négatif. Un détail de la distribution isotopique des DP_n = 6 et 7 du polymère EV224 obtenue à l'aide d'une analyse en mode réflectron négatif est présenté à la Figure 4.17. La population majoritaire annotée avec un ● correspond bien à la structure du macroRAFT attendue (Figure 4.18 – a). En violet, il s'agit de l'anion dont tous les groupements sulfonates sont sous leur forme acide excepté un seul. Lorsqu'une fonction acide

sulfonique est sous forme de sulfonate de sodium la masse molaire est augmentée de 22 g mol^{-1} (suppression d'un proton et ajout d'un sodium). Malgré le dessalage préalable des échantillons, nous observons jusqu'à 5 unités sous forme de sulfonate de sodium par chaîne.

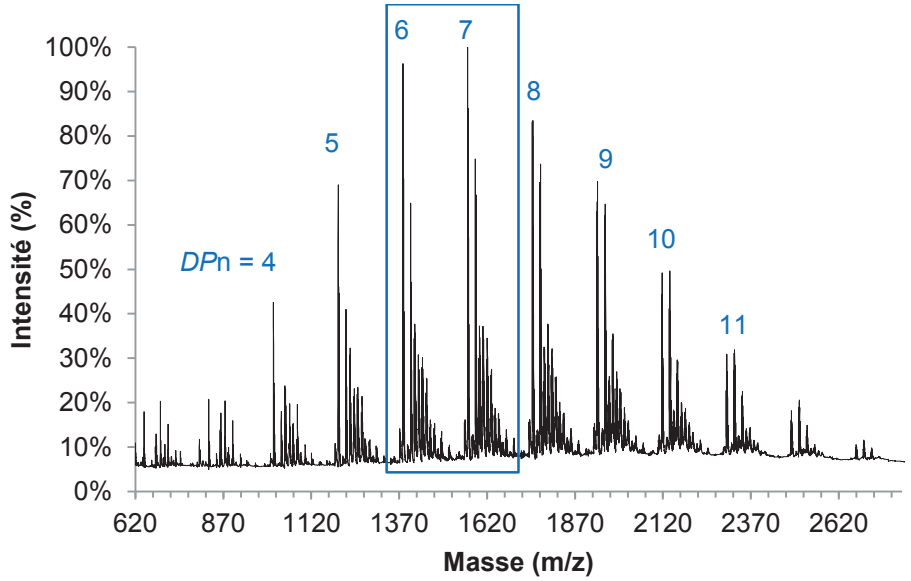


Figure 4.16 – Spectre de masse MALDI-TOF du PSSNa-TTC$_3$ (EV224, M_n^{MALDI} = 2162 g mol^{-1}) en mode réflectron négatif.

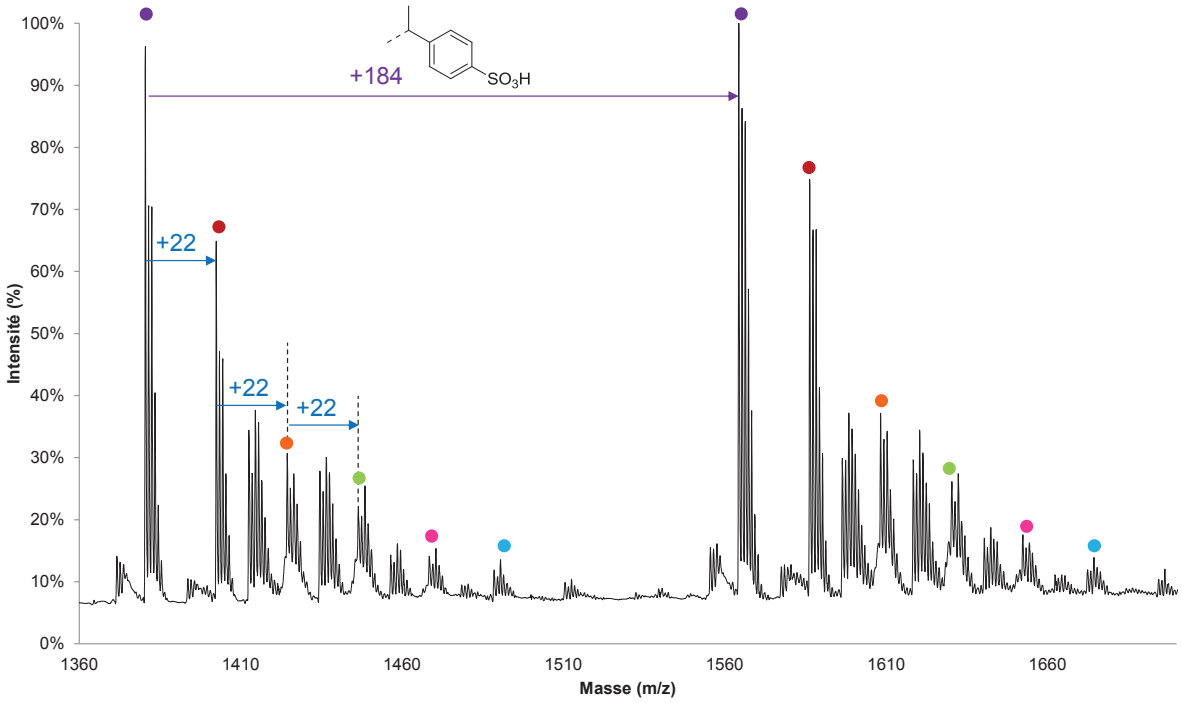


Figure 4.17 – Zoom des DP_n = 6 et 7 du spectre de masse MALDI-TOF de la Figure 4.16.

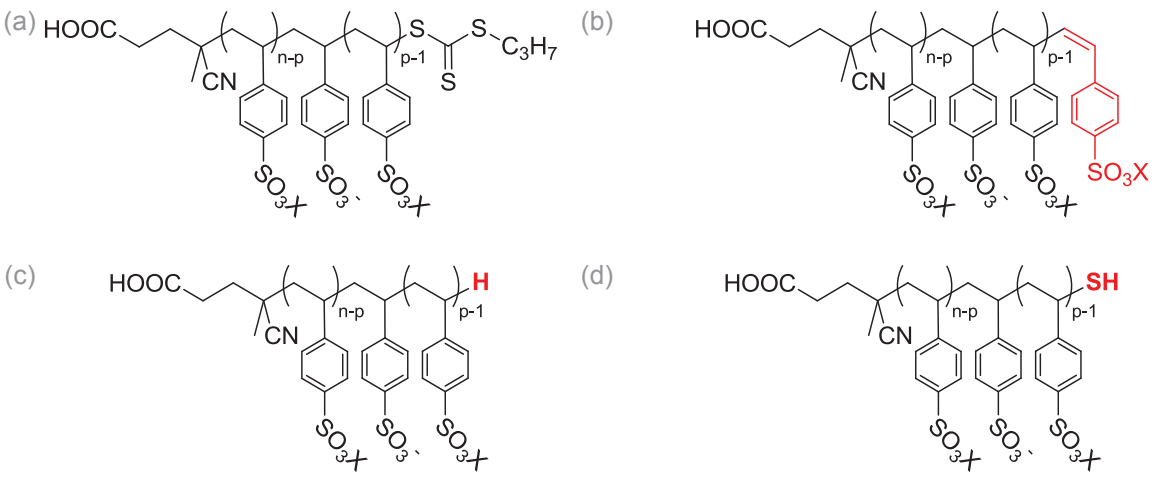
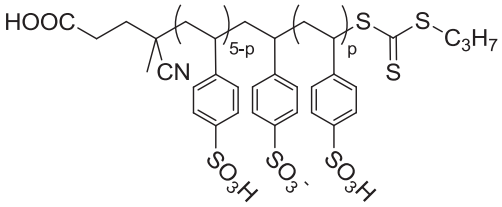
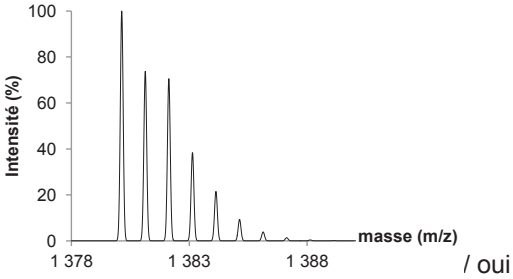
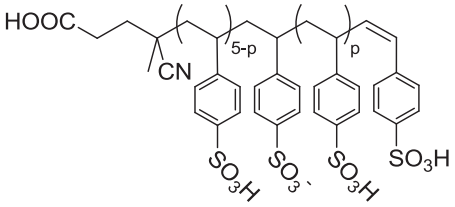
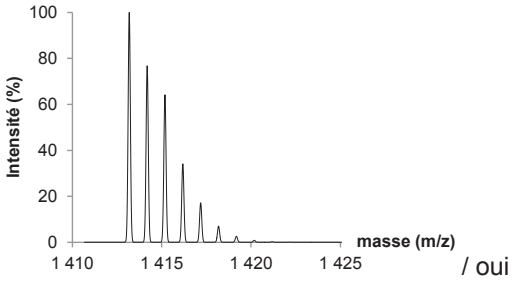
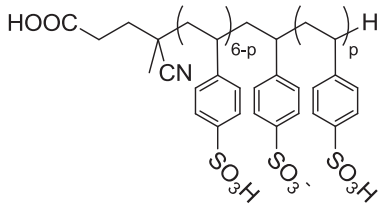
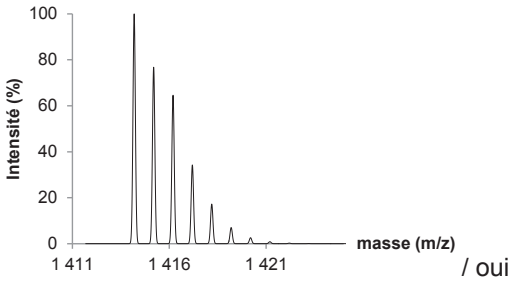
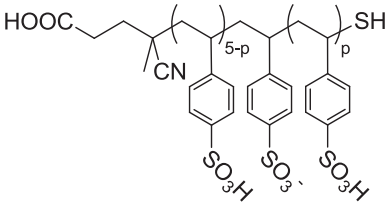
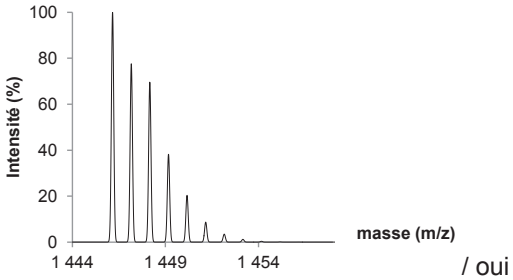


Figure 4.18 – Structure de l'anion macroRAFT PSSNa-TTC_3 noté ● (a) et des anions des populations ◆ (b), ▼ (c) et ★ (d) avec X = H ou Na.

En examinant de manière approfondie le spectre du PSSNa-TTC_3 (Figure 4.19), les espèces minoritaires qui apparaissent sont identiques à celles identifiés sur le spectre de masse MALDI-TOF du PSSNa-TTC_4 (Figure A.6, annexe A.4 p. 235). Les deux populations correspondant aux macromolécules b et c de la Figure 4.18 peuvent provenir de réaction de terminaison irréversible par dismutation ou de transfert de chaîne. La population de DP_n = 7 et notée avec un ★ (Figure 4.18 – d) possède la même structure que le macroRAFT mais dont le groupement thiopropyle a été substitué par une fonction thiol. Les macromolécules b, c et d peuvent également être le résultat de la fragmentation due à la spectrométrie de masse MALDI-TOF.[35-37]

Des pics (indiqués par **?**) restent non identifiés sur la Figure 4.19. La concordance des distributions isotopiques de chaque macromolécule avec les distributions isotopiques théoriques correspondant à ces structures a été vérifiée avec le logiciel IsoPro (Tableau 4.6).

Tableau 4.6 – Correspondance entre les distributions isotopiques obtenues en spectrométrie de masse MALDI-TOF en mode réflectron et les distributions théoriques des macromolécules identifiées.

Anion de la macromolécule	MW_{mi} [a] (g mol^{-1})	Distribution isotopique théorique [b] / concordance [c]
	1380,1	 / oui
	1412,2	 / oui
	1414,2	 / oui
	1446,2	 / oui

[a] Masse molaire monoisotopique (MW pour *molecular weight* en anglais) de la macromolécule correspondante.
[b] Distribution isotopique théorique obtenue avec le logiciel ISoPro.
[c] Concordance de la distribution isotopique théorique avec celle obtenue par l'analyse en mode réflectron négatif de la spectrométrie de masse MALDI-TOF (Figure 4.19).

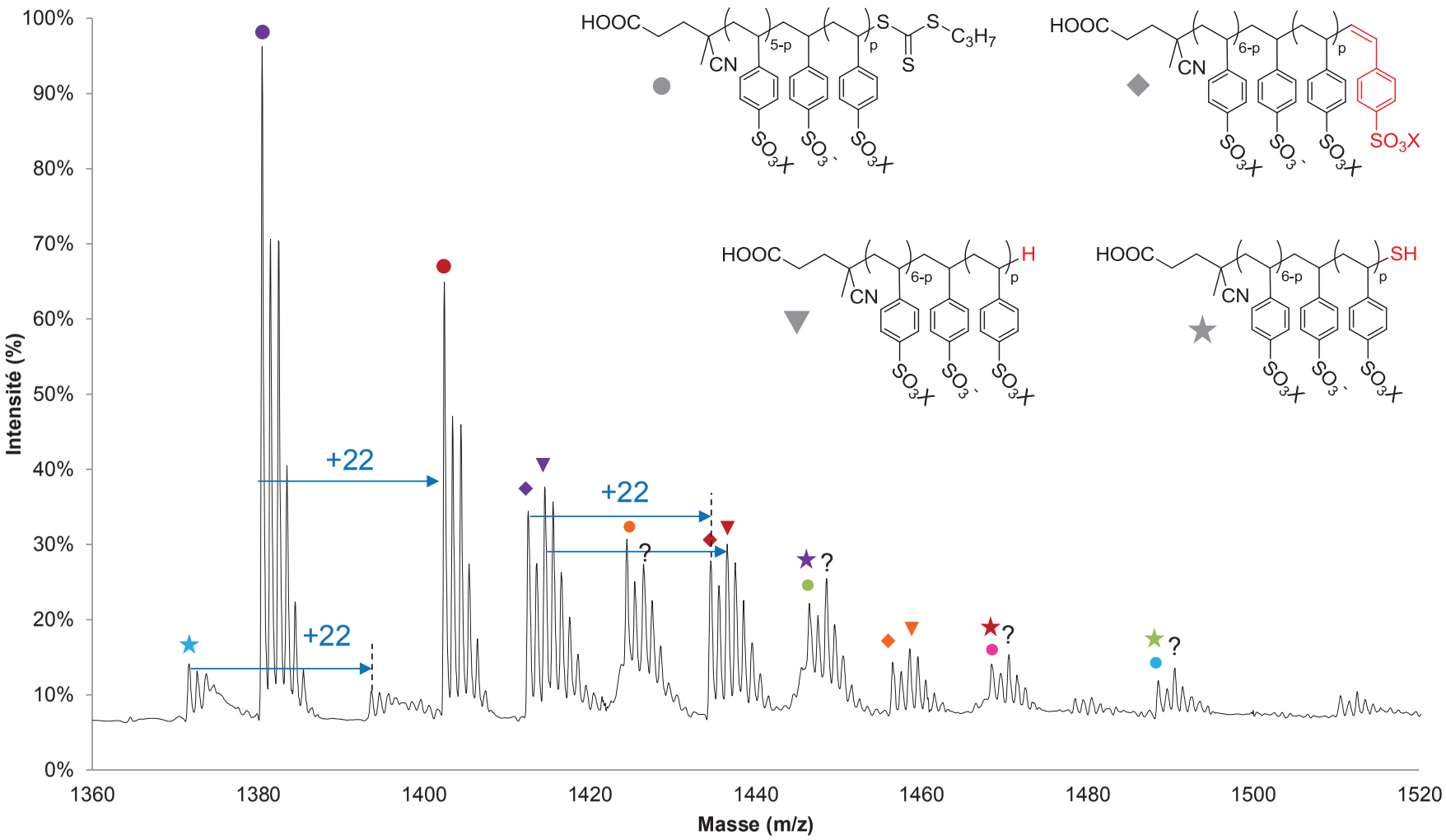


Figure 4.19 – Zoom de la distribution isotopique du DP_n = 6 du spectre de masse MALDI-TOF du PSSNa-TTC_3 (EV224) en mode réflectron négatif.Caractérisation des polymères de M_n > 2500 g mol^{-1} par CES aqueuse

C'est par CES aqueuse qu'ont été caractérisés les macroRAFT PSSNa-TTC$_3$ ayant une masse molaire supérieure à 2500 g mol^{-1} (Tableau 4.5). Le suivi détaillé de l'expérience EV264 est présenté ci-dessous à titre d'exemple. Les chromatogrammes d'exclusion stérique des échantillons prélevés au cours de la polymérisation du SSNa, sont étroits et symétriques et se déplacent vers les hautes masses molaires (Figure 4.20 – a). Les masses molaires expérimentales obtenues par CES aqueuse équipe d'un détecteur de diffusion statique de la lumière multi-angles (M_n^{LS}) évoluent linéairement avec la conversion et leurs valeurs sont proches de celles des masses molaires théoriques (M_n^{th}) avec de faibles dispersités ($Đ \leq 1{,}1$) (cf. Figure 4.20 – b).

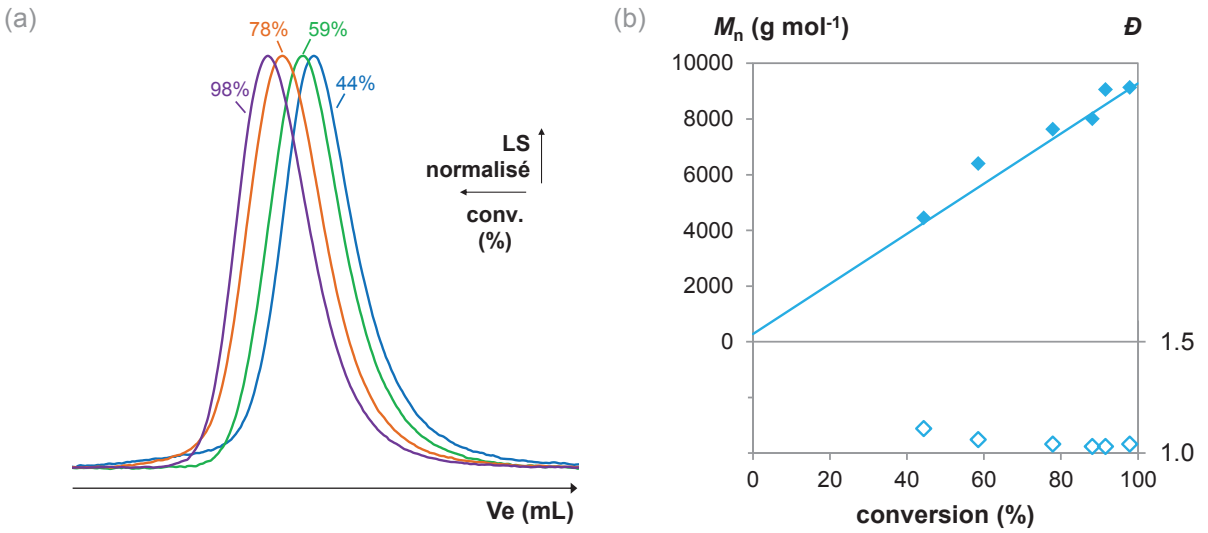


Figure 4.20 – Polymérisation du SSNa dans l'eau en présence de CTPPA à 70 °C avec l'ACPA comme amorceur (EV264). Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique (a), des M_n^{th}, Mn^{LS} et $Đ$ (—, ◆, ◇) (b) en fonction de la conversion en monomère.

Ces résultats associés à ceux de la spectrométrie de masse MALDI-TOF permettent de conclure sur la synthèse efficace de macroRAFT PSSNa-TTC$_3$ bien définis en solution aqueuse à conversion complète en présence de l'agent RAFT trithiocarbonate CTPPA.

Etude de la stabilité de la fonction trithiocarbonate du macroRAFT PSSNa-TTC$_3$

De même que pour les autres macroRAFT, la stabilité de la fonction trithiocarbonate du PSSNa-TTC$_3$ a été évaluée par spectroscopie UV-vis dans les conditions de son utilisation lors des copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe (à 70 °C et à pH = 4, valeur du pH initial de la solution aqueuse de PSSNa-TTC$_3$ avec [PSSNa-TTC$_3$] = 3,3 mmol L^{-1}). Les spectres d'absorption UV-vis des différents échantillons prélevés au cours du temps ne montrent pas de variation significative de l'intensité à 309 nm. La fonction trithiocarbonate du macroRAFT PSSNa-TTC$_3$ est donc stable à pH = 4 et à une température de 70 °C, soit pendant la synthèse du macroRAFT mais aussi lors de son utilisation en polymérisation en émulsion.

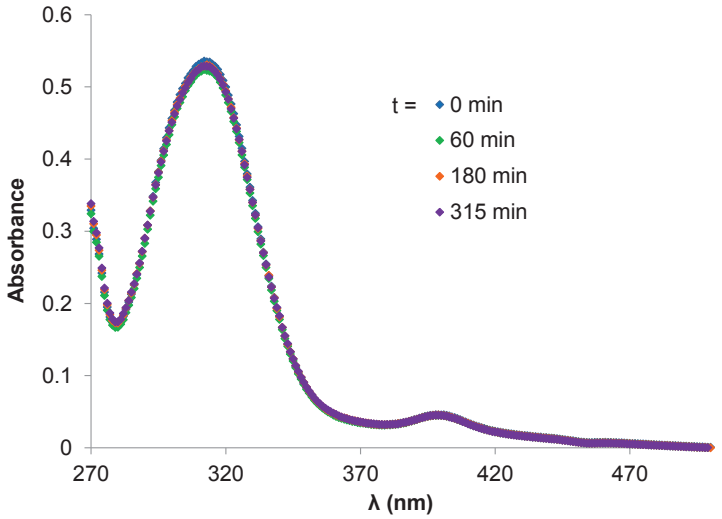


Figure 4.21 – Evolution des spectres d'absorption UV-vis d'une solution aqueuse de macroRAFT PSSNa-TTC_3 (EV267 – [PSSNa-TTC_3] = 3,3 mmol L^{-1}) à 70 °C à pH = 4 au cours du temps.

Extension de chaîne en solution aqueuse par le styrène sulfonate de sodium

Afin de vérifier le degré de fonctionnalisation des macroRAFT synthétisés, des extensions de chaîne à partir des polymères non purifiés ont été réalisées en solution aqueuse à 70 °C avec du SSNa. Les conditions de ces polymérisations sont présentées au Tableau 4.7.

Tableau 4.7 – Extensions de chaînes de macroRAFT PSSNa-TTC_3 en solution aqueuse à 70 °C par du SSNa avec l'ACPA comme amorceur et $[PSSNa\text{-}TTC_3]_0/[ACPA]_0$ = 9.

Exp.	PSSNa-TTC_3		$[SSNa]_0$ (mol L^{-1})	$[PSSNa\text{-}TTC_3]_0$ (mol L^{-1})	$[ACPA]_0$ (mol L^{-1})	$[SSNa]_0$ / $[PSSNa\text{-}TTC_3]_0$	Temps (min)	Conv.[a] (%)	M_n (g mol^{-1})		$Đ$ [c]
	Ref.	$M_{n,\,exp}$ (g mol^{-1})							M_n^{th} [b]	M_n^{LS} [c]	
EV265	EV263	4600	0,69	$3,3 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-4}$	207	360	95	45300	38200	1,06
EV266	EV264	9100	0,69	$3,5 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-4}$	199	360	97	48738	47600	1,05

[a] La conversion en styrène sulfonate de sodium a été déterminée par RMN ^1H dans le D_2O.
[b] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale : M_n^{th} = ($[SSNa]_0$ × conversion × MW(SSNa)) / $[PSSNa\text{-}TTC_3]_0$ + M_n^{LS} (PSSNa-TTC_3).
[c] La masse molaire moyenne en nombre du polymère, M_n^{LS}, et la dispersité, $Đ$, ont été déterminées par CES aqueuse équipée d'un détecteur multi-angle de diffusion statique de la lumière avec un dn/dC = 0,195 mL g^{-1}.

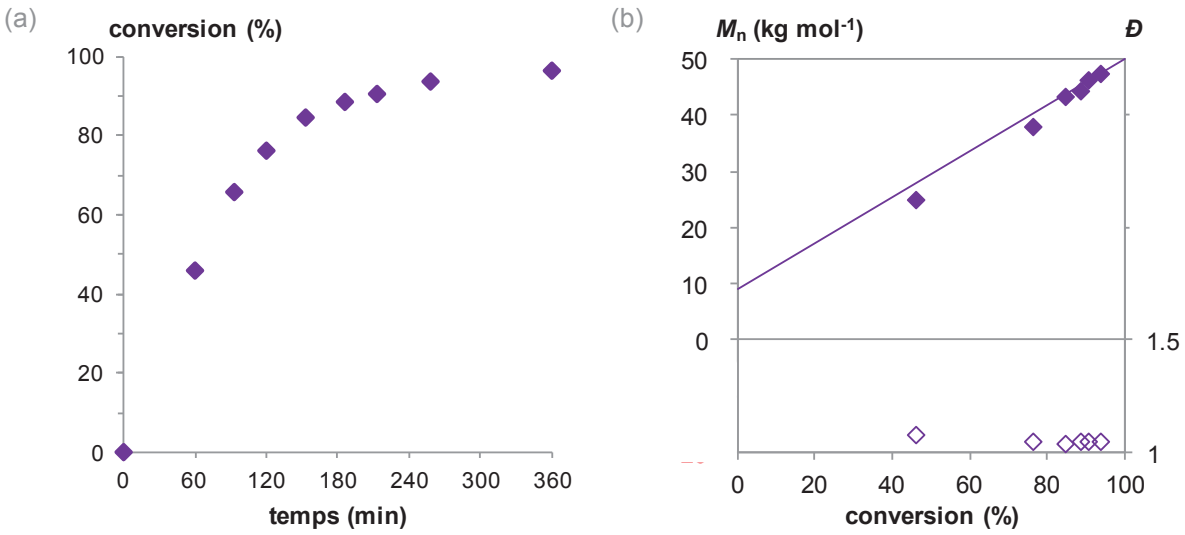


Figure 4.22 – Polymérisation du SSNa dans l'eau en présence de PSSNa-TTC$_3$ à 70 °C (EV266, Tableau 4.7). Evolution de la conversion en monomère en fonction du temps, (a) des M_n^{th}, M_n^{LS} et $Đ$ (—, ◆, ◇) en fonction de la conversion en monomère (b).

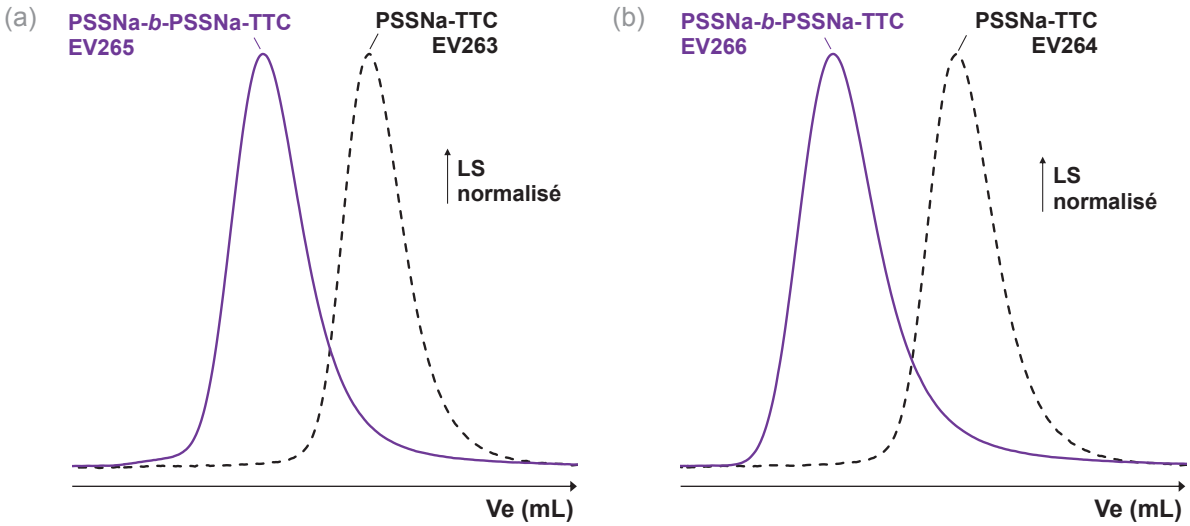


Figure 4.23 – Chromatogrammes d'exclusion stérique des extensions de chaînes des macroRAFT PSSNa-TTC$_3$ (a) EV263 et (b) EV264 en solution aqueuse à 70 °C en présence de SSNa et d'ACPA avec $[SSNa]_0$ = 0,69 mol L^{-1} et $[PSSNa\text{-}TTC_3]_0/[ACPA]_0$ = 9 (Tableau 4.7).

La polymérisation est rapide et une conversion quasi complète est atteinte en moins de 5 h (Figure 4.22 – a). Encore une fois, la polymérisation est contrôlée avec des M_n^{LS} qui évoluent linéairement avec la conversion et sont proches des valeurs théoriques accompagnées de faibles dispersités ($Đ$ < 1,1) (Figure 4.22 – b). L'analyse par CES aqueuse des polymères obtenus montre un déplacement de la distribution vers les plus hautes masses molaires et il n'apparait pas de macroRAFT résiduel (Figure 4.23).

Ceci témoigne du haut degré de fonctionnalisation des macroRAFT obtenus dans la première étape. De plus, l'absence de macroRAFT résiduel laisse penser que les populations ne comportant pas la fonction trithiocarbonate qui sont observées en spectrométrie de masse MALDI-TOF

(populations notées ◆ et ▼, Figure 4.18) sont les produits de la fragmentation due au laser et ne sont pas issues de réactions de terminaison irréversible par dismutation ou de transfert de chaîne durant la synthèse du macroRAFT PSSNa-TTC_3.

4.4.2 Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de PSSNa-$TTC_{3/4}$

Utilisation de macro-agent de contrôle à base de SSNa en polymérisation en émulsion pour la stabilisation de latex.

La stabilisation de latex sans tensioactif via l'utilisation de macro-agents de contrôle à base de SSNa a été très peu étudiée. Le seul exemple reporté concerne la polymérisation en émulsion du styrène en présence de macroRAFT PSSNa synthétisé à partir d'un agent RAFT de type dithiobenzoate.[31] Pour un même pourcentage massique (10 $\%_{mass}$) en macroRAFT, Yeole *et coll.* ont obtenu des particules de PS de diamètre 50, 150 et 200 nm avec des macroRAFT de masse molaire de 1200, 46800 et 116000 g mol^{-1} respectivement. A un même pourcentage massique, la stabilisation s'est montrée plus efficace en présence de macroRAFT de plus faibles masses molaires (1200 g mol^{-1}). Lorsque la quantité de macroRAFT utilisée diminue de 10 à 2 $\%_{mass}$ la vitesse de polymérisation augmente alors que la taille des particules augmente également et que leur nombre diminue. Cette observation est valable dans le cas des trois macroRAFT. Ceci va à l'encontre du phénomène de compartimentalisation qui conduit à une vitesse de polymérisation plus importante pour des particules plus petites et plus nombreuses. Le contrôle de la polymérisation n'a pas été étudié probablement du fait de l'absence de solvant commun pour les blocs de PS et PSSNa permettant d'analyser les copolymères par SEC. Enfin le taux de solide des latex stabilisés n'était que de 10 %.

Stabilisation de latex de PVDC avec des macroRAFT PSSNa-TTC_4

Des latex stables à des taux de solide élevés de 40 % ont déjà été obtenus en présence de macroRAFT sensibles au pH (PAA-TTC_{12} et PAMA-TTC_3). Nous avons donc réalisé une étude préliminaire visant à tester la capacité de stabilisation du macroRAFT PSSNa-TTC_4 (synthèse détaillée en annexe A.4 p. 230 et caractéristiques dans le Tableau 4.5) directement à ce taux de solide bien que les exemples de la littérature ne dépassent pas 10 % de taux de solide. Le Tableau 4.8 regroupe les différentes polymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe réalisées en présence de PSSNa-TTC_4.

La première polymérisation en émulsion (EV147, Tableau 4.8) a été réalisée en présence de TSPP pour être dans des conditions de pH similaires à celles des polymérisations en émulsion en présence de PAA-TTC_{12}. La quantité initiale de TSPP utilisée est cependant moins élevée ($[TSPP]_0$ = 27 mmol L_{H2O}^{-1} *vs*. 35 mmol L_{H2O}^{-1} en présence de PAA-TTC_{12}) car la neutralisation du macroRAFT n'est pas nécessaire. Le dernier prélèvement a été réalisé à 1h30 et la réaction stoppée après 2h10,

la vanne de prélèvement étant bouchée par du coagulum. Le latex synthétisé en présence de TSPP avec 1 $\%_{mass}$ de PSSNa-TTC_4 n'est pas stable.

La force ionique étant peut-être à l'origine de cette instabilité, l'expérience suivante (EV153) a été réalisée en absence de TSPP avec toujours 1 $\%_{mass}$ de PSSNa-TTC_4. Cette fois, un latex stable composé de petites particules (69 nm) est obtenu avec une conversion de 97 $\%_{mass}$ en moins de 3 h pour un ratio molaire VDC/AMe de 80/20. De même que ce qui avait été observé en présence de macroRAFT POE-TTC_{12} (cf. chapitre 2), la force ionique a un impact important sur la stabilisation des latex de PVDC synthétisés en présence de PSSNa-TTC_4.

Le ratio molaire VDC/AMe a ensuite été modifié à 89/11 et la quantité de macroRAFT réduite à 0,5 $\%_{mass}$ par rapport à la masse de monomères. Les latex formés sont toujours stables. La quantité de coagulum est légèrement supérieure à celle obtenue en présence de PAA-TTC_{12} dans les mêmes conditions (excepté le pH) : 3,4 $\%_{mass}$ *vs* 0,5 $\%_{mass}$ de coagulum pour EV170 *vs* EV173 respectivement. La taille des particules est plus petite que celle des latex stabilisés avec des macroRAFT PAA-TTC_{12} (< 90 nm *vs* 130 nm). Enfin quelles que soient la quantité de macroRAFT utilisée et la taille des particules, les latex sont blancs.

L'utilisation de macroRAFT PSSNa-TTC_4 est donc une excellente alternative au PAA-TTC_{12} car elle permet d'obtenir des latex de bonne stabilité colloïdale à haut taux de solide (40 %) au ratio molaire VDC/AMe visé pour notre application (89/11) et ce sans contrainte de pH grâce à sa charge permanente.

Stabilisation de latex de PVDC avec des macroRAFT PSSNa-TTC_3

Les macroRAFT PSSNa-TTC_3 synthétisés dans l'eau dans le paragraphe 4.4.1, Tableau 4.5, ont été utilisés directement sans purification supplémentaire dans la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe. Les conditions des copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe en présence de PSSNa-TTC_3 sont basées sur les résultats obtenus en présence de PSSNa-TTC_4, soit des latex stables, à un taux de solide de 40 % avec un ratio molaire VDC/AMe : 89/11 (Tableau 4.8). La stabilité colloïdale des latex synthétisés a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres :

- la quantité de macroRAFT utilisé (1,5 et 3 mmol L_{H2O}^{-1})
- la longueur du bloc hydrophile stabilisant

Le TSPP n'est pas utilisé dans ces polymérisations car des essais préliminaires ont montré que l'augmentation de la force ionique qu'il induit, conduit à une déstabilisation complète des latex (EV147, Tableau 4.8). Le pH des émulsions est donc de 4 en début de polymérisation pour finalement obtenir des latex de pH = 2.

L'exemple de la réaction EV277 (Tableau 4.8) montre une vitesse de polymérisation élevée, avec une conversion complète atteinte en 2 h (Figure 4.24 – a). La taille des particules augmente rapidement en début de polymérisation (de 25 à 56 nm pour 22 et 37 $\%_{mass}$ de conv. respectivement) puis n'évolue que très peu jusqu'à la fin de la polymérisation (61 nm à conversion complète) (Figure

4.24 – b). Quels que soient le degré de polymérisation visé et la masse molaire du macroRAFT utilisé, les polymérisations sont toutes rapides (100 $\%_{mass}$ de conversion en moins de 3,3 h) et elles conduisent à de faibles tailles de particules (D_z < 100 nm).

La taille des particules a été confirmée par une analyse en cryo-MET dans le cas du latex EV273 (Figure 4.25 – a). La mesure par DDL indiquait un diamètre moyen de 66 nm, proche de celui calculé à partir de l'analyse du cliché cryo-MET (60 nm). Le cliché n'est pas extrêmement net car il a dû être pris rapidement. En effet, nous avons pu observer une dégradation du polymère sous le faisceau durant l'analyse comme le montre le cliché b de la Figure 4.25 qui a été pris après quelques secondes supplémentaires d'exposition de la zone. Lorsque la même zone a été exposée encore plus longtemps (cliché c), des trous se forment dans les particules qui se dégradent.

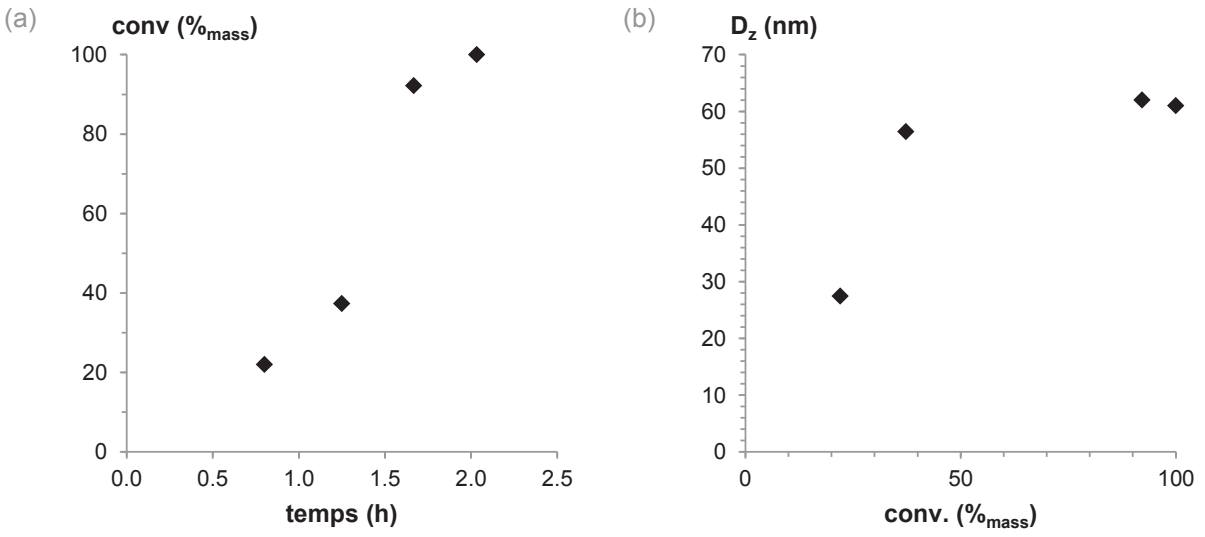


Figure 4.24 – Copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe (ratio molaire 89/11) en présence de 2 $\%_{mass}$ de PSSNa-TTC_3 (EV277, Tableau 4.8). Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps (a) et de la taille de particules mesurée par DDL en fonction de la conversion globale massique en monomères.

Tableau 4.8 – Conditions expérimentales des copolymérisations en émulsion à 70 °C du VDC et de l'AMe en présence de PSSNa-TTC$_x$ (x = 3 ou 4) et caractéristiques des latex obtenus.

Réf.	PSSNa-TTC$_x$				τ [c] (%)	%$_{mol}$ VDC [d]	[PSSNa-TTC$_X$]$_0$	[A]$_0$	n_0 (M) / n_0 (PSSNa-TTC$_x$)	Temps (h)	Conv.[f] (%$_{mass}$)	Coag. [g] (% $_{mass}$)	D_z [h] (nm)	Poly [h]	TS [i] (mN m^{-1})
	Réf.	x [a]	M_n^{exp} (g mol^{-1})	%$_{mass}$ [b]			(mmol L_{H2O}^{-1}) [e]								
EV147 [j]	OL61	4	2100 [k]	1,02	40	80	3,3	3,8 [l]	2173	1,5	65	instable	82	0,02	-
EV153	OL61	4	2100 [k]	0,99	41	80	3,2	3,9 [l]	2247	2,3	97	3,1	69	0,07	-
EV154	OL61	4	2100 [k]	0,98	41	89	3,2	3,9 [l]	2227	2,5	79	2,2	73	0,1	-
EV170	OL61	4	2100 [k]	0,50	41	89	1,7	3,8 [l]	4402	3,2	100	3,4	88	0,11	-
EV223	EV221	3	1800 [k]	1,15	37	89	3,7	3,9 [m]	1641	2,3	100	1,3	66	0,06	68,6
EV225	EV224	3	2200 [k]	0,50	40	89	1,5	3,9 [m]	4574	3,1	100	6,2	93	0,05	72,3
EV226	EV224	3	2200 [k]	1,00	40	89	3,0	3,9 [m]	2254	3,1	100	1,8	79	0,06	64,0
EV235	EV233	3	3900 [n]	0,98	40	89	1,7	3,8 [m]	4157	3,2	100	2,1	77	0,06	71,1
EV234	EV233	3	3900 [n]	1,95	40	89	3,3	3,8 [m]	2088	3,2	100	1,3	70	0,13	68,2
EV273	EV267	3	4800 [n]	1,96	40	89	2,8	3,7 [m]	2558	3,3	100	0,9	66	0,08	71,8
EV277	EV275	3	5100 [n]	1,95	40	89	2,5	3,8 [m]	2736	2,3	100	1,9	61	0,09	72,1
EV256	EV254	3	7500 [n]	1,92	40	89	1,7	3,8 [m]	4076	3,3	100	1,7	77	0,06	

[a] macroRAFT PSSNa-TTC$_x$ avec x = 3 ou 4.
[b] Pourcentage de PSSNa-TTC$_x$: %$_{mass}$ = m_0 (PSSNa-TTC$_x$) / m_0 (M) × 100.
[c] Taux de solide : τ (%) = m_0 (M) / m_0 (latex) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe).
[d] Pourcentage molaire de VDC dans le mélange de monomères : %$_{mol}$ VDC = n_0 (VDC) / n_0 (M) × 100.
[e] mol L_{H2O}^{-1} est la concentration calculée à partir du volume d'eau.
[f] Conversion globale massique en monomères déterminée par gravimétrie.
[g] Pourcentage de coagulum : coag. = m (coagulum) / [m_0 (M) + m_0 (PSSNa-TTC$_x$)] × 100.
[h] D_z est le diamètre moyen des particules et Poly le facteur de polydispersité obtenus par DDL.
[i] Tension de surface (TS) du latex mesurée par la méthode de la lame à 25 °C (cf. Chapitre 6).
[j] La polymérisation est réalisée en présence de TSPP avec [TSPP]$_0$ = 27 mmol L_{H2O}^{-1}.
[k] Masse molaire moyenne en nombre expérimentale du PSSNa-TTC$_x$ déterminée par spectrométrie de masse MALDI-TOF.
[l] L'amorceur utilisé est l'ACPA.
[m] L'amorceur utilisé est l'APS.
[n] Masse molaire moyenne en nombre expérimentale du PSSNa-TTC$_3$ déterminée par CES aqueuse équipée d'un détecteur de diffusion statique de la lumière multi-angle

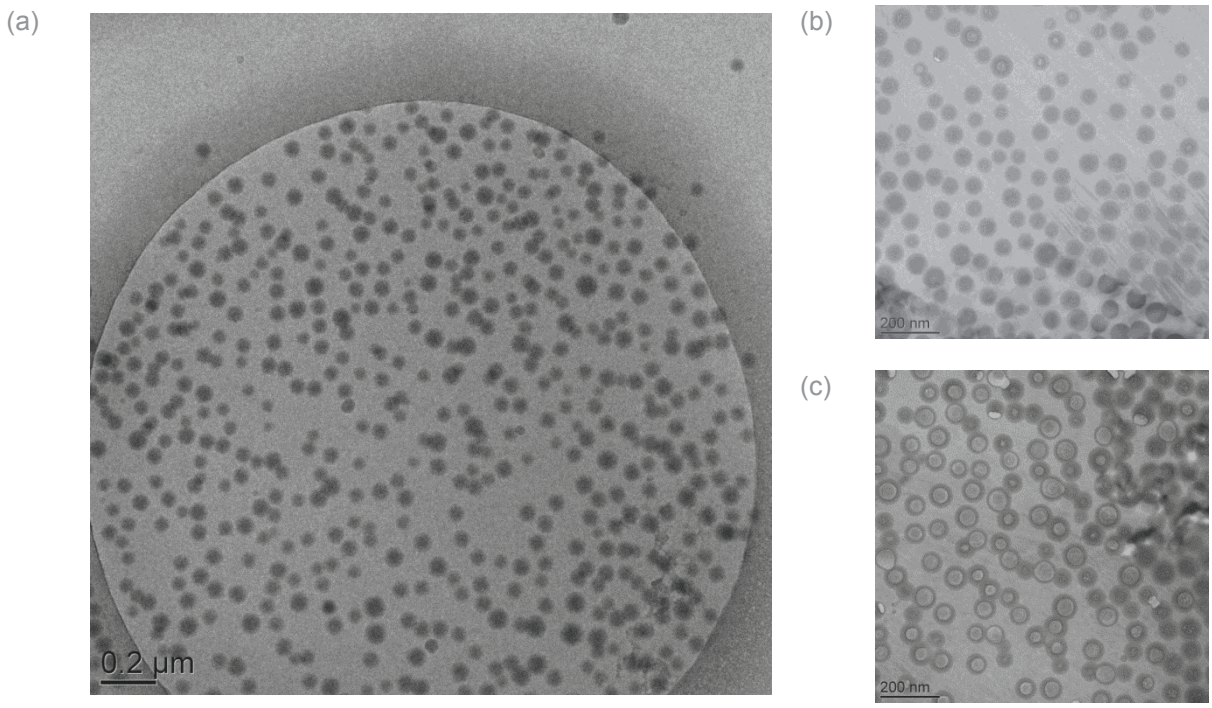


Figure 4.25 – Images obtenues par cryo-MET du latex EV273. (b) Zoom sur une zone du cliché (a). (c) Cliché pris après quelques secondes d'exposition supplémentaires de la zone (b).

Les tailles de particules des latex sont globalement plus petites que celles des latex stabilisés avec des macroRAFT PAA-TTC_{12} mais aussi PAMA-TTC_3 (D_z ~ 150 nm). Ceci pourrait être attribué à un pouvoir stabilisant plus important du macroRAFT PSSNa-TTC_3. Il faut toujours garder en mémoire que notre concentration en amorceur est importante (par rapport aux concentrations généralement utilisées dans le cas de polymérisations contrôlées par RAFT). Par conséquent, la formation de plus grosses particules issues de la coalescence de plus petites formées par nucléation homogène et qui n'étaient pas ou peu stabilisées n'est donc pas à négliger dans nos systèmes. Cependant, si la réaction de transfert sur le macroRAFT est rapide, la nucléation par auto-assemblage s'effectuera rapidement et la probabilité d'avoir de la nucléation homogène et de la coalescence de nucléi sera moins importante. Dans le cas d'une nucléation exclusivement par auto-assemblage et si la stabilisation par la couronne hydrophile est suffisante, l'obtention de petites particules est attendue.

Il est difficile d'envisager de déterminer les constantes de transfert d'un macroRAFT PSSNa-TTC_3 avec des mélanges de monomères de VDC et d'AMe car les blocs PSSNa et P(VDC-co-AMe) n'ayant pas de solvant commun, l'analyse par SEC des copolymères à blocs formés serait délicate. Par conséquent, un macroRAFT de polystyrène PS-TTC_3 a été utilisé comme modèle pour évaluer l'efficacité du réamorçage de macroRAFT styrénique par des mélanges VDC/AMe en solution et ainsi mieux comprendre le rôle que joue le réamorçage du PSSNa-TTC_3 dans la formation des particules.

L'étude complète de détermination des constantes de transfert du PS-TTC_3 est disponible en annexe A.5, p. 236. Pour la composition visée dans nos latex, soit 11 $\%_{mol}$ en AMe, C_{tr1} est proche de 9 et à 31 $\%_{mol}$ en AMe elle est proche de 22. Pour rappel, celles du PAA-TTC_{12} pour ces deux pourcentages molaires en solution étaient de 1 et 6 respectivement. Le PS-TTC_3 possède donc des

constantes de transfert beaucoup plus élevées que celles de macroRAFT PAA-TTC_{12}. En utilisant les valeurs des constantes de transfert déterminées, il ne resterait plus que 1 $\%_{mol}$ de macroRAFT non réagi dès 20 et 40 $\%_{mass}$ de conversion pour les mélanges de ratio molaire VDC/AMe : 69/31 et 89/11 respectivement.

Si l'on suppose que ces constantes de transfert sont représentatives de la réactivité d'un macroRAFT PSSNa-TTC_3 vis-à-vis du mélange VDC/AMe dans nos conditions de copolymérisations en émulsion, elles montreraient que ce macroRAFT réamorce plus rapidement qu'un macroRAFT PAA-TTC_{12}. Ceci viendrait confirmer l'hypothèse que la nucléation par auto-assemblage avec du PSSNa-TTC_3 interviendrait plus tôt qu'en présence de PAA-TTC_{12} ce qui limiterait la probabilité de nucléation homogène avec la présence de nucléi non ou peu stabilisés qui coalesceraient et formeraient de plus grosses particules.

Influence de la concentration en macroRAFT

Des concentrations molaires d'environ 1,5 et 3 mmol L_{H2O}^{-1} en macroRAFT ont été utilisées dans les copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe. L'influence de cette concentration a été étudiée avec des macroRAFT de 2200 g mol^{-1} (EV225 et EV226, Tableau 4.8) et 3900 g mol^{-1} (EV235 et EV234). L'augmentation de la concentration en macroRAFT améliore la stabilité colloïdale comme le montre la diminution du taux de coagulum pour les polymérisations conduites avec environ 3 mmol L_{H2O}^{-1} de PSSNa-TTC_3 par rapport à 1,5 mmol L_{H2O}^{-1}. Ce phénomène est plus marqué pour le macroRAFT de 2200 g mol^{-1} (diminution du taux de coagulum de 6 à 2 $\%_{mass}$) que pour celui de 3900 g mol^{-1} (diminution de 2 à 1 $\%_{mass}$).

Comme attendu, les tailles des particules mesurées par DDL diminuent de 93 à 79 nm avec l'augmentation de la concentration en macroRAFT de 1,5 à 3 mmol L_{H2O}^{-1} soit de 0,5 $\%_{mass}$ à 1 $\%_{mass}$ de macroRAFT (EV225 et EV226) et ceci est contraire à ce qui a été reporté par Yeole *et coll.* (cf. p. 156).[31]

Influence de la masse molaire du bloc stabilisant PSSNa

Considérons maintenant les polymérisations réalisées avec une même concentration molaire de macroRAFT d'environ 1,5 mmol L_{H2O}^{-1} (0,5 ; 1 et 2 $\%_{mass}$ de macroRAFT dans EV225, 235 et 256 respectivement, Tableau 4.8). L'augmentation de la masse molaire du macroRAFT de 2200 à 3900 g mol^{-1} (EV225 à EV235) permet également de diminuer le taux de coagulum qui passe de 2 à 1,3 $\%_{mass.}$ Le passage à une M_n de 7500 g mol^{-1} (EV256) n'apporte pas d'amélioration significative car il reste toujours environ 2 $\%_{mass}$ de coagulum.

Le diamètre des particules diminue également (D_z = 93 à 77 nm pour EV225 et EV235 respectivement) avec l'augmentation de la masse molaire du macroRAFT (de 2200 à 3900 g mol^{-1}). Le diamètre reste de 77 nm lorsque qu'un macroRAFT de 7500 g mol^{-1}) est utilisé. Les tensions de surface sont proches de celle de l'eau ce qui traduit l'absence ou la très faible quantité de macroRAFT

dans le sérum du latex (Tableau 4.8). Les blocs PSSNa sont donc liés de manière covalente aux particules.

En conclusion, il est possible d'utiliser le PSSNa-TTC_3 pour la synthèse de latex de PVDC auto-stabilisés avec l'avantage d'un macroRAFT synthétisé dans l'eau et utilisé en émulsion sans purification préalable. Des tailles de particules plus faibles par rapport à ce qui avait été observé en présence de macroRAFT sensibles au pH sont obtenues. Nous supposons que ceci est relié à un pouvoir stabilisant plus important mais peut être aussi à un réamorçage plus efficace du macroRAFT PSSNa-TTC_3. Seulement 1 $\%_{mass}$ de macroRAFT de 2000 g mol^{-1} est nécessaire pour obtenir un latex de bonne stabilité colloïdale (EV226, 1,8 $\%_{mass}$ de coagulum, Tableau 4.8). Cependant, il a été observé que la stabilité des latex est accrue lorsqu'on utilise le macroRAFT à une concentration de 3,3 mmol L_{H2O}^{-1} et lorsque sa M_n est plus importante (proche de 4000 g mol^{-1}) soit 2 $\%_{mass}$ de macroRAFT.

4.5 Conclusion

Ce chapitre était dédié à la synthèse de macroRAFT hydrophiles PAA, PAMA et PSSNa dans l'eau et à leur utilisation directement et sans purification dans la copolymérisation en émulsion *ab initio* sans tensioactif du VDC et de l'AMe.

L'étude de la synthèse dans l'eau et à conversion complète des macroRAFT sensibles au pH PAA-TTC_3 et PAMA-TTC_3 en présence de CTPPA avait déjà été réalisée au laboratoire. La nouveauté est la synthèse de macroRAFT PSSNa-TTC_3 bien définis dans l'eau avec ce même agent RAFT. A notre connaissance, il s'agit du premier exemple de polymérisation du SSNa en présence d'un agent RAFT de type trithiocarbonate jusqu'à conversion complète présentant toutes les caractéristiques d'une polymérisation contrôlée.

Nous avons ensuite utilisé ces différents macroRAFT directement dans la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe. L'objectif était la stabilisation de latex de VDC et d'AMe avec un ratio molaire 89/11, composition permettant d'obtenir de bonnes propriétés barrières associées à une bonne mise en œuvre du polymère. Toujours pour ne pas dégrader les propriétés barrières, notre souci constant était de minimiser l'introduction d'espèce hydrophile et donc d'utiliser le moins de macroRAFT tout en conservant une bonne stabilité colloïdale. D'un point de vue industriel l'obtention de haut taux de solide (40 %) était un critère important. Le TSPP a été ajouté au milieu de polymérisation pour éviter une acidification trop importante des latex dans le cas de l'utilisation des macroRAFT sensibles au pH. De cette façon, les macroRAFT conservent un degré d'ionisation suffisant pour être des stabilisants efficaces des particules.

Le PAA-TTC_3 s'est révélé être un moins bon stabilisant que le PAA-TTC_{12}. Dans des conditions de polymérisations identiques, les particules obtenues sont de taille plus importante et la stabilité colloïdale moins bonne. Avec une chaîne alkyle plus courte, il n'a pas été possible d'obtenir une stabilisation efficace de latex de PVDC à 40 % de taux de solide et un ratio molaire VDC/AMe : 89/11. La faible capacité de transfert des macroRAFT PAA pour cette composition de mélange de monomères peut être une des causes de cet échec. En effet, il ne possède pas un groupe partant

approprié pour la polymérisation de monomères 1-1-disubstitués comme le VDC.[38] C'est pour cette raison que le PAMA-TTC_3 nous a paru un bon candidat, car ayant a priori un groupe partant plus adapté.

Le PAMA-TTC_3 a permis en effet de stabiliser des latex à des taux de solide de 40 % avec seulement 0,3 $\%_{mass}$ de macroRAFT. Encore une fois, le rôle crucial que joue le pH sur la stabilité colloïdale du latex a été démontré. Lorsque le pH diminue (4,2), le degré d'ionisation des chaînes de PAMA diminue également et la stabilisation n'est plus aussi efficace ce qui entraine une augmentation du taux de coagulum. La conformation en pelote adoptée par le PAMA en conditions acides contribue peut-être également à cette perte de stabilité.

Afin de s'affranchir des contraintes liées à une stabilisation sensible au pH, des macroRAFT PSSNa chargés de manière permanente ont été synthétisés. Un premier macroRAFT synthétisé dans l'eau puis purifié par précipitation a été utilisé pour des études préliminaires. Il s'agit du premier exemple de contrôle de la polymérisation du SSNa en milieu aqueux en présence d'un agent RAFT de type trithiocarbonate. Ce macroRAFT a permis de s'affranchir des variations de pH durant la polymérisation et a conduit à l'obtention de latex de PVDC stables à haut taux de solide (40 %) avec un ratio molaire VDC/AMe de 89/11 et une faible quantité de macroRAFT (0,5 $\%_{mass}$) en l'absence de TSPP.

Les recherches dans la synthèse de macroRAFT PSSNa ont été approfondies et un second agent RAFT de type trithiocarbonate a permis d'obtenir le contrôle de la polymérisation du SSNa et ce jusqu'à conversion complète. Le PSSNa-TTC_3 synthétisé ainsi a été utilisé directement dans la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe. Le procédé « *one-pot* » en présence de PSSNa-TTC_3 conduit à nouveau à des latex de 40 % de taux de solide avec un ratio molaire VDC/AMe : 89/11. Globalement, les particules de latex synthétisés en présence de macroRAFT PSSNa sont plus petites que dans le cas de la stabilisation par les macroRAFT sensibles au pH. Ceci est peut-être relié à un pouvoir stabilisant plus important mais peut être aussi dû à un réamorçage plus efficace du macroRAFT PSSNa-TTC_3 si celui-ci possède une réactivité comparable à celle du macroRAFT PS-TTC_3 que nous avons étudié. Les tensions de surface des latex qui sont très proches de celle de l'eau nous permettent de conclure sur l'absence (ou la quantité négligeable) de macroRAFT libre dans le sérum du latex et par conséquent d'un bon réamorçage de celui-ci avec des blocs stabilisants liés de manière covalente aux particules.

En conclusion, ce travail a montré qu'il est possible de substituer les tensioactifs libres par des macroRAFT sensibles au pH tel que le PAMA-TTC_3 ou porteur d'une charge permanente comme le PSSNa-TTC_3, pour stabiliser des latex de PVDC avec un ratio molaire VDC/AMe : 89/11 à des taux de solide de 40 %. Les macroRAFT sont liés de manière covalente aux particules comme nous l'indiquent les mesures de tensions de surface des latex avec des valeurs proches de celle de l'eau. Le procédé utilisé ici est le plus respectueux de l'environnement, de l'utilisateur et le plus simple possible : une synthèse de latex auto-stabilisés avec un nombre d'étapes réduites et conduite intégralement dans l'eau.

Maintenant que nous disposons de latex auto-stabilisés, le chapitre suivant va traiter de l'utilisation de ces derniers en enduction, avec l'étude de la formation des films et la caractérisation des propriétés barrières des films obtenus.

4.6 Références bibliographiques

[1] I. Chaduc, W. Zhang, J. Rieger, M. Lansalot, F. D'Agosto, B. Charleux, *Macromol. Rapid Commun.* **2011**, *32*, 1270.
[2] W. Zhang, F. D'Agosto, O. Boyron, J. Rieger, B. Charleux, *Macromolecules* **2011**, *44*, 7584.
[3] I. Chaduc, M. Girod, R. Antoine, B. Charleux, F. D'Agosto, M. Lansalot, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5881.
[4] W. Zhang, F. D'Agosto, P.-Y. Dugas, J. Rieger, B. Charleux, *Polymer* **2013**, *54*, 2011.
[5] I. Chaduc, A. Crepet, O. Boyron, B. Charleux, F. D'Agosto, M. Lansalot, *Macromolecules* **2013**, *46*, 6013.
[6] B. Charleux, J. Nicolas, O. Guerret, *Macromolecules* **2005**, *38*, 5485.
[7] J. Nicolas, C. Dire, L. Mueller, J. Belleney, B. Charleux, S. R. A. Marque, D. Bertin, S. Magnet, L. Couvreur, *Macromolecules* **2006**, *39*, 8274.
[8] Y. Guillaneuf, D. Gigmes, S. R. A. Marque, P. Astolfi, L. Greci, P. Tordo, D. Bertin, *Macromolecules* **2007**, *40*, 3108.
[9] C. Dire, B. Charleux, S. Magnet, L. Couvreur, *Macromolecules* **2007**, *40*, 1897.
[10] J. Nicolas, S. Brusseau, B. Charleux, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2009**, *48*, 34.
[11] S. Brusseau, J. Belleney, S. Magnet, L. Couvreur, B. Charleux, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 720.
[12] S. Brusseau, F. D'Agosto, S. Magnet, L. Couvreur, C. Chamignon, B. Charleux, *Macromolecules* **2011**, *44*, 5590.
[13] Y. K. Chong, T. P. T. Le, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **1999**, *32*, 2071.
[14] C. Yang, Y.-L. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *102*, 1191.
[15] K. Vijayakrishna, S. K. Jewrajka, A. Ruiz, R. Marcilla, J. A. Pomposo, D. Mecerreyes, D. Taton, Y. Gnanou, *Macromolecules* **2008**, *41*, 6299.
[16] A. Krieg, C. Pietsch, A. Baumgaertel, M. D. Hager, C. R. Becer, U. S. Schubert, *Polym. Chem.* **2010**, *1*, 1669.
[17] C. R. Becer, S. Hahn, M. W. M. Fijten, H. M. L. Thijs, R. Hoogenboom, U. S. Schubert, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 7138.
[18] E. Hosseini Nejad, P. Castignolles, R. G. Gilbert, Y. Guillaneuf, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2008**, *46*, 2277.
[19] J. M. Pelet, D. Putnam, *Macromolecules* **2009**, *42*, 1494.
[20] I. Chaduc, M. Lansalot, F. D'Agosto, B. Charleux, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1241.
[21] L. Ruiz-Perez, A. Pryke, M. Sommer, G. Battaglia, I. Soutar, L. Swanson, M. Geoghegan, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2203.
[22] A. Katchalsky, P. Spitnik, *J. Polym. Sci.* **1947**, *2*, 432.
[23] S. Fisher, R. Kunin, *The Journal of Physical Chemistry* **1956**, *60*, 1030.
[24] R. Saito, K. Yamaguchi, T. Hara, C. Saegusa, *Macromolecules* **2007**, *40*, 4621.
[25] H. Dong, H. Du, X. Qian, *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 12857.
[26] R. Dong, M. Lindau, C. K. Ober, *Langmuir* **2009**, *25*, 4774.
[27] Y. Wi, K. Lee, B. H. Lee, S. Choe, *Polymer* **2008**, *49*, 5626.
[28] J. Chiefari, Y. K. 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, *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559.
[29] Y. Mitsukami, M. S. Donovan, A. B. Lowe, C. L. McCormick, *Macromolecules* **2001**, *34*, 2248.
[30] M. Barsbay, O. Güven, T. P. Davis, C. Barner-Kowollik, L. Barner, *Polymer* **2009**, *50*, 973.
[31] N. Yeole, D. Hundiwale, *Colloids Surf., A* **2011**, *392*, 329.
[32] N. Yeole, D. Hundiwale, T. Jana, *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *354*, 506.
[33] M. Mertoglu, S. Garnier, A. Laschewsky, K. Skrabania, J. Storsberg, *Polymer* **2005**, *46*, 7726.
[34] H. Thielking, W.-M. Kulicke, *Anal. Chem.* **1996**, *68*, 1169.
[35] M.-F. Llauro, J. Loiseau, F. Boisson, F. Delolme, C. Ladavière, J. Claverie, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **2004**, *42*, 5439.
[36] C. Ladavière, P. Lacroix-Desmazes, F. Delolme, *Macromolecules* **2008**, *42*, 70.
[37] C. Barner-Kowollik, T. Gruendling, J. Falkenhagen, S. Weidner, "*Mass Spectrometry in Polymer Chemistry*", Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2012.
[38] A. Favier, M.-T. Charreyre, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 653.

Chapitre 5 – Des films de PVDC à partir de latex auto-stabilisés

Sommaire

5.1 Introduction 168
5.2 Caractéristiques thermiques des copolymères et latex de P(VDC-*co*-AMe) 168
5.2.1 L'analyse par DSC : cristallinité et température de transition vitreuse 169
5.2.2 Mesure de la température minimale de formation de film 174
5.3 Du latex au film 176
5.3.1 Enduction des latex sur support 176
5.3.2 Le mouillage des supports par les latex 178
5.4 Caractérisation des films 180
5.4.1 Microstructures 180
5.4.2 Propriétés barrières 186
5.5 Conclusion 188
5.6 Références bibliographiques 189

5.1 Introduction

L'utilisation de macro-agents RAFT (macroRAFT) hydrophiles PAA, PAMA et PSSNa dans la copolymérisation en émulsion *ab initio* du VDC et de l'AMe a permis d'obtenir des latex stables sans tensioactif de faible masse molaire jusqu'à 40 % de taux de solide. La couronne stabilisante hydrophile provenant des macroRAFT qui est liée de manière covalente aux particules devrait permettre de limiter les phénomènes de migration au sein des films résultant de ces latex par rapport à ceux contenant des tensioactifs classiquement utilisés dans les formulations industrielles.

Les latex de PVDC qui sont utilisés pour des applications de revêtements barrières sont enduits sur des supports tels que du poly(chlorure de vinyle) (PVC), du poly(téréphtalate d'éthylène) (PET) ou du polypropylène orienté (OPP) selon le marché et les applications visées. Ainsi les films de PVDC obtenus après séchage doivent conférer à des supports variés des propriétés barrières à l'oxygène et à la vapeur d'eau mais pour cela ils doivent tout d'abord être filmogènes et avoir également une tension de surface adéquate pour mouiller correctement le support.

Une première partie de ce chapitre est donc consacrée à la caractérisation des latex avec l'objectif de relier leurs propriétés physico-chimiques à leur capacité à être enduits sur des supports de PVC et PET à température ambiante. La structuration des films formés après enduction a été étudiée dans une seconde partie. Les propriétés barrières des matériaux obtenus ont ensuite été évaluées en mesurant la perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau. Enfin, des tests d'immersion dans l'eau des films ont été réalisés afin d'étudier leur comportement, notamment leur blanchiment, lors de procédure de pasteurisation.

5.2 Caractéristiques thermiques des copolymères et latex de P(VDC-*co*-AMe)

La formation d'un film de polymère à partir d'un latex comporte plusieurs étapes dont la concentration, la déformation et la coalescence comme nous l'avons vu au chapitre 1 (§ 1.3.3.1, p. 15). L'étape de déformation n'est possible que lorsque la température minimale de formation de film (TMFF) du latex est inférieure à la température à laquelle le film est formé. De plus, la coalescence des particules qui est la dernière étape dans la formation du film n'a lieu que si la T_g est inférieure à la température à laquelle le film est formé. Ces caractéristiques peut donc avoir une influence sur l'homogénéité du film du P(VDC-*co*-AMe) et par conséquent sur ses performances barrières. Il est donc important de déterminer si la présence (même en faible quantité) des blocs hydrophiles stabilisants dans les latex de PVDC a un impact sur les caractéristiques thermiques (TMFF, cristallinité, T_g) des latex et copolymères de P(VDC-*co*-AMe).

Nous avons choisi pour cette étude des latex stabilisés avec des macroRAFT PAA-TTC_{12}, PAMA-TTC_3 et PSSNa-TTC_3 qui sont représentatifs des latex que nous avons utilisés pour l'enduction de supports de PVC et PET (cf. § 5.3.1, p. 176, Tableau 5.3). Dans le cas des latex stabilisés par le PSSNa, nous avons également étudié l'influence éventuelle de la masse molaire du bloc PSSNa ainsi

que celle du pourcentage massique du macroRAFT introduit dans le latex. Un latex commercial de référence, le Diofan A736, a servi de référence.

5.2.1 L'analyse par DSC : cristallinité et température de transition vitreuse

Des analyses par DSC ont été réalisées sur des extraits secs de latex afin de déterminer la T_g des polymères et d'évaluer leur cristallinité. La mesure de la première permettra de déterminer si la coalescence des particules au sein du film est possible à température ambiante, l'évaluation de la seconde est importante car elle est étroitement liée aux propriétés barrières du film qui est l'application visée dans notre cas.

Tout d'abord, une première chauffe est réalisée à 20 °C min^{-1} afin d'effacer l'historique thermique du polymère. Un refroidissement est ensuite opéré à -20 °C min^{-1} avant de réaliser une seconde chauffe à 20 °C min^{-1} entre -30 et 170 °C. Ce cycle de chauffe-refroidissement est noté programme 1 (Figure 5.1 – a).

Lors de la première chauffe du latex séché EV226 (de 25 à 170 °C), il apparaît clairement un pic endothermique de fusion des zones cristallines de PVDC (Figure 5.1 – b) qui est absent à la seconde chauffe, durant laquelle seule la T_g à 14 °C est visible (Figure 5.1 – c). Le refroidissement opéré à -20 °C min^{-1} est trop rapide pour permettre aux cristaux de se reformer, ce qui explique la disparition du pic de fusion à la seconde chauffe. Il apparaît également un pic endothermique de relaxation d'enthalpie.[2]

[2] Ce phénomène est dû au relâchement des tensions internes dans l'échantillon lors de sa chauffe et est dépendant des conditions de son vieillissement (température et durée de stockage).

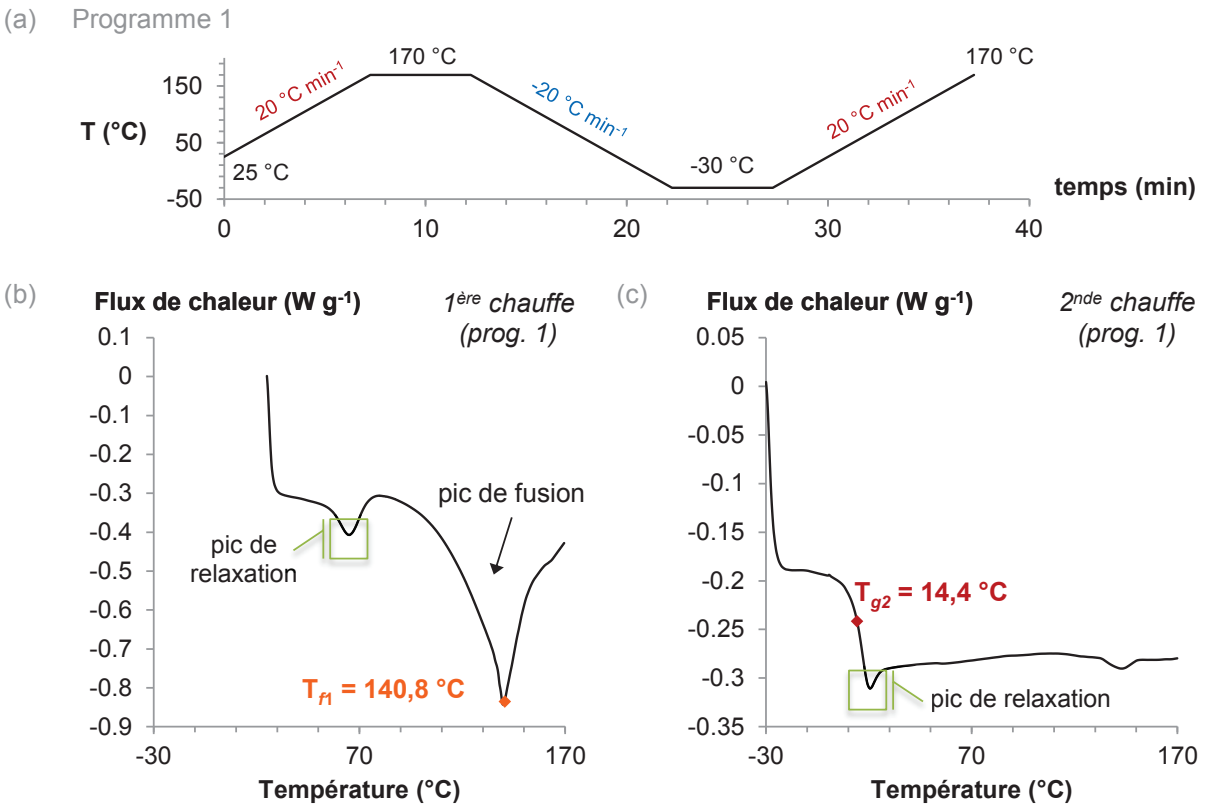
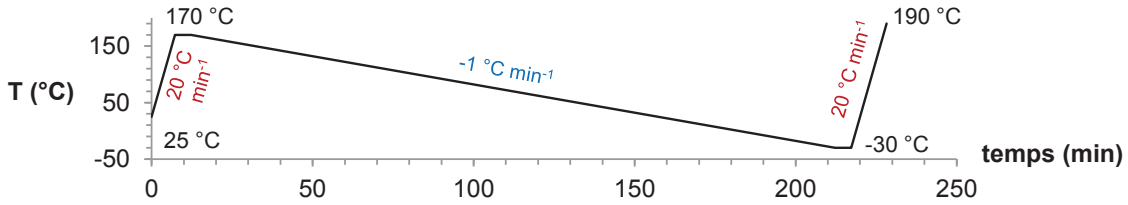


Figure 5.1 – Thermogrammes du latex séché stabilisé avec du PSSNa (EV226, Tableau 5.2) lors de la 1ère chauffe (b) et lors de la 2nde chauffe (c) obtenus avec le programme 1 d'analyse (a).

Pour observer la fusion à la seconde chauffe, un refroidissement très lent (-1 °C min^{-1}) a donc été réalisée afin de permettre au copolymère de cristalliser et de mesurer sa cristallinité (programme 2, Figure 5.2 – a). Lors du refroidissement, la cristallisation apparaît sur le thermogramme avec un pic exothermique à une température de cristallisation T_c de 105 °C (Figure 5.2 – b). Lors de la seconde chauffe, la T_g est visible à 22 °C puis la fusion des zones cristallines précédemment formées s'opère à une température de fusion, T_{f2}, de 141 °C. Le pic endothermique de fusion des zones cristallines particulièrement large est caractéristique d'un polymère semi-cristallin dû à une large distribution de taille des cristallites. La T_g mesurée lors du programme 2 (22 °C) est plus élevée que lors de l'analyse avec le programme 1 (14 °C). Cette différence sera discutée par la suite (p. 174). L'ensemble des valeurs de T_g et T_f des différents copolymères sont rassemblées au Tableau 5.1.

(a) Programme 2



(b)

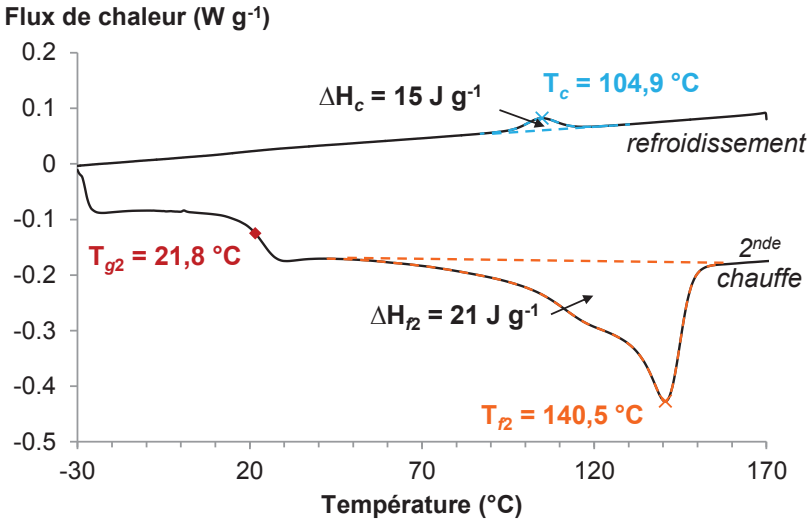


Figure 5.2 – Thermogrammes du latex séché stabilisé avec du PSSNa (EV226, Tableau 5.2) lors du refroidissement (-1 °C min^{-1}) et de la 2nde chauffe (20 °C min^{-1}) (b) obtenus avec le programme 2 d'analyse (a).

Tableau 5.1 – Propriétés thermiques des polymères synthétisés par polymérisation en émulsion avec un ratio molaire VDC/AMe de 89/11 et en présence de macroRAFT hydrophiles.

Réf.	macroRAFT			pH du latex	T_{g2} [b] (°C)	T_{g2} [c] (°C)	T_c [d] (°C)	ΔH_c [d] (J g^{-1})	T_{f1} [e] (°C)	T_{f2} [e] (°C)	ΔH_{f2} [e] (J g^{-1})
	Nature	M_n (g mol^{-1})	$\%_{mass}$ [a]								
EV226	PSSNa-TTC_3	2200	1,00	2,0	14,4	21,8	104,9	15,3	140,8	140,5	-21,0
EV225	PSSNa-TTC_3	2200	0,50	2,0	13,7	21,4	102,5	16,3	139,8	139,1	n.d. [f]
EV273	PSSNa-TTC_3	4800	1,96	1,6	13,6	21,2	100,5	18,7	140,1	140,3	-20,5
EV214	PAMA-TTC_3	3800	0,6	6,2	14,9	17,9	n.v. [g]	n. v. [g]	137,8	127,6	-2,8
EV200	PAA-TTC_{12}	2400	0,5	5,9	13,6	20,7	89,6	13,5	141,0	134,2	-18,4
Diofan A736	-	-	-	2,5	16,8	18,1	n.v. [g]	n.v. [g]	129,1	n.v. [g]	n.v. [g]

[a] Pourcentage massique de macroRAFT : $\%_{mass}$ macroRAFT = m_0 (macroRAFT) / m_0 (M) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe).
[b] Température de transition vitreuse, T_{g2}, mesurée à la seconde chauffe du programme 1 d'analyse en DSC (Figure 5.1 – a).
[c] Température de transition vitreuse, T_{g2}, mesurée à la seconde chauffe du programme 2 d'analyse en DSC (Figure 5.2 – a).
[d] T_c, température de cristallisation et enthalpie massique de cristallisation ΔH_c mesurées au refroidissement du programme 2 d'analyse de DSC (Figure 5.2 – a).
[e] T_{f1}, température de fusion mesurée à la première chauffe et T_{g2}, T_{f2}, et enthalpie massique de fusion ΔH_{f2} mesurées à la seconde chauffe du programme 2 d'analyse de DSC (Figure 5.2 – a).
[f] n.d. : non déterminable par manque de netteté de la fin du phénomène de fusion.
[g] n.v. : non visibles sur les thermogrammes.

La cristallinité

La comparaison de la cristallinité des copolymères synthétisés peut être réalisée via les phénomènes de fusion des cristaux qui sont formés lors du refroidissement. L'évaluation de la cristallinité des copolymères de VDC est délicate en raison de leur instabilité thermique. En effet, il est nécessaire de réaliser une première chauffe pour effacer l'historique thermique du copolymère puis un refroidissement lent pour permettre sa recristallisation (Figure 5.2 – a). Or, une réaction de décomposition des polymères à base de VDC, la déshydrochloration, intervient à partir de 100 °C (Figure 5.3).[1, 2] La vitesse de cette dégradation augmente avec la température comme l'a montré Collins *et coll.* avec une perte d'HCl proche 0,3 $\%_{mass}$ min^{-1} à 180 °C contre près de 1$\%_{mass}$ min^{-1} à 210 °C.[2] La vitesse de dégradation varie également selon la composition du copolymère (nature et quantité de comonomère).

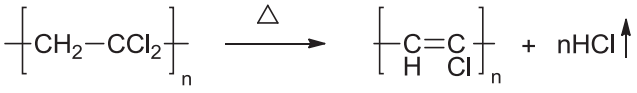


Figure 5.3 – Réaction de déshydrochloration intervenant lors du chauffage de polymères à base de VDC.

La création d'unité chloroacétylène a alors pour effet de faire chuter la température de fusion car la présence de ces défauts perturbe la structure du polymère et empêche la cristallisation. Nous avons

pu observer ce phénomène lorsque les deux programmes d'analyse en DSC (Figure 5.1 – a et Figure 5.2 – a) ont été réalisés successivement sur un même échantillon de latex séché (EV226). Lors de la 1ère chauffe du programme 1, la T_f était de 140,8 °C (Figure 5.1 – b) et à la seconde chauffe du deuxième programme, la T_f de ce même échantillon était alors de 135,5 °C (analyse non montrée).

Pour limiter au maximum tout phénomène de dégradation, nous avons donc préparé un nouvel échantillon pour chaque analyse. Lorsque l'échantillon de latex séché EV226 est analysé uniquement suivant le programme 2, la T_{f1} obtenue lors de la première chauffe est identique à la T_{f2} de la seconde chauffe (140 °C, Tableau 5.1). Il n'y a donc pas eu de dégradation du polymère. De plus, cette valeur concorde avec celle obtenue par Li *et coll.* pour un copolymère de P(VDC-*co*-AMe) contenant 10 $\%_{mass}$ d'AMe préparé par polymérisation en suspension à 50 °C.[3] Les autres latex auto-stabilisés avec du PSSNa (EV225 et EV273) se comportent de manière identique (Tableau 5.1).

La chute de la T_f entre la première et la seconde chauffe ($T_{f1} > T_{f2}$) des latex EV214 et EV200 stabilisés avec du PAMA et du PAA respectivement traduit une déshydrochloration du copolymère. Le pH plus élevé de ces latex est probablement responsable de cette différence de comportement. En effet, la déshydrochloration chimique de latex de PVDC a été démontrée en présence de base associée à un solvant (KOH/éthanol, *tert*-butylate de potassium/DMSO, et NaOH/éthylène glycol).[4, 5] Yoshioka *et coll*. ont par exemple montré que la déshydrochloration était plus prononcée avec l'ajout du mélange base/solvant que base seule mais que le solvant seul n'avait pas d'effet. C'est donc bien la base qui induit le phénomène de dégradation. De plus, Davies et Henheffer ont montré que l'énergie d'activation de la réaction de déshydrochloration du PVDC en solution dans l'héxamethyl phosphoramide est la même qu'à l'état solide. Il se pourrait donc que la présence de base accentue également la déshydrochloration à l'état solide, ce que nous suggèrent nos analyses de DSC.[6]

Des analyses thermogravimétriques (ATG) des échantillons de latex qui ont été séchés à température ambiante ont été réalisées sous flux d'azote pour vérifier ce résultat. La première perte de masse intervenant entre 100 °C et 200 °C pouvant correspondre au phénomène de déshydrochloration est trop faible (entre 0,3 et 2,3 $\%_{mass}$) pour conclure sur une différence de dégradation en fonction du pH des latex. De plus, cette perte de masse s'effectue dans la même gamme de températures que celle de la perte d'eau liée. Il serait nécessaire de réaliser une ATG couplée à de l'IRTF pour différencier la perte d'HCl de celle d'autres composés comme l'eau par exemple.

Nous avons comparé la cristallinité des copolymères au moyen de la valeur de l'enthalpie de fusion (ΔH_f). Cette dernière est affectée de la même manière que la T_f par le pH. Elle est identique pour les latex de pH = 2 stabilisés avec du PSSNa (~ 20 J g^{-1}) et plus faible pour celui stabilisé avec du PAA (EV200, 18 J g^{-1}) de pH = 5,9 voire presque nulle pour celui stabilisé avec du PAMA (EV214, 3 J g^{-1}) dont le pH est le plus élevé 6,2 (Tableau 5.1). Plus la T_f chute, plus la valeur de l'enthalpie de fusion baisse. Nous ne pouvons pas comparer ces valeurs à celles du latex commercial pour lequel le pic de fusion n'apparait plus à la seconde chauffe même avec le programme 2. Il ne s'agit pas d'un phénomène de dégradation dû à son pH qui est de 2,5. Il est probable que la cinétique de cristallisation soit plus lente dans le cas du latex commercial en raison de la présence de tensioactifs qui peuvent jouer le rôle de plastifiant comme nous l'avons vu au chapitre 1.

La température de transition vitreuse (T_g)

Quel que soit le programme utilisé, la T_g est mesurée à la seconde chauffe et est notée T_{g2} (Tableau 5.1). Pour tous les latex, une seule T_g est observée sur les thermogrammes qui est celle du P(VDC-*co*-AMe) (Figure 5.1 – c et Figure 5.2 – b). Les T_g des macroRAFT PAA, PAMA qui sont respectivement de 106[7] et 130 °C[8] n'apparaissent pas. Elles ne sont a priori pas masquées par la cristallinité du PVDC qui est absente en utilisant le programme de température 1 (refroidissement rapide à 20 °C min^{-1} et absence du pic de fusion à la seconde chauffe). L'absence des T_g des macroRAFT est donc probablement due à une quantité trop faible de macroRAFT (< 2 $\%_{mass}$) dans le polymère pour que leur T_g soit détectable. Cette observation est également valable pour les latex stabilisés avec du PSSNa, bien que dans ce cas nous n'ayons pas de valeur fiable de de référence pour la T_g de ce polymère. En effet, nous avons essayé de la mesurer sans succès au laboratoire (non visible sur les thermogrammes) et cette dernière est absente du Polymer Handbook et une unique valeur de 97 °C est avancée par Castro *et coll.*[9]

Lorsque la mesure de T_g est réalisée après un refroidissement rapide (-20 °C min^{-1}, programme 1), les valeurs obtenues sont comprises entre 13,6 et 14,9 °C (Tableau 5.1) alors qu'après un refroidissement lent (-1 °C min^{-1}, programme 2) elles varient de 17,9 à 21,8 °C. Cette différence s'explique par la différence de cristallinité des échantillons qui est plus importante lors du refroidissement à -1 °C min^{-1}. Dans ce cas la mobilité des chaînes de la phase amorphe est réduite car les chaînes sont piégées entre les cristaux et la T_g augmente.[10] Un phénomène similaire a été reporté dans le cas du poly(éthylène).[11]

Des études de la T_g de copolymères de VDC et d'AMe ont déjà été réalisées dans la littérature.[10, 12] Une même méthode de préparation et d'analyse des échantillons a été utilisée dans les deux cas : la chauffe du copolymère suivie d'une trempe rapide à froid pour garantir qu'il soit complètement amorphe puis une détermination de la T_g lors de chauffe à une vitesse de 20 °C min^{-1}. Cependant, Penzel *et coll.* ont mesuré une T_g de 21 °C sur un copolymère synthétisé par polymérisation en émulsion en conditions affamées avec une alimentation de VDC/AMe de ratio massique 90/10[12] alors qu'une T_g de 12 °C a été mesurée par Wessling *et coll.* pour un copolymère de P(VDC-*co*-AMe) contenant 10 $\%_{mass}$ (11 $\%_{mol}$) d'AMe (déterminé par analyses élémentaires) synthétisé dans le dioxane.[10] Les T_g que nous avons mesurées sur des copolymères dépourvus de cristallinité (avec le programme 1) sont proches de 14 °C et concordent avec les valeurs reportés par Wessling *et coll.* Nous n'expliquons pas la différence des résultats obtenus par Penzel *et coll.*

5.2.2 Mesure de la température minimale de formation de film

Les TMFF des latex ont été mesurées sur le site de Solvay à Tavaux afin de savoir si ces latex avaient la capacité de former des films à température ambiante.

Tableau 5.2 – Caractéristiques et température minimale de formation de film des latex synthétisés en présence de macroRAFT hydrophiles avec un ratio molaire VDC/AMe de 89/11.

Réf.	macroRAFT			τ [b]	pH du latex	D_z (nm)	TMFF [c] (°C)
	Nature	M_n (g mol^{-1})	$\%_{mass}$ [a]				
EV226	PSSNa-TTC_3	2200	1,00	40	2,0	93	11,2
EV225	PSSNa-TTC_3	2200	0,50	40	2,0	79	10,3
EV273	PSSNa-TTC_3	4800	1,96	40	1,6	66	8,9
EV214	PAMA-TTC_3	3800	0,6	39	6,2	136	12,0
EV200	PAA-TTC_{12}	2400	0,5	40	5,9	123	8,1
Diofan A736	-	-	-	62	2,5	148	12,5

[a] Pourcentage massique de macroRAFT : $\%_{mass}$ macroRAFT = m_0 (macroRAFT) / m_0 (M) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe).
[b] Taux de solide théorique τ (%) = m_0 (M) / m_0 (latex) × 100.
[c] Température minimale de formation de film.

La TMFF, mesurée à l'aide d'une large plaque chauffée de manière à produire un gradient de température (cf. Chapitre 6), correspond à la température à laquelle le film passe d'un aspect opaque à transparent. Aux températures inférieures à la TMFF, les particules de latex sont empilées mais elles ne sont pas suffisamment déformées pour éliminer les vides interstitiels. De ce fait, la lumière est diffusée et le film apparaît opaque. Lorsque la température est supérieure à la TMFF, les vides interparticulaires sont réduits par la déformation des particules, évitant ainsi la diffusion de la lumière et conduisant à l'obtention d'un film transparent.

Les TMFF des latex mesurées sont toutes inférieures à 25 °C, les particules pourront donc se déformer lors du séchage à température ambiante (Tableau 5.2). D'autre part, en accord avec l'effet plastifiant de l'eau avancé par Heymans et Daniels, elles sont inférieures à la T_g des polymères (§ 5.2.1).[13]

Jensen et Morgan ont observé que pour une même composition chimique, la TMFF augmente avec l'augmentation du diamètre des particules de latex (26, 30 et 34 °C pour des particules de diamètre de 60, 140 et 300 nm respectivement).[14] Ceci s'explique par le fait que plus les particules sont petites, plus les vides interparticulaires sont faibles. Par conséquent pour une déformation équivalente des particules, la transparence optique sera atteinte plus rapidement pour des particules de petite taille que pour des grosses particules où les vides interparticulaires sont plus importants.

Une tendance similaire à celle exposée dans la littérature semble se dessiner pour les latex stabilisés avec du PSSNa : la TMFF diminue de 11,2 à 8,9 °C pour une diminution du diamètre des particules de 93 à 66 nm (EV273 et EV226, Tableau 5.2). Toutefois, le latex stabilisé avec du PAA (EV200) semble s'écarter de ce qui était attendu avec la TMFF la plus faible (8,1 °C) pour un diamètre de particules parmi les plus élevés (D_z = 123 nm). L'exception du latex stabilisé avec du PAA n'est pas reliée à son pH car le latex stabilisé avec du PAMA (EV214) ayant un même pH (2) et une même taille de particules a une TMFF plus élevée (12,0 °C). De plus, des mesures réalisées par Eckersley et Rudin sur un latex de P(ABu-*co*-MAMe-*co*-AMA) ont montré que la TMFF était indépendante du pH.[15] Il ne s'agit pas de la précision de la mesure qui est de +/- 1°C, mais il se pourrait que ceci soit dû à un

temps d'analyse différent. En effet, la température à laquelle est obtenue cette transparence peut diminuer avec un temps d'analyse plus long comme l'a observé Sperry *et coll.*[16]. A une température constante, les particules peuvent se déformer au cours du temps ce qui modifie leurs propriétés optiques.[17]

En conclusion, les valeurs mesurées des TMFF montrent que les latex synthétisés en présence de macroRAFT hydrophiles sont filmogènes à température ambiante (TMFF < T_{amb}). De plus, les T_g (en présence ou en l'absence de cristallinité du polymère) sont également inférieures à la température ambiante (< 25 °C) ce qui signifie que la coalescence est possible également à T_{amb} en faisant abstraction de la microstructure du latex que nous étudierons au paragraphe 5.4.1. Lors des analyses par DSC, des réactions de déshydrochloration sont intervenues pour les latex ayant des pH de 6 affectant leur cristallinité (enthalpie massique de fusion et température de fusion) mais ce phénomène n'a lieu que pour des températures supérieures à 100 °C, il ne concernera donc pas les latex enduits à T_{amb}.

5.3 Du latex au film

5.3.1 Enduction des latex sur support

Après séchage du latex, une couche de PVDC confère au support les propriétés barrières à l'oxygène et à la vapeur d'eau désirées. Dans notre cas, les enductions sont réalisées dans une pièce thermostatée (25 °C, 50% d'humidité relative) sur deux types de support :

- du PVC enduit d'une couche de promoteur d'adhésion Emuldur® 381 A[3]
- du PET ayant subi un traitement Corona (bombardement plasma)

Le latex est ensuite enduit à la racle sur le support à une vitesse de 50 mm s^{-1} à température ambiante. Une ligne de latex de quelques mL est déposée devant un rouleau gravé qui lors de son passage va l'entraîner et permettre de déposer une épaisseur de latex définie suivant la profondeur de la gravure (Figure 5.4 – b). Nous avons utilisé pour nos essais un rouleau gravé déposant une épaisseur de latex de 20,57 µm. Le film sèche tout d'abord à T_{amb} et devient transparent. Il est ensuite placé 48 h à 40 °C afin d'augmenter son degré de coalescence et de cristallinité (simulant le stockage de plusieurs jours des films enduits dans l'industrie). La reprise en eau ainsi que la perméabilité à l'oxygène (PO_2) et à la vapeur d'eau (PVE) seront étudiées sur les supports de PVC et PET enduits d'un film de PVDC obtenu par le protocole décrit ci-dessus.

[3] Produit BASF : dispersion aqueuse d'un polymère polyester-polyuréthane

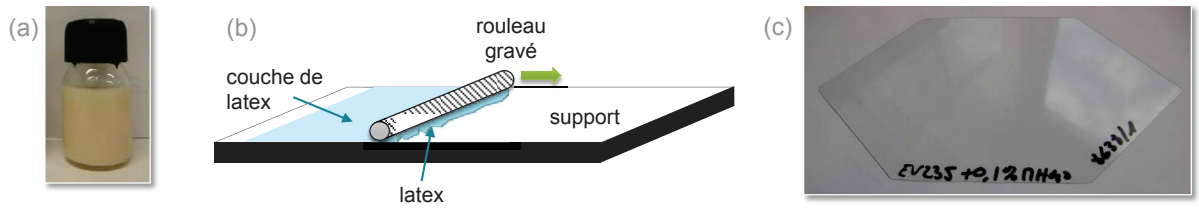


Figure 5.4 – (a) Latex de PVDC auto-stabilisé (EV273), (b) méthode d'enduction de latex sur support par rouleau gravé, (c) support de PVC enduit d'une couche de PVDC transparent et homogène.

Les latex utilisés pour l'enduction sont des latex ayant une bonne stabilité colloïdale, avec un taux de solide de 40 % et avec exclusivement un ratio molaire VDC/AMe de 89/11 (Tableau 5.3). En effet, nous avons vu dans le Chapitre 1 que la quantité optimale en AMe, résultant d'un compromis entre une bonne mise en œuvre du polymère et de bonnes propriétés barrières, est d'environ 11 $\%_{mol}$ (cf. § 1.2.3).[18] Les latex choisis sont stabilisés par un bloc hydrophile de PAA-TTC_{12}, de PAMA-TTC_3 ou encore de PSSNa-$TTC_{3\ ou\ 4}$. Des blocs hydrophiles d'environ 2000 à 4800 g mol^{-1} ont été utilisés dans le cas de latex auto-stabilisés avec du PSSNa-TTC_3 et du PAMA-TTC_3. Enfin, pour une même masse molaire, la quantité de blocs stabilisants PSSNa-$TTC_{3\ ou\ 4}$ a été doublée.

Tableau 5.3 – Caractéristiques des latex de PVDC utilisés en enduction sur support PVC et synthétisés en présence de macroRAFT hydrophiles à 40 % de taux de solide et avec un ratio molaire VDC/AMe de 89/11.

Réf.	macroRAFT			D_z [b] (nm)	Poly [b]	pH	TS [c] (mN m^{-1})	Qualité du mouillage sur PVC[d]
	nature	M_n (g mol^{-1})	$\%_{mass}$ [a]					
EV154	PSSNa-TTC_4	2100 [e]	0,98	73	0,10	2	n.d.	☺☺
EV170	PSSNa-TTC_4	2100 [e]	0,50	88	0,11	2	n.d.	😐
EV223	PSSNa-TTC_3	1800 [e]	1,15	66	0,06	2	69	☺
EV225	PSSNa-TTC_3	2200 [e]	0,50	79	0,05	2	72	😐
EV226	PSSNa-TTC_3	2200 [e]	1,00	93	0,06	2	64	☺☺
EV235	PSSNa-TTC_3	3900 [f]	0,98	77	0,06	2	71	😐
EV234	PSSNa-TTC_3	3900 [f]	1,95	70	0,13	2	68	☺
EV273	PSSNa-TTC_3	4800 [f]	1,96	66	0,08	2	72	😐
EV198	PAMA-TTC_3	2500 [g]	0,3	144	0,03	6	n.d.	☹
EV214	PAMA-TTC_3	3800 [g]	0,6	136	0,08	6	72	☹
EV200	PAA-TTC_{12}	2400 [h]	0,5	123	0,10	6	72	☹
Diofan A736	-	-	-	148	0,01	2,5	45	☺☺

[a] Pourcentage massique de macroRAFT : $\%_{mass}$ macroRAFT = m_0 (macroRAFT) / m_0 (M) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe).
[b] D_z est le diamètre moyen des particules et Poly le facteur de polydispersité obtenus par DDL.
[c] Tension de surface mesurée par la méthode de la lame à 25 °C selon le protocole détaillé au chapitre 6.
[d] Appréciation qualitative du mouillage du support PVC par les latex : ne mouille pas du tout ☹, mouille assez bien mais irrégulièrement 😐, mouille bien ☺, mouille très bien ☺☺.
[e] Masse molaire moyenne en nombre expérimentale du macroRAFT PSSNa-TTC_4 (OL61) et PSSNa-TTC_3 (EV262 et EV224, Tableau 4.6) déterminée par spectrométrie de masse MALDI-TOF.
[f] Masse molaire moyenne en nombre expérimentale des macroRAFT PSSNa-TTC_3 (EV233 et EV267, Tableau 4.6) déterminée par SEC aqueuse équipée d'un détecteur de diffusion statique de la lumière multi-angle.
[g] Masse molaire moyenne en nombre expérimentale des macroRAFT PAMA-TTC_3 (EV197 et EV213, Tableau 4.3) déterminée par CES à partir d'une calibration PMAMe après soustraction de la contribution des groupements méthyles.
[h] Masse molaire moyenne en nombre expérimentale du macroRAFT PAA-TTC_{12} (OL68, Tableau 2.3) déterminée par CES à partir d'une calibration PS après soustraction de la contribution des groupements méthyles.
n.d. : non déterminé.

5.3.2 Le mouillage des supports par les latex

Les latex ont été enduits tels quels dans un premier temps. Le premier des essais a été réalisé avec le latex synthétisé en présence de 0,98 $\%_{mass}$ de PSSNa-TTC_4 (EV154, Tableau 5.3). Le latex mouille parfaitement le support PVC. Après le séchage à température ambiante et les deux jours de vieillissement à 40 °C, une coupe transversale a été réalisée par ultramicrotomie sur le film et l'analyse de la tranche par microscopie électronique à balayage (MEB) montre un film parfaitement homogène (Figure 5.5).

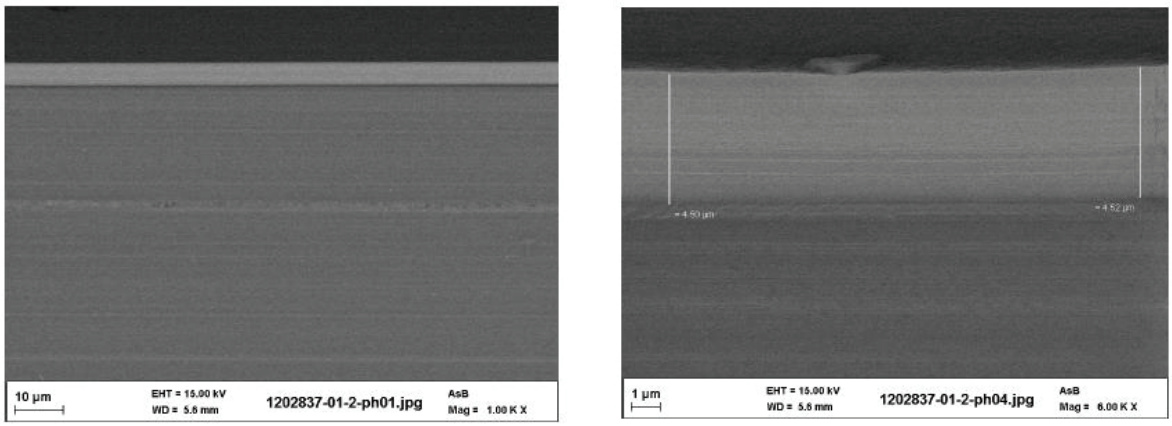


Figure 5.5 – Observation par MEB de la tranche du film obtenu à partir du latex EV154 sur support PVC. La barre d'échelle est de 10 µm à gauche et 1 µm à droite.

A la suite de ce résultat encourageant, un second latex a été enduit mais cette fois synthétisé en présence de 0,5 $\%_{mass}$ de PSSNa-TTC_4 (EV170, Tableau 5.3) toujours dans l'optique de minimiser la proportion d'hydrophile introduite dans les latex pour ne pas dégrader les propriétés barrières des films résultants des latex. Cette fois le latex ne mouille pas le support. Cette différence de comportement nous a conduit à réaliser par la suite des mesures de tension de surface (TS) des latex et d'angle de contact entre le latex et le support PVC pour déterminer avant l'enduction la capacité du latex à mouiller le support.

Les mesures d'angle de contact n'ont pas abouti à des résultats probants car elles n'étaient pas répétables et incohérentes d'un latex à l'autre. Les mesures de tension de surface des latex ont été réalisées avec la méthode de la lame (cf. Chapitre 6) à 25 °C. Les valeurs mesurées sont globalement proches de celle de l'eau (72 mN m^{-1} mesurée au laboratoire). En effet, les macroRAFT étant liés de manière covalente aux particules, il ne subsiste pas d'espèces tensioactives libres dans le milieu continu du latex qui est alors uniquement constitué d'eau et de sels (de l'APS et du TSPP majoritairement dans le cas des latex sensibles au pH). Certains latex synthétisés en présence de PSSNa-TTC_3 montrent cependant une tension de surface légèrement plus faible que les autres (Tableau 5.3, 69 ; 64 et 68 mN m^{-1} pour EV223, EV226 et EV234 respectivement synthétisés en présence de 3 mmol L_{H2O}^{-1} de PSSNa-TTC_3).

Les latex synthétisés en présence de macroRAFT PAA-TTC_{12} et PAMA-TTC_3 ne mouillaient pas du tout le support (EV198, EV214 : 0,3 et 0,6 $\%_{mass}$ de PAMA-TTC_3 et EV200 : 0,5 $\%_{mass}$ de PAA-TTC_{12}). Ceci était attendu compte tenu de la tension de surface élevée de ces latex, mais contredit les résultats obtenus pour les latex synthétisés en présence d'une quantité équivalente de PSSNa-TTC_3, qui mouillent mieux le support même pour une tension de surface élevée (EV225 et EV235, avec 0,5 et 1 $\%_{mass}$ de PSSNa-TTC_3 respectivement).

Cependant, c'est bien le latex ayant la tension de surface la plus faible (64 mN m^{-1}, EV226, 1 $\%_{mass}$ de PSSNa-TTC_3, Tableau 5.3) qui mouille le mieux le support avec l'obtention d'un film visuellement homogène.

Afin d'améliorer la mouillabilité de certains latex, un tensioactif, le Mersolat®H40[4] (MH40) a été ajouté mais dans des quantités qui restent très inférieures à celles utilisées dans les grades commerciaux (entre 0,1 et 1%$_{mass}$ par rapport au taux de solide du latex). Nous avons observé que dès l'ajout de 0,1 %$_{mass}$ de MH40, les latex mouillent très bien le support. L'étude des propriétés barrières de ces différents films – obtenus à partir de latex auto-stabilisés seuls ou avec un ajout de MH40 – est détaillé plus loin (Tableau 5.4, cf. § 5.4.2, p. 186).

5.4 Caractérisation des films

5.4.1 Microstructures

Le procédé que nous utilisons pour synthétiser les latex de PVDC sans tensioactif libre est basé sur le principe de PISA (*Polymerization-Induced Self-Assembly*) avec la formation de particules stabilisées en surface par une couronne hydrophile issue du macroRAFT utilisé dans le procédé. Les particules résultantes peuvent être qualifiées de particules cœur-écorce et peuvent conduire à l'obtention d'un film en nid d'abeille où les particules auront conservé leur individualité au sein d'un réseau formé par leur écorce (Figure 5.6 – a). Ceci a été observé par Chenal *et coll.* lors du séchage de latex de particules cœur-écorce PABu-*b*-PAA synthétisé par polymérisation en émulsion de l'ABu en présence de macroRAFT PAA.[19, 20] En raison de la faible quantité de macroRAFT utilisé dans nos synthèses (< 2 %$_{mass}$) et de la faible longueur des chaînes de polymère constituant cette chevelure (M_n < 5000 g mol^{-1}) l'écorce des particules est probablement très fine. Il est intéressant de savoir s'il existe une microstructuration au sein du film car elle peut avoir un impact sur les propriétés finales des films et notamment les propriétés barrières et celles de résistance à l'eau. Différentes techniques ont donc été utilisées pour connaître la structuration des films.

[4] Produit LANXESS : alcane sulfonate de sodium, 33 % de monosulfonate et 6 % de di- et polysulfonates sur un total de 39 % d'espèce active en solution.

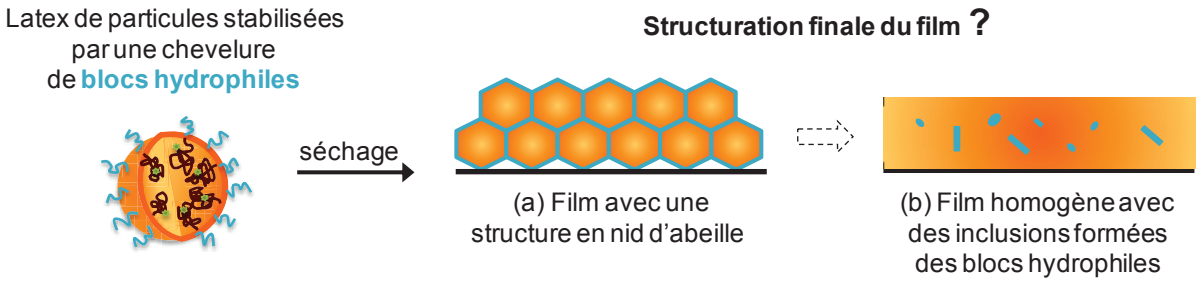


Figure 5.6 – Obtention de films à partir du séchage de latex de particules auto-stabilisées par une chevelure de blocs hydrophiles. (a) Structure en nid d'abeille dans laquelle les particules conservent leur individualité au sein d'un réseau continu constitué des polymères hydrophiles stabilisants. (b) Structure homogène d'un film où les particules ont totalement coalescé avec des inclusions de blocs hydrophiles.

Analyse par microscopie à force atomique (AFM)

L'analyse par AFM produit simultanément une image en hauteur et en phase. Dans l'image en hauteur (échelle en nm), le contraste est topographique avec les zones claires de l'image correspondant aux points d'altitudes les plus élevées. Pour un polymère semi-cristallin, dans l'image en phase (échelle en degré), le contraste est surtout lié à la variation des propriétés visco-élastiques entre la phase cristalline et la phase amorphe. La microstructure de films obtenus à partir de latex cœur-écorce a déjà été étudiée par AFM et lorsque les particules conservent leur individualité, même faiblement, leur délimitation est visible [21, 22].

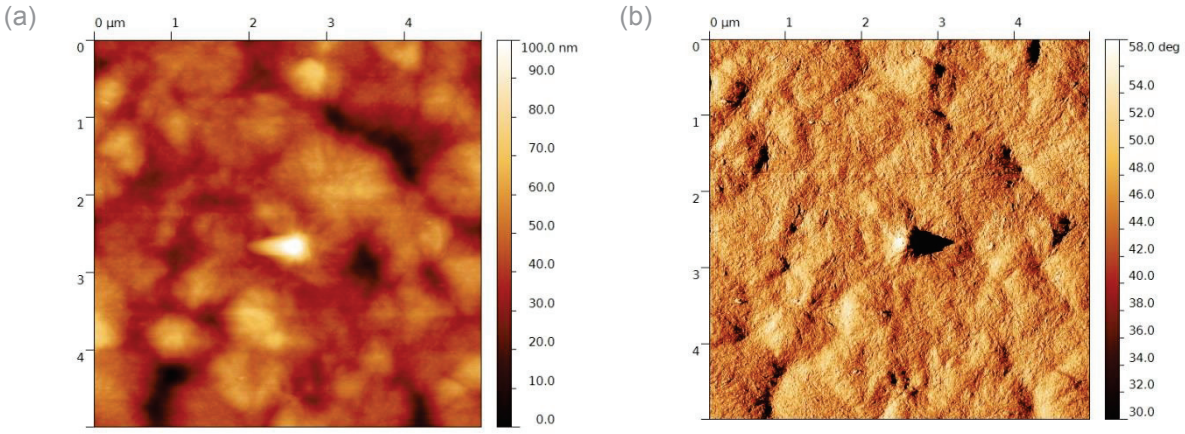


Figure 5.7 – Images en hauteur (a) et en phase (b) par AFM du film obtenu par enduction du latex EV273 (avec 2%$_{mass}$ de PSSNa-TTC$_3$ de 4800 g mol^{-1}) sur support PVC.

Les parties claires qui sont à une altitude plus élevée (Figure 5.7 – a) sont également plus claires sur l'image en phase (Figure 5.7 – b) signifiant qu'il s'agit d'une phase plus dure. Il est difficile d'interpréter le devenir de la chevelure hydrophile avec cette analyse car aucune particule n'est visible. Les motifs présents sur les images pourraient correspondre à des cristaux.

Microscopie électronique à balayage et à transmission

La microstructure de films obtenus à partir de dispersion aqueuse a déjà été étudiée dans la littérature par coupe mince des films puis marquage sélectif des polymères constituant les écorces des particules.L'obtention d'un film structuré à partir d'un latex de P(S-*co*-ABu) stabilisé par des unités AA (pH = 6,6) présentes en surface des particules obtenu par copolymérisation en émulsion des monomères S, ABu et AA a ainsi été montrée par Chevalier *et coll.*[23] qui ont utilisé l'acétate d'uranyle[5] pour marquer les zones hydrophiles, et en particulier les groupements acides des motifs AA, dans des coupes minces de films. Une technique identique a été utilisée par Zosel *et coll.* pour observer un film structuré formé à partir d'un latex de PABu stabilisé également par des unités AA.[24]

Domingues Dos Santos *et coll.* ont opté pour un marquage au tétraoxyde de ruthénium (RuO_4) d'un film obtenu à partir d'un latex de particules avec un cœur de poly(styrène-*co*-butadiène) (P(S-*co*-Bd)) et une écorce de PMAMe synthétisé par polymérisation en émulsion ensemencée. Parce que le RuO_4 réagit plus rapidement avec les unités S et Bd qu'avec le MAMe, la phase riche en P(S-*co*-Bd) apparaît noire tandis que celle riche en PMAMe apparaît plus claire en MET. Un film structuré est observé mais dans ce cas la couronne de PMAMe des particules constitue 20 % du volume total des particules (Figure 5.8).

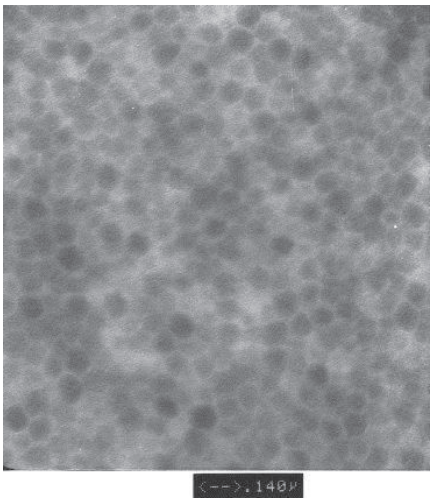


Figure 5.8 – Images par MET de coupes minces de films obtenus par séchage de latex de particules de P(S-*co*-Bd) stabilisées par une écorce de PMAMe marquée au RuO_4.

Adapté à partir de la référence [21] avec la permission de John Wiley and Sons.

C'est le marquage au RuO_4, marquage sélectif vis-à-vis des hydrocarbures insaturés (PBd) et des aromatiques, qui a été retenu pour le marquage des latex stabilisés avec du PSSNa constituant la chevelure des particules.

[5] L'acétate d'uranyle permet de marquer les zones hydrophiles via son affinité avec les fonctions acides carboxyliques. Les ions lourds (UO_2^{2+}) permettent alors d'obtenir le contraste nécessaire en MET.

Les films obtenus sur support PVC étaient trop fins (4 µm) et de ce fait il n'était pas possible d'effectuer des coupes minces. De nouveaux films plus épais ont donc été préparés en séchant les latex dans un moule en silicone à température ambiante (Figure 5.9). Un échantillon a été prélevé sur le film obtenu et les coupes minces ont été alors réalisées sur la tranche de cet échantillon par ultramicrotomie à température ambiante avant d'être marqués au RuO_4. La surface de la tranche de l'échantillon ayant servi aux coupes minces a été observée par MEB à T_{amb}.

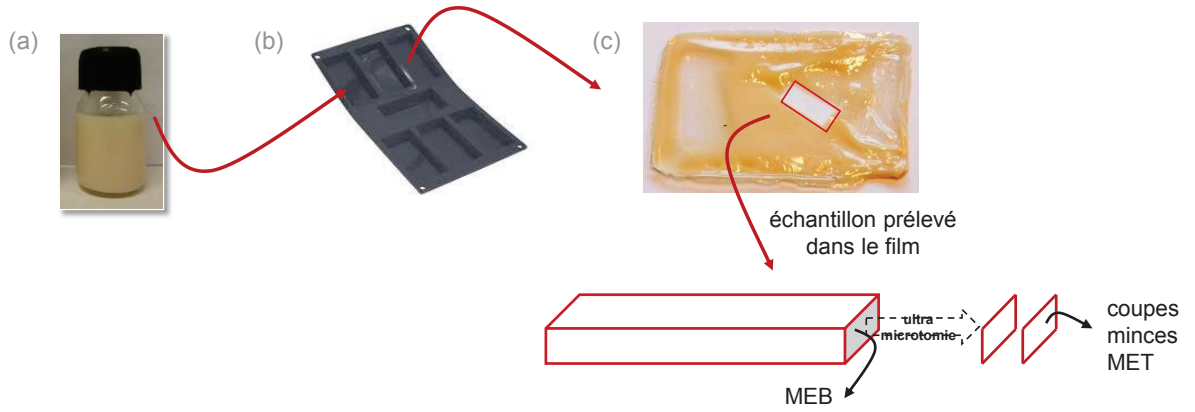


Figure 5.9 – (a) Latex de PVDC auto-stabilisé (EV273), (b) séchage du latex à T_{amb} dans un moule en silicone, (c) film obtenu dont un échantillon est prélevé : la tranche est utilisée pour réaliser les coupes minces observées par MET puis la surface de la tranche est ensuite observée par MEB.

- **Observation des couches minces par MET**

Le cliché de la coupe mince du film obtenu à partir du latex EV273 sans marquage montre de très nombreuses cristallites (Figure 5.10 – a) ainsi que quelques trous. Ces derniers pourraient correspondre à des trous déjà existants dans le film ou à l'arrachement de particules de la matrice lors de la préparation de la coupe (cf. analyse par MEB ci-dessous).

Lorsque le marquage au RuO_4 est réalisé, les coupes minces des films présentent des points noirs de très petites tailles qui n'étaient pas visibles sur les clichés des coupes minces sans marquage (Figure 5.10 – b). Pour s'assurer du fait que les points noirs observés en MET après marquage au RuO_4 correspondent bien à des blocs de PSSNa, il faudrait coupler les observations réalisées par MET avec de l'EDX pour vérifier que ces zones sont plus riches en soufre et oxygène par exemple. Le cliché de la Figure 5.10 – b est représentatif de la majorité des coupes observées tandis que la Figure 5.10 – c montre la présence de particules dont le contour est bien délimité et marqué par le RuO_4 mais leur nombre est relativement faible comparé à l'ensemble de l'échantillon.

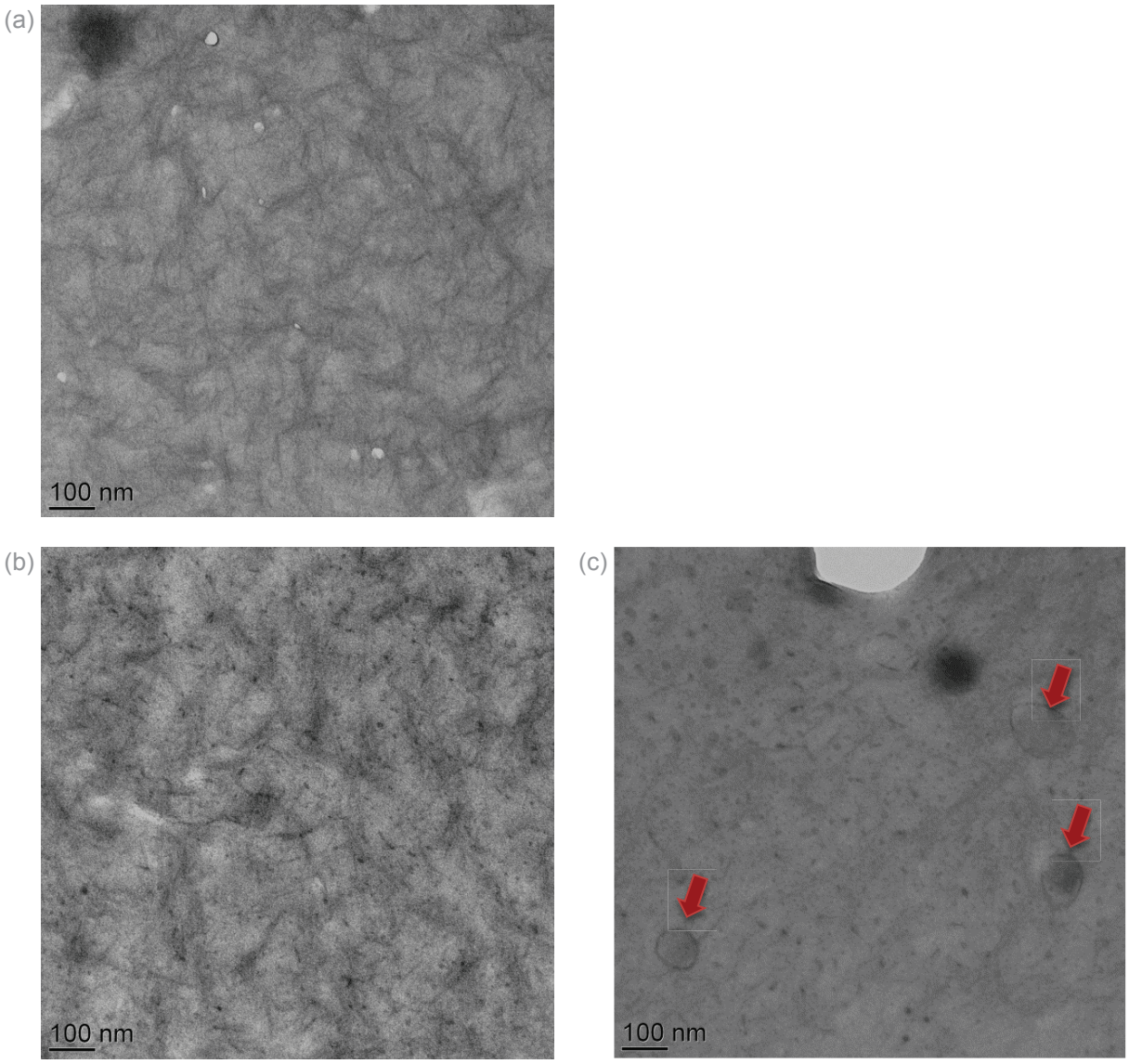


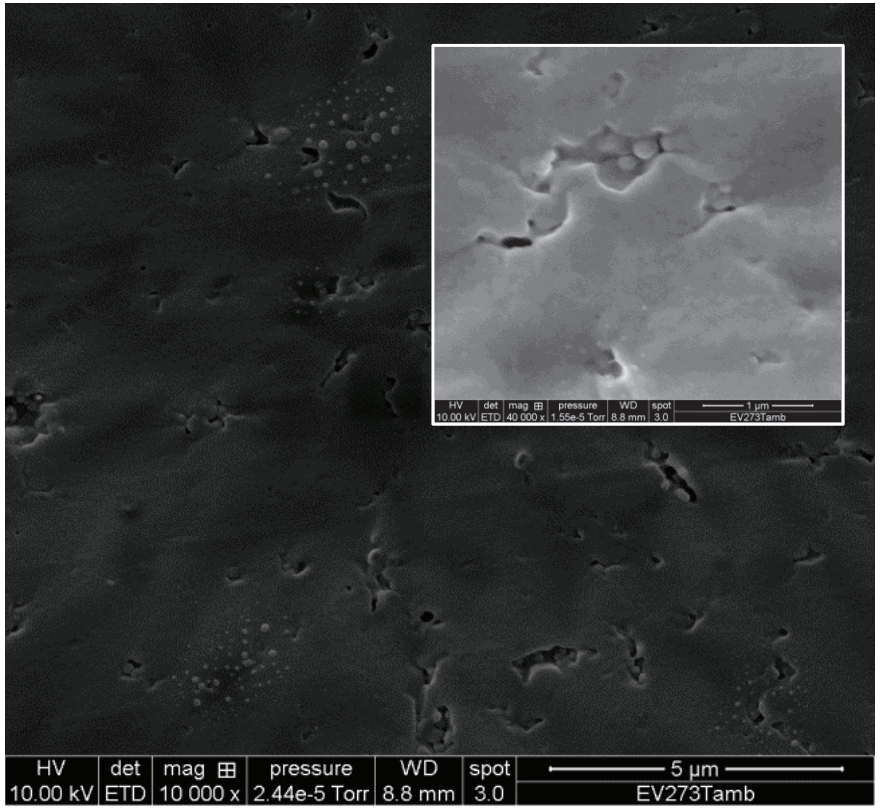
Figure 5.10 – Clichés TEM de la coupe mince du film réalisé à T_{amb} à partir du latex EV273 sans marquage (a) et avec marquage au RuO_4 (b et c).

- **Observation du talon du film par MEB**

Une analyse par MEB du film formé dans un moule en silicone à partir du séchage du latex EV273 a été réalisée. C'est la tranche du film obtenue après réalisation des coupes minces qui a été observée. La tranche du film séché à T_{amb} (Figure 5.11 – a) montre un film globalement homogène présentant des fissures au sein desquelles des particules non coalescées sont visibles. Nous avons pu constater qu'un traitement thermique de 48 h à 40 °C du film séché au préalable à T_{amb} permet d'accroître le degré de coalescence et de réduire la taille et le nombre de trous comme le montre la Figure 5.11 – b.

En conclusion, la majorité de l'échantillon est donc un film homogène dont la cristallinité est bien visible et où la grande majorité des particules ont perdu leur individualité.

(a)



(b)

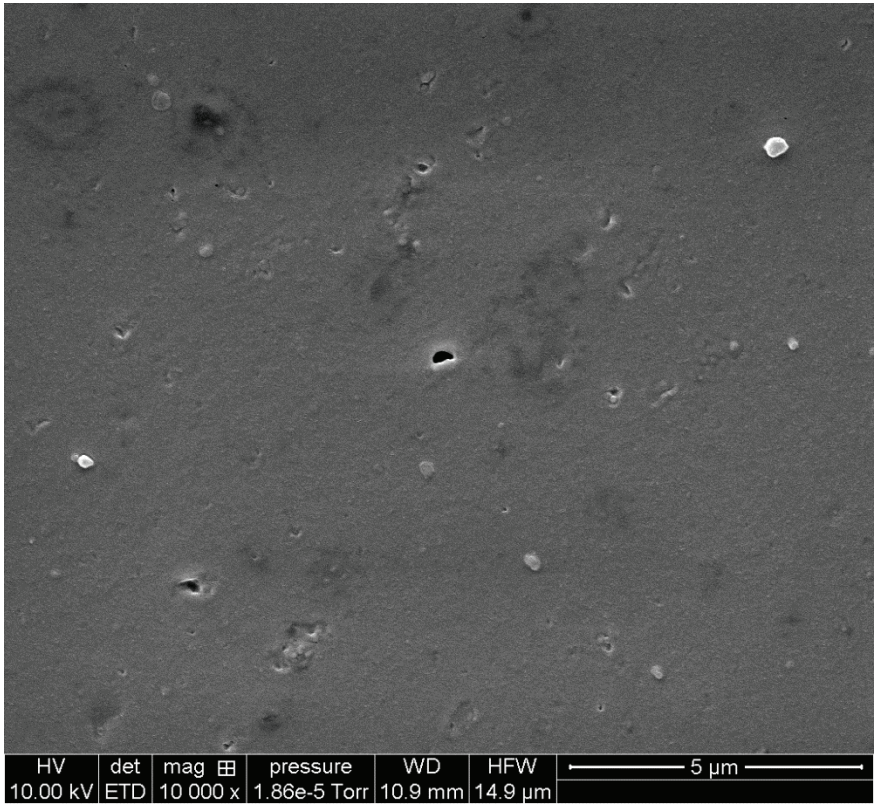


Figure 5.11 – Clichés obtenus par MEB de la surface de la tranche d'un film préparé à partir du séchage du latex EV273 (stabilisé avec 2%$_{mass}$ de PSSNa-TTC$_3$) dans un moule en silicone : séché à T_{amb} (a) puis placé 48 h à 40 °C (b). La barre d'échelle est de 5 µm pour les deux images, celle du zoom de l'image (a) est d'1 µm.

5.4.2 Propriétés barrières

Les analyses en microscopie électronique nous ont permis de mettre en évidence que les films obtenus à partir des latex auto-stabilisés ne présentaient pas de microstructuration marquée résultant d'un degré de coalescence élevé des particules. Ces différentes analyses ont également montré la présence de nombreuses zones cristallines dans les films.

Les propriétés barrières de ces nouveaux matériaux ont été évaluées en mesurant la perméabilité à l'oxygène (PO_2) et à la vapeur d'eau (PVE) des films de PVDC sur leur support de PVC et PET, ainsi que leur reprise en eau (Tableau 5.4). Les films analysés ont été obtenus suivant le protocole décrit dans le paragraphe « Enduction des latex sur support » (§ 5.3.1). Il n'a pas été possible de mesurer de manière fiable l'épaisseur des films réalisés sur support PET, les mesures de perméabilité sont donc présentées seulement pour les films sur support PVC.

Tableau 5.4 – Caractéristiques des latex et mesures de perméabilité des films sur support PVC obtenus à partir de ces latex.

Réf.	macroRAFT			TS (mN m^{-1})	$\%_{mass}$ MH40 [b]	PO_2 [c] cm^3 µm / (m^2 j bar)	PVE [d] g µm / (m^2 j bar)
	Nature	M_n (g mol^{-1})	$\%_{mass}$ [a]				
EV223	PSSNa-TTC_3	1800	1,15	69	0	23,1	11,8
				-	0,1	17,7	10,4
EV226	PSSNa-TTC_3	2200	1,00	64	0	16,9	9,0
				-	0,1	15,3	9,5
EV235	PSSNa-TTC_3	3900	0,95	71	0	20,9	11,4
				-	0,1	18,7	10,5
EV234	PSSNa-TTC_3	3900	1,98	68	0	18,1	13,8
				-	0,5	18,6	10,7
EV273	PSSNa-TTC_3	4800	1,96	72	0	20,0	11,1
EV200	PAA-TTC_{12}	2400	0,50	-	0,1	16,6	10,7
				-	0,6	18,3	9,1
				-	1,0	19,6	9,8
Diofan A736				45	n.c	24,3	15,3

[a] Pourcentage massique de macroRAFT : $\%_{mass}$ macroRAFT = m_0 (macroRAFT) / m_0 (M) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe).
[b] Pourcentage massique de Mersolat MH40 ajouté au latex : $\%_{mass}$ MH40 = m (MH40) / m (polymère) × 100 avec m (polymère) = m (latex) × τ /100.
[c] Perméabilité à l'oxygène mesurée à 23 °C et 0 % d'humidité.
[d] Perméabilité à la vapeur d'eau mesurée à 38 °C et 90 % d'humidité.
n.c. : non communiqué.

Perméabilités à l'oxygène et à la vapeur d'eau (PO_2 et PVE)

Considérons dans un premier temps les films obtenus à partir des latex sans ajout de MH40. Le latex présentant les plus faibles perméabilités est le latex EV226 synthétisé avec 1 $\%_{mass}$ de macroRAFT PSSNa-TTC_3. (PO_2 = 16,9 cm^3 µm / (m^2 j bar) et PVE = 9,0 g µm / (m^2 j bar)). C'est par ailleurs le latex qui possède la plus faible tension de surface et avait montré la meilleure mouillabilité.

Bien que de plus faibles perméabilités à l'oxygène et à la vapeur d'eau soient obtenues de manière générale avec les latex additivés de MH40 par rapport aux films réalisés à partir des latex bruts, cette amélioration n'est pas suffisamment significative pour conclure quant au rôle de la mouillabilité sur les propriétés barrières. Des enductions sur la ligne pilote permettrait d'obtenir des films d'une qualité supérieure (plus homogènes) et donc d'obtenir des valeurs plus précises. Par contre, ceci nécessiterait la synthèse de plusieurs litres de latex, ce qui n'était pas envisageable à ce stade du projet. Les latex stabilisés avec du PAA conduisent à des films de perméabilités comparables à ceux stabilisés avec du PSSNa. Par ailleurs, aucune augmentation significative de la perméabilité n'est observée pour les films contenant un pourcentage massique de macroRAFT plus important (EV234 et EV273 contenant 2$\%_{mass}$ de PSSNa-TTC_3).

Finalement, de manière générale, les films obtenus à partir des latex synthétisés sans tensioactif ont de meilleures propriétés barrières que celles du film issu du latex commercial de référence, le Diofan A736. Ce résultat vient conforter l'idée que la présence de tensioactifs en quantité importante dans les formulations de latex peut entrainer la dégradation des propriétés barrières via la formation d'agrégats et de chemins préférentiels pour la perméation des gaz ou de l'eau.

Reprise en eau

Nous avons vu dans la partie bibliographique que le blanchiment des films issus de latex au contact de l'eau était un problème attribué généralement à la présence d'agrégats de tensioactifs suite à leur migration lors de la formation du film.[25, 26] Les latex auto-stabilisés via des macroRAFT hydrophiles nous ont permis d'obtenir des films sans tensioactif de faible masse molaire et il était donc intéressant d'observer leur comportement lors d'une immersion dans l'eau. Les films de PVDC obtenus par enduction et séchage de latex non additivés sur support PVC et PET (protocole § 5.3.1) ont été immergés dans l'eau à 95 °C pendant 2 h, des conditions qui correspondent aux conditions industrielles de pasteurisation des emballages (Tableau 5.5).

Le blanchiment des films issus des latex auto-stabilisés est beaucoup moins marqué que celui obtenu à partir du latex commercial Diofan B203 contenant des tensioactifs comme le montre l'exemple de la Figure 5.12. Il apparaît que les latex stabilisés avec les macroRAFT hydrophiles de plus haute masse molaire (PSSNa-TTC_3, M_n > 3900 g mol^{-1}, EV235 et EV273) blanchissent légèrement plus que ceux stabilisés avec des chaînes de masse molaire plus faible (PSSNa-TTC_3, M_n = 2200 g mol^{-1}, EV226 et EV225). La présence d'inclusions de blocs hydrophiles - que nous semblons observer par MET sur les coupes minces des films (Figure 5.10 – b et c) - peuvent induire une sensibilité à l'eau similaire à celle causée par les agrégats de tensioactifs. Si des inclusions sont plus nombreuses ou plus importantes dans le cas de l'utilisation de macroRAFT de masse molaire plus importante, ceci pourrait expliquer un blanchiment un peu plus prononcé.

Globalement, les films obtenus à partir des latex auto-stabilisés sans tensioactifs apportent ici une amélioration significative vis-à-vis du problème de blanchiment des films produits industriellement au contact de l'eau.



Figure 5.12 – Test d'immersion dans l'eau pendant 2 h à 95 °C. Films obtenus à partir de l'enduction de latex commercial Diofan B203 (à gauche) et de latex auto-stabilisé avec du PSSNa (EV273 à droite) sur support PET.

Tableau 5.5 – Caractéristiques des latex et tests de blanchiment des films de PVDC obtenus à partir de l'enduction des latex sur support PET et PVC.

Réf.	macroRAFT			support	Blanchiment [b]
	Nature	M_n (g mol^{-1})	$\%_{mass}$ [a]		
EV225	PSSNa-TTC$_3$	2200	0,50	PET	Léger
EV226	PSSNa-TTC$_3$	2200	1,00	PVC	Aucun
				PET	Léger
EV235	PSSNa-TTC$_3$	3900	0,95	PET	Assez marqué
EV273	PSSNa-TTC$_3$	4800	1,96	PET	Assez marqué
Diofan B203				PET	Très important

[a] Pourcentage massique de macroRAFT : $\%_{mass}$ macroRAFT = m_0 (macroRAFT) / m_0 (M) × 100 avec m_0 (M) = m_0 (VDC) + m_0 (AMe).
[b] Blanchiment observé après immersion dans l'eau du film sur support pendant 2 h à 95 °C.

5.5 Conclusion

Les latex auto-stabilisés que nous avons synthétisés sans tensioactif avec l'utilisation de macroRAFT hydrophiles présentent une TMFF et une T_g inférieure à 25 °C permettant d'envisager la formation d'un film à température ambiante. L'évolution de la température de fusion nous indique que les latex dont le pH est proche de 6 et stabilisés avec des macroRAFT sensibles au pH, tels que le PAA et le PAMA, semblent plus sensibles à la déshydrochloration que ceux stabilisés avec du PSSNa

dont le pH est de 2. Cette différence de sensibilité à la déshydrochloration n'a pu être confirmée par ATG. Cependant, cette corrélation entre le pH et la stabilité thermique reste à approfondir avec des ATG couplées à de l'IRTF pour identifier avec certitude les composés dégagés lors de la dégradation.

Les enductions de latex réalisées à Solvay sur le site de Bruxelles ont permis de montrer qu'il était possible d'obtenir des films de PVDC uniformes sur des supports de PVC et PET. La qualité du mouillage des supports par les latex est reliée à leur tension de surface. Elle est donc assez faible car les tensions de surface sont proches de celle de l'eau de par l'absence d'espèces libres en phase aqueuse. Cependant, les latex stabilisés avec du PSSNa ont montré une meilleure mouillabilité que ceux stabilisés avec du PAA ou du PAMA. Lorsque les latex ne mouillaient pas correctement les supports, il a été nécessaire d'ajouter du tensioactif pour obtenir un film homogène mais dont la quantité (0,1 $\%_{mass}$) reste très inférieure à celles utilisés dans les formulations industrielles actuelles.

Les analyses par AFM de la surface des films enduits sur support, ainsi que l'observation par MEB de la tranche d'un film et l'observation par MET de coupes minces de ces films placés à 40 °C pendant 48 h, ne révèlent pas de microstructuration des films. De nombreux cristaux sont visibles sur les clichés obtenus par MET, preuves que les blocs hydrophiles liés de manière covalente aux particules ne sont pas un frein au développement de la cristallinité qui est importante pour l'obtention de bonnes propriétés barrières.

L'analyse de la perméabilité à l'oxygène et à la vapeur d'eau des films a montré que les latex synthétisés avec des macroRAFT hydrophiles comme stabilisants permettaient d'obtenir des matériaux ayant de meilleures propriétés barrières que celles obtenues à partir du latex commercial Diofan A736 possédant une composition de VDC et d'AMe proche. De plus, un blanchiment beaucoup moins prononcé des films est observé lors des tests de reprises en eau par rapport au film issu du latex commercial Diofan B203 ayant par ailleurs d'excellentes propriétés barrières. Ces résultats sont importants pour l'avenir industriel de ce type de latex. En effet, il s'agit de la démonstration que des latex sans tensioactif obtenus via l'utilisation de macroRAFT hydrophiles sont capables de former des films ayant des propriétés barrières et de reprise en eau très intéressantes par rapport à ceux obtenus à partir de latex de formulation classique contenant des tensioactifs.

5.6 Références bibliographiques

[1] R. D. Bohme, R. A. Wessling, *J. Appl. Polym. Sci.* **1972**, *16*, 1761.
[2] S. Collins, K. Yoda, N. Anazawa, C. Birkinshaw, *Polym. Degrad. Stab.* **1999**, *66*, 87.
[3] Y. Li, Z. Pan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1996**, *61*, 2397.
[4] P. Pendleton, B. Vincent, M. L. Hair, *J. Colloid Interface Sci.* **1981**, *80*, 512.
[5] T. Yoshioka, T. Kameda, S. Imai, M. Noritsune, A. Okuwaki, *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93*, 1979.
[6] D. H. Davies, P. M. Henheffer, *Transactions of the Faraday Society* **1970**, *66*, 2329.
[7] A. Eisenberg, T. Yokoyama, E. Sambalido, *J. Polym. Sci., Part A-1: Polym. Chem.* **1969**, *7*, 1717.
[8] A. Odajima, A. E. Woodward, J. A. Sauer, *J. Polym. Sci.* **1961**, *55*, 181.
[9] C. Castro, L. Gargallo, D. Radic, G. Kortaberria, I. Mondragon, *Carbohydr. Polym.* **2011**, *83*, 81.
[10] R. A. Wessling, F. L. Dicken, S. R. Kurowsky, D. S. Gibbs, *Applied Polymer Symposium* **1974**, *25*, 83.
[11] K. H. Illers, *Kolloid-Z. u. Z. Polymere* **1972**, *250*, 426.
[12] E. Penzel, H. Haberkorn, J.-C. Heilig, *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* **1999**, *273*, 15.

[13] D. M. C. Heymans, M. F. Daniel, *Polym. Adv. Technol.* **1995**, *6*, 291.
[14] D. P. Jensen, L. W. Morgan, *J. Appl. Polym. Sci.* **1991**, *42*, 2845.
[15] S. T. Eckersley, A. Rudin, *J. Appl. Polym. Sci.* **1993**, *48*, 1369.
[16] P. R. Sperry, B. S. Snyder, M. L. O'Dowd, P. M. Lesko, *Langmuir* **1994**, *10*, 2619.
[17] W. Lee, A. Routh, *JCT Res.* **2006**, *3*, 301.
[18] Y. Li, Z. Weng, Z. Pan, *Chin. J. Polym. Sci.* **1997**, *15*, 319.
[19] M. Chenal, "Particules coeur-écorce par polymérisation en émulsion pour des matériaux nanostructurés sans solvants", UPMC, Paris, 2013.
[20] M. Chenal, J. Rieger, C. Véchambre, J.-M. Chenal, L. Chazeau, C. Creton, L. Bouteiller, *Macromol. Rapid Commun.* **2013**, *34*, 1524.
[21] F. Domingues Dos Santos, P. Fabre, X. Drujon, G. Meunier, L. Leibler, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* **2000**, *38*, 2989.
[22] A. C. Hellgren, *Prog. Org. Coat.* **1997**, *34*, 91.
[23] Y. Chevalier, C. Pichot, C. Graillat, M. Joanicot, K. Wong, J. Maquet, P. Lindner, B. Cabane, *Colloid Polym. Sci.* **1992**, *270*, 806.
[24] A. Zosel, W. Heckmann, G. Ley, W. Mächtle, *Colloid Polym. Sci.* **1987**, *265*, 113.
[25] J. Feng, M. A. Winnik, *Macromolecules* **1997**, *30*, 4324.
[26] N. Agarwal, R. J. Farris, *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72*, 1407.

Conclusion générale

L'ensemble des travaux conduits dans cette thèse avait pour objectif la synthèse de latex de copolymères à base de VDC (communément appelés latex de PVDC) en absence de tensioactif de faible masse molaire. En effet, le PVDC possède des propriétés barrières qui en font un polymère de choix pour des applications de revêtement dans l'industrie de l'emballage agroalimentaire ou pharmaceutique. Les latex de PVDC permettant d'obtenir ces films barrière sont produits industriellement par polymérisation radicalaire en émulsion conduite en présence de tensioactifs classiques. Or ces tensioactifs, uniquement adsorbés à la surface des particules, peuvent après enduction du latex migrer au sein du film ou vers les interfaces et entrer en contact avec le produit emballé ou l'utilisateur. Ils peuvent également avoir un effet néfaste sur les propriétés finales du matériau et provoquer une augmentation de la perméabilité et de la reprise en eau, voire même le blanchiment des films.

Pour rappel, le PVDC est un homopolymère cristallin dont la stabilité thermique est limitée ce qui rend difficile sa mise en œuvre. De ce fait, des comonomères sont couramment utilisés en copolymérisation avec le VDC comme le VC, l'AN ou l'AMe. C'est avec ce dernier que nous avons travaillé en sachant que la proportion idéale d'AMe utilisé dans le mélange de monomères est de 11 $\%_{mol}$ correspondant à un copolymère P(VDC-*co*-AMe) conservant d'excellentes propriétés barrières et restant facile à mettre en œuvre.

La première étape de nos travaux a porté sur l'étude de la copolymérisation du VDC en milieu homogène en présence d'un agent RAFT de type trithiocarbonate, l'acide 2-(dodécylthiocarbonothioylthio)-2-méthylpropanoïque (TTCA). Le contrôle de la copolymérisation du VDC et de l'AMe ou de l'AA a été réalisé avec succès. Des copolymères à blocs amphiphiles bien définis ont ensuite été synthétisés via la polymérisation d'AA en présence de macroRAFT P(VDC-*co*-AMe) et de mélanges de VDC et d'AMe ou de VDC et d'AA, en présence de macroRAFT PAA-TTC_{12} et POE-TTC_{12} (TTC_{12} signifiant qu'ils ont été synthétisés en présence de TTCA et sont donc porteurs d'une fonction terminale trithiocarbonate et d'une chaîne dodécyle).

Les macroRAFT hydrophiles PAA-TTC_{12} et POE-TTC_{12} ainsi que les amphiphiles PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} et POE-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} ont ensuite été utilisés dans la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe. Les macroRAFT à base de POE ont montré qu'ils étaient capables de stabiliser les latex de PVDC tout en établissant un lien covalent avec les particules grâce à leur extrémité réactive, empêchant ainsi toute migration des blocs stabilisants. Cependant, cette stabilisation reposant uniquement sur des répulsions stériques n'a été efficace que jusqu'à 10 % de taux de solide et en présence d'une quantité importante de macroRAFT (6 $\%_{mass}$ pour le POE-TTC_{12} et 3,9 $\%_{mass}$ pour le POE-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12}). Dans notre cas, la présence d'une trop grande proportion d'hydrophile peut nuire aux propriétés barrières recherchées pour les films de PVDC en raison de la formation de chemins préférentiels pour le transport de l'eau par exemple. Par

conséquent, il était également important de réduire la proportion d'hydrophile introduite en minimisant la quantité de macroRAFT utilisée tout en gardant une bonne stabilité colloïdale du latex. La stabilisation électrostérique apportée par le macroRAFT PAA-TTC_{12}, à un pH supérieur à 6 a permis de concilier ces deux objectifs avec l'obtention de latex de PVDC stables présentant un taux de solide 40 % et obtenu en utilisant seulement 0,5 $\%_{mass}$ de macroRAFT. Il faut rappeler ici, que la polymérisation en émulsion du VDC entraîne une forte acidification du milieu. De ce fait, l'ajout d'une tétrabase, le TSPP, utilisée dans les formulations industrielles chez Solvay, a été incontournable pour maintenir un pH suffisamment élevé conduisant à un degré d'ionisation du bloc PAA permettant d'assurer une bonne stabilité colloïdale du latex. L'utilisation de macroRAFT amphiphile a finalement été écartée car leur synthèse était plus contraignante alors que la simplification du procédé était primordiale pour une application industrielle de ces travaux.

Toujours dans un esprit de simplification, un procédé intégralement dans l'eau a été mis en place. Le TTCA n'étant pas soluble dans l'eau, un autre agent RAFT de type trithiocarbonate, l'acide 4-cyano-4(propylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl pentanoïque (CTPPA) possédant un groupement propyle a été utilisé. Ce procédé est basé sur la stratégie « one-pot » où les macroRAFT (notés PX-TTC_3) sont obtenus par RAFT en milieu aqueux jusqu'à conversion complète et peuvent être utilisés directement en polymérisation en émulsion sans purification supplémentaire. La nature des blocs stabilisants testés dans cette partie était de deux types : des polymères sensibles au pH avec du PAA-TTC_3 et du PAMA-TTC_3, puis un polymère chargé de manière permanente avec un macroRAFT PSSNa-TTC_3.

Dans le cas des macroRAFT sensibles au pH, l'ajout du TSPP a encore été nécessaire pour maintenir un pH acceptable permettant aux macroRAFT de conserver un degré d'ionisation suffisant et de stabiliser efficacement les particules. Au contraire du macroRAFT PAA-TTC_{12} possédant une chaîne dodécyle terminale, le PAA-TTC_3 avec un groupement propyle ne permet pas de stabiliser un latex avec une composition en VDC/AMe de 89/11 à un pH proche de 6. C'est avec un macroRAFT PAMA-TTC_3 à 0,3 $\%_{mass}$ qu'il a été possible de synthétiser des latex de PVDC stables par ce procédé intégralement « one-pot » dans l'eau. Ces latex possède la composition molaire en VDC et AMe recherchée de 89/11 et un taux de solide 40 %. Le PSSNa-TTC_3 s'est également montré un stabilisant efficace et la charge permanente de ce macroRAFT a permis de s'affranchir des variations de pH durant la polymérisation et de ne pas utiliser de base dans le procédé.

L'évaluation de la température de formation de film (TMFF) et de la T_g de nos latex auto-stabilisés a montré qu'ils étaient tous capables de former un film à température ambiante. Au cours de cette étude il est apparu que les latex synthétisés en présence d'une base à un pH proche de 6 avec des macroRAFT sensibles au pH semblaient plus sujets à une dégradation par déshydrochloration. Lors de l'enduction des latex, ceux stabilisés avec du PSSNa ont démontré qu'ils mouillaient mieux les supports de PVC que ceux stabilisés avec du PAA et du PAMA. Les films formés par séchage des latex sont transparents, ne blanchissent que très peu lors du contact avec l'eau, contrairement au film commercial de référence, et ont montré des propriétés barrières supérieures.

En conclusion, ces travaux ont montré qu'il est possible de substituer les tensioactifs de faible masse molaire par des macroRAFT sensibles au pH, tels que le PAA-TTC_{12} et le PAMA-TTC_3, ou porteurs de charges permanentes, comme le PSSNa-TTC_3, pour stabiliser des latex de PVDC avec

un ratio molaire VDC/AMe de 89/11 à des taux de solide élevés de 40 %. Les macroRAFT sont liés de manière covalente aux particules limitant ainsi les éventuels phénomènes de migration. Les stratégies de synthèse développées sont simples et efficaces et peuvent être conduites intégralement dans l'eau et avec un nombre d'étapes réduit au minimum. Le besoin de conserver de bonnes propriétés barrières nous a également conduits à utiliser les macroRAFT hydrophiles en très faible quantité par rapport aux travaux connus sur le sujet tout en obtenant une bonne stabilité colloïdale. Enfin, au-delà des objectifs que nous nous étions fixés, nos latex ont permis de former des films aux propriétés barrière améliorées ce qui ouvre des perspectives prometteuses d'un point de vue industriel.

Chapitre 6 – Matériels & Méthodes

Sommaire

6.1 Réactifs commerciaux 198
6.2 Modes opératoires 199
6.2.1 Synthèse des agents RAFT moléculaires 199
6.2.2 Synthèse des macroRAFT 204
6.2.3 Copolymérisation du VDC 211
6.2.4 Méthylation des polymères comportant des unités acide carboxylique 214
6.3 Techniques de caractérisation 215
6.3.1 Gravimétrie 215
6.3.2 Résonance magnétique nucléaire (RMN) 216
6.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique (CES) 216
6.3.4 Spectrométrie de masse MALDI-TOF 218
6.3.5 Diffusion dynamique de la lumière (DDL) 218
6.3.6 Tension de surface 219
6.3.7 Microscopie à Force Atomique (AFM) 220
6.3.8 Microscopie électronique en transmission (MET) 221
6.3.9 Ultramicrotomie 221
6.3.10 Microscopie électronique à balayage (MEB) 222
6.3.11 Spectroscopie UV-vis 222
6.3.12 Dosage acido-basique 222
6.3.13 Analyse thermogravimétrique (ATG) 222
6.3.14 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) 223
6.3.15 Mesure de la température minimum de formation du film (TMFF) 224
6.3.16 Mesures de perméabilité à l'O_2 (PO_2) et à la vapeur d'eau (PVE) 224
6.4 Références bibliographiques 224

6.1 Réactifs commerciaux

Les réactifs utilisés sont regroupés dans le Tableau 6.1 et sont classés par catégorie : amorceurs, monomères, réactifs de synthèse et autres. Le styrène et l'AMe ont été distillés sous pression réduite afin d'éliminer les inhibiteurs. Le VDC est lavé avec une solution aqueuse de NaOH à 25 % $_{mass}$, séché sur $MgSO_4$ avant d'être utilisé ou stocké à +4 °C à l'abri de la lumière pour des courtes durées (moins de 3 jours). Les autres monomères sont utilisés tel quel.

Tableau 6.1 – Réactifs commerciaux utilisés dans les synthèses.

Nom	Formule / Abréviation	Origine	Pureté
Amorceurs			
acide 4,4'-azobis-4-cyanopentanoïque	ACPA	Aldrich	≥ 98 %
azobisisobutyronitrile	AIBN	Aldrich	≥ 98 %
2,2-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)	V70	Wako	-
Persulfate d'ammonium	APS	Acros Organics	-
Monomères			
Acide acrylique	AA	Aldrich	99 %
Acide méthacrylique	AMA	Acros Organics	99,5 %
Acrylate de méthyle	AMe	Aldrich	99 %
Styrène	S	Acros Organics	99 %
Styrène sulfonate de sodium	SSNa	Aldrich	> 90 %
Chlorure de vinylidène	VDC	Acros Organics	99,9 %
Réactifs de synthèse			
Disulfure de carbone	CS_2	Acros Organics	99,9 %
Bromure de tetrabutylammonium	$(C_4H_9)_4NBr$	Labosi	pure
Dodecane-1-thiol	$CH_3(CH_2)_{11}SH$	Aldrich	≥ 98 %
Butane-1-thiol	$CH_3(CH_2)_3SH$	Aldrich	≥ 98 %
Propane thiolate de sodium	$CH_3(CH_2)_2SNa$	Fluka	≥ 95 %
Dicyclohexylcarbodiimide	DCC	Aldrich	99 %
4-dimethylamino pyridine	DMAP	Acros Organics	99 %
Ferricyanure de potassium	$K_3Fe(CN)_6$	Acros	99 +%
Hydrure de sodium	NaH	Sigma-Aldrich	95 %
Autres			
Métabisulfite de sodium (en couple avec l'APS)	MBSNa	Sigma-Aldrich	≥ 98 %
1,3,5-trioxane	$C_3H_3O_6$	Aldrich	99 %
Tétrasodium de pyrophosphate	TSPP	Sigma	> 95 %
triméthylsilyldiazométhane 2M dans l'éther diéthylique	TMS	Acros Organics	
Hydrogénocarbonate de sodium	$NaHCO_3$	Aldrich	99,7+%
Nitrate de sodium	$NaNO_3$	Sigma-Aldrich	99,0 %
Dihydrogénophosphate de sodium, dihydraté	NaH_2PO_4, $2H_2O$	Sigma-Aldrich	98 %
Hydroxyde de sodium	NaOH	Sigma-Aldrich	98 %
Sulfate de magnésium	$MgSO_4$	Fischer	

6.2 Modes opératoires

6.2.1 Synthèse des agents RAFT moléculaires

6.2.1.1 Acide 2-(dodécylthiocarbonothioylthio)-2-méthylpropanoïque (TTCA)

La synthèse du TTCA est réalisée suivant un protocole simplifié mis en place au LCP à partir du protocole décrit dans la littérature (Figure 2.2).[1]

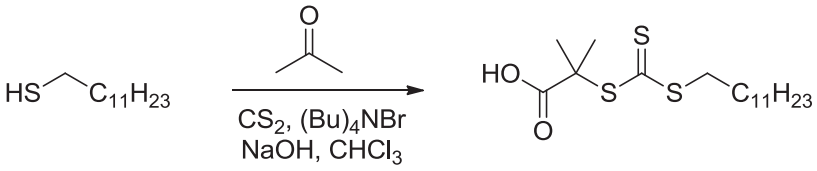


Figure 6.1 – Synthèse du TTCA.

Etape 1

Le bromure de tetrabutylammonium $(Bu)_4N^+,Br^-$ (3,24 g ; 0,01 mol), est dissous dans 300 mL d'acétone puis 60 mL de dodécane-1-thiol (0,25 mol) est ajouté au milieu qui est dégazé (bullage N_2) sous agitation 20 minutes à température ambiante. 42 g d'une solution de NaOH à 50 $\%_{mass}$ est additionnée goutte à goutte à 0 °C (bain eau-glace) pendant 2 heures via une ampoule de coulée. Un précipité blanc très épais est formé.

Etape 2

Un mélange de 15 mL de CS_2 + 38 mL d'acétone est ajouté goutte à goutte au milieu, sous agitation à 0 °C pendant 1h30. Dès la 1ère goutte, le milieu devient jaune pâle, pâteux. A la fin de l'ajout le milieu est limpide, de couleur orange, avec un solide jaune au fond du ballon à l'arrêt de l'agitation. Le mélange est encore agité 50 min après la fin de l'ajout.

Etape 3

A 0 °C, 200 mL de $CHCl_3$ sont ajoutés en une seule fois au milieu. Puis 200 g de solution de NaOH à 50 $\%_{mass}$ sont additionnés goutte à goutte durant 3 à 5 heures à 0 °C (bain eau glace). La solution devient rouge brique. 50 mL de $CHCl_3$ est ajouté en fin de réaction pour diluer le milieu. Le milieu est laissé sous agitation à 0 °C pendant la nuit.

Traitement

Le lendemain, le milieu est versé dans 330 mL d'eau distillée. La solution obtenue est acidifiée à température ambiante avec 65 mL d'HCl concentré (37 %) ajouté par portions. L'acétone et le chloroforme sont évaporés (sous agitation et courant d'air) avant l'extraction de la phase aqueuse avec du dichlorométhane (2 × 300 mL). La phase organique est évaporée et une huile rouge sombre est récupérée. Cette huile est purifiée par recristallisation à chaud dans l'hexane, afin de séparer le dimère qui forme un solide jaune clair bien distinct du TTCA qui est sous forme de paillettes jaunes brillantes. Lorsque la majorité du dimère est éliminé, le solide récupéré par filtration sur verre fritté n°4, est recristallisé à nouveau jusqu'à obtention du produit pur.

Un solide jaune brillant est finalement obtenu avec un rendement proche de 45 %. La pureté est vérifiée par RMN ^{1}H et ^{13}C (Figure 6.2et Figure 6.3).

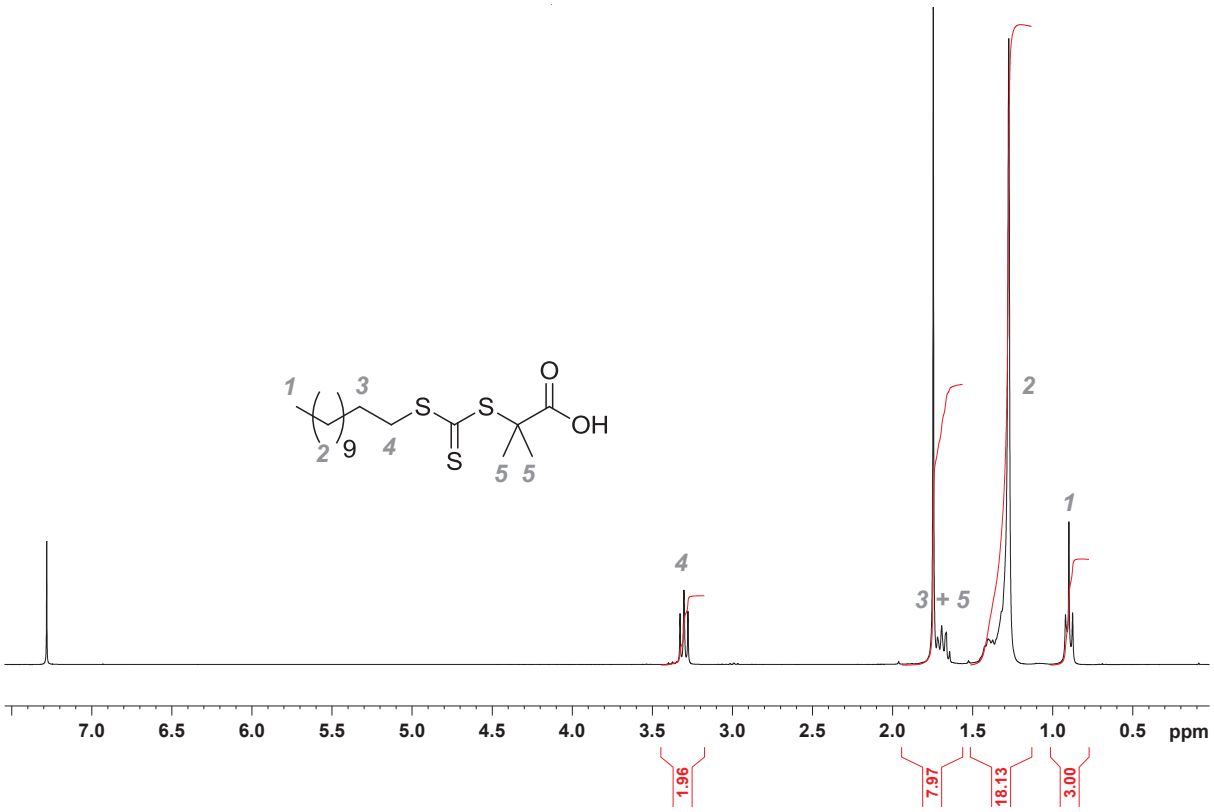


Figure 6.2 – Spectre RMN ^{1}H du TTCA dans le $CDCl_3$ (300 MHz).

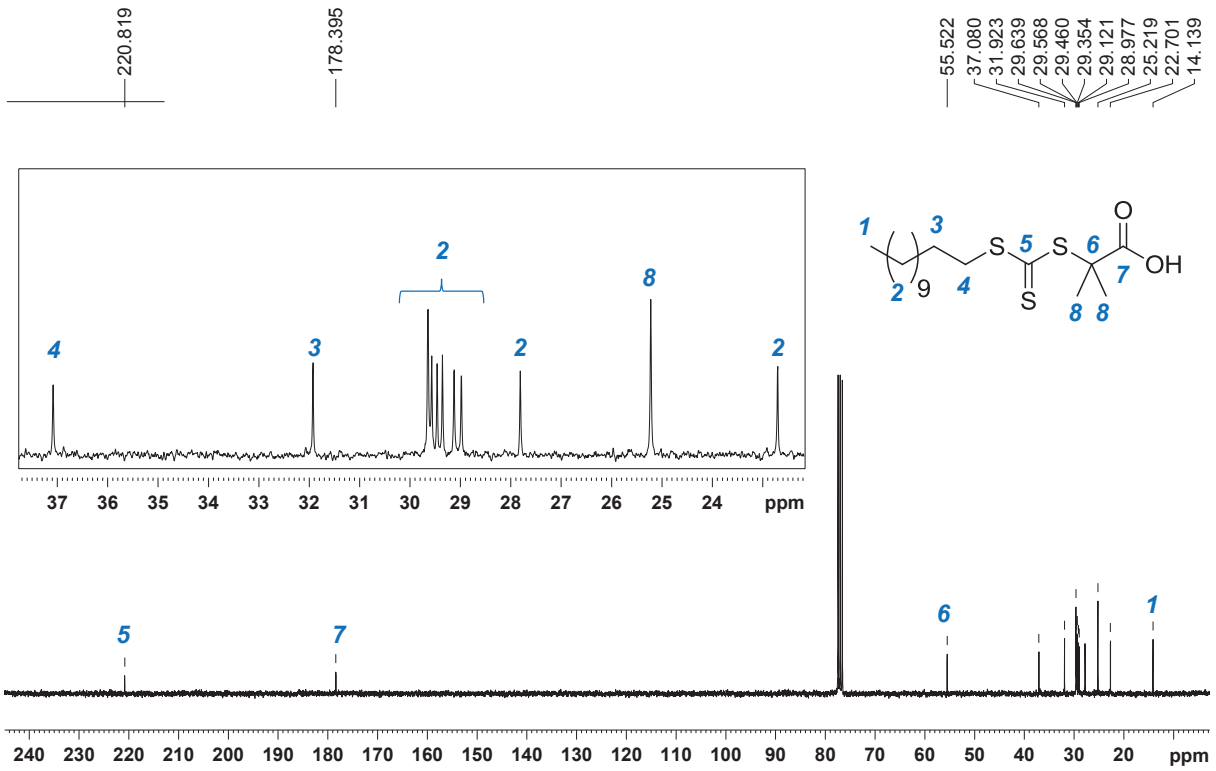


Figure 6.3 – Spectre RMN ^{13}C du TTCA dans le $CDCl_3$ (300 MHz).

6.2.1.2 l'acide 4-cyano-4(propylsulfanylthiocarbonyl)sulfanyl pentanoïque (CTPPA)

La synthèse du CTPPA suit un protocole utilisé au laboratoire C2P2 et décrit dans la littérature (Figure 6.4).[2]

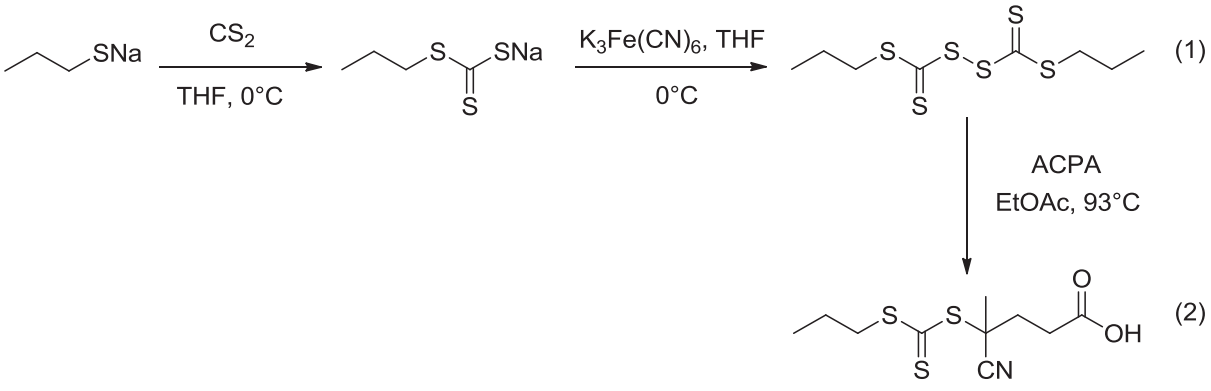


Figure 6.4 – Schéma de synthèse du CTPPA (2).

Etape 1 : Synthèse du disulfure de bis(propylsulfanylthiocarbonyl) (1)

Le propanethiolate de sodium (5,59 g, 0,06 × 10^{-2} mol) est dispersé dans 75 mL de THF. Le disulfure de carbone (4,2 mL, 0,07 × 10^{-2} mol) est ajouté goutte à goutte à 0 °C à la suspension qui se colore alors en jaune et devient limpide. Le mélange est agité pendant 1 heure à température ambiante puis éventuellement filtré sur fritté pour retirer le sel de départ non réagi.

Le THF est évaporé sous vide et l'huile jaune récupérée est solubilisée dans 15 mL d'eau déionisée. Une solution aqueuse de ferricyanure de potassium (20,68 g de $K_3Fe(CN)_6$ dissous dans 60 mL d'eau) est ajoutée goutte à goutte au milieu sous agitation à 0 °C (bain eau-glace). Le mélange est agité pendant 1h à température ambiante après la fin de l'ajout.

La phase organique est extraite avec de l'éther diéthylique (60 mL). La phase aqueuse est lavée avec de l'éther diéthylique (2 × 30 mL). Les phases organiques sont réunies, séchées sur $MgSO_4$ anhydre. Après filtration, l'éther diéthylique est évaporé jusqu'à obtention d'une huile orange.

Etape 2 : Synthèse de l'acide 4-cyano-(propylsulfanylthiocarbonyl)sulfanylpentanoique, CTPPA (2)

Le disulfure de bis(propylsulfanylthiocarbonyl) (7,70 g, 0,025 × 10^{-2} mol) obtenu à l'étape 1 est mis en solution avec l'ACPA (7,85 g, 0,028 × 10^{-2} mol) dans 130 mL d'acétate d'éthyle. Le mélange est dégazé (bullage Ar) sous agitation pendant 30 minutes, puis porté à reflux pendant une nuit toujours sous argon. L'acétate d'éthyle est évaporé et le produit purifié sur colonne chromatographique de silice avec comme éluant : l'éther diéthylique /heptane : 1/2.

3 fractions sont obtenues. Le produit correspond à la seconde fraction. Après le passage de la 1ère fraction, l'éluant est 100 % d'éther diéthylique. Le solvant de la seconde fraction est évaporée sous vide. Une huile orange est obtenue qui cristallise lentement au stockage à froid. Le rendement est généralement proche de 75 %. La pureté est vérifiée par RMN ^{1}H et ^{13}C (Figure 6.5 et Figure 6.6).

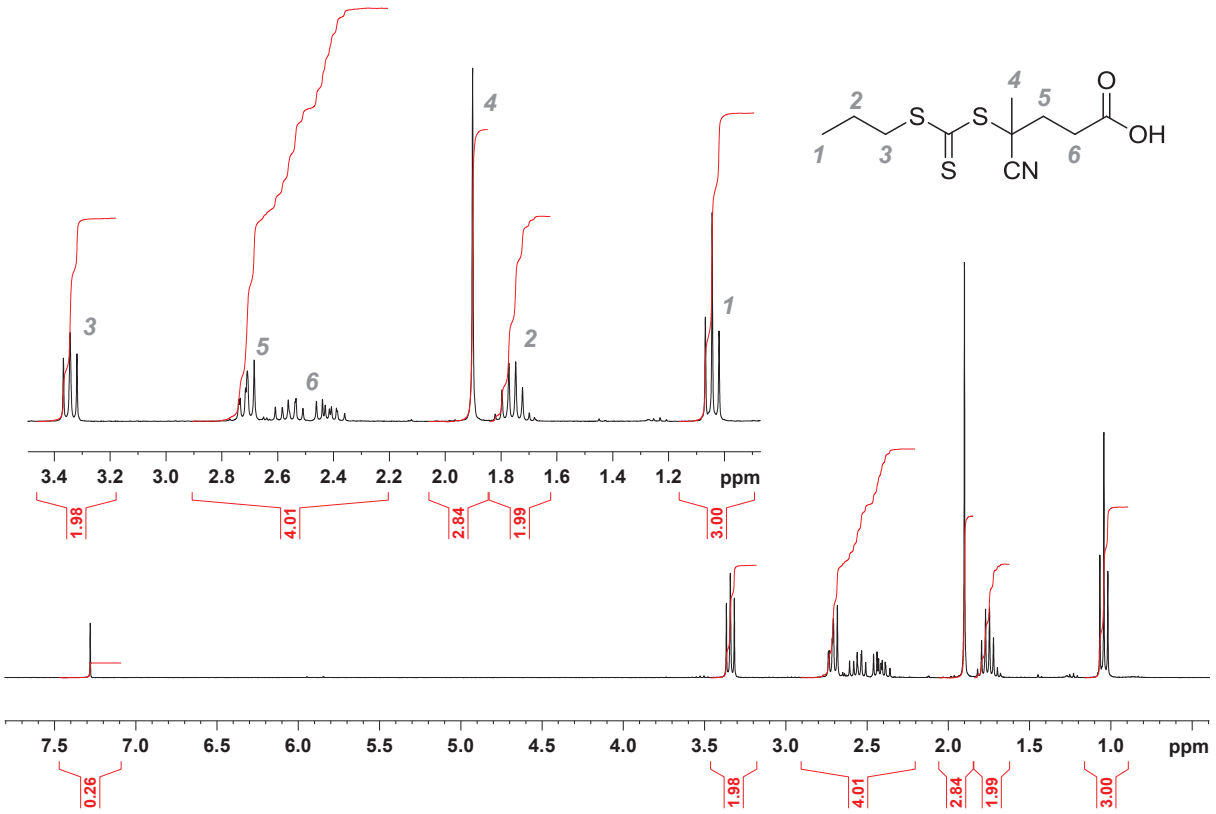


Figure 6.5 – Spectre RMN ^{1}H du CTPPA dans le $CDCl_3$ (300 MHz).

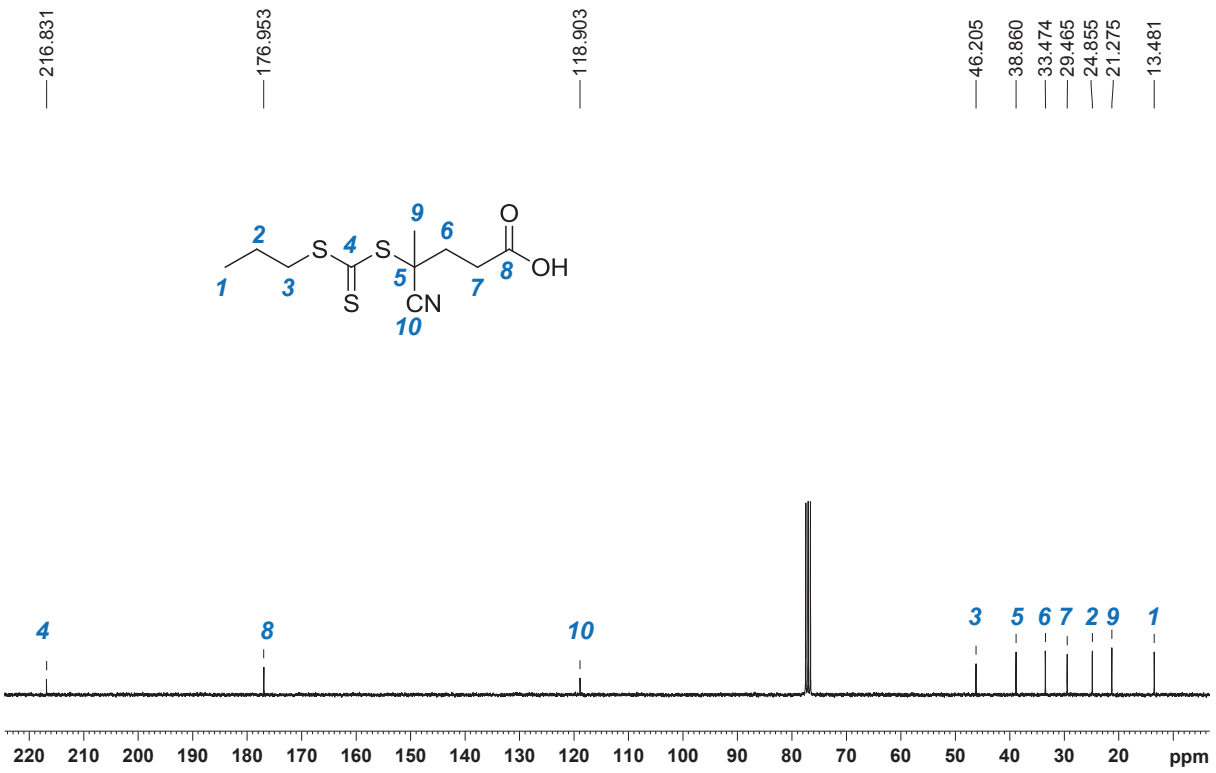


Figure 6.6 – Spectre RMN ^{13}C du CTPPA dans le $CDCl_3$ (300 MHz).

6.2.2 Synthèse des macroRAFT

6.2.2.1 MacroRAFT à base de POE dérivé du TTCA : POE-TTC$_{12}$

Les macroRAFT POE-TTC$_{12}$ sont obtenus via un couplage entre le TTCA et un poly(oxyde d'éthylène) monométhoxylé commercial. Deux POE-TTC$_{12}$ ont été synthétisés : le POE*2K*-TTC$_{12}$ et le POE*6K*-TTC$_{12}$ de masses molaires respectives 2400 g mol^{-1} et 6700 g mol^{-1}.

La masse molaire des macroRAFT a été déterminée à partir des spectres RMN ^{1}H et de l'équation ci-dessous (intégration des protons des groupements méthylènes à 3,63 ppm (pic 2) en référence du groupement méthoxy C**H$_3$**O (pic 1) du bout de chaîne POE à 3,37 ppm – Figure 6.8 et Figure 6.11).

$$M_{\mathrm{n}}^{\mathrm{RMN}} = [(\mathrm{I}^{\mathrm{pic\,2}}\text{-}2)/4+1]\times \mathrm{MW}(\mathrm{CH_2CH_2O}) + \mathrm{MW}(\mathrm{TTCA}) + \mathrm{MW}(\mathrm{OCH_3})\text{-}\mathrm{MW}(\mathrm{H_2O})$$

L'absence de POE non fonctionnalisé a été vérifiée par RMN ^{13}C (disparition des pics des carbones des groupements méthylènes **C**H$_2$-**C**H$_2$-OH à 62 et 73 ppm – Figure 6.9 et Figure 6.12).

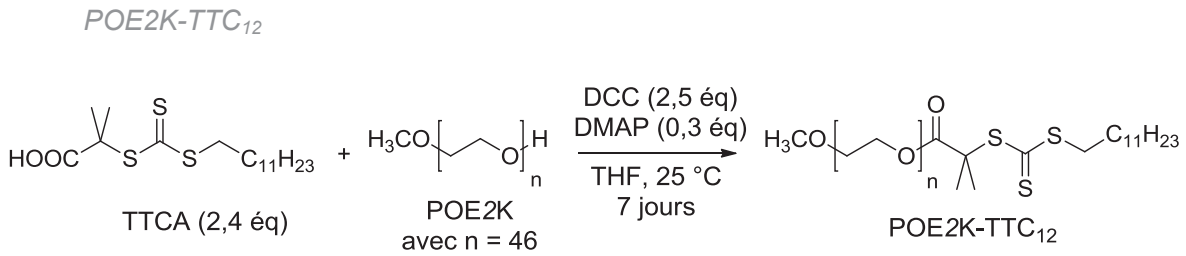


Figure 6.7 – Synthèse du POE*2K*-TTC$_{12}$.

La synthèse du POE2K-TTC$_{12}$ a été réalisée selon le protocole ci-dessous détaillé dans la littérature (Figure 6.7).[3] Le POE2K (25 g, 1,3 × 10^{-2} mol) est introduit dans un ballon de 250 mL. Le polymère est séché *via* trois distillations azéotropiques successives au toluène sec (3 × 40 mL). Puis, le TTCA (11,16 g, 3,1 × 10^{-2} mol), le DCC (6,3 g, 3,1 × 10^{-2} mol), le DMAP (436 mg, 3,6 × 10^{-3} mol) et 200 mL de dichlorométhane sec sont ajoutés dans le ballon. La solution est dégazée sous azote à froid pendant 30 min, puis laissée sous agitation 7 jours à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite concentré sous vide, et précipité à froid (bain carboglace-acétone) dans l'éther diéthylique. Une pâte jaune est filtrée et séchée sous vide. Le produit final est caractérisé par RMN ^{1}H et ^{13}C (Figure 6.8 et Figure 6.9), et par CES dans le THF. Le rendement de la réaction est de 33 %.

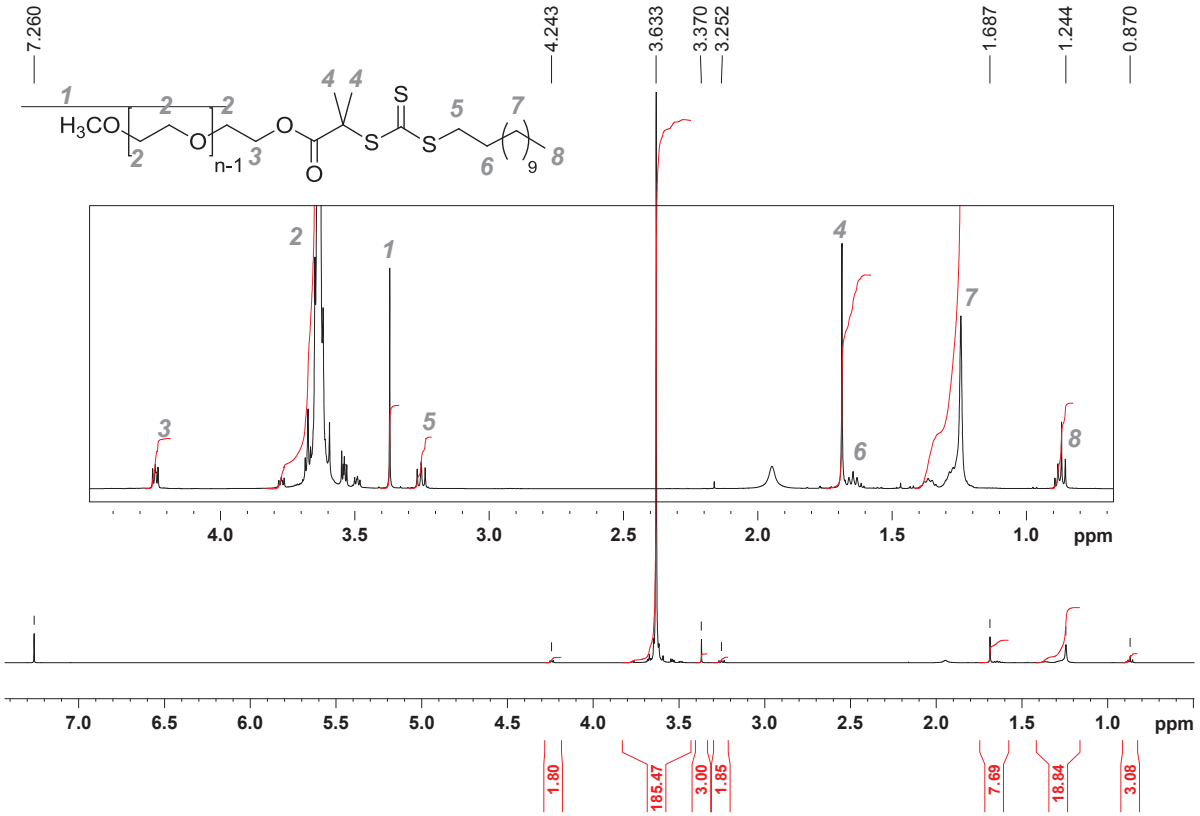


Figure 6.8 – Spectre RMN ^{1}H du POE2K-TTC$_{12}$ dans le $CDCl_3$ (500 MHz).

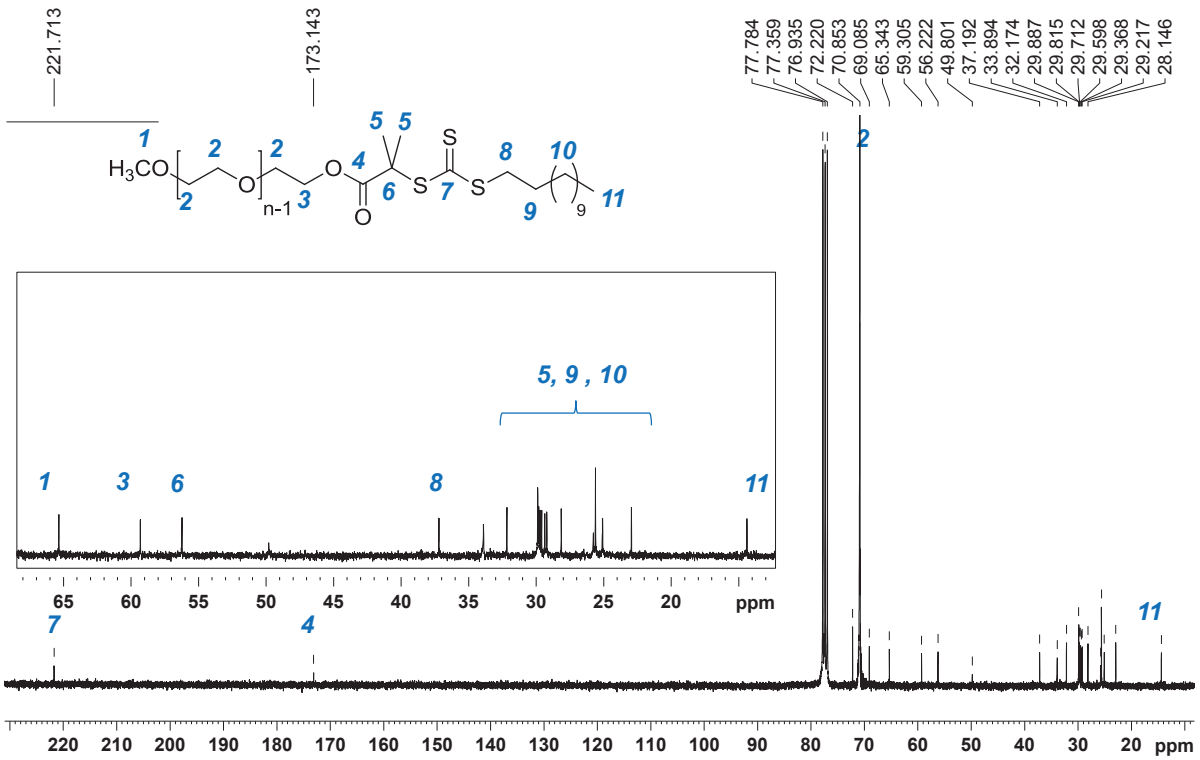


Figure 6.9 – Spectre RMN ^{13}C du POE2K-TTC$_{12}$ dans le $CDCl_3$ (300 MHz).

POE6K-TTC$_{12}$

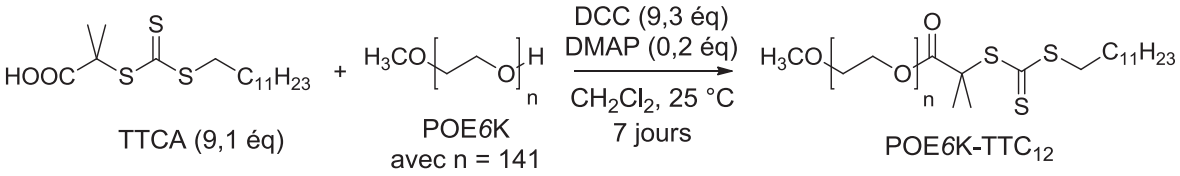


Figure 6.10 – Synthèse du POE*6*K-TTC$_{12}$.

La synthèse du POE6*K*-TTC$_{12}$ a été réalisée selon le protocole ci-dessous détaillé dans la littérature (Figure 6.10).[4] Le POE*6*K (15 g, 3,0 × 10^{-3} mol) est introduit dans un ballon de 250 mL. Le polymère est séché *via* trois distillations azéotropiques successives au toluène sec. Puis, le TTCA (9,96 g, 2,7 × 10^{-2} mol), le DCC (5,75 g, 2,8 × 10^{-2} mol), le DMAP (68 mg, 5,6 × 10^{-4} mol), et 200 mL de dichlorométhane sec sont ajoutés dans le ballon. La solution est dégazée sous argon à froid pendant 30 min, puis laissée sous agitation 7 jours à température ambiante. Le milieu réactionnel est ensuite concentré sous vide, et précipité à froid dans l'éther diéthylique. Une pâte jaune est filtrée et séchée sous vide. Le produit final est caractérisé par RMN ^{1}H et ^{13}C (Figure 6.11 et Figure 6.12), et par CES dans le THF. Le rendement de la réaction est de 77 %.

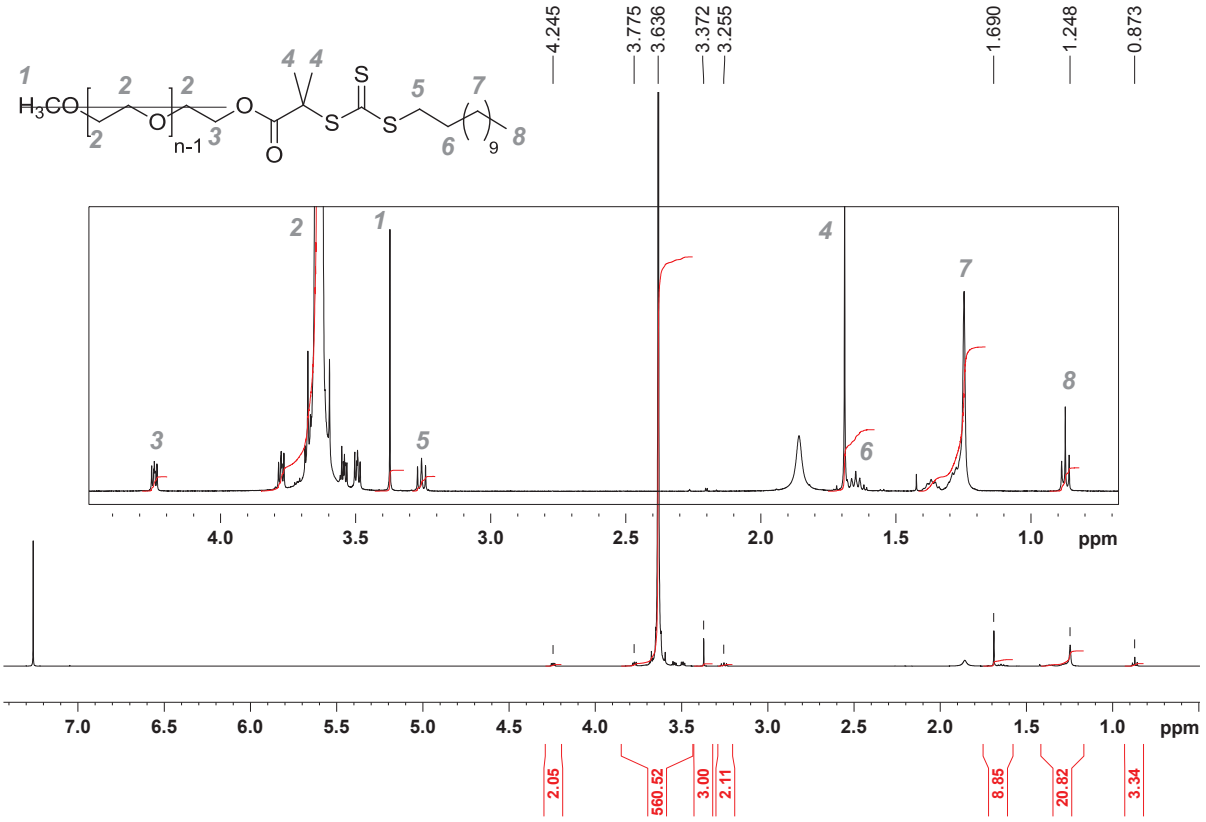


Figure 6.11 – Spectre RMN ^{1}H du POE*6*K-TTC$_{12}$ dans le $CDCl_3$ (500 MHz).

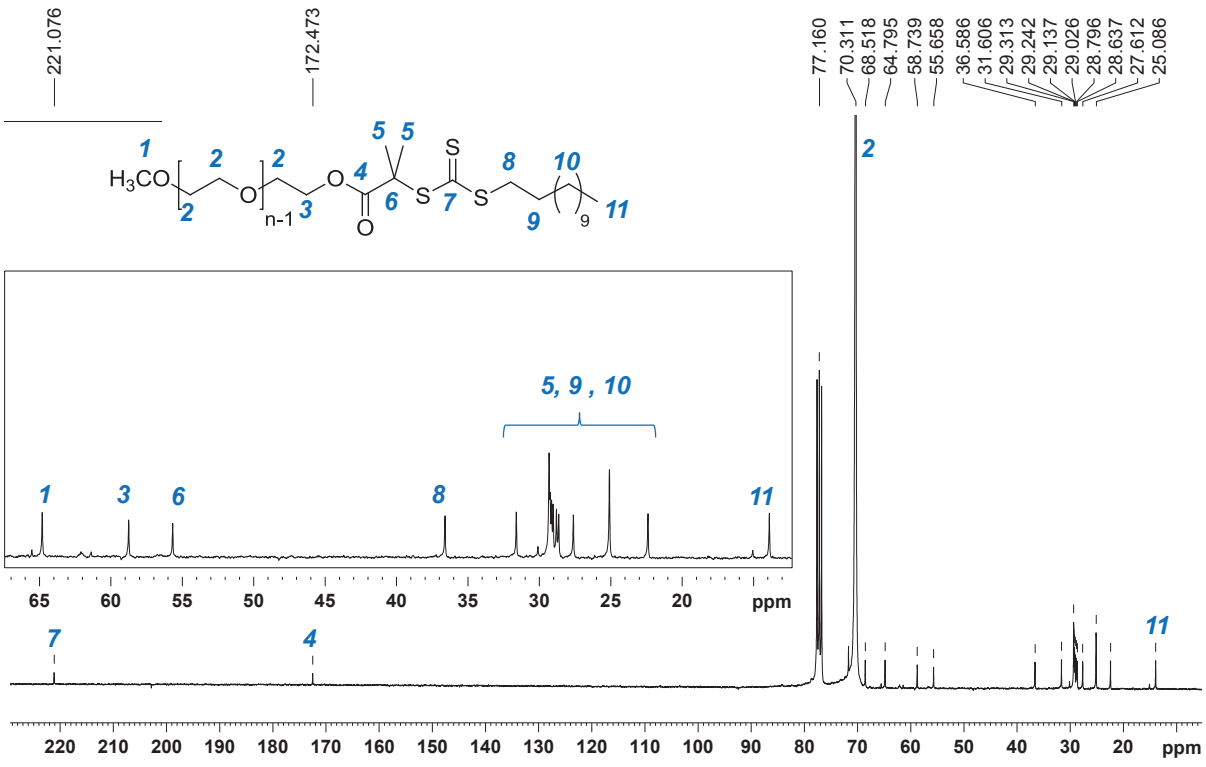


Figure 6.12 – Spectre RMN ^{13}C du POE*6*K-TTC$_{12}$ dans le $CDCl_3$ (300 MHz).

6.2.2.2 Synthèse des macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ (EV98)

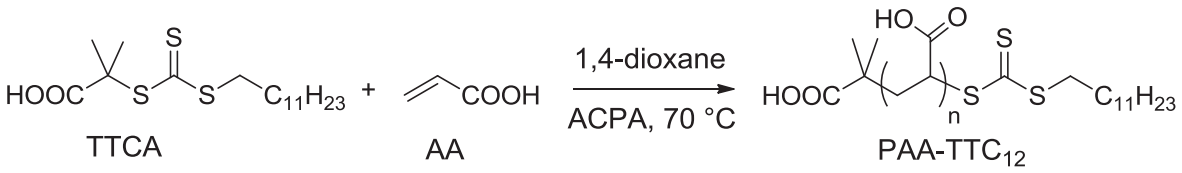


Figure 6.13 – Synthèse de macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ en solution dans le 1,4-dioxane en présence de TTCA à 70 °C avec comme amorceur l'ACPA.

Le TTCA (237 mg, 6,5 × 10^{-4} mol) est dissous dans 36 g de 1,4-dioxane avec l'AA (6,01g, 8,4 × 10^{-2} mol) et l'ACPA (18,3 mg, 6,5 × 10^{-5} mol) comme amorceur. Du 1,3,5-trioxane (507 mg, 5,63 × 10^{-3} mol) est ajouté comme étalon interne pour le suivi RMN de la réaction. Le mélange contenu dans un ballon scellé par un septum est dégazé pendant 20 min (bullage de N_2) à température ambiante puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 70 °C.

La conversion en AA est déterminée par RMN ^1H dans le DMSO-d_6 par intégration relative de l'étalon interne à 5,11 ppm et des protons vinyliques de l'AA à 6,26 ; 6,07 et 5,86 ppm. La polymérisation est stoppée après 165 min à 46 % de conversion en plaçant le ballon dans un bain eau-glace. Le milieu est concentré par évaporation sous vide, puis le polymère est précipité deux à trois fois dans l'éther diéthylique et séché sous vide durant une nuit.

Enfin, le polymère est caractérisé par CES dans le THF après méthylation. Les caractéristiques des macroRAFT PAA-TTC_{12} sont regroupées dans le Tableau 2.3 du Chapitre 2.

6.2.2.3 Synthèse du macroRAFT PSSNa-TTC_4 (OL61)

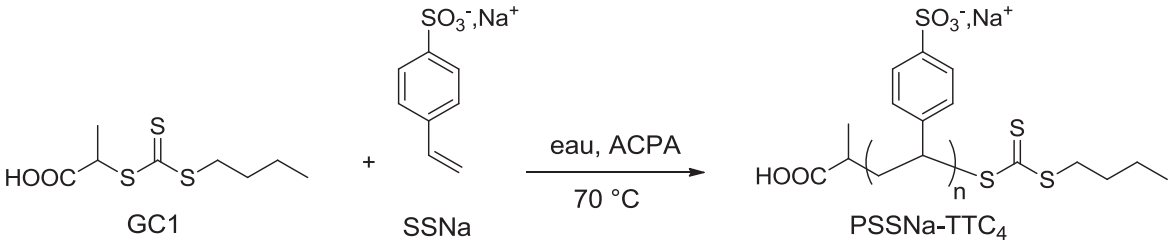


Figure 6.14 – Synthèse du macroRAFT PSSNa-TTC_4 en solution dans l'eau à 70 °C en présence de GC1 avec comme amorceur l'ACPA.

L'agent RAFT de type trithiocarbonate GC1 a été synthétisé suivant le protocole tiré de la littérature.[5] Le GC1 (347 mg, 1,54 × 10^{-3} mol), le 1,3,5-trioxane (173 mg, 1,92 ×10^{-3} mol), l'ACPA (45 mg, 1,61 × 10^{-4} mol) et le SSNa (6,04 g, 2,93 × 10^{-2} mol) sont dissous dans 35 g d'eau ultra pure. Le mélange non homogène contenu dans un ballon scellé par un septum est dégazé pendant 20 min (bullage de N_2) à température ambiante puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 70 °C.

Dès les premières minutes, le milieu réactionnel devient limpide. La conversion en SSNa est déterminée par RMN ^1H dans le D_2O par intégration relative de l'étalon interne à 5,1 ppm et des protons vinyliques du SSNa à 5,30 ppm (d, J = 10,98 Hz) et 5,82 ppm (d, J = 17,71 Hz). La polymérisation est stoppée après 95 min à 49 % de conversion.

Le polymère est précipité dans le THF, séché puis caractérisé par spectrométrie de masse MALDI-TOF (cf. Annexe A.4 p. 239).

6.2.2.4 Synthèse du macroRAFT PS-TTC_3 (EV272)

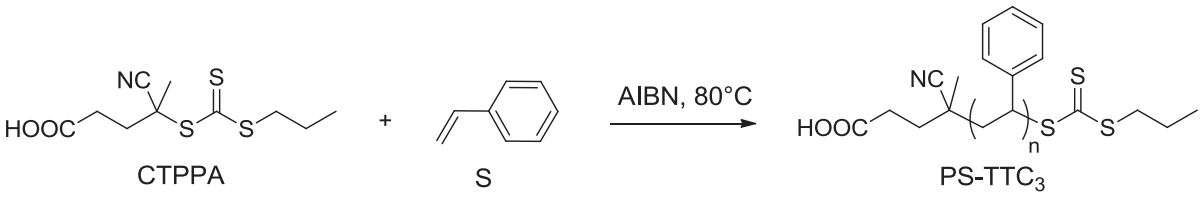


Figure 6.15 – Synthèse du macroRAFT PS-TTC_3 en masse à 80 °C en présence de CTPPA avec comme amorceur l'AIBN.

Ce macroRAFT est polymérisé en masse. Le CTPPA (160 mg, 0,17 mol), le 1,3,5-trioxane (95,1 mg, 0,32 mol) et l'AIBN (9,6 mg, 1,77 × 10^{-2} mol) sont dissous dans 3 g de styrène (8,70 mol). Le mélange contenu dans un ballon scellé par un septum est dégazé pendant 30 min (bullage de N_2) à température ambiante puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 80 °C.

La conversion en styrène est déterminée par RMN ^{1}H dans le $CDCl_3$ par intégration relative de l'étalon interne à 5,03 ppm et des protons vinyliques du monomère à 5,14 et 5,65 ppm. La polymérisation est stoppée après 440 min à 39 % de conversion.

Le polymère est précipité dans le méthanol à froid, séché puis caractérisé par CES dans le THF (cf. Annexe A.5 p. 240).

6.2.2.5 Synthèse de macroRAFT dans l'eau : PX-TTC$_3$

Ces macroRAFT sont obtenus par polymérisation homogène du monomère X dans l'eau jusqu'à conversion complète en présence de l'agent RAFT: CTPPA.

MacroRAFT poly(acide acrylique)-trithiocarbonate PAA-TTC$_3$

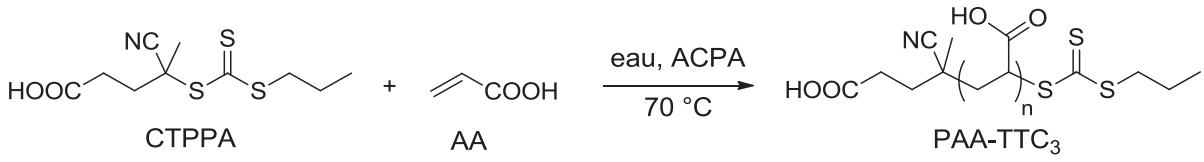


Figure 6.16 – Synthèse de macroRAFT PAA-TTC$_3$ en solution dans l'eau à 70 °C en présence de CTPPA avec comme amorceur l'ACPA.

Le CTPPA (272 mg, 9,8 × 10^{-4} mol), le 1,3,5-trioxane (343 mg, 3,81 × 10^{-3} mol) et 28 mg d'ACPA (28 mg, 1,0 × 10^{-5} mol) sont dissous dans l'AA (1,7g, 23,6 × 10^{-3} mol). 6,81 g d'eau ultra pure sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel qui se trouble. Le mélange contenu dans un ballon scellé par un septum est dégazé pendant 30 min (bullage de N_2) à température ambiante puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 70 °C.

Dès les premières minutes, le milieu réactionnel devient limpide. La conversion en AA est déterminée par RMN ^{1}H dans le D_2O par intégration relative de l'étalon interne à 5,1 ppm et des protons vinyliques de l'AA à 5,9 ; 6,1 et 6,3 ppm. La polymérisation est stoppée après 360 min à 100 % de conversion.

Enfin, le polymère est caractérisé par CES dans le THF après méthylation. Les caractéristiques des macroRAFT PAA-TTC$_3$ sont regroupées dans le Tableau 4.1 du Chapitre 4.

MacroRAFT poly(acide méthacrylique)-trithiocarbonate PAMA-TTC$_3$ [6]

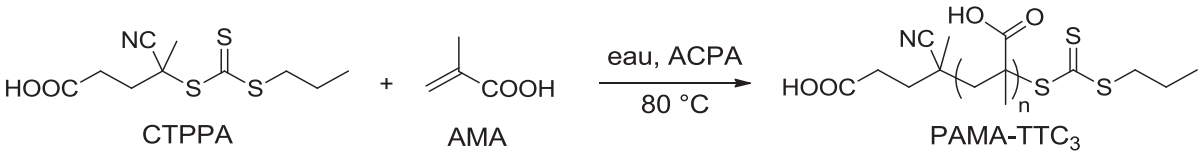


Figure 6.17 – Synthèse de macroRAFT PAMA-TTC$_3$ en solution dans l'eau en présence de CTPPA à 80 °C avec comme amorceur l'ACPA.

Ces macroRAFT ont été synthétisés suivant le même protocole que les macroRAFT PAA-TTC$_3$. Le CTPPA (290 mg, 1,05 × 10^{-3} mol), 321 mg de 1,3,5-trioxane (321 mg, 3,57 × 10^{-3} mol) et l'ACPA (30 mg, 1,1 × 10^{-4} mol) sont dissous dans le AMA (1,82 g, 21,1 × 10^{-3} mol). 20,50 g d'eau ultra pure sont ensuite ajoutés au milieu réactionnel qui se trouble. Le mélange contenu dans un ballon scellé par un septum est dégazé pendant 30 min (bullage de N_2) à température ambiante puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 80 °C.

Dès les premières minutes, le milieu réactionnel devient limpide. La conversion en AMA est déterminée par RMN ^{1}H dans le D_2O par intégration relative de l'étalon interne à 5,1 ppm et des protons vinyliques de l'AMA à 5,6 et 6,0 ppm. La polymérisation est stoppée après 305 min à 100 % de conversion.

Enfin, le polymère est caractérisé par CES dans le THF après méthylation. Les caractéristiques des macroRAFT PAMA-TTC$_3$ sont regroupées dans le Tableau 4.3 du Chapitre 4.

MacroRAFT poly(styrène sulfonate de sodium)-trithiocarbonate PSSNa-TTC$_3$ (EV263)

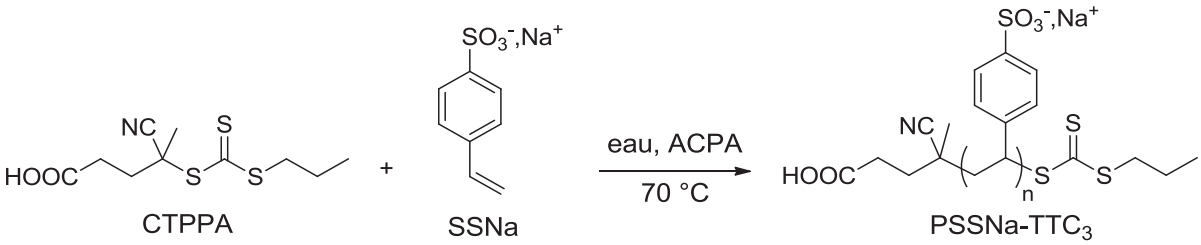


Figure 6.18 – Synthèse de macroRAFT PSSNa-TTC$_3$ en solution dans l'eau en présence de CTPPA à 70 °C avec comme amorceur l'ACPA.

Le CTPPA (81 mg, 2,94 × 10^{-4} mol), le 1,3,5-trioxane (88,5 mg, 9,82 ×10^{-4} mol), l'ACPA (8,5 mg, 3,03 × 10^{-5} mol) et le SSNa (1,20 g, 5,82 × 10^{-3} mol) sont dissous dans 8,47 g d'eau ultra pure. Le mélange non homogène contenu dans un ballon scellé par un septum est dégazé pendant 30 min (bullage de N_2) à température ambiante puis placé dans un bain d'huile thermostaté à 70 °C.

Dès les premières minutes, le milieu réactionnel devient limpide. La conversion en SSNa est déterminée par RMN ^{1}H dans le D_2O par intégration relative de l'étalon interne à 5,1 ppm et des

protons vinyliques du SSNa à 5,4 ppm et 5,9 ppm. La polymérisation est stoppée après 300 min à 98 % de conversion.

Le polymère est caractérisé par CES aqueuse ou spectrométrie de masse MALDI-TOF. Les caractéristiques des macroRAFT PSSNa-TTC_3 sont regroupées dans le Tableau 4.5 du Chapitre 4.

6.2.3 Copolymérisation du VDC

6.2.3.1 Copolymérisation du VDC en milieu homogène

6.2.3.1.1 Copolymérisation du VDC avec de l'AMe ou de l'AA

Les copolymères de VDC et d'AMe ou d'AA sont synthétisés de la manière suivante. Dans un ballon de 25 mL, le TTCA (110 mg, $3,0 \times 10^{-3}$ mol) est dissous dans 6,02 g de toluène avec du V70 (14 mg, $4,6 \times 10^{-5}$ mol) comme amorceur. Le mélange est alors dégazé pendant 20 min (bullage de N_2) dans un bain eau-glace. Après avoir été dégazés 20 min (bullage N_2) à froid, le VDC (5,62 g, $58,0 \times 10^{-3}$ mol) et l'AMe (1,04 g, 12×10^{-3} mol) sont injectés dans le milieu réactionnel à travers le septum puis le ballon est placé dans un bain d'huile thermostaté à 30 °C. Des prélèvements sont réalisés pour suivre la conversion globale massique en monomères par gravimétrie. La polymérisation est stoppée après 72 h en refroidissant le ballon dans un bain eau-glace et le P(VDC-*co*-AMe) est alors précipité dans le méthanol à froid, filtré sur verre frittée n°4 puis séché sous vide une nuit.

Le protocole est similaire pour la copolymérisation du VDC et de l'AA, excepté le fait que le P(VDC-*co*-AA) est synthétisé dans le 1,4-dioxane et qu'il est précipité dans l'éther diéthyique à froid.

6.2.3.1.2 Synthèses de copolymères diblocs

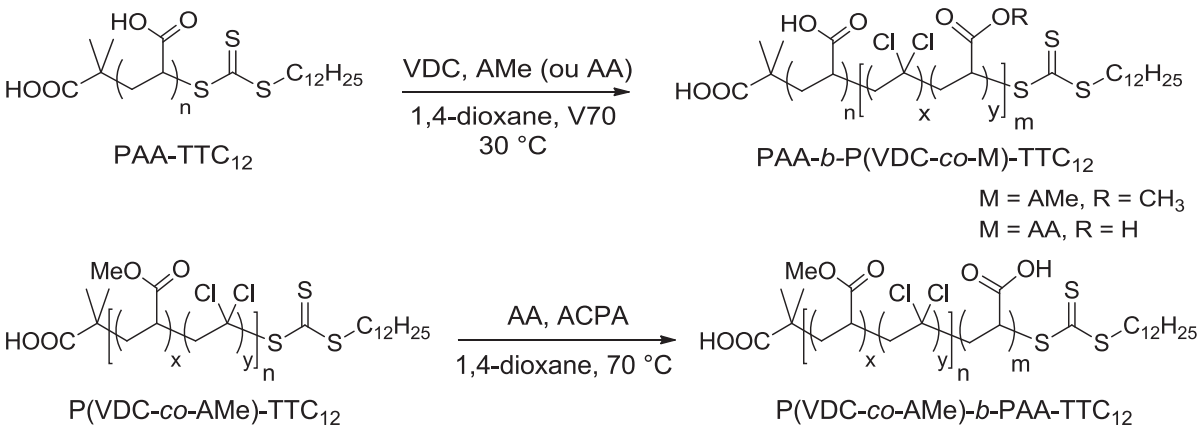


Figure 6.19 – Synthèses de copolymères à blocs amphiphiles PAA-*b*-P(VDC-*co*-AA)-TTC_{12}, PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} et P(VDC-*co*-AMe)-*b*-PAA-TTC_{12}.

Les synthèses des copolymères diblocs amphiphiles P(VDC-*co*-AMe)-*b*-PAA, PAA-*b*-P(VDC-*co*-AMe), and PAA-*b*-P(VDC-*co*-AA) (Figure 6.19) suivent le protocole détaillé ci-après pour un PAA5*K*-*b*-P(VDC-*co*-AMe). Dans un ballon de 25 mL, le PAA-TTC_{12} (1,46 g, 2,6 × 10^{-4} mol, M_n^{MHS} = 5300 g mol^{-1}, $Đ$ = 1,19) est dissous dans 9,6 g de 1,4-dioxane avec le V70 comme amorceur (12 mg, 4,0 × 10^{-5} mol). Le mélange est alors dégazé pendant 20 min (bullage de N_2) dans un bain eau-glace. Après avoir été dégazés 20 min (bullage N_2) à froid, le VDC (2,704 g, 28 × 10^{-3} mol) et l'AMe (1,197 g, 14 × 10^{-3} mol) sont injectés dans le milieu réactionnel à travers le septum puis le ballon est placé dans un bain d'huile thermostaté à 30 °C. Des prélèvements sont réalisés pour suivre la conversion globale massique en monomère par gravimétrie. La polymérisation est stoppée après 16,6 h en refroidissant le ballon dans un bain eau-glace et le polymère est alors précipité dans l'éther diéthyique à froid, filtré sur verre fritté n°4 puis séché sous vide une nuit.

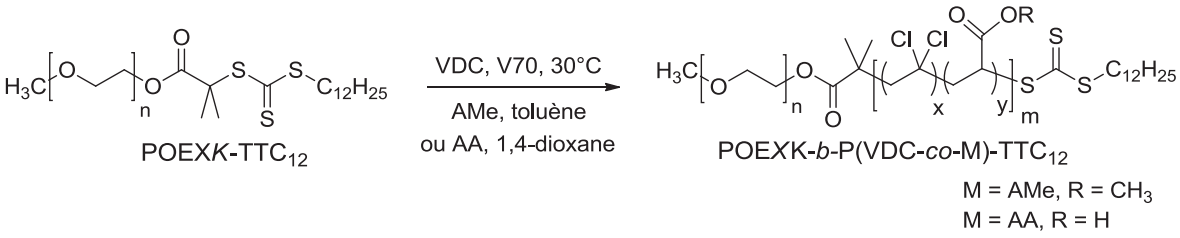


Figure 6.20 – Synthèse de copolymères diblocs amphiphiles POE-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} et POE-*b*-P(VDC-*co*-AA)-TTC_{12}.

Le protocole est similaire pour la copolymérisation du VDC et de l'AMe ou de l'AA en présence de PS-TTC_3 ou de POE-TTC_{12}, excepté le fait que le POE-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_{12} est synthétisé dans le toluène et précipité dans le méthanol à froid. Le PS-*b*-P(VDC-*co*-AMe)-TTC_3 est synthétisé dans le 1,4-dioxane et précipité dans le méthanol à froid.

6.2.3.2 Copolymérisation du VDC et de l'AMe en émulsion

Les copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe ont été réalisées dans un réacteur Parr muni d'une cuve en verre double enveloppe reliée à un bain d'eau thermostaté (Figure 6.22). Le VDC est un monomère très acide, c'est pourquoi tous les éléments métalliques en contact avec le VDC sont en Hastelloy C276®. La température à l'intérieur de la cuve est contrôlée par une sonde et la pression par un manomètre. Le module d'agitation est constitué d'une pale (Figure 6.21).

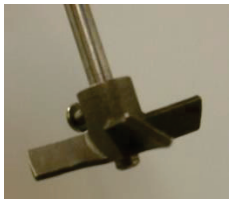
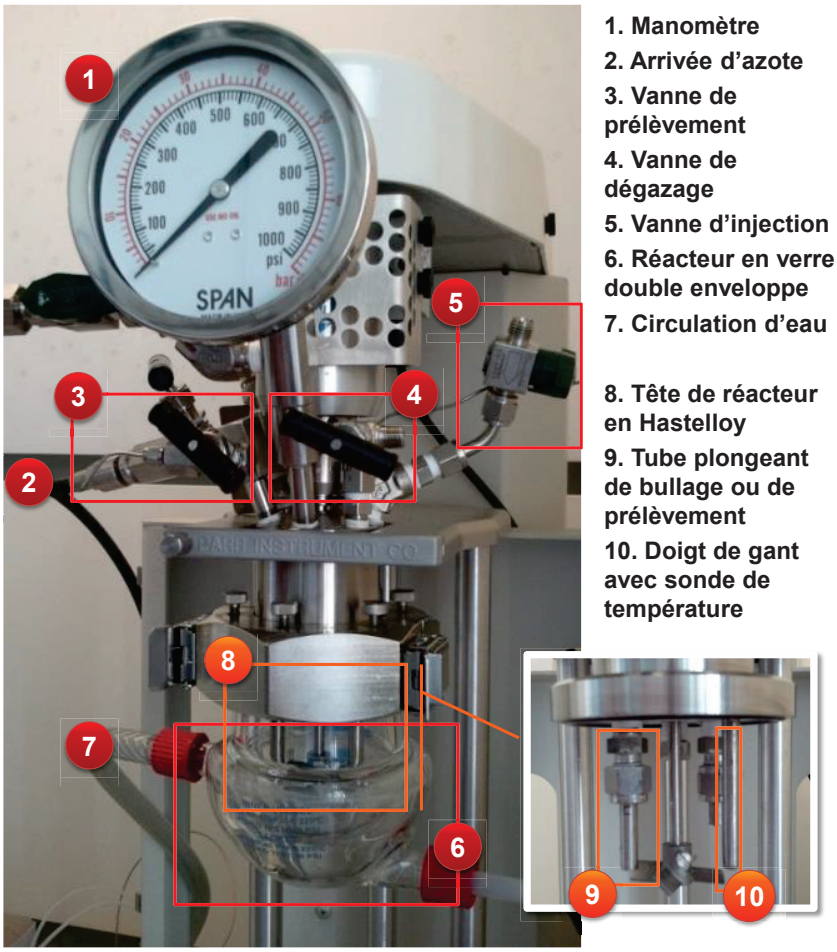


Figure 6.21 – Module d'agitation utilisé pour les copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe.



1. Manomètre
2. Arrivée d'azote
3. Vanne de prélèvement
4. Vanne de dégazage
5. Vanne d'injection
6. Réacteur en verre double enveloppe
7. Circulation d'eau
8. Tête de réacteur en Hastelloy
9. Tube plongeant de bullage ou de prélèvement
10. Doigt de gant avec sonde de température

Figure 6.22 – Photographies du réacteur et du module d'agitation utilisés pour la copolymérisation en émulsion du VDC et de l'AMe sous pression.

Toutes les copolymérisations en émulsion du VDC et de l'AMe ont été réalisées suivant un protocole similaire : dans un ballon de 100 mL, le macroRAFT (ou la solution de macroRAFT) est dissous (ou diluée) dans de l'eau ultra pure. Si l'amorceur est l'ACPA ou l'APS seul, il est ajouté à cette solution. Dans le cas de l'utilisation du couple redox APS/MBSNa, c'est le MBSNa qui est ajouté à cette étape. Lorsque le TSPP est utilisé, il est également additionné à ce mélange. Le contenu du ballon est alors transféré dans la cuve du réacteur puis dégazé 20 min (bullage d'azote) sous agitation à température ambiante (~ 20 °C). L'AMe et le VDC sont dégazés à part (bullage d'azote) à froid pendant 20 min. Les monomères sont prélevés à la seringue puis injectés dans le réacteur. Lorsque le système d'amorçage est le couple redox APS/MBSNa, la solution aqueuse d'APS dégazée de la même manière que les monomères est injectée dans le réacteur en dernier. Les vannes de sortie et d'injection sont fermées, puis une surpression d'azote de 1 bar est introduite dans le réacteur. La température de la double enveloppe est alors augmentée. Lorsque le milieu réactionnel atteint 70 °C, la pression est d'environ 3 bars. La vitesse d'agitation initiale est de 400 tour min^{-1}, cette dernière est diminuée (moins de 300 tour min^{-1}) dès que les gouttelettes de monomères ont disparu du milieu. Les prélèvements sont réalisés via une vanne reliée à un tube plongeant dans le milieu réactionnel après avoir éliminé au préalable le mélange stagnant dans ce tube.

6.2.4 Méthylation des polymères comportant des unités acide carboxylique

Il est nécessaire de méthyler les unités acide carboxylique des polymères avant leur analyse en chromatographie d'exclusion stérique dans le THF afin d'éviter les interactions avec les colonnes. Cette technique repose sur l'utilisation d'un agent méthylant, le triméthylsilyldiazométhane (TMS), et permet de méthyler de manière quantitative les fonctions acide carboxylique des polymères (Figure 6.23).[7]

L'échantillon à analyser est dissous dans un mélange THF : eau (90/10 : v/v). Si le pH de la solution obtenue n'est pas acide, quelques gouttes d'HCl 1M sont ajoutées dans le mélange afin de protoner toutes les unités acide carboxylique. Le TMS est ensuite ajouté goutte-à-goutte sous agitation à la solution : un dégagement gazeux (N_2) se produit de manière instantanée. Le TMS est ajouté jusqu'à ce que la couleur jaune du TMS persiste. La solution est agitée à température ambiante pendant 3 h puis séchée dans une coupelle sous hotte. Enfin, le polymère séché méthylé est dissous dans du THF pour être analysé par CES.

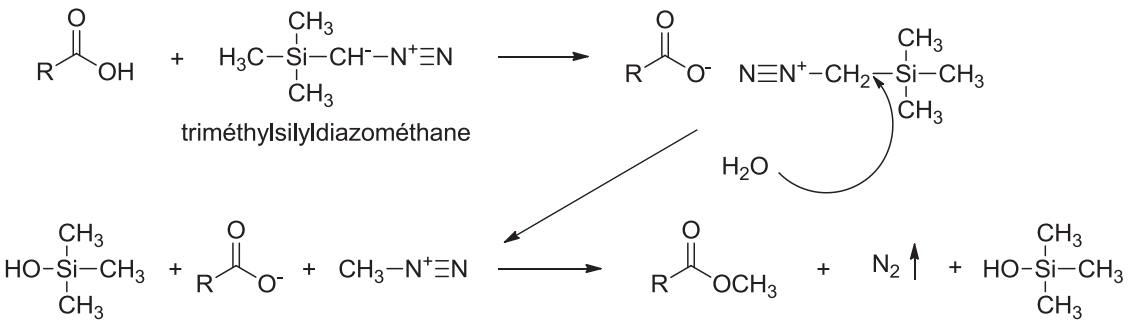


Figure 6.23 – Mécanisme de formation du diazométhane et de l'ester de méthyle lors de la méthylation des fonctions acide carboxylique.

6.3 Techniques de caractérisation

6.3.1 Gravimétrie

La gravimétrie donne accès à la conversion globale massique d'une polymérisation. Elle a été utilisée pour déterminer la conversion des copolymérisations du VDC et de l'AMe (ou de l'AA) réalisées en solution ou en émulsion.

Le principe repose sur le fait que les monomères sont volatils contrairement au polymère, ce qui permet de séparer puis de quantifier les deux constituants principaux du milieu réactionnel par simple pesée (la masse des autres réactifs non volatils est prise en compte).

Le prélèvement du milieu réactionnel est pesé de manière précise ($m_{prélèvement}$) dans une coupelle, avant d'être séché sous hotte à température ambiante dans un premier temps puis à l'étuve à 60°C, jusqu'à masse constante. Ensuite, la masse de l'extrait sec obtenu (m_{sec}) permet de remonter à la conversion en monomère selon l'Equation 6.1.

$$conversion = \frac{m_0 - m_t}{m_0} = \frac{m_{polymère}}{m_0} = \frac{\frac{m_{sec}}{m_{prélèvement}} - \tau_{NV}}{\tau_{sol}} \qquad \text{Equation 6.1}$$

Avec

m_0	La masse initiale de monomères (g)
m_t	La masse de monomères ayant réagi à l'instant *t* (g)
m_{sec}	La masse du prélèvement séché (g)
$m_{prélèvement}$	La masse du prélèvement (g)
τ_{NV}	Le taux de composés non volatils hors polymère du milieu – le macroRAFT fait partie de cette catégorie
τ_{sol}	Le taux de polymère théorique à 100% de conversion (masse initiale de monomère / masse totale initiale du milieu réactionnel)

6.3.2 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

La spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) a été utilisée pour :

- caractériser la pureté des produits (TTCA, POE-TTC_{12}).
- évaluer la conversion (molaire) des polymérisations de l'AA, du SSNa, du S, de l'AMA, réalisées en solution.
- Evaluer la masse molaire des macroRAFT PAA-TTC_{12}.

L'échantillon à analyser est dissous ou dilué (selon s'il est solide ou liquide) dans un solvant deutérié approprié (D_2O, $CDCl_3$, DMSO-d_6). Les spectres RMN du proton ^1H et du carbone ^{13}C ont été enregistrés sur des spectromètres Brucker 200 MHz, 300 MHz et 500 MHz à température ambiante. Les déplacements chimiques sont exprimés en parties par million (ppm), et le Me_4Si (δ = 0 ppm) est utilisé comme référence externe.

Les spectres ont été traités avec le logiciel *TopSpin* et les calibrations ont été réalisées à partir des déplacements chimiques des solvants deutériés donnés dans l'article de Gottlieb *et coll*.[8]

6.3.3 Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

La chromatographie d'exclusion stérique (Size Exlusion Chromatography - CES) est une méthode de chromatographie en phase liquide qui permet de séparer les macromolécules en fonction de leur volume hydrodynamique. L'analyse des polymères par CES permet de déterminer leur masse molaire moyenne en nombre, M_n, la masse molaire moyenne en masse, M_w, et la distribution des masses molaires nommée dispersité $Đ$ ($Đ = M_w/M_n$).

Les analyses par CES dans le THF

La phase mobile est le THF à un débit de 1 mL min^{-1} et le toluène est utilisé comme étalon interne. Les échantillons de polymères (100 µL, C = 10 mg mL^{-1}) sont injectés après filtration sur membrane de porosité 0,45 µm et séparés sur trois colonnes Polymer Laboratories (3 × PLgel 5 µm Mixed C - 300 × 7,5 mm) – et une colonne de garde (PL gel 5 µm). Les mesures sont réalisées avec un système Viscotek de la société Malvern Instruments composés d'un module GPC max - intégrant un dégazeur, une pompe et un injecteur automatique – et d'un module multi-détecteurs TDA – incluant un détecteur UV à barrette de diode, un détecteur d'indice de réfraction (R.I) différentiel, un viscosimètre et un détecteur de diffusion statique de la lumière (Light Scattering – LS) à deux angles 7 ° et 90 ° (LALS et RALS, longueur d'onde du laser λ = 670 nm). Les colonnes et les détecteurs sont thermostatés à 40 °C. Le logiciel *Omnisec* (version 4.6.2) est utilisé pour acquérir et traiter les données.

Le système décrit ci-dessus est celui utilisé au LCP à Paris. Le système du C2P2 à Lyon est identique excepté la séparation qui s'effectue sur 3 colonnes de Malvern Instruments (T6000M

General Mixed Org - 300 × 8 mm). Les échantillons sont injectés à une concentration plus faible de 4 mg mL^{-1}.

Les masses molaires moyennes sont estimées à partir d'une calibration conventionnelle réalisée avec des standards polystyrène ou poly(méthacrylate de méthyle) (Polymer Laboratories) selon le type de polymère analysé.

La masse molaire moyenne en nombre absolue ou « vraie », M_n^{LS}, du polymère est calculée à partir des signaux LS et RI avec la connaissance du *dn/dC*.

Détermination du dn/dC du polymère par CES dans le THF

L'incrément d'indice de réfraction moyen (*dn/dC*) est mesuré en ligne *via* le détecteur RI avec l'injection de 4 à 5 volumes (60 µL, 80 µL, 100 µL, 120 µL and 140 µL) d'une solution de polymère dont la concentration exacte est connue. Le *dn/dC* est calculé en reportant l'aire RI des pics des chromatogrammes en fonction du volume injecté (Equation 6.2).

$$\text{Aire RI} = \frac{dn}{dC} \times \frac{\text{K}}{\text{n}_0} \times \text{C} \times \text{V}_{\text{inj}} \qquad \text{Equation 6.2}$$

Avec

Aire RI	L'aire du chromatogramme mesurée par le détecteur RI (mV mL)
dn/dC	L'incrément d'indice de réfraction (mL g^{-1})
K	La constante d'appareillage
n_0	L'indice de réfraction du solvant $n_0\ (THF) = 1{,}405$
C	La concentration de l'échantillon (g mL^{-1})
V_{inj}	Le volume injecté (mL)

Les analyses par CES aqueuse

L'analyse chromatographique des PSSNa-TTC a été réalisée par CES aqueuse au laboratoire d'Ingénierie des Matériaux Polymères (IMP) à Lyon par Agnès Crépet. L'éluant utilisé est une solution aqueuse à 0,3 M de $NaNO_3$ et 0,01 M de NaH_2PO_4 à pH=9 (ajusté avec NaOH) à un débit de 0,5 mL min^{-1}. Les échantillons sont préparés à une concentration d'environ 4 mg mL^{-1} après filtration sur membrane de porosité 0,45 µm, et séparés sur deux colonnes PL aquagel OH-30. Le système est composé d'une pompe Isochrom LC et d'un passeur d'échantillon 717 Plus (Waters). Un détecteur (Wyatt EOS) multi-angle de diffusion de lumière (MALLS) est couplé en ligne avec un réfractomètre différentiel Wyatt Optilab T-rex (λ = 658 nm), le tout est thermostaté à 22 °C.

Les M_n et $Đ$ sont déterminées par diffusion statique de la lumière (λ = 658 nm). Les données sont acquises et traitées avec le logiciel ASTRA 6.

6.3.4 Spectrométrie de masse MALDI-TOF

Au Laboratoire de Biologie et de Chimie des Protéines (Lyon)

Les analyses des macroRAFT PSSNa-TTC_3 (EV221, EV224 et EV262, Tableau 4.5) et PSSNa-TTC_4 (OL61, Tableau 4.5) par spectrométrie de masse MALDI-TOF ont été effectuées au Laboratoire de Biologie et de Chimie des Protéines (LBCP, Lyon) par Frédéric Delolme. Les polymères analysés sont mis en solution dans l'eau à une concentration de 10 g L^{-1}. Un aliquot est dessalé en ajoutant des billes d'une résine échangeuse de cation (AG 50W-X8, BioRad) jusqu'à obtenir un pH < 2 et un polymère sous la forme PSSH. 1 µL de cette solution acide est déposé sur 1 µl de matrice acide trans-3 indoleacrylique (IAA, 0,25 M dans le THF) et séché à l'air ambiant. 1 µL de THF est alors ajouté sur le dépôt afin de l'homogénéiser.

Ces analyses ont été réalisées en mode linéaire pour la détermination des M_n, M_w, $Đ$ et en mode réflectron négatif à l'aide d'un spectromètre de masse Voyager DE-Pro (AB Sciex) équipé d'un laser UV à azote émettant à 337 nm. L'accélération des ions est faite sous une tension de 20 kV. Seuls les ions négatifs sont détectés. Les spectres sont le résultat de l'accumulation de 300 tirs laser et un étalonnage de masse externe a été utilisé (mélange de peptides standards, kit Sequazyme).

Au Laboratoire de Chimie des Polymères (Paris)

L'analyse du macroRAFT PAA-TTC_{12} (OL41, Tableau 2.4) par spectrométrie de masse MALDI-TOF a été effectuée au Laboratoire de Chimie des Polymères (LCP, Paris) par François Stoffelbach. Le polymère est mis en solution dans l'eau à une concentration de 10 g L^{-1}. Un aliquot de 10 µL de cette solution est mélangé avec 10 µL de matrice acide trans-3 indoleacrylique (IAA à 20 g L^{-1} dans le THF). L'analyse est réalisée en mode linéaire positif à l'aide d'un spectromètre de masse Bruker autoflex III smartbeam, équipé d'un laser émettant à 337 nm. L'accélération des ions est faite sous une tension de 20 kV. Des standards (polystyrène, Polymer Standards Service) sont utilisés comme calibrants externes.

6.3.5 Diffusion dynamique de la lumière (DDL)

La diffusion dynamique de la lumière (DDL) appelée également Spectroscopie de Corrélation de Photon ou Diffusion Quasi Elastique de la lumière est une technique de mesure du rayon hydrodynamique de particules de l'ordre du nanomètre. Deux types d'appareil ont été utilisés, selon le laboratoire où ont été effectuées les analyses : un Zeta Sizer NanoZS90 au LCP à Paris et un NanoZS3600 au C2P2 à Lyon, tous les deux pilotés par le logiciel *DTS*.

Après avoir été suffisamment dilué pour éviter les phénomènes de diffusion multiple, l'échantillon est introduit dans une cellule transparente (en PS dans notre cas) puis placé dans l'appareil. Les particules en suspension sont soumises à un faisceau laser (λ = 633 nm et 5mW He-Ne), et la variation dans le temps de l'intensité de la lumière diffusée par les particules est mesurée grâce à un

détecteur placé à 90° du faisceau incident. Ces variations d'intensité s'expliquent par le fait que les particules oscillent autour d'une position d'équilibre, à cause du mouvement brownien auquel elles sont soumises. La vitesse de ce mouvement est caractérisée par le coefficient de diffusion D. C'est à partir de ce coefficient D, au moyen de l'équation de Stokes-Einstein (Equation 6.3), que le rayon hydrodynamique R_H des particules peut être déterminé.

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi \eta D} \qquad \text{Equation 6.3}$$

Avec	R_H	Le rayon hydrodynamique de la particule (m)
	k_B	La constante de Boltzmann (J K^{-1})
	T	La température (K)
	η	La viscosité de la solution (Pa.s)
	D	Le coefficient de diffusion (m^2 s^{-1})

L'emploi de cette équation pour le calcul de R_H suppose des particules sphériques. Le coefficient D ne dépend pas uniquement de la particule, il dépend également de la structure de la surface, ainsi que de la force ionique du milieu. Ainsi la taille obtenue peut être plus importante que celle obtenue par microscopie électronique à transmission où la particule est retirée de son environnement.

Une valeur de polydispersité (Poly) est fournie par le logiciel : lorsque Poly est inférieure à 0,1, la distribution de tailles peut être considérée comme étant monomodale. Les mesures ont été réalisées à 25 °C.

6.3.6 Tension de surface

Des interactions s'établissent entre les molécules d'un liquide et celles d'un autre liquide non miscible ou entre les molécules d'un liquide et celle d'une substance gazeuse au contact de ce liquide. Ces interactions donnent lieu à la formation d'une interface. Pour modifier la forme de cette interface ou surface il faut apporter une énergie au système. Le travail pour changer la forme d'une surface donnée est ainsi défini comme étant la tension interfaciale ou tension de surface.

Les mesures de tension de surface ont été réalisées avec le tensiomètre KRÜSS K20 à 25 °C (porte échantillon thermostaté) à l'aide d'une sonde suspendue à une balance de précision. Dans notre cas la sonde est une lame. L'équilibrage de la température de l'échantillon est réalisé sous agitation dans le spectromètre pendant 15 min avant le début de la mesure. L'appareil mesure la tension de surface toutes les 3 s et la valeur moyenne de tension de surface d'un latex ou d'une solution aqueuse de macroRAFT est issue de la moyenne sur 10 mesures avec une déviation maximale de 0,01 sur ces 10 mesures.

Dans la méthode de la lame (méthode de Wilhelmy), le liquide est élevé vers la sonde avec un porte échantillon mobile jusqu'à la détection du contact entre la surface du liquide de l'échantillon et la

lame. La tension maximale s'exerce dès cet instant sur la balance, et l'échantillon n'a plus besoin d'être déplacé au cours de la mesure. La longueur de mouillage de la sonde étant parfaitement défini et connu (celle de la lame), l'appareil utilise la force mesurée pour calculer la tension de surface ou interfaciale (σ) suivant l'équation de Figure 6.24 exprimée en N m^{-1}.

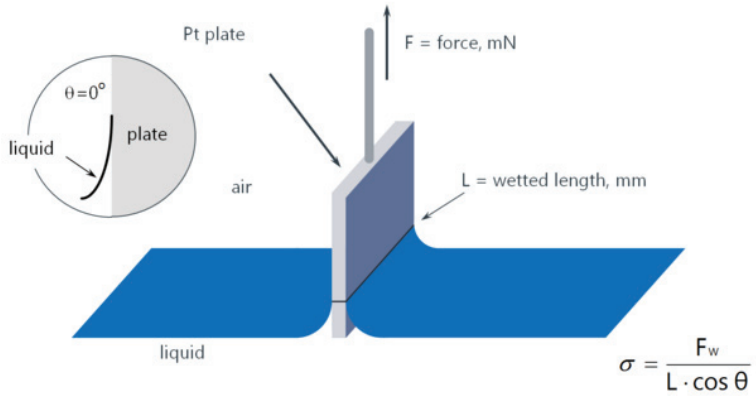


Figure 6.24 – Schéma descriptif de la méthode de la lame.[6]

6.3.7 Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM est une technique d'imagerie de surface ayant une résolution atomique. Dérivée du microscope à effet tunnel, cette technique permet de mesurer les interactions électrostatiques entre la surface d'un échantillon et une pointe. Un microscope à force atomique comporte une sonde composée d'une pointe fixée sur un levier (cantilever). La sonde se déplace dans les trois directions de l'espace par l'intermédiaire d'une céramique piézo-électrique. La pointe, généralement à base de silicium, interagit directement avec la surface. La résolution du microscope est limitée par le rayon de courbure de l'extrémité de la pointe. Lorsque la pointe interagit avec la surface, le levier sur lequel elle est fixée est dévié. La déformation du levier, proportionnelle au degré d'interaction de la pointe avec la surface, est mesurée via la réflexion d'un faisceau laser focalisé sur l'extrémité du levier. L'intensité réfléchie du laser est recueillie par quatre photodiodes.

Il existe différents type d'obtention d'image : le mode contact, non-contact et intermittent. C'est ce dernier que nous avons utilisé lors de nos analyses. Dans le mode intermittent (mode « tapping »), le levier oscille à sa fréquence de résonance. Ainsi, à chaque cycle, la pointe effleure la surface. Des images en hauteur ou en phase peuvent être obtenues. Les images en hauteur sont obtenues lorsqu'une amplitude d'oscillation constante est imposée (boucle de rétroaction), et que la hauteur de la pointe varie. Les variations de hauteur permettent de reconstruire la topologie de la surface. Pour les images en phase, le déphasage entre l'oscillation du levier libre et l'oscillation du levier en interaction avec la surface est mesuré. L'image en phase permet de mettre en évidence des zones de propriétés mécaniques différentes.

[6] www.krus.de

Les analyses de microscopie à force atomique ont été effectuées au laboratoire MATEIS par Cyril Vechambre sur un appareil Di3100 (VEECO Instruments, Plainview, NY). Toutes les images ont été obtenues en mode *tapping* (mode intermittent), à partir de pointes en silicium (TAP150 de VEECO, constante nominale du levier = 5 N m^{-1}, fréquence de résonnance = 125 kHz), avec une vitesse de scan inférieure à 20 µm s^{-1}. La résolution verticale en z était de 0,5 nm alors que la résolution x-y était de l'ordre de 4 nm. Une boucle de rétroaction fermée en x-y (système de nanopositionnement, nPoint) permettait d'avoir une stabilité du positionnement à long terme.

6.3.8 Microscopie électronique en transmission (MET)

Microscopie électronique en transmission à température ambiante

Les latex observés par miscroscopie électronique en transmission (MET) sont dilués jusqu'à environ 1 à 2 % $_{mass}$ avec de l'eau déionisée puis déposés sur une grille de cuivre avec revêtement carbone et enfin séchés sous air. L'acquisition des images MET est réalisée sans produit de contraste avec un microscope Philips CM120 sous une tension d'accélération de 80 à 120 kV équipé d'une caméra GATAN Orius200 (2K × 2K pixels) du Centre Technologique des Microstructures (CTµ de l'UCBL1).

Microscopie électronique en transmission cryogénique (Cryo-MET)

Les analyses de cryo-MET ont été effectuées par Pierre-Yves Dugas au Centre Technologique des Microstructures (CTµ - Université Lyon 1). Les latex ont été dilués entre 1 et 3 % $_{mass}$ et figés sur des grilles de cuivre à trous recouvertes de carbone (Quantifoil Holey Carbon film - Cu 200 mesh) à l'aide d'une trempe réalisée dans l'éthane liquide. Un porte échantillon cryo GATAN 626 est utilisé pour ces analyses avec le même microscope que pour les analyses MET. Les observations sont faites à 120 kV.

6.3.9 Ultramicrotomie

Pour observer leur microstructure, des coupes minces des films obtenus à partir du séchage de latex dans des moules de silicone ont été réalisées par un ultramicrotome Leïca UC7 à température ambiante au Centre Technologique des Microstructures (CTµ de l'UCBL1) par Christelle Boulé. Les coupes ont ensuite été marquées aux vapeurs de RuO_4 (pendant 10 min) qui est sélectif vis-à-vis des cycles aromatiques.

6.3.10 Microscopie électronique à balayage (MEB)

L'observation par MEB a été réalisée par Christelle Boulé et Pierre-Yves Dugas sur la surface du bloc ayant servi à obtenir les coupes faites par ultramicrotomie. Le bloc a été monté sur un porte-objet, métallisé par un dépôt de Platine de 10 nm à l'aide du métalliseur Bal-Tec MED020 et observé avec un FEI Quanta 250 à 10kV au Centre Technologique des Microstructures (CTμ - Université Lyon 1).

6.3.11 Spectroscopie UV-vis

L'analyse UV-vis a été utilisée pour étudier la stabilité en milieu aqueux de l'extrémité trithiocarbonate de plusieurs macroRAFT en présence ou non de TSPP. Les solutions aqueuses de macroRAFT avec ou sans TSPP ont été préparées dans un ballon de 10 mL scellé par un septum et immergé dans un bain d'huile à 70 °C qui correspond à t = 0. Des prélèvements ont été faits régulièrement afin de suivre l'absorption UV du macroRAFT. Ces prélèvements ont été dilués au 1/100 (20 μL dilué dans 2 mL d'eau déionisée) puis analysés dans des cellules de quartz avec un spectrophotomètre UV/VIS (JASCO V-530). Le spectre de chaque échantillon a été réalisé de 270 à 500 nm. Les valeurs de l'intensité et la longueur d'onde d'absorption du maximum ont été déterminés avec le logiciel de traitement *Spectra Manager.*

6.3.12 Dosage acido-basique

Un dosage acido-basique a été réalisé pour déterminer le pKa des macroRAFT sensibles au pH PAA-TTC_{12} et PAMA-TTC_3 (Annexe A.3). La solution à doser est agitée en continue et thermostatée à 25 °C. Des ajouts de 1 mL de solution de NaOH à 0,5 mM sont réalisés par un titrateur automatique 800 Dosino de Metrohm. Le pH est mesuré 1 min après chaque ajout et mesuré jusqu'à obtenir une valeur stable via une microélectrode Methrom. L'ensemble du système est piloté par le logiciel *Tiamo 2.3*.

6.3.13 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique a été utilisée pour déterminer le pourcentage en solvant résiduel dans les macroRAFT PAA-TTC_{12} et PSSNa-TTC_4 ainsi que les températures de dégradation des différents latex séchés avant leur analyse en DSC. Quelques milligrammes du produit à analyser sont déposés dans une nacelle (ou un creuset) préalablement tarée. La nacelle est ensuite introduite dans un four, dans lequel une rampe de température est appliquée. Au cours du chauffage, la masse de l'échantillon est mesurée en continu, de manière à suivre la perte de masse due à l'évaporation des volatils et à la dégradation du produit.

Deux types d'appareil ont été utilisés, selon le laboratoire où ont été effectuées les analyses : un thermogravimètre TA Instruments Q50 et le traitement des données à l'aide du logiciel *Universal Analysis 2000* de TA Instruments au LCP et un thermogravimètre Mettler Toleda TGA/DSC1 et des données traitées avec à l'aide du logiciel STAR^e de Mettler au C2P2.

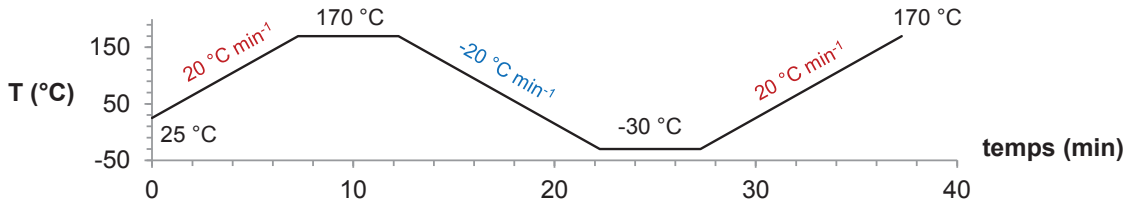
6.3.14 Calorimétrie différentielle à balayage (DSC)

La calorimétrie différentielle à balayage a été employée afin de déterminer les températures de transition vitreuse T_g des polymères. L'appareil de mesure est un Mettler Toledo DSC1. Il a été calibré avec de l'eau, de l'indium et du zinc. L'échantillon à analyser (de 5 à 10 mg) est placé dans une capsule avec un couvercle auto-perforant qui est à son tour introduite dans le four de l'appareil.

Un premier cycle de chauffage / refroidissement est réalisé pour effacer l'historique thermique du matériau et éliminer l'eau résiduelle dans le cas des latex, le couvercle de la capsule étant perforé. Deux types de programmes ont été employés (Figure 6.25).

La température de transition vitreuse, T_g, a été mesurée à la seconde chauffe avec les programmes 1 et 2 (Figure 6.25). La température de fusion, T_f, a été mesurée à la première et seconde chauffe avec le programme 2. Enfin l'enthalpie de fusion, ΔH_f a été déterminée à la seconde chauffe du programme 2. Une nouvelle capsule de polymère a été préparée pour chaque programme. Les données ont été analysées à l'aide du logiciel STAR^e de Mettler.

(a) Programme 1



(b) Programme 2

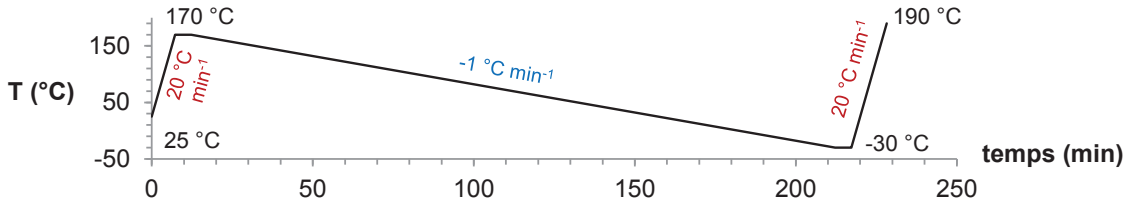


Figure 6.25 – Programmes d'analyses thermiques utilisés en DSC.

6.3.15 Mesure de la température minimum de formation du film (TMFF)

La TMFF est mesurée à Solvay sur le site de Tavaux à l'aide d'une large plaque (MFFT BAR 60) sur laquelle est appliqué un gradient de température et avec laquelle la température minimum à laquelle un latex forme un film est mesurée. Les essais ont été conduits par l'équipe de Pierre-Emmanuel Dufils.

Un flux d'air sec (4 L min^{-1}) est appliqué dans l'enceinte de mesure afin d'éviter la condensation d'eau lorsque les températures mesurées sont faibles comme dans notre cas. Une épaisseur contrôlée de latex est appliquée sur un ruban adhésif puis laissé sécher entre 60 et 90 min. Deux températures sont ensuite notées : T_1 où le film n'est pas du tout coalescent et T_2 où le film est optiquement clair sur toute sa largeur. La TMFF est alors calculée selon l'équation suivante : TMFF (°C) = $T_1 + 0,9 \times (T_2 - T_1)$.

6.3.16 Mesures de perméabilité à l'O_2 (PO_2) et à la vapeur d'eau (PVE)

Les mesures de PO_2 et PVE ont été réalisées à Solvay sur le site de NOH à Bruxelles par l'équipe de Jérôme Vinas. Les films analysés ont été obtenus par enduction de latex sur supports de PVC ou PET puis placés 48 h à 40 °C. Deux mesures sur deux échantillons distincts ont été réalisées sur chaque film pour obtenir une valeur moyenne représentative des perméabilités.

6.4 Références bibliographiques

[1] J. T. Lai, D. Filla, R. Shea, *Macromolecules* **2002**, *35*, 6754.
[2] T. Boursier, I. Chaduc, J. Rieger, F. D'Agosto, M. Lansalot, B. Charleux, *Polym. Chem.* **2011**, *2*, 355.
[3] J. Rieger, F. Stoffelbach, C. Bui, D. Alaimo, C. Jérôme, B. Charleux, *Macromolecules* **2008**, *41*, 4065.
[4] J. Rieger, G. Osterwinter, C. Bui, F. Stoffelbach, B. Charleux, *Macromolecules* **2009**, *42*, 5518.
[5] K. Paek, S. Chung, C.-H. Cho, B. J. Kim, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 10272.
[6] I. Chaduc, M. Lansalot, F. D'Agosto, B. Charleux, *Macromolecules* **2012**, *45*, 1241.
[7] L. Couvreur, C. Lefay, J. l. Belleney, B. Charleux, O. Guerret, S. p. Magnet, *Macromolecules* **2003**, *36*, 8260.
[8] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *The Journal of Organic Chemistry* **1997**, *62*, 7512.

Annexe A – Compléments

Sommaire

A.1 Détermination du pourcentage massique en comonomère M (M = AMe ou AA) dans le copolymère P(VDC-*co*-M) à partir des analyses élémentaires en Cl 228
A.2 Calcul des *dn/dC* 228
A.2.1 Calcul des *dn/dC* des P(VDC-*co*-AA) méthylés 228
A.2.2 Calcul des *dn/dC* des copolymères à blocs amphiphiles à base de PVDC 229
A.3 Détermination du pKa des macroRAFT sensibles au pH 229
A.4 Synthèse de PSSNa-TTC_4 230
A.5 Détermination des constantes de transfert du macroRAFT PS-TTC_3 dans la copolymérisation du VDC avec différents pourcentages molaires d'AMe 236

A.1 Détermination du pourcentage massique en comonomère M (M = AMe ou AA) dans le copolymère P(VDC-*co*-M) à partir des analyses élémentaires en Cl

Dans les équations suivantes, $\%_{mass}\ X^{y}$ est le pourcentage massique de X dans y.

$$\%_{\text{mass}}\ \mathrm{M}_{\mathrm{AE}} = \frac{\%_{\text{mass}}\ \mathrm{M}^{\text{polymère}}}{\%_{\text{mass}}\ \mathrm{M}^{\text{polymère}} + \%_{\text{mass}}\ \mathrm{VDC}^{\text{polymère}}} \times 100$$

Avec

$$\%_{\text{mass}}\ \mathrm{M}^{\text{polymère}} = 100 - \%_{\text{mass}}\ \mathrm{VDC}^{\text{polymère}} - \%_{\text{mass}}\ \text{bouts de chaîne}^{\text{polymère}}$$

$$\%_{\text{mass}}\mathrm{VDC}^{\text{polymère}} = \frac{\%_{\text{mass}}\ \mathrm{Cl}_{\mathrm{AE}}}{\%_{\text{mass}}\ \mathrm{Cl}^{\ \mathrm{VDC}}} \times 100$$

$$\%_{\text{mass}}\ \text{bouts de chaîne}^{\text{polymère}} = \frac{\mathrm{m}_0(\mathrm{TTCA})}{\text{conv.} \times [\mathrm{m}_0(\mathrm{M}) + \mathrm{m}_0(\mathrm{VDC})] + \mathrm{m}_0(\mathrm{TTCA})} \times 100$$

A.2 Calcul des *dn/dC*

A.2.1 Calcul des *dn/dC* des P(VDC-*co*-AA) méthylés

La fraction molaire en AA dans le copolymère (F_{AA}) est calculée à partir du pourcentage massique en AA du polymère déduit des analyses élémentaires en Cl *(*$\%_{mass}\ AA_{EA}$*)*

$$\mathrm{F}_{\mathrm{AA}} = 1 \Big/ \left[\left(\frac{1}{\%_{\text{mass}}\ \mathrm{AA}_{\mathrm{AE}}} + \frac{\mathrm{MW(VDC)}}{\mathrm{MW(AA)}} - 1\right) \times \left(\frac{\mathrm{MW(AA)}}{\mathrm{MW(VDC)}}\right)\right]$$

Le pourcentage massique en AMe ($\%_{mass}$ AMe) dans le copolymère méthylé peut-être calculé à partir de la fraction molaire en AA avec l'équation ci-dessous :

$$\%_{\text{mass}}\ \mathrm{AMe} = \frac{\mathrm{F}_{\mathrm{AA}} \times \mathrm{MW(AMe)}}{\mathrm{F}_{\mathrm{AA}} \times \mathrm{MW(AMe)} + (1 - \mathrm{F}_{\mathrm{AA}}) \times \mathrm{MW(VDC)}} \times 100$$

Enfin, on utilise l'équation permettant d'obtenir le *dn/dC* du copolymère à partir de son pourcentage massique en AMe :

$$\left(\frac{dn}{dC}\right)_{\text{calc}} = -4{,}69 \times 10^{-4} \cdot (\%_{\text{mass}}\ \mathrm{AMe}) + 0{,}114$$

A.2.2 Calcul des *dn/dC* des copolymères à blocs amphiphiles à base de PVDC

Le calcul du *dn/dC* des copolymères à blocs à base de PVDC est basé sur l'Equation A.1.[1]

$$\left(\frac{dn}{dC}\right)_{\text{calc}} = \sum_i \left(\frac{dn}{dC}\right)_i \times w_i \qquad \text{Equation A.1 [1]}$$

Avec
- $(dn/dC)_i$: L'incrément d'indice de réfraction du polymère i
- w_i : La fraction massique du bloc i

A.3 Détermination du pKa des macroRAFT sensibles au pH

Pour déterminer le pKa des macroRAFT PAA-TTC_{12} OL68 (M_n^{exp} = 2400 g mol^{-1}) et PAMA-TTC_3 (M_n^{exp} = 2400 g mol^{-1}), un titrage acido-basique a été réalisé. Les solutions aqueuses de macroRAFT ont été préalablement acidifiées avec une solution d'HCl à 1 mol L^{-1} pour s'assurer que l'intégralité des fonctions acides des polymères était protonée. Un ajout d'une solution de soude à 0,5 mol L^{-1} a ensuite été réalisée.

Le premier saut de pH correspond à la neutralisation de l'HCl utilisé pour protoner de macroRAFT et à l'apparition de fonctions carboxylates de sodium ($V_{NaOH} = V_i$). Le second saut de pH traduit la disparition de la totalité des fonctions acides carboxyliques : la chaîne de polymère est totalement ionisée ($V_{NaOH} = V_f$). Le pKa correspond alors au pH à $V_{NaOH} = V_i + (V_f - V_i)/2$.

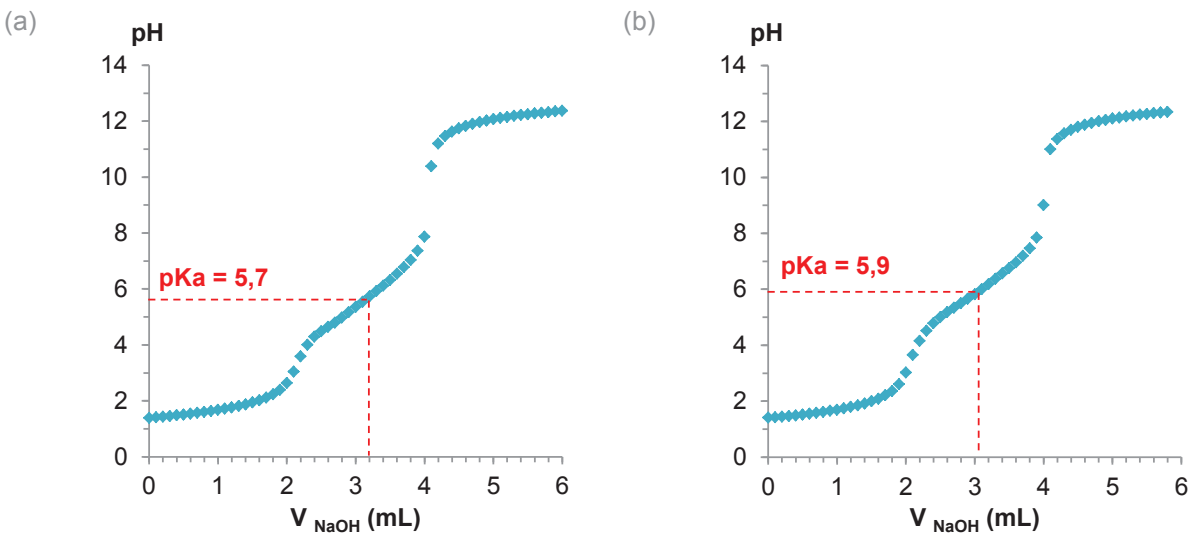


Figure A.1 – Dosage acido-basique de solution de macroRAFT préalablement protonée par une solution de NaOH 0,5 M. (a) PAA-TTC_{12} (OL68, M_n^{exp} = 2400 g mol^{-1}, [PAA-TTC_{12}] = 1,5 mmol L^{-1}) et (b) PAMA-TTC_3 (EV248, M_n^{exp} = 2000 g mol^{-1}, [PAMA-TTC_3] = 1,8 mmol L^{-1}).

A.4 Synthèse de PSSNa-TTC_4

De par sa chaîne dodécyle, le TTCA n'est pas soluble dans l'eau. Un autre agent RAFT de type trithiocarbonate disponible au laboratoire, le GC1, qui possède une chaîne butyle a été choisi pour permettre de synthétiser le macroRAFT à base de SSNa noté PSSNa-TTC_4 dans l'eau sans ajout de solvant organique (Figure 4.13).

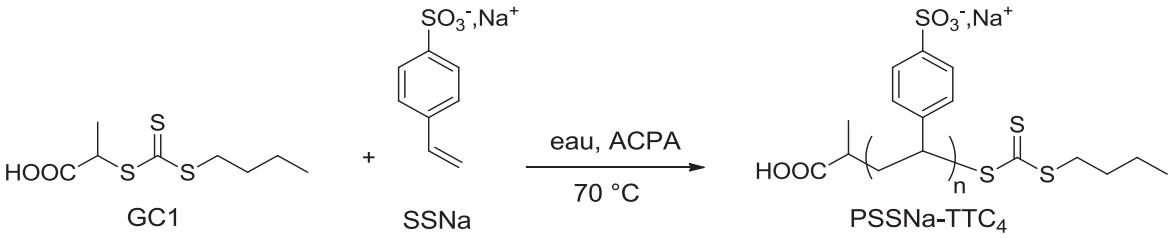


Figure A.2 – Synthèse de PSSNa-TTC_4.

Les conditions de synthèses et les caractéristiques du macroRAFT synthétisé dans l'eau à 70 °C avec l'ACPA comme amorceur sont détaillées dans le Tableau A.1. Après l'arrêt de la polymérisation à 49 % de conversion, le macroRAFT est précipité dans le THF et l'absence de SSNa résiduel est vérifiée par RMN ^1H. De la même manière qu'avec les macroRAFT PAA-TTC_{12}, la quantité de solvant résiduel dans le PSSNa-TTC_4 après séchage est déterminée par ATG. La masse de macroRAFT PSSNa-TTC_4 utilisée dans les polymérisations a donc été recalculée en tenant compte du pourcentage de solvant résiduel qui est de 6 $\%_{mass.}$

Tableau A.1 – Conditions et résultats expérimentaux de la synthèse de macroRAFT de poly(styrène sulfonate de sodium) – PSSNa-TTC_4 en solution aqueuse amorcée par l'ACPA en présence de GC1 avec $[GC1]_0/[ACPA]_0$ = 10 à 70 °C.

Exp.	$[SSNa]_0$ (mol L^{-1})	$[GC1]_0$ (mol L^{-1})	$[ACPA]_0$ (mol L^{-1})	Temps (min)	Conv.[a] (%)	DP_n^{th}	M_n (g mol^{-1})		$Đ$ [c]
							M_n^{th} [b]	M_n^{MALDI} [c]	
OL61	0,84	$4,4 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-3}$	95	49	19	2139	2100	1,11

[a] La conversion en styrène sulfonate de sodium a été déterminée par RMN ^1H dans le D_2O en utilisant le 1,3,5-trioxane comme référence interne.
[b] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale M_n^{th} = ($[SSNa]_0$ × conversion × MW(SSNa)) / $[CTTPA]_0$ + MW(GC1).
[c] La masse molaire moyenne en nombre du polymère et la dispersité ont été déterminées par spectrométrie de masse MALDI-TOF.

L'analyse par CES aqueuse n'est pas concluante car la M_n du polymère ne permet pas une bonne séparation avec les colonnes utilisées. Nous avons donc analysé ce polymère par spectrométrie de masse MALDI-TOF en mode linéaire et en mode réflectron négatif après dessalage sur une résine échangeuse d'ions. Une masse molaire moyenne en nombre de 2100 g mol^{-1} est obtenue via le mode linéaire qui concorde avec la masse théorique attendue (2139 g mol^{-1}). La dispersité est de 1,11 ce qui est très faible tout en gardant en mémoire que la dispersité obtenue par cette méthode n'est qu'indicative car la spectrométrie de masse MALDI-TOF réduit généralement la distribution.

Un détail de la distribution isotopique des chaînes de DP_n 9 et 10 obtenue à l'aide d'une analyse en mode réflectron négatif est présenté sur la Figure A.4. La population majoritaire annotée avec un ● correspond bien à la structure du macroRAFT attendue (Figure 4.18 – a). En violet, il s'agit de l'anion correspondant avec tous les groupements sulfonates sous leur forme acide excepté un seul. Lorsqu'une fonction acide sulfonique devient une fonction sulfonate de sodium la masse molaire est augmentée de 22 g mol^{-1} (échange d'un proton par un sodium).

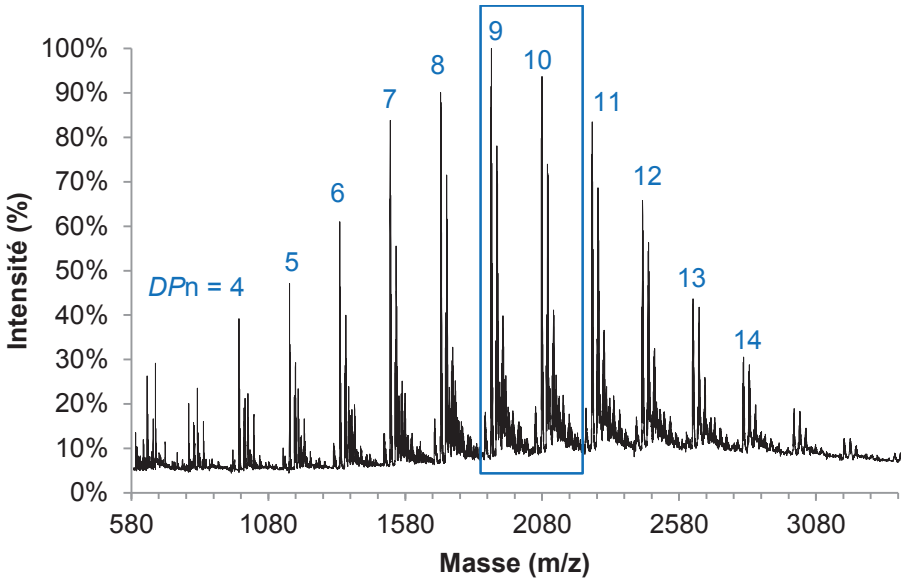


Figure A.3 – Spectre de masse MALDI-TOF du PSSNa-TTC$_4$ (OL61, M_n^{MALDI} = 2100 g mol^{-1}) en mode réflectron négatif.

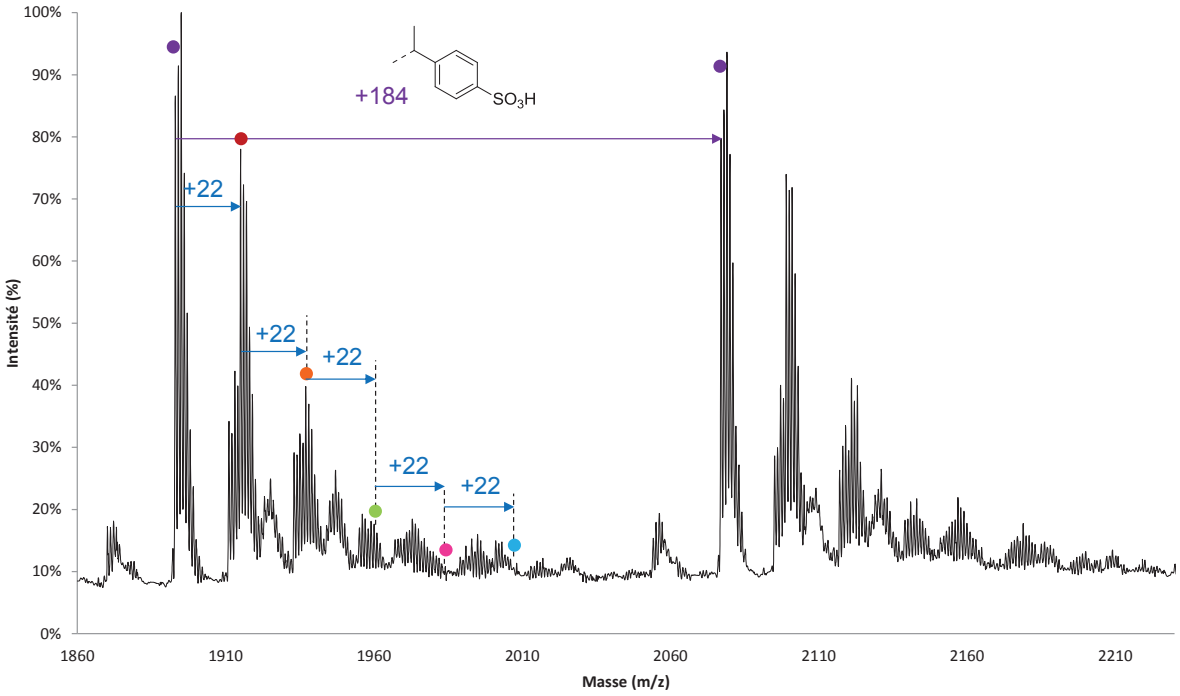


Figure A.4 – Zoom des DP_n 9 et 10 du spectre de masse MALDI TOF de la Figure A.3.

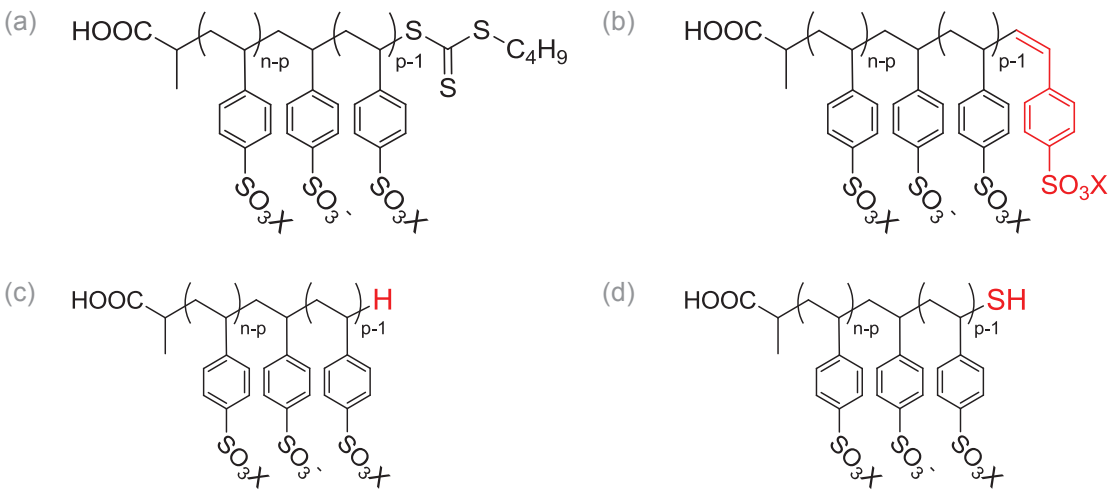
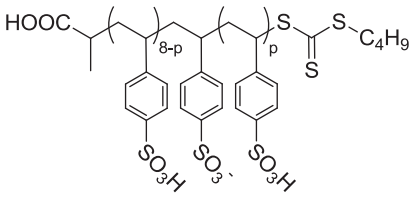
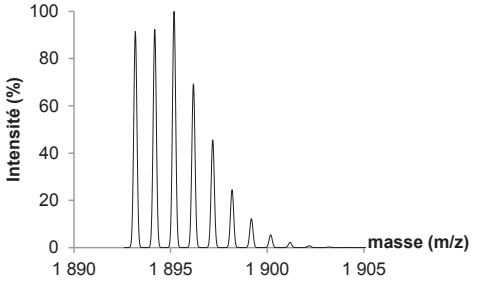
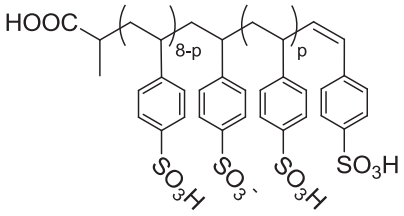
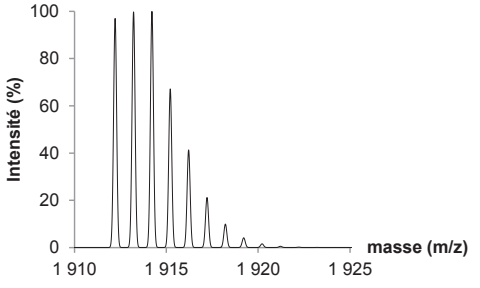
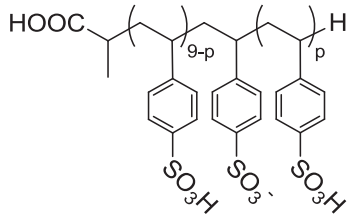
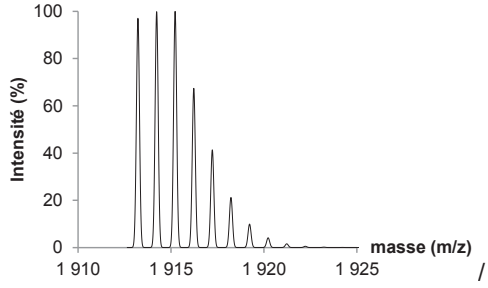
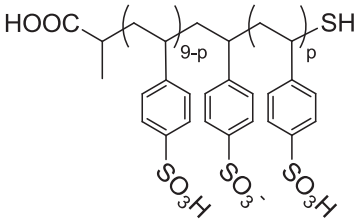
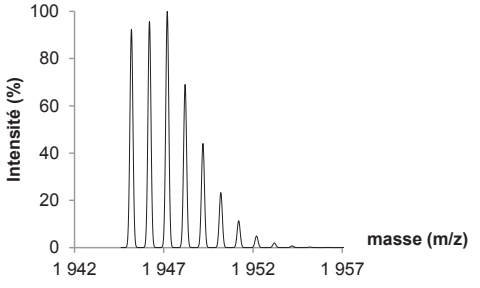


Figure A.5 – Structure de l'anion macroRAFT PSSNa-TTC_4 noté ● (a) et des anions des populations ◆ (b), ▼ (c) et ★ (d) avec X = H ou Na.

En examinant les spectres de manière approfondie (Figure 4.19), des espèces minoritaires apparaissent. Les deux populations correspondant aux macromolécules b et c de la Figure 4.18 peuvent provenir de réaction de terminaison irréversible par dismutation, de transfert au polymère ou même de transfert au solvant (uniquement pour la macromolécule b dans ce dernier cas). La macromolécule a, peut être également le résultat de la fragmentation due à la spectrométrie de masse MALDI-TOF. Une dernière population correspondant à un thiol de DP_n = 10 est également visible et notée avec un ★ (Figure 4.18 – d).

Des pics (indiqués par **?**) restent non identifiés sur la Figure 4.19. La concordance des distributions isotopiques de chaque macromolécule avec les distributions isotopiques théoriques correspondant à ces structures a été vérifiée avec le logiciel IsoPro et reportée dans le Tableau 4.6.

Tableau A.2 – Correspondance des distributions isotopiques obtenues en spectrométrie de masse MALDI-TOF en mode réflectron et les distributions théoriques des macromolécules identifiées.

Anion de la macromolécule	MW [a] (g mol^{-1})	Distribution isotopique théorique [b] / concordance [c]
	1895,3	 / oui
	1914,2	 / oui
	1915,2	 / oui
	1947,2	 / oui

[a] masse molaire exacte (MW pour *molecular weight* en anglais) de la macromolécule correspondante.
[b] Distribution isotopique théorique obtenue avec le logiciel ISoPro.
[c] Concordance de la distribution isotopique théorique avec celle obtenue par l'analyse en mode réflectron de la spectrométrie de masse MALDI-TOF (Figure 4.19).

La spectrométrie de masse MALDI-TOF montre que nous avons synthétisé un macroRAFT à base de SSNa à partir d'un agent RAFT de type trithiocarbonate. De plus, aucune analyse aussi précise de ce type n'avait été réalisée jusqu'à présent sur un macroRAFT de cette nature.

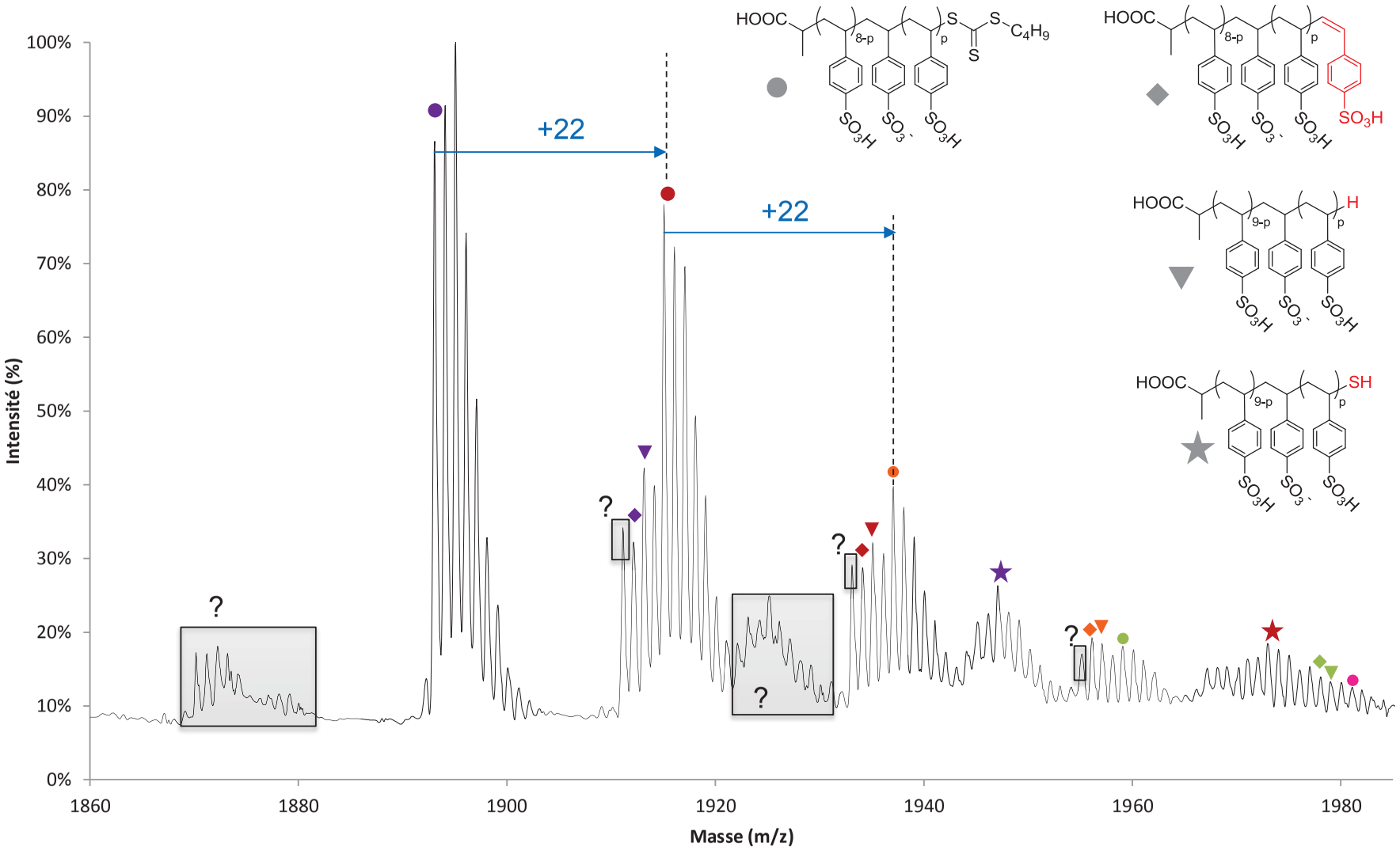


Figure A.6 – Zoom du DP_n 9 du spectre de masse MALDI TOF du PSSNa-TTC_4 (OL61, Tableau A.1) en mode réflectron négatif.

A.5 Détermination des constantes de transfert du macroRAFT PS-TTC_3 dans la copolymérisation du VDC avec différents pourcentages molaires d'AMe

Le macroRAFT PS-TTC_3 a été synthétisé en masse à 80 °C en présence de CTPPA avec l'AIBN comme amorceur (Tableau A.3). La polymérisation qui est très lente est stoppée à 39 % de conversion (Figure A.7 – a) et le polymère est précipité dans le méthanol à froid avant d'être séché et caractérisé par CES dans le THF. La masse molaire moyenne en nombre expérimentale est proche de la valeur théorique attendue et la dispersité est faible (*Đ* = 1,1). La trace UV en CES du macroRAFT montre que le polymère obtenu absorbe à 309 nm et contient donc la fonction trithiocarbonate (Figure A.7 – b).

Tableau A.3 – Conditions et résultats expérimentaux de la synthèse de macroRAFT PS-TTC_3 en masse à 80 °C amorcée par l'AIBN en présence de CTPPA avec $[CTPPA]_0/[AIBN]_0 = 10$.

Exp.	$[CTPPA]_0$ (mol L^{-1})	$[AIBN]_0$ (mol L^{-1})	Temps (min)	Conv.[a] (%)	DP_n^{th}	M_n (g mol^{-1})		$Đ$ [c]
						M_n^{th} [b]	M_n^{exp} [c]	
EV272	$1,7 \times 10^{-1}$	$1,8 \times 10^{-2}$	440	39,3	20	2320	2600	1,1

[a] La conversion en styrène a été déterminée par RMN ^1H dans le $CDCl_3$ avec le 1,3,5-trioxane comme référence interne.
[b] La masse molaire moyenne en nombre théorique à conversion finale : $M_n^{th} = (m_0 (S) \times \text{conversion}) / n_0 (CTTPA) + MW(CTPPA)$.
[c] La masse molaire moyenne en nombre du polymère, M_n^{exp}, et la dispersité, *Đ*, ont été déterminées par CES dans le THF à partir d'une calibration PS.

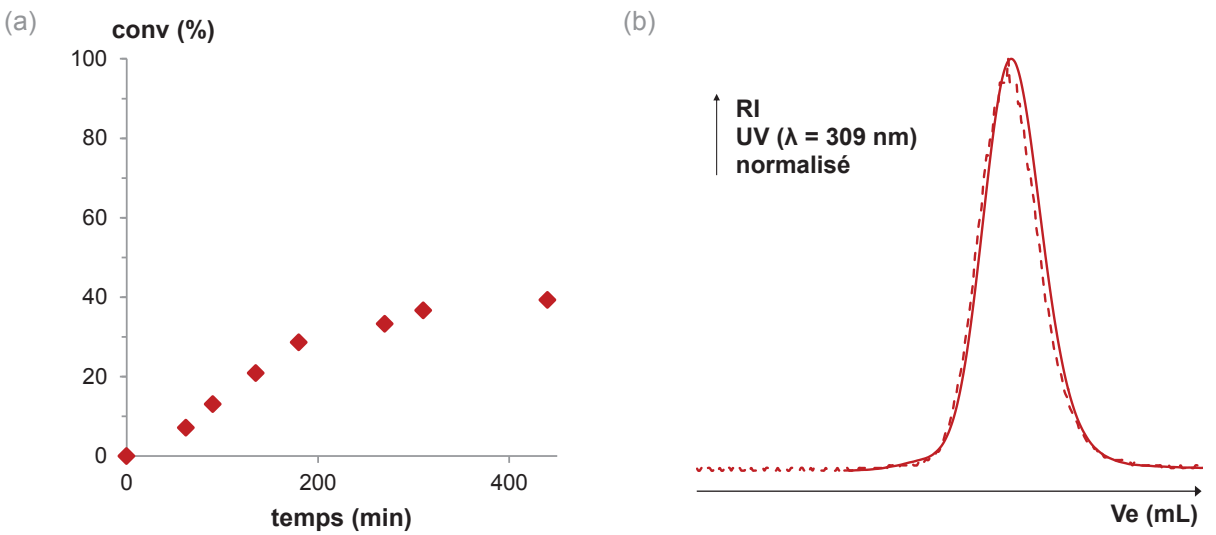


Figure A.7 – Polymérisation en masse du styrène en masse à 80 °C en présence de CTPPA avec l'AIBN comme amorceur (EV272, Tableau A.3). Suivi de la conversion en fonction du temps (a) et chromatogrammes en CES (RI et UV) du polymère précipité (b).

Deux expériences, dont les conditions sont résumées dans le Tableau 2.7, ont été réalisées dans le but de déterminer les constantes de transfert du macroRAFT PS-TTC$_3$ en fonction de la composition du mélange de monomères VDC/AMe avec ratio molaire 89/11 et de 69/31.

Tableau A.4 – Conditions expérimentales des extensions de chaînes du macroRAFT PS-TTC$_3$ (EV272) avec un mélange de monomères VDC/AMe dans le 1,4-dioxane à 30 °C amorcés par le V70.

Réf	$\%_{mol}$ AMe$_0$	$[M]_0$ (mol L^{-1})	$[PS\text{-}TTC_3]_0$ (mmol L^{-1})	$[V70]_0$ (mmol L^{-1})	$[M]_0$ / $[PS\text{-}TTC_3]_0$
EV274	31,1	3,69	3,24	0,93	1139
EV281	11,3	3,75	3,60	0,97	1039

Comme attendu, en gardant le même rapport $[M]_0/[PS\text{-}TTC_3]_0$, la vitesse de polymérisation augmente avec le pourcentage en AMe (Figure A.8 – a). Les chromatogrammes d'exclusion stérique des échantillons prélevés à différentes conversions en monomères pour les deux ratios molaires VDC/AMe étudiés sont présentés à la Figure A.8 – b et c. Les constantes de transfert (C_{tr1}) du macroRAFT pour chacune des copolymérisations du VDC et de l'AMe avec 31 et 11 $\%_{mol}$ d'AMe ont été déterminées suivant une méthode identique à celle utilisée pour le macroRAFT PAA-TTC$_{12}$ développée au Chapitre 2 (§ 2.5.2.1).

Les constantes de transfert sont alors données par la pente des droites de la Figure A.8 – d. Pour la composition visée dans nos latex, soit 11 $\%_{mol}$ en AMe, C_{tr1} est proche de 9 et à 31 $\%_{mol}$ en AMe elle est proche de 22.

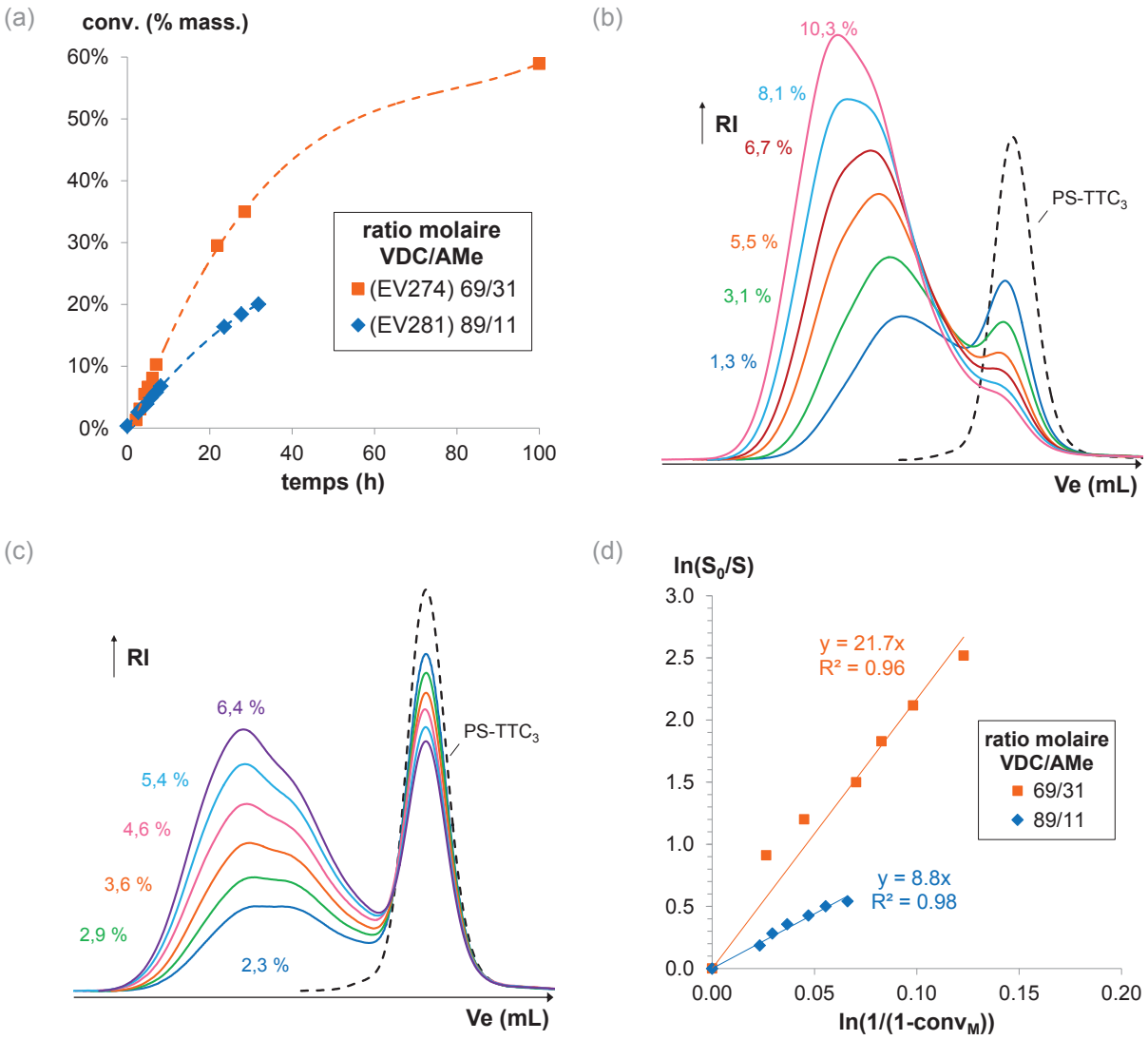


Figure A.8 – Copolymérisations du VDC et de l'AMe en présence du macroRAFT PS-TTC$_3$ (EV272, M_n^{exp} = 2600 g mol^{-1}, $Đ$ = 1,1) dans le dioxane à 30 °C. Evolution de la conversion globale massique en monomères en fonction du temps pour différents ratio molaires de VDC et d'AMe : 69/31 (■, EV274) et 89/11 (◆, EV281), au Tableau 2.7 (a), Evolution des chromatogrammes d'exclusion stérique avec la conversion globale massique à concentration en bout de chaîne trithiocarbonate constante et égale à la concentration en PS-TTC$_3$ du premier prélèvement (b, EV274 et c, EV281). ln(S_0/S) en fonction de ln(1/(1-conv$_M$)) : S_0 et S sont les aires RI déconvoluées du pic du PS-TTC$_3$ en CES à t=0 et à une conversion donnée respectivement (d).

[1] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, "Polymer Handbook", 4 th edition, Wiley-Interscience, New York, 1999, p. VII/548.

Annexe B – Publications

Sommaire

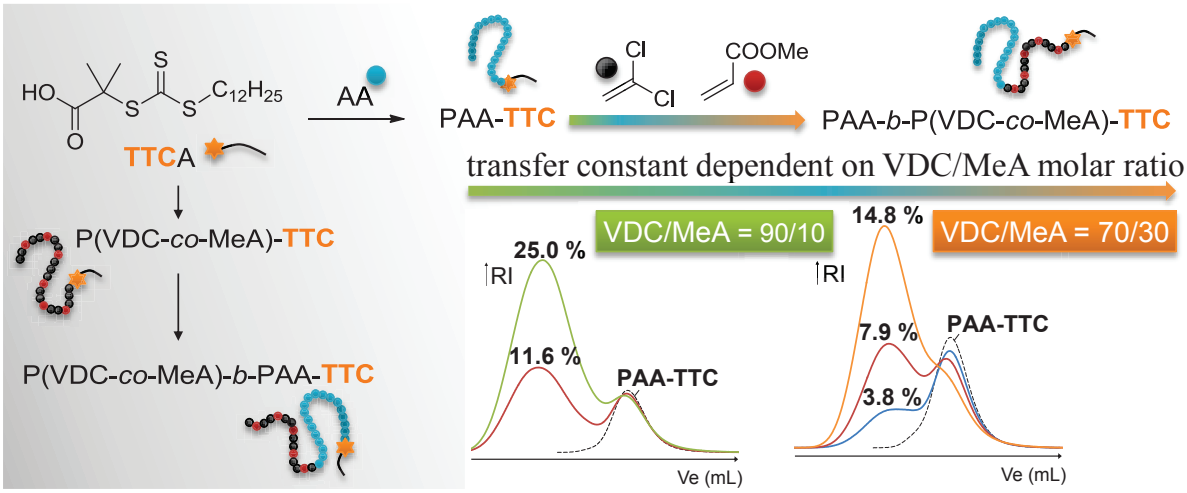
B.1 Poly(vinylidene chloride)-Based Amphiphilic Block Copolymers 240
B.2 Study of the solution and aqueous emulsion copolymerization of vinylidene chloride with methyl acrylate in the presence a poly(ethylene oxide) macromolecular RAFT agent 241
B.3 Brevet : Process for the preparation of a vinilydene chloride copolymer WO 2013 / 092587 A1 242

B.1 Poly(vinylidene chloride)-Based Amphiphilic Block Copolymers

E. Velasquez, G. Pembouong, J. Rieger, F. Stoffelbach, O. Boyron, B. Charleux, F. D'Agosto, M. Lansalot, P.-E. Dufils, J. Vinas, Macromolecules ***2013****, 46, 664.*

The controlled/living free-radical copolymerization of vinylidene chloride (VDC) with methyl acrylate (MeA) or acrylic acid (AA) was studied by the reversible addition−fragmentation chain transfer (RAFT) technique using a trithiocarbonate RAFT agent. The reactions were performed in 1,4-dioxane solution at 30 °C and led to good control and high chain-end functionality. P(VDC-*co*-MeA)-*b*-PAA, PAA-b-P(VDC-*co*-MeA), and PAA-*b*-P(VDC-*co*-AA) amphiphilic block copolymers were then prepared in the same conditions, starting either from a hydrophobic P(VDCco-MeA) macromolecular RAFT (macro-RAFT) agent or from a hydrophilic PAA one. The advantage of the first synthesis pathway relies on the very good transfer efficiency to trithiocarbonate-ended P(VDC-co-MeA) and on the rapid consumption of the latter even when low percentages (10 mol %) of MeA comonomer are incorporated in the macro-RAFT agent. In contrast, for the second approach a rapid consumption of the macro-RAFT agent is only reached with 30 mol % of MeA in the comonomer feed, whereas with 10 mol % of MeA the transfer constant was determined to be only close to 1. Finally, we demonstrated that PAA-b-P(VDC-co-AA) diblock copolymers might also be obtained with controlled features in a one-pot process.

Keywords: vinylidene chloride, controlled/living free-radical polymerization, reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT), amphiphilic block copolymers, chain transfer constant

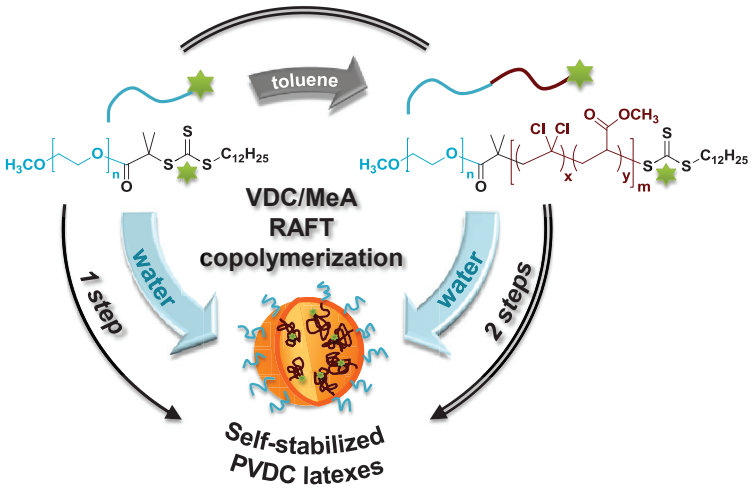


B.2 Study of the solution and aqueous emulsion copolymerization of vinylidene chloride with methyl acrylate in the presence a poly(ethylene oxide) macromolecular RAFT agent

*E. Velasquez, J. Rieger, F. Stoffelbach, B. Charleux, F. D'Agosto, M. Lansalot, P.-E. Dufils, J. Vinas, Polymer **2013**, 54, 6547.*

The reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) copolymerization of vinylidene chloride (VDC) with methyl acrylate (MeA) was studied in the presence of poly(ethylene oxide)-based macromolecular RAFT (macroRAFT) agents of the trithiocarbonate type (PEO-TTC) in solution and in aqueous emulsion. Firstly the formation of PEO-*b*-P(VDC-*co*-MeA) diblock copolymers was performed in toluene solution at 30 °C and a good control over the polymerization with high chain-end functionality was shown. A first aqueous emulsion copolymerization of VDC with MeA was performed using one of the amphiphilic PEO-*b*-P(VDC-*co*-MeA) diblock copolymers as macromolecular stabilizer. Then, in a series of experiments the PEO-TTC macroRAFT agents were directly tested as both chain transfer agents and stabilizing agents in similar conditions (aqueous batch emulsion copolymerization of VDC with MeA at 70 °C). The influence of the nature and concentration of the initiating system and the presence or not of a buffer were studied. We demonstrated that in simple conditions, nanometric latex particles composed of amphiphilic PEO-*b*-P(VDC-*co*-MeA) diblock copolymers formed by polymerization-induced self-assembly (PISA). It can thus be concluded that PEO-TTC macroRAFT agents are valuable non-ionic macromolecular stabilizers in the emulsion copolymerization of VDC and MeA and allow the formation of core eshell diblock copolymer particles in the absence of free surfactant. However, when rather high molar masses of the hydrophobic PVDC-based block were targeted, the determined molar masses deviated from the theoretical values.

Keywords: RAFT polymerization, emulsion polymerization, vinylidene chloride



B.3 Brevet : Process for the preparation of a vinilydene chloride copolymer WO 2013 / 092587 A1

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau

(43) International Publication Date
27 June 2013 (27.06.2013)

WIPO | PCT

(10) International Publication Number
WO 2013/092587 A1

(51) International Patent Classification:
C08F 214/08 (2006.01)

(21) International Application Number:
PCT/EP2012/075950

(22) International Filing Date:
18 December 2012 (18.12.2012)

(25) Filing Language: English

(26) Publication Language: English

(30) Priority Data:
11306716.9 21 December 2011 (21.12.2011) EP
12306170.7 27 September 2012 (27.09.2012) EP

(71) Applicants: **SOLVAY SA** [BE/BE]; Rue de Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE). **CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE** [FR/FR]; 3, rue Michel Ange, F-75794 Paris Cedex 16 (FR). **UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE (PARIS 6)** [FR/FR]; 4, place Jussieu, F-75252 Paris cedex 05 (FR). **UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1** [FR/FR]; 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, F-69100 Villeurbanne (FR).

(72) Inventors: **VINAS, Jérôme**; Rue de la Victoire 134, B-1060 Brussels (BE). **VELASQUEZ, Emilie**; 5 villa Méridienne, F-75014 Paris (FR). **DUFILS, Pierre-Emmanuel**; 10 rue Gay-Lussac, F-39500 Tavaux (FR). **RIEGER, Jutta**; 154 rue d'Alesia, F-75014 Paris (FR). **STOFFELBACH, François**; 52 rue Anatole France, F-94800 Villejuif (FR). **LANSALOT, Muriel**; 2 rue Charlie Chaplin, F-69100 Villeurbanne (FR). **D'AGOSTO, Franck**; 2 rue Charlie Chaplin, F-69100 Villeurbanne (FR). **CHARLEUX, Bernadette**; 310 rue André Philip, F-69003 Lyon (FR). **VANDERVEKEN, Yves**; Frans Cnopslaan, 3, B-3001 Heverlee (BE).

(74) Agents: **BENVENUTI, Federica** et al.; Rue de Ransbeek, 310, B-1120 Bruxelles (BE).

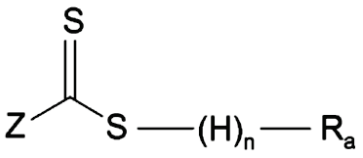
(81) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of national protection available)*: AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Designated States *(unless otherwise indicated, for every kind of regional protection available)*: ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), Eurasian (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), European (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Published:

— *with international search report (Art. 21(3))*

(54) Title: PROCESS FOR THE PREPARATION OF A VINYLIDENE CHLORIDE POLYMER



(II)

(57) Abstract: Process for the preparation of a vinylidene chloride polymer comprising polymerizing vinylidene chloride and optionally at least one ethylenically unsaturated monomer copolymerizable therewith under the control of a RAFT agent of formula (II).

WO 2013/092587 A1

Résumé

Utilisation de la polymérisation RAFT pour la synthèse de latex de poly(chlorure de vinylidène) (PVDC) sans tensioactif.

Les copolymères de PVDC possèdent des propriétés barrières à l'oxygène et à la vapeur d'eau qui en font un matériau de choix pour l'industrie de l'emballage alimentaire ou pharmaceutique. Les latex à base de PVDC (noté latex de PVDC) sont actuellement stabilisés par des tensioactifs de faibles masses molaires susceptibles de migrer dans le film après enduction et de dégrader ses propriétés. Le but de ce projet est donc la synthèse de latex de PVDC sans tensioactif en présence d'agents RAFT macromoléculaires (macroRAFT) hydrophiles qui jouent le rôle de stabilisants des particules tout en étant liés de manière covalente à celles-ci.

La copolymérisation par RAFT du VDC a tout d'abord été étudiée en milieu homogène. Des copolymères statistiques et des copolymères à blocs amphiphiles à base de VDC bien définis ont été synthétisés. Ensuite, des macroRAFT hydrophiles non ioniques et sensibles au pH, pré-formés en milieu organique, ont montré la possibilité d'obtenir des latex de PVDC où le bloc hydrophile stabilisant était lié de manière covalente aux particules. Enfin, un procédé intégralement dans l'eau a été mis au point avec des macroRAFT sensibles au pH ou chargés de manière permanente, synthétisés en milieu aqueux et utilisés directement dans la polymérisation en émulsion. Des latex stables de PVDC ont été obtenus à des taux de solide de 40 % à partir de faibles quantités de macroRAFT répondant ainsi aux exigences industrielles du projet. Les films formés à partir de ces latex auto-stabilisés sont transparents, ne blanchissent que très peu lors du contact avec l'eau, contrairement au film commercial de référence et ont montré des propriétés barrières supérieures.

Mots-clés : polymérisation radicalaire contrôlée, RAFT, polymérisation en émulsion, PVDC, film, propriétés barrières.

Synthesis of surfactant-free poly(vinylidene chloride) latexes using RAFT emulsion polymerization

Since poly(vinylidene chloride) (PVDC)-based copolymers present unique oxygen and water vapor barrier properties, they are a material of choice for pharmaceutical blisters and food packaging. PVDC-based latexes used in coating applications are generally stabilized by low molecular weight surfactants, which are prone to migration in the film after coating and cause material degradation. The main goal of our project is the synthesis of surfactant-free PVDC-based latexes by using hydrophilic macromolecular RAFT agents (macroRAFT). The latter plays the role of precursor of stabilizer and limits migration phenomena by being covalently bound to particles.

In a first part, RAFT polymerization of VDC was studied in homogenous solution. Well-defined statistical and amphiphilic blocks copolymers based on PVDC were synthesized. Then, PVDC-based latexes were obtained by emulsion polymerization mediated by hydrophilic non-ionic and pH sensitive macroRAFT pre-formed in organic solvent. Those hydrophilic segments were chemically anchored to the particles. A fully water-based process was developed by synthesizing in water pH sensitive and permanently charged hydrophilic macroRAFT which were further used directly in emulsion polymerization without additional purification. Stable PVDC-based latexes exhibiting solids content of 40 % were obtained using a very small quantity of macroRAFT, fulfilling the industrial requirements. Drying of self-stabilized latexes led to transparent films which display only a slight whitening after water exposition contrary to the commercial film reference and better barrier properties.

Key words: controlled radical polymerization, RAFT, emulsion polymerization, PVDC, film, barrier properties