



HAL
open science

Valorisation de bioressources pour l'élaboration de films polymères à partir de latex aqueux ou de copolymères à blocs nanostructurants

Ismail Adoumaz

► **To cite this version:**

Ismail Adoumaz. Valorisation de bioressources pour l'élaboration de films polymères à partir de latex aqueux ou de copolymères à blocs nanostructurants. Polymères. Université de Pau et des Pays de l'Adour; Université Cadi Ayyad (Marrakech, Maroc). Faculté des sciences Semlalia, 2020. Français. NNT : 2020PAUU3038 . tel-03892692

HAL Id: tel-03892692

<https://theses.hal.science/tel-03892692>

Submitted on 10 Dec 2022

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.

THÈSE EN COTUTELLE

UNIVERSITE DE PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR

École Doctorale des Sciences Exactes et leurs Applications de l'Université de Pau et des Pays
de l'Adour (ED 211 SEA)

UNIVERSITE CADI AYYAD

CED : Sciences et Techniques

Soutenu le 09 Décembre 2020

pour obtenir le grade de docteur
Spécialité : Chimie des Polymères

Valorisation de bioressources pour l'élaboration de
films polymères à partir de latex aqueux ou de
copolymères à blocs nanostructurants

par **Ismail ADOUMAZ**

(Dernier diplôme: Master / Spécialité : Chimie Moléculaire)

MEMBRES DU JURY de THESE

RAPPORTEURS

- Patrick LACROIX-DESMAZES Directeur de Recherche CNRS/Ecole Nationale Supérieure de Chimie Montpellier
- Emmanuel BEYOU Professeur / Université Claude Bernard Lyon I
- Mohammed EL ASRI Professeur / Université Sidi Mohamed Ben Abdellah, Fes

PRESIDENT du JURY

- Hamid KADDAMI Professeur / Université Cadi Ayyad, Marrakech

DIRECTEURS de THESE

- Maud SAVE Directrice de recherche CNRS/ Université de Pau et des Pays de l'Adour
- Mohammed LAHCINI Professeur/Université Cadi Ayyad, Marrakech



كلية العلوم
السملاية - مراكش
FACULTÉ DES SCIENCES
SEMLALIA - MARRAKECH

Remerciements

Les travaux présentés dans cette thèse en cotutelle ont été réalisés au sein de l'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM UMR5254) de l'Université de Pau et des pays de l'Adour et du CNRS - France et le laboratoire des matériaux innovants, de l'énergie et du développement (IMED-Lab) de la Faculté des Sciences et Techniques de l'Université Cadi Ayyad.

Ma plus profonde gratitude et mes remerciements à Mme Maud Save, d'abord pour avoir rendu ce doctorat possible pour sa direction tout au long des trois années de mon doctorat. Pour leur patience immuable, leur disponibilité de chaque instant, et la qualité scientifique de leurs nombreux conseils. Néanmoins, ces quelques mots ne sont pas suffisants pour leur exprimer toute ma gratitude. Je tiens à remercier également, M. Mohammed LAHCINI, Professeur à la Faculté des Sciences et Techniques Marrakech (FSTG), pour avoir encadré ce travail. Il m'est particulièrement difficile de leur exprimer en quelques mots toute ma gratitude. Mais je leur adresse mes plus sincères remerciements pour leur patience, leur disponibilité, leurs nombreux conseils, leur formation scientifique et leur soutien inconditionnel aussi bien scientifique que personnel qui m'ont permis d'aboutir à la réalisation de ce travail.

Je remercie également M. Patrick LACROIX-DESMAZES, Directeur de Recherche CNRS-Ecole Nationale Supérieure de Chimie Montpellier, M. Emmanuel BEYOU, Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon I et M. Mohammed EL ASRI, Professeur à l'Université Sidi Mohamed Ben Abdellah Fes, d'avoir accepté de juger ce travail de doctorat en tant que des rapporteurs, et M. Hamid KADDAMI, Professeur à l'Université Cadi Ayyad, Marrakech en tant qu'examineur lors de ma soutenance.

Je tiens à remercier les collaborateurs de ce travail de thèse, M. Frederic Leonardi, M. Laurent Rubatat, Mme Virginie Dulong, Mme Elise Deniau, M. Abdelouahed Khoukh et Mme Virginie Pellerin, pour leurs disponibilités et leurs conseils pour la réalisation du ce projet.

J'exprime aussi mes remerciements à mes amis les doctorants dans les laboratoires IPREM en France et IMED-Lab au Maroc pour vos qualités scientifiques, personnelle ainsi pour votre soutien constant et inconditionnel, mais surtout pour votre bonne humeur.

Mes meilleurs remerciements à ce qu'il y a de plus cher, mes parents Fatima ASSIR et Said ADOUMAZ, mes sœurs (Karima et Khadija) et mes frères (Mohamed, Youssef, Brahim et Abdellah), qui m'ont encouragé, ainsi qu'à toute ma famille pour leur amour et leur soutien précieux

Liste des abréviations

(PMMA-*co*-S-*co*-PLA)-*b*-PMyrc-*b*-(PMMA-*co*-S-*co*-PLA) Poly(méthacrylate de méthyle-*co*-styrène-*co*-poly lactide)-*b*-Poly(myrcène)-*b*-Poly(méthacrylate de méthyle-*co*-styrène-*co*-poly lactide)

$[\eta]_w$: Viscosité intrinsèque (ml.g⁻¹)

A-*b*-B : Copolymère dibloc

A-*b*-B-*b*-A : Copolymère tribloc

AFM : Microscopie à force atomique

AIBN : 2,2'-azobis(isobutyronitrile)

ATRP : Polymérisation radicalaire par transfert d'atome

BB : Alcoxyamine Blocbuilder

Bi(OTf)₃ : Triflate de bismuth

CDCl₃ : Chloroforme deutéré

CMP : Carboxymethylpullulane

CM_xP-DHM_y : Copolymère amphiphile

coMP : Polymérisation radicalaire contrôlée par des dérivés organocobalt

Đ : Dispersité (= M_w / M_n) (remplace désormais l'indice de polymolécularité)

D,L-LA : D,L-Lactide

D₂O : Eau deutériée

DCCI : Dicyclohexylcarbodiimide

DEPT : Distortionless Enhanced Polarization Transfer

DHM : Dihydromyrcénol

DIAMS : Alcoxyamine difonctionnelle à base SG1

DLS : Diffusion dynamique de la lumière

DMAP : Diméthylaminopyridine

DMF : N,N'-diméthylformamide

DMSO : Diméthylsulfoxyde

DMSO-*d*6 : Diméthylsulfoxyde deutéré

d_n/d_c : Incrément d'indice de réfraction

DOSY : Diffusion Ordered Spectroscopy

DP : Degré de polymérisation moyen

DSC : Calorimétrie différentielle à balayage

DS_{COONa} : Degré de substitution en fonctions carboxylate

DS_{DHM-NH2} : Degré de substitution en terpène

EtOH : Ethanol

F_A : Fraction molaire du bloc A dans le copolymère

$F_{m,A}$: Fraction massique du bloc A dans le copolymère

FTIR : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

$F_{v,A}$: Fraction volumique du bloc A dans le copolymère

HEA : 2-hydroxyméthyle acrylate

HMBC : Heteronuclear Multiple Bond Correlation

HSQC : Heteronuclear Single Quantum Correlation

Ip : Indice de polydispersité ou polymolécularité

K : Constante d'équilibre d'activation/désactivation

k_c : Constante de vitesse de recombinaison / L.mol⁻¹.s⁻¹

k_d : Constante de vitesse de dissociation / s⁻¹

k_p : Constante de vitesse de propagation / L.mol⁻¹.s⁻¹

KPS : Persulfate de potassium

k_t : Constante de vitesse de terminaison / L.mol⁻¹.s⁻¹

M : Monomère

MeOH : Méthanol

MHS : Mark – Houwink Sakurada
 MMA : Méthacrylate de méthyle
 M_n : Masse molaire moyenne SEC / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 Myrc : Myrcène
 NMP : Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes
 N_p : Nombre de particules / L^{-1}
 OEGDA : Diacrylate d'oligo(ethylene glycol)
 P : Polymère
 P(MMA-co-S)₃-b-PMyrc Poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène)₃-b-Poly(myrcène)
 P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S)
 Poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène)-b-Poly(myrcène)-b- Poly(méthacrylate de méthyle-co-styrène)
 P(X) : Poly(X) avec X = monomère
 pH : Négatif du logarithme décimal de la concentration en ion hydronium
 PLA : Polylactide
 PLA-b-PMyrc : Poly(D,L-lactide)-b-poly(myrcène)
 PMMA : Poly(méthacrylate de méthyle)
 PMyrc : Polymyrcène
 PMyrc-triSG1 : Polymyrcène trifonctionnel
 PMyrc-triSG1 : Polymyrcène difonctionnel
 POC : Polymérisation par ouverture de cycle
 PRC : Polymérisation radicalaire contrôlée
 PRDR : Polymérisation radicalaire par désactivation réversible
 PS : Polystyrène
 r: Excès de SG1 libre par rapport à la concentration en alcoxyamine
 r_A : Rapports de réactivité
 RAFT : Polymérisation radicalaire par transfert réversible par addition/ Fragmentation
 Rh : Rayon hydrodynamique
 RITP : Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse
 RMN : Résonance magnétique nucléaire
 S : Styène
 SAXS : Diffusion des rayons X aux Petits Angles
 SDS : Dodécylsulfate de sodium
 SEC : Chromatographie d'exclusion stérique
 SG1 : N-tert-butyl-N-[1-diéthylphosphono-(2,2-diméthylpropyl)] nitroxyde
 Sn(Oct)₂ : Octanoate d'étain
 T : Température / K
 Tg : Température de transition vitreuse / °C
 THF : Tétrahydrofurane
 TMPTA : Triméthylolpropane triacrylate
 x: Conversion en monomère
 δ : Déplacement chimique en résonance magnétique nucléaire
 ρ : Masse volumique du polymère
 τ : Taux de solide théorique
 τ_{pol} : Taux de solide (polymère) théorique / wt.%
 χ : Paramètre d'interaction de Flory-Huggins
 δ : Déplacement chimique (ppm).

Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique.....	5
Chapitre II : Synthèse de latex de PMyrc par polymérisation en miniémulsion stabilisée par des copolymères amphiphiles.....	60
Chapitre III: Polymérisation radicalaire contrôlée du myrcène biosourcé par les nitroxydes	101
Chapitre IV : Synthèse de copolymère triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène.....	140
Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et à blocs intégrant du poly (D, L-Lactide) dans le bloc externe.....	194
Chapitre VI : Matériels et méthodes.....	249
Conclusion générale.....	298

Introduction générale

Nos sociétés ont pris conscience de la limitation des ressources en carbone fossile non renouvelables et de la dépendance de ces ressources vis-à-vis des considérations géopolitiques. Dans ce contexte, il existe un réel intérêt à valoriser des synthons issus de la biomasse en tant qu'alternatives aux monomères pétrochimiques pour la synthèse de matériaux polymères. Ainsi, les objectifs visés dans le cadre de cette thèse consistent à développer deux types de matériaux polymères biosourcés : des latex pour l'élaboration de films et des copolymères à blocs nanostructurants pour l'élaboration de thermoplastiques élastomères.

Les latex sont utilisés dans l'industrie du revêtement pour la production de nombreux produits à savoir : peintures, vernis, revêtements, adhésifs, agents de couchage de papiers, liants dans le papier et produits textiles etc.....¹ Le procédé le plus largement répandu pour la production des latex synthétiques depuis leur première introduction à l'échelle industrielle dans les années 1950 est la polymérisation en émulsion. En effet, cette technique de polymérisation offre de nombreux avantages comparés aux autres voies de polymérisation en milieux homogènes : absence de solvant organique, chaleur de réaction dissipée au sein de la phase aqueuse, vitesses de polymérisation plus élevées, viscosités plus faibles du produit final par rapport à une polymérisation en masse permettant une manipulation et récupération plus aisées en sortie de réacteur. Le produit final sous forme de dispersion aqueuse peut être utilisé directement pour des formulations de revêtements ou pour la synthèse de polymère sous forme de poudre après séchage par atomisation par exemple. L'accroissement des contraintes législatives et environnementales visant à minimiser l'utilisation de composés organiques volatiles comme les solvants, l'intérêt envers ce procédé "propre" sans solvant reste à l'heure actuelle intact, car ils sont très appréciés des industriels pour l'ensemble des raisons évoquées précédemment.

Les copolymères à blocs thermoplastiques, quant à eux, présentent une grande importance à l'échelle industrielle grâce à leur utilisation dans un large éventail d'applications, tels que les adhésifs, les élastomères, les matériaux composites ou les matériaux transparents résistants aux chocs.² Toutefois, les matériaux issus de ressources durables ou bioressources suscitent un intérêt croissant en raison d'une part, de l'épuisement des ressources fossiles et d'autre part, des enjeux écologiques. Dans ce sens, les terpènes, molécules ramifiées ou cycliques insaturées, demeurent une classe intéressante de matériaux issus de la biomasse renouvelable riche en hydrocarbures. Ainsi, ils peuvent représenter une alternative intéressante aux molécules fossiles. De plus dans la classe des hydrocarbures, les terpènes issus des forêts de résineux sont une alternative aux hydrocarbures issus des graines oléagineuses ou de l'huile de palme.

Différentes molécules de terpène sont distillées à partir de l'essence térébenthine ou de l'essence de papèterie, un sous-produit de l'industrie papetière. La production mondiale d'essence de térébenthine est estimée à 330 000 tonnes.³ Les produits majoritairement récupérés dans la première étape sont l' α - et le β -pinène. Ils constituent une classe importante de molécules susceptibles d'être transformées industriellement en une série de terpènes précieux par diverses réactions chimiques.³⁻⁶ Les parfums sont les applications les plus importantes des terpènes purs ou bruts. En outre, les terpènes sont d'excellents solvants ou agents diluants pour les colorants et les vernis. Des résines naturelles ou synthétiques de terpènes sont utilisées et également de nombreuses synthèses pharmaceutiques de vitamines et d'insecticides partent des terpènes.³

Parmi les terpènes hydrocarbures naturels intéressants on trouve le myrcène qui a une structure diénique hautement réactive déjà utilisé dans les processus industriels. Par exemple, les techniques de synthèses des arômes les plus vendus tels que le menthol, le géraniol, le nérol et le linalol sont issus du myrcène. De plus, la structure diène conjugué du myrcène proche de la structure de monomères tels que l'isoprène ou le butadiène en fait un candidat très intéressant pour la synthèse de polymères par polymérisation radicalaire. Il est à noter que le polyisoprène est un des composants principaux du caoutchouc naturel extrait de la sève de *l'Hevea Brasiliensis*. Dans les travaux de la littérature, le myrcène est soit utilisé en petites quantités comme additif pour ajuster les propriétés d'élastomères,⁷ soit utilisé comme composé principal dans la synthèse de polymyrcène.⁸⁻¹⁰ Dans la littérature, le myrcène a été polymérisé par plusieurs méthodes de polymérisation à savoir la polymérisation radicalaire,^{7, 9} et plus particulièrement aussi par polymérisation radicalaire contrôlée,^{8, 10} la polymérisation cationique,¹¹ et la polymérisation par coordination (catalyseurs métalliques).¹²⁻¹³ La polymérisation radicalaire a pu être appliquée en solution,⁸ en masse,^{8, 10} et en milieu dispersé (émulsion).^{9, 14}

Ce projet de thèse vise à valoriser des bioressources d'origine naturelle dans le cadre de la synthèse de latex et de copolymères à blocs comme élastomères thermoplastiques. Le fil conducteur sera la polymérisation du myrcène, terpène issu de la biomasse sylvicole mais un polysaccharide naturel sera également valorisé pour la préparation de stabilisants de latex et des synthons polylactide (monomère lactide biosourcé issu de l'acide lactique produit par fermentation à partir de sucres) seront introduits dans les copolymères à blocs.

Ce manuscrit de thèse comporte quatre parties.

La première partie (Chapitre I) présente les concepts des mécanismes et procédés de polymérisation utilisés dans ce travail suivi de la présentation plus détaillée de travaux de la littérature en lien avec les différents aspects de ce travail de thèse : synthèse des latex à partir de bioressources, synthèse de copolymères à blocs par polymérisation radicalaire contrôlée et intégrant des bioressources et description du principe et des morphologies atteintes par auto-assemblage de copolymères à blocs en masse.

La deuxième partie (Chapitre II) se focalise sur la synthèse de latex à base du myrcène par polymérisation radicalaire conventionnelle en miniémulsion en utilisant des stabilisants amphiphiles macromoléculaires à base de terpène hydrophobe et de polysaccharide hydrophile. La troisième partie (Chapitre III, IV et V) rapporte une étude détaillée sur la synthèse et caractérisation des copolymères à blocs (triblocs ou bloc-étoile) élastomères thermoplastiques à base de polymyrcène (PMyrc), poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA), polystyrène (PS) et pour le dernier chapitre de poly(D, L-Lactide) (PLA).

La dernière partie (Chapitre VI) est une description des différents matériels, protocoles expérimentaux et des différentes techniques de caractérisation employées.

Une conclusion générale, est présentée à la fin de ce manuscrit pour récapituler les principaux résultats.

Références bibliographiques

1. Daniel, J.; Pichot, C., Les latex synthétiques . élaboration, propriétés, applications. *éditions Lavoisier*. **2006**.
2. Wang, W.; Lu, W.; Goodwin, A.; Wang, H.; Yin, P.; Kang, N.-G.; Hong, K.; Mays, J. W., Recent advances in thermoplastic elastomers from living polymerizations: Macromolecular architectures and supramolecular chemistry. *Progress in Polymer Science* **2019**, *95*, 1-31.
3. Behr, A.; Johnen, L., Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review. *ChemSusChem* **2009**, *2* (12), 1072-95.
4. Alves, M. H.; Sfeir, H.; Tranchant, J. F.; Gombart, E.; Sagorin, G.; Caillol, S.; Billon, L.; Save, M., Terpene and dextran renewable resources for the synthesis of amphiphilic biopolymers. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (1), 242-51.
5. Rose, M.; Palkovits, R., Cellulose-based sustainable polymers: State of the art and future trends. *Macromolecular Rapid Communications* **2011**, *32* (17), 1299-1311.
6. Wilbon, P. A.; Chu, F.; Tang, C., Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromol Rapid Commun* **2013**, *34* (1), 8-37.
7. Trumbo, D. L., Free radical copolymerization behavior of myrcene - I. Copolymers with styrene, methyl methacrylate or p-fluorostyrene. *Polymer Bulletin* **1993**, *31* (6), 629-636.
8. Métafiot, A.; Kanawati, Y.; Gérard, J.-F.; Defoort, B.; Marić, M., Synthesis of β -Myrcene-Based Polymers and Styrene Block and Statistical Copolymers by SG1 Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **2017**, *50* (8), 3101-3120.
9. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K., Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: polymyrcene. *RSC Adv.* **2014**, *4* (106), 61343-61354.
10. Hilschmann, J.; Kali, G., Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization. *European Polymer Journal* **2015**, *73*, 363-373.
11. Hulnik, M. I.; Vasilenko, I. V.; Radchenko, A. V.; Peruch, F.; Ganachaud, F.; Kostjuk, S. V., Aqueous cationic homo- and co-polymerizations of β -myrcene and styrene: a green route toward terpene-based rubbery polymers. *Polymer Chemistry* **2018**, *9* (48), 5690-5700.
12. Loughmari, S.; Hafid, A.; Bouazza, A.; El Bouadili, A.; Zinck, P.; Visseaux, M., Highly stereoselective coordination polymerization of β -myrcene from a lanthanide-based catalyst: Access to bio-sourced elastomers. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (14), 2898-2905.
13. Georges, S.; Touré, A. O.; Visseaux, M.; Zinck, P., Coordinative Chain Transfer Copolymerization and Terpolymerization of Conjugated Dienes. *Macromolecules* **2014**, *47* (14), 4538-4547.
14. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K., Green Approach toward Sustainable Polymer: Synthesis and Characterization of Poly(myrcene-co-dibutyl itaconate). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2016**, *4* (4), 2129-2141.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1. Introduction	5
I.2. Synthèse de latex à base de monomères intégrant des bioressources	6
I.2.1. Présentation des méthodes de polymérisation en milieu dispersé pour la synthèse de latex	7
I.2.2. Polymérisation en émulsion	9
I.2.3. Polymérisation en miniémulsion	10
I.2.3.1. Principe de la polymérisation en miniémulsion	10
I.2.3.2. Homogénéisation de la miniémulsion et stabilité	12
I.2.3.3. Utilisation de copolymères amphiphiles greffés comme stabilisants dans la synthèse des latex en milieu dispersé	14
I.2.4. Synthèse de latex à partir de monomères biosourcés issus de ressources terpéniques ..	16
I.2.4.4. Synthèse de latex à partir de terpènes de type diène	21
I.2.4.4.1. Synthèse de latex à base du myrcène	21
I.3. Elastomères thermoplastiques de type copolymères à blocs intégrant des bioressources.	24
I.3.1. Intérêt des copolymères à blocs	24
I.3.2. Nanostructuration des copolymères à blocs	25
I.3.3. Présentation des méthodes de polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR)	27
I.3.3.1. Critères des polymérisations radicalaires par désactivation réversible	30
I.3.3.2. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)	34
I.3.3.1. Exemples de copolymères à blocs obtenus par PRC intégrant des terpènes	40
I.3.3.2. Polylactide dans les thermoplastiques de type copolymères à blocs	43
I.3.3.2.1. Présentation de la synthèse du polylactide par POC :	43
I.3.3.2.2. Catalyseurs pour la POC du lactide	45
I.3.3.2.3. Exemples de copolymères intégrant le polylactide et un bloc de faible Tg de type polydiène ou poly(ester d'alkyle)	47
I.4. Conclusion générale.....	52
I.5. Références	53

I.1. Introduction

Ce chapitre bibliographique a pour objectif de présenter les principes généraux des différents concepts scientifiques mis en jeu au cours de cette thèse et de positionner mon travail de thèse dans le contexte de l'état de l'art. Concernant la première partie de ce travail de thèse dédiée à la synthèse de latex biosourcé par polymérisation radicalaire du myrcène (terpène) en

miniémulsion stabilisée par des copolymères amphiphiles greffés, il nous a semblé intéressant de présenter en amont les procédés de synthèse de latex par polymérisation en milieu dispersé. Le procédé de polymérisation en miniémulsion sera décrit plus en détails avant de fournir un état de l'art sur la synthèse de latex à base de monomères intégrant des bio-ressources et plus particulièrement des monomères à base de terpènes. La seconde partie de la thèse est focalisée sur la synthèse de copolymères à blocs dont l'immiscibilité des blocs autorise la formation de films polymères nanostructurés par auto-assemblage de copolymères à blocs. La synthèse de ces copolymères thermoplastiques requiert la mise en place d'un procédé de polymérisation radicalaire contrôlée (ou aussi nommée polymérisation radicalaire par désactivation réversible). Ce chapitre bibliographique sera donc l'occasion de rappeler les principes généraux et les critères de mise en évidence d'une polymérisation contrôlée et de proposer une présentation plus détaillée de la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) et de la polymérisation par ouverture de cycle (POC) d'esters cycliques. Les principes généraux régissant l'auto-assemblage de copolymères à blocs et des types de morphologies qui en découlent seront présentés. Enfin, un aperçu de l'état de l'art lié à la synthèse des copolymères thermoplastiques élastomères par polymérisation radicalaire intégrant des bioressources sera fourni en lien avec les objectifs du projet.

I.2. Synthèse de latex à base de monomères intégrant des bioressources

Après une brève introduction sur les procédés de polymérisation en milieu dispersé, une attention plus particulière sera portée sur les principes des deux procédés de polymérisation en milieu aqueux dispersé que sont la polymérisation en émulsion et en miniémulsion. Ensuite, les synthèses des colloïdes polymères à base de monomères intégrant des bio-ressources et synthétisés par ces deux procédés seront exemplifiées.

Les dispersions de particules colloïdales polymère microniques ou submicroniques dispersées dans une phase continue et synthétisées par polymérisation en milieu dispersé sont aussi communément nommées latex. Le caoutchouc naturel, qui est formé de colloïdes à base de poly(isoprène) (poly(2-méthyl-1,3-butadiène)) dispersés dans l'eau, est utilisé depuis le XV^e siècle par les Amérindiens et provient de la coagulation du latex naturel sécrété par des végétaux, principalement *l'Heveabrasiliensis*. Au 20^e siècle, la synthèse chimique de ces latex a été développée par différents procédés de polymérisation afin de satisfaire les besoins de

l'industrie du caoutchouc et de répondre au développement de l'automobile et des pneumatiques.

I.2.1. Présentation des méthodes de polymérisation en milieu dispersé pour la synthèse de latex

Les procédés de polymérisation en milieu dispersé permettent de synthétiser des colloïdes polymère. Ils produisent des systèmes biphasiques de particules solides dispersées dans une phase continue de composition différente de la phase dispersée. La stabilité de la dispersion colloïdale résulte de l'équilibre entre les interactions attractives et les interactions répulsives qui s'exercent sur les particules. En effet, la stabilité d'une dispersion colloïdale est un critère important pour limiter tout phénomène de sédimentation, d'agrégation ou de coagulation irréversible des particules. Ces procédés de polymérisation, et particulièrement la polymérisation en émulsion, sont largement utilisés dans l'industrie depuis 50 ans pour la production de polymère sous forme de latex. Les dispersions aqueuses de colloïdes polymère produites industriellement par ces procédés sont utilisées dans de nombreuses applications selon leur forme : soit elles sont utilisées directement pour former des films par dépôt de la dispersion (industrie des revêtements, des peintures, des encres...etc), soit elles sont séchées afin de produire les polymères sous forme granulaire (élastomères, adhésifs) ou enfin elles peuvent être utilisées directement sous forme de dispersions aqueuses dans le domaine des biotechnologies (support de biomarqueurs ou de biomolécules) ou de l'environnement (capteurs de polluants inorganiques, organiques). Le développement industriel et académique de ces procédés tient à plusieurs avantages par rapport aux procédés de polymérisation en masse et en solution. Nous résumerons ces avantages dans les points suivants :

- ✓ pour les procédés impliquant l'eau comme phase continue (Tableau 1), les procédés répondent à des enjeux de chimie verte et de réduction des risques chimiques puisqu'ils excluent l'utilisation de solvant organique volatil ;
- ✓ contrôle de l'exothermie de la polymérisation par transfert de chaleur avec la phase aqueuse limitant les emballements thermiques surtout pour les grands volumes ;
- ✓ pour les polymérisations radicalaires majoritairement utilisées dans ces procédés, les vitesses de polymérisation et les degrés de polymérisation sont supérieurs à ceux obtenus pour les polymérisations homogène grâce à la compartimentalisation des chaînes en croissance ;

- ✓ la viscosité de la dispersion finale est réduite par rapport à un polymère produit en masse, ce qui facilite la manipulation du produit en sortie de réacteur ;

La polymérisation en milieu dispersé implique plusieurs composants tels que le monomère, le tensioactif, l'amorceur, la phase continue et les particules de polymère formées. Le Tableau 1 résume les différents procédés de synthèse de latex par polymérisation en émulsion, en suspension, en miniémulsion, en dispersion (ou par précipitation) ou en microémulsion et les gammes de taille des colloïdes polymère produits.

Tableau 1 : Les principaux procédés de polymérisation en milieu dispersé pour la synthèse de colloïdes polymères.¹

Procédé	Phase continue	Solubilité d'amorceur	État initial	Diamètre moyen des particules de la dispersion colloïdale finale
Émulsion	Eau	Hydrosoluble	Gouttes de monomère (> 1 μm)	0,05-0,5 μm
Précipitation/Dispersion	Eau ou solvant organique	Soluble dans la phase continue	Monomère soluble	0,2-5 μm
Miniémulsion	Eau	Oléosoluble ou hydrosoluble	Gouttelettes de monomère divisées (< 0,5 μm)	0,05-0,5 μm
Suspension	Eau	Oléosoluble	Gouttes de monomère (> 1 μm)	>10 μm

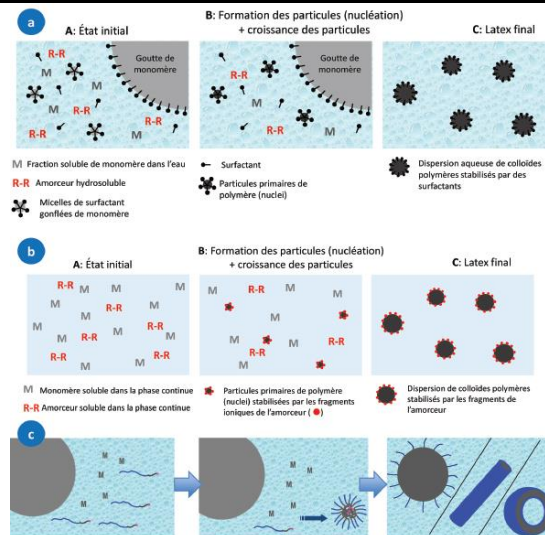


Figure 1 : Schémas des procédés de polymérisation pour la synthèse de colloïdes polymères par polymérisation en milieu dispersé : a) procédé de polymérisation en émulsion dont l'état initial est biphasique (gouttes de monomères dispersées en phase aqueuse) ; b) procédé de polymérisation par précipitation à partir d'un état initial monophasique (phase continue aqueuse ou organique) ; c) polymérisation en émulsion induite par auto-assemblage.¹

I.2.2. Polymérisation en émulsion

La polymérisation en émulsion a été étudiée qualitativement pour la première fois par Harkins.² Ces travaux ont conduit à une bonne compréhension des phénomènes complexes et des mécanismes de base mis en jeu. On peut résumer la polymérisation radicalaire en émulsion par les points suivants :³

- ✓ c'est une polymérisation en chaîne qui met en œuvre un ou plusieurs monomères liquides dispersés dans une phase continue aqueuse et un amorceur hydrosoluble (ou très rarement hydrophobe) ;
- ✓ l'agent tensioactif ou émulsifiant (ionique ou non) joue un rôle primordial pour la stabilité des particules de polymère en croissance. De plus cet agent joue un rôle clé dans la formation des nucléi qui sont les lieux de nucléation : soit pour la formation des micelles dans le cas d'une nucléation micellaire, soit dans la stabilisation des premières chaînes de polymères précipitées dans le cas d'une nucléation homogène.³

Le milieu réactionnel initial est subdivisé en quatre phases : la phase continue (généralement de l'eau), les gouttes de monomères, les micelles gonflées de monomère (pour une nucléation micellaire) et les particules en croissance (Figure 2).

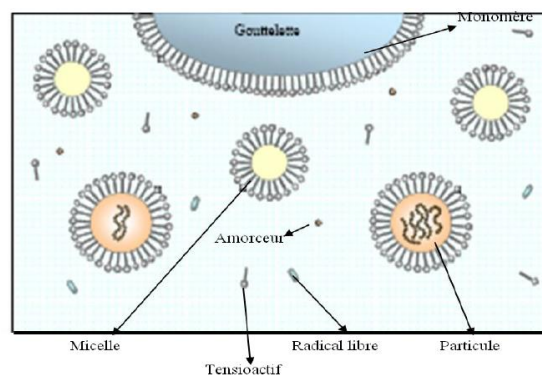


Figure 2 : Milieu réactionnel au cours de la polymérisation en émulsion par nucléation micellaire.²

Les différentes phases existent au début de la polymérisation en émulsion dans le milieu réactionnel et évoluent au cours de son avancement, ce qui est interprété par la disparition des micelles, puis celles des gouttes selon trois périodes (nucléation, croissance des particules et épuisement du (ou des) monomère(s)).

Intervalle 1 - Nucléation : c'est une période très courte qui est définie par la création des particules jusqu'à atteindre un nombre de particules constant. C'est une période déterminante

du contrôle de la taille et de la distribution des particules finales.³ La vitesse de polymérisation augmente durant la phase de nucléation, en lien avec l'augmentation du nombre de particules et donc de la concentration moyenne en radicaux puisqu'il a été montré que le nombre moyen de radicaux par particules était de 0.5 (1 chaîne en croissance ou 0).⁴

Intervalle 2 - Croissance des particules : durant cette période le nombre de particules est constant et les particules sont saturées en monomère grâce à la diffusion du monomère des gouttes vers les particules en croissance. Ainsi la vitesse de polymérisation et la concentration en monomère restent constantes.³

Intervalle 3 - Epuisement du monomère : dans cet intervalle une diminution de la concentration en monomère conduit à une diminution de la vitesse de polymérisation. L'effet de gel peut augmenter cette vitesse qui finit par chuter à la fin du procédé, à cause de l'épuisement du monomère.³

I.2.3. Polymérisation en miniémulsion

Dans cette partie, nous allons donner les principes généraux du procédé de polymérisation en miniémulsion qui sera utilisé ultérieurement dans le projet de thèse et les paramètres qui affectent la stabilité colloïdale dans ce type de procédé.

I.2.3.1. Principe de la polymérisation en miniémulsion

Le processus de polymérisation en miniémulsion possède des caractéristiques communes à la polymérisation en émulsion, mais le mécanisme de nucléation des particules est tout à fait différent. La polymérisation en miniémulsion⁵⁻⁷ utilise comme co-stabilisant une molécule hydrophobe hautement insoluble dans l'eau (par exemple l'hexadécane) et le mélange réactionnel initial est soumis à un cisaillement très élevé (sonication ou homogénéiseur) pour créer une dispersion de gouttelettes de monomère d'environ 200 - 400 nm de diamètre. L'utilisation d'une étape de pré-émulsification de l'émulsion initiale a été décrite dès 1979,⁸ mais le terme polymérisation en miniémulsion lui-même a été introduit plus tard par le groupe d'El-Aasser.⁹ L'hydrophobe stabilise les gouttelettes de monomère contre leur dégradation par diffusion du monomère (mûrissement d'Ostwald). Idéalement, ces gouttelettes de monomère deviennent toutes des particules de polymère et aucune nucléation secondaire ne se produit (Figure 3), bien qu'en pratique cet idéal ne soit souvent pas atteint et qu'une nucléation homogène puisse se produire pendant la polymérisation. La nucléation homogène correspond à la précipitation sur eux-mêmes des oligomères en croissance formés dans l'eau et stabilisés soit

par des charges de l'amorceur soit par des tensio-actifs présents en faible concentration. La concentration du surfactant dans l'eau est généralement maintenue en dessous de la concentration micellaire critique (CMC) du surfactant pour éviter la nucléation micellaire. Pour la polymérisation en miniémulsion, l'amorceur peut être soluble dans le monomère ou dans l'eau. Dans le cas d'un amorceur soluble dans le monomère, l'amorceur est dissout dans la phase monomère avant la phase d'émulsification. Ensuite, la polymérisation commence dans les gouttelettes. Alors que, dans le cas de l'amorceur soluble dans l'eau, l'amorceur est dissout dans l'eau et, par conséquent, la formation d'oligo-radicaux primaires libres a lieu dans la phase aqueuse. La Figure 3 montre l'évolution du milieu réactionnel au cours d'une polymérisation en miniémulsion.

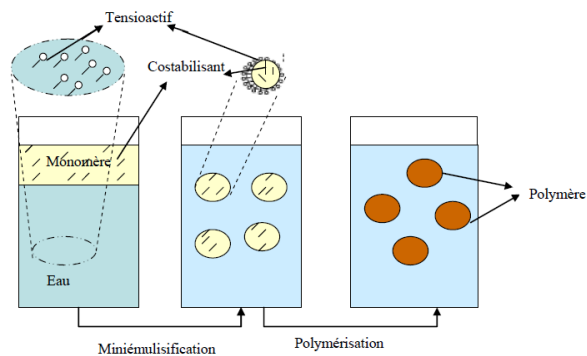


Figure 3 : Schéma de principe de la polymérisation en miniémulsion¹⁰

Dans une miniémulsion correctement formulée, toutes les micelles seront sacrifiées pour stabiliser zone interfaciale des gouttelettes. Par conséquent, non seulement les petites gouttelettes entrent en compétition efficacement avec les micelles, mais leur présence provoque la destruction des micelles, laissant la nucléation des gouttelettes comme le processus dominant de nucléation des particules.

Les miniémulsions ne sont pas des émulsions thermodynamiquement stables. Elles sont produites par la combinaison d'un cisaillement élevé pour diviser l'émulsion en gouttelettes de monomère submicroniques, et d'un système tensioactif/co-stabilisant pour retarder la diffusion du monomère entre les gouttelettes submicroniques de monomère.⁵⁻⁷ Le co-stabilisant ayant une solubilité plus faible dans la phase continue, la diffusion du monomère crée une augmentation de la pression osmotique, phénomène défavorable qui compense la pression de Laplace plus élevée pour les plus petites gouttes. La miniémulsion initiale est obtenue par cisaillement élevé ; par exemple, par ultrasonication ou à l'aide d'homogénéisateurs haute pression. Ugelstad et *al.*¹¹ ont été les premiers à démontrer que dans des conditions où la taille

des gouttelettes est suffisamment petite, la nucléation des gouttelettes de monomère pouvait représenter une partie importante des particules formées. Il a été montré que la présence d'alcools gras à longue chaîne augmentait considérablement la capacité des tensioactifs anioniques à disperser et stabiliser les émulsions huile-eau.¹²⁻¹³ Azad et al.¹³ a montré que plus l'alcool gras était long, plus l'émulsion liquide était stable. Sur la base des travaux de Hallworth et Carless¹² et Davies et Smith⁴ qui avaient constaté que la stabilité des émulsions de pétrole léger, de benzène et d'hexane était fortement améliorée par de petites quantités d'hexadécane (HD), ils ont décidé d'utiliser ce composé au lieu de alcool gras pour stabiliser les gouttelettes de monomère.

Les gouttelettes jouent le rôle de nanoréacteurs dans lesquels les réactions de polymérisations peuvent avoir lieu aboutissant à la formation de particules de polymère (Figure 3).^{5, 14-15}

I.2.3.2. Homogénéisation de la miniémulsion et stabilité

Le processus d'homogénéisation par ultrasonication (US) de la miniémulsion liquide initiale débute par agitation de l'échantillon suivie d'une étape de cisaillement, soit par ultrasonication soit par cisaillement mécanique (homogénéiseur) (Figure 4).⁵ En effet, au cours de l'ultrasonication, la taille des gouttelettes diminue constamment jusqu'à ce qu'elle atteigne un équilibre. Au début de l'homogénéisation, la dispersité en taille des gouttelettes est encore assez élevée, mais par une série de fusions et fissions, sa valeur diminue. La miniémulsion atteint un état métastable appelé état stationnaire (Figure 4).

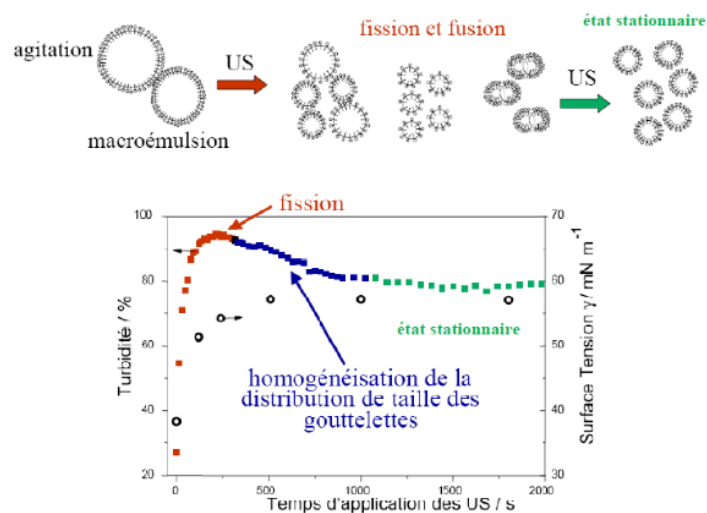


Figure 4 : Présentation schématique du processus d'homogénéisation de l'émulsion liquide par ultrasons (US)⁵

Le processus d'homogénéisation peut être suivi par différentes méthodes : la mesure de la turbidité ou de la tension superficielle. En effet, avec l'augmentation du temps d'ultrasonication, la taille des gouttelettes diminue et, par conséquent, l'ensemble de l'interface des gouttes augmente. La tension superficielle, qui est sensible à la variation de l'interface huile / l'eau, augmente avec le temps d'ultrasonication pour atteindre une valeur de saturation correspondant à l'état stationnaire (Figure 4). Après le processus d'homogénéisation, les très petites gouttelettes formées ne sont pas dans un état thermodynamiquement stable, elles essaient donc d'augmenter leur taille selon deux mécanismes: croissance par mûrissement d'Ostwald et croissance par coalescence.⁵ La suppression de ces deux processus est alors nécessaire pour la réalisation d'une miniémulsion stable. Ainsi, la coalescence peut être contrôlée par l'usage efficace d'un agent tensioactif. Le mûrissement d'Ostwald est un phénomène qui est dû à la différence de pression de Laplace qui existe entre des gouttes de tailles différentes. Cette surpression existe pour toutes les tailles, sachant que la pression de Laplace (Équation 1) est plus élevée pour les faibles tailles, ce qui induit une diffusion naturelle de la phase organique pour atteindre un état plus stable avec des tailles de gouttes supérieures. Ainsi, le mûrissement d'Ostwald peut être inhibé de manière efficace par l'ajout d'un agent hydrophobe qui contrebalance cette augmentation de la pression de Laplace par une augmentation défavorable de la pression osmotique.⁵

$$\text{Équation 1 : } P_2 - P_1 = 2 \times \frac{\gamma}{R}$$

où :

P_1 est la pression du côté extérieur ;

P_2 est la pression du côté intérieur ;

γ est le coefficient de tension superficielle (unité SI : N/mètre ou J/m²) ;

R est le rayon de la goutte.

Différentes molécules peuvent être utilisées comme agent hydrophobe pour supprimer le mûrissement d'Ostwald. Parmi elles, on trouve l'hexadécane (HD), des silanes, des siloxanes, les alcanes ou aromatiques fluorés qui se sont révélés très efficaces dans la suppression du mûrissement d'Ostwald.

La coalescence des gouttes et des particules est l'inverse de l'étape de dispersion et la fusion des gouttes (deux ou plusieurs) forme de plus grosses gouttes. Par la répétition de ce processus

on revient au système biphasique de départ.⁵ Ce phénomène est minimisé par l'utilisation d'un tensioactif, qui minimise également la coalescence des particules de latex finales.¹⁶

I.2.3.3. Utilisation de copolymères amphiphiles greffés comme stabilisants dans la synthèse des latex en milieu dispersé

Les copolymères amphiphiles sont des composés présentant la capacité d'abaisser la tension de surface au même titre que les tensio-actifs moléculaires. Leur utilisation en tant que stabilisants de latex lors de la polymérisation en milieux aqueux dispersés a fait l'objet de nombreuses études car les copolymères présentent l'avantage d'être mieux ancrés à l'interface par une mobilité plus faible. De plus, ils permettent de fonctionnaliser la surface des colloïdes. Différents types de copolymères ont été utilisés tels que des copolymères à blocs,¹⁷⁻¹⁸ des copolymères statistiques ou à gradient¹⁹ et des copolymères greffés.²⁰⁻²⁴ Les copolymères greffés ne forment pas des micelles bien définies et sont donc moins efficaces pour le procédé de polymérisation en émulsion. En revanche ils se positionnent bien à l'interface des gouttelettes de monomère pour la polymérisation en miniémulsion et sont donc des stabilisants efficaces pour substituer les stabilisants moléculaires. Dans ce contexte plusieurs travaux dans la littérature montrent la synthèse des copolymères amphiphiles greffés utilisés en tant que stabilisants pour la polymérisation en miniémulsion. Sachant que le chapitre 2 de cette thèse vise à proposer la synthèse de copolymères amphiphiles greffés à partir de bioressources pour les utiliser en tant que stabilisants de latex synthétisés par polymérisation en miniémulsion, cette partie vise à résumer les travaux de la littérature impliquant des copolymères greffés pour la polymérisation en miniémulsion.

Une première classe de ces copolymères concerne les copolymères contenant des chaînes alkyles latérales. En 2000 G. Baskar et al.²⁰ ont montré l'utilisation efficace de copolymères statistiques P(MMA-co-ODMA) (avec ODMA est le méthacrylate d'octadécyle) pour stabiliser la polymérisation en miniémulsion du styrène et conduire à des latex de polystyrène de 100 à 250 nm. En 2004 l'équipe de E. Dellacherie ont utilisé des copolymères amphiphiles à base de dextrane modifiés le vinyl glycidyl ether comme stabilisants de la polymérisation en miniémulsion du styrène.²¹

Les copolymères amphiphiles bien définis, chargés positivement, contenant des chaînes latérales alkyles ont été utilisés par M. Manguian et al.²² comme stabilisants dans la polymérisation en miniémulsion du styrène. Les copolymères ont été préparés par copolymérisation radicalaire contrôlée de styrène et du chlorométhyl styrène en utilisant soit le

procédé de polymérisation radicalaire par transfert réversible par addition-fragmentation (RAFT), soit par polymérisation contrôlée par les nitroxydes. Les unités de chlorométhyl styrène ont été modifiées par deux amines tertiaires à longue chaîne alkyle différentes (N, N-diméthyl dodécyl amine et N, N-diméthyl hexadécyl amine) pour donner les copolymères amphiphiles avec des unités de chlorure de vinylbenzyl diméthyl alkyl ammonium. En raison de leur homogénéité microstructurale, seule une petite quantité de ces copolymères était nécessaire pour stabiliser les particules de latex (0,5 à 2% en masse par rapport au styrène). De plus, en l'absence de tout agent hydrophobe, le copolymère amphiphile permis la stabilité colloïdale à la fois de la miniémulsion liquide initiale et du latex final. Des copolymères analogues ont été synthétisés par polymérisation radicalaire conventionnelle et, en comparaison, ont présenté de moins bonnes propriétés de stabilisation.

En 2009 le travail de Wu, M. *et al.* ²⁴ a montré la synthèse de nanoparticules de poly(cyanoacrylate de n-butyle) revêtues de polysaccharides par polymérisation en miniémulsion. En raison de la réactivité élevée du cyanoacrylate de n-butyle, des conditions drastiques (durée d'émulsification et de sonication) ont été nécessaires pour émulsionner le monomère dans l'eau tout en limitant sa polymérisation spontanée. Cependant, des nanoparticules ont été obtenues avec succès par polymérisation en miniémulsion de cyanoacrylate de butyle dans l'eau stabilisées par des dérivés de dextrane amphiphile (DexP) modifiée par l'époxyde 1,2-époxy-3-phénoxypropane.

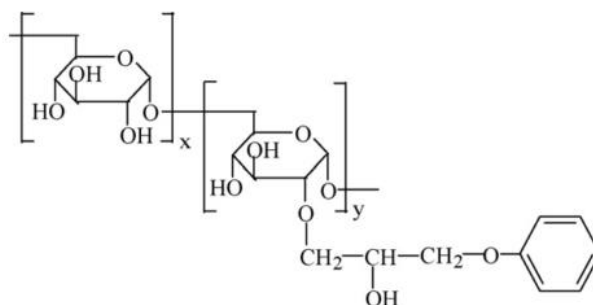


Figure 5 : Structure chimique de DexP. ²⁴

Une autre classe de copolymères concernant les copolymères amphiphiles greffés dont les greffons sont constitués de polymère. Par exemple, des copolymères de dextrane greffé par du polylactide (Dex-g-PLA) ont été utilisé pour la polymérisation en miniémulsion d'acrylamide et de N, N'-méthylènebisacrylamide. Ces copolymères amphiphiles ont été synthétisés avec une architecture bien contrôlée obtenue par une procédure en trois étapes : silylation partielle des groupes hydroxyle de dextrane, polymérisation par ouverture de cycle du D, L-lactide amorcé

à partir de groupes hydroxyle restants, déprotection du silylether sous conditions très douces. Selon leur proportion en polylactide (PLA), ces copolymères présentent une solubilité soit dans l'eau, soit dans des solvants organiques. Les propriétés émulsifiantes de ces glycopolymères ont été étudiées : en fonction de leur rapport PLA / dextrane, ils ont pu stabiliser des émulsions directes ou inverses d'acrylamide et de N, N'-méthylènebisacrylamide.²³

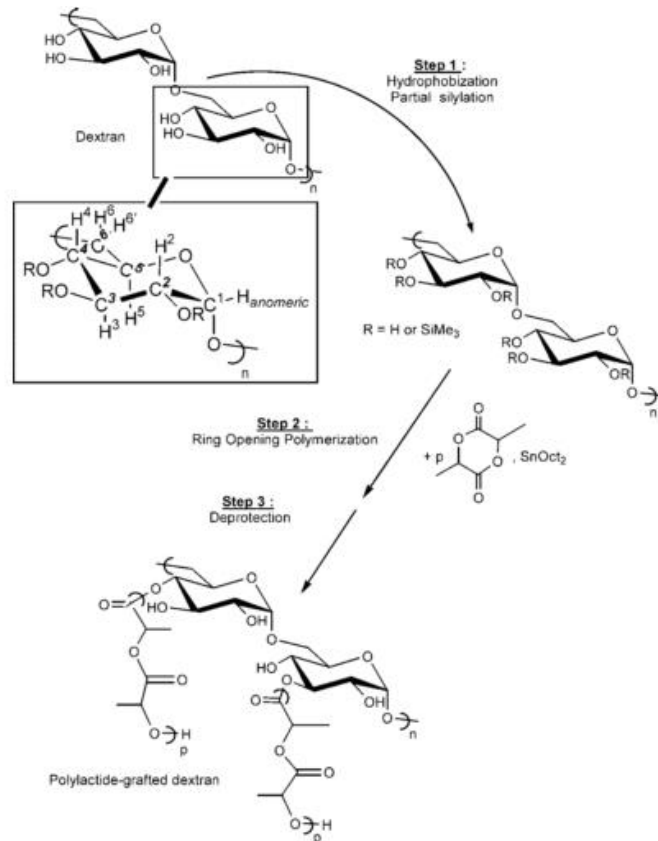


Figure 6 : Voie synthétique vers Dex-g-PLA.²³

Comme présenté ci-avant, nous pouvons noter ici qu'il y a peu d'exemples de copolymères greffés amphiphiles formés entièrement par des bioressources et utilisés pour la stabilisation de latex.

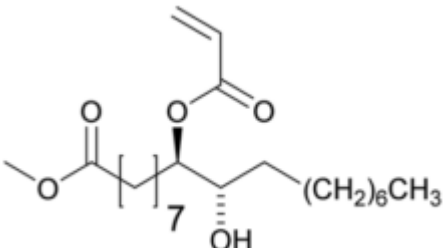
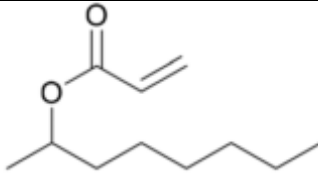
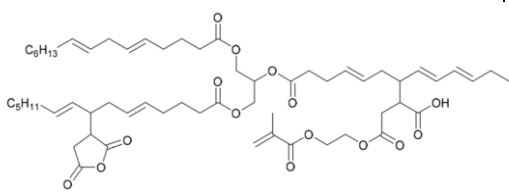
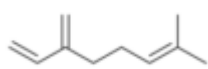
I.2.4. Synthèse de latex à partir de monomères biosourcés issus de ressources terpéniques

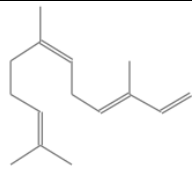
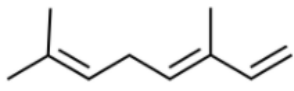
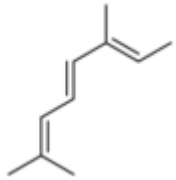
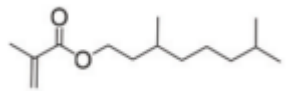
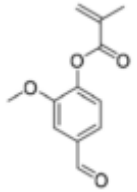
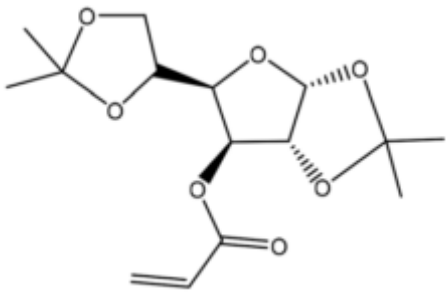
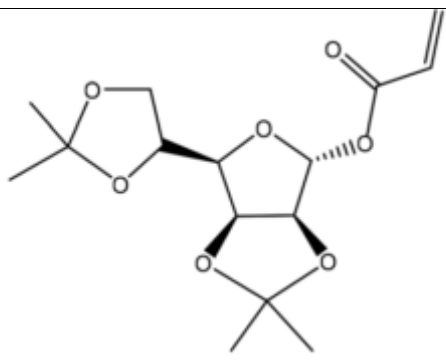
Les préoccupations environnementales et la planification stratégique à long terme encouragent la recherche de matières premières biosourcées pour la production de polymères afin de réduire la dépendance actuelle au pétrole.²⁵ En effet, il faut indiquer ici qu'il existe un intérêt de valoriser ces bioressources tout en intégrant des procédés de synthèse de polymère à faible

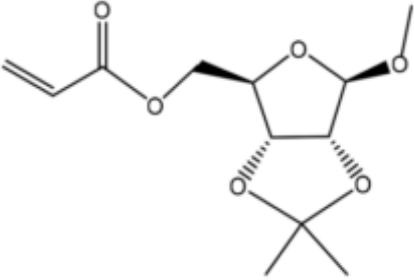
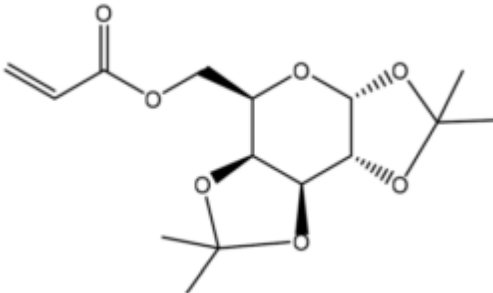
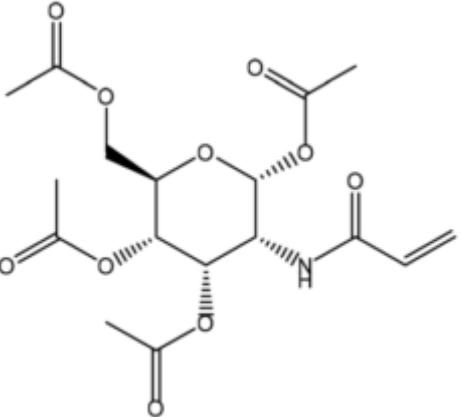
impact environnemental comme la polymérisation en milieu dispersé présentée en amont de ce chapitre.

Dans cette partie notre objectif est de présenter des exemples de synthèse de latex synthétisés à partir de monomères biosourcés. Le spectre des monomères biosourcés est assez large et récemment S. Molina-Gutiérrez *et al.*²⁶ ont publié une revue résumant la synthèse de monomères biosourcés à partir de ressources renouvelables pour la préparation de latex par polymérisation en émulsion, en miniémulsion ou en suspension (Tableau 2).²⁶ Aussi, dans ce chapitre bibliographique, nous n'allons pas reprendre l'intégralité de cette revue exhaustive et récente mais nous détaillerons plus particulièrement les études reportant l'utilisation de monomères bio-ressourcés à base de terpène, en lien avec le travail de cette thèse.

Tableau 2 :Principales classes de monomères bioressourcés utilisés en polymérisation en milieu aqueux dispersé pour la synthèse de latex.²⁶

Classes de monomères	Monomères	Structures chimiques	Procédés de la polymérisation et références.
Huile végétale	Oléate de méthyle acrylé (AMO)		Polymérisation en Emulsion ²⁷
	Acrylate de 2-octyle (OA)		Polymérisation en Emulsion ²⁸
	Macromonomère acrylate de soja (SAM)		Polymérisation en miniémulsion ²⁹
Terpène	Myrcène		Polymérisation en émulsion ³⁰

	Farnésène		Polymérisation en émulsion ³¹
	Ocimène		Polymérisation en émulsion ³¹
	Alloocimène		Polymérisation en émulsion ³²
	Tetrahydrogeraniol		Polymérisation en miniémulsion ³³
Dérivés de lignine	Méthacrylate de vanilline		Polymérisation en suspension ³⁴
Carbohydate	3-O-acryloyl-1,2:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-glucofuranose		Polymérisation en émulsion ³⁵
	1-O-acryloyl-2,3:5,6-di-O-isopropylidene- α -D-mannofuranose		

<p>5-O-acryloyl-1-methoxy-2,3-isopropylidene-β-D-ribofuranose</p>	
<p>6-O-acryloyl-1,2:3,4-di-O-isopropylidene-α-D-galactopyranose</p>	
<p>N-acryloyl-1,3,4,6-tetra-O-acetyl-beta-D-glucosamine</p>	

En 2009, Arno Behr et Leif Johnen ont montré dans leur revue que les monoterpènes acycliques myrcènes disponibles en tant que composés renouvelables ont été adaptés à la chimie durable dans le domaine de la chimie fine. Ces monoterpènes acycliques appartiennent aux dérivés insaturés du 2,6-diméthyl-octane (Figure 7) et peuvent être considérés comme des hydrocarbures très similaires à des monomères comme l'isoprène, le butadiène.³⁶

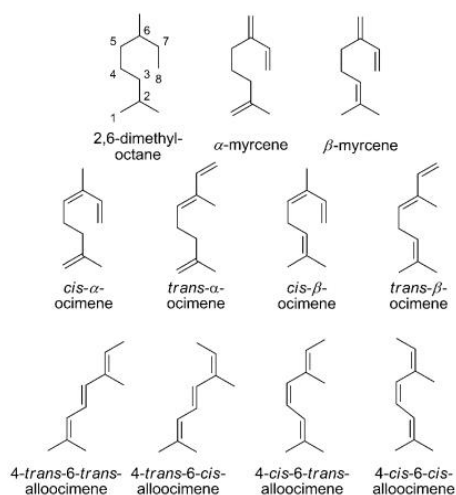


Figure 7 : Monoterpènes acycliques³⁶

La térébenthine sulfatée est la source la plus importante de terpènes en Scandinavie, aux États-Unis, en Russie et en France et apparaît comme produit secondaire dans la fabrication du papier selon le procédé au sulfate. Les principaux composés de la térébenthine sont l' α -pinène, le β -pinène, le 3-carène, le limonène et le camphène, qui peuvent être facilement obtenus par distillation fractionnée sous pression réduite (Figure 8).³⁶

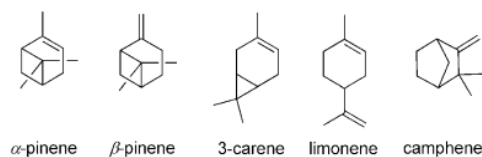


Figure 8 : Composants de térébenthine.³⁶

Les pinènes sont les terpènes les plus abondants et les plus faciles à isoler. Obtenus par distillation à la vapeur de la sève résineuse de pins ou de conifères, les pinènes peuvent subir une multitude de réactions chimiques pour produire des composés monomères précieux. Parmi ces réactions chimiques, l'isomérisation est la plus utile car elle conduit à une grande variété de produits tels que le camphène, le limonène et le myrcène. Les pinènes peuvent être polymérisés par polymérisation cationique.³⁷ En effet, tous ces composés ont un groupe méthyle ou d'autres groupes donneurs d'électrons sur la double liaison. Ainsi, la polymérisation cationique a été l'outil de réaction en chaîne le plus approprié pour la polymérisation de ces monomères. Il convient de mentionner que la grande majorité de la polymérisation du pinène implique l'utilisation de β -pinène, et non de α -pinène, principalement en raison de la différence intrinsèque entre les deux structures de pinène. Seuls les oligomères de α -pinène peuvent être

obtenus par polymérisation cationique.³⁸ Il est à noter ici que les alpha-oléfines s'homopolymérisent par polymérisation cationique mais pas par polymérisation radicalaire. Seule la copolymérisation radicalaire avec des monomères pétrosourcés de type styrène ou MMA ont permis leur polymérisation radicalaire.³⁹

Les terpènes comme le myrcène ou le farnésène présentent des structures diène conjuguée proches de la structure du monomère pétrosouré isoprène (ou butadiène), très largement polymérisé par voie radicalaire.⁴⁰ Le myrcène existe sous forme de deux isomères (β -myrcène et α -myrcène), comme la plupart des terpènes naturels. Aucune source de myrcène à grande échelle n'était facilement disponible jusqu'à ce que Goldblatt et Palkin découvrent en 1947 que le myrcène pouvait être obtenu avec un bon rendement par simple isomérisation thermique du β -pinène à partir d'huile de térébenthine. En effet, les vapeurs mélangées ont été chauffées dans un préchauffeur à environ 300 °C, puis immédiatement passées à travers un tube de réaction maintenu à environ 405 °C. La vapeur traitée thermiquement est restée dans la zone à haute température pendant 5 s, puis a été rapidement refroidie en donnant du myrcène (Figure 9).⁴¹

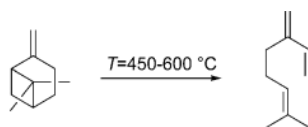


Figure 9 : Pyrolyse du β -pinène en β -myrcène³⁶

La Figure 10 montre les différentes unités répétitives dans le polymyrcène.

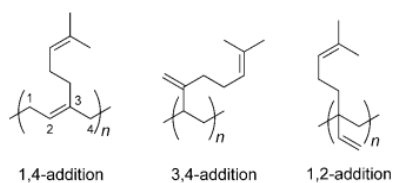


Figure 10 : Unités répétitives du polymyrcène.³⁶

I.2.4.4. Synthèse de latex à partir de terpènes de type diène

I.2.4.4.1. Synthèse de latex à base du myrcène

Le myrcène a été polymérisé par une technique de polymérisation en émulsion pour la première fois par Sarkar et al., en 2014.³⁰ En effet, la synthèse du polymyrcène a été réalisée soit avec le persulfate d'ammonium utilisé à 60 et 70°C soit un amorceur de type couple redox (tert-Butyl hydroperoxide solution (TBHP) Ferrous sulphate heptahydrate ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)) utilisé pour un

amorçage à température ambiante. Selon l'analyse RMN ^1H , il a été trouvé que le polymyrcène issu d'un amorçage par le persulfate de potassium à 70°C contenait une microstructure majoritaire 1,4 cis et 1,4 trans (44-90%) mais également des unités issues de l'addition 1,2 et 3,4 (10-56%). Ces pourcentages sont variables selon la nature de l'amorceur utilisé. Ce travail montre que les pourcentages de l'addition 1,2 et 3,4 sont quasiment nuls pour un amorçage redox à température ambiante.

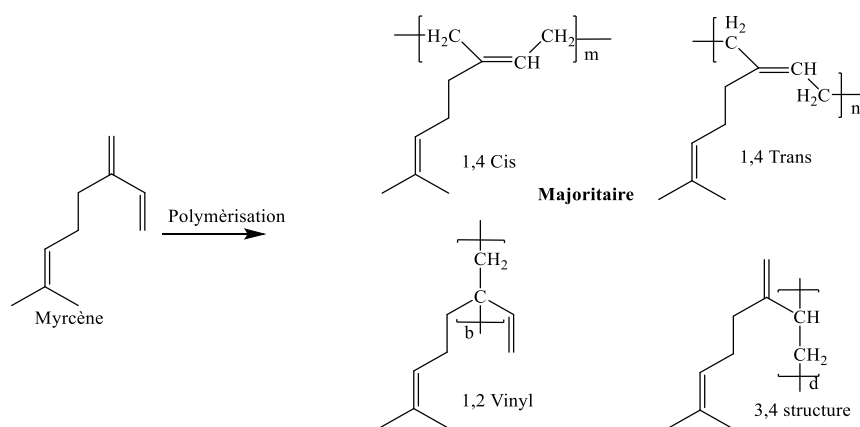


Figure 11 : Polymérisation en émulsion du β -myrcène.³⁰

Ce travail reporte le comportement pseudo plastique du polymyrcène synthétisé, son caractère amorphe et sa faible température de transition vitreuse (-73°C).³⁰ Cette même équipe a décrit la synthèse des copolymères statistiques du β -myrcène et de l'itaconate de dibutyle par polymérisation en émulsion. Les copolymères ont présenté une température de transition vitreuse comprise entre $-60,3$ et $-33,5^\circ\text{C}$ en fonction du pourcentage massique de β -myrcène.⁴² En 2017 la même équipe a décrit la synthèse de copolymère statistiques à base de polymyrcène et de méthacrylate d'alkyle (butyle, dodécyle, octadécyle) par polymérisation en émulsion.⁴³

P. Sahu. et al, ont étendu la polymérisation en émulsion de terpènes acycliques à la polymérisation du β -ocimène et β -farnésène.³¹ La polymérisation du β -ocimène et du β -farnésène (Figure 12) a conduit à la formation de polymères de masse molaire inférieures ($<1.7 \times 10^5 \text{ g.mol}^{-1}$) à celles obtenues avec le myrcène. Pour la polymérisation de des deux autres diènes, le pourcentage d'addition 1,4 est majoritaire, ce travail montre que la présence de signaux oléfiniques résiduels dans le polymère final indique la non consommation complète de doubles liaisons insaturées pendant le processus de polymérisation. Donc les pourcentages exacts relatifs à la formation de microstructures n'ont pas pu être déterminés.³¹

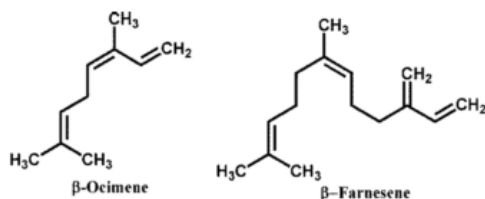


Figure 12 : Structure chimique des terpènes acycliques (ocimène et du β -farnésène)

Dans l'optique de valoriser d'autres terpènes que les diènes dans la polymérisation radicalaire, la synthèse de dérivés acryliques ou méthacryliques de terpène (Figure 13) a permis de contourner la faible polymérisabilité de ces terpènes.³⁹ Des études récentes ont développé des synthèses de ce type de monomères par des procédés relativement «verts». ⁴⁴⁻⁴⁵ Une seule étude a rapporté la synthèse de copolymères à blocs à partir de monomères biosourcés (méthacrylate de tétrahydrogéraniol, THGMA et méthacrylate de cyclademol, CDMMA) par polymérisation en miniémulsion.³³ Dans cette étude, il n'y a pas eu d'attention particulière portée sur la toxicité des réactifs intermédiaires pour la synthèse des monomères méthacrylates de terpène. Il est mentionné dans cette étude que la polymérisation en miniémulsion a permis de surmonter les problèmes observés en solution, tels que l'utilisation de solvants toxiques, la perte de contrôle à conversions élevées en monomères et la possibilité de synthétiser des polymères de masses molaires élevées ($M_n > 70\,000\text{ g mol}^{-1}$). En effet, ce travail a montré l'obtention d'un bon contrôle des masses molaires et un caractère contrôlé des chaînes formant le premier bloc. Ceci a conduit à la formation de copolymères séquencés sans nécessiter des étapes de purification intermédiaires supplémentaires.³³

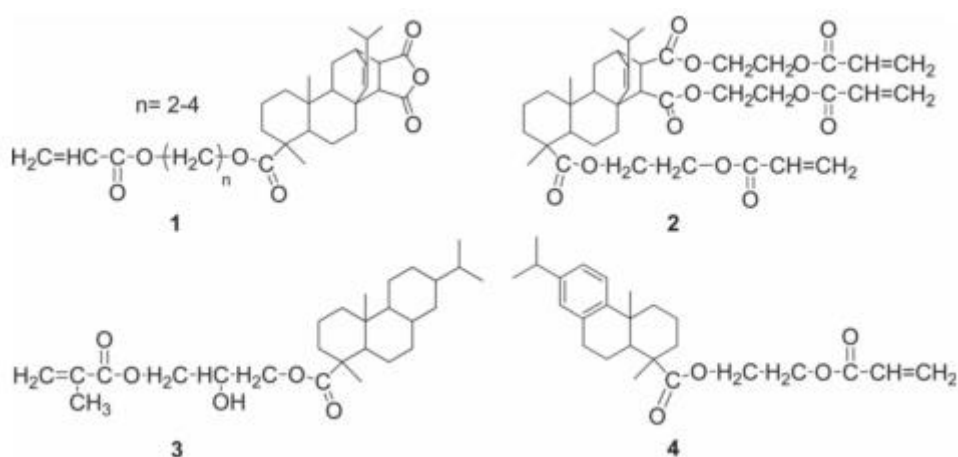


Figure 13 : Quelques monomères (méth) acryliques dérivés de la colophane.

I.3.Elastomères thermoplastiques de type copolymères à blocs intégrant des bioressources.

Notre objectif dans cette partie est de donner un aperçu de matériaux polymères massifs nanostructurés par auto-assemblage de copolymères à blocs en portant notre attention sur les copolymères à blocs intégrant des synthons biosourcés proches de ceux utilisés dans ces travaux de thèse. Dans un premier temps, les différentes méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée pour la synthèse des copolymères à blocs seront brièvement présentées puis des exemples plus précis de copolymères à blocs obtenus par PRC intégrant des terpènes et de D,L-lactide décrit dans la littérature.

I.3.1. Intérêt des copolymères à blocs

Un copolymère est un polymère qui possède au moins deux types d'unités monomère différentes. Comme pour les homopolymères, les copolymères peuvent se présenter sous différentes architectures (linéaire, greffé, étoilé...) et différentes microstructures liées à la répartition des unités monomère (statistique, alterné, gradient ou à blocs) (Figure 14).

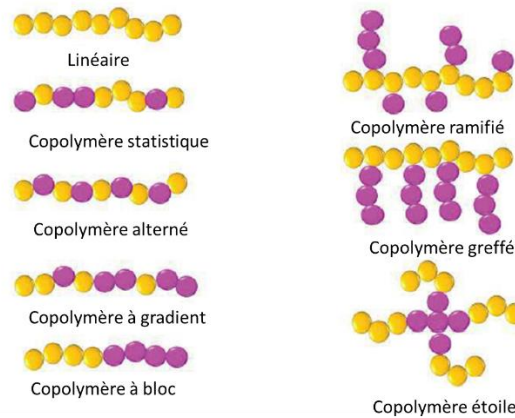


Figure 14 : Représentation des différentes microstructures de copolymères et des architectures macromoléculaires.

Les copolymères à blocs sont des macromolécules où au moins deux homopolymères A et B sont reliés entre eux par une liaison covalente. Un copolymère à blocs avec deux blocs distincts A et B est noté copolymère A-b-B. Il est également possible de synthétiser des copolymères triblocs A-b-B-b-A et des copolymères multiblocs $-(A-b-B)_n-$. Les mêmes systèmes peuvent être obtenus avec la présence d'un troisième bloc de nature différente (Figure 15).⁴⁶

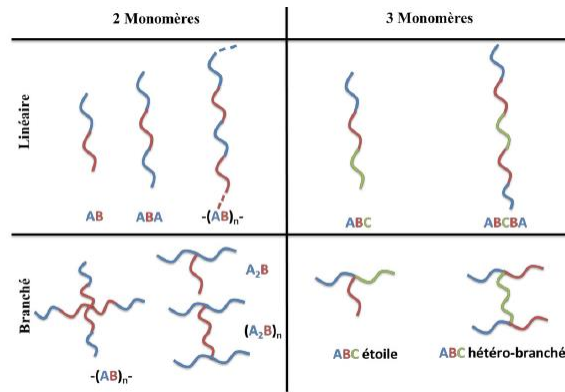


Figure 15 : Représentation des copolymères à blocs obtenus à partir de 2 et 3 blocs de natures différentes⁴⁶

La synthèse de copolymères à blocs a suscité un intérêt croissant depuis les dernières décennies à la fois d'un point de vue académique et industriel. Les copolymères à blocs permettent d'élaborer des matériaux avec des propriétés inédites en combinant au sein d'un même matériau polymère les différentes propriétés des deux homopolymères et des propriétés supplémentaires conférées par un auto-assemblage. Alors que le mélange de deux homopolymères immiscibles conduit à une macroséparation de phase donnant lieu à la coexistence de deux macrophases, un copolymère à blocs composé de deux blocs de polymères immiscibles liés par une liaison covalente forme des microdomaines ou nanodomaines. Il en résulte un matériau hétérogène à l'échelle nanométrique mais homogène à l'échelle macroscopique.

I.3.2. Nanostructuration des copolymères à blocs

Dans des conditions spéciales les copolymères à blocs peuvent s'auto-assembler à l'état solide. Cette propriété permet d'obtenir des matériaux avec des morphologies bien définies à l'échelle nanométrique. L'obtention de ces morphologies est régie par deux contributions fondamentales :

Le paramètre d'interaction entre les deux unités monomère des blocs A et B (χ_{AB}), appelé paramètre d'interaction de Flory-Huggins, définit la contribution enthalpique et reflète le coût énergétique d'un contact entre deux monomères A et B.⁴⁷⁻⁴⁸ Le paramètre d'interaction de Flory-Huggins est donné par l'Équation 2, χ_{AB} est inversement proportionnel à la température. Selon la valeur de χ_{AB} nous avons deux cas possibles :

$\chi_{AB} > 0$: il existe une répulsion entre les unités monomères des blocs A et B,

$\chi_{AB} < 0$: il y a miscibilité entre les deux blocs.

Équation 2 :

$$\chi_{AB} = \left(\frac{z}{k_B T} \right) \left[\varepsilon_{AB} \frac{1}{2} (\varepsilon_{AA} + \varepsilon_{BB}) \right]$$

Sachant que, Z est le nombre de voisins proches d'un monomère, k_B est la constante de Boltzmann et ε est l'énergie d'interaction (J).

Le nombre d'unité monomère influence la morphologie par une contribution entropique). En effet, le produit $\chi_{AB}N$ permet de définir le pouvoir de ségrégation du système. Typiquement, la ségrégation est classée en trois régimes :⁴⁹

- $\chi_{AB}N < 10$: régime désordonné
- $\chi_{AB}N \sim 10$: régime de ségrégation faible
- $10 < \chi_{AB}N < 100$: régime de ségrégation intermédiaire
- $\chi_{AB}N > 100$: régime de ségrégation forte⁴⁹

Dans le régime de faible ségrégation, les interactions défavorables entre les blocs sont de faible amplitude de sorte que les chaînes individuelles sont peu perturbées et conservent une statistique gaussienne.⁵⁰ Dans le régime de ségrégation intermédiaire, les copolymères à blocs s'ordonnent pour former des structures périodiques sphériques, cylindriques ou encore lamellaires (Figure 16).

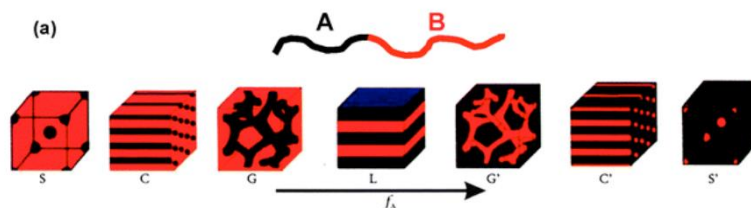


Figure 16 : Morphologie en masse et diagramme de phase du copolymère dibloc. a) Morphologies d'équilibre des copolymères diblocs de forme linéaire en masse: S et S' = sphères cubiques centrées, C et C' = cylindres à garnissage hexagonal, G et G' = gyroïde bicontinue et L = lamelles.⁵¹

Matsen et Bates ont étudié la zone intermédiaire entre faible et forte ségrégation. Ils définissent une zone de stabilité de morphologies complexes telles que les morphologies bicontinues (Gyroïde) et obtiennent alors un diagramme de phase complet et très proche des résultats

expérimentaux.⁵² La Figure 17 représente le diagramme de phase obtenu dans le cas d'un copolymère tribloc ABA.

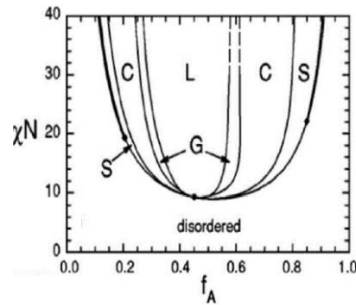
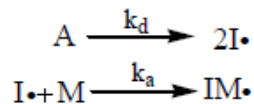


Figure 17 : Diagramme de phase obtenu pour un copolymère tribloc ABA; L : Lamellaire, C : Cylindrique, S : Sphérique, G : Gyroïde.⁵³

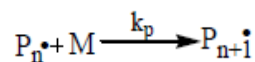
I.3.3. Présentation des méthodes de polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR)

Parmi les différentes techniques de polymérisation, la polymérisation radicalaire conventionnelle est une des méthodes de polymérisation par croissance de chaîne largement utilisée au niveau industriel. La polymérisation radicalaire (PR),⁵⁴ comme son nom l'indique, est une méthode de polymérisation par laquelle un polymère est formé par addition successive des radicaux libres en croissance sur un monomère vinylique. La PR consiste en plusieurs étapes simultanées et successives qui sont : l'amorçage, la propagation, la terminaison et le transfert (Figure 18). Une telle situation conduit inévitablement à une grande disparité de degrés de polymérisation des différentes chaînes constituant un échantillon. De plus, la majorité des chaînes sont mortes interdisant leur ré-activation pour polymériser un second monomère.

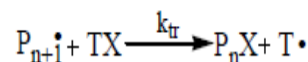
a-amorçage



b-propagation



c-transfert



d-terminaison

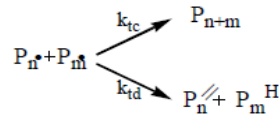


Figure 18 : Mécanisme général de polymérisation radicalaire⁵⁴

L'amorçage : est l'étape clé de la PR, elle permet le processus d'activation en créant les radicaux amorceurs nécessaires, c'est-à-dire le fragment de l'amorceur initial. Bien que l'amorçage thermique soit la plus couramment utilisé, on distingue également des méthodes non exhaustives, l'activation redox ou photochimique. Le radical formé par décomposition de l'amorceur I^\bullet (constante de vitesse de décomposition k_d , Figure 18) est alors capable de réagir avec la double liaison d'une première unité monomère M pour créer le centre actif IM^\bullet (constante de vitesse d'amorçage k_a Figure 18).

Propagation : consiste à assurer la croissance des chaînes polymères par addition successive du centre actif P_n^\bullet sur des unités monomères (avec une constante de vitesse de propagation k_p Figure 18). En théorie, la propagation est régie par la consommation de toutes les unités monomères disponibles dans le milieu réactionnel. En réalité, la forte réactivité des radicaux conduit à la formation de réactions secondaires qui perturbent le processus de propagation, ce sont les réactions de transfert et de terminaison irréversibles décrites ci-dessous.

Terminaison : l'étape de terminaison irréversible se produit par une réaction entre deux chaînes radicalaires en croissance P_n^\bullet et P_m^\bullet , conduisant à la production de chaînes mortes. Il existe deux types de réactions de terminaison : la terminaison par recombinaison (couplage direct de 2 chaînes qui forment une chaîne polymère) ou la terminaison par dismutation (élimination d'un proton, formation d'une chaîne terminée par une double liaison et d'une autre chaîne hydrogénée) (Figure 18).

La polymérisation radicalaire suit un état quasi-stationnaire ($dP^\bullet/dt=0$), c'est-à-dire que la concentration en radicaux propageant est constante. Cela revient à dire que les vitesses d'amorçage R_i et de terminaison R_t sont égales.

Transfert : On considère une réaction de transfert entre un centre actif P_n^\bullet et une autre espèce du milieu réactionnel TX , sur laquelle le radical peut être transféré (monomère, solvant, polymère, impureté ...). La croissance de la chaîne P_nX est alors arrêtée et le nouveau centre actif T^\bullet conduit finalement à la croissance d'une nouvelle chaîne, en fonction de sa capacité de ré-amorçage.

La PR présente certains avantages précieux :

- la capacité à tolérer et à s'adapter à la présence d'impuretés dans les réactifs et les solvants contrairement à la polymérisation ionique.
- la gamme de températures de la réaction et la diversité des monomères pouvant être utilisés sont assez grandes.

Néanmoins, la PR présente certaines limites :

- la réactivité extrême des radicaux carbonés entraîne de nombreuses réactions de terminaison ou de transfert irréversibles.
- les réactions de terminaisons et transfert irréversibles limitent le contrôle de l'architecture des polymères et notamment des copolymères à blocs bien définis..
- la distribution des masses molaires est large.

Enfin, en raison des limites montrées par la PR, les travaux de recherche ont évolué vers les techniques de polymérisation radicalaire contrôlée (PRC), désormais connue sous le nom de polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR),⁵⁵ la terminologie IUPAC a recommandé ce terme à la place de PRC. La PRDR représente un ensemble de techniques de polymérisation permettant, contrairement à la polymérisation radicalaire conventionnelle, de synthétiser des matériaux polymères possédant des architectures complexes bien définies.⁵⁶⁻⁵⁷

Bien que la polymérisation radicalaire conventionnelle permette la production d'une large gamme de polymères aux applications industrielles et propriétés intéressantes, plusieurs applications tirent avantage de l'utilisation de polymères contrôlés avec plus de précision. La polymérisation «vivante» définie par Michael Szwarc au milieu du 20^e siècle,⁵⁸ a ouvert la voie vers un meilleur contrôle des masses molaires, de la distribution des masses molaires (dispersité), de la fonctionnalité et de l'architecture du polymère.. La survenue d'une terminaison prématurée est réduite à néant et la masse molaire progresse de manière linéaire avec la conversion en monomère et ce jusqu'à ce que la polymérisation soit terminée intentionnellement.⁵⁸ Dans les années 1990, de nouvelles méthodes ont été développées qui ont permis d'adapter la polymérisation ionique vivante à la polymérisation radicalaire, également appelée polymérisation radicalaire contrôlée (PRC). Depuis plusieurs années, IUPAC a recommandé le terme de polymérisation radicalaire à désactivation réversible (PRDR).⁵⁵ Michael Szwarc avait défini le terme de polymérisation vivante par l'absence de réactions de

transfert et / ou de terminaison irréversible.⁵⁸ Toutefois, les techniques de PRDR n'excluent pas complètement la terminaison et les réactions irréversibles, l'IUPAC recommande de ne plus utiliser le terme «vivant». De plus, la définition stricte d'une polymérisation vivante n'implique pas nécessairement un contrôle de la masse molaire ou une distribution étroite de la masse molaire.

Le principe de la PRDR repose donc sur une faible proportion de réactions de terminaison, ce qui permet de contrôler la masse molaire, la dispersité et la fonctionnalisation des extrémités de chaîne. Le contrôle précis des paramètres structuraux des polymères préparés par PRDR a donné lieu à un nombre pratiquement illimité de nouveaux matériaux polymères.⁵⁹

La polymérisation radicalaire à désactivation réversible (PRDR) repose sur un équilibre entre espèces dormantes et espèces actives propageantes (Figure 19).

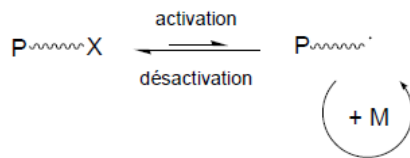


Figure 19 : Equilibre d'activation/désactivation en polymérisation radicalaire à désactivation réversible

Le contrôle d'une polymérisation radicalaire est favorisé en satisfaisant aux mécanismes suivants :

- 1/ La vitesse d'amorçage est rapide par rapport à la vitesse de propagation, ce qui permet une croissance simultanée de toutes les chaînes polymères.
- 2/ L'échange entre les espèces impliquées dans l'équilibre chaînes actives/chaînes dormantes est rapide par rapport à la vitesse de propagation.
- 3/ Réactions de transfert ou de terminaison de chaîne irréversibles doivent être négligeables par rapport à la propagation.

I.3.3.1. Critères des polymérisations radicalaires par désactivation réversible

Les critères permettant de contrôler par les données expérimentales qu'une polymérisation est « contrôlée » sont les suivants :

- Concentration constante de radicaux propageants soit $\ln [M]/[M]_0 = f(t)$ linéaire ;
- Evolution linéaire de la masse molaire en fonction de la conversion ;

- Distribution de masse molaire étroite ;
- Chaînes polymères fonctionnalisées en extrémité de chaîne et ré-activable par polymérisation radicalaire.

Ces critères sont explicités plus en détail en suivant.

Pour une polymérisation radicalaire d'ordre 1 en monomère et en centre actifs, la concentration constante en radicaux propageants est caractérisée par une évolution linéaire de $\ln([M]_0/[M]_t)$ ($\ln[1/(1-\text{conversion})]$) avec le temps (où $[M]_0$ et $[M]_t$ représentent respectivement la concentration initiale et instantanée en monomère) (Équation 3).

Équation 3 :

$$R_p = \frac{-d[M]}{dt} = k_p [P^\bullet][M]$$
$$\ln \frac{[M]_0}{[M]} = k_p [P^\bullet] t$$

Sachant que :

R_p : vitesse de propagation en M.s⁻¹ ;

k_p : constante de vitesse de propagation en L·mol⁻¹.s⁻¹ ;

[P[•]] : concentration en radicaux propageant en mol.L⁻¹ ;

[M]_t : concentration en monomère à l'instant *t* en mol.L⁻¹.

[M]₀ : concentration en monomère à l'instant initial en mol.L⁻¹.

La Figure 20a montre les effets de réactions de terminaison et de création des chaînes macromoléculaires lentes sur la cinétique, cette figure montre aussi le degré de polymérisation moyen en nombre lors de PRC.

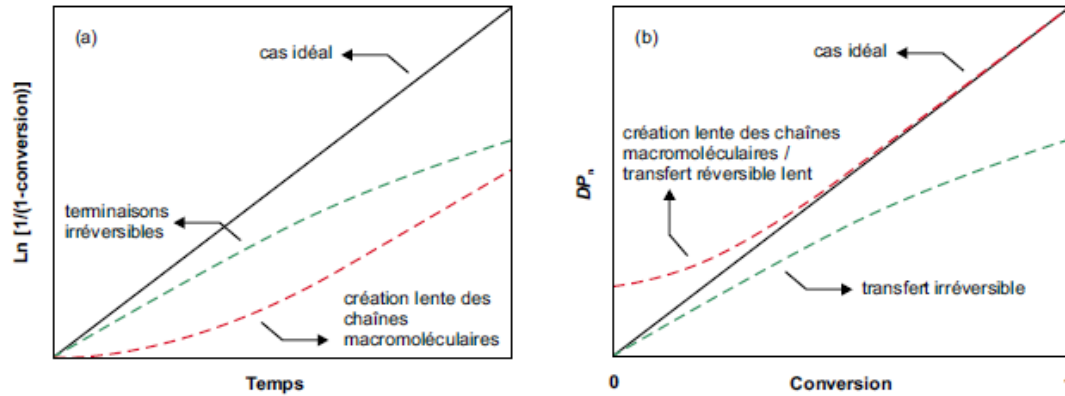


Figure 20 : Illustrations de l'influence des réactions de de terminaison irréversibles, d'amorçage lent et de transfert irréversibles sur l'évolution de la conversion logarithmique en fonction du temps (a) et du degré de polymérisation moyen (DP_n) en fonction de la conversion (b).⁶⁰

Dans le cas d'une polymérisation contrôlée, il est attendu que la masse molaire moyenne en nombre (M_n) soit une fonction linéaire de la conversion des monomères (Équation 4). Ce résultat provient du maintien d'un nombre constant de chaînes tout au long de la polymérisation, ce qui nécessite les conditions suivantes (Figure 20b):

- L'amorçage doit être suffisamment rapide par rapport à la propagation ;
- La constante de désactivation (pour une PRDR par terminaison réversible) ou la constante de transfert (pour une PRDR par terminaison réversible) doit être suffisamment élevée par rapport à la vitesse de propagation ;
- Une très faible proportion de réactions de transfert irréversibles qui augmente le nombre total de chaînes.

Équation 4 :

$$DP_n = \frac{M_n}{M_0} = \frac{\Delta[M]}{[I]_0} = \frac{[M]_0}{[I]_0} \times \text{conversion}$$

Sachant que :

DP_n le degré de polymérisation ;

M_n la masse molaire moyenne en nombre en g.mol^{-1} ;

M_0 la masse molaire de l'unité monomère en g.mol^{-1} ;

$[I]_0$ la concentration initiale de l'amorceur en mol.L⁻¹;

$[M]_0$ la concentration initiale de monomère en mol.L⁻¹.

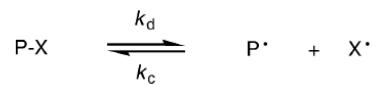
La distribution des masses molaires est caractérisée par la dispersité ($D = M_w / M_n$), avec M_n la masse molaire moyenne en nombre et M_w la masse molaire moyenne en poids. L'évolution de la valeur de la dispersité obéit à une loi de Poisson (Équation 5). De cette équation, il est attendu une diminution de la valeur de la dispersité avec la conversion, *cad* avec l'augmentation du DP_n .

Équation 5 :

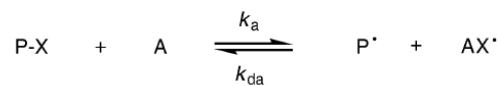
$$\frac{M_w}{M_n} = 1 + \frac{DP_n}{(1 + DP_n)^2} \xrightarrow{DP_n \rightarrow \infty} 1$$

En ce qui concerne plus précisément les méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée, Goto *et al.*⁶¹ ont résumé l'influence des constantes de vitesse, impliquées dans l'équilibre de la PRDR entre les espèces actives et les espèces dormantes, sur les valeurs de dispersité. Les auteurs ont classifié les PRDR selon trois types (Figure 21): (a) les polymérisations par terminaison réversible par dissociation/recombinaison (DC) ($k_d/k_c \ll 1$) comme la polymérisation contrôlée par les nitroxydes, (b) les polymérisations par terminaison réversible par transfert d'atome (AT) et (c) les polymérisations par transfert dégénératif (DT) ($k_d/k_c = 1$) réversible comme la polymérisation RAFT (incluant MADIX pour Macromolecular Design by Interchange of xanthates) , RITP, co-MRP (voir la définition de ces acronymes dans les parties suivantes).

(a) Dissociation-Combinaison (DC)



(b) Atom Transfer (AT)



(c) Degenerative Chain Transfer (DT)

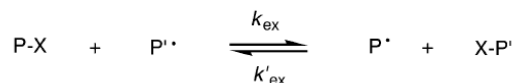


Figure 21. Mécanismes principaux des PRDR⁶¹

Sachant que :

$$a) \text{ DC } \frac{[P^\bullet][X^\bullet]}{[PX]} = \frac{k_d}{k_c}$$

$$\text{b) AT} \quad \frac{[P\bullet][AX\bullet]}{[PX][A]} = \frac{k_a}{k_{da}}$$

$$\text{c) DT} \quad \frac{[P\bullet][X-P\bullet]}{[PX][P\bullet]} = \frac{k_{ex}}{k_{rex}}$$

Concernant les polymérisations par terminaison réversible (DC et AT), la dispersité varie selon l'Équation 6

Équation 6 :

$$\frac{DP_m}{DP_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{2-c}{c}\right) \left(\frac{I_0 k_p}{k_{deact}}\right)$$

Avec : $c = ([M]_0 - \frac{[M]}{[M]_0})$

La constante de désactivation (k_{deact}) correspond au terme $k_c[X\bullet]$ pour la polymérisation de type DC, avec par exemple $X\bullet$ le nitroxyde libre et k_c la constante de recombinaison (Figure 21).

La constante de désactivation (k_{deact}) correspond au terme $k_{da}[AX\bullet]$ pour la polymérisation de type AT, avec par exemple $AX\bullet$ le complexe de cuivre à l'état d'oxydation supérieur et k_{da} la constante de désactivation (Figure 21).

Concernant les polymérisations par transfert dégénératif (DT) réversible, la valeur de k_{deact} correspond à $k_{ex} [P-X]$ (Figure 21) et donc en considérant l'Équation 6, la dispersité varie selon l'Équation 7.

Équation 7 :

$$\frac{DP_m}{DP_n} = 1 + \frac{1}{DP_n} + \left(\frac{2-c}{c}\right) \left(\frac{1}{C_{ex}}\right)$$

Avec la constante de transfert $C_{ex} = k_{ex}/k_p$.

Enfin, il est à noter que pour un mécanisme PRDR, la durée de vie d'une chaîne en croissance peut dépasser plusieurs heures, alors qu'elle est inférieure à 1 seconde pour les radicaux en propagation dans une PR. Moins de 10% des chaînes se terminent généralement de manière irréversible. Cela permet un bon contrôle de la nature des extrémités de la chaîne et un ré-amorçage possible pour la synthèse de copolymères à blocs.

I.3.3.2. Polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP)

Une partie de ce travail de thèse est axé sur la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) en masse et en miniémulsion. Aussi, cette méthode de PRDR sera plus détaillée que les autres dans ce chapitre bibliographique.

La NMP a été utilisée pour la première fois par M. K. Georges en 1993 par l'utilisation de 2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy (TEMPO) (Figure 24) pour polymériser le styrène.⁶²

En NMP, l'espèce dormante de type alcoxyamine (P-X) est thermiquement ou photochimiquement dissociée en un radical actif propageant P• et un radical stable persistant (nitroxyde, X•) (Figure 22).



Figure 22 : Equilibre d'activation / désactivation dans la NMP (k_d et k_c sont les constantes de vitesse de de dissociation et de recombinaison)

Lorsque le couplage du radical libre stable (nitroxyde) avec le radical polymère est réversible, l'équilibre entre les chaînes dormantes et les chaînes actives est conçu pour favoriser fortement l'état dormant. La nature de l'ATRP et de la NMP est due à l'effet radical persistant (PRE).⁶³ Le PRE est un principe général qui explique la formation hautement spécifique du produit de couplage croisé entre deux radicaux. Lorsqu'une espèce est persistante (longue vie) et l'autre transitoire, les deux radicaux se forment à des vitesses égales. L'accumulation initiale de la concentration des espèces persistantes est due à la terminaison automatique du radical transitoire. Cette accumulation de l'espèce persistante permet de favoriser la formation des espèces dormantes. Dans le cas de la NMP, le radical persistant est l'espèce nitroxyde et le radical transitoire est toujours le radical alkyle. Le couplage répété du nitroxyde avec l'extrémité en croissance des chaînes de polymère est une étape de terminaison réversible. En raison du taux élevé du couplage du nitroxyde aux extrémités de la chaîne en croissance, il y a peu de couplage de deux chaînes en croissance actives, ce qui constituerait une étape de terminaison irréversible limitant la longueur de la chaîne. Le nitroxyde se lie et se dissocie à la chaîne en croissance, la protégeant des étapes de terminaison. Cela garantit que tout monomère disponible peut être facilement polymérisé par des chaînes actives. Étant donné que ce processus de polymérisation ne se termine pas naturellement de lui-même, les chaînes continuent de croître dans des conditions de réaction appropriées chaque fois qu'il existe un monomère réactif pour les «alimenter».⁶⁴⁻⁶⁵

La polymérisation contrôlée par les nitroxydes peut être configurée suivant deux voies différentes détaillées dans la Figure 23.

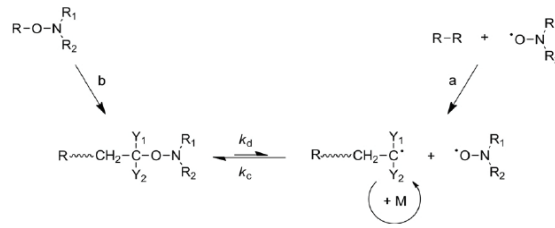


Figure 23 : Equilibre d'activation-désactivation dans une polymérisation NMP : système bicomposants (a) et système monocomposant (b).⁶⁶

La constante d'équilibre K_{eq} (Équation 8) est exprimée soit en fonction de la concentration en nitroxyde désactivant $[X^\bullet]$, de la chaîne radicalaire propageante $[P^\bullet]$ et de la macroalcoxyamine comme espèce dormante $[PX]$ soit en fonction des constantes de vitesse k_d et k_c .

$$K_{eq} = \frac{[P^\bullet][X^\bullet]}{[PX]} = \frac{k_d}{k_c}$$

Équation 8 : Expression de la constante d'équilibre

La NMP est une technique amorcée initialement par un système bicomposants, comprenant du peroxyde de benzoyle (BPO) en tant que amorceur thermique conventionnel en combinaison avec le 2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyl-1-oxy (TEMPO, Figure 24) comme nitroxyde stable.⁶⁷ Salomon, Rizzardo et Moad ont montré au début des années 80 que le TEMPO (2,2,6,6-tétraméthyl-1-pipéridinyloxy) (N1, Figure 24) pouvaient réagir avec des radicaux carbone et agir comme piège à radicaux.⁶⁸⁻⁷⁰ Hawker et al., ont développé les systèmes monocomposants qui se décomposent à la fois en radical amorceur et en nitroxyde. Ces composés sont des alcoxyamines. Expérimentalement, il a été observé que les amorceurs monocomposants conduisaient à un meilleur contrôle des masses molaires et des distributions de masses que les systèmes bicomposants.⁶⁸ Par la suite nous allons développer d'une manière simplifiée les grandes classes des nitroxydes et des alcoxyamine développés dans la littérature. Il est à noter que nous n'allons pas développer tous les travaux de la littérature.

1/ Les principaux nitroxydes utilisés

Dans la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP), la constante d'équilibre K_{eq} est faible de l'ordre de $K_{eq} = 1.5 \times 10^{-11} \text{ mol.L}^{-1}$ à 120 °C en présence du TEMPO.⁷¹⁻⁷² Pour la polymérisation des acrylates d'alkyle contrôlée par le TEMPO, cette constante est tellement

faible que l'équilibre devient très fortement déplacé vers les espèces dormantes et réduit considérablement la vitesse de polymérisation.

Plusieurs équipes de recherche se sont concentrées sur la synthèse de nouveaux nitroxydes, tels que le dérivé PROXYL (N2) puis le dérivé di-tert-butyl nitroxyde (N3) (Figure 24) pour réduire le temps de réaction et améliorer le contrôle du styrène mais aussi de l'acrylate de *n*-butyle. Cependant, aucune amélioration n'a été obtenue, car les résultats sont restés similaires à ceux obtenus avec le TEMPO. C'est ainsi que d'autres études ont été concentrées sur le développement de nouveaux nitroxydes acycliques (N4) avec une structure complètement différente de celle du TEMPO. En effet, ils ont un atome d'hydrogène sur le carbone en position α par rapport à l'azote, dont la fonction est de moduler la stabilité chimique par la conjugaison avec la liaison libre de l'azote.

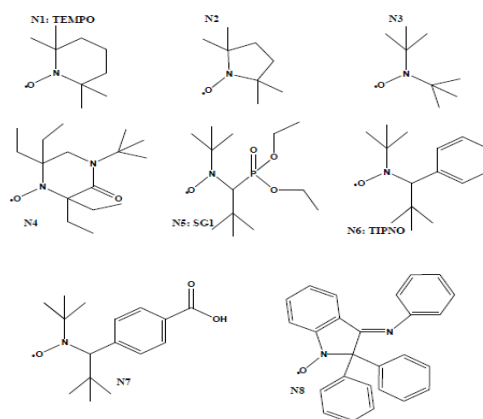


Figure 24 : Principaux nitroxydes utilisés en NMP.⁷³

Le Tableau 3 montre d'autres nitroxydes développés dans la littérature avec les références des articles des travaux correspondant à chaque nitroxyde.

Tableau 3 : les grandes classes des nitroxydes.⁷³

Nitroxydes	Structure chimique	Référence
SG1 (N-tert-butyl-N- [1-diéthylphosphono (2,2-diméthylpropyl)] nitroxyde)	N5	74-75
TIPNO (N-tert-butyl-N- [1-phényl-2- (méthylpropyl)] nitroxyde)	N6	76
TEMPO	N4	71-72

Nitroxyde hydrosoluble dérivés du TIPNO	N7	77
DPAIO	N8	78

2/ Les principales alcoxyamines

La modification du fragment amorceur ou du nitroxyde peut moduler les propriétés de l'alcoxyamine étudiée. L'exploitation des alcoxyamines était à l'origine limitée par le manque de procédures de synthèse efficaces pour leur préparation, procédures qui aboutissaient souvent à de faibles rendements et à une large gamme de sous-produits.

L'alcoxyamine est caractérisée par sa constante de vitesse de dissociation k_d , qui obéit à la loi d'Arrhenius, et dépend de l'énergie d'activation de dissociation E_a de la liaison C-ON. Les caractéristiques des alcoxyamines dérivées du même fragment amorceur styryle sont différentes selon le groupe nitroxyde sélectionné, styryl-TEMPO (A1), styryl-TIPNO (A2) ou styryl-SG1 (A3), décrits dans la Figure 25. Ces caractéristiques sont regroupées dans le Tableau 4 ci-dessous. L'énergie d'activation de la dissociation de la liaison C-ON est la plus élevée pour l'alcoxyamine styryle-TEMPO. La NMP du styrène peut donc se faire à des températures plus faibles en présence de SG1 (90 °C) qu'en présence de TEMPO (120 °C). De plus, la valeur de la constante d'équilibre d'activation/désactivation de l'alcoxyamine styryle-SG1 est de $6,0 \times 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$ alors qu'elle est de $2,1 \times 10^{-12} \text{ mol.L}^{-1}$ pour l'espèce styryle-TEMPO à 120 °C. La vitesse de polymérisation du styrène est donc plus élevée en présence de SG1. ^{65, 76, 79-80}

Tableau 4 : Influence du fragment nitroxyde sur les énergies d'activation $E_{a,d}$, les constantes de vitesse de dissociation k_d , les temps de demi-vie $t_{1/2}$, et la constante d'équilibre K_{eq} à 120 °C, pour les alcoxyamines basées sur le fragment amorceur styryle. ^{65, 76, 79-80}

Alcoxyamine	$E_{a,d}$ (kJ.mol⁻¹)	k_d^a (s⁻¹)	$t_{1/2}$ (min)
A1	132,9	$5,2 \times 10^{-4}$	22,2
A2	127,1	$3,1 \times 10^{-3}$	3,7
A3	125,5	$5,0 \times 10^{-3}$	2,3

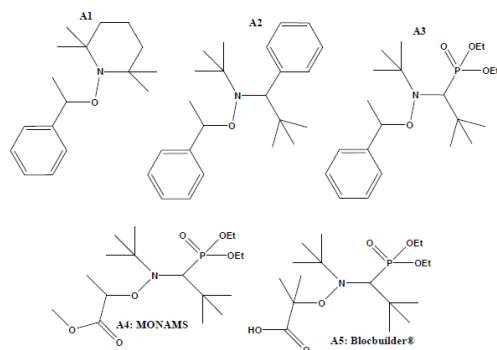
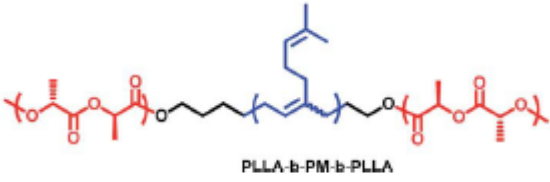
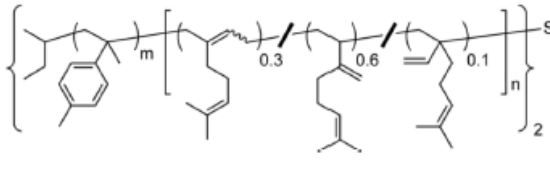
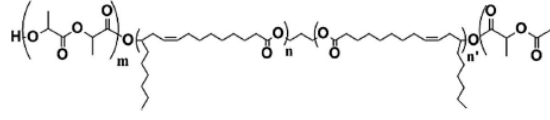


Figure 25 : Alcoxyamines importantes utilisées dans la NMP.⁷³Exemples de copolymères triblocs biosourcés synthétisés par combinaison de différentes méthodes de polymérisation

Dans cette partie notre objectif est de présenter des exemples sur la synthèse de copolymères triblocs intégrant des monomères biosourcés, en lien avec le projet de thèse qui sera traité dans les chapitres 4 et 5, focalisés sur la synthèse de copolymères triblocs principalement. Il existe également des travaux sur les copolymères diblocs qui ne sont pas listés ici. Le Tableau 5 regroupe les différents copolymères avec la ou les méthodes de polymérisation utilisées pour leurs synthèses. Il faut noter que ces exemples ne sont pas exhaustifs mais visent à donner des exemples significatifs avant de rentrer dans le détail des copolymères à blocs intégrant des unités terpéniques et synthétisés par polymérisation radicalaire contrôlée.

Tableau 5 : Exemples de copolymères triblocs biosourcés

Copolymères triblocs biosourcés	Structures chimiques	Méthodes de polymérisation	Réf.
Poly(tétrahydrogéraniol)- <i>b</i> -poly(styrene)- <i>b</i> -poly(tétrahydrogéraniol)		RAFT	33
Poly(dehydroabieticethylmethacrylate)- <i>b</i> -butyl acrylate)- <i>b</i> -dehydroabieticethylmethacrylate)		ATRP	81

Poly(L-lactide)- <i>b</i> -polymyrcène- <i>b</i> -poly(L-lactide)	 <p style="text-align: center;">PLLA-<i>b</i>-PM-<i>b</i>-PLLA</p>	Polymérisation anionique + POC	82
Poly (α -méthyl- <i>p</i> - Méthylstyrene)–Polymyrcène– Poly (α -méthyl- <i>p</i> - Méthylstyrene)		Polymérisation anionique	83
Poly(L-lactide)- <i>b</i> -poly(ricinoleic acid)- <i>b</i> -poly(L-lactide)		Auto-condensation consécutive de type AB et POC	84

I.3.3.1. Exemples de copolymères à blocs obtenus par PRC intégrant des terpènes

Dans cette partie, nous présenterons plus particulièrement des exemples des copolymères à blocs intégrant des terpènes comme source de biomasse synthétisés par PRDR en lien avec ce travail de thèse.

1/ Synthèse des copolymères triblocs à base de styrène et de tétrahydrogéraniol acrylate.

En 2019, S., Noppalit *et al.*, a décrit la synthèse des copolymères triblocs de type poly(tétrahydrogéraniol acrylate)-*b*-polystyrène-*b*-poly(tétrahydrogéraniol acrylate) (PTHGA-*b*-PS-*b*-PTHGA) et polystyrène-*b*-poly(tétrahydrogéraniol acrylate)-*b*-polystyrène (PS-*b*-PTHGA-*b*-PS). La synthèse d'un terpène fonctionnel contenant un monomère acrylate (tétrahydrogéraniol acrylate, THGA) est rapporté en première étape dans ce travail (Figure 26). Le P(THGA) synthétisé présente une Tg relativement faible (-46 °C), ce qui le rend utile en remplacement des monomères acryliques à faible Tg, tels que l'acrylate de n-butyle largement utilisé. La polymérisation RAFT dans le toluène a permis la synthèse des copolymères PTHGA-*b*-PS-*b*-PTHGA et PS-*b*-PTHGA-*b*-PS (Figure 27).

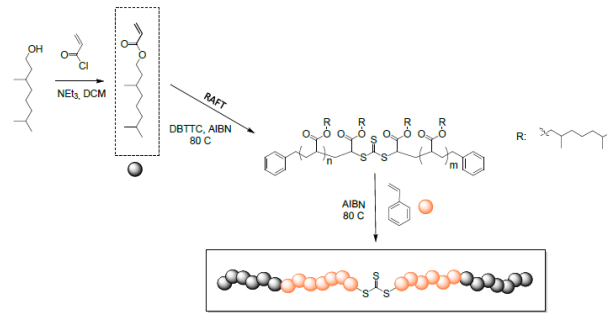


Figure 26 : Schéma de synthèse de copolymère tribloc poly(tétrahydrogéraniol acrylate)-*b*-polystyrène-*b*-poly(tétrahydrogéraniol acrylate) ($5000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1} < \text{Mn} < 96000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).³³

Ce travail révèle la présence d'une séparation de phases par analyse AFM et par rhéologie pour ces copolymères élastomères thermoplastiques (Figure 27).³³

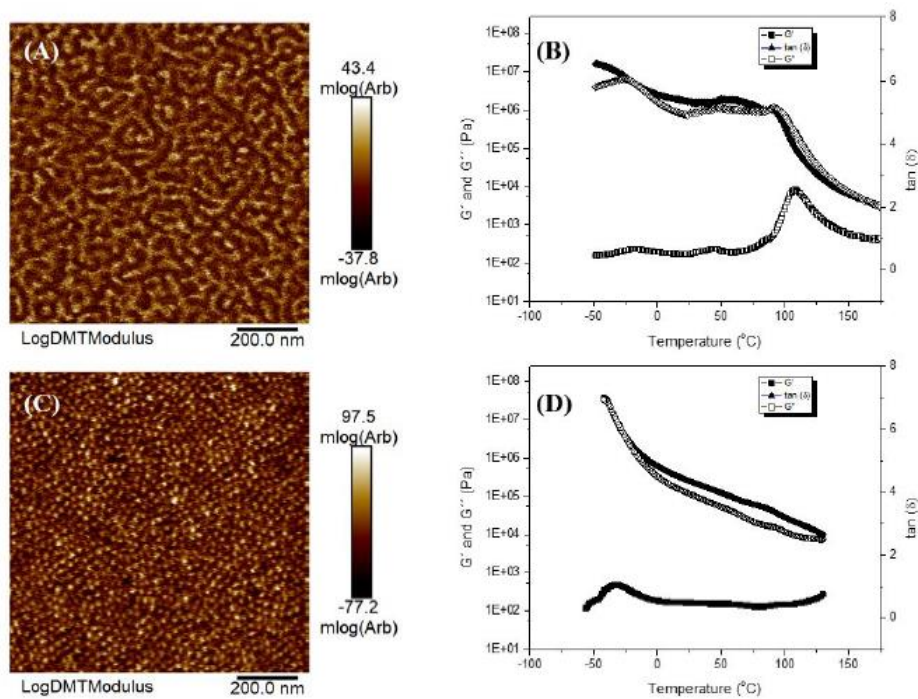


Figure 27 : (A) Image AFM d'un copolymère tribloc PTHGA-*b*-PS-*b*-PTHGA (module LogDMT avec barre d'échelle = 200 nm). (B) Module de conservation G' (carrés pleins), et module de perte G'' (carrés) et $\tan \delta$ ($\delta = G''/G'$) (triangles pleins) en fonction de la température pour le copolymère PTHGA-*b*-PS-*b*-PTHGA. (C) image AFM d'un copolymère tribloc PS-*b*-PTHGA-*b*-PS (module LogDMT avec barre d'échelle = 200 nm). (D) G' (carrés pleins), G'' (carrés) et $\tan \delta$ (triangles pleins) en fonction de la température pour le copolymère PS-*b*-PTHGA-*b*-PS.³³

2/ Synthèse des copolymères diblocs et triblocs à base de myrcène et méthacrylate d'isobornyle (IBOMA)

Ce travail réalisé par A. Métafiot et al.,⁸⁵ rapporte la synthèse des copolymères à blocs et de copolymères à gradient à base du myrcène (Myrc) et du méthacrylate d'isobornyle (IBOMA) en deux principales étapes. La première étape concerne la synthèse de l'homopolymère polymyrcène par polymérisation NMP en masse. La deuxième étape consiste la préparation par NMP d'élastomères thermoplastiques par la synthèse de copolymères triblocs PIBOMA-*b*-PMyrc-*b*-PIBOMA contenant une fraction mineure d'unités Myrc ou styrène (S) dans les segments durs externes (Figure 28). L'auto-assemblage des copolymères triblocs auto-assemblés produit une nanoséparation de phase comme observé par AFM mais aucune structuration spécifique n'est révélée (Figure 29). Les propriétés mécaniques des copolymères triblocs ont été étudiées par analyse dynamique en torsion.⁸⁵ Une diminution du module de conservation G' a été observée pour une température inférieure à 70 °C. Un plateau caoutchoutique est observé entre 70 et 140°C et une diminution du module de perte est observé pour une température supérieure à 140 °C du fait de la mobilité des domaines de PiBOMA.

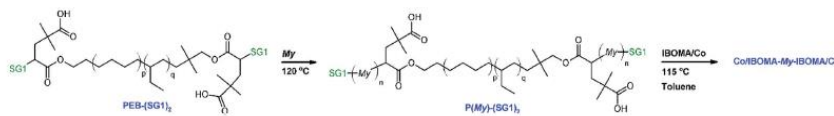


Figure 28 : Synthèse de P(Myrc)-(SG1)₂ à partir d'amorceur bifonctionnel PEB-(SG1)₂ et synthèse de copolymères triblocs à base de PMyrc et de copolymère statistique P(S-co-IBOMA) (M_n = 94700 g.mol⁻¹).⁸⁵

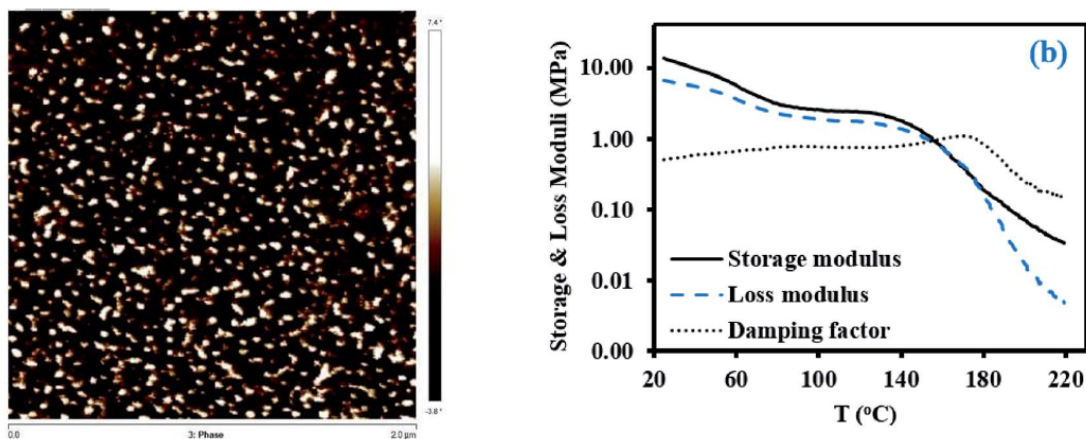


Figure 29 : Gauche : image AFM du copolymère P(S-co-IBOMA)-*b*-PMyrc-*b*-P(S-co-IBOMA) ; droite : analyse mécanique dynamique (0.15 Hz, 1% déformation, 5°C min⁻¹, sous azote).⁸⁵

I.3.3.2. Polylactide dans les thermoplastiques de type copolymères à blocs

Dans cette partie de ce chapitre nous rapportons la synthèse des copolymères à blocs thermoplastiques à base de polylactide (PLA). Le PLA est synthétisé par polymérisation par ouverture de cycles du monomère lactide, lui-même issu de l'acide lactique fabriqué à partir de sucres d'origine végétale (ex maïs). En plus de son caractère biosourcé, le PLA est un polymère biodégradable qui se fragmente sous l'action d'enzymes pour donner l'acide lactique, un produit non toxique pour l'environnement. Le PLA synthétisé à partir d'un mélange racémique de monomère est un polymère amorphe présentant une température de transition vitreuse (Tg) de 60 °C et un module élastique comparable à celui du polystyrène. Cependant, comme le PS, sa résistance au choc est modeste ce qui limite son applicabilité généralisée. Le PLA possède une grande importance industriellement grâce à la facilité de produire l'acide lactique précurseur du monomère lactide. En effet, l'acide lactique est fabriqué industriellement en quantités importantes (jusqu'à 105 tonnes par an) à partir de sucres selon un procédé biotechnologique. En outre, le PLA présente des propriétés facilement contrôlables par la modification des compositions du mélange d'isomère L ou D. Le PLA peut être utilisable dans la fabrication des objets par injection ou moulage sous forme de films ou de fibres pour des applications dans l'emballage biomédical...⁸⁶⁻⁸⁸

Le paragraphe suivant présentera tout d'abord la synthèse du polylactide par polymérisation par ouverture du cycle (POC) puis donnera des exemples des copolymères à blocs combinant le polylactide avec un bloc polymère de faible Tg (< T ambiante). Il est important de noter ici qu'on ne va pas traiter tous les copolymères à blocs obtenus par POC, notamment les copolymères impliquant deux blocs obtenus par POC de deux types de monomères esters cycliques car cela dépasserait le cadre de cette thèse.

I.3.3.2.1. Présentation de la synthèse du polylactide par POC :

Le PLA peut être obtenu en utilisant deux stratégies différentes :

- par polycondensation d' α -hydroxyacides (Figure 30) ;
- par polymérisation par ouverture de cycle ou POC (Ring-Opening Polymerization ROP en anglais) du lactide (Figure 30).

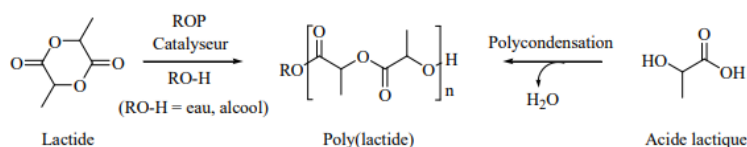


Figure 30 : Deux voies différentes de synthèse du PLA.⁸⁹

La polycondensation présente un grand inconvénient car il est nécessaire d'éliminer l'eau du milieu réactionnel au fur et à mesure de sa formation. Ceci demande, l'utilisation des conditions de réaction très drastiques (hautes températures, temps de réaction longs) pour atteindre des taux de conversion élevés. Ces conditions expérimentales impliquent une perte de contrôle sur la microstructure du polymère. En revanche, la POC du lactide (stratégie introduite par W. Carothers en 1932)⁹⁰ permet d'obtenir un polymère avec un très bon contrôle de la masse molaire, de la distribution des masses molaires, des extrémités de chaîne et de la tacticité. Ce dernier est un paramètre très intéressant car la stéréochimie du polymère influe sur les propriétés physiques et la vitesse de biodégradation du PLA. Quand le PLA est atactique, le polymère est amorphe avec une Tg au voisinage de 45 °C. En revanche, lorsque le PLA est isotactique, c'est-à-dire un enchaînement d'unité de tacticité identique, le polymère est semi-cristallin avec une Tg de 60 °C, une température de fusion de 220 °C.⁹¹

Il est à noter que la polymérisation par ouverture de cycle (POC) est la voie de synthèse la plus utilisée pour la polymérisation des esters cycliques. Le lactide est l'un des rares exemples de lactones à six chaînons capables de s'homopolymériser, avec une enthalpie de polymérisation favorable d'environ -23 kJ/mol.^{92,93} Cependant, l'équilibre thermodynamique de la POC, polymérisation-dépolymérisation, n'est pas totalement favorable, surtout à haute température ($[lactide]_{eq} = 0.011 \text{ mol/L}$ à 20°C et 0.129 mol/L à 120°C).⁹⁴ D'où l'intérêt de développer des systèmes catalytiques qui aide à amorcer d'une manière facile et efficace la polymérisation du lactide. Plusieurs critères sont à respecter pour avoir un bon contrôle de la polymérisation du lactide, à savoir l'absence de réactions secondaires, une vitesse d'amorçage supérieure à la vitesse de propagation, le contrôle des longueurs de chaîne en jouant sur le rapport monomère/amorceur, des distributions de masses molaires étroites, et éventuellement, le contrôle sur la microstructure des polymères obtenus (stéréocontrôle). La polymérisation ne doit pas présenter des réactions de terminaison.

I.3.3.2.2. Catalyseurs pour la POC du lactide

La polymérisation POC du lactide a été développée en utilisant deux grandes familles de catalyseurs, les organocatalyseurs et les complexes organo-métalliques.

Catalyseurs organo-métalliques

Les systèmes organo-métalliques fonctionnent quasi-exclusivement par le même mode d'action ou mécanisme se basant sur la coordination puis l'insertion du monomère.⁹⁵ À l'égard de ce type de polymérisation l'espèce active est un complexe métal-alcoolate (M-OR) et dans des cas rares le complexe métal-alkyle ou métal-amidure (M-R, R = alkyle, amidure). Les complexes organo-métalliques sont les plus utilisés dans la POC du lactide, l'espèce active est un complexe métal-alcoolate, qui peut être généré *in situ*, par réaction d'un complexe métallique et d'un alcool. Le mécanisme mis en jeu pour ce type de polymérisation est un mécanisme de coordination-insertion se produisant en trois étapes (Figure 31). Une première étape est la coordination du lactide au centre métallique puis une attaque nucléophile du groupement alcoolate sur le carbonyle du lactide qui donne lieu ensuite à une insertion conduisant à la forme ouverte du monomère dans la liaison métal-alcoolate. La deuxième étape concerne la propagation de la chaîne polymère par le « nouveau » métal-alcoolate créé. Une fois que tout le monomère est consommé, la liaison métal-alcoolate est hydrolysée en générant une extrémité hydroxyle.

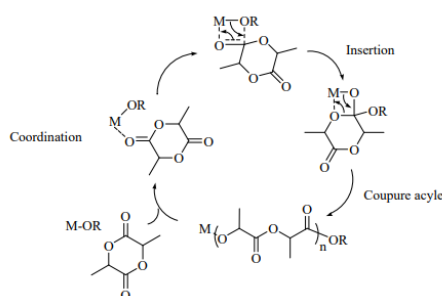


Figure 31 : Mécanisme général par coordination-insertion : complexes M-OR

Dans la polymérisation POC le contrôle de la distribution de masses molaires est défini par le rapport $k_{\text{propagation}}/k_{\text{amorçage}}$, mais aussi par les possibles réactions secondaires de transestérification. Ces réactions de transestérification peuvent être intramoléculaires pour donner lieu à des macrocycles et des chaînes courtes de polymère ou intermoléculaires générant des redistributions de chaînes polymère conduisant en général à des polymères présentant des masses supérieures à celles estimées (Figure 32).⁹⁶

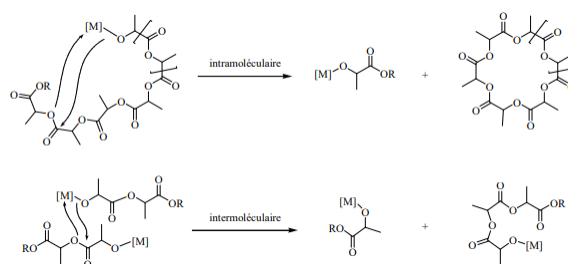


Figure 32 : Réactions de transestérification intra- et intermoléculaires.⁹⁶

L'équilibre de polymérisation/dépolymérisation du monomère doit être pris en considération en tant que réaction de transestérification particulière. L'ensemble des réactions secondaires peuvent accompagner les polymérisations catalysées par les métaux entraînant la perte de contrôle de la POC par élargissement de la distribution de masses molaires (\mathcal{D}). L'importance de ces réactions dépend du type de catalyseur métallique utilisé. Le Tableau 6 rassemble les complexes métalliques de types M-OR. Ces catalyseurs sont divisés en deux grandes familles : les complexes homoleptiques (tous les ligands sont identiques) et les complexes hétéroleptiques (les ligands sont différents).

Tableau 6 : les exemples des catalyseurs métallo-organiques

Catalyseurs	Exemples et structure chimique	Référence
Complexes homoleptiques	<p style="text-align: center;"> Sn(oct)_2 $\text{Al(O}^i\text{Pr)}_3$ Zn(Lact)_2 </p>	97-99
Complexes hétéroleptiques « single-site »	<p style="text-align: center;">Structure générale d'un complexe type SALEN (S = espaceur, R = groupement alkyle, X = groupement amorceur alcoolate).</p>	100
Catalyseurs zinc-alcoolate (Zn-OR) single site pour la POC du lactide	<p style="text-align: center;"> $\text{Dipp} = 2,6\text{-diisopropylphényl}$ $\text{R} = \text{O}^i\text{Pr}, \text{OCHMeCO}_2$ </p> <p style="text-align: center;">Complexes Zn-OR type β-diiminato</p>	101

Catalyseurs organiques

La POC du lactide avec l'utilisation des catalyseurs organiques est relativement récente par rapport aux systèmes métalliques (début des années 2000). Ces systèmes organiques ont été utilisés et motivés en se basant sur plusieurs raisons :

- ✓ les polymères finaux ne contenant pas de traces métalliques pour des applications dans le domaine biomédical et électronique ;
- ✓ ces systèmes qui sont simples et faciles d'accès, présentent une tolérance plus élevée aux groupements fonctionnels et une plus grande robustesse.

Ces catalyseurs organiques sont très efficaces pour la polymérisation POC du lactide.

Les catalyseurs organiques peuvent agir selon quatre modes d'action différents dans la POC du lactide ^{89, 102}: i) activation acide, ii) nucléophile, iii) basique et iv) bifonctionnelle. La Figure 33 montre un ensemble de systèmes organocatalytiques pour la POC pour une large gamme de monomères (Figure 33).¹⁰²⁻¹⁰³ Par rapport aux systèmes métallo-organiques présentant un seul et unique mécanisme de polymérisation («coordination-insertion »), la force des organocatalyseurs réside en effet, dans la diversité des modes d'action associés (nucléophile, basique, acide, bifonctionnel).

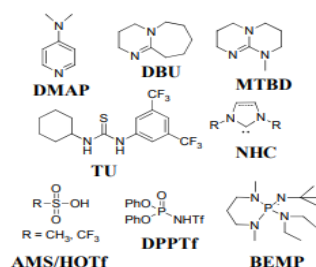


Figure 33 : Principaux monomères et catalyseurs organiques utilisés en ROP

I.3.3.2.3. Exemples de copolymères intégrant le polylactide et un bloc de faible Tg de type polydiène ou poly(ester d'alkyle)

L'objectif de cette partie est de présenter des exemples sur la synthèse de copolymères à blocs à base de PLA et d'un second bloc de faible température de transition vitreuse. En effet, comme cité précédemment le PLA, du fait de sa température de transition vitreuse élevée ($T_g = 60\text{ °C}$) est un matériau fragile qui présente une faible résistance aux chocs. Ainsi, pour améliorer ces propriétés mécaniques afin d'étendre son applicabilité, plusieurs travaux se sont intéressés à la

synthèse de copolymères triblocs ABA où A est un polylactide et B est un polymère amorphe de faible T_g, immiscible avec le PLA. Les élastomères thermoplastiques (ETP) présentent généralement des résistances à la traction élevées et de grands allongements réversibles similaires aux caoutchoucs vulcanisés conventionnels. Ce comportement intéressant peut être apporté par une «réticulation physique» qui résulte de la microséparation de phase des segments de polymère non miscibles.⁴⁶

1/ Copolymères triblocs polylactide-*b*-polyisoprène-*b*-polylactide

Des copolymères triblocs polylactide-*b*-polyisoprène-*b*-polylactide (PLA-*b*-PI-*b*-PLA) ont été préparés par la polymérisation anionique en deux étapes. En effet, la première étape est la polymérisation anionique de l'isoprène amorcé par un alkyl lithium contenant une fonctionnalité hydroxyle protégée par l'éther silylique suivie d'une terminaison avec de l'oxyde d'éthylène a donné un polyisoprène fonctionnalisé. La déprotection a donné lieu à un ω-hydroxypolyisoprène (HO-PI-OH) qui a été mis à réagir avec du triéthylaluminium pour former le macro-amorceur d'alcoxyde d'aluminium correspondant. Le macro-amorceur a été utilisé pour la polymérisation contrôlée du lactide pour donner des copolymères triblocs polylactide-*b*-polyisoprène-*b*-polylactide (Figure 34) avec des distributions de masse molaire étroites et sans contamination par l'homopolymère (HO-PI-OH)..

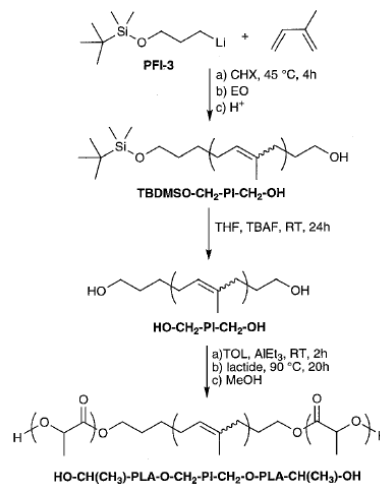


Figure 34 : Synthèse de polylactide-*b*-polyisoprène-*b*-polylactide.¹⁰⁴

Par la suite, la même équipe a réussi à synthétiser ces copolymères triblocs PLA-*b*-PI-*b*-PLA avec plus de contrôle au niveau de la polymérisation, par un protocole efficace commençant par la synthèse de HO-PI-OH par utilisation d'un agent électrophile modéré, du catalyseur Al(O-*i*-Pr)₃ et un contrôle minutieux du rapport [Al(O-*i*-Pr)₃]/[HO-PI-OH] qui ont permis d'éviter la

formation de gel tout en conduisant à un taux de polymérisation en lactide acceptable. L'analyse DSC de copolymères triblocs représentatifs a montré deux températures de transition vitreuse. Cette étude montre que l'analyse SAXS de ces copolymères triblocs représentatifs ont également indiqué l'existence de domaines séparés par microphase.¹⁰⁵

2/ Copolymères triblocs de poly(L-lactide)-*b*-polymyrcène-*b*-poly(L-lactide)

Dans la synthèse de copolymères triblocs élastomères intégrant des blocs externe de polylactide, C. Zhou *et al.*,⁸² se sont intéressés à remplacer le bloc central mou de polyisoprène des copolymères déjà décrits de PLA-*b*-PI-*b*-PLA par un bloc de polymyrcène pour élaborer des copolymères triblocs poly(L-lactide)-*b*-polymyrcène-*b*-poly(L-lactide) (PLA-*b*-PMyrc-*b*-PLA) entièrement biosourcés. La synthèse des copolymères contenant 20 % de polymyrcène a été réalisée par la polymérisation anionique du myrcène puis par polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide à partir du polymyrcène à terminaison dihydroxyle comme macroamorceur, associé au 1,5,7-Triazabicyclo-[4.4.0]dec-5-ène (TBD) comme organocatalyseur (Figure 35). Les caractérisations des copolymères par analyse mécanique dynamique (DMA) montrent la présence deux températures de transition vitreuse différentes ($T_{g1} = -59\text{ °C}$ et $T_{g2} = 49\text{ °C}$) indiquant l'existence d'une microséparation de phase dans les matériaux formés par ces copolymères triblocs.⁸²

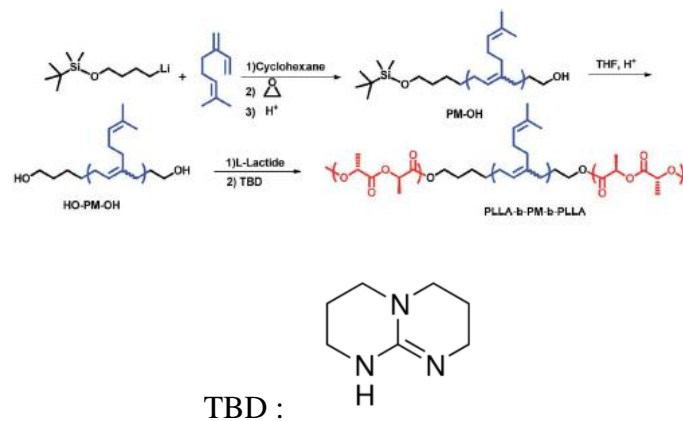


Figure 35 : Synthèse de copolymères triblocs PLA-*b*-PMMyrc-*b*-PLA.⁸²

La courbe du module de perte présente également deux transitions (Figure 36), celle à plus basse température est attribuée à la relaxation du bloc médian, tandis que le pic à plus haute température est lié à la transition vitreuse du segment PLLA. Les essais de traction montrent un caractère élastique dans la région des faibles déformations (< 2%) avec une évolution linéaire de la contrainte en fonction de la déformation.⁸² Le module d'Young augmente avec

l'augmentation de la fraction en PLLA (de 430 à 830 MPa). En revanche, le copolymère contenant une fraction supérieure de PMyrc (22 wt%, copolymères PLLA-*b*-PMyrc-*b*-PLLA (200)) présente un caractère ductile avec une élongation à la rupture largement supérieure traduisant un matériau moins fragile (Figure 36).

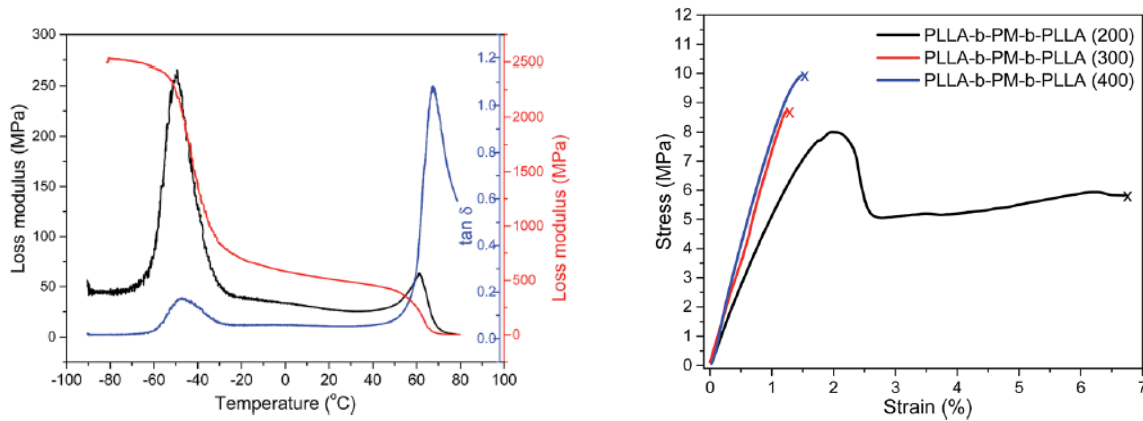


Figure 36 : (Gauche) Module de stockage, module de perte et $\tan \delta$ en fonction de la température pour le copolymère PLA-*b*-PMyrc-*b*-PLA. (Droite) Courbes de contrainte en fonction de la déformation (les chiffres entre parenthèse correspondent au degré de polymérisation visé en PLLA).⁸²

3/ Copolymère tribloc poly(L-lactide)-*b*-poly(ricinoléic acid)-*b*-poly(L-lactide)

En 2013, T. Lebarbé *et al.* ont développé la synthèse d'une série de copolyesters aliphatiques type copolymère triblocs ABA poly(L-lactide)-*b*-poly(acide ricinoléique)-*b*-poly (L-lactide) (PLA-*b*-PRic-*b*-PLA). La polycondensation du ricinoléate de méthyle, produit à partir d'huile de ricin, en présence d'une petite quantité de 1,3-propanediol a donné un poly(acide ricinoléique) à terminaison ω -hydroxy avec une masse molaire de 11 kg.mol⁻¹. En seconde étape, la polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide amorcée à partir des fractions hydroxyles terminales du poly(acide ricinoléique) à terminaison ω -hydroxy a conduit à la formation des copolymères triblocs (Figure 37).⁸⁴

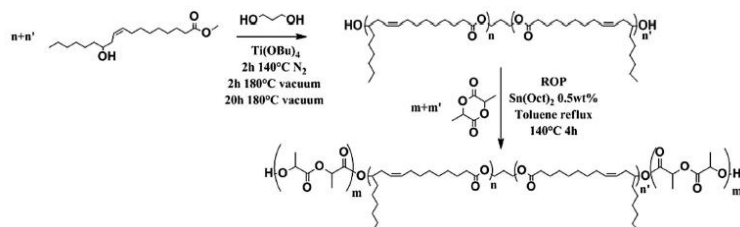


Figure 37 : Procédure en deux étapes pour les copolymères triblocs PLA-*b*-PRic-*b*-PLA.⁸⁴

Les tests mécaniques sur ces copolymères ont révélé un comportement élastomère à température ambiante.

En résumé, ces copolymères triblocs PLA-*b*-PRic-*b*-PLA entièrement biosourcés ont été obtenus par un procédé en deux étapes: auto-polycondensation du ricinoléate de méthyle en présence d'une faible quantité de 1,3-propanediol conduisant à un prépolyester hydroxyl-téléchélique HO – PRic – OH, suivi d'une polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide à partir des fonctions hydroxyle. La masse molaire moyenne en nombre des copolymères ainsi formés est comprise entre 13 et 61 kg mol⁻¹ et les propriétés thermomécaniques sont fortement dépendantes de la composition chimique du copolymère. Ce travail montre que la dégradation thermique du PLLA correspondant à une perte de poids de 5% diminue de 233 °C à 190 °C pour une augmentation de la fraction massique en Ric de 17 % à 75%. L'analyse des copolymères par WAXD (wide-angle X-ray diffraction n'a révélé aucune influence de la teneur en bloc PRic sur la phase cristalline PLA. Les analyses SAXS (small angle X-Ray scattering) ont montré que des morphologies différentes étaient observées pour les films de copolymère formé soit en fondu (3 min à 10 °C et trempés dans l'azote pour limiter la cristallisation du PLLA) soit recuits 120 °C 2h pour favoriser la cristallisation).⁸⁴ La cristallisation du PLLA prend le pas sur la nanoségrégation et perturbe les morphologies obtenues.

4/ Copolymères greffés poly(myrcène)-g-poly(L-lactide)

L'équipe de Zhou, C. *et al.* a développé la synthèse de copolymères élastomères thermoplastiques biosourcés présentant un intérêt particulier en raison du caractère renouvelable de la ressource utilisée. Ce travail décrit la synthèse d'une série de copolymères greffés poly(myrcène)-g-poly(L-lactide). Ces copolymères ont été synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide amorcée à partir d'un poly(myrcène) hydroxylé obtenu par époxydation du poly(β -myrcène) préparé par polymérisation anionique. Cette étude montre les effets de la longueur des branches de PLLA et de la densité de greffons PLLA sur la microséparation de phase entre les phases PLLA et poly(myrcène) et sur la morphologie des sphérolites des zones cristallines de PLLA.¹⁰⁶ Il est à noter que la microséparation (montré par SAXS et AFM) de phase induite par ces copolymères greffés ne présente pas d'ordre particulier et la structure cristalline du PLLA n'est pas modifiée en présence de poly(myrcène). Les propriétés mécaniques des copolymères ont été étudiées et il est évident que la dureté des matériaux (= aire de la courbe contrainte-déformation) est influencée par la présence de la phase molle de poly(myrcène) (Figure 38).¹⁰⁶

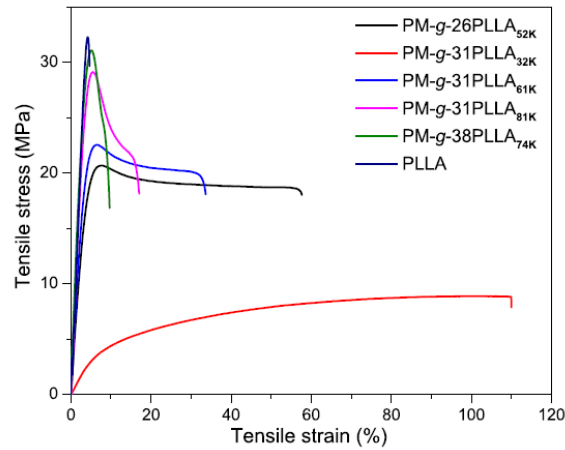


Figure 38 : Courbes de traction des copolymères PM-g-PLLA.

I.4. Conclusion générale

Cette étude bibliographique nous a permis de définir le contexte des travaux effectués dans le cadre de cette thèse. En effet, la polymérisation radicalaire et en milieu aqueux dispersé, telle que la polymérisation en miniémulsion, a montré tout son potentiel pour synthétiser des colloïdes polymère à partir de bioressources.

Ce chapitre bibliographique a été subdivisé en deux grandes parties :

La première partie a été consacrée à la synthèse des latexes à base de monomères intégrant des bioressources. Dans cette partie nous avons développé les deux grands types de polymérisation en milieu aqueux dispersé pour la synthèse de latex : la polymérisation en émulsion et la polymérisation en miniémulsion. Un accent plus particulier a été porté sur la polymérisation en miniémulsion car cette technique sera notre technique de choix dans ce travail de thèse. Ensuite, nous avons donné dans un aperçu bibliographique concernant la synthèse des latex à partir de monomères biosourcés issus des ressources terpéniques et plus particulièrement les travaux réalisés en utilisant le myrcène comme monomère terpénique de type diène. La littérature montre que la synthèse de latex à base de myrcène a été principalement réalisée par polymérisation en émulsion stabilisée par des tensio-actifs moléculaires. Une première partie de ce travail de thèse sera consacré à la synthèse et à la caractérisation des latex à base de myrcène obtenus par polymérisation en miniémulsion et stabilisé par des copolymères amphiphiles biosourcés.

Dans la deuxième partie, nous avons focalisé notre attention sur la synthèse des matériaux polymère élastomère thermoplastique de type copolymères à blocs intégrant des bioressources. Dans un premier temps nous avons rappelé l'intérêt de ces copolymères à blocs pour leur pouvoir de ségrégation à l'échelle du nanomètre pour former des nanostructurations. Nous avons rappelé ensuite les concepts généraux de la polymérisation radicalaire par désactivation réversible RDRP qui permet de synthétiser des copolymères à blocs et nous avons détaillé plus particulièrement la polymérisation contrôlée par les nitroxydes (NMP) qui sera la technique de choix pour ce travail de thèse. Dans un deuxième temps nous avons montré des exemples de copolymères triblocs biosourcés synthétisés par RDRP et intégrant des bioressources telles que les terpènes. Enfin, nous avons donné quelques exemples de copolymères à base de polyterpène et de polylactide. Pour conclure, la littérature montre plusieurs travaux sur la synthèse des copolymères à blocs en intégrant des terpènes mais peu de travaux sur la synthèse de ce type de copolymères à base du myrcène.

Le projet de thèse que nous allons présenter dans les chapitres suivants porte sur la préparation de films polymères biosourcés à partir de latex aqueux ou de copolymères à blocs nanostructurants synthétisés en masse. Pour obtenir de tels matériaux, nous avons choisi des monomères biosourcés, le β -myrcène, le D,L-lactide et des monomères conventionnels tels que le styrène et le méthacrylate de méthyle. Deux voies de polymérisation seront étudiées pour élaborer ces matériaux polymères : polymérisation radicalaire en miniémulsion pour la synthèse des latex partiellement biosourcés et polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) pour la synthèse des copolymères triblocs. Une partie de cette thèse sera consacrée à la synthèse des copolymères tribloc contenant des greffons polylactide dans le bloc externe par copolymérisation d'un macromonomère de PLA-acrylate synthétisé par polymérisation par ouverture de cycle.

I.5. Références

1. Save, M.; Heroguez, V.; Cloutet, E., Dispersions de colloïdes polymères fonctionnels, stimulables pour des applications avancées. *Actualité chimique* **2017**, n° 422-423.
2. Harkins, W. D., A General Theory of the Mechanism of Emulsion Polymerization. *Journal of the American Chemical Society* **1947**, 69 (6), 1428-1444.
3. Chern, C. S., Emulsion polymerization mechanisms and kinetics. *Progress in Polymer Science* **2006**, 31 (5), 443-486.
4. Smith, W. V.; Ewart, R. H., Kinetics of emulsion polymerization. *The Journal of Chemical Physics* **1948**, 16 (6), 592-599.
5. Landfester, K., Polyreactions in miniemulsions. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, 22 (12), 896-936.
6. Russum, J. P.; Barbre, N. D.; Jones, C. W.; Schork, F. J., Miniemulsion reversible addition fragmentation chain transfer polymerization of vinyl acetate. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2005**, 43 (10), 2188-2193.

7. Asua, J. M., Miniemulsion polymerization. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2002**, 27 (7), 1283-1346.
8. Durbin, D. P.; El-Aasser, M. S.; Poehlein, G. W.; Vanderhoff, J. W., Influence of monomer preemulsification on formation of particles from monomer drops in emulsion polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **1979**, 24 (3), 703-707.
9. Chou, Y. J.; El-Aasser, M. S.; Vanderhoff, J. W., Mechanism of Emulsification of Styrene Using Hexadecyltrimethylammonium Bromide-Cetyl Alcohol Mixtures. *Journal of Dispersion Science and Technology* **1980**, 1 (2), 129-150.
10. YOUSSEF, I. Polymérisation en émulsion et en miniémulsion. Influence de la combinaison de stabilisants moléculaires et macromoléculaires et suivi insitu par spectroscopie Raman. Université de Lorraine, 2012.
11. Ugelstad, J.; Elaasser, M. S.; Vanderho.Jw, Emulsion polymerization-initiation of polymerization in monomer droplets. *Journal of Polymer Science Part C-Polymer Letters* **1973**, 11, (8), 503-513.
12. Carless, J. E.; Hallworth, G. W., The viscosity of emulsifying agents at oil-water interfaces. *Journal of Colloid And Interface Science* **1968**, 26 (1), 75-88.
13. Azad, A. R. M. U., J.; Fitch, R. M.; Hansen, F. K., Emulsification and Emulsion Polymerization of Styrene Using Mixtures of Cationic Surfactant and Long Chain Fatty Alcohols or Alkanes as Emulsifiers. *ACS Symposium Series* **1976**, 24, 1-23

14. Landfester, K., Miniemulsion polymerization and the structure of polymer and hybrid nanoparticles. *Angewandte Chemie - International Edition* **2009**, 48 (25), 4488-4507.
15. Antonietti, M.; Landfester, K., Polyreactions in miniemulsions. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2002**, 27 (4), 689-757.
16. Zubitur, M.; Asua, J. M., Factors affecting kinetics and coagulum formation during the emulsion copolymerization of styrene/butyl acrylate. *Polymer* **2001**, 42 (14), 5979-5985.
17. Riess, G.; Labbe, C., Block Copolymers in Emulsion and Dispersion Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, 25 (2), 401-435.
18. Save, M.; Manguian, M.; Chassenieux, C.; Charleux, B., Synthesis by RAFT of amphiphilic block and comblike cationic copolymers and their use in emulsion polymerization for the electrosteric stabilization of latexes. *Macromolecules* **2005**, 38 (2), 280-289.
19. Lefay, C.; Charleux, B.; Save, M.; Chassenieux, C.; Guerret, O.; Magnet, S., Amphiphilic gradient poly(styrene-co-acrylic acid) copolymer prepared via nitroxide-mediated solution polymerization. Synthesis, characterization in aqueous solution and evaluation as emulsion polymerization stabilizer. *Polymer* **2006**, 47 (6), 1935-1945.
20. Baskar, G.; Landfester, K.; Antonietti, M., Comblike polymers with octadecyl side chain and carboxyl functional sites: scope for efficient use in miniemulsion polymerization. *Macromolecules* **2000**, 33 (25), 9228-9232.
21. Durand, A.; Marie, E.; Rotureau, E.; Leonard, M.; Dellacherie, E., Amphiphilic polysaccharides: Useful tools for the preparation of nanoparticles with controlled surface characteristics. *Langmuir : the ACS journal of surfaces and colloids* **2004**, 20 (16), 6956-6963.
22. Manguian, M.; Save, M.; Chassenieux, C.; Charleux, B., Miniemulsion polymerization of styrene using well-defined cationic amphiphilic comblike copolymers as the sole stabilizer. *Colloid and Polymer Science* **2005**, 284 (2), 142-150.
23. Raynaud, J.; Choquet, B.; Marie, E.; Dellacherie, E.; Nouvel, C.; Six, J. L.; Durand, A., Emulsifying properties of biodegradable polylactide-grafted dextran copolymers. *Biomacromolecules* **2008**, 9 (3), 1014-1021.

24. Wu, M.; Dellacherie, E.; Durand, A.; Marie, E., Poly(n-butyl cyanoacrylate) nanoparticles via miniemulsion polymerization (1): Dextran-based surfactants. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2009**, *69* (1), 141-146.
25. Gandini, A., Polymers from renewable resources: A challenge for the future of macromolecular materials. *Macromolecules* **2008**, *41* (24), 9491-9504.
26. Molina-Gutiérrez, S.; Ladmiral, V.; Bongiovanni, R.; Caillol, S.; Lacroix-Desmazes, P., Radical polymerization of biobased monomers in aqueous dispersed media. *Green Chemistry* **2019**, *21* (1), 36-53.
27. Jensen, A. T.; Sayer, C.; Araújo, P. H. H.; Machado, F., Emulsion copolymerization of styrene and acrylated methyl oleate. *European Journal of Lipid Science and Technology* **2014**, *116* (1), 37-43.
28. Badía, A.; Movellan, J.; Barandiaran, M. J.; Leiza, J. R., High Biobased Content Latexes for Development of Sustainable Pressure Sensitive Adhesives. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2018**, *57* (43), 14509-14516.
29. Guo, J.; Schork, F. J., Hybrid miniemulsion polymerization of acrylate/oil and acrylate/fatty acid systems. *Macromolecular Reaction Engineering* **2008**, *2* (3), 265-276.
30. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K., Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: polymyrcene. *RSC Adv.* **2014**, *4* (106), 61343-61354.
31. Sahu, P.; Bhowmick, A. K., Redox Emulsion Polymerization of Terpenes: Mapping the Effect of the System, Structure, and Reactivity. *Industrial and Engineering Chemistry Research* **2019**, *58* (46), 20946-20960.
32. Sahu, P.; Sarkar, P.; Bhowmick, A. K., Synthesis and Characterization of a Terpene-Based Sustainable Polymer: Poly-alloocimene. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2017**, *5* (9), 7659-7669.
33. Noppalit, S.; Simula, A.; Billon, L.; Asua, J. M., On the nitroxide mediated polymerization of methacrylates derived from bio-sourced terpenes in miniemulsion, a step towards sustainable products. *Polymer Chemistry* **2020**.
34. Zhang, H.; Yong, X.; Zhou, J.; Deng, J.; Wu, Y., Biomass Vanillin-Derived Polymeric Microspheres Containing Functional Aldehyde Groups: Preparation, Characterization, and Application as Adsorbent. *ACS Applied Materials and Interfaces* **2016**, *8* (4), 2753-2763.
35. Abeylath, S. C.; Turos, E., Glycosylated polyacrylate nanoparticles by emulsion polymerization. *Carbohydrate polymers* **2007**, *70* (1), 32-37.
36. Behr, A.; Johnen, L., Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review. *ChemSusChem* **2009**, *2* (12), 1072-95.
37. Corma Canos, A.; Iborra, S.; Velty, A., Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical Reviews* **2007**, *107* (6), 2411-2502.
38. Lu, J.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T.; Deng, Y. X., Cationic polymerization of β -pinene with the $AlCl_3/SbCl_3$ binary catalyst: Comparison with α -pinene polymerization. *Journal of Applied Polymer Science* **1996**, *61* (6), 1011-1016.
39. Wilbon, P. A.; Chu, F.; Tang, C., Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromol Rapid Commun* **2013**, *34* (1), 8-37.
40. Trumbo, D. L., Free radical copolymerization behavior of myrcene - I. Copolymers with styrene, methyl methacrylate or p-fluorostyrene. *Polymer Bulletin* **1993**, *31* (6), 629-636.
41. L. A. Goldblatt, S. P., inventors. *Process for converting nopinene to myrcene*. US2420131. U.S. Patent, 1947.
42. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K., Green Approach toward Sustainable Polymer: Synthesis and Characterization of Poly(myrcene-co-dibutyl itaconate). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2016**, *4* (4), 2129-2141.

43. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K., Terpene based sustainable methacrylate copolymer series by emulsion polymerization: Synthesis and structure-property relationship. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55* (16), 2639-2649.
44. Droesbeke, M. A.; Du Prez, F. E., Sustainable Synthesis of Renewable Terpenoid-Based (Meth)acrylates Using the CHEM21 Green Metrics Toolkit. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **2019**, *7* (13), 11633-11639.
45. Sainz, M. F.; Souto, J. A.; Regentova, D.; Johansson, M. K. G.; Timhagen, S. T.; Irvine, D. J.; Buijssen, P.; Koning, C. E.; Stockman, R. A.; Howdle, S. M., A facile and green route to terpene derived acrylate and methacrylate monomers and simple free radical polymerisation to yield new renewable polymers and coatings. *Polymer Chemistry* **2016**, *7* (16), 2882-2887.
46. Wang, W.; Lu, W.; Goodwin, A.; Wang, H.; Yin, P.; Kang, N.-G.; Hong, K.; Mays, J. W., Recent advances in thermoplastic elastomers from living polymerizations: Macromolecular architectures and supramolecular chemistry. *Progress in Polymer Science* **2019**, *95*, 1-31.
47. Flory, P. J., Thermodynamics of high polymer solutions. *The Journal of Chemical Physics* **1941**, *9* (8), 660-661.
48. Huggins, M. L., Some properties of solutions of long-chain compounds. *Journal of Physical Chemistry* **1942**, *46* (1), 151-158.
49. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., Block copolymer thermodynamics: Theory and experiment. In *Annual Review of Physical Chemistry*, 1990; Vol. 41, pp 525-557.
50. Leibler, L., Theory of Microphase Separation in Block Copolymers. *Macromolecules* **1980**, *13* (6), 1602-1617.
51. Bates, F. S.; Fredrickson, G. H., Block copolymers-designer soft materials. *Physics Today* **1999**, *52* (2), 32-38.
52. Matsen, M. W.; Bates, F. S., Unifying weak- and strong-segregation block copolymer theories. *Macromolecules* **1996**, *29* (4), 1091-1098.
53. Matsen, M. W.; Thompson, R. B., Equilibrium behavior of symmetric ABA triblock copolymer melts. *Journal of Chemical Physics* **1999**, *111* (15), 7139-7146.
54. Odian, G., Radical Chain Polymerization, in Principles of Polymerization, Fourth Edition. *John Wiley & Sons* **2004**.
55. Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G., Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called "controlled" radical or "living" radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010). *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *82* (2), 483-491.
56. Qiu, J.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K., Polymérisation radicalaire contrôlée / vivante en milieu aqueux: systèmes homogènes et hétérogènes. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, 2083.
57. Nicolas, J. Polymérisation Radicalaire Contrôlée en Milieux Aqueux Dispersés. Utilisation d'Alcoxyamines Hydrosolubles à Base SG1. Université Paris VI, 2005.
58. Szwarc, M., 'Living' polymers. *Nature* **1956**, *178* (4543), 1168-1169.
59. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K., Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32* (1), 93-146.
60. SFEIR, H. Macromolecular engineering to design latex particles by miniemulsion polymerization. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2014.
61. Goto, A.; Fukuda, T., Kinetics of living radical polymerization. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2004**, *29* (4), 329-385.
62. Georges, M. K. V., R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K., Narrow molecular weight resins by a free-radical polymerization process. *Macromolecules* **1993**, *26*, 2987-2988.
63. Fischer, H., The Persistent Radical Effect in controlled radical polymerizations. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1999**, *37* (13), 1885-1901.
64. Bertin, D.; Gigmes, D.; Marque, S. R.; Tordo, P., Kinetic subtleties of nitroxide mediated polymerization. *Chemical Society reviews* **2011**, *40* (5), 2189-98.

65. Hawker, C. J. B.; Dao, J., Radical Crossover in Nitroxide Mediated "Living" Free Radical Polymerizations. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11467-11471.
66. Charleux, B.; Nicolas, J., Water-soluble SG1-based alkoxyamines: A breakthrough in controlled/living free-radical polymerization in aqueous dispersed media. *Polymer* **2007**, *48* (20), 5813-5833.
67. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K., Narrow Molecular Weight Resins by a Free-Radical Polymerization Process. *Macromolecules* **1993**, *26* (11), 2987-2988.
68. Hawker, C. J.; Barclay, G. G.; Dao, J., Radical crossover in nitroxide mediated 'living' free radical polymerizations. *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118* (46), 11467-11471.
69. Moad, G.; Rizzardo, E.; Solomon, D. H., Selectivity of the Reaction of Free Radicals with Styrene. *Macromolecules* **1982**, *15* (3), 909-914.
70. Rizzardo, E.; Solomon, D. H., A new method for investigating the mechanism of initiation of radical polymerization. *Polymer Bulletin* **1979**, *1* (8), 529-534.
71. Miele, S.; Nesvadba, P.; Studer, A., 1-tert-Butyl-3,3,5,5-tetraalkyl-2-piperazinon-4-oxyls: Highly Efficient Nitroxides for Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **2009**, *42* (7), 2419-2427.
72. Siegenthaler, K. O.; Studer, A., Nitroxide-mediated radical polymerization/increase of steric demand in nitroxides. How much is too much? *Macromolecules* **2006**, *39* (4), 1347-1352.
73. Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmès, D.; Charleux, B., Nitroxide-mediated polymerization. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38* (1), 63-235.
74. Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Le Moigne, F.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Fontanille, M.; Gnanou, Y., Acyclic β -phosphonylated nitroxides: a new series of counter-radicals for 'living'/controlled free radical polymerization. *Macromolecules* **2000**, *33* (4), 1141-1147.
75. Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Gnanou, Y.; Fontanille, M.; Nicol, P.; Pierson, J. F., Synthesis and applications to "living" free radical polymerization of a new class of nitroxyl radicals. *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* **1997**, *38* (1), 651-652.
76. Benoit, D.; Chaplinski, V.; Braslau, R.; Hawker, C. J., Development of a universal alkoxyamine for 'living' free radical polymerizations. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (16), 3904-3920.
77. Nicolaÿ, R.; Marx, L.; Hémerly, P.; Matyjaszewski, K., Synthesis and evaluation of a functional, water- and organo-soluble nitroxide for "living" free radical polymerization. *Macromolecules* **2007**, *40* (17), 6067-6075.
78. Guillaneuf, Y.; Gigmès, D.; Marque, S. R. A.; Astolfi, P.; Greci, L.; Tordo, P.; Bertin, D., First effective nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules* **2007**, *40* (9), 3108-3114.
79. Benoit, D.; Grimaldi, S.; Robin, S.; Finet, J. P.; Tordo, P.; Gnanou, Y., Kinetics and mechanism of controlled free-radical polymerization of styrene and n-butyl acrylate in the presence of an acyclic β -phosphonylated nitroxide. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (25), 5929-5939.
80. Schulte, T.; Siegenthaler, K. O.; Luftmann, H.; Letzel, M.; Studer, A., Nitroxide-mediated polymerization of N-isopropylacrylamide: Electrospray ionization mass spectrometry, matrix-assisted laser desorption ionization mass spectrometry, and multiple-angle laser light scattering studies on nitroxide-terminated poly-N-isopropylacrylamides. *Macromolecules* **2005**, *38* (16), 6833-6840.
81. Wen Yue Ding, S. W., Kejian Yao, Mitra S. Ganewatta, Chuanbing Tang, and Megan L. Robertson, Physical Behavior of Triblock Copolymer Thermoplastic Elastomers Containing

- Sustainable Rosin-Derived Polymethacrylate End Blocks. *ACS SustShemEng* **2017**, *5*, 11470–11480.
82. Zhou, C.; Wei, Z.; Lei, X.; Li, Y., Fully biobased thermoplastic elastomers: synthesis and characterization of poly(l-lactide)-b-polymyrcene-b-poly(l-lactide) triblock copolymers. *RSC Advances* **2016**, *6* (68), 63508-63514.
83. Bolton, J. M.; Hillmyer, M. A.; Hoye, T. R., Sustainable Thermoplastic Elastomers from Terpene-Derived Monomers. *ACS Macro Letters* **2014**, *3* (8), 717-720.
84. Lebarbé, T.; Ibarboure, E.; Gadenne, B.; Alfos, C.; Cramail, H., Fully bio-based poly(l-lactide)-b-poly(ricinoleic acid)-b-poly(l-lactide) triblock copolyesters: investigation of solid-state morphology and thermo-mechanical properties. *Polymer Chemistry* **2013**, *4* (11), 3357.
85. Métafiot, A.; Gagnon, L.; Pruvost, S.; Hubert, P.; Gérard, J.-F.; Defoort, B.; Marić, M., β -Myrcene/isobornyl methacrylate SG1 nitroxide-mediated controlled radical polymerization: synthesis and characterization of gradient, diblock and triblock copolymers. *RSC Advances* **2019**, *9* (6), 3377-3395.
86. Oh, H.; Wee, Y. J.; Yun, J. S.; Seung, H. H.; Jung, S.; Ryu, H. W., Lactic acid production from agricultural resources as cheap raw materials. *Bioresource technology* **2005**, *96* (13), 1492-1498.
87. Gross, R. A.; Kalra, B., Biodegradable polymers for the environment. *Science* **2002**, *297* (5582), 803-807.
88. Albertsson, A. C.; Varma, I. K., Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. *Biomacromolecules* **2003**, *4* (6), 1466-1486.
89. O. Dechy-Cabaret, B. M.-V. e. D. B., *Handbook of Ring-Opening Polymerization Polyesters from dilactones, Chapitre 10*. 2009.
90. Carothers, W. H.; Borough, G. L.; Natta, F. J., Studies of polymerization and ring formation. X. The reversible polymerization of six-membered cyclic esters. *Journal of the American Chemical Society* **1932**, *54* (2), 761-772.
91. Becker, J. M.; Pounder, R. J.; Dove, A. P., Synthesis of Poly(lactide)s with Modified Thermal and Mechanical Properties. *Macromol Rapid Commun* **2010**, *31* (22), 1923-37.
92. Duda, A.; Penezek, S., Thermodynamics of L-Lactide Polymerization. Equilibrium Monomer Concentration. *Macromolecules* **1990**, *23* (6), 1636-1639.
93. Harkema, G. J. V. H. e. S., Structure of 3,6-Dimethyl- 1,4-dioxane-2,5-dione [D-,D-(L-,L-)Lactide] *Acta Cryst.* **1982**, *B38*, 1679-1681.
94. Wang, Y.; Hillmyer, M. A., Synthesis of polybutadiene-poly(lactide) diblock copolymers using aluminum alkoxide macroinitiators. Kinetics and mechanism. *Macromolecules* **2000**, *33* (20), 7395-7403.
95. O'Keefe, B. J.; Hillmyer, M. A.; Tolman, W. B., Polymerization of lactide and related cyclic esters by discrete metal complexes. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions* **2001**, (15), 2215-2224.
96. Chisholm, M. H.; Delbridge, E. E., A study of the ring-opening polymerization (ROP) of L-lactide by Ph₂SnX₂ precursors (X = NMe₂, OPri): The notable influence of initiator group. *New Journal of Chemistry* **2003**, *27* (8), 1177-1183.
97. K., H. R.; Kreiser-Saunders., I.; S., A., Polylactones 48. SnOct₂-Initiated Polymerizations of Lactide: A Mechanistic Study. **2000**.
98. K., A.; Duda., A.; P., S., Mechanism of Cyclic Ester Polymerization Initiated with Tin(II) octoate. 2. Macromolecules Fitted with Tin(II) Alkoxide Species Observed Directly in MALDI-TOF Spectra. **2000**, *33*, 689-695.
99. S., H. v.; Ryner., M.; A., A.-C.; Svensson., M., Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides with Sn(IV) and Al(III) Initiators. *35* **2002**, 1556-1562.
100. Z. Zhong, P. J. D. e. J. F., *Angew*, [(salen)Al]-Mediated, Controlled and Stereoselective Ring-Opening Polymerization of Lactide in Solution and without Solvent: Synthesis of Highly

Isotactic Polylactide Stereocopolymers from Racemic d,l -Lactide. *Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*(23), 4510-4513.

101. Cheng, M.; Attygalle, A. B.; Lobkovsky, E. B.; Coates, G. W., Single-site catalysts for ring-opening polymerization: Synthesis of heterotactic poly(lactic acid) from rac-lactide [9]. *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121* (49), 11583-11584.

102. Nahrain E. Kamber, W. J., and Robert M. Waymouth, Organocatalytic Ring-Opening Polymerization. *Chem* **2007**, *107*, 5813–5840

103. Kiesewetter, M. K.; Shin, E. J.; Hedrick, J. L.; Waymouth, R. M., Organocatalysis: Opportunities and Challenges for Polymer Synthesis. *Macromolecules* **2010**, *43* (5), 2093-2107.

104. Frick, E. M.; Hillmyer, M. A., Synthesis and characterization of polylactide-block-polyisoprene-block-polylactide triblock copolymers: New thermoplastic elastomers containing biodegradable segments. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21* (18), 1317-1322.

105. Frick, E. M.; Zalusky, A. S.; Hillmyer, M. A., Characterization of polylactide-b-polyisoprene-b-polylactide thermoplastic elastomers. **2003**, *4*, 216-223.

106. Zhou, C.; Wei, Z.; Jin, C.; Wang, Y.; Yu, Y.; Leng, X.; Li, Y., Fully biobased thermoplastic elastomers: Synthesis of highly branched linear comb poly(β -myrcene)-graft-poly(l-lactide) copolymers with tunable mechanical properties. *Polymer* **2018**, *138*, 57-64.

Chapitre II : Synthèse de latex de PMyrc par polymérisation en miniémulsion stabilisée par des copolymères amphiphiles

II.1. Introduction.....	60
II.2. Synthèse de copolymères amphiphiles modifiés par des terpènes hydrophobes.....	64
II.2.1. Synthèse du terpène aminé (DHM-NH ₂)	65
II.2.2. Synthèse du carboxyméthylpullulane (CMP)	68
II.2.3. Synthèse de carboxyméthylpullulane (CMP) greffé avec du terpène DHM-NH ₂	70
II.2.3.1. Analyse des caractéristiques macromoléculaires par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à la diffusion de la lumière multiangles (MALS).....	78
II.2.4. Conclusion	81
II.3. Polymérisation en miniémulsion du styrène et/ou myrcène en utilisant des copolymères amphiphiles CMP-DHM comme stabilisants macromoléculaires	82
II.3.1. Polymérisation en miniémulsion du styrène stabilisée par les copolymères amphiphiles CMP-DHM.....	83
II.3.2. Copolymérisation statistique du styrène et du myrcène par polymérisation en miniémulsion stabilisée par les copolymères CMP-DHM	88
II.3.3. Polymérisation en miniémulsion du myrcène stabilisé par les copolymères amphiphiles CMP-DHM.....	91
II.4. Analyse comparative des copolymérisations en miniémulsion et conclusions	95
II.5. Conclusions.....	97
II.6. Références biobibliographiques.....	99

"Les échantillons nommés IAxx dans les tableaux ont été synthétisés par Ismail Adoumaz, auteur de ce manuscrit de thèse, et les échantillons VDVxx ont été synthétisés par Valentine de Villedon, doctorante à l'IPREM, UPPA et au CRPP (Université de Bordeaux)."

II.1. Introduction

Comme présenté dans le chapitre I, la synthèse des latex présente un intérêt pour plusieurs types d'applications. Ainsi, différents procédés de polymérisation ont été développés afin de satisfaire les besoins de l'industrie du caoutchouc et de répondre au développement de l'automobile et des pneumatiques. Le caoutchouc naturel contient des colloïdes à base de poly(isoprène) (poly(2-méthyl-1,3-butadiène)) dispersés dans l'eau. , Il est utilisé depuis le XV^e siècle par les Amérindiens provient de la coagulation du latex naturel sécrété par des végétaux, principalement l'*Hevea brasiliensis*.

L'épuisement des ressources fossiles suscite un intérêt croissant vers des matériaux issus de ressources durables et ceci s'applique aux surfactants/émulsifiants utilisés dans la fabrication

des latex. Les polysaccharides hydrophiles modifiés par greffage des terpènes hydrophobes issus de ressources fossiles présentent ce type de propriétés émulsifiantes.¹⁻² Les polysaccharides et les terpènes sont deux classes intéressantes de matériaux issus de la biomasse renouvelable. Les polysaccharides sont principalement hydrophiles et les terpènes appartiennent à la biomasse riche en hydrocarbures. Les terpènes sont des molécules ramifiées ou cycliques insaturées qui sont extraites de la résine produite par les conifères. Les terpènes sont une classe de molécules intéressante car ils peuvent représenter une alternative aux molécules fossiles mais aussi aux matières premières de biomasse riches en hydrocarbures telles que les graines oléagineuses et l'huile de palme en concurrence avec l'alimentation. Différentes molécules de terpènes sont distillées à partir de l'essence de térébenthine ou d'huile de papèterie, un sous-produit de l'industrie papetière. Parmi les premiers produits récupérés, l' α -pinène et le β -pinène sont une classe importante de molécules qui sont transformées industriellement en une série de terpènes précieux par diverses réactions chimiques. Certains terpènes ont été utilisés pour la synthèse de différents polymères hydrophobes. Parmi ces molécules, le β -myrcène est particulièrement intéressant car sa structure de diène conjugué est identique à celle de l'isoprène mais avec une chaîne pendante supplémentaire (Figure 1).³



Figure 1 : Structure de Myrcène et isoprène

Le myrcène est un monomère très hydrophobe (10 carbones) (Figure 1) ce qui fait de la polymérisation en miniémulsion, qui exclut la diffusion du monomère au sein de la phase aqueuse, une méthode de polymérisation en milieu aqueux dispersé de choix. . Notre objectif est de substituer les tensio-actifs moléculaires conventionnels pétrosourcés par des stabilisants polymères biosourcés de type polymère hydrophile modifiés par des greffons hydrophobes. Le coefficient de diffusion de stabilisant type copolymère amphiphile étant inférieur à celui de tensio-actifs moléculaires, ils présentent un intérêt pour limiter leur diffusion à partir de la surface et lors de la formation du film afin d'éviter des poches hydrophiles. Ce type de copolymère a la capacité de stabiliser des interfaces liquides comme les gouttelettes de monomère mais ne forme pas facilement de micelles qui sont nécessaires au procédé de polymérisation en émulsion (voir chapitre I).

Ce travail porte sur la synthèse de colloïdes (latex) par polymérisation en miniémulsion. Nous avons montré dans le chapitre précédent (chapitre I) que les gouttelettes de monomère et les particules de polymère sont stabilisées par des molécules de surfactant pour limiter leur coalescence. Les tensioactifs sont généralement des composés organiques amphiphiles, ce qui signifie qu'ils contiennent à la fois des groupes hydrophobes et hydrophiles. Dans la polymérisation en mini-émulsion, le tensioactif doit empêcher la coalescence des gouttelettes pendant l'étape d'émulsification et l'agrégation des particules dans le temps nécessaire pour la polymérisation de manière à maintenir la taille des particules proche de celle des gouttelettes produites par l'étape d'émulsification. Les tensioactifs polymères ont des coefficients de diffusion et des concentrations micellaires critiques beaucoup plus faibles que les tensioactifs moléculaires en général.⁴ Les tensioactifs polymères ont été utilisés en polymérisation en émulsion et en mini-émulsion pour plusieurs raisons liées aux caractéristiques des réseaux résultants résumés dans les points suivants :

- ✓ macromolécules ancrées physiquement ou chimiquement sur la surface des particules confèrent des propriétés spécifiques à la dispersion en terme de stabilité colloïdale ;
- ✓ l'adsorption de tensioactifs polymères aux interfaces, contrairement à celle des tensioactifs moléculaires, est cinétiquement irréversible ;
- ✓ fonctionnalisation de la particule via la couche externe à travers la partie hydrophile du stabilisant polymère comme par exemple l'introduction d'un polycation,⁵ polyanion⁶ ou encore un polymère contenant un chromophore.⁷

Il est intéressant de noter ici qu'on ne vise pas la synthèse de copolymères à blocs mais la modification hydrophobe (terpène) d'un polymère hydrophile. Parmi les exemples de polymères à base de terpène on peut citer la synthèse de copolymère amphiphile dextrane-terpène.⁸

Dans ce contexte, la matière première renouvelable des terpènes et polysaccharides abondamment disponibles est intéressante pour la synthèse de biopolymères amphiphiles comme des stabilisant biosourcés pour la synthèse des latex. En effet, plusieurs travaux ont été réalisés dans le domaine de la synthèse des latex non biosourcés en utilisant des stabilisants polymères totalement biosourcés d'une part, ou des stabilisants partiellement biosourcés d'autre part. La première voie est l'utilisation de stabilisants partiellement biosourcés. Plusieurs études ont été publiées dans la littérature et nous allons nous appuyer sur des exemples pour illustrer cette voie. La première étude réalisée en 2004 par l'équipe de Durand, A., *et al.*,⁹ décrit un procédé de préparation de nanoparticules recouvertes de polysaccharides impliquant la

polymérisation radicalaire en miniémulsion du styrène stabilisée par des dérivés amphiphiles de dextrane (Figure 2).⁹ La deuxième étude développée en 2010 par Obiols-Rabasa, M., *et al.*,² montre la copolymérisation en émulsion semi-continue ensemencée de méthacrylate de méthyle (MMA) et d'acrylate de butyle (BuA) stabilisée avec un stabilisant polymère greffé à base d'inuline utilisé comme tensioactif.

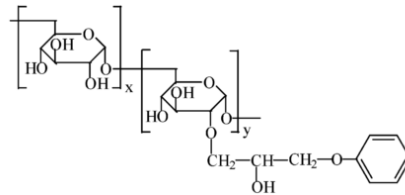


Figure 2 : structure de dérivé amphiphile de dextrane.⁹

La deuxième voie est l'utilisation de stabilisants totalement biosourcés. Les seuls stabilisants entièrement biosourcés à base de polysaccharides que l'on trouve dans la littérature sont les particules de nanocristaux de celluloses (CNC). En effet, Werner, A., *et al.*,¹⁰ (2017) ont utilisé des nanocristaux de cellulose acétylés (CNCA) préparés par acylation avec de l'acétate de vinyle comme stabilisant pour la polymérisation en émulsion du styrène. En 2017, l'équipe de Kedzior, S. A., *et al.*,¹¹ développe également l'utilisant d'un mélange de CNC et un stabilisant classique, le dodécylsulfate de sodium (SDS) non biosourcé. Des CNC combinés à des tensioactifs ont été utilisés pour stabiliser les réactions de polymérisation en miniémulsion du méthacrylate de méthyle. Dans une étude récente de Jiménez Saelices, C., *et al.*,¹² (2019) des latex ont été obtenus par un procédé de polymérisation en émulsion ou en suspension ou mixte en utilisant nanocristaux de celluloses (CNC) comme stabilisant, le procédé a été choisi selon la solubilité dans l'eau de l'amorceur et la limite de solubilité dans l'eau des monomères méthacrylate de lauryle(LMA), acrylate d'isobornyle(iBoA), styrène)(S) et méthacrylate de butyle (BMA). Ainsi, ces particules polymère présentant une large gamme de températures de transition vitreuse ((Tg, PLMA ~-65 °C, Tg, PBMA ~20 °C, Tg, PiBoA, PS~100 °C) à partir de CNC non modifiés offrent de nouvelles perspectives pour concevoir des matériaux polymères renforcés par des nanocristaux.

Notre objectif dans ce chapitre est la synthèse de latex biosourcés à base de myrcène et/ou styrène par polymérisation en miniémulsion stabilisée par un émulsifiant polymère biosourcé de type polymère amphiphile basé sur le carboxymethylpullullane hydrophile à base de pullullane non toxique et biodégradable, et les terpènes hydrophobes comme ressources renouvelables. La modification du pullulane par des fonctions carboxylate de sodium apporte

des charges de surface et donc une stabilisation électrostatique. La première étape concerne la synthèse de molécules de terpène fonctionnelles à partir du dihydromyrcénol par la chimie d'addition de type thiol-ène. La synthèse de terpènes fonctionnels par des réactions thiol-ène offrira la possibilité de synthétiser des biopolymères amphiphiles greffés (Figure 3). Il est à noter qu'il existe quelques exemples dans la littérature sur l'utilisation du couplage thiol-ène impliquant des terpènes.^{8, 13} La seconde étape consistera à coupler le terpène fonctionnel (DHM-NH₂) avec du carboxyméthylpullulane hydrophile (CMP). La synthèse des copolymères amphiphiles a été réalisée en collaboration avec Mme Virginie DULONG « Ingénieure de Recherche au Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces, Université de Rouen Normandie » dans le cadre d'un projet financé par le GDR SYMBIOSE (SYnthons et Matériaux BIOSourcEs). Par rapport aux travaux précédents réalisés à l'IPREM sur la synthèse de dextrane modifié par des terpènes,⁸ l'originalité ici est d'utiliser un polysaccharide porteur de charges carboxylate de sodium afin d'apporter une stabilisation électrostatique et pas uniquement stérique.

II.2. Synthèse de copolymères amphiphiles modifiés par des terpènes hydrophobes

Dans la première partie de ce chapitre, nous allons décrire la synthèse de copolymères amphiphiles basés sur le carboxyméthylpullulane (CMP) hydrophile de faible masse molaire et les terpènes hydrophobes comme ressources renouvelables. Nous utiliserons un CMP de masse molaire moyenne en nombre assez faible ($M_n=15000\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour minimiser une viscosification de la phase aqueuse et éviter des pontages interparticules de latex. La première étape concerne la synthèse de molécule de terpène fonctionnelle par chimie d'addition de thiol-ène impliquant le thiol aminé et le dihydromyrcénol (première étape de la Figure 3). Le polysaccharide modifié par le terpène a été ensuite synthétisé par couplage du terpène fonctionnalisé, DHM-NH₂ avec le CMP (deuxième étape de la Figure 3).

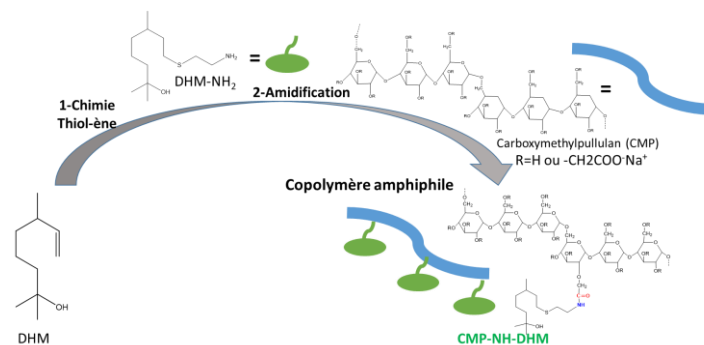


Figure 3 : Approche synthétique suivie pour obtenir les biopolymères amphiphiles

II.2.1. Synthèse du terpène aminé (DHM-NH₂)

Le terpène DHM-NH₂ a été synthétisé en suivant le mode opératoire indiqué dans le chapitre VI de ce mémoire et en se basant sur des travaux précédents réalisés à l'IPREM et publiés en 2014.⁸ Le terpène fonctionnel est obtenu par chimie thiol-ène amorcée thermiquement avec l'amorceur AIBN.

Comme indiqué dans la littérature, la réaction de couplage thiol-ène (Figure 4) se déroule par voie radicalaire en deux étapes amorcée par des radicaux thiyl. La réaction commence par une étape de création des radicaux qui favorise le transfert d'hydrogène d'un thiol à l'un des radicaux libres nucléophiles primaires générés par l'amorceur. Le radical thiyl électrophile (RS•) s'additionne ensuite sur la double liaison C=C, préférentiellement par une addition de type anti-Markovnikov (addition sur le carbone le moins substitué). Le radical alkyle capture facilement l'hydrogène pauvre en électrons d'une autre molécule thiol pour régénérer le radical thiyl et donner le produit final du couplage : le thioéther (C-S) stable. Les étapes successives de propagation – couplage permettent au mécanisme d'être répété dans une séquence de réaction cyclique jusqu'à épuisement complet des groupes thiol-ène réactifs à partir d'un mélange stœchiométrique de départ.¹⁴

La réaction se déroule par addition du radical thiyl sur la liaison éthylénique pour former un radical carboné. Durant l'addition, l'absence de l'homopolymérisation des oléfines a été remarquée (Figure 5).

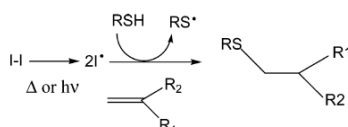


Figure 4 : Principe général de la chimie d'addition thiol-ène utilisant un amorceur (I-I) et un agent de transfert de thiol (RSH).⁸

Le terpène dihydromyrcénol (DHM) initial a été fonctionnalisé par un groupe amine primaire par addition thiol-ène à partir du chlorhydrate de cystéamine (Figure 5). Il est à noter que le choix d'utiliser le chlorhydrate de cystéamine a été motivé par le fait que la cystéamine ne conduit pas à la réaction de couplage, ni en masse ni en solvant DMSO. En revanche, dans la plupart des études précédentes, la Boc-cystéamine¹⁵ ou le chlorhydrate de cystéamine¹⁶ étaient impliqués dans la chimie du thiol-ène. En effet, les fonctions amine primaires doivent être protégées sous forme chlorure d'ammonium afin d'éviter des réactions secondaires de l'amine primaire avec les radicaux formés par l'amorceur. Les pKa des fonctions thiol et amine de la

cystéamine sont respectivement égales à $pK_{a1}(\text{SH}) = 8.19$ et $pK_{a2}(\text{NH}_2) = 10.75$ donc l'amine primaire pourrait déprotoner le thiol qui ne serait plus actif pour produire des radicaux.¹⁷

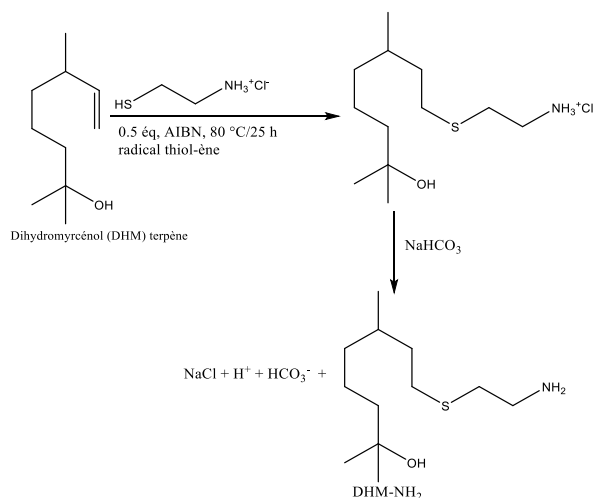
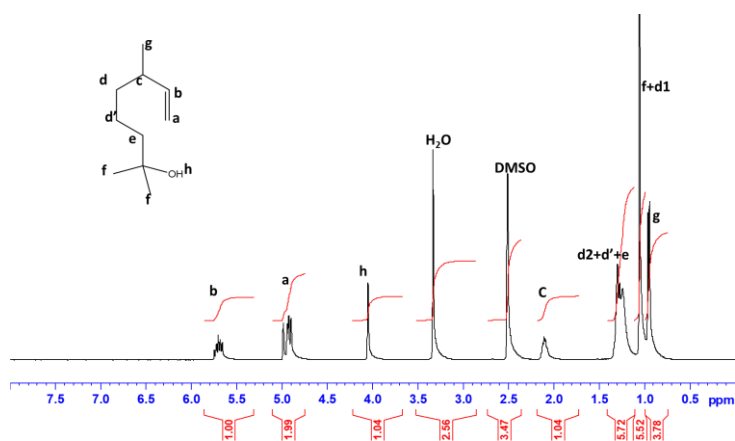


Figure 5 : Modification du dihydromyrcénol (DHM) terpène par le chlorhydrate de cystéamine pour produire le terpène fonctionnel de DHM-NH₂.

L'analyse RMN du proton (Figure 8) a confirmé le succès de la réaction thiol-ène avec le chlorhydrate de cystéamine. En effet, la disparition des signaux des protons vinyliques (protons a et b dans la Figure 6) du DHM entre 4,8 et 5,6 ppm avec le déplacement chimique de 2,1 à 1,5 ppm du proton initialement présent en position α du groupe alcène (proton c dans la Figure 6 et proton c' dans la Figure 8) prouve l'efficacité de la réaction d'addition. L'attribution des signaux est basée sur l'analyse RMN détaillée publiée précédemment par notre équipe,⁸ notamment par analyse RMN COSY couplage proton-proton qui avait permis de montrer que les protons b' et b'' étaient distincts (Figure 8).



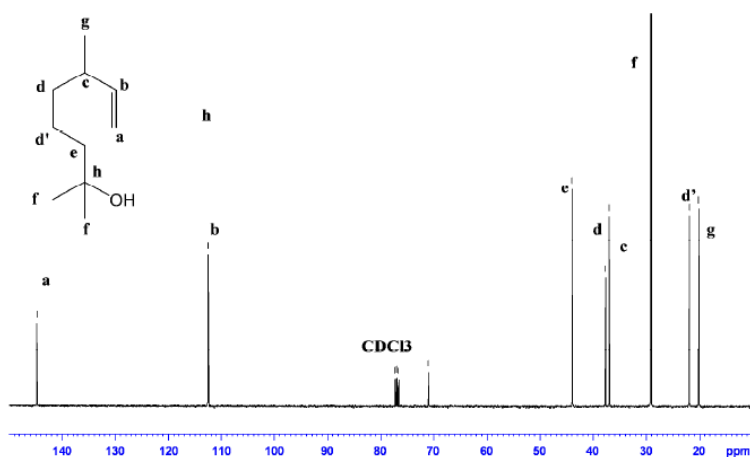


Figure 7 : Spectres RMN 13C de DHM dans DMSO-d6.⁸

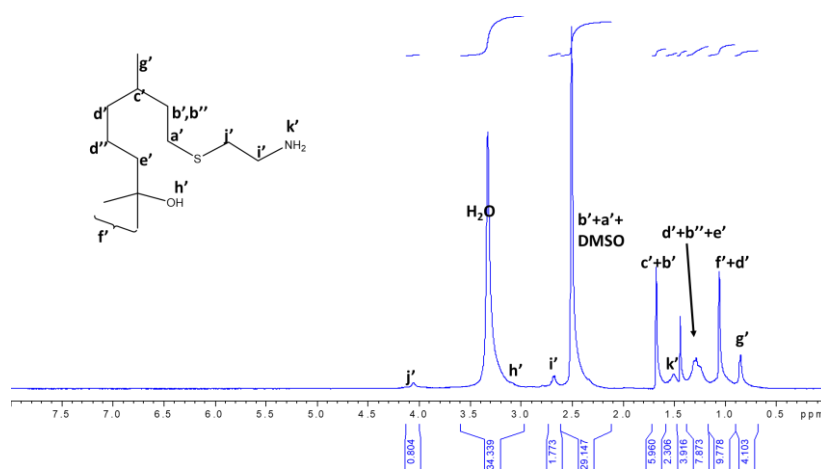


Figure 8: Spectres RMN 1H de DHM-NH₂ dans DMSO-d₆

A travers les rapports des intégrales entre les fragments terpéniques (proton g' (3H), Figure 8) avec celles du fragment thiol (proton i' (2H), Figure 8) on peut conclure à un excès en DHM par rapport à la cystéamine. Le Tableau 1 regroupe les conditions expérimentales initiales et les résultats obtenus après caractérisation du terpène obtenu. L'analyse RMN 1H montre que la réaction d'addition est totale après 24 heures de réaction. En effet, 100% de conversion est déterminée après purification du produit final par deux extractions liquide-liquide. Dans un premier temps, l'extraction se fait avec de l'eau pour éliminer potentiellement le chlorure de cystéamine en excès puis une solution basique est utilisée pour transformer l'ammonium terpène en amine correspondant pour le transférer dans la phase organique. Cette dernière a été séchée sur du sulfate de magnésium, filtrée et évaporée pour récupérer le terpène DHM-NH₂ pur sous la forme d'une huile jaune pâle.

Tableau 1 : Conditions expérimentales initiales de la réaction de chimie thiol-ène entre le terpène dihydromyrcénol (DHM) et le chlorhydrate de cystéamine réalisée à T = 80 ° C en masse.

R-SH	n ₀ (DHM) mol	n ₀ (R-SH) mol	n ₀ (AIBN) mol	Time (h)	Conversion ^a	Type de terpène
chlorhydrate de Cystéamine	1.3 ×10 ⁻²	2.6 ×10 ⁻²	6.4 ×10 ⁻⁴	24	100	DHM-NH ₂

^a Conversion de double liaison déterminée par RMN 1H en utilisant Équation 1.

La conversion a été déterminée par RMN par comparaison des intégrales initiaux du DHM (protons vinyliques) et finaux de DHM-NH₂ en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Équation 1 : } \quad \text{Conversion} = \left[1 - \frac{\frac{I(a',b')}{3}}{\left(\frac{I_{\text{vt}}}{2}\right) + \left(\frac{I(a',b')}{3}\right)} \right] * 100$$

Sachant que :

I_{vt} : intégrale de CH₂ (Figure 8) ;

$I(a',b')$: intégrale de a et b (Figure 8).

Le travail précédent a montré qu'un excès d'agent de transfert de thiol par rapport à la fonction alcène ($[RSH]/[DHM] > 2$) était nécessaire pour réaliser une réaction de couplage complète avec une faible concentration en amorceur radicalaire ($[AIBN] = 0.1 [RSH]$).⁸ On peut noter que le chlorhydrate de cystéamine n'est pas entièrement soluble dans le DHM au début de la réaction mais il devient soluble à fin de la réaction.

II.2.2. Synthèse du carboxyméthylpullulane (CMP)

Le carboxyméthylpullulane est un polysaccharide dérivé du pullulane, homopolysaccharide neutre et linéaire de formule (C₆H₁₀O₅)_n produit par une levure : *Aureobasidium pullulans*. Plus précisément, il est composé d'unités maltotriose liées par des liens glycosidiques en α-1,6. Les unités maltotriose sont constituées de trois unités anhydroglucose liées en α-1,4. Sa structure est représentée dans la Figure 9. La masse molaire d'un motif anhydroglucose (M_0) est 162 g.mol⁻¹. Ce polymère est hydrosoluble et insoluble dans des solvants comme le méthanol, l'éthanol ou l'acétone.

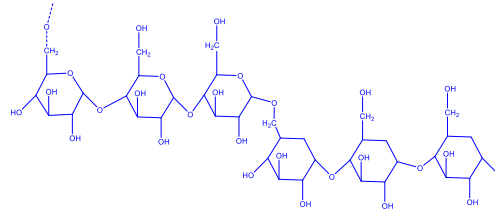


Figure 9 : Structure chimique du pullulane

Il est à noter que le pullulane est inodore, de coloration blanche, non toxique, biodégradable,¹⁸ et biocompatible.¹⁹ Il trouve ainsi des applications variées en agro-alimentaire ou encore dans le domaine biomédical. De par la présence de trois fonctions hydroxyle par motif anhydroglucose, le pullulane (P-OH) peut être modifié chimiquement. La littérature met en avant divers types de réactions conduisant à des dérivés du pullulane avec des propriétés nouvelles ou améliorées. Par exemple l'éthérisation (P-OR), l'estérification (P-OCOR) (avec R, groupement alkyle) et la sulfonation (P-O-SO₃Na).²⁰ Dans notre étude, nous avons choisi de réaliser sur le pullulane, une réaction d'éthérisation précisément de type carboxyméthylation. Cette dernière conduit à l'obtention d'un dérivé carboxyméthylpullulane. En effet, l'incorporation des fonctions carboxylate sur le pullulane se produit via la formation d'un lien éther entre les fonctions hydroxyle du réactif pullulane et le groupement -CH₂COONa du réactif chloroacétate de sodium (ClCH₂COONa). Afin de limiter la dégradation des chaînes polymères par hydrolyse basique, lors de la réaction, les ajouts de soude et de chloroacétate sont effectués en quatre fois (Figure 10).²¹⁻²⁴

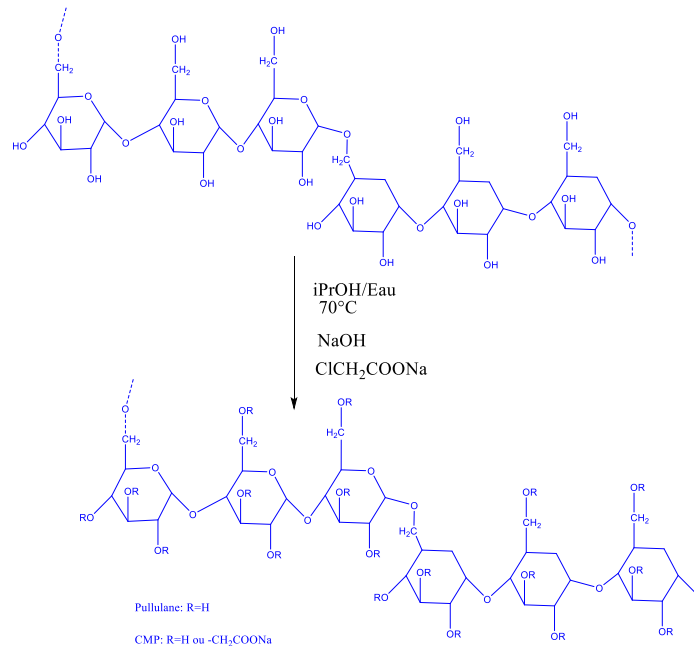


Figure 10: Synthèse ducarboxyméthylpullulane (CMP)

Le protocole de synthèse (réaction d'un monochloracétate de sodium en milieu NaOH/isopropanol) utilisé est détaillé en chapitre VI. Nous avons synthétisé deux CMP avec deux degrés de substitution (DS) en fonctions carboxylate différents (0,34 et 0,94). Le DS_{COONa} utilisé dans ce travail correspond au nombre d'unités portant un groupe OCH_2COONa (à la place d'un OH) par unité glycosidique avant la réaction de greffage de terpène. Lors de cette étude, deux valeurs de $DS_{COONa} = 0,34$ ou $0,94$ (34/100 ou 94/100) seront donc utilisées. Ainsi, pour un DS_{COONa} de 0,34, pour 100 unités glycosidiques il y a 34 unités glycosidiques portant un groupement OCH_2COONa car on considère que du fait de la plus grande réactivité de alcool primaire CH_2-OH par rapport aux alcools secondaires, seule cette fonction est modifiée par unité glycosidique.

II.2.3. Synthèse de carboxyméthylpullulane (CMP) greffé avec du terpène DHM-NH₂

Le DHM-NH₂ est une molécule hydrophobe ⁸ mais le carboxyméthylpullulane (CMP) est hydrosoluble, ce dernier (CMP) présente deux degrés de substitution en fonctions carboxylates égaux à 0,34 et 0,94, et sa masse molaire moyenne en nombre est de 15000 g.mol⁻¹. Le CMP est sous forme de sel de sodium (CMP-COONa). En tenant compte des critères de solubilité de chacun des réactifs (DHM-NH₂ et CMP), il était nécessaire de trouver un solvant approprié pour mener à bien la réaction. Ainsi, pour réaliser la réaction de greffage nous avons choisi de travailler en milieu organique en utilisant le DMSO comme solvant de réaction. Pour améliorer la solubilité du CMP dans le DMSO, celui-ci est préalablement passé sous sa forme acide carboxylique (par passage sur résine échangeuse d'ions), permettant de transformer rapidement les fonctions carboxylate de sodium du CMP en fonctions acide carboxylique et évite ainsi l'ajout de sel qui supposerait ensuite une étape de dialyse (temps de manipulation très longs). En effet, l'objectif principal de cette partie est de synthétiser des polymères amphiphiles en greffant le terpène DHM-NH₂ sur un polysaccharide (CMP) pour les utiliser comme stabilisants pour la polymérisation en miniémulsion (Figure 11).

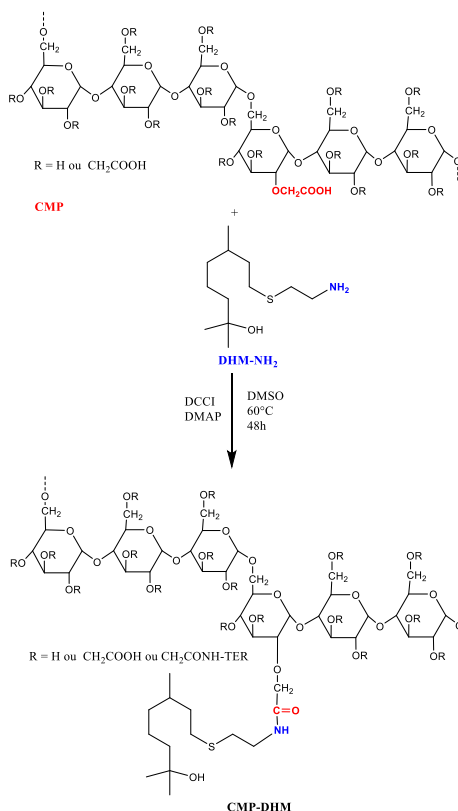


Figure 11: Réaction de greffage du dérivé terpénique (DHM-NH₂) sur le squelette polysaccharide CMP

La réaction de greffage du DHM-NH₂ sur le CMP a été réalisée dans le DMSO à 60 °C par établissement des liaisons covalentes amide (-CO-NH-) par réaction entre la fonction amine (-NH₂) du DHM-NH₂ et la fonction acide carboxylique (-COO-H) du CMP. Les agents de couplage : le dicyclohexylcarbodiimide (DCCI) et la diméthylaminopyridine (DMAP) ont également été utilisés pour activer les fonctions acides carboxyliques du CMP lors de cette réaction.

Nous avons réalisé plusieurs essais d'amidification (6 au total) en variant les conditions initiales de la réaction comme décrit ci-dessous (Tableau 2) :

Tableau 2 : Conditions initiales des réactions d'amidification du CMP par le DHM-NH₂ dans le DMSO à 60 °C.

Code	DS(COOH)	DS _{th} ^a	n(DHM-NH ₂) (mol)	Temps (h)
IA37	0,34	0.30	7.92×10^{-4}	48
IA37	0,34	0.20	5.28×10^{-4}	60
IA37	0,34	0.10	2.64×10^{-4}	60
VDV45	0,94	0.36	9.5×10^{-4}	60
VDV46	0,94	0.24	6.33×10^{-4}	60
VDV47	0,94	0.12	3.17×10^{-4}	60

Conditions initiales : $n(\text{CMP}) = m(\text{CMP})/M(\text{CMP})$ avec $M(\text{CMP}) = 162 + 59 \times \text{DS}(\text{COO-H})$, la masse molaire du motif de répétition (avec $\text{DS}(\text{COOH}) = 0,34$ ou $0,94$) $n(\text{CMP}) = 2,64 \times 10^{-3}$ mol ; $n(\text{DCCI}) = n(\text{CMP})$; $n(\text{DMAP}) = 0,4 \times n(\text{CMP})$.^a DS_{th}: degré de substitution de terpène théorique visé $\text{DS}_{\text{th}} = n(\text{DHM-NH}_2)/n(\text{CMP})$.

Les CMP greffés (CMP-DHM) ont ensuite été purifiés par précipitation dans l'acétone suivie de plusieurs lavages à l'acétone pour éliminer le terpène libre (non modifié) soluble dans l'acétone (Chapitre VI). Caractérisation du greffage des unités terpène

Des techniques analytiques telles que la résonance magnétique nucléaire (RMN), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et la chromatographie d'exclusion stérique couplée à la diffusion de lumière multiangles (SEC/MALS) ont été utilisées pour mettre en évidence la présence des greffons hydrophobes DHM-NH₂ dans chacun des dérivés CMP-DHM élaborés ainsi que pour quantifier le degré de substitution.

La spectroscopie RMN est une méthode quantitative, dans notre cas elle permet de quantifier les greffons terpéniques apportés au polysaccharide d'étude (CMP). Le degré de substitution en terpène DS_{DMH-NH₂} est défini comme le nombre de mole de terpène par nombre de mole d'unité monosaccharide ; notamment, l'unité anhydroglucose dans le cas d'un dérivé greffé obtenu à partir d'un CMP. Les polymères obtenus après réaction d'amidification avec le terpène aminé ont tout d'abord été caractérisés par RMN du proton.

- ✓ Concernant le spectre du CMP, la Figure 12, montre les pics des protons compris dans l'intervalle [3,1–4,5] ppm correspondant à tous les protons du squelette carboné du CMP, exceptés les protons anomériques (protons a). Ces derniers sont retrouvés entre [5–6] ppm.

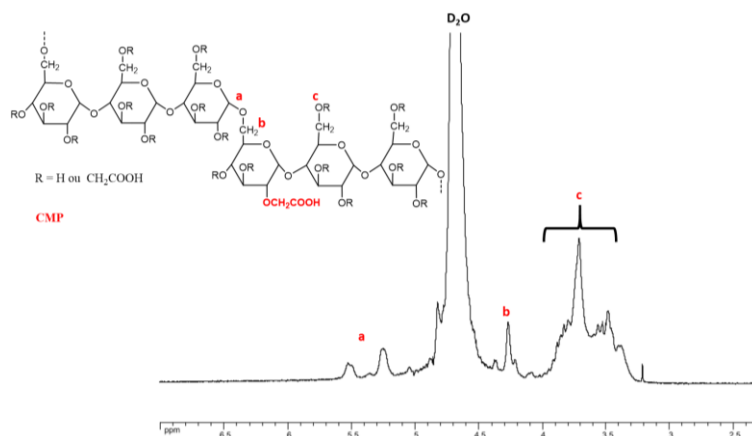


Figure 12 : Analyse RMN 1H du CMP à 85 °C dans D₂O

- ✓ Le spectre RMN proton de DHM-NH₂ (Figure 8) dans le DMSO-d₆ possède plusieurs signaux entre 0,5-2,7 ppm et un signal correspondant aux trois protons de CH₃ retrouvés à 0,6 ppm.

Le spectre RMN du proton du CMP modifié par le terpène est présenté sur la Figure 13. Le spectre RMN¹H montre clairement les signaux caractéristiques des protons terpéniques DHM-NH₂ confirmant ainsi la réalisation du greffage avec succès. Les signaux présents dans l'intervalle [3,1 – 4,5] ppm correspondent aux protons relatifs au squelette carboné du CMP, excepté les protons anomériques (H_k). Ces derniers sont retrouvés entre [5 – 6] ppm. En revanche, le proton CH₂ en position α de carbonyle de la liaison entre le CMP et le DHM-NH₂ sont localisés entre 3,1 et 4,5 ppm (H_j). Par ailleurs, on constate l'apparition d'un nouveau pic entre [0,5-2,7] ppm. Ceux-ci sont propres aux greffons DHM-NH₂ (exemple CH₃ à 0,85 ppm) et confirment bien la présence de ces molécules au sein des produits formés.

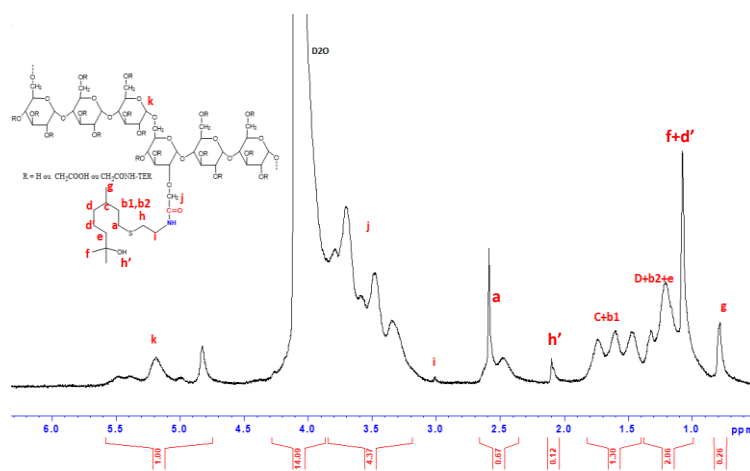


Figure 13 : Spectre RMN¹H de CMP-DHM dans D₂O à 85°C

En outre, la spectroscopie RMN 1H a été réalisée afin de quantifier le greffage des dérivés CMP-DHM. Ainsi, le degré de substitution DS_{DHM-NH_2} correspond au nombre d'unités glycosidiques du CMP substituées par un groupement terpène DHM-NH₂.

Calcul du DS_{DHM-NH_2} par RMN

Dans cette méthode le degré de substitution des chaînes de CMP a été calculé à partir du rapport entre la surface correspondant au signal des trois protons méthyliques du terpène DHM-NH₂ ($\delta_g = 0,85$ ppm) et ceux des trois protons anomériques des trois unités répétitives maltotrioses du CMP ($\delta_k = 4,8 - 5,6$ ppm) en utilisant l'Équation 2.

$$\text{Équation 2 : } DS_{DHM-NH_2} = \left[\frac{I_g(0,85 \text{ ppm})}{3} \right] / \left(\frac{I_k(4,8-5,6)}{3} \right)$$

Avec :

$I_g(0,85 \text{ ppm})$: intégrale du pic correspondant aux 3 protons CH₃(g) du terpène (DHM-NH₂)

$I_k(4,8-5,6)$: intégrale des pics correspondant aux protons anomériques du CMP (trois unités maltotriose)

Le Tableau 3 rassemble les résultats des degrés de substitution des carboxyméthylpullulane par les fonctions terpéniques de type dihydromyrcénol (DS_{DHM-NH_2}) calculés à partir des spectres RMN 1H.

Tableau 3 : Les degrés de substitution des CMP en fonctions du dihydromyrcénol (DS_{DHM-NH_2})

Code	DS_{th}^a	$DS_{DHM-NH_2}^b$
IA37	0.30	0.25
IA37	0.20	0.13
IA37	0.10	0.07
VDV45	0.36	0.31
VDV46	0.24	0.20
VDV47	0.12	0.11

^a DS_{th} : degré de substitution théorique ou visé. ^b DS_{DHM-NH_2} : degré de substitution en DHM-NH₂ calculé par l'Équation 2 à 25 °C.

Le Tableau 3 montre que les DS trouvés par RMN 1H sont très proches des DS théoriques, ce qui confirme que le greffage de terpène DHM-NH₂ sur le CMP s'est réalisé avec une très bonne efficacité. Le Tableau 4 rassemble les résultats obtenus après analyse par RMN des différents dérivés CMP-DHM.

Tableau 4 : Résumé des caractéristiques des carboxyméthylpullulanes modifiés par des greffons terpéniques

Code	CM _x P ^{initial} ^a	DS _{COO-Na+} ^{initial} ^b	DS _{DHM-NH₂} ^c	DS _{COO-Na+} ^{final}	Code final	N amide/ NCOO-Na+ ^{initial} ^d (%)
IA37	CM _{0.34} P	0.34	0.25	0.09	CM _{0.09} P-DHM _{0.25}	73
IA37	CM _{0.34} P	0.34	0.13	0.21	CM _{0.21} P-DHM _{0.13}	38
IA37	CM _{0.34} P	0.34	0.07	0.27	CM _{0.27} P-DHM _{0.07}	20
VDV45	CM _{0.94} P	0.94	0.31	0.63	CM _{0.63} P-DHM _{0.31}	32
VDV46	CM _{0.94} P	0.94	0.20	0.74	CM _{0.74} P-DHM _{0.20}	21
VDV47	CM _{0.94} P	0.94	0.11	0.83	CM _{0.83} P-DHM _{0.11}	12

^a **CM_xP initial** : carboxyméthylpullulane de degré de substitution x en fonctions carboxylate de sodium. **DS_{COO-Na+}** : degré de substitution en fonction carboxylate COO⁻Na⁺. ^c **DS_{DHM-NH₂}**: degré de fonctionnalisation des chaînes de CMP calculé selon l'Équation 2. **DS_{COO-Na+} final** = DS_{COO-Na+} initial - DS_{DHM-NH₂}. **Code final**: le code des dérivés CMP-DHM montre le DS final en terpène et en COO-Na⁺ de chaque copolymère amphiphile. ^d **N amide/ NCOO-Na+ initial** = $n_{\text{AMIDE}}/n_{\text{COO-Na}^+}$ = DS_{DHM final}/ DS_{COO-Na+ initial}.

Analyse des CMP-DHM par spectroscopie RMN DOSY :

Les cartes RMN DOSY représentées sur la Figure 14 et la Figure 15 confirment le greffage covalent du DHM-NH₂ au sein des produits formés. En effet, les coefficients de diffusion correspondant aux signaux RMN proton caractéristiques aux groupes CMP [3,1– 4,5] ppm et ceux de DHM-NH₂ [0,85] ppm apparaissent sur la même ligne dans la dimension de diffusion de la carte DOSY. Ceci confirme que le groupe DHM est lié de manière covalente au squelette CMP sinon la molécule DHM aurait un coefficient de diffusion supérieur à celui du polymère CMP.

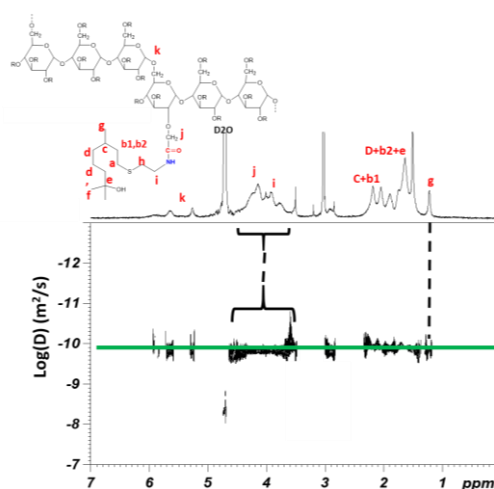


Figure 14 : Analyse RMN DOSY du CM_{0.21}P-DHM_{0.13} (D₂O, 60 °C)

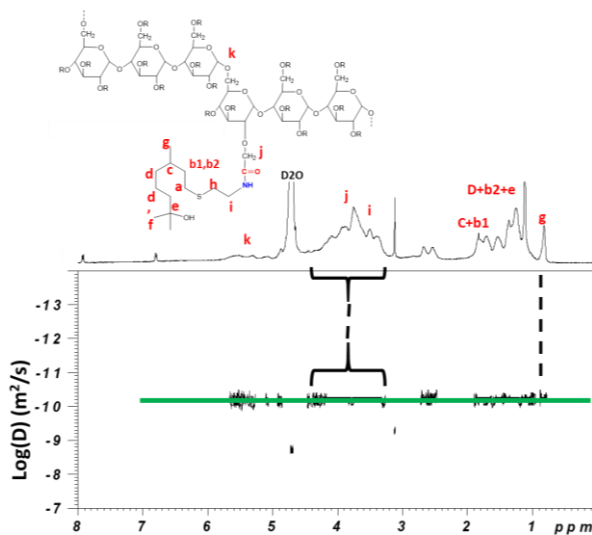
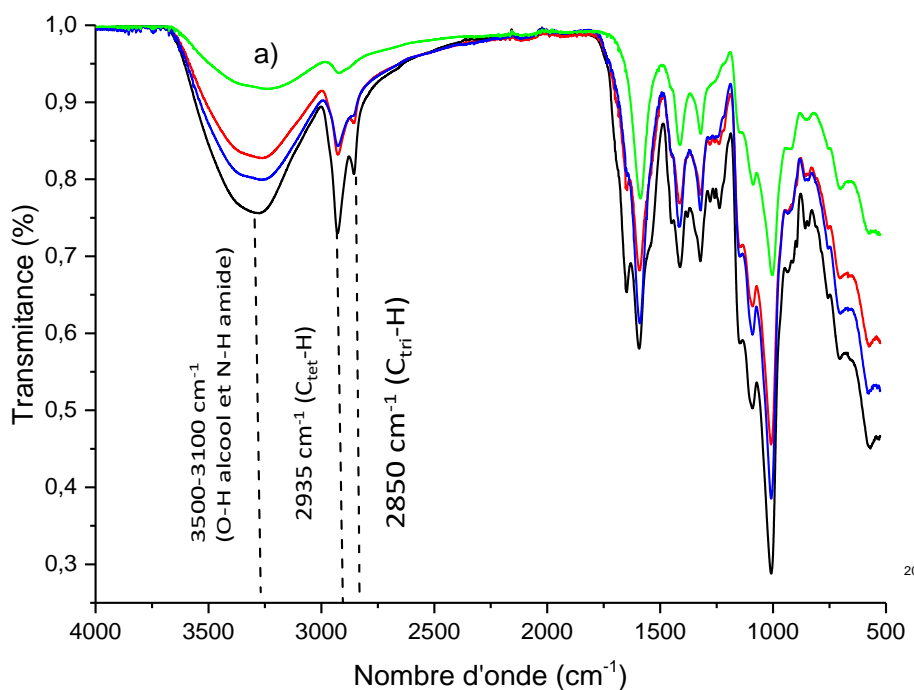


Figure 15 : Analyse RMN DOSY du CM_{0.63}P-DHM_{0.31} (D₂O, 25 °C)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) quant à elle, a été utilisée pour confirmer le greffage du DHM-NH₂ sur le CMP par détection des liens amide formés.

Figure 16 La spectroscopie FTIR a aussi permis de confirmer l'efficacité du greffage du DHM-NH₂ sur le CMP. Le spectre FTIR du CMP (Figure 16, en vert) présente des pics caractéristiques des liaisons O-H entre 3660 et 3000 cm⁻¹, de la liaison C=O du groupement carboxylate de sodium à 1590 cm⁻¹ et de la fonction éther C-O-C à 1010 cm⁻¹.

Les spectres IR des dérivés CMP-DHM (Figure 16) montrent les différentes bandes caractéristiques des liaisons O-H alcool du CMP ainsi que N-H du lien amide entre 3500-3100 cm⁻¹. Les bandes caractéristiques des liaisons C-H du CMP à 2935 cm⁻¹ et des C-H du terpène sont également visibles entre 2935 cm⁻¹ et 2850 cm⁻¹. Les bandes relatives au C=O des liens amide (absente sur le spectre du CMP) et C=O des carboxylates de sodium du CMP sont aussi présentes respectivement à 1647 cm⁻¹ et 1590 cm⁻¹ (Figure 16, b). La bande intense à 1007 cm⁻¹ correspond aux liaisons C-O éther du CMP.



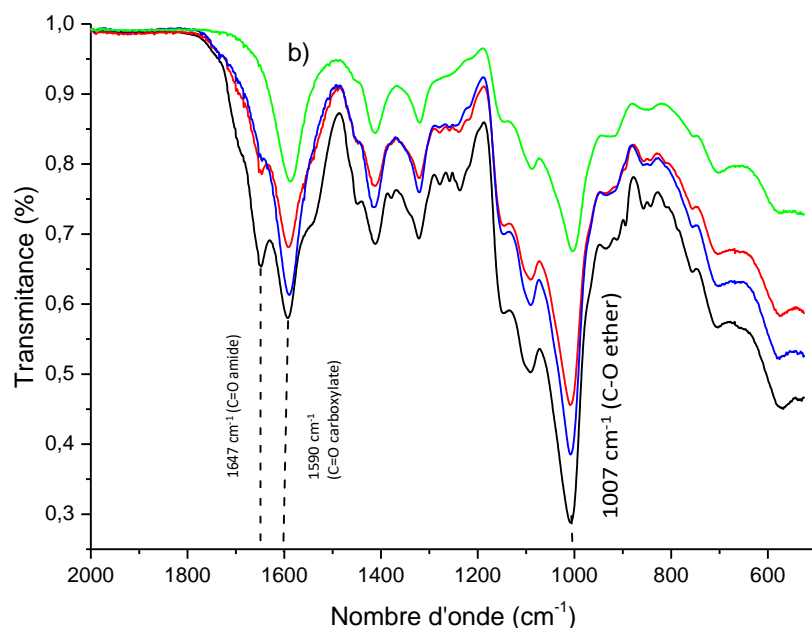


Figure 16 : a) Spectres FTIR du CMP (vert) et des dérivés CMP-DHM, b) agrandissement des spectres de la figure a) entre 2000 et 600 cm^{-1} : (■) CMP (DS=0,9), (■) CM_{0.63}P-DHM_{0.31}, (■) CM_{0.74}P-DHM_{0.20} et (■) CM_{0.83}P-DHM_{0.11}.

II.2.3.1. Analyse des caractéristiques macromoléculaires par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) couplée à la diffusion de la lumière multiangles (MALS)

Les dérivés CMP-DHM ainsi que le CMP précurseur sont dissous dans une solution aqueuse de LiNO_3 à une concentration de 0,1 M (éluant de la SEC) à 10 mg.mL^{-1} : on observe visuellement que plus le DS en terpène est élevé et plus les solutions sont troubles. Les échantillons sont filtrés (filtre $0,45 \mu\text{m}$) avant leur injection ($100 \mu\text{L}$) dans les colonnes. Les trois solutions sont limpides après filtration : il y a des pertes de matière au cours de la filtration (la perte est d'autant plus importante que le DS est élevé). Cette perte de masse est confirmée par l'analyse (voir colonne « masse récupérée » dans le Tableau 5) qui peut aussi être due soit à une mauvaise séparation et élution des chaînes ou à une rétention d'agrégats dans la pré-colonne ou les colonnes. Cette perte de masse est d'autant plus importante que le DS en DHM est élevé.

Les chromatogrammes présentés en Figure 17 montrent les courbes enregistrées avec le détecteur réfractomètre (traits pointillés) et le détecteur diffusion de lumière (angle 90° , traits pleins) en fonction du volume d'élution.

On constate la présence d'agrégats de très fortes masses molaires (supérieur au million) sur chaque échantillon (signal LS important aux faibles volumes d'éluion) mais à de très faibles concentrations (signal du réfractomètre correspondant très faible). Ces agrégats résultent de l'apparition d'interactions hydrophobes intermoléculaires entre greffons terpéniques.

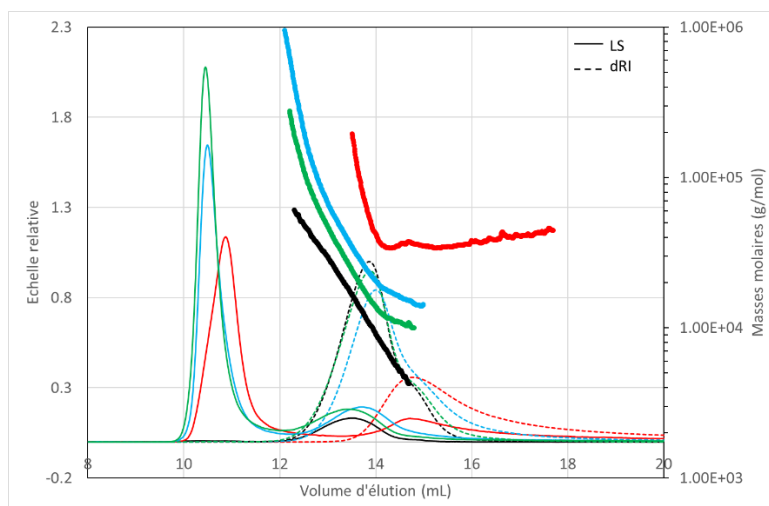


Figure 17 : Chromatogrammes SEC/MALS du CMP initial et des dérivés CMP-DHM (LiNO₃ 0,1 M ; 25 °C), (—) LS ,RI CMP, (—) LS ,RI CM_{0.63}P-DHM_{0.31}, (—) LS,RI CM_{0.74}P-DHM_{0.20}, (—) LS, RI CM_{0.83}P-DHM_{0.11}

On constate également une mauvaise séparation des dérivés greffés aux forts volumes d'éluion, notamment pour les traces du réfractomètre et plus particulièrement pour le CM_{0.63}P-DHM_{0.31} avec le degré de substitution le plus élevé. Les masses molaires sont représentées sur l'axe de droite. Elles montrent clairement que le dérivé le plus greffé est très mal séparé comparé aux deux autres. En effet on observe que les masses molaires ne varient plus en fonction du volume d'éluion entre 14 et 18 mL. Seules les macromolécules sortant avant 14 mL sont éluées en fonction de leur masse molaire. Pour les deux autres dérivés greffés, la séparation est correcte.

La ligne SEC/MALS est également reliée à un détecteur viscosimètre, qui permet de déterminer les viscosités intrinsèques des échantillons (grâce au logiciel Astra 6.1). On observe une diminution de la viscosité intrinsèque lorsque le DS en DHM-NH₂ augmente, ce qui traduit une compaction des chaînes de polymère.

Tableau 5 : Viscosité intrinsèque

	Masse récupérée (%)	Viscosité intrinsèque ^a (ml.g ⁻¹)
CMP DS=0.94	77.3	16.2
CM _{0.63} P-DHM _{0.31}	49.9	6.9
CM _{0.74} P-DHM _{0.20}	70.1	12.8
CM _{0.83} P-DHM _{0.11}	78.5	15.1

^a $[\eta]_w$ « intrinsic viscosity moment »

Les masses molaires sont calculées uniquement à partir du pic significatif du signal réfractométrique (entre 12 et 16 mL environ, selon l'échantillon). Une augmentation logique des masses molaires M_n et M_w est observée pour chaque dérivé par rapport au précurseur CMP (Tableau 6).

Nous avons calculé le DP_n de chaque échantillon (comme étant le rapport de la masse molaire moyenne en nombre sur la masse molaire d'un motif de répétition, en tenant compte du DS_{DHM-NH₂}) afin de savoir si une dégradation des masses molaires se produit ou si une agrégation des chaînes a lieu. Le Tableau 6 montre une augmentation du DP calculé si le taux de greffage en groupement terpénique augmente. Théoriquement, le DP_n des échantillons devrait être constant, quel que soit le taux de greffage, et égal à celui du CMP initial (soit 45). Néanmoins, les DP_n calculés augmentent avec le DS en DHM-NH₂ notamment car la M_n mesurée augmente considérablement avec le DS. Nous expliquons cela par la présence d'agrégats compacts dus à des interactions intermoléculaires entre greffons terpéniques.

Les valeurs expérimentales des DP calculés permettent également de montrer que la réaction chimique n'est *a priori* pas dégradante puisque le DP_n ne diminue pas, les chaînes ne sont pas coupées.

Tableau 6 : Masses molaires de la fraction soluble de dérivées CMP-DHM et leur précurseur et DP_n calculé.

	M_n (kg.mol ⁻¹)	M_w (kg.mol ⁻¹)	\bar{D} (Mw/Mn)	M_{AGUth} (g.mol ⁻¹)	DP _n calc
CMP DS=0,94	10.6	14.5	1.36	237	45
CM _{0.63} P-DHM _{0.31}	37.0	37.9	1.02	272	136

CM _{0.74} P-DHM _{0.20}	21.8	28.6	1.31	259	84
CM _{0.83} P-DHM _{0.11}	17.2	24.1	1.40	249	69

M_n, **M_w** sont les masses molaires moyennes en nombre et en masse (respectivement) obtenues en utilisant une valeur d'indice d'incrémentement dn/dc égale à 0,140 pour tous les dérivés. **M_{AGU th}** est la masse molaire théorique d'un motif de répétition. $M_{AGU\ th} = 162 + 80 \times DS_{COO-Na^{++}} + 193 \times DS_{DHM-NH_2}$. **DP_{n,calc}** est le DP_n calculé à partir de M_n et M_{AGU th} (**DP_{n,calc}**=M_n/M_{AGU th}).

Les mesures de viscosité intrinsèque effectuées (Tableau 5) montrent également la compaction des chaînes de copolymère amphiphile CMP-DHM comparé au précurseur hydrosoluble CMP car la viscosité intrinsèque diminue d'autant plus que le DHM-NH₂ augmente passant de 16,2 ml.g⁻¹ pour le précurseur à 6,9 ml.g⁻¹ pour le CM_{0.63}P-DHM_{0.31} le plus greffé. Néanmoins ces valeurs ne peuvent pas être considérées comme représentatives d'une pelote isolée en raison de la présence des agrégats compacts.

En conclusion sur les analyses des CMP-DHM par SEC/MALS/Viscosimètre, on constate l'existence de différentes populations : des gros agrégats (supérieur au million mais en concentration très faible selon le signal réfractomètre) et des agrégats compacts (autour de 10-40 kDa). La présence de ces agrégats dépend aussi du taux de greffage : plus il augmente et plus les agrégats sont présents. Ces agrégats sont dus aux interactions intermoléculaires entre les greffons hydrophobes de terpène. Ces analyses confirment le succès du greffage puisque les dérivés CMP-DHM présentent bien un comportement amphiphile en solution aqueuse mais les valeurs des masses molaires sont à prendre avec beaucoup de précautions car elles ne sont représentatives que d'une partie des chaînes en solution aqueuse.

II.2.4. Conclusion

L'ensemble des caractérisations réalisées sur les dérivés CMP-DHM convergent et montrent que la synthèse des copolymères amphiphiles a été réalisée avec succès. En effet, on peut résumer ces résultats dans les quatre points importants suivants :

- ✓ L'analyse RMN 1H des copolymères purifiés montre bien la présence des signaux caractéristiques des greffons terpéniques DHM-NH₂ par l'apparition d'un signal caractéristique entre [0,5-2,7] ppm sur le spectre RMN 1H des CMP-DHM.

- ✓ Les analyses RMN 1H DOSY confirment le greffage du DHM-NH₂ par l'existence d'un coefficient de diffusion unique liée aux signaux RMN 1H caractéristiques des deux entités CMP et DHM.
- ✓ Les spectres FTIR des copolymères purifiés montrent bien le greffage effectif du CMP par le terpène (DHM-NH₂) car les bandes caractéristiques de la liaison amide sont présentes et leur intensité augmente si le taux de greffage augmente.
- ✓ Les analyses SEC/MALS/Viscosimètre des différents dérivés CMP-DHM synthétisés montrent la présence d'agrégats dont la proportion augmente avec le taux de greffage. Les mesures de la viscosité intrinsèque montrent la présence d'interactions hydrophobes intermoléculaires. Pour le DS le plus élevé en DHM hydrophobe (DS = 0.31), une diminution de la viscosité peut révéler aussi des interactions intramoléculaires à l'origine de la compaction des chaînes. Ces interactions hydrophobes sont donc certainement à l'origine d'interactions intermoléculaires favorisant la présence d'agrégats visibles en diffusion de lumière et à l'origine d'une fraction de chaînes insoluble dans la solution aqueuse (solutions troubles filtrées).

Dans la suite de ce travail, nous nous intéresserons à l'efficacité de stabilisation des copolymères amphiphiles biosourcés CMP-DHM qui seront utilisés comme stabilisants de la polymérisation en miniémulsion du myrcène comme monomère biosourcé ou de la copolymérisation du styrène et du myrcène.

II.3. Polymérisation en miniémulsion du styrène et/ou myrcène en utilisant des copolymères amphiphiles CMP-DHM comme stabilisants macromoléculaires

L'objectif principal de cette partie de ce chapitre est de synthétiser des latex par polymérisation en miniémulsion du myrcène et/ou du styrène (Figure 18) stabilisée par des copolymères amphiphiles à base CMP-DHM synthétisés dans la précédente partie (II-2).

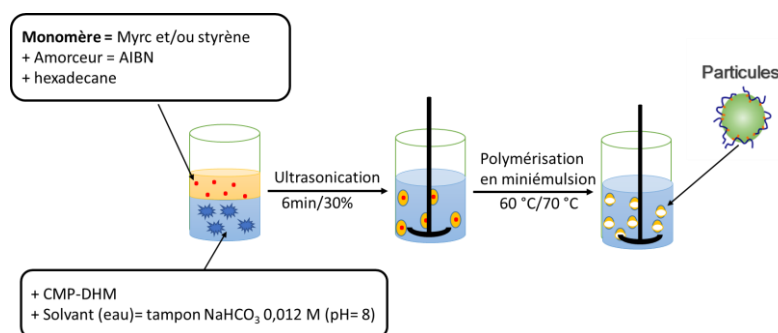


Figure 18 : Synthèse de latex par la polymérisation en miniémulsion du myrcène et/ou du styrène en utilisant des dérivés CMP-DHM amphiphiles comme stabilisants macromoléculaires.

Notre but est d'étudier l'effet de la structure du copolymère en termes de taux de charges anioniques (degré de substitution en fonctions carboxylate de sodium, DS_{COO^-}) et du taux de greffons hydrophobes (degré de substitution en fonction dihydromyrcénol, $\text{DS}_{\text{DHM-NH}_2}$) sur l'efficacité de stabilisation de la polymérisation en miniémulsion du styrène et/ou du myrcène. L'efficacité de ces nouveaux stabilisants sera évaluée dans un premier temps pour la synthèse de latex de polystyrène puisque la polymérisation en miniémulsion du styrène a été largement décrite dans la littérature. Étant-donné que l'objectif final est la synthèse de latex complètement biosourcés, nous étudierons tout d'abord la copolymérisation de 50% de styrène avec 50% de myrcène comme monomère biosourcé ensuite l'homopolymérisation du myrcène par polymérisation en miniémulsion.

II.3.1. Polymérisation en miniémulsion du styrène stabilisée par les copolymères amphiphiles CMP-DHM.

Les copolymères amphiphiles greffés CMP-DHM à base de CMP, présentant un degré de substitution initial en fonctions méthylcarboxylate de sodium fixe égal à 0,34 (voir synthèse en partie II-2) et différents degrés de substitution en fonctions DHM-NH₂ par unité glucosidique, ont été utilisés comme stabilisants de la polymérisation radicalaire en miniémulsion du styrène (Tableau 7). Les conditions expérimentales de la polymérisation sont rassemblées dans ce tableau ainsi que la conversion finale et les caractéristiques colloïdales obtenues par diffusion dynamique de la lumière (DLS).

Tableau 7 : Résumé des conditions initiales et des résultats de la polymérisation en miniémulsion du styrène stabilisée par les copolymères CMP-DHM avec 2 wt-% de stabilisant par rapport au styrène.

Exp	Stabilisant	[AIBN] (mol.L ⁻¹ latex)	T (°C)	τ_{th}^a (wt%)	Conv ^b (%)	τ_{final}^c (wt%)	$\tau_{amorreur}^d$ (wt-%)	$\tau_{coagulum}^e$ (%)	Dh ^f (nm)	PDI ^g	Np ^h (L ⁻¹ (latex))
IA94	CM _{0.27} P-DHM _{0.07}	6.43×10 ⁻³	60	20	86	17	0.55	0	298	0.43	1.10 × 10 ¹⁶
IA95	CM _{0.09} P-DHM _{0.25}	5.88 × 10 ⁻³	60	20	54	11	0.51	0	255 / 3870	-	1.16 × 10 ¹⁶
IA99	CM _{0.21} P-DHM _{0.13}	5.88 × 10 ⁻³	60	20	89	18	0.51	0	224	0.05	2.81 × 10 ¹⁶
IA39	CM _{0.21} P-DHM _{0.13}	5.88 × 10 ⁻³	70	20	93	19	0.51	0	210	0.08	3.50 × 10 ¹⁶

Conditions initiales : AIBN= amorceur, temps de la polymérisation = 6 h, 2,55% en poids de hydrophobe hexadécane vs styrène, pH ~ 9 (voir chapitre VI pour les détails du mode opératoire (VI.2.1.4)). **a** τ_{th} : taux de solide théorique à 100% de conversion en monomère (chapitre VI, équation 2). **b** Conversion en monomère déterminée par gravimétrie (chapitre VI, équation 1). **c** τ_{final} : taux de solide final, $\tau_{final} = \tau_{mono} \times Conv + \tau_{CMP-DHM} + \tau_{initiator}$. **d** Taux d'amorceur par rapport au styrène. $\tau_{amorreur} = \frac{m(AIBN)}{m(styrène)} \times 100$. **e** Pourcentage de coagulum former pour certaines polymérisations (chapitre VI, équation 3), **f** Diamètre hydrodynamique du latex final mesuré par DLS avec [latex]= 0,05 g.L⁻¹. **g** PDI : Indice de polydispersité du diamètre des particules. **h** Nombre de particules de latex final Np (.L⁻¹ (latex)) calculé en utilisant l'équation 4 (chapitre VI), il est à noter ici que nous avons occulté la population d'agrégats qui ne sont pas visibles sur la distribution en nombre.

Nous avons utilisé le mode opératoire présenté dans le chapitre VI sachant que le co-stabilisant est l'hexadécane. Afin d'obtenir des gouttelettes de faibles tailles, la pré-émulsion monomère dans l'eau est soumise à un cisaillement par ultrasonification.

Nous avons rapporté sur la Figure 19 la cinétique de polymérisation en miniémulsion du styrène effectuée avec trois stabilisants CMP-DHM de DS en terpène. Pour chaque copolymère, la réaction de polymérisation a été réalisée à deux températures différentes ($T = 60^{\circ}\text{C}$ et 70°C).

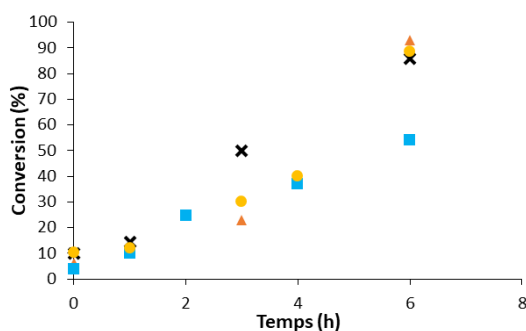


Figure 19 : Conversion du styrène en fonction du temps pour la polymérisation en miniémulsion du styrène effectuée à 60 ou 70 °C, avec 2% en masse de stabilisant CMP-DHM par rapport à la masse (Tableau 7). ■ IA95 ($\text{CM}_{0.09}\text{P-DHM}_{0.25}$, 60 °C). ● IA99 ($\text{CM}_{0.21}\text{P-DHM}_{0.13}$, 60 °C). ✕ IA94 ($\text{CM}_{0.27}\text{P-DHM}_{0.07}$, 60 °C). ▲ IA39 ($\text{CM}_{0.21}\text{P-DHM}_{0.13}$, 70 °C).

Pour avoir l'effet de la température sur la polymérisation, nous avons classé les résultats obtenus en deux types en comparant deux latex stabilisés avec même stabilisant CMP-DHM (DS_{COO} et $\text{DS}_{\text{DHM-NH}_2}$ sont fixés) à deux températures différentes. Les manipulations IA39 ($\text{CM}_{0.21}\text{P-DHM}_{0.13}$) et IA99 ($\text{CM}_{0.21}\text{P-DHM}_{0.13}$) montrent des conversions en monomère quasiment identiques au bout de 6 h pour les deux polymérisations (Figure 19). Ceci est un peu surprenant au vu de la différence des valeurs des constantes de vitesse de décomposition (k_d) de l'amorceur AIBN à ces deux températures ($k_{d,60^{\circ}\text{C}} = 9.4 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ à 60°C et $k_{d,70^{\circ}\text{C}} = 3.8 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ à 70°C)²⁵ et de ce fait des valeurs différentes des temps de demi-vie de l'amorceur AIBN, respectivement de 20 h à 60°C et 5 h à 70°C . Néanmoins, le nombre de points cinétique n'est pas suffisant pour discuter de l'allure de l'évolution de la conversion en fonction du temps. D'après la Figure 20 l'analyse DLS montre une très bonne stabilité pour les latex finaux et une seule population.

L'étude de l'effet de $\text{DS}_{\text{DHM-NH}_2}$ sur la polymérisation en miniémulsion du styrène est très importante. Pour bien percevoir cet impact on a comparé les différents latex obtenus avec les copolymères de différents $\text{DS}_{\text{DHM-NH}_2}$ et de DS_{COO} à une même température. Ainsi, avec le copolymère $\text{CM}_{0.21}\text{P-DHM}_{0.13}$ la conversion en monomère après 6 h de polymérisation à 60°C

est proche de 90 % alors qu'avec le copolymère $CM_{0.09}P\text{-DHM}_{0.25}$ présentant un DS supérieur en DHM on a obtenu une conversion plus faible avec la présence d'agrégats en DLS ce qui est dû à une faible efficacité de stabilisation.

Cette étude sur les différents paramètres qui influent sur la polymérisation en miniémulsion du styrène a montré que le stabilisant le plus efficace pour cette réaction est le $CM_{0.21}P\text{-DHM}_{0.13}$ du fait qu'il a permis d'obtenir un latex stable et une conversion plus élevée à 70 °C.

Les latex stables ont été récupérés après 6 heures et les diamètres finaux des particules de latex sont regroupés dans le Tableau 7. La Figure 20 montre la distribution de tailles des particules des latex obtenus par diffusion de lumière dynamique.

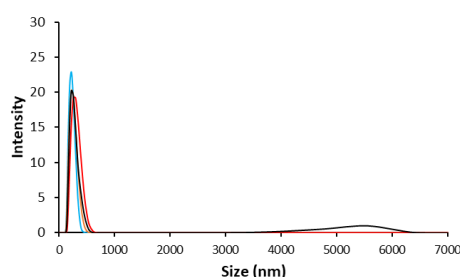


Figure 20 : Distribution des diamètres hydrodynamique (représentée en intensité) des particules de latex de polystyrène. [Latex] = 0,05 g.L⁻¹(Tableau 7). — IA94 ($CM_{0.27}P\text{-DHM}_{0.07}$, 60 °C). — IA39 ($CM_{0.21}P\text{-DHM}_{0.13}$, 70 °C). — IA95 ($CM_{0.09}P\text{-DHM}_{0.25}$, 60 °C). — IA99 ($CM_{0.21}P\text{-DHM}_{0.13}$, 60 °C).

Après avoir étudié la cinétique de la polymérisation en miniémulsion du styrène, nous avons analysé les caractéristiques colloïdales (stabilité, taille, morphologie) du latex stabilisé avec les copolymères amphiphiles CMP-DHM.

Les latex de polystyrène stabilisés par 2 % massique de copolymères CMP-DHM ont été analysés par microscopie à force atomique (AFM). Les Figure 21 et Figure 22 montrent les images topographiques des échantillons IA94 et IA99.

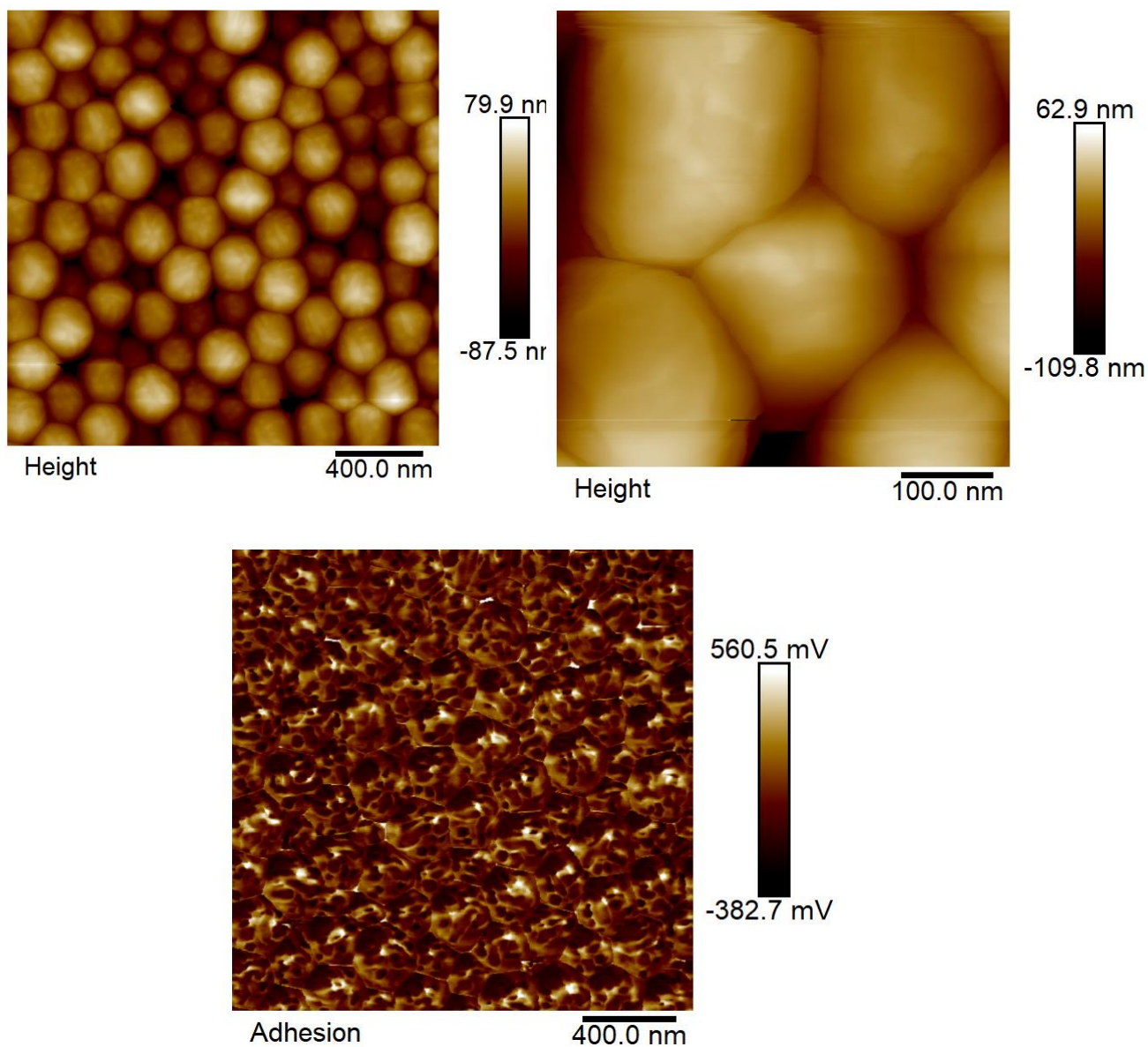


Figure 21 : Images AFM du latex de PS stabilisé avec le stabilisant $CM_{0.27}P-DHM_{0.07}$ (voir latex IA94, Tableau 7)

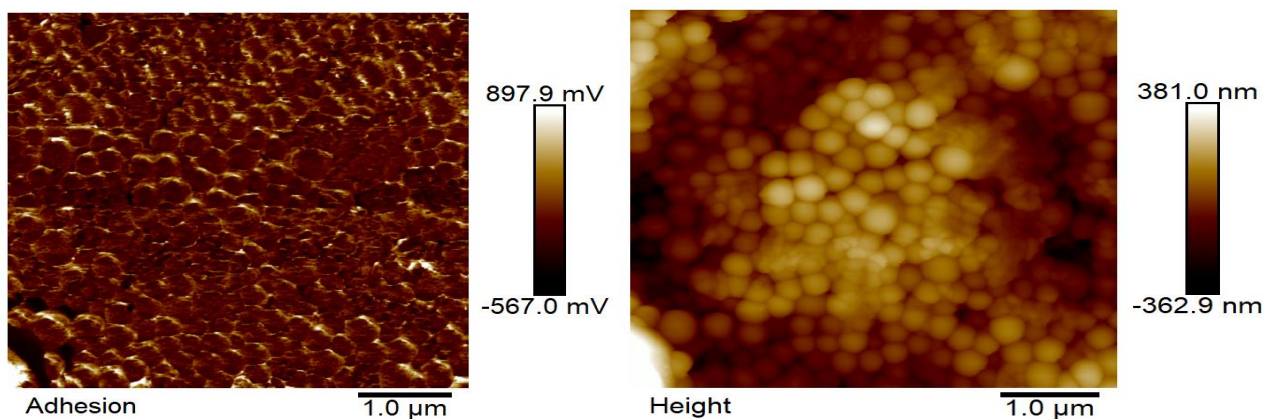


Figure 22 : Image AFM du latex stabilisé avec le stabilisant $CM_{0.21}P-DHM_{0.13}$ (voir latex IA99, Tableau 7)

Les images AFM des latex montrent que les colloïdes de polystyrène sont de forme sphérique et nous pouvons apercevoir des petits nodules d'environ 40 nm de diamètre à la surface des particules (Figure 21, Figure 22). Des travaux précédents reportés dans la thèse de H. Sfeir²⁶ avaient montré la présence de nodules similaires à la surface de latex de PS synthétisés par polymérisation en miniémulsion à partir de copolymères amphiphiles à base de dextrane ou de poly(acrylate de sodium) modifiés de manière hydrophobe par des groupes terpéniques. Il a été montré par Hao *et al.*²⁷ que des copolymères de poly (acrylate de sodium) de masse molaire environ 250 000 g.mol⁻¹, ces copolymères modifiés de manière hydrophobe par des groupes dodécyle pouvaient s'auto-assembler dans l'eau par des interactions hydrophobes intra-chaîne pour produire des micelles unimoléculaires de diamètre environ 20-30 nm.

II.3.2. Copolymérisation statistique du styrène et du myrcène par polymérisation en miniémulsion stabilisée par les copolymères CMP-DHM

L'objectif principal de cette partie est d'évaluer l'effet de l'introduction de 50 % en masse du myrcène comme monomère biosourcé dans la synthèse des latex par polymérisation en miniémulsion. Le Tableau 8 montre les conditions initiales de la polymérisation ainsi que les résultats obtenus par analyse des différents latex obtenus. Le protocole de synthèse et de purification du monomère myrcène sont reportés dans le chapitre VI.

Tableau 8 : Résumé des résultats de la copolymérisation en miniémulsion du myrcène (Myrc) et du styrène (S) stabilisé CMP-DHM avec 2 wt-% de stabilisant par rapport au styrène.

Exp	Stabilisant	[AIBN] ₀ (mol.L ⁻¹ latex)	τ_{th}^a (%)	Conv ^b (%)	τ_{final}^c (%)	DS COO-Na+	$\tau_{amorceur}^d$ (wt-%)	$\tau_{coagulum}^e$ (%)	Dh ^f (nm)	PDI ^g	Np ^h (L ⁻¹ (latex))
IA141	CM _{0.63} P-DHM _{0.31}	6.48×10^{-3}	22	92	21	0.94	0,51	0	217/2094	0,34	3.83×10^{16}
IA144	CM _{0.74} P-DHM _{0.20}	6.77×10^{-3}	23	91	21	0.94	0,51	0	293/5220	0.25	1.58×10^{16}
IA145	CM _{0.83} P-DHM _{0.11}	6.96×10^{-3}	23	84	20	0.94	0,53	0	249	0.02	2.37×10^{16}
IA147	CM _{0.21} P-DHM _{0.13}	6.68×10^{-3}	23	80	19	0.34	0,50	0	243	0.09	2.56×10^{16}

Conditions initiales : AIBN = amorceur , temps de la polymérisation = 20h, $n_{hexadecane}/n_{styrene} = 0.025$, pH ~ 9, T = 70 °C (voir chapitre VI pour les détails du mode opératoire (VI.2.1.4)), 50:50 (wt : wt) rapports massiques du mélange de monomère initial (Myrc : S) ($f_{Myrc} = 0.43$ et $f_S = 0.57$ sont les fractions molaires du myrcène et du styrène). ^a τ_{th} : taux de solide théorique à conversion complète en monomère (chapitre VI, équation 2). ^b conv : conversion en monomère déterminée par gravimétrie (chapitre VI, équation 1). ^c τ_{final} : taux de solide en tenant compte de la conversion ($\tau_{final} = \tau_{mono} \times Conv + \tau_{CMP-DHM} + \tau_{initiator}$), ^d $\tau_{amorceur} = \frac{m(AIBN)}{(m(styrène) + m(myrcène))} \times 100$. ^e pourcentage de coagulum former pour certains polymérisations (chapitre VI, équation 3). ^f Diamètre hydrodynamique du latex final mesuré par DLS avec [latex] = 0,05g.L⁻¹. ^g indice de polydispersité de diamètre des particules. ^h Nombre de particules de latex final Np (L⁻¹ (latex)) calculé en utilisant l'équation 4 (chapitre VI), il est à noter ici que nous avons occulté la population d'agrégats qui ne sont pas visibles sur la distribution en nombre

Nous avons rapporté sur la Figure 23 l'évolution de la conversion globale en monomères en fonction du temps pour la copolymérisation du myrcène et du styrène stabilisée par différents copolymères amphiphiles CMP-DHM. Les conversions en monomères sont calculées par gravimétrie (voir chapitre VI) et les conversions finales à 20 h de polymérisation varient entre 80 % et 92 %. Les profils de conversion en fonction du temps sont très proches quel que soit le degré de substitution en unité terpène hydrophobe ou le taux de charges anioniques en fonctions carboxylate de sodium du squelette carboxyméthylpullulane.

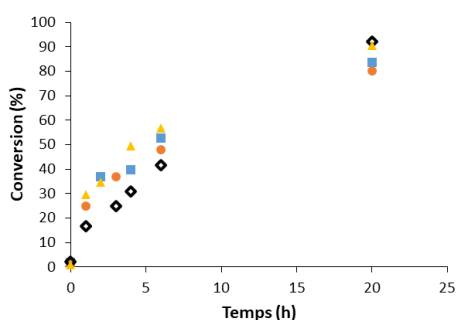


Figure 23 : Conversion globale en monomère en fonction du temps pour la copolymérisation en miniémulsion du myrcène (Myrc) et du styrène (S) (Tableau 8) effectuée à 70 ° C ($f_{0, \text{Myrc}} = 0.5$). ■ IA145 (CM_{0.83}P-DHM_{0.11}). ● IA147 (CM_{0.21}P-DHM_{0.13}). ◇ IA141 (CM_{0.63}P-DHM_{0.31}). ▲ IA144 (CM_{0.74}P-DHM_{0.20}).

Les résultats des analyses des dispersions de colloïdes polymères par diffusion dynamique de la lumière sont représentés dans la Figure 24.

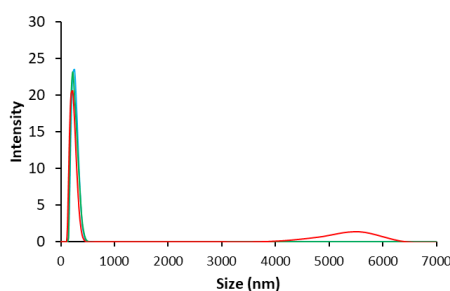


Figure 24 : Distribution des diamètres hydrodynamiques (représentée en intensité) des particules de latex de poly (styrène-co-myrcène). [Latex]₀ = 0,05 g.L⁻¹. — IA141 (CM_{0.63}P-DHM_{0.31}). — IA145 (CM_{0.83}P-DHM_{0.11}). — IA147 (CM_{0.21}P-DHM_{0.13}).

Afin d'évaluer l'effet du degré de substitution du polysaccharide en fonctions carboxylate de sodium, nous avons choisi de comparer la synthèse de deux latex synthétisés en utilisant deux copolymères stabilisants avec un DS en terpène similaire de 11-13 % mais des valeurs de DS_{COO-Na+} variables (voir latex IA145 et IA147, Tableau 8). Comme le montre la Figure 23, la conversion suit un profil similaire et les distributions des diamètres hydrodynamique sont

quasiment identiques (Figure 24). Ainsi, le taux de greffage en fonctions carboxylate de sodium a peu d'effet sur les caractéristiques colloïdales des latex dans cette gamme de $DS_{\text{COO-Na}^+}$ entre 0,29 et 0,83.

Nous avons par la suite comparé l'effet du degré de substitution en groupements hydrophobes terpéniques DHM, pour un $DS_{\text{COO-Na}^+}$ compris entre 0,63 et 0,83, sur la copolymérisation en miniémulsion du myrcène et du styrène. Les résultats cinétiques et les caractéristiques colloïdales des latex IA141, IA144 et IA145 sont reportés dans les figures 23 et 24 (Tableau 8). Nous pouvons conclure que la variation du DS en fonctions carboxylate de sodium n'influe quasiment pas la copolymérisation en miniémulsion S/Myrc alors qu'une augmentation du DS en terpène à 0.3 affecte légèrement la stabilité des latex finaux obtenus (formation des agrégats).

II.3.3. Polymérisation en miniémulsion du myrcène stabilisé par les copolymères amphiphiles CMP-DHM

Comme indiqué dans l'introduction de ce chapitre, l'objectif ultime était la synthèse de latex entièrement biosourcés à partir du monomère biosourcé myrcène (Myrc) et des copolymères amphiphiles biosourcés CMP-DHM intégrant un squelette polysaccharide (pullulane) et des greffons terpéniques (voir synthèse en partie II.B). Nous avons donc dans cette dernière partie étudié la polymérisation en miniémulsion du myrcène stabilisée par 3 copolymères amphiphiles de CMP-DHM de DS en terpène variable et préparés à partir d'un pullulane de $DS_{\text{COO-Na}^+}$ égal à 0.94. Comme pour les parties précédentes, la comparaison sera réalisée avec un copolymère stabilisant contenant un nombre inférieur de charges anioniques COO^-Na^+ (Tableau 9). Les conditions expérimentales de polymérisation et les caractéristiques finales des latex sont rassemblées dans le Tableau 9. Nous avons reporté sur la Figure 25 les cinétiques des polymérisations en miniémulsion du myrcène.

Tableau 9 : Résumé des résultats de la polymérisation en miniémulsion du myrcène stabilisée par les copolymères CMP-DHM

Exp	Stabilisant	[KPS] (mol.L ⁻¹ latex)	τ_{th}^a (%)	Conv ^b (%)	τ_{final}^c (%)	DS COO-Na+	wt% ^d	$\tau_{amorçeur}^e$ (wt-%)	$\tau_{coagulum}^f$ (%)	Dh ^g (nm)	PDI ^h	Np ^k (L ⁻¹ (latex))
IA118	CM _{0,21} P-DHM _{0,13}	4.01×10 ⁻³	21	42	9	0.34	2	0.57	2.50	83/440	0,77	-
IA140	CM _{0,63} P-DHM _{0,31}	4.08×10 ⁻³	20	63	13	0.94	2	0.59	55	193/4729	0,24	-
IA151	CM _{0,74} P-DHM _{0,20}	3.87 ×10 ⁻³	20.50	55	12	0.94	4	0.56	0	243	0.09	1.61 × 10 ¹⁶
IA149	CM _{0,83} P-DHM _{0,11}	3.87×10 ⁻³	20.5	68	14	0.94	4	0.55	0	291/3337	0.36	2.86 × 10 ¹⁶

Conditions initiales : KPS = initiateur, temps de la polymérisation = 20 h, 2,55 % en poids de co-stabilisant hexadécane vs styrène, pH ~ 9, T=70°C

(voir chapitre VI pour les détails du mode opératoire (VI.2.1.4)). ^a τ_{th} : taux de solide théorique à conversion complète en monomère (chapitre VI,

équation 2). ^b conv : conversion en monomère déterminée par gravimétrie (chapitre VI, équation 1). ^c τ_{final} : taux de solide en tenant compte de la

conversion ($\tau_{final} = \tau_{mono} \times Conv + \tau_{CMP-DHM} + \tau_{initiator}$). ^d wt% : rapport massique de stabilisant par rapport au myrcène. ^e $\tau_{amorçeur} =$

$\frac{m(KPS)}{m(myrcène)} \times 100$. ^f pourcentage de coagulum former pour certaines polymérisations (chapitre VI, équation 3). ^g Diamètre hydrodynamique du latex

final mesuré par DLS avec une concentration de 0,05g.L⁻¹. ^h indice de polydispersité de diamètre des particules. ^k Nombre de particules de latex

final Np (.L⁻¹ (latex)) calculé en utilisant l'équation 4 (chapitre VI), il est à noter ici que nous avons occulté la population d'agrégats qui ne sont pas visibles sur la distribution en nombre.

Il faut souligner que les cinétiques de polymérisation ne peuvent pas être directement comparées à celles de la polymérisation en miniémulsion intégrant du styrène qui est décrite dans les deux parties précédentes car l'AIBN, amorceur organosoluble soluble dans le styrène et dans le mélange S/Myrc, est insoluble dans le myrcène seul. Ainsi, pour contourner ce problème, la polymérisation en miniémulsion du myrcène a été amorcée par le persulfate de potassium (KPS) comme amorceur soluble dans l'eau. Nous rappelons qu'en polymérisation en miniémulsion, la nucléation reste une nucléation de gouttelettes même dans le cas de l'utilisation d'un amorceur hydrosoluble avec une diffusion des oligo-radicaux de la phase aqueuse vers les gouttelettes de monomère.²⁸ Avec le myrcène, quel que soit le copolymère utilisé, une conversion incomplète a été obtenue (entre 42 % et 68 % (Figure 25)) après 20 h de polymérisation.

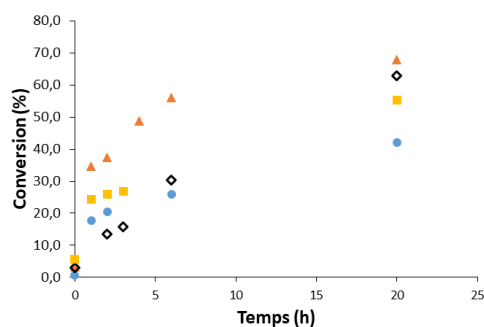


Figure 25 : Conversion du myrcène en fonction du temps pour la polymérisation en miniémulsion du myrcène effectuée à 70 ° C. ● IA118 (CM_{0.21}P-DHM_{0.13}). ◇ IA140 (CM_{0.63}P-DHM_{0.31}). ■ IA151 (CM_{0.74}P-DHM_{0.20}). ▲ IA149 (CM_{0.83}P-DHM_{0.11}).

Ces résultats sont en accord avec la polymérisation des diènes qui présentent des constantes de vitesse de réaction d'environ 1,5 à 2,0 fois plus faible que celle du styrène.²⁹ Nous pouvons remarquer qu'alors que le DS initial en fonction carboxylate de sodium a peu d'effet sur les cinétiques de polymérisation en miniémulsion du styrène et de copolymérisation du styrène avec le myrcène (Figure 25, Figure 23). En revanche, le DS_{COO-Na+} a un effet plus prononcé sur l'homopolymérisation du myrcène. En effet, le copolymère CM_{0.21}P-DHM_{0.13} (Tableau 9) n'est pas très efficace puisque la conversion en myrcène plafonne à 40% (latex IA118, Figure 25 et Tableau 9) et le latex montre deux populations par analyse DLS (Figure 26) alors que le copolymère CM_{0.63}P-DHM_{0.31} avec un DS plus élevé en fonctions carboxylate de sodium permet d'atteindre un taux de conversion supérieur, signe d'une meilleure stabilisation et d'un

nombre plus élevé de particules (Tableau 9). Néanmoins, ce copolymère conduit à un latex présentant un taux de coagulum très élevé (55%).

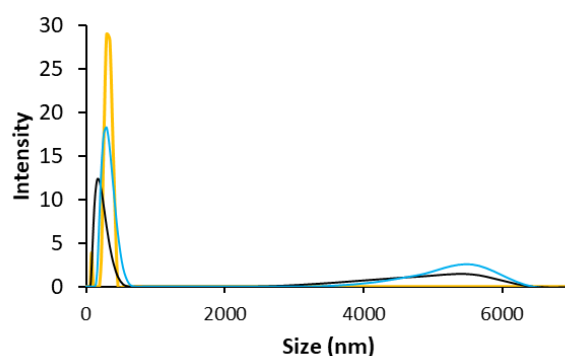


Figure 26 : Distribution des diamètres hydrodynamique (représentée en intensité) des particules de latex de polymyrcène. [Latex] = 0,05 g.L⁻¹. — IA140 (CM_{0.63}P-DHM_{0.31}). — IA118 (CM_{0.21}P-DHM_{0.13}). — IA149 (CM_{0.83}P-DHM_{0.11}).

Les latex IA140, IA149 et IA151 ont été synthétisés par polymérisation en miniémulsion du myrcène en utilisant des stabilisant avec des DS en groupes anioniques COO⁻Na⁺ plus élevés (> 0.6) et des DS en terpène variables (Tableau 9, Figure 26). Les conversions finales en myrcène à 20 h de polymérisation sont assez proches pour les trois expériences. Néanmoins, comme observé en amont pour la copolymérisation statistique en miniémulsion du styrène et myrcène (Figure 23), les conversions intermédiaires en monomère entre 0 et 5 heures sont plus faibles avec le copolymère présentant le taux le plus élevé en terpène (CM_{0.63}P-DHM_{0.31}, latex IA140, Figure 25). Ceci traduit certainement un plus faible nombre de particules crée puisque la vitesse de polymérisation en miniémulsion est proportionnelle à la concentration en radicaux par particule multiplié par le nombre de particules. La faible efficacité de stabilisation de ce copolymère CM_{0.63}P-DHM_{0.31} se traduit d'ailleurs par un taux de coagulum de 50 % massique dans le latex final. Les mesures de viscosité intrinsèque du Tableau 5 montrent une compaction des chaînes de CM_{0.63}P-DHM_{0.31} plus marquée que pour les autres copolymères CMP-DHM traduisant ainsi des interactions intra-chaînes plus fortes. Cet assemblage particulier semble donc impacter davantage la stabilité des latex de polymyrcène que les latex de polystyrène puisqu'aucun coagulum n'avait été observé avec les latex de polystyrène. Il aurait été intéressant de mesurer les tensions interfaciales des copolymères en fonction de la nature des monomères.

II.4. Analyse comparative des copolymérisations en miniémulsion et conclusions

En conclusion, les copolymères amphiphiles synthétisés à partir de ressources renouvelables, un polysaccharide et un terpène, ont été étudiés comme stabilisants pour la polymérisation en miniémulsion de trois différents systèmes, l'homopolymérisation du styrène, du myrcène et la copolymérisation myrcène/styrène.

La Figure 27 montre l'évolution du nombre final de particules de latex en fonction du DS en DHM du stabilisant, et ceci pour les latex de différentes compositions en myrcène et styrène. Nous constatons que la tendance n'est pas la même selon la composition du mélange de monomère. Pour le même DS en terpène ($DS_{DHM-NH_2} = 0,13$), la valeur de N_p est largement plus élevée ($N_p = 2.81 \times 10^{16} \cdot L^{-1}_{\text{latex}}$) que pour les latex PS et P(S-co-Myrc) ($N_p = 1.1 \times 10^{16} \cdot L^{-1}_{\text{latex}}$). Néanmoins, il est à noter ici aussi que les copolymères stabilisants présentant un $DS_{DHM-NH_2} = 0,13$ sont associés à un DS en carboxylate de sodium différent entre le copolymère utilisé pour la polymérisation du styrène seul ($DS_{COO-Na^+} = 0.21$) et le copolymère utilisé dans le cas de la polymérisation styrène/myrcène ou myrcène seul ($DS_{COO-Na^+} = 0.83$).

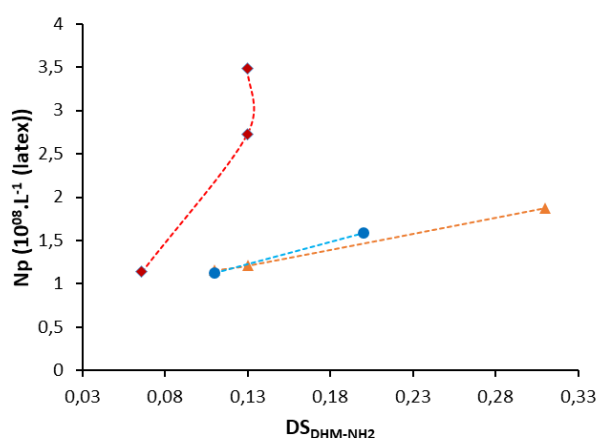


Figure 27 : Nombre de particules de latex (N_p) en fonction du taux de DS en DHM du stabilisant. \blacklozenge 100 :0 (S : Myrc) (IA94 - $CM_{0.27}P-DHM_{0.07}$), IA99 - $CM_{0.21}P-DHM_{0.13}$, IA39 - $CM_{0.21}P-DHM_{0.13}$). \blacktriangle 50:50 (S : Myrc) (IA145 - $CM_{0.83}P-DHM_{0.11}$, IA147 - $CM_{0.21}P-DHM_{0.13}$, IA141 - $CM_{0.63}P-DHM_{0.31}$). \bullet 0 :100 (S : Myrc) (IA149 - $CM_{0.83}P-DHM_{0.11}$ et IA151 - $CM_{0.74}P-DHM_{0.20}$).

Afin d'étudier l'influence de la composition du mélange initial des monomère sur la cinétique de réaction et sur la distribution de tailles des particules du latex final, la Figure 28 rassemble les résultats de toutes polymérisations réalisées en fonctions des fractions massiques initiales en styrène et myrcène.

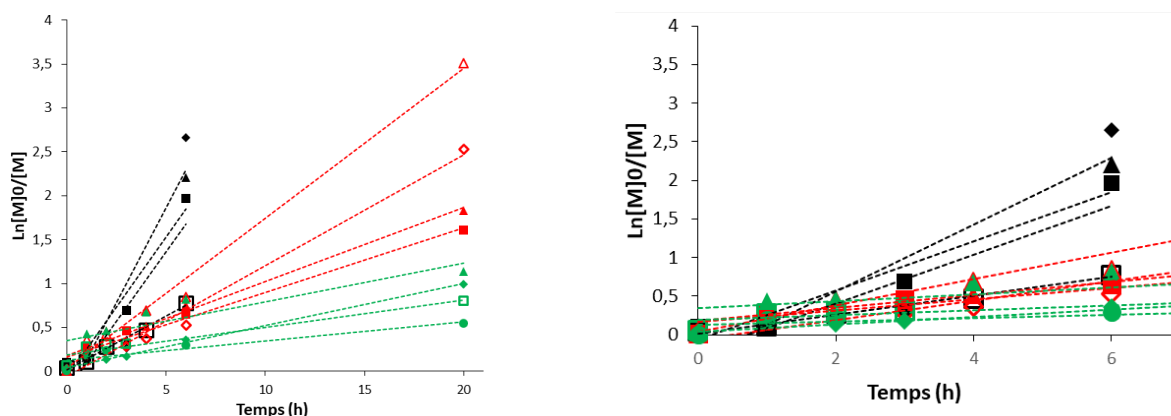


Figure 28 : Evolution de la conversion logarithmique en fonction du temps de copolymérisation en miniémulsion du styrène et du myrcène en présence des stabilisants CMP-DHM pour différentes compositions initiales de mélange de monomères (0 : 100 ; 50 : 50 ou 100 : 0). **(S : Myrc) (100 : 0) (couleur noire)** ◆ IA39($DS_{DHM-NH_2}=0.13$, $DS_{COO^-}=0.34$, 70 °C). ■ IA94($DS_{DHM-NH_2}=0.066$, $DS_{COO^-}=0.34$, 60 °C). □ IA95($DS_{DHM-NH_2}=0.25$, $DS_{COO^-}=0.34$, 60 °C). ▲ IA99 ($DS_{DHM-NH_2}=0.13$, $DS_{COO^-}=0.34$, 60 °C). **(S : Myrc) (50 : 50) (couleur rouge)** ■ IA147($DS_{COO^-}=0.34$, $DS_{DHM-NH_2}=0.13$, 70 °C). ▲ IA145($DS_{COO^-}=0.94$, $DS_{DHM-NH_2}=0.11$, 70 °C). ◆ IA141($DS_{COO^-}=0.94$, $DS_{DHM-NH_2}=0.31$, 70 °C). ▲ IA144($DS_{COO^-}=0.94$, $DS_{DHM-NH_2}=0.20$, 70 °C). **(S : Myrc) (0 : 100) (couleur verte)**. ● IA118($DS_{COO^-}=0.34$, $DS_{DHM-NH_2}=0.13$, 70 °C). ▲ IA149($DS_{COO^-}=0.94$, $DS_{DHM-NH_2}=0.11$, 70 °C). ◆ IA140($DS_{COO^-}=0.94$, $DS_{DHM-NH_2}=0.31$, 70 °C). □ IA151($DS_{COO^-}=0.94$, $DS_{DHM-NH_2}=0.20$, 70 °C).

La Figure 29 confirme que la constante de vitesse apparente ($\langle k_p \rangle \cdot [P^\bullet]$) liée à la pente de l'évolution logarithmique de la conversion en fonction du temps ($\ln([M]_0/[M]) = \langle k_p \rangle \cdot [P^\bullet] \cdot t$) diminue avec la proportion de myrcène dans le mélange des monomère. Dans le cas d'une copolymérisation statistique, la constante de vitesse moyenne de copolymérisation dépend des constantes de vitesse d'homopolymérisation, de la fraction du mélange de monomère et des rapports de réactivité (Équation 3).³⁰

Équation 3 :

$$\langle k_p \rangle = \frac{r_A f_A^2 + 2f_A f_B + r_B f_B^2}{r_A \frac{f_A}{k_{p,A}} + r_B \frac{f_B}{k_{p,B}}}$$

Afin de calculer la constante de copolymérisation moyenne, nous avons considéré les constantes de vitesse d'homopolymérisation (k_p) des monomères ($k_{p,Styrène}(5^\circ C) = 35 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)³¹ et $k_{p,isoprène}(5^\circ C) = 16 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ valeur de la polymérisation du 1,3-butadiène considérée ici en place de $k_{p,myrcène}$ car c'est un monomère proche du myrcène et $k_{p,myrcène}$ n'a pas été publié). Kamachi et al. ont reporté une constante de vitesse de propagation de l'isoprène proche

de celle du 1,3 butadiène.³¹ Dans l'Équation 3, nous avons considéré les rapports de réactivité du styrène ($r_B = 0,87$) et du myrcène ($r_A = 1,2$).³² L'évolution de la constante de vitesse moyenne de copolymérisation $\langle k_p \rangle$ en fonction de la fraction molaire du myrcène montrée dans la Figure 29 confirme bien une diminution de $\langle k_p \rangle$ lorsque la fraction de myrcène

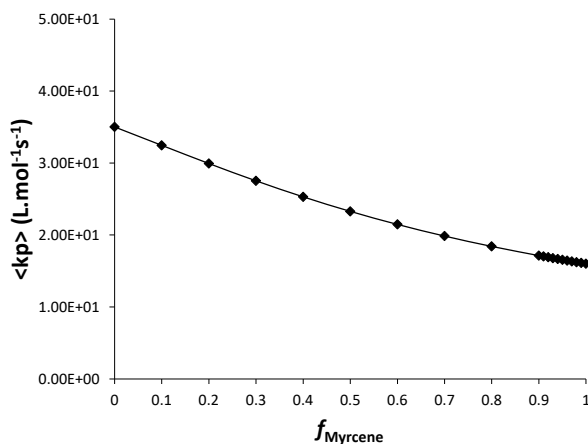


Figure 29 : L'évolution de k_p en fraction molaire du myrcène pour la copolymérisation Myrc/styrène.

La Figure 30 montre la superposition de la cinétique de polymérisation du styrène avec celle de la copolymérisation S/Myrc et la polymérisation du myrcène en utilisant le même copolymère $CM_{0.21}P-DHM_{0.13}$. Cette figure conforte que la vitesse de polymérisation est plus élevée dans le cas de la polymérisation de styrène et que celle-ci diminue progressivement par augmentation de la fraction de myrcène.

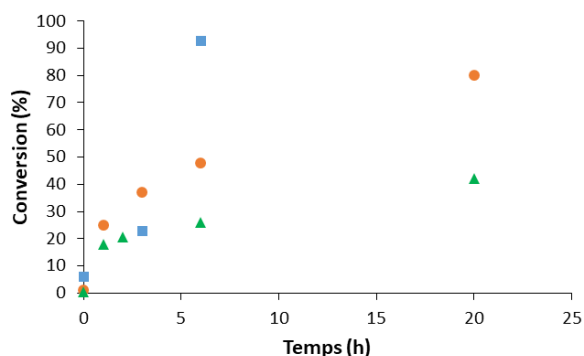


Figure 30 : La superposition de la cinétique de polymérisation du styrène avec celle de la copolymérisation S/Myrc et la polymérisation du myrcène en utilisant le même stabilisant $CM_{0.21}P-DHM_{0.13}$. ■ IA39. ● IA147. ▲ IA118.

II.5. Conclusions

En conclusion, les copolymères amphiphiles synthétisés à partir de ressources renouvelables ont été étudiés comme stabilisants pour la polymérisation en miniémulsion du styrène, du

myrcène et la copolymérisation en miniémulsion du couple styrène/myrcène. Cette étude a inclus plusieurs stabilisants macromoléculaires basés sur le carboxyméthylpullulane (CMP) modifiés de manière hydrophobe par des greffons terpéniques de type dihydromyrcénol (CMP-DHM). Le CMP a été modifié par différentes quantités de terpène hydrophobe. Cette étude a conduit à plusieurs stabilisants $CM_xP-DHMy$ ($CM_{0.09}P-DHM_{0.25}$, $CM_{0.21}P-DHM_{0.13}$, $CM_{0.27}P-DHM_{0.07}$, $CM_{0.63}P-DHM_{0.31}$, $CM_{0.74}P-DHM_{0.20}$, $CM_{0.83}P-DHM_{0.11}$) en variant plusieurs paramètres pour évaluer l'efficacité de leur stabilisation. En effet, nous avons synthétisé ces copolymères amphiphiles en variant à la fois le degré de substitution en fonctions carboxylates (DS_{COO-Na^+}) et en terpène DHM-NH₂ (DS_{DHM}).

Ces copolymères amphiphiles ont été utilisés comme des stabilisants dans la polymérisation en miniémulsion du styrène, copolymérisation du styrène/myrcène et dans la polymérisation du myrcène. L'objectif majeur est l'étude de l'effet du taux de charges anioniques sur les copolymères sur ces polymérisations.

La vitesse de polymérisation radicalaire en miniémulsion diminue avec l'augmentation de la fraction en myrcène (0 %, 50 % puis 100%). Ceci est tout à fait en accord avec une diminution de la constante moyenne de copolymérisation calculée à partir des constantes de vitesse de polymérisation du styrène et des monomères de type diène ainsi que des valeurs de rapport de réactivité.

Pour étudier l'efficacité de ces copolymères amphiphiles comme stabilisants pour la polymérisation en miniémulsion, nous avons testé d'une manière individuelle chaque copolymère CMP-DHM et nous avons conclu que pour toutes les polymérisations réalisées les copolymères efficaces sont les copolymères avec un DS en terpène compris entre 10 et 20. Nous avons conclu également que le DS en COO-Na⁺ n'avait que très peu d'influence sur la stabilité des latexes quel que soit la composition initiale en monomère styrène : myrcène (100 : 0 , 50 : 50, 0 : 100). Pour les latex synthétisés par polymérisation en miniémulsion en utilisant des stabilisants avec un DS en terpène le plus élevé ($CM_{0.63}P-DHM_{0.31}$), une différence n'est observée que pour l'homopolymérisation du myrcène puisqu'avec ce copolymère, la polymérisation en miniémulsion du myrcène est associée à une plus faible vitesse de polymérisation initiale en lien avec plus faible nombre de particule et à la présence d'un taux de coagulum non négligeable en fin de polymérisation.

Enfin, quel que soit le type ou le pourcentage d'unités terpéniques greffées, les particules de polystyrène, qui peuvent être observées par AFM car leur T_g est suffisamment élevée pour

maintenir leur forme après séchage, présentent une forme sphérique accompagnée de la présence de petits nodules de 40 nm de diamètre à la surface des particules. Ces nodules pourraient être dus à des interactions intramoléculaires survenues au sein des copolymères terpéniques greffés.

Remerciements :

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Virginie Dulong

Les analyses RMN DOSY ont été réalisées par Abdel Khoukh (IPREM)

II.6. Références bibliographiques

1. Kaewprapan, K.; Baros, F.; Marie, E.; Inprakhon, P.; Durand, A., Macromolecular surfactants synthesized by lipase-catalyzed transesterification of dextran with vinyl decanoate. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *88* (1), 313-320.
2. Obiols-Rabasa, M.; Ramos, J.; Forcada, J.; Esquena, J.; Solans, C.; Levecke, B.; Booten, K.; Tadros, T. F., Use of hydrophobically modified inulin for the preparation of polymethyl methacrylate/polybutyl acrylate latex particles using a semicontinuous reactor. *Langmuir* **2010**, *26* (11), 7717-7724.
3. Behr, A.; Johnen, L., Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review. *ChemSusChem* **2009**, *2* (12), 1072-95.
4. Riess, G.; Labbe, C., Block Copolymers in Emulsion and Dispersion Polymerization. *Macromolecular Rapid Communications* **2004**, *25* (2), 401-435.
5. Manguian, M.; Save, M.; Chassenieux, C.; Charleux, B., Miniemulsion polymerization of styrene using well-defined cationic amphiphilic comblike copolymers as the sole stabilizer. *Colloid and Polymer Science* **2005**, *284* (2), 142-150.
6. Delaittre, G.; Nicolas, J.; Lefay, C.; Save, M.; Charleux, B., Aqueous suspension of amphiphilic diblock copolymer nanoparticles prepared in situ from a water-soluble poly(sodium acrylate) alkoxyamine macroinitiator. *Soft Matter* **2006**, *2* (3), 223.
7. Boussiron, C.; Le Behec, M.; Petrizza, L.; Sabalot, J.; Lacombe, S.; Save, M., Synthesis of Film-Forming Photoactive Latex Particles by Emulsion Polymerization–Induced Self-Assembly to Produce Singlet Oxygen. *Macromolecular Rapid Communications* **2019**, *40* (2).
8. Alves, M. H.; Sfeir, H.; Tranchant, J. F.; Gombart, E.; Sagorin, G.; Caillol, S.; Billon, L.; Save, M., Terpene and dextran renewable resources for the synthesis of amphiphilic biopolymers. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (1), 242-51.
9. Durand, A.; Marie, E.; Rotureau, E.; Leonard, M.; Dellacherie, E., Amphiphilic polysaccharides: Useful tools for the preparation of nanoparticles with controlled surface characteristics. *Langmuir* **2004**, *20* (16), 6956-6963.
10. Werner, A.; Schmitt, V.; Sèbe, G.; Héroguez, V., Synthesis of surfactant-free micro- and nanolatexes from Pickering emulsions stabilized by acetylated cellulose nanocrystals. *Polymer Chemistry* **2017**, *8* (39), 6064-6072.
11. Kedzior, S. A.; Dubé, M. A.; Cranston, E. D., Cellulose Nanocrystals and Methyl Cellulose as Costabilizers for Nanocomposite Latexes with Double Morphology. *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2017**, *5* (11), 10509-10517.
12. Jiménez Saelices, C.; Save, M.; Capron, I., Synthesis of latex stabilized by unmodified cellulose nanocrystals: The effect of monomers on particle size. *Polymer Chemistry* **2019**, *10* (6), 727-737.
13. Claudino, M.; Jonsson, M.; Johansson, M., Thiol-ene coupling kinetics of d-limonene: A versatile 'non-click' free-radical reaction involving a natural terpene. *RSC Advances* **2013**, *3* (27), 11021-11034.

14. Hoyle, C. E.; Bowman, C. N., Thiol-ene click chemistry. *Angew Chem Int Ed Engl* **2010**, *49* (9), 1540-73.
15. Roland, S.; Gaspard, D.; Prud'Homme, R. E.; Bazuin, C. G., Morphology evolution in slowly dip-coated supramolecular PS-b-P4VP thin films. *Macromolecules* **2012**, *45* (13), 5463-5476.
16. Auvergne, R.; Desroches, M.; Clerc, S.; Carlotti, S.; Caillol, S.; Boutevin, B., New biobased epoxy hardeners: Thiol-ene addition on oligobutadiene. *Reactive and Functional Polymers* **2012**, *72* (6), 393-401.
17. Atallah, C.; Charcosset, C.; Greige-Gerges, H., Challenges for cysteamine stabilization, quantification, and biological effects improvement. *Journal of Pharmaceutical Analysis* **2020**, *10* (6), 499-516.
18. Rekha, M. R.; Sharma, C. P., Pullulan as a promising biomaterial for biomedical applications: A perspective. *Trends in Biomaterials and Artificial Organs* **2007**, *20* (2), 111-116.
19. Mishra, B.; Suneetha, V.; Rath, K., The role of microbial pullulan, a biopolymer in pharmaceutical approaches: A review. *Journal of Applied Pharmaceutical Science* **2011**, *1* (6), 45-50.
20. Kumar, D. S., N.; Pandit, V.; Ali, S.; Ali, S., An Insight To Pullulan: A Biopolymer in Pharmaceutical Approaches. *Int. J. Basic Appl. Sci* **2012**, *1* (3), 202-219.
21. Dulong, V.; Hadrich, A.; Picton, L.; Le Cerf, D., Enzymatic cross-linking of carboxymethylpullulan grafted with ferulic acid. *Carbohydr Polym* **2016**, *151*, 78-87.
22. Dulong, V.; Le Cerf, D.; Picton, L.; Muller, G., Carboxymethylpullulan hydrogels with a ionic and/or amphiphilic behavior: Swelling properties and entrapment of cationic and/or hydrophobic molecules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2006**, *274* (1-3), 163-169.
23. Dulong, V.; Mocanu, G.; Picton, L.; Le Cerf, D., Amphiphilic and thermosensitive copolymers based on pullulan and Jeffamine®: Synthesis, characterization and physicochemical properties. *Carbohydrate Polymers* **2012**, *87* (2), 1522-1531.
24. Kouassi, M. C.; Thébault, P.; Rihouey, C.; Dé, E.; Labat, B.; Picton, L.; Dulong, V., Carboxymethylpullulan Grafted with Aminoguaiacol: Synthesis, Characterization, and Assessment of Antibacterial and Antioxidant Properties. *Biomacromolecules* **2017**, *18* (10), 3238-3251.
25. Moad, G.; Solomon, D. H., *The chemistry of Radical Polymerization, 2nd fully revised edition*. Elsevier: 2006.
26. SFEIR, H. Macromolecular engineering to design latex particles by miniemulsion polymerization. Université de Pau et des Pays de l'Adour, 2014.
27. Hao, J.; Li, Z.; Cheng, H.; Wu, C.; Han, C. C., Kinetically Driven Intra- and Interchain Association of Hydrophobically and Hydrophilically Modified Poly(acrylic acid) in Dilute Aqueous Solutions. *Macromolecules* **2010**, *43* (22), 9534-9540.
28. Landfester, K., Polyreactions in miniemulsions. *Macromolecular Rapid Communications* **2001**, *22* (12), 896-936.
29. Beuermann, S.; Buback, M., Rate coefficients of free-radical polymerization deduced from pulsed laser experiments. *Progress in Polymer Science (Oxford)* **2002**, *27* (2), 191-254.
30. Charleux, B.; Nicolas, J.; Guerret, O., Theoretical expression of the average activation-deactivation equilibrium constant in controlled/living free-radical copolymerization operating via reversible termination. Application to a strongly improved control in nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules* **2005**, *38* (13), 5485-5492.
31. Kamachi, M.; Kajiwar, A., ESR study on radical polymerizations of diene compounds, determination of propagation rate constants. *Macromolecules* **1996**, *29* (7), 2378-2382.
32. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K., Green Approach toward Sustainable Polymer: Synthesis and Characterization of Poly(myrcene-co-dibutyl itaconate). *ACS Sustainable Chemistry and Engineering* **2016**, *4* (4), 2129-2141.

Chapitre III : Polymérisation radicalaire contrôlée du myrcène biosourcé par les nitroxydes

III.1. Introduction	101
III.2. Synthèse des alcoxyamines multifonctionnelles	104
III.2.1. Synthèse de l'alcoxyamine difonctionnelle OEGDA-diSG1.....	104
III.2.2. Synthèse de l'alcoxyamine trifonctionnelle TMPTA-triSG1.....	107
III.3. Homopolymérisation du myrcène par à partir des alcoxyamines difonctionnelles	110
III.3.1. Evaluation de l'impact de la structure chimique de l'alcoxyamine difonctionnelle sur le contrôle de la polymérisation	110
III.3.2. Effet de la concentration en alcoxyamine sur le contrôle de la polymérisation.....	115
III.4. Homopolymérisation du Myrcène à partir d'une alcoxyamine trifonctionnelle (TMPTA-triSG1)	119
III.5. Caractérisation de la microstructure des PMyrc par RMN ¹ H	124
III.6. Caractérisation des architectures macromoléculaires PMyrc par SEC.....	127
III.7. Homopolymérisation du myrcène par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) en miniémulsion	129
III.8. Conclusion générale.....	137
III.9. Références bibliographiques	138

III.1. Introduction

La synthèse de polymères par différentes techniques de polymérisation qui associent le contrôle de leur structure et la simplicité de mise en œuvre à une échelle industrielle reste un objectif majeur pour le développement de ce type de matériaux. Parmi ces techniques, la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC), désormais appelée polymérisation radicalaire à désactivation réversible (RDRP) selon les recommandations IUPAC,¹ a connu un essor remarquable depuis le début des années 1990. Cette technique a permis la synthèse de polymères aux performances élevées grâce à un contrôle des masses molaires, des compositions, des topologies et des fonctionnalités tout en offrant la possibilité de transposition à une échelle industrielle.² En effet, au contraire de la polymérisation anionique, la polymérisation radicalaire moins sensible aux impuretés protiques a pu être mise en place dans des procédés industriels tels que les procédés de polymérisation en solvant, en milieu dispersé (suspension, émulsion, dispersion) ou par exemple des procédés en plaques coulées.² Parmi ces techniques, la polymérisation radicalaire

contrôlée par les nitroxydes (NMP)³ sera notre technique de choix dans ce chapitre pour polymériser le β -myrcène comme monomère biosourcé, car la polymérisation du β -myrcène par polymérisation RAFT montre une faible vitesse de polymérisation.⁴

Comme déjà développé dans le chapitre I, le β -myrcène (noté simplement myrcène dans le reste de ce chapitre) est un monoterpène diène de structure chimique proche de l'isoprène sauf que le myrcène contient cinq carbones supplémentaires et une fonction éthylénique saturée pendante (Figure 1).⁵

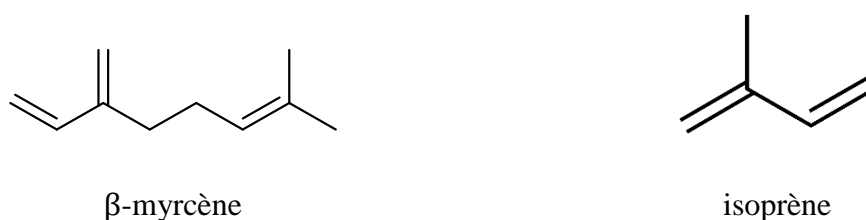


Figure 1 : Structure du β -myrcène et de l'isoprène

Le polyisoprène est un des principaux constituants du caoutchouc naturel. Les copolymères diblocs et triblocs à base de polystyrène et de polyisoprène ont fait l'objet de nombreux travaux dans la littérature depuis plus de 30 ans.⁶⁻¹⁰ Ces thermoplastiques élastomères ont fait l'objet de développement industriels.¹¹ L'équipe de M. A. Hillmyer a synthétisé des analogues de ces copolymères en remplaçant le bloc polystyrène par du polylactide.¹²⁻¹⁴

Comme pour l'isoprène et le butadiène, le myrcène présente une structure de type diène conjugué qui permet de l'homopolymériser par voie radicalaire, à la différence de la plupart des autres terpènes qui sont des α -oléfinés dont l'homopolymérisation radicalaire est quasiment impossible.¹⁵ Les terpènes de type α -oléfinés ont été uniquement copolymérisés par voie radicalaire avec d'autres monomères styréniques ou (méth)acryliques.¹⁵

Le myrcène a été polymérisé par PRDR pour la première fois par J. Hilschmann et G. Kali en 2015.⁴ Ce travail décrit la polymérisation du myrcène par transfert par addition fragmentation réversible (RAFT). Les polymérisations ont montré une cinétique de premier ordre avec une évolution linéaire de la conversion logarithmique ($\ln[M]_0/[M]=\ln(1/(1-\text{conversion}))$) en fonction du temps et des masses molaires avec la conversion. Les dispersités (\mathcal{D}) étaient dans la gamme de 1,1 à 1,4 mais il est à noter que les conversions en myrcène restaient limitées à moins de 50 % pour 5 jours de polymérisation à 65 °C. Cette même équipe a décrit en 2017 la polymérisation RAFT en masse du myrcène à des températures comprises entre 65 et 130°C.¹⁶

Ce travail montre une amélioration des conversions (jusqu'à 65 %) pour produire des polymères de masses molaires plus élevées avec des dispersités inférieures à 1.6. À cette fin, deux amorceurs (peroxyde de dibenzoyl (DBPO), azobisisobutyronitrile (AIBN)) ont été utilisés et il a été démontré que les conditions expérimentales variables ont un effet notable non seulement sur la conversion du monomère (65 %) et la masse molaire du produit (40 g.mol^{-1}), mais aussi sur la microstructure du polymyrcène résultant. Par exemple la régiosélectivité des structures 1,4 atteint 90-95 % à 65-90 °C avec l'AIBN et diminue à 75 % pour les polymérisations à 130°C amorcées par le DBPO.¹⁶

En 2017, le travail de A. Métafiot *et al.*¹⁷ a montré la possibilité de contrôler la polymérisation du β -myrcène (Myrc) par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) en utilisant l'alcoxyamine BlocBuilder® (BB) fonctionnalisée par un ester. La polymérisation a été réalisée entre 100 °C et 120 °C soit en masse soit dans des solvants comme le toluène ou le 1,4-dioxane. Le nitroxyde de type SG1 (cf chapitre I) libéré par l'alcoxyamine et ajouté initialement a permis de contrôler la polymérisation pour obtenir des polymères de faible dispersité ($D = 1,1-1,4$) avec des conversions en monomère de l'ordre de 60%.

Etant donné que l'objectif principal de la seconde partie de ce travail de thèse est de synthétiser des copolymères triblocs contenant le polymyrcène comme bloc central, il a été nécessaire de mettre au point dans un premier temps la synthèse de polymyrcène à partir d'alcoxyamines difonctionnelles ou trifonctionnelles. En outre, la comparaison de la qualité du contrôle de la polymérisation à partir de trois alcoxyamines difonctionnelles a été réalisée : deux alcoxyamines commerciales fournies par la société Arkema (DIAMS et DIAMINS) et une alcoxyamine difonctionnelle synthétisée lors de cette thèse (OEGDA-SG1) (Figure 2). En parallèle, la synthèse des polymyrcènes en étoile a été réalisée pour comparer l'effet de l'architecture sur l'auto-assemblage des copolymères à blocs (cf Chapitre IV). Ceci a nécessité l'utilisation d'une alcoxyamine trifonctionnelle (Tri-SG1) synthétisée dans ce travail de thèse (Figure 2). La synthèse des alcoxyamines OEGDA-SG1 et Tri-SG1 repose sur la chimie d'addition 1,2 de l'alcoxyamine BlocBuilder (Figure 3) sur des acrylates difonctionnels et trifonctionnels et sera décrite dans la partie III.2. de ce chapitre.¹⁸ Les caractéristiques macromoléculaires des polymyrcènes difonctionnels (PMyc-diSG1) ou trifonctionnels (PMyc-triSG1) seront analysées pour engager ces macroamorceurs dans la synthèse des copolymères à blocs (cf chapitre 4).

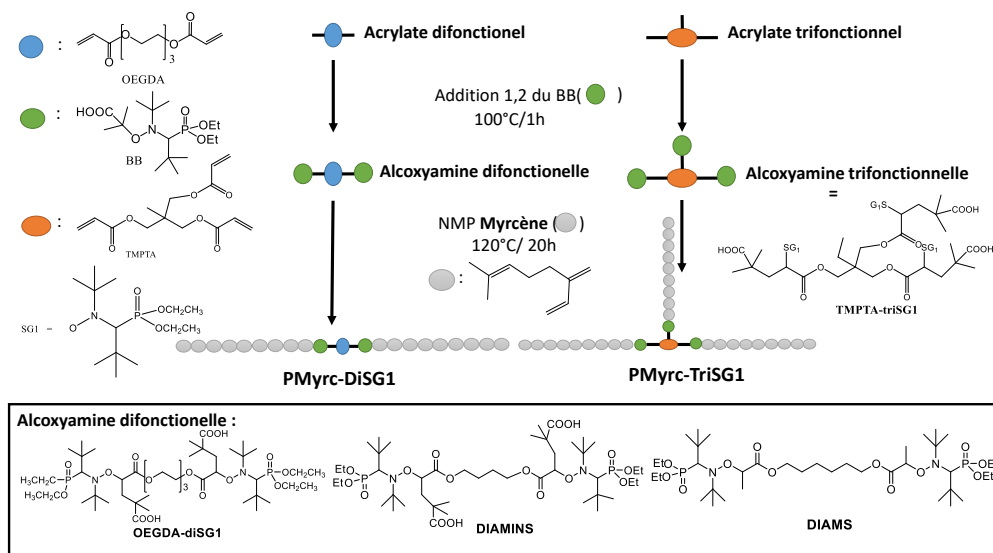


Figure 2 : Stratégie de synthèse du polymyrcène difonctionnel (PMyc-diSG1) et trifonctionnel (PMyc-triSG1)

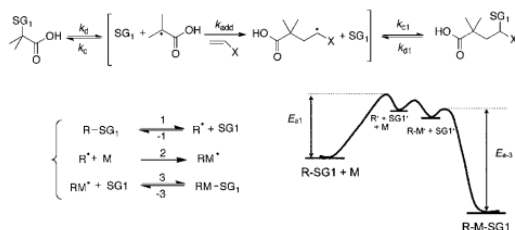


Figure 3 : Mécanisme de l'addition 1,2 du BlocBuilder BB sur les oléfines activées.¹⁸

III.2. Synthèse des alcoxyamines multifonctionnelles

III.2.1. Synthèse de l'alcoxyamine difonctionnelle OEGDA-diSG1

La synthèse de l'alcoxyamine difonctionnelle OEGDA-diSG1 à base du nitroxyde SG1 a été réalisée par addition 1,2 de l'alcoxyamine Blocbuilder (BB) sur le diacrylate d'oligo(éthylène glycol) (OEGDA) (Figure 4) comme décrit dans la littérature.¹⁹⁻²⁰

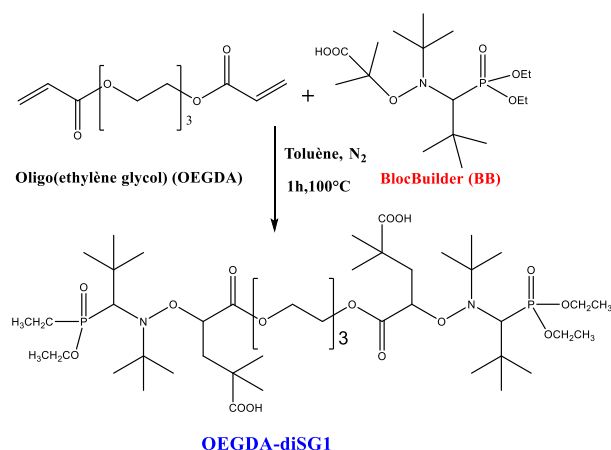


Figure 4 : Synthèse de l'alkoxyamine OEGDA-diSG1 par addition 1,2 du BB sur l'OEGDA.

La Figure 3 et la Figure 4 représentent le concept de la synthèse de l'alkoxyamine difonctionnelle OEGDA-diSG1. Celle-ci a été obtenue en utilisant l'alkoxyamine BlocBuilder (BB), dont l'homolyse produit le radical tertiaire transitoire 1-carboxy-1-méthyléthyle et le radical persistant SG1. En effet, l'énergie de l'état fondamental du BlocBuilder (BB) avec le radical alkyle tertiaire est plus élevée que celle du produit d'addition radicalaire alkyle même si l'ajout du groupe 1-carboxy-1-méthyl éthyle augmente l'encombrement stérique par rapport au radical secondaire qui est le groupe 1-carboxy-1-méthyléthyle. Dans le même temps, le radical alkyle libéré du BB est tertiaire contre un radical secondaire en cas de dissociation de la nouvelle alkoxyamine formée par addition sur une fonction acrylate, ce qui conduit à un état final plus stable énergétiquement (Figure 3). Cette addition est favorisée en raison des différences de valeurs de constantes de dissociation entre l'alkoxyamine BB initiale (formation d'un radical carbone tertiaire lors de sa dissociation et constante de vitesse de dissociation k_d élevée ($3.5 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ à 115 °C) et d'une alkoxyamine après addition 1,2 qui forme alors un carbone secondaire après dissociation et donc présente une k_d plus faible ($k_d = 0,09 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$ à 120 °C).³ Il est à noter ici que si l'addition 1,2 est réalisée à 100 °C pour une durée d'une heure alors la majorité de l'alkoxyamine BB se dissocie pour s'additionner sur le OEGDA alors que la quantité d'alkoxyamine OEGDA-SG1 dissociée dans cette durée de temps est infime ne déclenchant pas la polymérisation de l'acrylate OEGDA. De plus, l'alkoxyamine BB et les fonctions acrylate de l'OEGDA sont utilisées en stœchiométrie, limitant aussi la réaction de polymérisation de la double liaison acrylique si la réaction de dissociation du BB et d'addition est favorisée cinétiquement.¹⁹ La synthèse de l'alkoxyamine à base de BB, destinée à être utilisée comme amorceur dans la polymérisation NMP du myrcène, a été réalisée en se basant

sur le travail de J. Nicolas et al. (2005),²⁰. On a fait réagir le BB avec un léger excès de 1.03 par rapport aux nombre de moles de fonctions acrylates de l'oligo(éthylène glycol) diacrylate (OEGDA) (donc un excès de 2,06 de BB par rapport à la molécule OEGDA) à 100 °C pendant 1 h afin d'effectuer une double addition de radicaux intermoléculaires 1,2 du BB sur l'oligo(éthylène glycol) diacrylate (OEGDA). Le Tableau 1 rassemble les conditions expérimentales de cette réaction. Les protocoles de synthèse et de purification quant à eux sont décrits dans le chapitre VI (cf partie VI.2.2.1).

Tableau 1 : Conditions expérimentales de la synthèse de l'alcoxyamine OEGDA-diSG1 à 100 °C.

Code	[BB] ₀ (mol.L ⁻¹)	[OEGDA] ₀ (mol.L ⁻¹)	Mn (OEGDA) (g.mol ⁻¹)	n ₀ (BB)/n ₀ (OEGDA)	Temps (h)
IA85	8,24 × 10 ⁻⁴	4 × 10 ⁻⁴	250	2.06	1

L'analyse RMN 1H (Figure 5) montre que les intensités des signaux des protons vinyliques diminuent après addition 1,2 du BB sur l'OEGDA, ce que confirme le succès de l'addition 1,2. En effet, on observe une diminution notable de l'intensité des protons acryliques entre 5.5 et 6.5 ppm et apparition des signaux des CH₂ « g et g' » entre 2,15 et 2,6 ppm et le proton « c » caractéristique du groupe SG1 entre 3,2 ppm à 3,4 ppm (Figure 5). La Figure 5 montre aussi l'existence des signaux résiduels correspondant aux fonctions vinyliques des groupes acrylates du monomère OEGDA initial n'ayant pas réagi ($\delta = 5.5-6.5$ ppm). Sur la base de l'hypothèse raisonnable qu'une molécule de diacrylate a réagi au moins une fois avec l'alcoxyamine BB, on peut déterminer les proportions relatives de la dialcoxyamine cible (OEGDA-diSG1, dérivée d'une double addition radicalaire) et de la monoalcoxyamine (OEGDA-monoSG1) dérivée d'une addition radicalaire unique). En intégrant le signal RMN 1H correspondant aux 3 protons vinyliques ($\delta = 5.5-6.5$ ppm) et le signal de 2 protons caractéristique du groupe CH₂ issu de l'addition 1,2 du BB sur le CH₂ acrylique (signaux g et g', Figure 4, $\delta = 2,15$ et 2,6 ppm), la fraction molaire en groupes acrylate résiduels, et donc selon l'hypothèse énoncée ci-dessus en alcoxyamine monofonctionnelle (OEGDA-monoSG1) a été estimée à environ 10 % molaire par rapport à OEGDA-monoSG1 (tableau 5 chapitre VI).

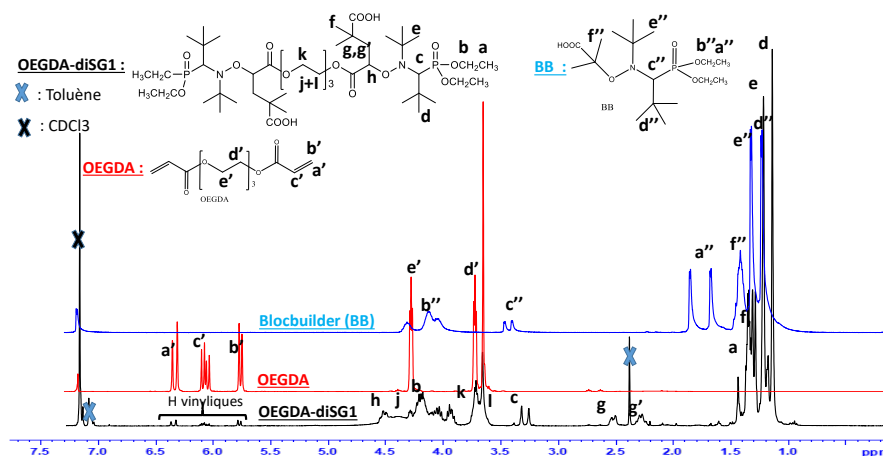


Figure 5 : Spectre RMN 1H des composés : OEGDA-diSG1 (bas, spectre noir), OEGDA (milieu, spectre rouge) et Blocbuilder (haut, spectre bleu) dans CDCl_3

Le spectre RMN ^{13}C de l'alcoxyamine OEGDA-diSG1 (Figure 6) montre l'apparition des signaux correspondant aux carbones 8 et 9 ($\delta(\underline{\text{C}}\text{H}_2) = 83 \text{ ppm}$ et $\delta(\underline{\text{C}}\text{H}) = 33 \text{ ppm}$) caractéristiques de la molécule OEGDA-SG1 obtenue par addition 1,2 de BlocBuilder sur l'OEGDA.

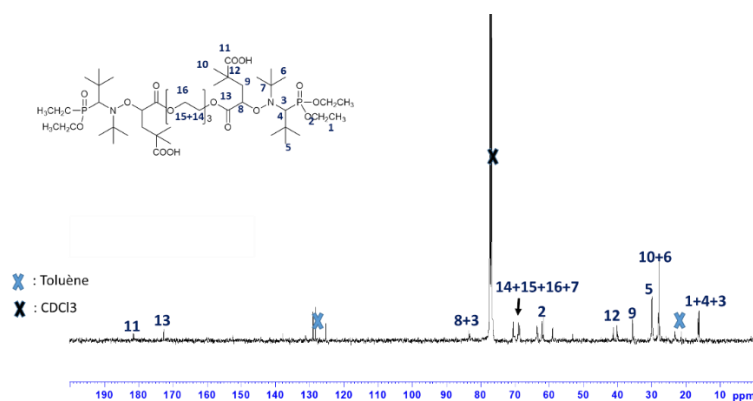


Figure 6 : Spectre RMN ^{13}C de l'alcoxyamine OEGDA-diSG1 dans CDCl_3

III.2.2. Synthèse de l'alcoxyamine trifonctionnelle TMPTA-triSG1

Dans cette partie la même stratégie de synthèse par addition 1,2 du BlocBuilder a été appliquée pour la synthèse de l'alcoxyamine trifonctionnelle en utilisant cette fois-ci le triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) comme acrylate trifonctionnel. La synthèse de cette alcoxyamine trifonctionnelle avait été décrite par Dufils et al.²¹ pour la synthèse de polystyrène

et par S. Paillet et al.²² pour l'élaboration par NMP de poly(acrylate de n-butyle) en étoile. La Figure 7 montre la stratégie de synthèse de TMPTA-triSG1.

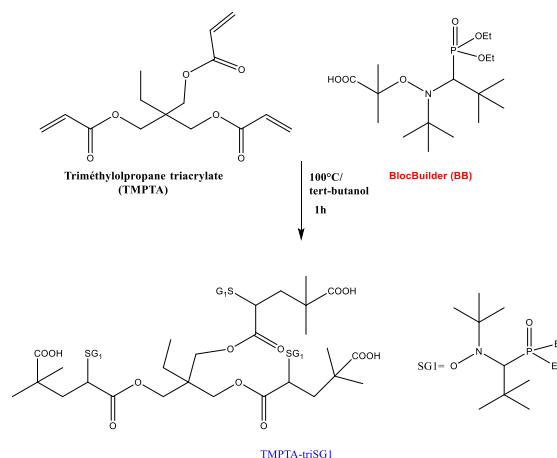


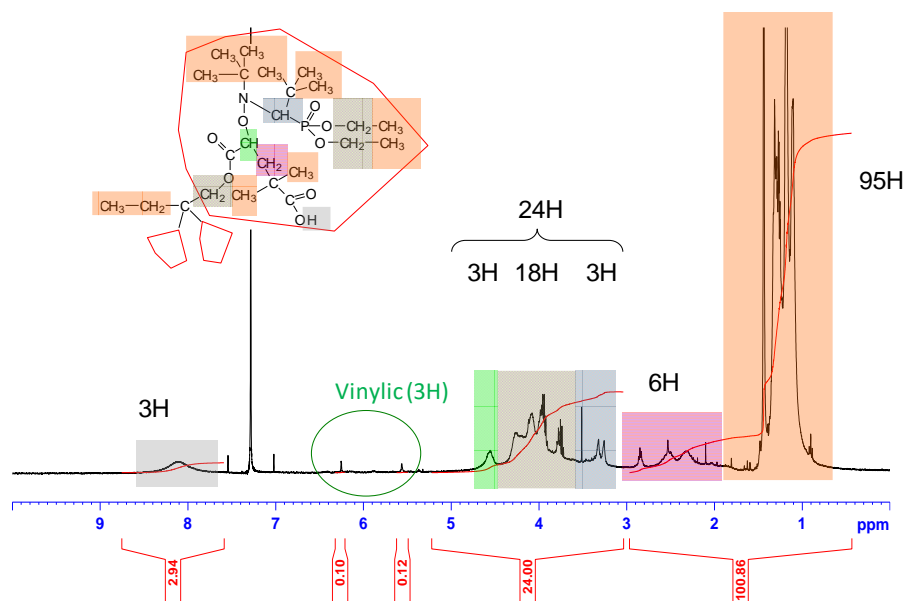
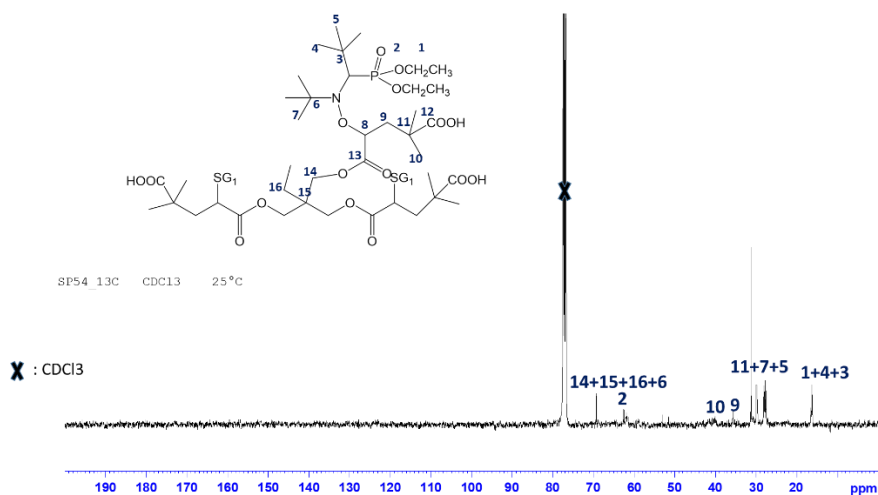
Figure 7 : Stratégie de synthèse de l'alcoxyamine TMPTA-triSG1

L'addition 1,2 du BlocBuilder a été réalisée sur le monomère triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) et le Tableau 2 résume les conditions expérimentales adoptées.

Tableau 2: Conditions expérimentales de la synthèse de TMPTA-TriSG1

Code	[BB] mol.L ⁻¹	[TMPTA] mol.L ⁻¹	Température (°C)	n ₀ (BB)/n ₀ (TMPTA)	Temps (h)
SP54 (IA116)	9,41 × 10 ⁻¹	2,64 × 10 ⁻¹	100	3,57	1

Dans cette étude notre objectif est d'exploiter d'avantage la polyvalence de l'addition radicalaire intermoléculaire de BB sur les oléfines. Nous avons ainsi étudié la synthèse d'une alcoxyamine trifonctionnelle afin d'élaborer par la suite des polymyrcènes présentant une architecture en étoile.


 Figure 8 : Spectre RMN 1H de TMPTA-triSG1 (SP54) dans CDCl_3

 Figure 9 : Spectre RMN ^{13}C de l'alkoxyamine TMPTA-TriSG1 (IA 116) dans CDCl_3

L'analyse RMN 1H et 13C (Figure 8, Figure 9) du produit final a révélé la présence de la trialkoxyamine TMPTA-triSG1 attendue. Cependant, comme pour la préparation OEGDA-diSG1, l'analyse RMN 1H du produit final montre un faible pourcentage de protons acryliques des doubles liaisons n'ayant pas réagi (Figure 8). La quantification du produit secondaire a été effectuée en utilisant les intégrales des pics de protons vinyliques et celles relatives au groupes CH_2 et CH_3 issus de l'addition 1,2 du BB (protons a, d, e, h, l). La fraction molaire de la trialkoxyamine souhaitée TMPTA-triSG1 a ainsi été estimée à 94 % pour SP54 et 95 % pour IA116 par rapport à un mélange avec une alkoxyamine difonctionnelle (tableau 6 chapitre VI). Ces résultats sont comparables à ceux rapportés par P. E. Dufils et al., (2007)²¹ qui ont obtenu la tri-alkoxyamine avec une fraction molaire de 85%. Ils sont cohérents avec le fait qu'une gêne

stérique croissante sur les fonctions vinyliques diminue l'efficacité de l'addition 1,2 intermoléculaire.

III.3. Homopolymérisation du myrcène par à partir des alcoxyamines difonctionnelles

III.3.1. Evaluation de l'impact de la structure chimique de l'alcoxyamine difonctionnelle sur le contrôle de la polymérisation

L'objectif de cette partie est d'évaluer le contrôle de la polymérisation du myrcène à partir de trois alcoxyamines difonctionnelles (Figure 10) en visant des masses molaires théoriques différentes (Tableau 3). Les 3 alcoxyamines DIAMS, DIAMINS (les spectres RMN 1H de la DIAMINS et DIAMS sont reportés dans le chapitre VI) et OEGDA-SG1 contiennent des carbones tertiaires CH pour le groupe amorceur créé après dissociation de l'alcoxyamine à base du nitroxyde SG1 (Figure 10). Les deux alcoxyamines OEGDA-diSG1 et DIAMINS contiennent des fonctions acides carboxyliques à la différence de la DIAMS car ces deux alcoxyamines ont été synthétisées par addition 1,2 du BlocBuilder® (Figure 4) sur un acrylate difonctionnel. La DIAMINS et l'alcoxyamine OEGDA-SG1 diffèrent par la nature du groupe chimique central du diacrylate : soit un groupe butyle pour la DIAMINS et un groupe tri(éthylène glycol) pour l'alcoxyamine OEGDA-SG1 (Figure 10). Le Tableau 3 rassemble les conditions de synthèse des polymyrcènes difonctionnels (PMyc-diSG1) à partir des trois alcoxyamine difonctionnelles

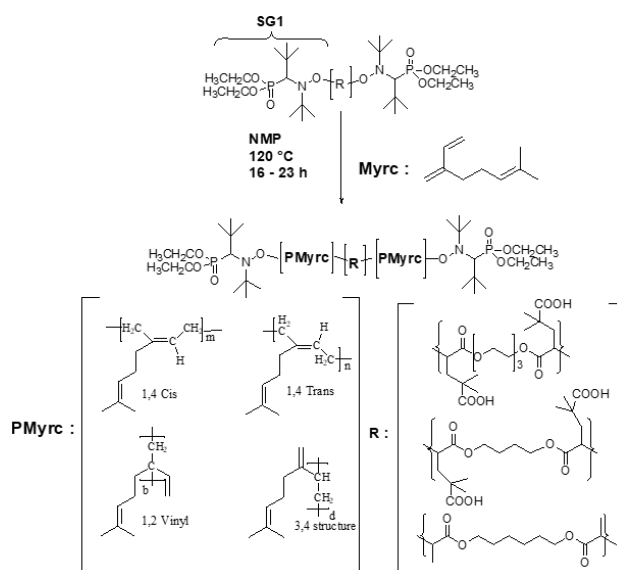


Figure 10 : Synthèse du PMyc-diSG1 en utilisant des alcoxyamines difonctionnelles .

Tableau 3 : Conditions expérimentales de la polymérisation du myrcène à partir des alcoxyamines difonctionnelles réalisées à 120 °C pour synthétiser les PMryc-diSG1.

Code	Alcoxyamine	$[M]_0/[Alcoxyamine]_0^a$	Temps (h)	r^b	$[alcoxyamine]_0$ mol.L ⁻¹	Etalon interne ^c (w:w)
IA89	OEGDA-diSG1 (IA85)	261	20	0.021	2.52×10^{-02}	DMF (0.51 :10)
IA96	OEGDA-diSG1 (IA85)	252	22	0.023	2.59×10^{-02}	DMF (0.6 :10)
IA107	OEGDA-diSG1 (IA85)	399	23	0.021	1.64×10^{-02}	DMF (0.54 :10)
IA121	DIAMS	250	16	0.020	2.54×10^{-02}	Toluène (1.6 :30)
IA120	DIAMINS	252	16	0.020	2.59×10^{-02}	Toluène (1.6 :30)
IA142	DIAMINS	505	16	0.022	1.29×10^{-02}	Toluène (1.6 :30)
IA152	DIAMINS	1014	16	0.031	6.43×10^{-03}	Toluène (1.6 :30)

^a Concentration en molécule alcoxyamine OEGDA-SG1, DIAMS ou DIAMINS. ^b $r = [SG1]_0/[RSG1]_0$ avec $[R-SG1]$ la concentration en fonctions alcoxyamine sachant que pour les molécules alcoxyamines difonctionnelles $[R-SG1] = 2 \times [Alcoxyamine]$. ^c w:w= fraction massique "Etalon interne: Monomère". = fraction massique "Solvant: Monomère".

Le choix de la température de polymérisation et le rapport $r = [SG1]_0/[RSG1]_0$ s'est basé sur les travaux de A. Métafiot et al. ¹⁷. Ce travail avait permis de conclure qu'une température de polymérisation de 120 °C et un rapport $r=2,5$ % permettait d'atteindre le meilleur compromis entre vitesse et contrôle raisonnable de la polymérisation. Par conséquent, nous avons réalisé les polymérisations du myrcène à 120 °C dans la suite de ce travail.

La Figure 11 représente le spectre RMN 1H du polymyrcène (PMyrc-diSG1, IA152) amorcé par l'alcoxyamine difonctionnelle DIAMINS (voir chapitre VI « annexe chapitre III » pour les autres spectres RMN). La structure du monomère ressemble beaucoup à une unité isoprène, sauf que le groupe méthyle est remplacé par une chaîne aliphatique ayant une insaturation isolée (Figure 11). Ainsi, le polymère est formé d'unités de différentes microstructures issue de 4 types d'addition du radical de la chaîne en croissance sur le monomère addition 1,4-cis, addition 1,4-trans, addition 1,2 et addition 3,4 (Figure 11 et voir autres spectres de PMyrc-diSG1 en Chapitre 6). Les attributions des signaux ont été réalisées par une analyse approfondie en accord avec la littérature disponible pour le spectre RMN proton. ^{4, 16, 23-24}

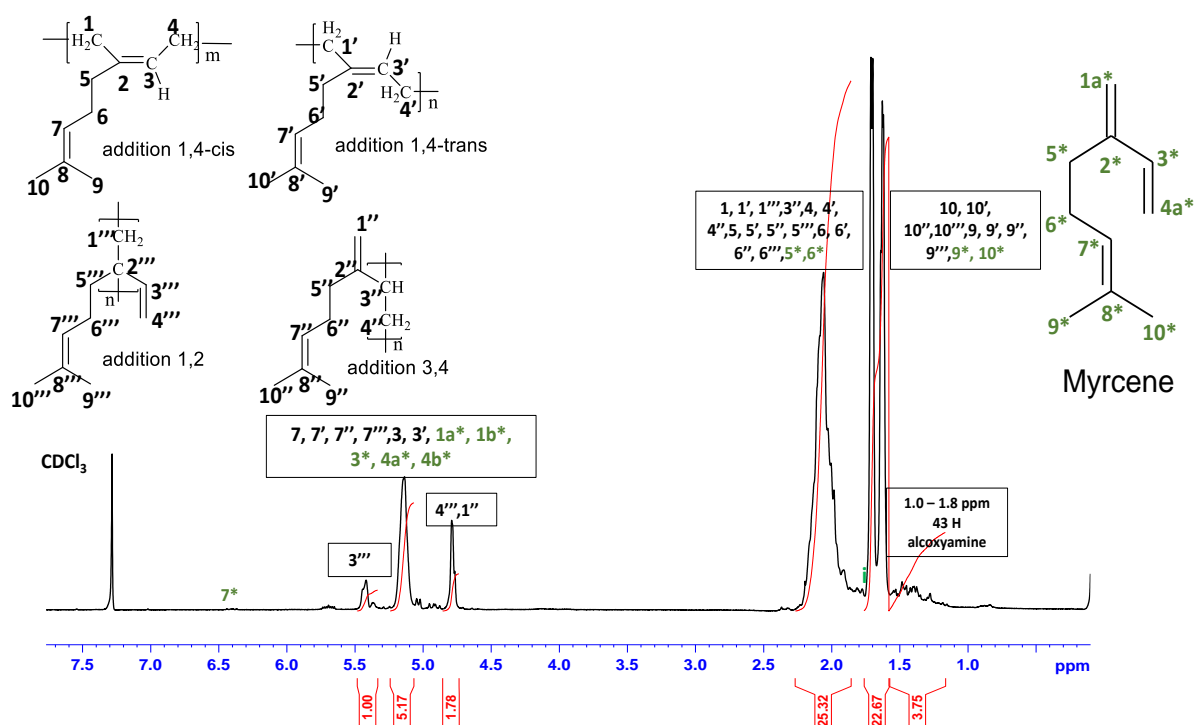


Figure 11 : Spectre RMN 1H de PMyrc-diSG1 (IA152) dans CDCl₃

Les protons des deux groupes méthyle (type 9 et 10) liés au carbone C8 sont observés à des déplacements chimiques de 1,60 ppm et 1,52 ppm dans toutes les microstructures. Les signaux

compris entre 4.5 et 5.6 ppm indiquent les protons vinyliques. Des signaux de monomère myrcène ont été remarqués dans le spectre RMN 1H de polymère final après purification par précipitation mais ce taux reste inférieur à 1-3 % molaire (Figure 11). L'analyse RMN 13C d'un polymyrcène synthétisé dans ce travail est présenté dans le chapitre 6 partie VI.2.2.3.

Nous rappelons que les conditions expérimentales des différentes polymérisations du Myrc effectuées à partir des alcoxyamines difonctionnelles sont résumées dans le Tableau 3.

L'évolution de la conversion logarithmique ($\ln([M]_0/[M])$) en myrcène en fonction du temps est représentée dans la Figure 12.

$$\text{Équation 1 : } \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = \ln\left(\frac{1}{1-\text{Conv}}\right) = k_p [P^\bullet] t$$

Sachant que :

$$\text{Équation 2 : } [P^\bullet] = K_{eq} \frac{[R-SG1]}{[SG1]}$$

Donc l'équation devient comme suit :

$$\text{Équation 3 : } \ln\left(\frac{[M]_0}{[M]_t}\right) = k_p K_{eq} \frac{[R-SG1]}{[SG1]} t = k_p K_{eq} \frac{2 [Alcoxyamine]}{[SG1]} t = k_p K_{eq} \frac{1}{r} t$$

Dans l'Équation 3, les concentrations $[M]_0$ et $[M]_t$ sont les concentrations en monomère au temps zéro et un temps ultérieur t, respectivement, k_p est la constante de vitesse de propagation, $[P^\bullet]$ est la concentration des chaînes radicalaires en propagation et $r = [SG1]_0/[Fonctions R-SG1]_0 = [SG1]_0/2 [Alcoxyamine]_0$

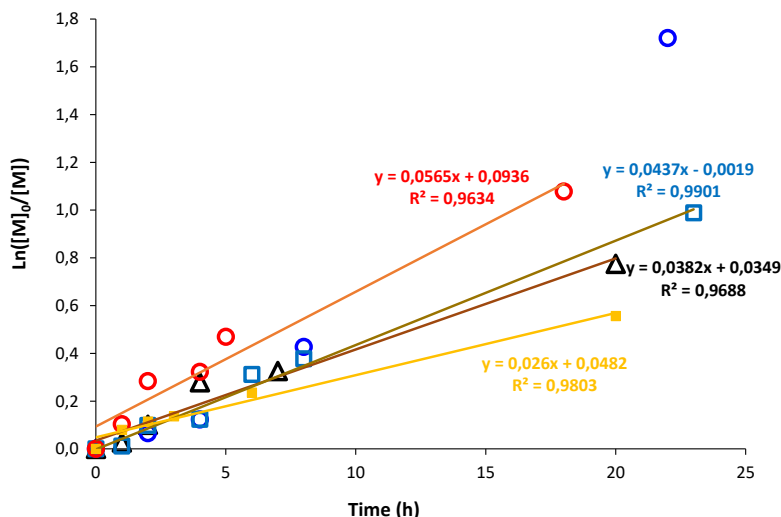


Figure 12 : Évolution de la conversion logarithmique globale en fonction de temps pour différentes expériences réalisées à différents rapports $[Alcoxyamine]/[SG1]$ ($= 1/2r$) pour les différentes synthèses du PMyrc-diSG1 par polymérisation NMP du Myrc en utilisant l'alcoxyamine difonctionnelle.. Δ IA89 ($1/2r = 24$). \circ IA96 ($1/2r = 22$). \square IA107 ($1/2r = 24$). \circ IA142 ($1/2r = 23$). \blacksquare IA152 ($1/2r = 16$).

Toutes les polymérisations montrent une évolution linéaire de la concentration logarithmique en fonction du temps confirmant une réaction de polymérisation du premier ordre en monomère et une concentration constante en radicaux propageants grâce à l'équilibre activation – désactivation établi par le nitroxyde libre SG1 (Équation 1, Équation 3).

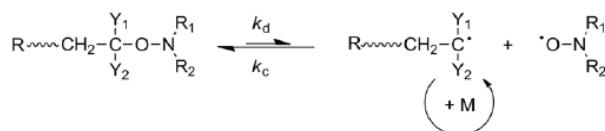


Figure 13 : Équilibre d'activation-désactivation dans une polymérisation NMP

La constante d'équilibre K_{eq} (Équation 4) est représentée en fonction de la concentration en nitroxyde désactivant $[X \cdot]$, du radical en cours de propagation $[P \cdot]$ et des chaînes dormantes macroalcoxyamine $[PX]$ ou en fonction du rapport des constantes de vitesse k_d et k_c (Équation 4, Figure 13).

$$K_{eq} = \frac{[P \cdot][X \cdot]}{[PX]} = \frac{k_d}{k_c}$$

Équation 4 : Expression constante d'équilibre

Selon l'Équation 3, la pente de la variation de la conversion logarithmique en fonction du temps est proportionnelle à la constante d'équilibre et la constante de vitesse de propagation mais en outre au rapport des concentrations en alcoxyamine et en nitroxyde SG1.

La Figure 12 montre que les pentes des différentes polymérisations varient de manière non proportionnelle avec le rapport $[\text{Alcoxyamine}]_0/[\text{SG1}]_0$ ($= 1/2r$ puisque $r = [\text{SG1}]_0/[\text{Fonctions R-SG1}]_0$).

III.3.2. Effet de la concentration en alcoxyamine sur le contrôle de la polymérisation

L'objectif de cette étude était d'étudier si la masse molaire moyenne en nombre (M_n) finale des polymyrcènes pouvait être contrôlée par le rapport initial des concentrations en monomère et en alcoxyamine comme attendu pour une polymérisation radicalaire contrôlée (Tableau 4 et Figure 14).

Tableau 4 : Caractéristiques des PMyrc-diSG1 synthétisés par NMP (cf Tableau 3 pour les conditions expérimentales initiales)

Code	Alcoxyamine	$[M]_0/[Alcoxyamine]_0^a$	Conversion (%)	DP_{th}^a	M_{th}^b (g.mol ⁻¹)	M_n (MALLS) ^c (g.mol ⁻¹)	\bar{D} -(MALLS)	T_{gB}^d
IA89	OEGDA-diSG1 (IA85)	261	54	140	19040	23440	1.6	-82
IA96	OEGDA-diSG1 (IA85)	252	82	206	28020	17416	1.6	-83
IA107	OEGDA-diSG1 (IA85)	399	63	251	34140	27090	1.7	-
IA121	DIAMS	250	58	146	19860	13980	1.4	-82
IA120	DIAMINS	252	56	140	19040	16460	1.2	-79
IA142	DIAMINS	505	66	333	45290	20450	1.7	-85
IA152	DIAMINS	1014	43	436	59300	48700	2.0	-82

^a $DP_{th} = \frac{[M]_0}{[Alcoxyamine]_0} \times \text{Conversion}$. ^b $M_{th} = M_{alcoxyamine} + DP_{th} \times M_{myrcène}$. ^c M_n (MALLS) : masses molaires déterminées par SEC avec

détection MALLS (N°1, dn/dc tableau 7 chapitre VI). ^d température de transition vitreuse mesurée par DSC (voir le mode opératoire dans la partie VI.3.7 du chapitre VI).

Des PMyrc-diSG1 présentant des masses molaires moyennes en nombre comprises entre 13 et 48 kg mol⁻¹ et des dispersités variant de 1,2 à 2,0 ont été synthétisés (Tableau 4). La Figure 14 montre une évolution linéaire des masses molaires moyennes en nombre avec la conversion, ce qui confirme le bon contrôle des différentes polymérisations. Le Tableau 4 confirme que pour les trois séries de PMyrc synthétisés à partir des alcoxyamines OEGDA-SG1, DIAMS et DIAMINS avec différents rapports $[M]_0/[Alcoxyamine]_0$, les masses molaires expérimentales augmentent en accord avec ce rapport initial. En ce qui concerne l'alcoxyamine commerciale DIAMINS, la dispersité augmente avec l'augmentation du rapport $[M]_0/[Alcoxyamine]_0$ pour des conversions finales du même ordre de grandeur (44- 66 % de conversion) (Tableau 4 et Figure 14). Comme présenté dans le chapitre I, il est attendu que la dispersité diminue avec l'augmentation du degré de polymérisation selon la loi de Poisson. L'augmentation de la dispersité observée avec l'augmentation du rapport $[M]_0/[Alcoxyamine]_0$, peut traduire un moins bon contrôle de la polymérisation ou une probabilité supérieure de réactions de branchement par transfert intermoléculaire.

Tous les homopolymères PMyrc synthétisés dans ce chapitre ont été analysés par analyse thermique (TGA et DSC (cf partie VI.3.7 et VI.3.8)). Tous les PMyrc montrent une température de transition vitreuse (T_g) de -82 ± 3 °C (Tableau 4) confirmant que ce polymère constituera le bloc central souple dans les copolymères à blocs synthétisés dans le chapitre IV pour former des élastomères thermoplastiques.

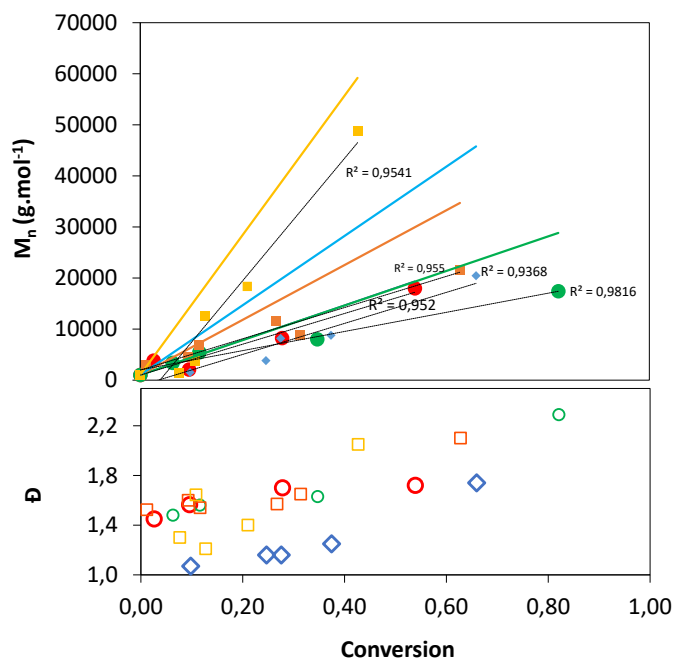


Figure 14 : Évolution des masses molaires moyennes en nombre déterminées par le détecteur MALLS et les dispersités (\bar{D}) du PMyrc-diSG1 synthétisé par NMP à partir d'alcoxyamines difonctionnelles. Variation des rapports $R_M = [\text{Myrc}]_0/[\text{Macroalcoxyamine}]_0$. ● Mn SEC (IA89, $R_M = 261$). ● Mn SEC (IA96, $R_M = 252$). ◆ Mn SEC (IA142, $R_M = 505$). ■ Mn SEC (IA152, $R_M = 1010$). ■ Mn SEC (IA107, $R_M = 400$). ○ \bar{D} (IA89). ○ \bar{D} (IA96). □ \bar{D} (IA107). ◇ \bar{D} (IA142). □ \bar{D} (IA152). — Mth (IA96). — Mth (IA142). — Mth (IA152). — Mth (IA107).

Le chromatogramme SEC du PMyrc-diSG1 (IA152, Tableau 4) est représenté sur la Figure 15.. Le chromatogramme du PMyrc IA152 n'est pas une gaussienne symétrique et présente de légers épaulement aux plus faibles et fortes masses molaires. Ceci a été constaté pour la plupart des PMyrc synthétisés dans ce travail par NMP (voir chapitre VI partie « Annexe chapitre III »). Ce caractère multimodal peut traduire une hétérogénéité des chaînes due aux différentes microstructures (1-4, 1-2, 3-4) mais on ne peut pas exclure la présence de branchements, en faible quantité au vu de la bonne solubilité des polymères dans le THF et le CDCl_3 .

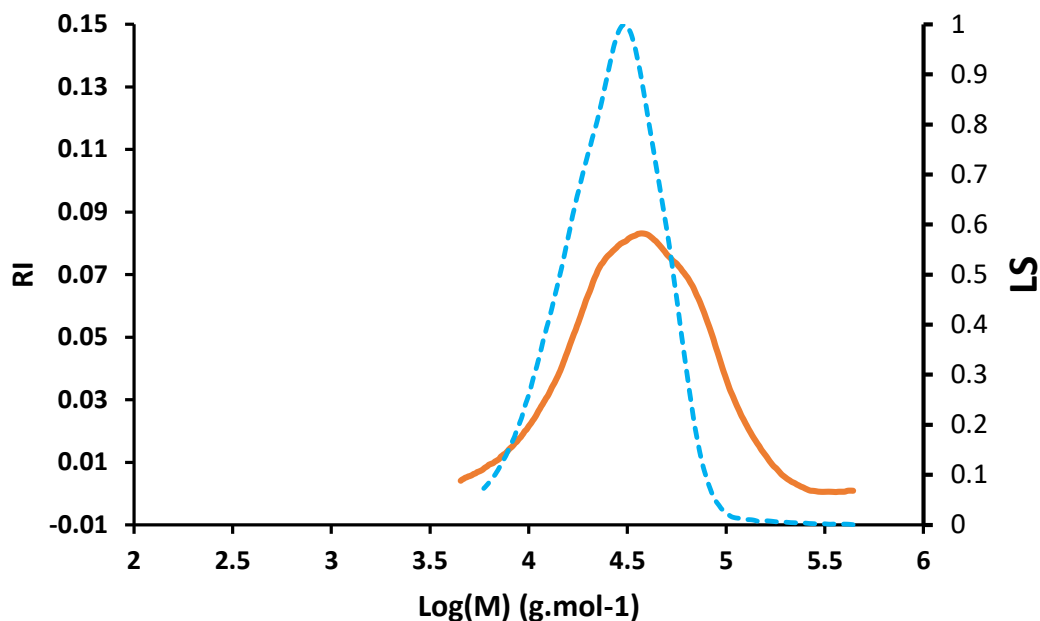


Figure 15 : Chromatogramme SEC du PMycr-diSG1 (échantillon IA152, Tableau 3 et Tableau 4) : trace réfractomètre en orange et trace de diffusion de lumière en pointillé bleu

III.4. Homopolymérisation du Myrcène à partir d'une alcoxyamine trifonctionnelle (TMPTA-triSG1)

L'alcoxyamine trifonctionnelle (TMPTA-triSG1, SP54) a été synthétisée par addition 1,2 de l'alcoxyamine BlocBuilder® sur le triméthylolpropane triacrylate (TMPTA) (Figure 16).

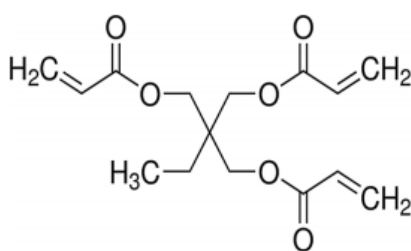


Figure 16 : Structure de l'alcoxyamine TMPTA-triSG1

Ainsi, cette alcoxyamine trifonctionnelle (TMPTA-triSG1, SP54) a été utilisée comme amorceur et agent de contrôle pour effectuer la polymérisation du myrcène (Myrc) et produire un polymère en étoile à 3 bras (Figure 17). Les conditions expérimentales de la synthèse sont rassemblées dans le Tableau 5.

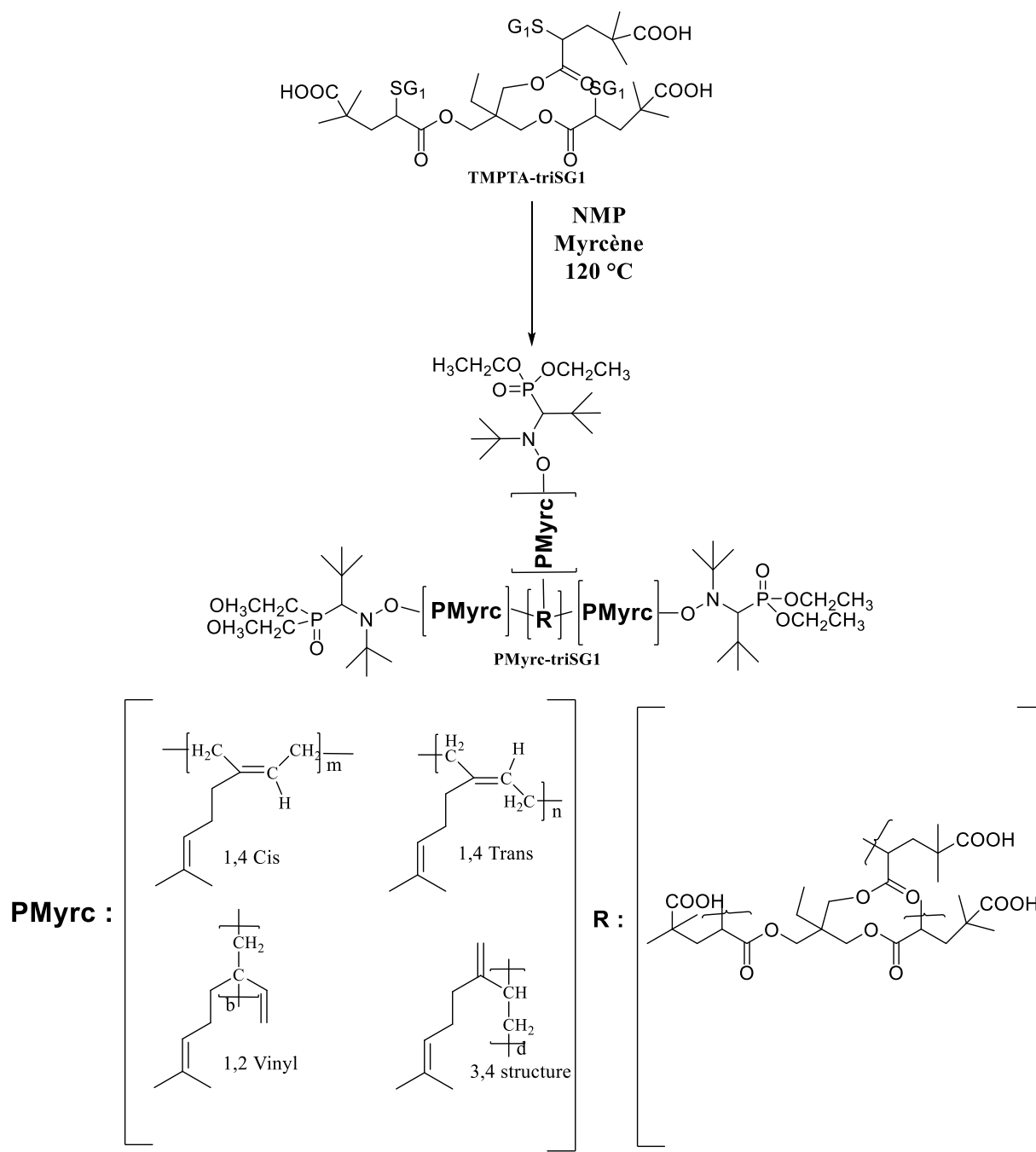


Figure 17 : Polymérisation NMP du myrcène à partir de l'alkoxyamine trifonctionnelle pour la synthèse de polymyrcène en étoile.

Tableau 5 : Conditions expérimentales de synthèse des PMyrc-triSG1 par NMP à 120 °C pendant 24 h.

Code	Alcoxyamine	$[M]_0/[Alcoxyamine]_0^a$	rb	$[Alcoxyamine]_0$ (mol.L ⁻¹)	Etalon interne ^c (w:w)
IA103	TMPTA-TriSG1 (SP54)	252	0.016	2.6×10^{-2}	Toluène (1.3 :20)
IA108	TMPTA-TriSG1 (SP54)	410	0.020	1.6×10^{-02}	DMF (1.09 :20)

^a $[Alcoxyamine]_0$ est la Concentration en molécule alcoxyamine OEGDA-SG1, DIAMS ou DIAMINS ^b $r = [SG1]_0/[RSG1]_0$ avec $[R-SG1]$ la concentration en fonctions alcoxyamine sachant que pour les molécules alcoxyamines trifonctionnelles $[R-SG1] = 3 \times [Alcoxyamine]_0$. ^c w:w= fraction massique "Etalon interne: Monomère". = fraction massique "Solvant: Monomère".

Tableau 6 : Caractéristiques finales des PMyr-triSG1

Code manip	Conversion (%)	DP _{th} ^a	M _{th} ^b (g.mol ⁻¹)	M _n (MALLS) ^c (g.mol ⁻¹)	Đ (MALLS)	T _g ^d (°C)	%mol de monomère résiduel ^d
IA103	65	164	22300	29490	2.0	-86	7.9
IA108	74	303	41210	18715	3.0	-88	5.1

^a $DP_{th} = \frac{[M]_0}{[Alcoxyamine]_0} \times Conversion$. ^b $M_{th} = M_{alcoxyamine} + DP_{th} \times M_{myrcène}$. ^c M_n(MALLS) : masses molaires déterminées par SEC avec détection MALLS (N°1, dn/dc tableau 7 chapitre VI). ^d température de transition vitreuse mesurée par DSC (voir le mode opératoire dans la partie VI.3.7 du chapitre VI). ^e fraction de monomère résiduel.

La Figure 18 montre le spectre RMN 1H du PMyrc-triSG1 (IA103) (voir chapitre VI, partie « annexe chapitre III », pour les autres spectres RMN 1H et RMN 13C).

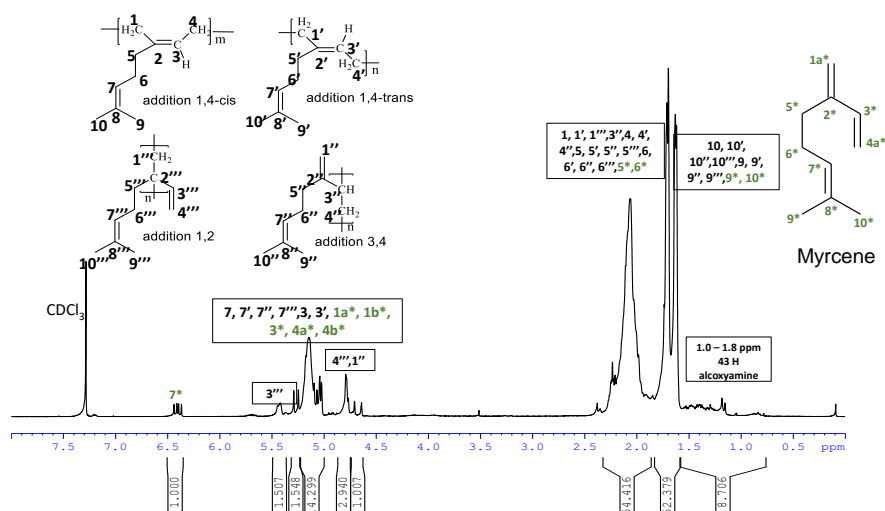


Figure 18 : Spectre RMN 1H de PMyrc-triSG1 (IA103) dans CDCl₃

Les Figure 19 et Figure 20 montrent les courbes relatives à l'évolution de $\ln([M]_0 / [M])$ en fonction du temps et de Mn et \bar{D} en fonction de la conversion pour la polymérisation du myrcène à partir de l'alcoxyamine trifonctionnelle TMPTA-TriSG1. Il est important à noter ici que les polymérisations sont réalisées dans un ballon (voir chapitre VI pour les modes opératoires) et que les prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue sous courant d'azote et à partir d'une certaine conversion, la viscosité devient trop élevée pour prélever. Le point final correspond à la solution brute finale lorsque la solution est arrêtée et la solution brute est prélevée à la spatule pour les analyses RMN et SEC. Ceci explique le nombre limité de points entre 6h et 25 h de polymérisation.

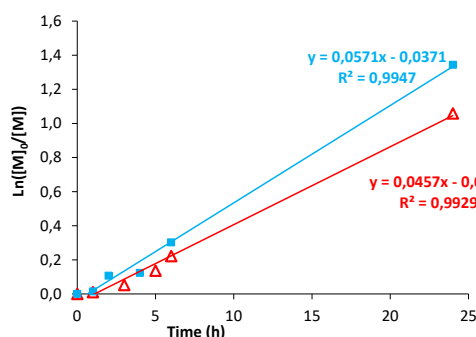


Figure 19 : Evolution de la conversion logarithmique en fonction du temps pour la polymérisation du myrcène à partir de l'alcoxyamine trifonctionnelle TMPTA-TriSG1 utilisée à deux concentrations. Δ $[\text{tri-SG1}]_0 = 2.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (IA103, $1/2r = 31$). \blacksquare $[\text{tri-SG1}]_0 = 1.6 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ (IA108, $1/2r = 25$). (Tableau 5)

La Figure 19 montre une évolution linéaire des conversions logarithmiques en fonction du temps ce qui traduit une concentration constante des centres actifs durant la polymérisation. Les pentes des deux polymérisations sont inversement proportionnelles au rapport $1/2r$ (Figure 19). Cela peut s'expliquer par le fait que la concentration de SG1 libérée par effet radical persistant est certainement plus élevée pour une concentration initiale d'alcoxyamine supérieure (Équation 3) traduisant un taux de chaînes mortes supérieur. Au vu du nombre réduit de points sur les courbes cinétiques, il semble plus raisonnable de ne pas déduire des pentes le taux de SG1 libéré et donc le taux de chaînes mortes.

La Figure 20 montre la variation des masses molaires moyennes en nombre (M_n) et de la dispersité en fonction de la conversion pour les NMP du myrcène à partir de l'alcoxyamine trifonctionnelle.

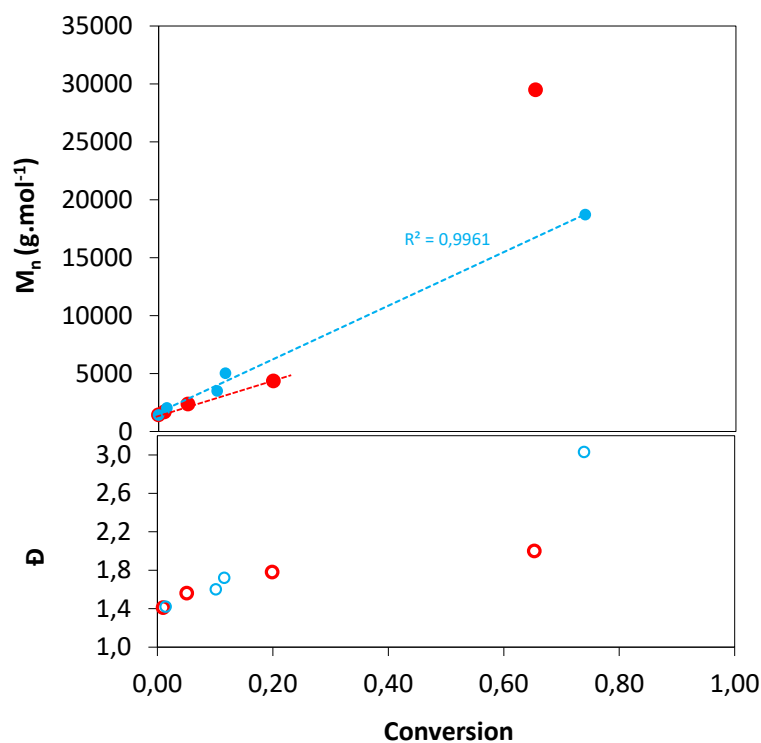


Figure 20 : Evolution des masses molaire et dispersité en fonction de la conversion pour la polymérisation du myrcène à 120°C à partir de TMPTA-TriSG1; ● M_n ,calib PS IA103 ($R_M = [\text{Myrc}]_0/[\text{Macroalcoxyamine}]_0 = 252$). ● M_n ,calib PS IA108 ($R_M = 410$). ○ Đ IA103. ○ Đ IA108.

Les résultats de la Figure 20 montrent que les M_n augmentent avec la conversion et les polymères présentent des dispersités allant de 1,4 à 3,0. La pente initiale de la polymérisation avec le rapport $R_M = [\text{Myrc}]_0/[\text{Macroalcoxyamine}]_0 = 250$ est inférieure à la pente de la

polymérisation avec un rapport initial $R_M = 410$. En revanche, une déviation de M_n est observée à des conversions supérieures et uniquement pour la polymérisation avec $R_M = 410$. Ces valeurs sont à prendre avec précaution car les chromatogrammes d'exclusion stérique SEC des polymères (Figure 21 et voir chapitre VI pour les autres chromatogrammes SEC, partie « annexe chapitre III ») sont multimodaux. Des réactions de terminaison irréversibles par recombinaison étoile-étoile peuvent être à l'origine des différentes populations et de l'augmentation brutale de M_n en fonction de la conversion. Il est à noter aussi ici que le mélange d'un polymère en étoile avec un polymère linéaire peut conduire à une forme multimodale du chromatogramme.

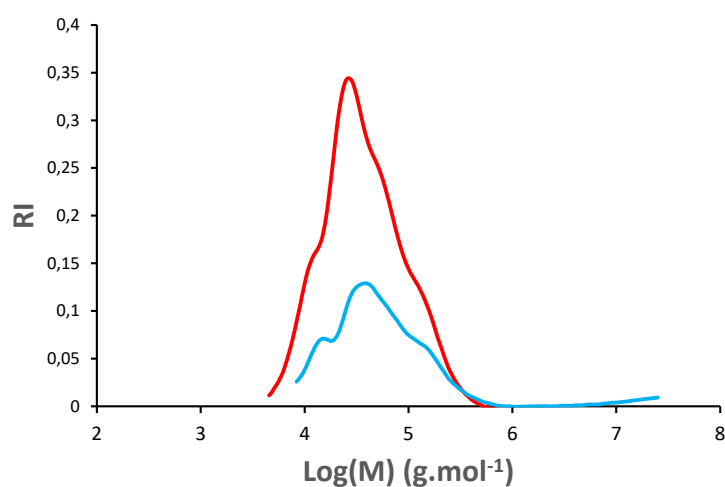
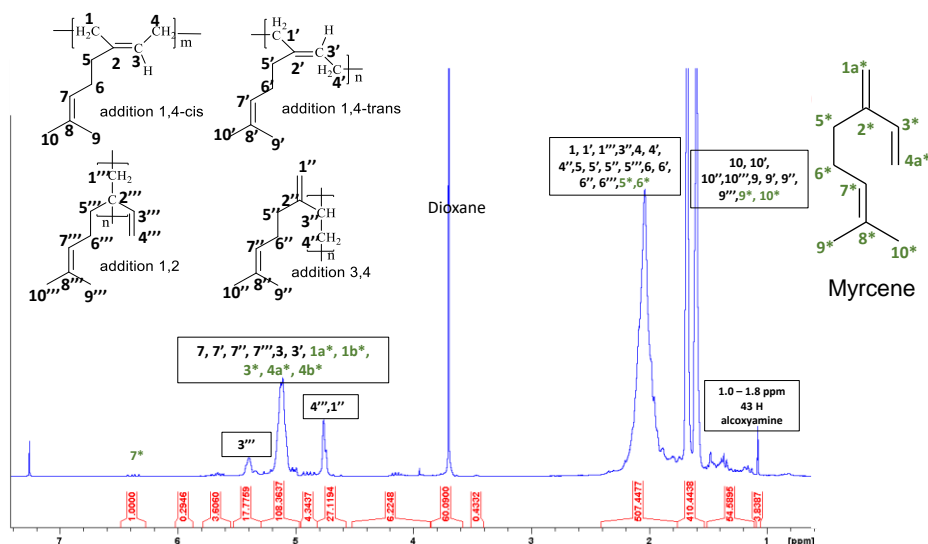


Figure 21 : Superposition des chromatogrammes SEC des PMycr-triSG1 IA103 (rouge) et IA108 (bleu)

III.5. Caractérisation de la microstructure des PMycr par RMN ¹H

Une étude approfondie par RMN du proton des polymycènes synthétisés à partir des alcoxyamines di- et tri-fonctionnelles a été réalisée pour caractériser la microstructure des polymères obtenus. En effet, sur la base des spectres RMN ¹H, nous sommes en mesure de calculer le taux d'addition 1,2 puis le taux d'addition 3,4 et par déduction le taux d'addition 1,4, des polymères finaux par une analyse quantitative. Nous rappelons dans la Figure 22 les microstructures du PMycr ainsi que les attributions de chacun des protons.


 Figure 22 : Spectre RMN du PMyc-diSG1 (IA120) dans CDCl_3

L'analyse de la microstructure des polymyrcènes a été réalisée par Maud Save à Western Sydney University (WSU) - Australie en collaboration avec Marion Gaborieau et Patrice Castignolles. Les analyses RMN ^1H ont été réalisées en vérifiant au préalable que nous étions dans des conditions d'une analyse quantitative. Pour cela, nous avons choisi un temps entre 2 scans (= AQ+D1) de 25 secondes suite à des mesures de temps de relaxation longitudinale (T_1). Nous nous sommes appuyés sur plusieurs travaux de la littérature^{23, 25} reportant les analyses RMN ^1H du polymyrcène pour attribuer les spectres RMN ^1H des PMyc synthétisés dans ce travail. Nous avons vérifié que les signaux des extrémités de chaîne provenant de l'alcoxyamine ne se superposaient pas avec ceux des signaux utilisés pour le calcul des microstructures. Les signaux entre 5.3 – 5.5 ppm indiquent les protons oléfiniques de l'addition 1,2 (, 1H du proton 3'''). Le signal entre 4,7 et 4,8 ppm correspond à la somme du proton 4''' (addition 1,2) du proton 1'' (addition 3,4). Le =CH oléfinique de l'addition 1,4-cis et 1,4-trans ainsi que le =CH- du C7 apparaît comme un pic unique à 5,04 ppm.

Les fractions molaires des additions 1-2 ; 3-4 et 1-4 sont calculées respectivement par l'Équation 5 et l'Équation 6 et l'Équation 7.

✓ Calcul du taux d'additions 1,2

$$\text{Équation 5 : } f_{1,2} = \frac{I_{3'''}}{\frac{I_{9,9',9'',9''',10,10',10'',10'''}{6} - I_{7*}}{6}} \times 100$$

Sachant que :

$I_{3''}$: intégrale RMN du proton $3''$ (5.5-5.30 ppm) pour la structure issue de l'addition 1,2

$I_{9,9',9'',9''',10,10',10'',10'''}$: intégrales RMN des protons de toutes les microstructures (protons $9,9',9'',9''',10,10',10'',10'''$ entre 1.77 et 1.50 ppm)

I_{7^*} : intégrale du proton vinylique (proton n^{o7^*} , doublet dédoublé, Figure 22) du monomère myrcène résiduel dans le polymère final centré à 6.4 ppm

✓ **Calcul du taux d'additions 3,4**

$$\text{Équation 6 : } f_{3,4} = \frac{I_{1''}}{\frac{I_{9,9',9'',9''',10,10',10'',10'''}{6} - I_{7^*}} \times 100$$

Sachant que :

$I_{1''}$: intégrale RMN du proton $1''$ pour la structure 3,4 sachant que $I_{1''} = (I_{1''} + I_{4''}) - I_{3''}$ avec $(I_{1''} + I_{4''})$ l'intégrale entre 4.82 et 4.7 ppm.

✓ **Calcul du taux d'additions 1,4**

Équation 7 : $f_{1,4} = 100 - f_{3,4} - f_{1,2}$ Les résultats des taux de chaque microstructure sont présentés dans le Tableau 7.

Tableau 7 : Fractions molaires des différentes unités des PMyrc-diSG1 et PMyrc-triSG1 (Analyses RMN ^1H réalisées à WSU, Australie).

Pmyrc	Addition 1,2 ^a	Addition 3,4 ^b	Addition 1,4 ^c	%mol
	(mol-%)	(mol-%)	(mol-%)	Myrcène résiduel ^d
IA120	25	17	58	1.6
IA121	19	15	66	1.6
IA142	25	16	59	3.5
IA152	26	15	59	1.8
IA103	20	15	65	11.2

^a fraction molaire de la structure 1,2 (Équation 5). ^b fraction molaire de la structure 3,4 (Équation 6). ^c fraction molaire de la structure 1,4 (Équation 7).. ^d fraction molaire du myrcène libre dans le polymère après précipitation plusieurs fois dans le méthanol à froid (Équation 8).

Équation 8 :

$$\% \text{mol Myrcène résiduel} = \frac{I_{7*}}{I_{7*} + \left[\frac{I_{9,9',9'',9''',10,10',10'',10'''}}{6} - I_{7*} \right]}$$

Il ressort du Tableau 7 que la structure 1,4 est majoritaire. Comme aucun pic de signature pour la structure 1,4-cis et 1,4-trans n'a été obtenu, le pourcentage exact de ces microstructures n'a pas pu être déterminé.

III.6. Caractérisation des architectures macromoléculaires PMyrc par SEC

La relation Mark – Houwink Sakurada (MHS) entre la masse molaire M et la viscosité intrinsèque $[\eta]$ (Équation 9) fournit des informations intéressantes sur l'architecture macromoléculaire du polymère. En effet, la conformation du copolymère en solution impacte sa viscosité intrinsèque et la conformation est elle-même influencée par l'architecture du polymère (linéaire, branchée, en étoile...etc).

$$\text{Équation 9 : } [\eta] = K \cdot M^\alpha$$

Il est connu qu'un polymère en étoile est plus compact que son équivalent linéaire. Le paramètre de Mark – Houwink Sakurada (MHS) α est en conséquence plus faible pour des polymères en étoile.

La Figure 23 montre l'évolution du logarithme de $\log[\eta]$ en fonction de $\log M$ pour la série de PMyrc-diSG1 synthétisés à partir des alcoxyamines linéaires. Les pentes sont quasiment identiques et l'ordre de grandeur du paramètre MHS α est 0,53 – 0,60 (Tableau 8).

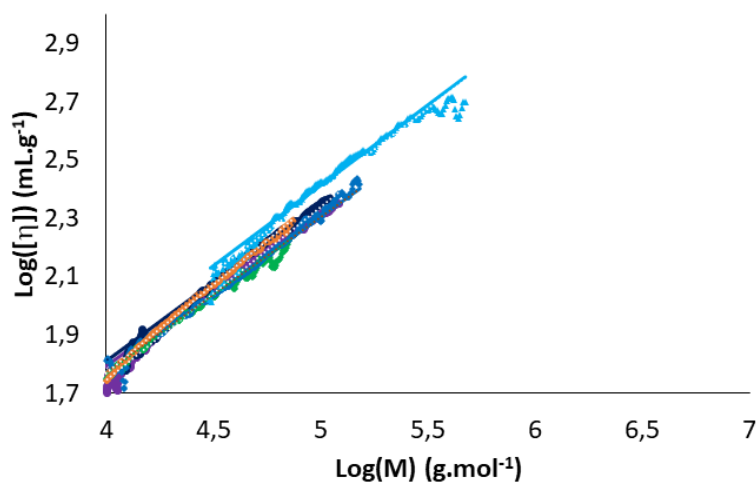


Figure 23 : Evolution du logarithme de la viscosité intrinsèque en fonction de $\log M$ du PMyrc-diSG1. MHS IA89 (● PLOT, — Fit). MHS IA152 (▲ PLOT, — Fit). MHS IA142 (◆ PLOT, — Fit). MHS IA107 (● PLOT, — Fit). MHS IA120 (■ PLOT, — Fit). MHS IA121 (◆ PLOT, — Fit).

Tableau 8 : Valeurs des paramètres de Mark-Houwink α pour les différents PMyrc.

PMyrc-diSG1	Alcoxyamine	PMyrc	α
IA89	OEGDA-diSG1 (IA85)	PMyrc-diSG1	0,59
IA107	OEGDA-diSG1 (IA85)	PMyrc-diSG1	0,54
IA120	DIAMINS	PMyrc-diSG1	0,54
IA142	DIAMINS	PMyrc-diSG1	0,53
IA152	DIAMINS	PMyrc-diSG1	0,56
IA121	DIAMS	PMyrc-diSG1	0,60
IA103	TMPTA-triSG1	PMyrc-triSG1	0,37

La Figure 24 montre une comparaison du tracé MHS pour les PMyrc-diSG1 synthétisés à partir des 3 alcoxyamine difonctionnelles et du PMyrc-triSG1 synthétisé à partir de l'alcoxyamine trifonctionnelle. La valeur du paramètre MHS plus faible ($\alpha = 0,37$) pour le PMyrc-triSG1 IA103 (Figure 24 et Tableau 8) confirme l'architecture en étoile plus complexe de ce polymère. Cette diminution du paramètre α entre un PnBA synthétisé par une alcoxyamine trifonctionnelle et un PnBA synthétisé à partir d'une alcoxyamine monofonctionnelle a déjà été observé lors de travaux réalisés dans l'équipe IPREM.²²

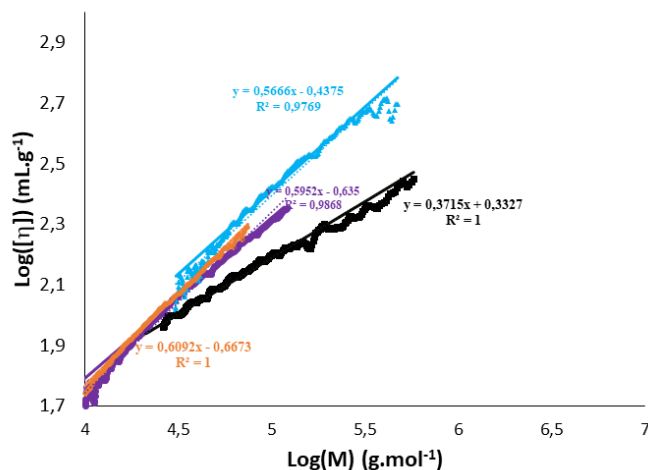


Figure 24 : Comparaison du tracé logarithmique de la viscosité intrinsèque en fonction de la masse molaire pour différents PMycr: PMycr-diSG1 obtenus en utilisant respectivement OEGDA-diSG1, DIAMINS et DIAMS : MHS IA89 (● MHS PLOT, — Fit), MHS IA152 (▲ MHS PLOT, — Fit), MHS IA121 (◆ MHS PLOT, — Fit) et du PMycr-triSG1 synthétisé à partir de TMPTA-triSG1 l'alcoxyamine MHS IA103 (■ MHS PLOT, — Fit).

III.7. Homopolymérisation du myrcène par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) en miniémulsion

Les méthodes de polymérisation radicalaire par désactivation réversible (RDRP) ont montré durant les dernières années la possibilité de concevoir une large gamme de polymères.²⁶ Suite aux défis académiques et industriels, la RDRP a été transposée des milieux homogènes à la polymérisation en milieu aqueux dispersé afin de combiner les avantages de l'ingénierie macromoléculaire par RDRP et les considérations environnementales et industrielles des processus de polymérisation en milieu aqueux dispersé tels que la polymérisation en émulsion, en suspension ou en miniémulsion.²⁷ En effet, la polymérisation en milieu aqueux dispersé contourne l'utilisation de solvant grâce à l'utilisation de l'eau comme phase continue, qui de plus favorise les échanges thermiques pour absorber l'exothermie de la polymérisation et permet de récupérer une dispersion fluide du réacteur. Comme nous l'avons discuté précédemment la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) sera la méthode choisie pour mettre en œuvre la polymérisation en miniémulsion du myrcène car elle s'est avérée être une méthode robuste pour la mise en œuvre de RDRP dans des milieux aqueux dispersés,²⁸ et pour contrôler la polymérisation du myrcène (cf parties III.3. et III.4. et références¹⁷). Suite à la mise au point de la polymérisation radicalaire contrôlée du myrcène réalisée quasiment en masse amorcée par des alcoxyamines difonctionnelles et trifonctionnelles

dans les parties III.3. et III.4, nous avons entrepris d'évaluer la possibilité de réaliser ces synthèses en polymérisation en miniémulsion. Le principe de la polymérisation en miniémulsion a été présenté dans le chapitre 1, partie I.2.3.

La NMP du myrcène nécessitant d'appliquer une température de polymérisation supérieure à la température d'ébullition de l'eau ($T > 100^{\circ}\text{C}$), la polymérisation en miniémulsion du myrcène sera réalisée dans un réacteur sous pression (3 bars, $T = 120^{\circ}\text{C}$) stabilisée par le surfactant SDS (sodium dodecyl sulfate) en ciblant un degré théorique de polymérisation compris entre 200 et 1000. Les conditions expérimentales de polymérisation sont regroupées dans le Tableau 9. Il est à noter ici que la polymérisation NMP en miniémulsion du myrcène n'a pas été effectuée avec les copolymères amphiphiles du chapitre 2 car nous avons une quantité très limitée de ces copolymères, donc nous visant dans ce chapitre tout d'abord à la mise en point et optimiser les conditions expérimentaux avec des tensio-actifs commerciaux et conventionnels.

Tableau 9 : Conditions expérimentales de la polymérisation NMP en miniémulsion du Myrcène stabilisée par le surfactant SDS (sodium dodecyl sulfate). $T_{\text{polymérisation}} = 120^{\circ}\text{C}$. Pression = 3 bars.

Exp	Alcoxyamine	$[M]_0/[\text{Alcoxyamine}]_0$ ^a	τ_{th} ^b (%)	Conv ^c (%)	τ_{final} ^d (%)	wt%-SDS ^e	$[\text{Alcoxyamine}]_0$ (mol.L^{-1} latex)	Time (h)	r ^f
IA159	DIAMINS	197	10	24	2.4	2.0	2.95×10^{-2}	8	0.023
IA161	DIAMINS	197	10	36	3.6	2.0	2.96×10^{-2}	16	0.020
IA162	DIAMINS	934	10	48	4.8	2.2	6.24×10^{-2}	16	0.020
IA163	DIAMINS	934	10	69	6.9	4.0	6.24×10^{-3}	24	0.020
IA164	TMPTA-TriSG1 (SP54)	1003	10	48	4.8	4.0	5.81×10^{-3}	10	0.020

Conditions expérimentales : phase aqueuse (H_2O , NaHCO_3 $0,012 \text{ mol.L}^{-1}$ eau, à $\text{pH} = 9$; SDS) et phase organique (myrcène, 20% en masse par rapport au volume de latex, hexadécane 5% en masse par rapport au myrcène, 2% molaire en SG1 libre et 1% en masse du PS (30 kg.mol^{-1})) (voir partie VI.2.2.8 de chapitre VI). ^a Concentration en molécule alcoxyamine]. ^b τ_{th} : taux de solide théorique à conversion complète en monomère (équation 2 chapitre VI). ^c conversion en monomère déterminée par gravimétrie (équation 20 chapitre VI). ^d τ_{final} : taux de solide en tenant compte de la conversion ($\tau_{\text{final}} = \tau_{\text{th}} \times \text{Conv}$). ^e wt% : rapport massique du surfactant par rapport au myrcène. ^f $r = [\text{SG1}]_0/[\text{RSG1}]_0$ avec $[\text{R-SG1}]$ la concentration en fonctions alcoxyamine sachant que pour les molécules alcoxyamines difonctionnelles $[\text{R-SG1}] = 2 \times [\text{Alcoxyamine}]_0$ et pour les trifonctionnelles $[\text{R-SG1}] = 3 \times [\text{Alcoxyamine}]_0$.

Pour la NMP du myrcène en miniémulsion, l'alcoxyamine difonctionnelle DIAMINS et l'alcoxyamine trifonctionnelle TMPTA-triSG1 ont été utilisées en présence de nitroxyde libre (SG1).

Les particules sont stabilisées par le tensioactif anionique SDS (Tableau 9 et Tableau 10) à une concentration entre 2 et 4 wt.% par rapport au monomère. Afin de contrecarrer le phénomène de mûrissement d'Ostwald, l'hexadécane et un polystyrène de masse molaire $M_w = 30\ 000\ \text{g.mol}^{-1}$ sont ajoutés comme agents hydrophobes respectivement à 5 wt-% et 1 wt.% par rapport au monomère. Une quantité initiale de SG1 libre (caractérisée par le rapport $r = [\text{SG1}]_0/[\text{R-SG1}]_0$) est introduite dans le milieu réactionnel afin d'améliorer le contrôle de la polymérisation. La procédure générale de la polymérisation en miniémulsion est décrite dans le Chapitre VI Matériels et méthodes (cf partie VI.2.2.8).

La Figure 25 montre l'évolution des conversions des différentes polymérisations en fonction du temps. Les cinétiques de la polymérisation sont lentes et les conversions en monomère ne dépassent pas 80 % après 25 h (Figure 25).

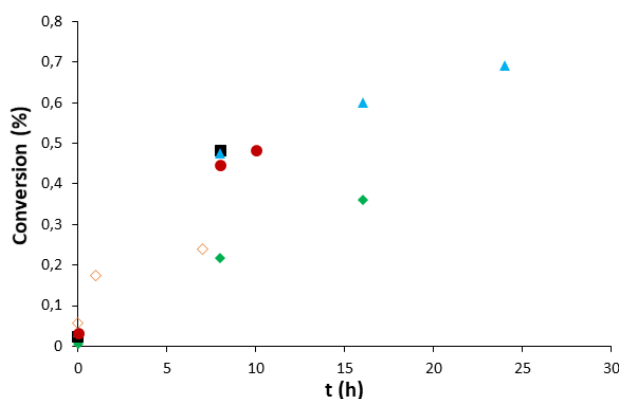


Figure 25 : Evolution de la conversion en myrcène en fonction du temps lors de la NMP en miniémulsion ($T = 120\ ^\circ\text{C}$) à partir d'alcoxyamine di- et trifonctionnelle. \diamond IA159 ($1/2r = 22$).

\diamond IA161 ($1/2r = 25$). \blacksquare IA162 ($1/2r = 25$). \blacktriangle IA163 ($1/2r = 25$). \bullet IA164 ($1/3r = 16$).

La Figure 26 compare l'évolution de la conversion logarithmique en fonction du temps pour la NMP du myrcène en masse (PMyrc-diSG1 IA152) et la NMP du myrcène en miniémulsion (PMyrc-diSG1 IA163) à partir de la même alcoxyamine difonctionnelle DIAMINS. Ces deux polymérisations ont été réalisées dans les mêmes conditions initiales à l'exception du rapport $1/2r$ qui est légèrement différent. Une pente et une conversion plus élevées ont été observées pour la polymérisation NMP en miniémulsion (IA163). Ceci est en accord avec un rapport initial

$1/2r$ ($= [Alcoxyamine]/[SG1] = 25$) supérieur pour la polymérisation en miniémulsion IA163 par rapport à la polymérisation en masse ($1/2r = 16$, IA152) (cf Équation 3).

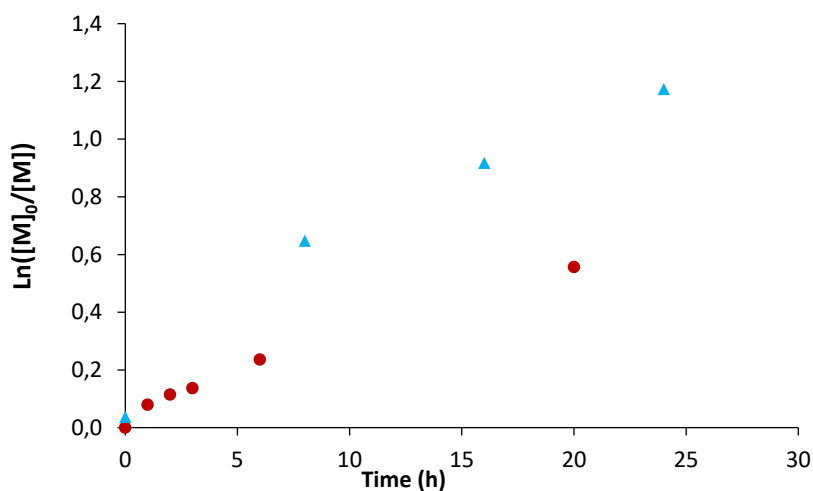


Figure 26 : Comparaison de la conversion logarithmique en myrcène en fonction du temps pour la polymérisation en masse ($1/2r = 16$, ● IA152) et pour la polymérisation en miniémulsion (▲ IA163, $1/2r = 25$).

La Figure 27 représente les allures de la conversion logarithmique en myrcène pour la NMP en miniémulsion. Une augmentation en fonction du temps est observée et ceci jusqu'à 70 % de conversion pour la polymérisation réalisée pendant 25 heures par 3 cycles de 8h.

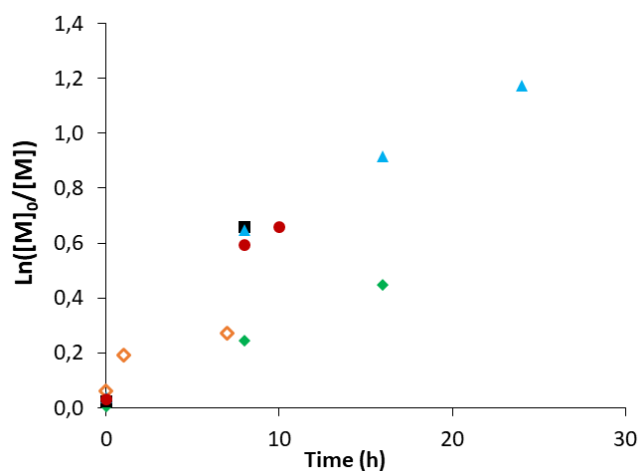


Figure 27 : Evolution de la conversion logarithmique en myrcène en fonction du temps lors de la NMP en miniémulsion ($T = 120\text{ °C}$) à partir de l'alcoxyamine DIAMINS ditrifonctionnelle (◇ IA159 ($1/2r = 22$), ◆ IA161 ($1/2r = 25$), ■ IA162 ($1/2r = 25$), ▲ IA163 ($1/2r = 25$)) ou de la TMPTA-triSG1 trifonctionnelle (● IA164 ($1/3r = 16$)).

Pour la polymérisation en miniémulsion amorcée par l'alcoxyamine difonctionnelle DIAMINS, on peut considérer que les masses molaires moyennes augmentent linéairement avec la conversion en monomère pour IA161 et IA163 (Figure 28). En revanche, cette évolution n'est pas linéaire à partir de l'alcoxyamine trifonctionnelle (polymérisation IA164), ce qui pourrait laisser suggérer la présence de réactions secondaires comme du coupage étoile-étoile.

Les valeurs des M_n varient avec des valeurs du rapport initial $[M]_0/[alcoxyamine]_0$. (Tableau 10) et les valeurs \bar{D} obtenues sont comprises entre 1,8 et 3,8.

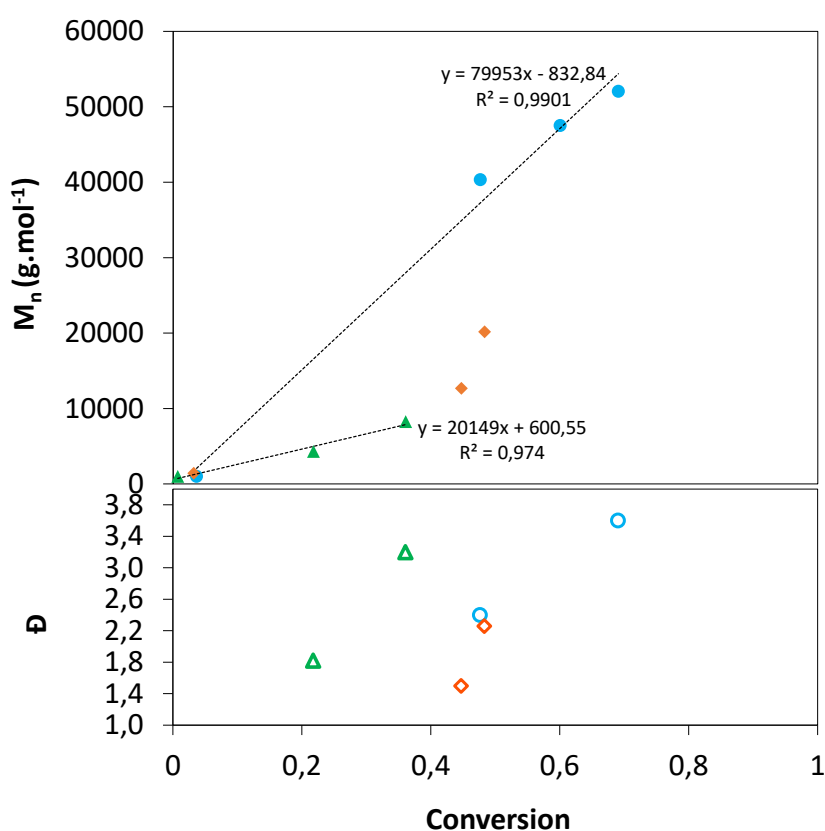


Figure 28 : Evolution des masses molaires moyennes et des indices de dispersité en fonction de la conversion en monomère lors des polymérisations radicalaires contrôlées en miniémulsion du myrcène à 120 °C à partir de l'alcoxyamine di(tri)fonctionnelle. ▲ M_n (IA161, $R_M = 197$). ● M_n (IA163, $R_M = 935$). ◆ M_n (IA164, $R_M = 1002$). △ \bar{D} (IA161). ○ \bar{D} (IA163). ◇ \bar{D} (IA164).

Tableau 10 : Résultats des polymérisations NMP en miniémulsion du Myrcène.

Code	Dh ^a (nm)	PDI ^b	DP _{th} ^c	M _{th} ^e (g.mol ⁻¹)	Mn _{MALLS} (g.mol ⁻¹)	Đ _{MALLS}
IA159	227/1034	0,14	48	6530	-	-
IA161	260/3603	0,19	72	9790	8270	3.2
IA162	282/2183	0,29	480	65280	-	-
IA163	145	0,04	690	93840	52040	3.6
IA164	408/48	0,27	480	65280	20163	2.2

^a Diamètre hydrodynamique du latex final mesuré par DLS avec une concentration de 0,05g.L⁻¹. ^b dispersité de diamètre des particules. ^c DP_{th} =

$$\frac{[M]_0}{[\text{Alcoxyamine}]_0} \times \text{conversion. } ^e \text{ masse molaire théorique } M_{th} = M_{\text{alkoxyamine}} + DP_{th} \times M_{\text{myrcène}}.$$

Les chromatogrammes SEC rapportés dans la Figure 29 et la Figure 30 montrent que les distributions de masses molaires ne sont pas des gaussiennes symétriques.

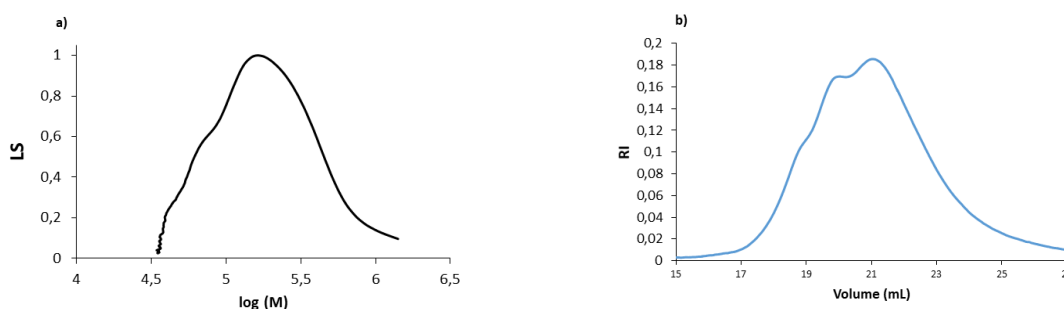


Figure 29 : Chromatogramme d'exclusion stérique pour le PMyrc-diSG1 (IA163) obtenu en utilisant l'amorceur DIAMINS. a) évolution de LS en fonction de log (M). b) évolution de RI en fonction du volume de rétention.

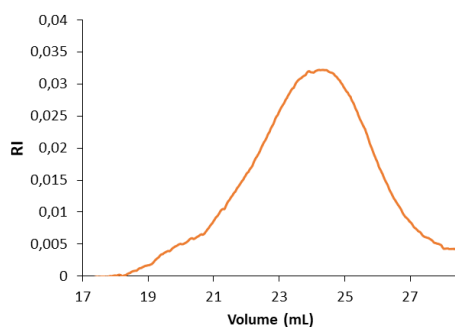


Figure 30 : Chromatogramme d'exclusion stérique pour le PMyrc-diSG1 (IA164) obtenu en utilisant l'amorceur DIAMINS. a) évolution de LS en fonction de log (M). b) évolution de RI en fonction du volume de rétention.

Les résultats concernant les caractéristiques colloïdales des latex synthétisés sont rassemblés dans le Tableau 10. Les latex obtenus sont stables et ne présentent pas de coagulum ni de déstabilisation au cours du temps. Ils sont stabilisés par le tensioactif anionique SDS introduit à faible concentration (entre 2 et 4 wt.% par rapport au monomère). Avec l'alcoxyamine linéaire DIAMINS ou en étoile TMPTA-triSG1, les diamètres obtenus par diffusion dynamique de la lumière varient entre 145 et 408 nm. En revanche, avec l'alcoxyamine DIAMINS utilisée dans les mêmes conditions expérimentales en variant le DPth visé les résultats DLS montrent que nous avons toujours deux populations sauf dans le cas de l'expérience IA163 réalisée avec un rapport initial $[M]_0/[Alcoxyamine]_0$ largement supérieur (Tableau 9). En effet, nous avons obtenus un latex bien stable caractérisé par un $D_h = 145$ nm et une seule population. La Figure 31 illustre la distribution des tailles de particules de ce latex IA163.

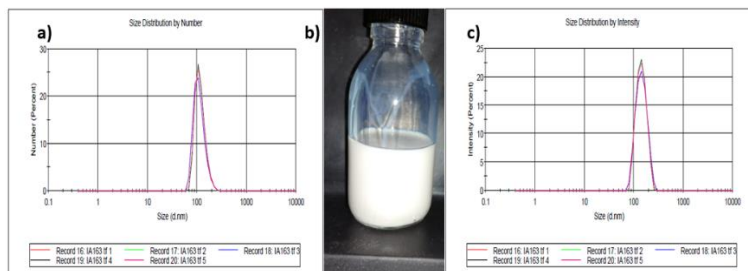


Figure 31 : Distribution en nombre (figure a)) et en intensité (figure b)) des diamètres de particule du latex IA163.

La distribution des tailles de particules pour le latex IA164 synthétisé à partir de l’alcoxyamine trifonctionnelle TMPTA-triSG1 montre une population majoritaire avec $D_h=408$ nm et l’analyse reporte la présence d’une population avec $D_h=48$ nm (Figure 32).

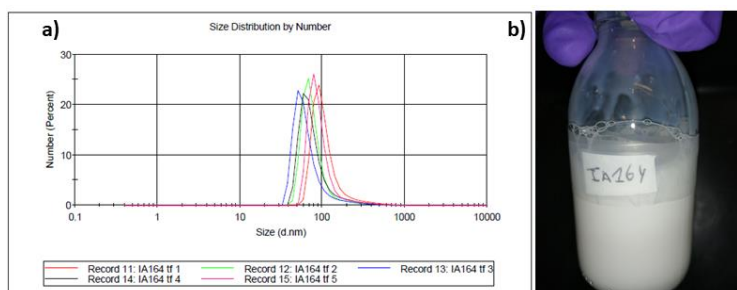


Figure 32 : Distribution en nombre des diamètres de particule pour IA164

III.8. Conclusion générale

Dans ce travail nous avons synthétisé les polymyrcène par polymérisation radicalaire contrôlée NMP par deux procédés différents : en masse et en miniémulsion.

La NMP du myrcène réalisée à 120 ° C en masse amorcée par les différentes alcoxyamines difonctionnelles (DIAMS, DIAMINS et OEGDA-diSG1) et trifonctionnelles (TMPTA-triSG1) en présence de nitroxyde SG1 libre a montré un certain niveau de contrôle de la polymérisation. En effet, en dépit des dispersités élevées, les masses molaires peuvent être modulées par la concentration initiale en alcoxyamine. L’architecture des PMyrc en étoile a été confirmée par une compaction des chaînes polymères révélée par une valeur plus faible du paramètre α de Mark-Houwink. Au même titre que pour la polymérisation radicalaire conventionnelle, le PMyrc est formé par des unités monomères présents sous 4 configurations (1,4-trans, 1,4-cis, 1,2 et 3,4), avec une majorité de configuration issues de l’addition 1,4. L’analyse enthalpique différentielle montre que la T_g des PMyrc est au voisinage du -80 ° C.

La NMP du myrcène a également été mise en place par polymérisation en miniémulsion en présence de tensioactif (SDS) et d’un agent hydrophobe (hexadécane, polystyrène). La

polymérisation en miniémulsion a été amorcée par deux alcoxyamines différentes, une difonctionnelle (DIAMINS) et une trifonctionnelle (TMPTA-triSG1). La comparaison entre l'homopolymérisation du myrcène par polymérisation radicalaire contrôlée en masse et en miniémulsion montre des résultats comparables. Les vitesses de polymérisation sont du même ordre de grandeur et dispersités un peu plus élevées dans le cas de la polymérisation en miniémulsion allant de 2 et 3. Des latex stables ont été obtenus mais certains latex sont associés à la présence de quelques agrégats. Le latex le mieux défini avec une distribution de tailles de particules monomodale est obtenu avec l'alcoxyamine difonctionnelle pour la concentration en alcoxyamine la plus faible et donc le rapport des concentrations en monomère sur alcoxyamine le plus élevé ($[M]_0/[Alcoxyamine]_0 = 1000$). Enfin, une perspective serait de réaliser la polymérisation NMP en miniémulsion du myrcène avec les stabilisants biosourcés synthétisés dans le chapitre II.

Remerciements :

Les analyses RMN ont été réalisées par Maud Save à WSU Australie en collaboration avec M. Gaborieau et P. Castignolles.

III.9. Références bibliographiques

1. Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G., Terminology for reversible-deactivation radical polymerization previously called "controlled" radical or "living" radical polymerization (IUPAC Recommendations 2010). *Pure and Applied Chemistry* **2009**, *82* (2), 483-491.
2. Destarac, M., Industrial development of reversible-deactivation radical polymerization: Is the induction period over? *Polymer Chemistry* **2018**, *9* (40), 4947-4967.
3. Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gigmès, D.; Charleux, B., Nitroxide-mediated polymerization. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38* (1), 63-235.
4. Hilschmann, J.; Kali, G., Bio-based polymyrcene with highly ordered structure via solvent free controlled radical polymerization. *European Polymer Journal* **2015**, *73*, 363-373.
5. Behr, A.; Johnen, L., Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review. *ChemSusChem* **2009**, *2* (12), 1072-95.
6. Zhang, Y. a. W., U., Rheology of lamellar polystyrene-block-polyisoprene diblock copolymers. *Macromolecular Chemistry and Physics* **1998**, *199*(9), p. 1771-1784.
7. Alig, I., Floudas, G., Avgeropoulos, A. and Hadjichristidis, N., Junction point fluctuations in microphase separated polystyrene-polyisoprene-polystyrene triblock copolymer melts. A dielectric and rheological investigation. *Macromolecules* **1997**, *30*(17), p. 5004-5011.
8. Förster, S., Khandpur, A.K., Zhao, J., Bates, F.S., Hamley, I.W., Ryan, A.J. and Bras, W., Complex phase behavior of polyisoprene-polystyrene diblock copolymers near the order-disorder transition. *Macromolecules* **1994**, *27*(23), p. 6922-6935.
9. Khandpur, A. K., Förster, S., Bates, F.S., Hamley, I.W., Ryan, A.J., Bras, W., Almdal, K. and Mortensen, K., Polyisoprene-polystyrene diblock copolymer phase diagram near the order-disorder transition. *Macromolecules* **1995**, *28*(26), p. 8796-8806.
10. Gupta, V. K., Krishnamoorti, R., Kornfield, J.A. and Smith, S.D., Evolution of microstructure during shear alignment in a polystyrene-polyisoprene lamellar diblock copolymer. *Macromolecules* **1995**, *28*(13), p. 4464-4474.

11. Handlin, D. L.; Trenor, S.; Wright, K., Applications of Thermoplastic Elastomers Based on Styrenic Block Copolymers. In *Macromolecular Engineering: Precise Synthesis, Materials Properties, Applications*, 2011; Vol. 4, pp 2001-2031.
12. Wang, W.; Lu, W.; Goodwin, A.; Wang, H.; Yin, P.; Kang, N.-G.; Hong, K.; Mays, J. W., Recent advances in thermoplastic elastomers from living polymerizations: Macromolecular architectures and supramolecular chemistry. *Progress in Polymer Science* **2019**, *95*, 1-31.
13. Frick, E. M.; Zalusky, A. S.; Hillmyer, M. A., Characterization of polylactide-b-polyisoprene-b-polylactide thermoplastic elastomers. *Biomacromolecules* **2003**, *4* (2), 216-223.
14. Frick, E. M.; Hillmyer, M. A., Synthesis and characterization of polylactide-block-polyisoprene-block-polylactide triblock copolymers: New thermoplastic elastomers containing biodegradable segments. *Macromolecular Rapid Communications* **2000**, *21* (18), 1317-1322.
15. Wilbon, P. A.; Chu, F.; Tang, C., Progress in renewable polymers from natural terpenes, terpenoids, and rosin. *Macromol Rapid Commun* **2013**, *34* (1), 8-37.
16. Nicole Bauer, J. B., , and Gergely Kali, Controlled Radical Polymerization of Myrcene in Bulk: Mapping the Effect of Conditions on the System. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2017**, *5*, 10084–10092.
17. Métafiot, A.; Kanawati, Y.; Gérard, J.-F.; Defoort, B.; Marić, M., Synthesis of β -Myrcene-Based Polymers and Styrene Block and Statistical Copolymers by SG1 Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **2017**, *50* (8), 3101-3120.
18. Gigmes, D.; Dufils, P. E.; Glé, D.; Bertin, D.; Lefay, C.; Guillaneuf, Y., Intermolecular radical 1,2-addition of the BlocBuilder MA alkoxyamine onto activated olefins: A versatile tool for the synthesis of complex macromolecular architecture. *Polymer Chemistry* **2011**, *2* (8), 1624-1631.
19. Nicolas, J.; Charleux, B.; Magnet, S., Multistep and semibatch nitroxide-mediated controlled free-radical emulsion polymerization: A significant step toward conceivable industrial processes. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44* (13), 4142-4153.
20. Nicolas, J.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S., Nitroxide-Mediated Controlled Free-Radical Emulsion Polymerization Using a Difunctional Water-Soluble Alkoxyamine Initiator. Toward the Control of Particle Size, Particle Size Distribution, and the Synthesis of Triblock Copolymers. *Macromolecules* **2005**, *38* (24), 9963-9973.
21. Dufils, P. E.; Chagneux, N.; Gigmes, D.; Trimaille, T.; Marque, S. R. A.; Bertin, D.; Tordo, P., Intermolecular radical addition of alkoxyamines onto olefins: An easy access to advanced macromolecular architectures precursors. *Polymer* **2007**, *48* (18), 5219-5225.
22. Paillet, S.; Roncin, A.; Clisson, G.; Pembouong, G.; Billon, L.; Derail, C.; Save, M., Combination of nitroxide-mediated polymerization and SET-LRP for the synthesis of high molar mass branched and star-branched poly(n-butyl acrylate) characterized by size exclusion chromatography and rheology. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (14), 2967-2979.
23. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K., Synthesis, characterization and properties of a bio-based elastomer: polymyrcene. *RSC Adv.* **2014**, *4* (106), 61343-61354.
24. Georges, S.; Bria, M.; Zinck, P.; Visseaux, M., Polymyrcene microstructure revisited from precise high-field nuclear magnetic resonance analysis. *Polymer* **2014**, *55* (16), 3869-3878.
25. Sarkar, P.; Bhowmick, A. K., Terpene based sustainable methacrylate copolymer series by emulsion polymerization: Synthesis and structure-property relationship. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2017**, *55* (16), 2639-2649.
26. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K., Controlled/living radical polymerization: Features, developments, and perspectives. *Progress in Polymer Science* **2007**, *32* (1), 93-146.
27. Zetterlund, P. B.; Thickett, S. C.; Perrier, S.; Bourgeat-Lami, E.; Lansalot, M., Controlled/Living Radical Polymerization in Dispersed Systems: An Update. *Chemical Reviews* **2015**, *115* (18), 9745-9800.
28. Charleux, B., Nitroxide-mediated polymerization in miniemulsion: A direct way from bulk to aqueous dispersed systems. In *ACS Symposium Series*, 2003; Vol. 854, pp 438-451.

Chapitre IV : Synthèse de copolymères triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène

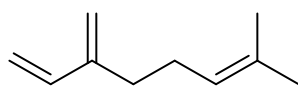
IV.1. Introduction	140
IV.2. Synthèse des copolymères triblocs à base de polymyrcène et de poly(méthacrylate de méthyle)	144
IV.2.1. Caractérisation des copolymères triblocs par RMN	157
IV.2.2. Analyse thermique des copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMMyrc-b-P(MMA-co-S) et P(MMA-co-S) ₃ -b-PMMyrc	162
IV.2.3. Structuration de films de copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMMyrc-b-P(MMA-co-S) et P(MMA-co-S) ₃ -b-PMMyrc analysée par SAXS et AFM	164
IV.3. Propriétés rhéologiques en viscoélasticité linéaire des copolymères à blocs	179
IV.3.1. Rappels théoriques.....	179
IV.3.2. Résultats et discussion	183
IV.4. Conclusion générale	191
IV.5. Références bibliographiques	192

IV.1.Introduction

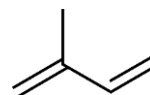
Les thermoplastiques élastomères (TPE) sont des matériaux qui combinent les propriétés des polymères élastomères c'est-à-dire des propriétés d'élasticité (= déformation réversible) et des polymères thermoplastiques c'est-à-dire une capacité de les mettre en forme par injection à chaud. Les élastomères sont à l'origine des matériaux réticulés chimiquement mais une réticulation physique de domaines élastiques dans une matrice plastique (= déformation irréversible) conduit à la formation de thermoplastiques élastomères.¹ Les copolymères à blocs permettent de créer une réticulation physique via des microdomaines. ¹ Pour être qualifié d'élastomère thermoplastique, un matériau doit présenter ces trois caractéristiques essentielles : i) la capacité à être étiré à des allongements modérés (au moins deux fois la longueur initiale à température ambiante) et, une fois la contrainte supprimée, à revenir à quelque chose qui se rapproche de sa forme d'origine ; ii) pouvoir être transformé en fondu à température élevée ; iii) ne pas présenter de fluage significatif. Les TPE ont été largement appliqués dans des domaines tels que l'automobile, les dispositifs médicaux, les articles de sport, les semelles de chaussures, etc.¹ Le développement et la synthèse des copolymères à blocs en introduisant un bloc de faible Tg immiscible à l'autre bloc de polymère permet par exemple d'améliorer sa résistance aux chocs en introduisant une nanophase molle. A partir des années 1965, la société Shell Chemicals avait développé la synthèse de copolymères triblocs ABA par la

polymérisation anionique vivante.² La matrice dure était constituée de polystyrène et la matrice caoutchouteuse de polyisoprène (copolymères SIS) ou de polybutadiène (copolymères SBS) et les matériaux ont été commercialisés sous le grade Kraton®. Des copolymères triblocs tout acrylique PMMA-PnBA-PMMA ont également été synthétisés par polymérisation anionique et commercialisés par la société Kuraray sous la marque Kurarity®.³ A partir des années 1990, l'avènement des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlées PRC (ou aussi nommées PRDR pour polymérisation radicalaire par polymérisation par désactivation réversible, cf chapitre 1) a permis la synthèse de copolymères triblocs tout acrylique par une méthode moins contraignante. En effet, des copolymères triblocs à base de PMMA et de poly(*n*-butyle acrylate) (PBA) ont été synthétisés par NMP,⁴ et commercialisés par la société Arkema sous le nom Nanostrength®. Le PMMA a des propriétés de transparence très intéressantes, une résistance au vieillissement et une bonne tenue aux UV mais c'est un matériau fragile. L'introduction d'une phase molle poly(acrylate de *n*-butyle) créant une nanophase distincte avec le PMMA par la formation de copolymère à blocs fut une voie intéressante pour répondre à cette limitation.

Deux gammes principales de polymères de faible Tg qui peuvent être contrôlés par NMP: les acrylates d'alkyles comme le nBA⁵⁻⁷ ou les polydiènes comme le polybutadiène,⁸ l'isoprène,⁹⁻¹⁰ ou le β -myrcène.¹¹



myrcène



isoprène

Figure 1 : Structure du β -myrcène et de l'isoprène

Notre objectif dans ce chapitre est la synthèse des copolymères triblocs thermoplastiques élastomères à base de polymyrcène (PMyrc) de faible Tg. La polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) sera la méthode choisie pour les synthèses. Le choix du myrcène est particulièrement intéressant car il est issu de la biomasse (classe des terpènes, voir chapitre 1), sa structure de diène conjugué est identique à celle de l'isoprène mais avec une chaîne pendante supplémentaire (Figure 1) et il présente une Tg comprise entre -60°C et -70°C ce qui permet de l'envisager comme une phase molle permettant d'améliorer la résistance aux chocs d'un polymère vitreux. Le PMMA a été choisi comme bloc externe de Tg élevée (T_g, PMMA ~ 100 °C) car c'est un polymère largement utilisé industriellement et qui en plus de ses

propriétés de transparence, peut être utilisé dans plusieurs domaines (prothèse dentaire, gravure, ameublement, agencement de magasin, décoration,...).

Comme reporté dans le chapitre 1 de ce manuscrit, peu de travaux ont décrit la synthèse de copolymères à blocs à base de myrcène et de monomères (méth)acryliques. Seuls les travaux de Métafiot *et al.*, ont décrit la synthèse de copolymères à blocs par NMP, soit à base de myrcène et de glycidyl methacrylate,¹⁰ soit à base de myrcène et de méthacrylate d'isobornyle.¹²⁻¹³

Ce chapitre 4 se focalise sur la synthèse des copolymères triblocs à base de PMMA et PMyrc en utilisant des macro-amorceurs (= macroalcoxyamines) difonctionnels PMyrc-diSG1 et trifonctionnels PMyrc-triSG1 synthétisés dans le chapitre III. Une faible fraction d'unités styrène (8 % molaire de styrène) seront introduits dans le bloc externe afin de garantir le contrôle de la polymérisation du MMA par les nitroxydes.¹⁴ La Figure 2 présente la stratégie de synthèse adoptée pour l'élaboration de ces copolymères à blocs. Les copolymères à blocs obtenus par NMP seront caractérisés par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) pour déterminer leur composition, par chromatographie d'exclusion stérique (CES) pour évaluer leurs grandeurs macromoléculaires et par analyse enthalpique différentielle (DSC) pour mesurer les températures de transition vitreuse (Tg). Enfin, des matériaux nanostructurés par auto-assemblage des copolymères à blocs seront formés soit par un dépôt en phase solvant, soit par une presse à chaud. Les morphologies obtenues seront caractérisées par diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) complétées par des analyses par microscopie à force atomique (MFA). Enfin, les propriétés rhéologiques de certains copolymères seront évaluées par analyse spectromécanique.

Chapitre IV: Synthèse de copolymères triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène

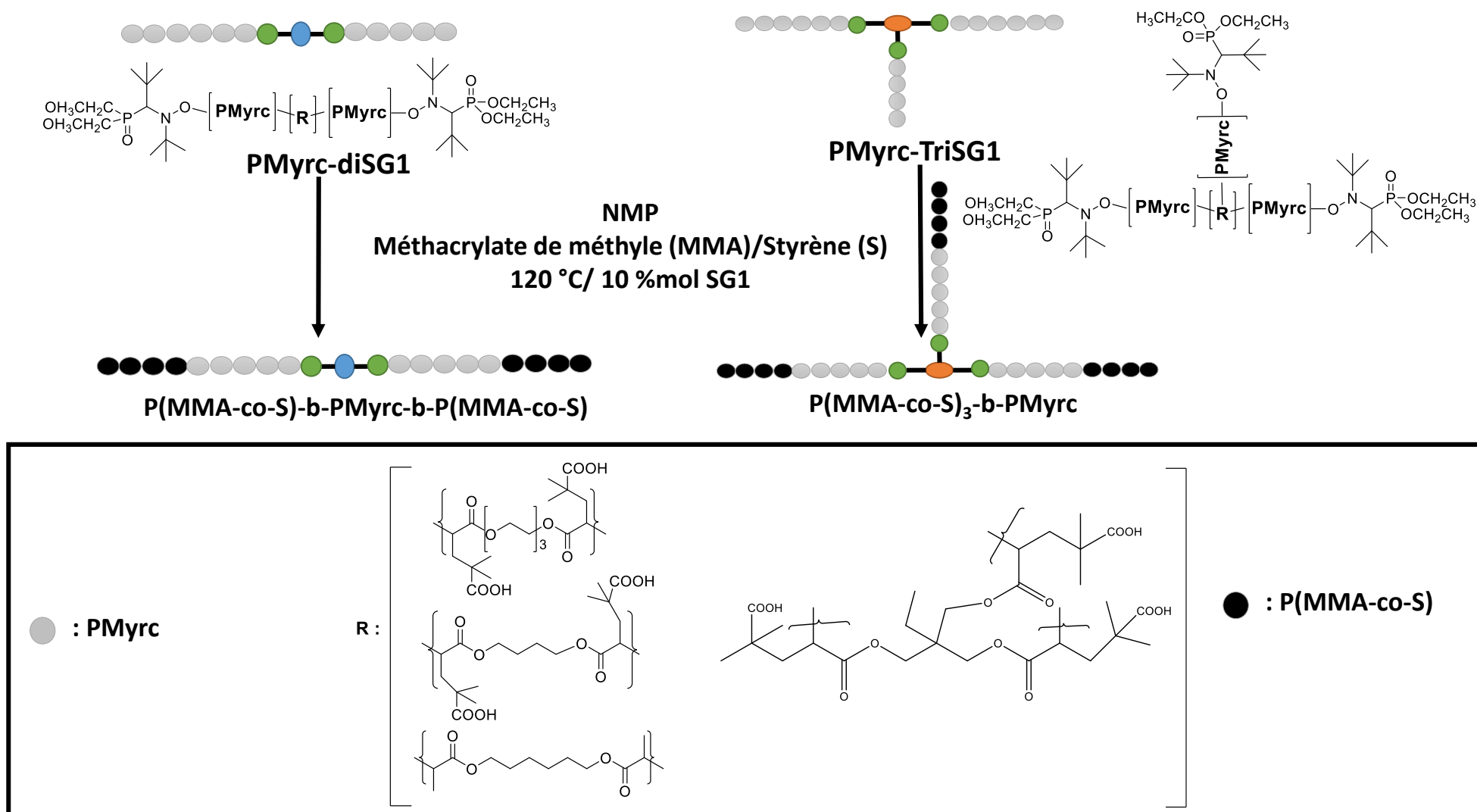


Figure 2 : Stratégie de synthèse des copolymères triblocs à base de PMMA, PS et PMycr à partir d'alcoxyamines mono- ou trifonctionnelles.

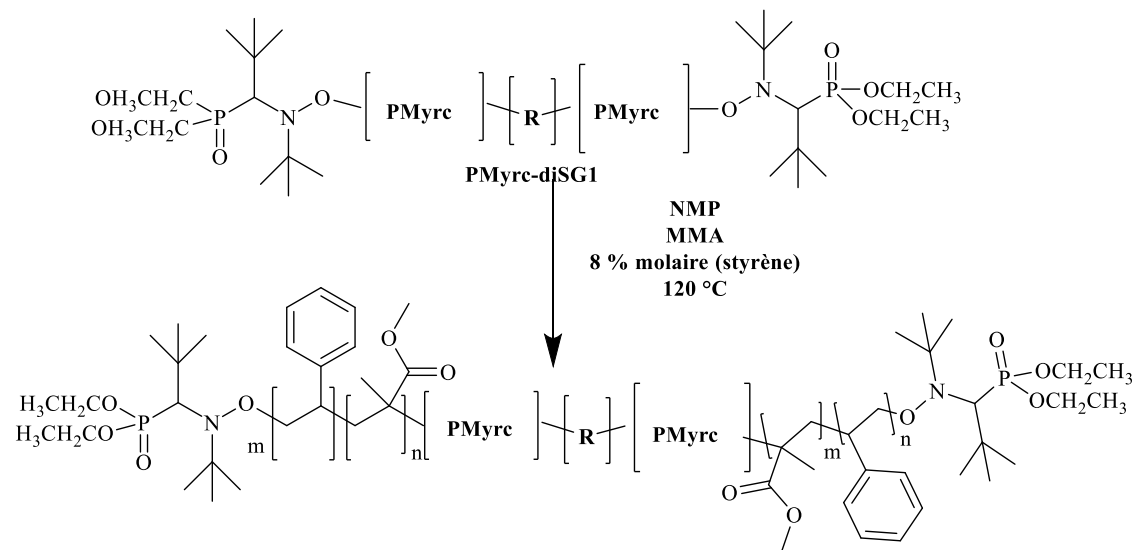
IV.2.Synthèse des copolymères triblocs à base de polymyrcène et de poly(méthacrylate de méthyle)

Dans cette partie de la thèse notre objectif est de synthétiser par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) des copolymères triblocs linéaires constitués d'un bloc central polymyrcène (PMyrc) de faible température de transition vitreuse ($T_g < -50\text{ °C}$) et de deux blocs durs de T_g proche de 100 °C , contenant principalement des unités méthacrylate de méthyle (MMA) et une faible proportion d'unités styrène (S) pour assurer le contrôle de la polymérisation. Une approche en deux étapes a été appliquée pour préparer ces copolymères triblocs :

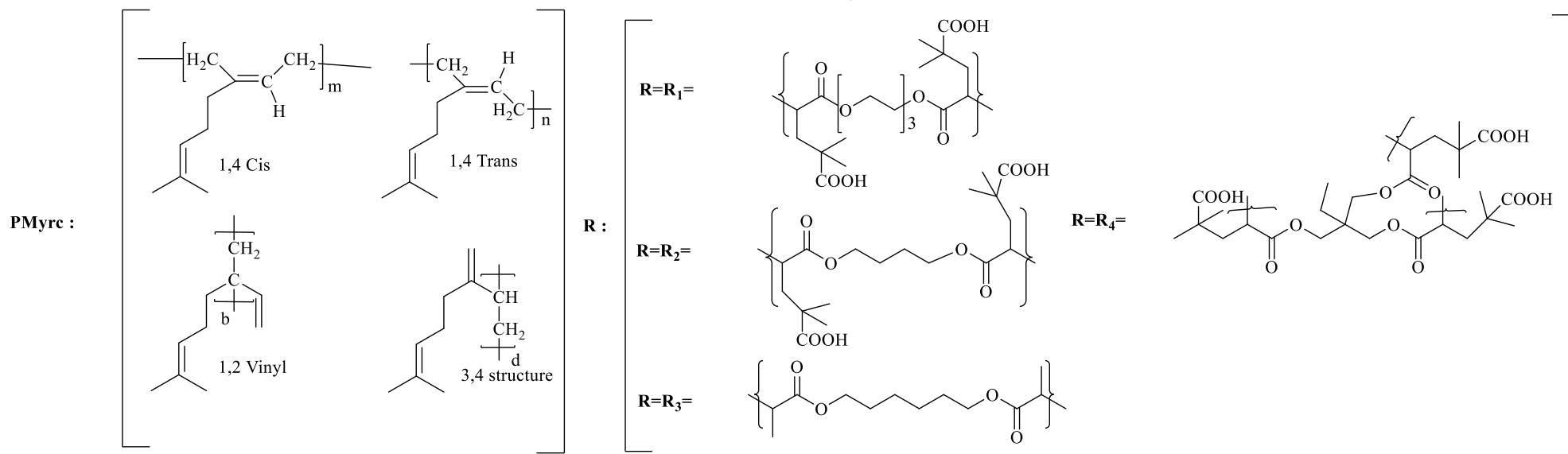
- ✓ Synthèse contrôlée du PMyrc en masse (cf parties III.3 et III.4) ;
- ✓ Extension de chaîne de la macroalcoxyamine PMyrc difonctionnelle et trifonctionnelle avec un mélange MMA/S (8% molaire de S par rapport à MMA) à 120 °C .

La voie de synthèse est représentée sur la Figure 3. Une architecture macromoléculaire de type tribloc a été ciblée afin que les deux blocs externes constituent le domaine vitreux. Le Tableau 1 et le Tableau 2 montrent respectivement les conditions expérimentales de synthèse des copolymères et les résultats des caractéristiques macromoléculaires. Nous avons synthétisé dans ce travail une série des copolymères triblocs en variant le rapport initial $[M]_0/[macroalcoxyamine]_0$ (Tableau 1).

Chapitre IV: Synthèse de copolymères triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène



P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S)



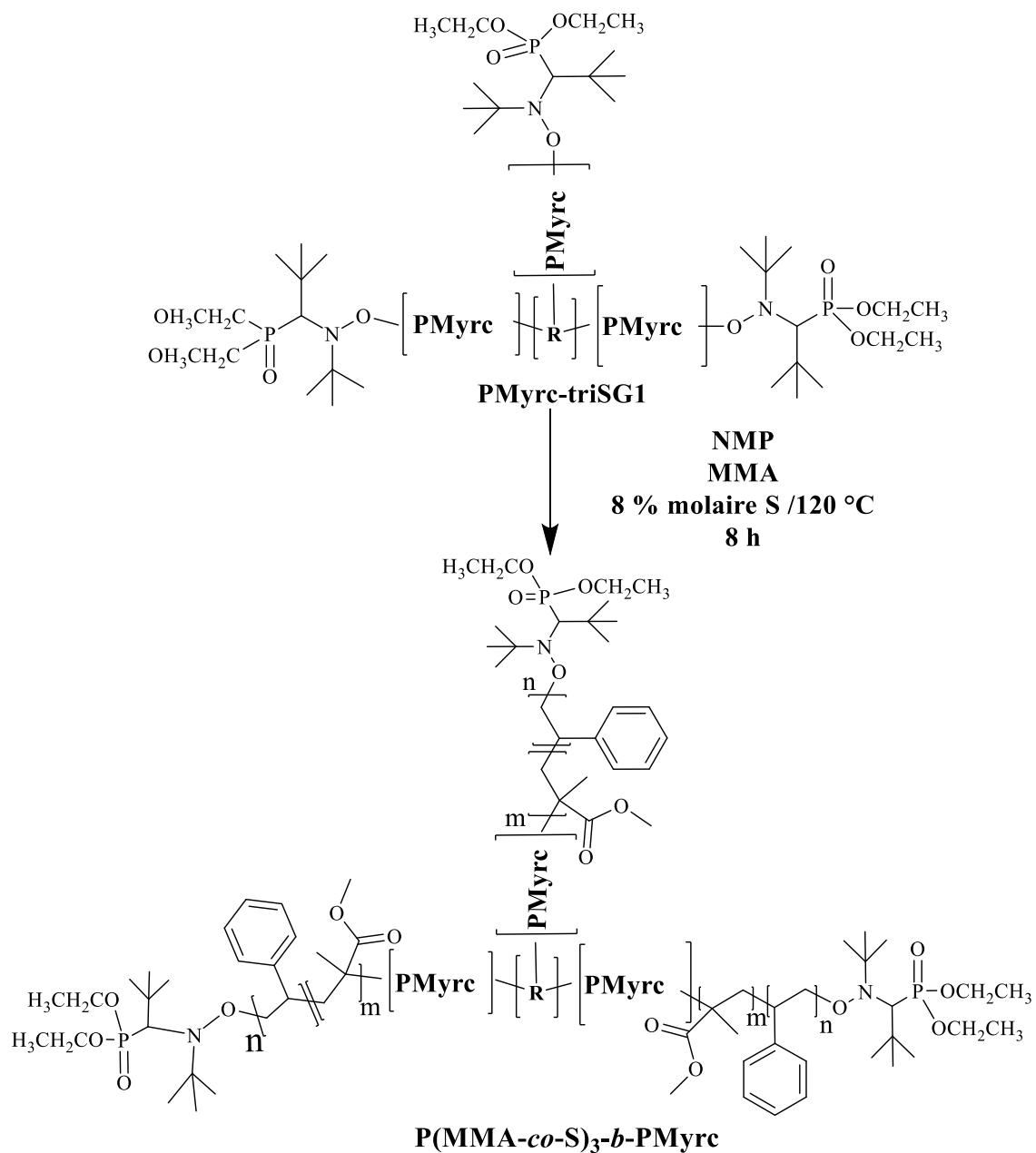


Figure 3 : Schéma de synthèse des copolymères triblocs à partir des alcoxyamines di et trifonctionnelle.

Chapitre IV: Synthèse de copolymères triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène

Tableau 1 : Conditions expérimentales de synthèse des copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) et (PMMA-*co*-S)₃-*b*-PMyrc à partir des macroalcoxyamines PMyrc difonctionnelles et trifonctionnelles.

Code	Macro-alcoxyamine ^a	PMyrc	[M] ₀ /[macro-alcoxyamine] ₀ ^b	T (°C)	r ^c	[macro-alcoxyamine] d	Etalon interne (w:w) ^e	t (h)
						(mol.L ⁻¹)		
IA154	PMyrc ₁₄₀ (IA121)		222	120	0.10	2.43 × 10 ⁻⁴	0.44 : 6	3
IA153	PMyrc ₁₄₆ (IA120)		228		0.10	2.86 × 10 ⁻⁴	0.44 : 6	3
IA112	PMyrc ₂₅₁ (IA107)		290		0.10	1.93 × 10 ⁻²	0.44 : 6	8
IA98	PMyrc ₂₀₆ (IA96)		317		0.10	2.77 × 10 ⁻²	0.14 : 2	8
IA93	PMyrc ₁₄₀ (IA89)		334		0.13	2.56 × 10 ⁻²	0.20 : 2	3
IA104	PMyrc ₁₄₀ (IA89)		502		0.10	1.74 × 10 ⁻²	0.15 : 2	8
IA155		PMyrc- diSG1	775		0.11	2.85 × 10 ⁻⁵	0.17 : 2	3
IA156			1153		0.10	2.93 × 10 ⁻⁵	0.25 : 3	3
IA157	PMyrc ₄₃₆ (IA152)		1728		0.11	2.90 × 10 ⁻⁵	0.37 : 5	3
IA158			2670		0.10		0.37 : 5	3
IA165	PMyrc ₁₄₀ (IA121)		221	120°C (20min) puis 90°C (6h40min)	0.10	4.00 × 10 ⁻²	0.21 : 3	7
IA106		PMyrc- triSG1	327	120	0.08	2.68 × 10 ⁻²	0.43 : 6	8
IA105			496		0.10	1.76 × 10 ⁻²	0.43 : 6	8
IA160			857		0.10	8.70 × 10 ⁻⁵	0.54 : 7	3

^amacroalcoxyamine PMyrc_x avec PMyrc est PMyrc-di(tri)SG1 et x est le DP du PMyrc-di(tri)SG1 (voir chapitre III parties III.3 et III.4) de Mn variable (Tableau 2). ^bEquation prenant en compte la concentration initiale en alcoxyamine [Alcoxyamine]₀ sachant que pour les alcoxyamines difonctionnelles [R-SG1]₀ = 2 × [Alcoxyamine]₀ et pour que pour les alcoxyamines trifonctionnelles [R-SG1]₀ = 3 × [Alcoxyamine]₀.

^cr = [SG1]₀ / [R-SG1]₀. ^dconcentration en macroalcoxyamine PMyrc-diSG1 avec [macroalcoxyamine] = $\frac{m_{PMyrc-di(tri)SG1}}{M_{PMyrc-di(tri)SG1(MALLS)} \times V_{total}}$ et la V_{totale} est le volume total de la solution. ^ew:w= rapport massique "Etalon interne (DMF): Monomère".

Chapitre IV: Synthèse de copolymères triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène

Tableau 2 : Résultats de synthèse des copolymères triblocs ABA P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) et (PMMA-*co*-S)₃-*b*-PMyrc à partir des macroalcoxyamines PMyrc difonctionnelles et trifonctionnelles.

Code	Conv ^a (%)	DPth ^b (bloc P(MMA- <i>co</i> -S))	DPth (bloc PMyrc)	Mn ^c Bloc B (g.mol ⁻¹)	Đ Bloc B	Mn ^d Tribloc (g.mol ⁻¹)	Đ Tribloc	Mn ^e A (g.mol ⁻¹)	F _{v,PMyrc} % ^f	F _{v,PMMA} % ^g	F _{v,PS} % ^h	%mol toluène résiduel ^k	Copolymère
IA154	70	77	140	16490	1.2	40810	2.0	12160	51	41	8	0	[A-B _{16k} -A] _{41k}
IA153	66	75	146	13980	1.4	53860	2.0	19940	49	45	7	0	[A-B _{14k} -A] _{53k}
IA112	75	108	251	27090	1.7	87620	2.0	30265	52	45	3	10	[A-B _{27k} -A] _{88k}
IA98	57	90	206	17416	1.6	34360	1.6	5460	77	20	4	9	[A-B _{17k} -A] _{34k}
IA93	61	101	140	23440	1.6	40310	2.0	8435	55	38	7	4	[A-B _{23k} -A] _{40k}
IA104	56	140	140	23440	1.6	51280	1.9	13920	61	25	14	0	[A-B _{23k} -A] _{51k}
IA155	52	201				105400	1.9	28250	60	28	12	0	[A-B _{49k} -A] _{105k}
IA156	58	334	436	48700	2.0	99410	2.2	25205	58	31	11	0	[A-B _{49k} -A] _{99k}
IA157	57	492				97650	2.9	24475	48	43	10	0	[A-B _{49k} -A] _{97k}
IA158	61	814				166900	1.9	59000	41	52	7	0	[A-B _{49k} -A] _{166k}
IA165	54	59	140	16490	1.2	26450	1.5	4960	61	31	18	0	[A-B _{16k} -A] _{26k}
IA106	90	98		29490	2.06	106600	4.8	25703	41	52	7	10	[A ₃ -B _{29k}] _{106k}
IA105	91	150	164	29490	2.06	174000	4.2	48170	29	56	15	3	[A ₃ -B _{29k}] _{174k}
IA160	59	168		29490	2.06	202100	1.6	57536	24	58	18	0	[A ₃ -B _{29k}] _{202k}

^aConversion en monomère calculée par l'équation 9 chapitre VI. ^ble degré de polymérisation théorique du bloc P(MMA-*co*-S) est calculé par l'Équation 1 pour les copolymères obtenus à partir des alcoxyamines difonctionnelles et par l'Équation 2 pour les copolymères en étoile (en considérant la conversion molaire globale en styrène et MMA).

$$\text{Équation 1 : } \quad \text{DPth} = \frac{\frac{[M]_0}{[\text{alcoxyamine}]_0} \times \text{Conversion.}}{2}$$

$$\text{Équation 2 : } \quad \text{DPth} = \frac{\frac{[M]_0}{[\text{alcoxyamine}]_0} \times \text{Conversion.}}{3}$$

Chapitre IV: Synthèse de copolymères triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène

cM_n : masses molaires MALLS de bloc central (N°2, PMyrc, dn/dc tableau 7 chapitre VI). dM_n : masses molaires MALLS de copolymère tribloc (N°2, voir tableau 7 chapitre VI pour dn/dc). eM_n : masses molaires MALLS du bloc P(MMA-co-S) (Équation 3 pour les copolymères obtenus à partir des alcoxyamines difonctionnelles et par Équation 4 pour les copolymères en étoile).

$$\text{Équation 3 : } Mn, \text{ bloc}(P(MMA - co - S)) (g. mol^{-1}) = \frac{Mn(A-B-A) - Mn(PMyrc)}{2}$$

$$\text{Équation 4 : } Mn, \text{ bloc}(P(MMA - co - S)) (g. mol^{-1}) = \frac{Mn(A-B-A) - Mn(PMyrc)}{3}$$

$^f, ^g, ^h$ fractions volumiques du PMyrc, PMMA et PS calculées en utilisant les équations 10,11 et 12 (voir chapitre VI). k fraction molaire du toluène libre dans le polymère après précipitation plusieurs fois dans le méthanol à froid (équation 16 chapitre VI).

Un suivi cinétique a été réalisé lors de la synthèse des copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)-*b*-PMMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) (A-B-A) avec des DP_{th} visés différents.

Le Tableau 1 montre que les polymérisations présentent une gamme de conversions finales comprises entre 52 et 75 % pour des temps de réaction de 3, 7 et 8 h (Tableau 1) selon les conditions expérimentales appliquées. L'évolution de la conversion logarithmique des monomères en fonction du temps est représentée dans la Figure 4 pour les copolymères triblocs obtenus en utilisant des macroalcoxyamines difonctionnelles. Par contre les copolymères triblocs en étoile P(MMA-*co*-S)₃-*b*-PMMyrc été étai synthétisés par polymérisation NMP amorcée par la macro-alcoxyamine trifonctionnelle PMMyrc-triSG1 présentée dans le chapitre III. Le Tableau 1 montre que les conversions en monomère pour toutes les polymérisations sont comprises entre 52 et 91 % pour un temps de 8 h. L'équation cinétique de la polymérisation est représentée comme suit :

$$\text{Équation 5 : } \ln \left(\frac{[M]_0}{[M]_t} \right) = k_p \frac{k_{eq} [R-SG1]}{[SG1]} t$$

Le suivi cinétique de la copolymérisation du MMA et S a été étudié pour les copolymères à blocs synthétisés à partir des macroalcoxyamines difonctionnelles. En effet, la Figure 4, montre une augmentation du $\ln([M]_0/[M])$ en fonction du temps (pas de linéarité évidente) indiquant que la concentration en espèces actives est constante durant la polymérisation. En outre, aucune période d'inhibition n'est observée pour toutes les polymérisations.

La Figure 4 montre des pentes différentes pour chaque expérience. En effet, la pente la plus élevée a été remarquée pour la polymérisation IA93 et la plus faible pente a été observée dans le cas de la polymérisation IA104. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4 les différentes manipulations montrent deux pentes différentes : une pente avant une heure et une pente après une heure de polymérisation. Les pentes varient de manière non proportionnelle en fonction du rapport $[Alcoxyamine]_0/[SG1]_0$ ($1/2r$ puisque $r = [SG1]_0/[Fonctions R-SG1]_0$), ce qui peut être expliqué par le fait que le rapport expérimental $[Alcoxyamine]/[SG1]$ est différent du rapport initial car la concentration en nitroxyde SG1 libéré diffère ($[SG1]_{libéré} = [SG1]_{exp} - [SG1]_0$) avec $[SG1]_{exp}$ calculé à partir de la pente de la droite $\ln([M]_0/[M]) = f(t)$.

En revanche les polymérisations IA165 et IA93 avec les même rapports $[Alcoxyamine]_0/[SG1]_0$ mais avec des températures de polymérisations différentes (Tableau 1) montrent des profils cinétiques différentes sachant que nous avons remarqué une pente supérieure dans le cas de l'expérience IA93. Ceci peut être confirmé que la température joue sur la constante Keq de

chaque polymérisation donc sur la pente de la cinétique. La nature de l'alcoxyamine est aussi très importante car sur la Figure 4 les réactions IA98 et IA104 montrent un rapport $[Alcoxyamine]_0/[SG1]_0$ identique et les polymérisations sont réalisées à la même température donc le seul facteur qui influe ici sur la pente de la cinétique est la nature de l'alcoxyamine et leur masse molaire.

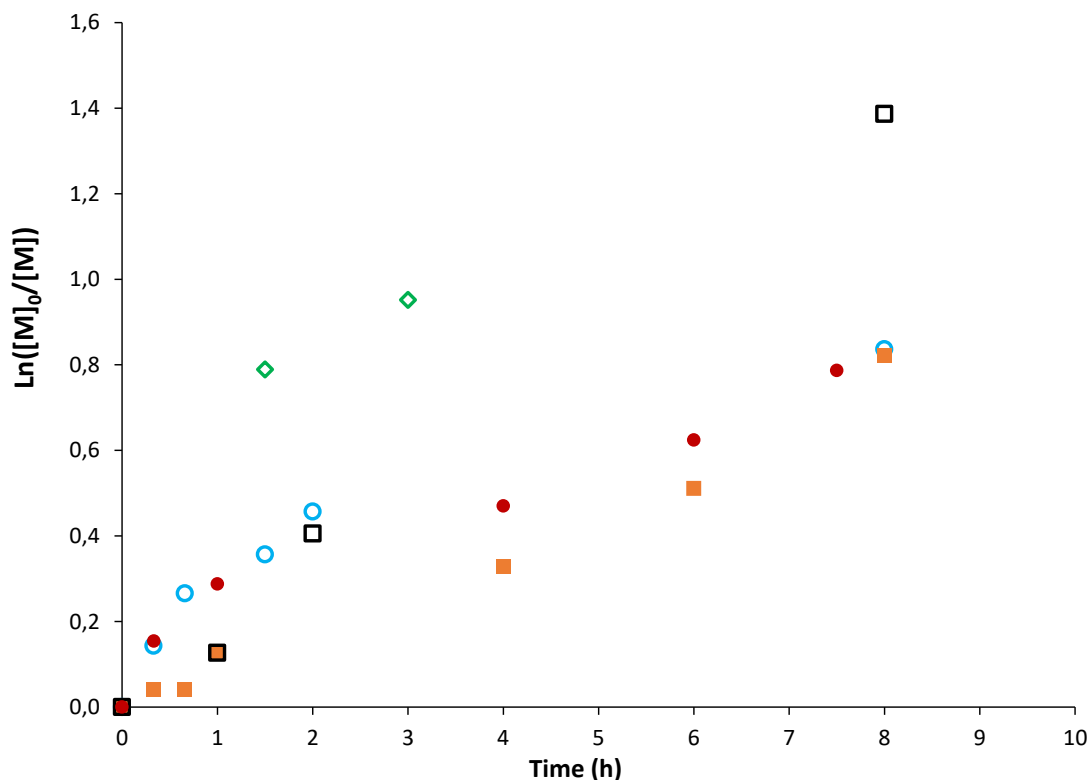


Figure 4 : Évolution de la conversion logarithmique globale des monomères MMA et S en fonction de temps pour différentes polymérisations réalisées à 120°C à partir de différents rapports $[Macroalcoxyamine]/[SG1]$ ($= 1/2r$). \diamond (IA93, $1/2r = 3.9$), \circ (IA98, $1/2r = 5.1$). \blacksquare (IA104, $1/2r = 5.1$). \square (IA112, $1/2r = 7.3$). \bullet (IA165, $1/2r = 4.0$, NB : $T^{\circ}polym = 120^{\circ}C$ 20 minutes puis $9^{\circ}C$ pendant 7h))

Pour la polymérisation NMP du MMA et du S amorcée par la macro-alcoxyamine PMy-TriSG1(IA103), la Figure 5 montre l'évolution linéaire de la conversion logarithmique en fonction du temps. La linéarité a été observée pour les différents expériences à différents rapports $[M]_0/[Trialcoxyamine]_0$ avec une même pente. Il est à noter que même avec des rapports $[Macroalcoxyamine]/[SG1]$ différents, les deux réactions, réalisées dans les mêmes conditions (Tableau 1) montrent des pentes identiques (Figure 5). Cette remarque peut être expliquée par l'effet des rapports $[M]_0/[Trialcoxyamine]_0$ initiaux différents.

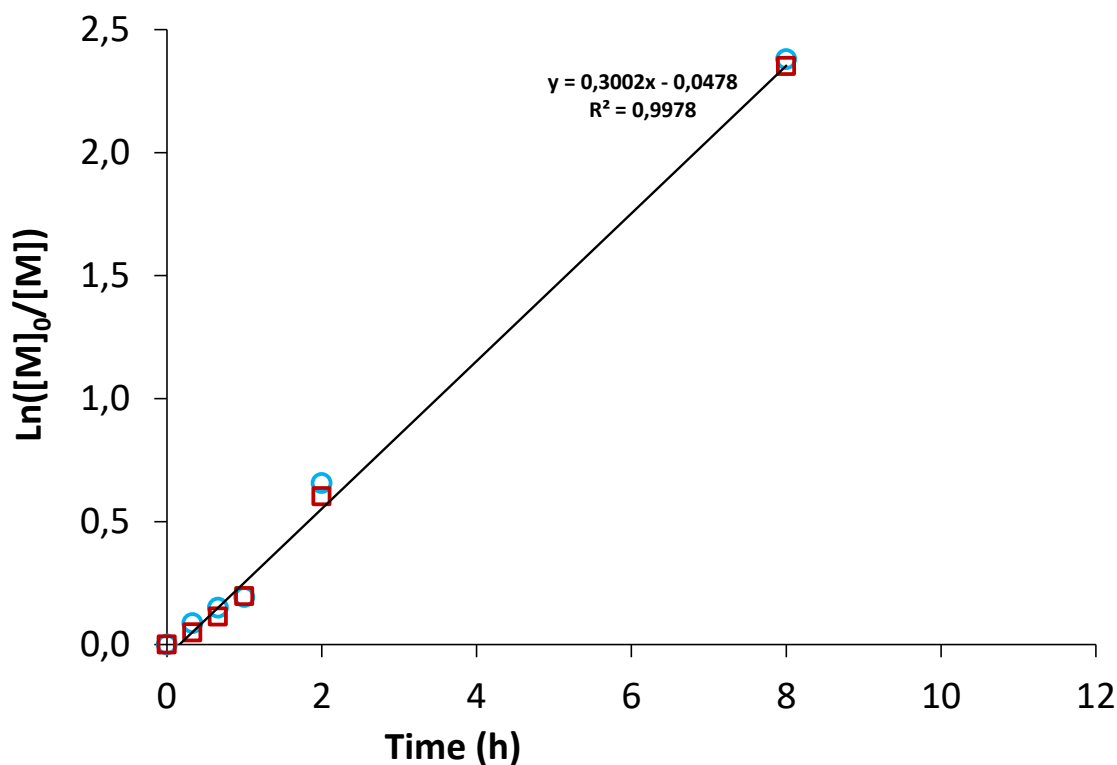


Figure 5 : Évolution de la conversion logarithmique globale des monomères MMA et S en fonction de temps pour différentes expériences réalisées à différents rapports $[\text{Macroalcoxyamine}]/[\text{SG1}] (= 1/2r)$. \circ (IA105, $\frac{1}{2r} = 4.4$) . \square (IA106, $\frac{1}{2r} = 4.6$)

Les masses molaires des copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) synthétisés à partir des macroalcoxyamines difonctionnelles PMyrc-diSG1 augmentent de manière modérée avec la conversion (Figure 6). Des dispersités entre 1,4 et 3,4 sont obtenues en fin de la polymérisation. Le Tableau 2 montre que les masses molaires expérimentales des copolymères ABA augmentent lorsque l'on augmente le rapport initial $[\text{M}]_0/[\text{alcoxyamine}]_0$.

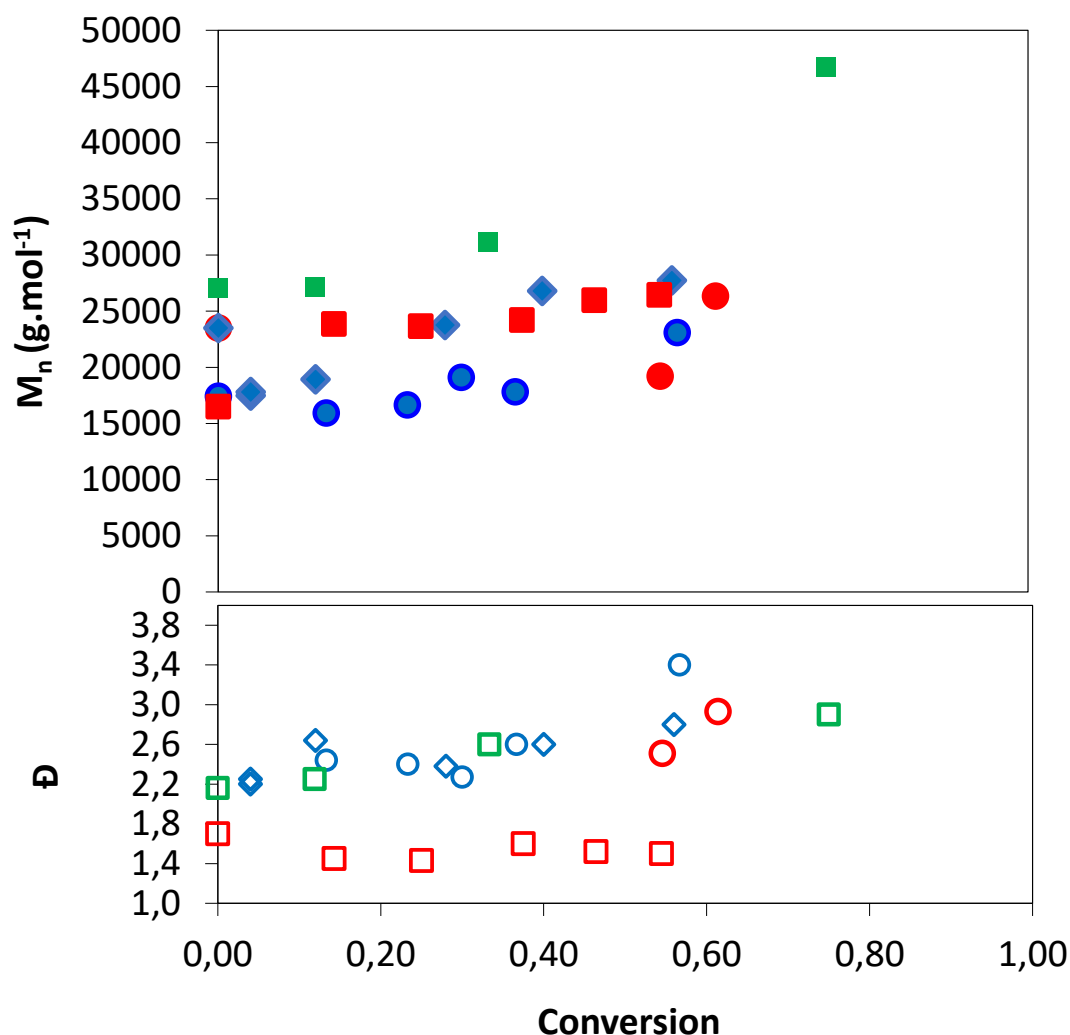
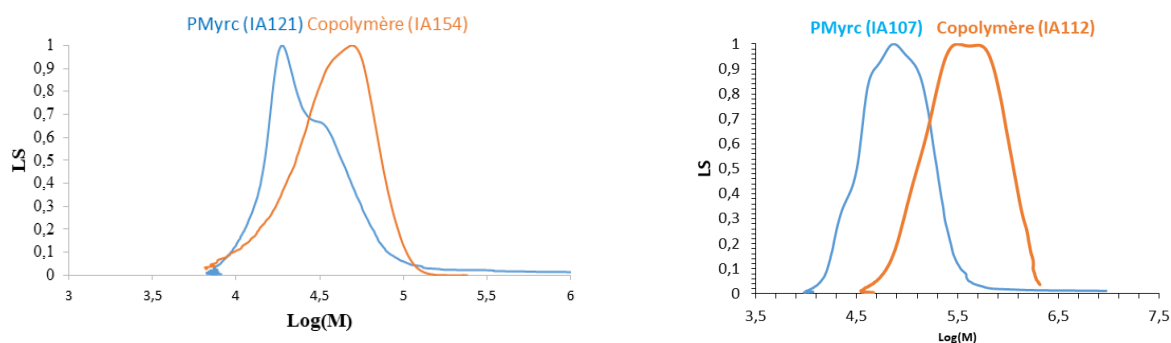


Figure 6 : Évolution des masses molaires moyennes en nombre déterminées par le détecteur MALLS et les dispersités (\bar{D}) lors la synthèse des copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S) pour différents rapports $R_M = [MMA+S]_0/[Macroalcoxyamine]_0$: ● IA93 ($R_M = 335$) . ● IA98 ($R_M = 320$) . ◆ IA104 ($R_M = 500$) (◆ IA104 ($R_M = 502$)) . ■ IA112 ($R_M = 290$) . ■ IA165 ($R_M = 221$).

Nous pouvons remarquer que lorsque nous favorisons la dissociation de la macroalcoxyamine PMyrc par rapport à la propagation des monomères MMA/S, en polymérisant à 120°C pendant les 20 premières minutes puis en diminuant la température de polymérisation à 90°C pendant le reste de la polymérisation, la dispersité du copolymères final est plus faible ($\bar{D} = 1,5$ pour IA165 par rapport à l'expérience équivalente IA 154 réalisée à 120°C (Tableau 2). Il a été reporté dans la littérature que la copolymérisation S/MMA pouvait être réalisée à des températures plus faible de 90°C, du fait d'une constante d'équilibre supérieure ($\langle K_{eq} \rangle = 2,3 \times 10^{-9}$ mol.L pour la copolymérisation NMP de 8 % molaire de S et 92 % molaire de MMA) à celle de la polymérisation NMP du styrène.¹⁴ En revanche, la conversion en monomères est plus

faible pour la polymérisation IA165 conduite à 90°C 20 minutes puis 120°C (54 % de conversion en 7h) par rapport à la polymérisation réalisée directement à 120°C (IA154, 70 % de conversion en 3h).

Les chromatogrammes SEC des copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) (A-B-A)(IA154, IA112 Tableau 2) sont représentés sur la Figure 7. Les chromatogrammes des autres copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) sont présentés dans la partie « Annexe chapitre IV » dans le chapitre VI « Matériels et méthodes ». Les chromatogrammes SEC des copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) (Figure 7) montrent dans un premier temps la présence de chaînes polymère de masses molaires supérieures à celles du macroamorceur PMyrc initial, ce qui indique une extension de chaîne réussie. De plus, les masses molaires moyennes en nombre des copolymères, déterminées à partir du détecteur MALLS (Tableau 2), confirment la formation de copolymère puisqu'elles sont supérieures à celles du premier bloc. Afin de confirmer la formation de copolymères à blocs, les polymères issus de la copolymérisation du MMA et S à partir du PMyrc-SG1 difonctionnel seront caractérisés par analyse RMN diffusionnelle en solution (CDCl₃). Il est à noter que pour certains copolymères, une traînée vers les faibles masses molaires sur le chromatogramme peut suggérer la présence de premier bloc résiduel (exemple pour le copolymère IA154, les chromatogrammes des autres copolymères sont montrés dans la partie « annexe de chapitre IV » du chapitre VI).



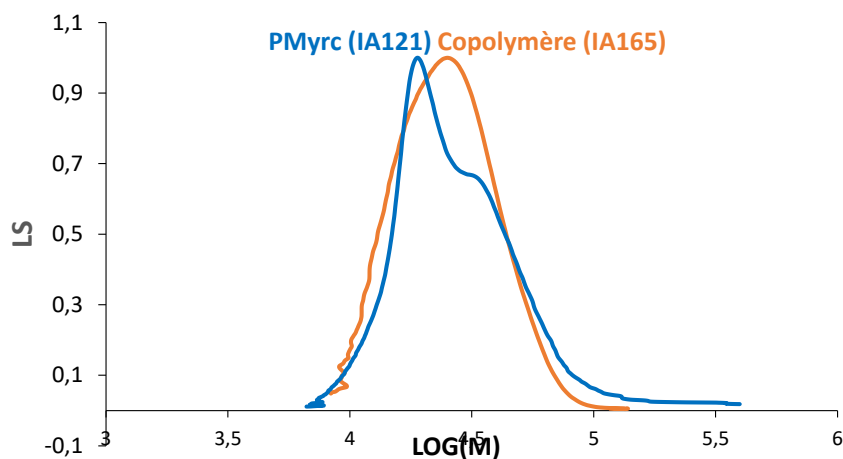


Figure 7 : Superposition des chromatogrammes SEC normalisés du premier bloc PMyrc et des copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S).

En ce qui concerne la synthèse des copolymères en étoile à partir des PMyrc-triSG1, nous avons réalisé trois copolymérisations du MMA et S en visant à chaque fois un degré de polymérisation théorique (DP_{th}) différent en modulant la concentration initiale en PMyrc-triSG1. Le Tableau 1 résume les conditions expérimentales initiales (DP_{th} compris entre 290 et 505) et le Tableau 2 résume les résultats obtenus. Les trois copolymères sont synthétisés en utilisant le même premier bloc PMyrc-triSG1 (IA103) pour fixer le bloc central. Les résultats présentés sur la Figure 8 montrent une augmentation de M_n en fonction de la conversion (perte de linéarité aux conversions élevées) pour la copolymérisation MMA/S amorcée par le polymyrcène trifonctionnel PMy-TriSG1(IA103) à 120 °C. Néanmoins, on peut remarquer une augmentation de la dispersité avec la conversion avec des valeurs finales de D comprises entre 4.0 et 5.0. Les dispersités sont supérieures à celles des polymères synthétisés à partir des alcoxyamines difonctionnelles mais faut noter que pour ces synthèses, les conversions en monomères MMA/S sont proches de 90% de conversion en 8h de polymérisation (IA105 et IA106, Tableau 2) alors que les copolymérisations réalisées avec des concentrations identiques en macroalcoxyamine difonctionnelles PMyrc-diSG1 étaient limitées à 60% (IA93 et IA98, Tableau 2). Ces conversions supérieures sont inattendues car le taux initial de SG1 libre par rapport aux fonctions alcoxyamine a été fixé constant à 0.1. Nous n'avons pas pu comparer les caractéristiques macromoléculaires des polymères en étoile à 60 % de conversion car les prélèvements n'étaient pas possible pour des raisons de viscosité trop élevée.

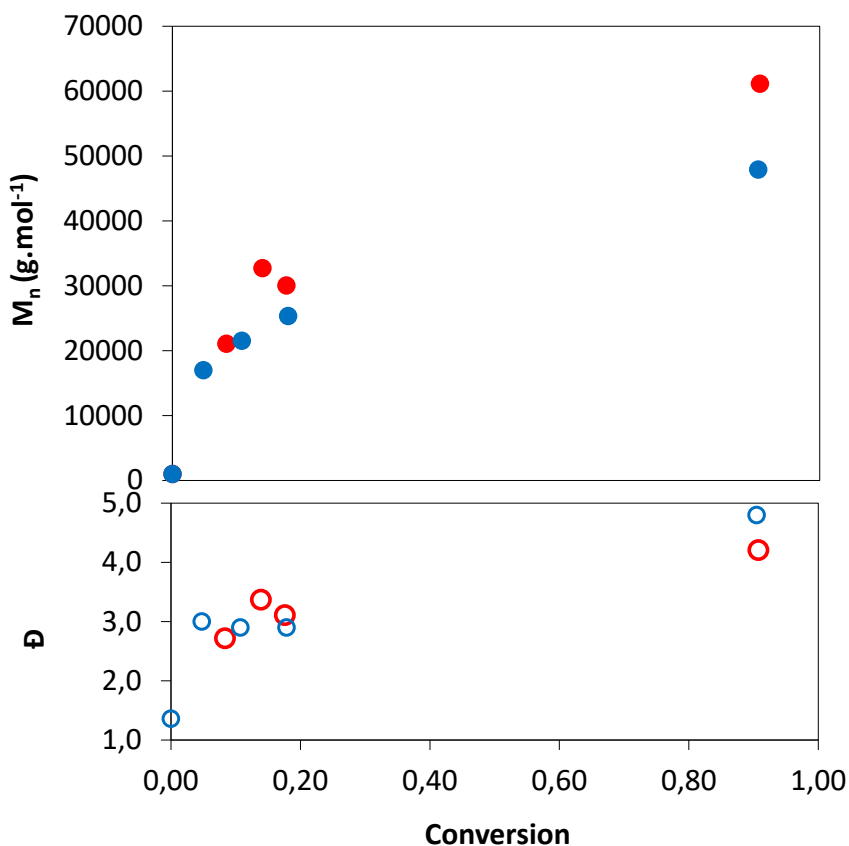


Figure 8 : Évolution des masses molaires moyennes en nombre déterminées par le détecteur MALLS et les dispersités (\bar{M}_w / \bar{M}_n) lors la synthèse des copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)₃-b-PMMyrc pour différents rapports $R_M = [MMA+S]_0/[Macroalcoxyamine]_0$. ● ○ (IA105, $R_M = 493$). ● ○ (IA106, $R_M = 327$).

Les copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)₃-b-PMMyrc synthétisés à partir des PMMyrc-triS1 sont analysés par chromatographie d'exclusion stérique. Les chromatogrammes SEC sont montrés dans la Figure 9 et la Figure 10. Les superpositions des chromatogrammes des homopolymères PMMyrc-triSG1 de départ et des copolymères finaux après copolymérisation MMA/S (Figure 10) montre un décalage du chromatogramme du copolymère vers des masses molaires élevées, ce qui confirme la formation du copolymère tribloc. Néanmoins, nous ne pouvons exclure la présence de premier bloc résiduel sachant que le chromatogramme SEC du copolymère et du PMMyrc se chevauchent un peu.

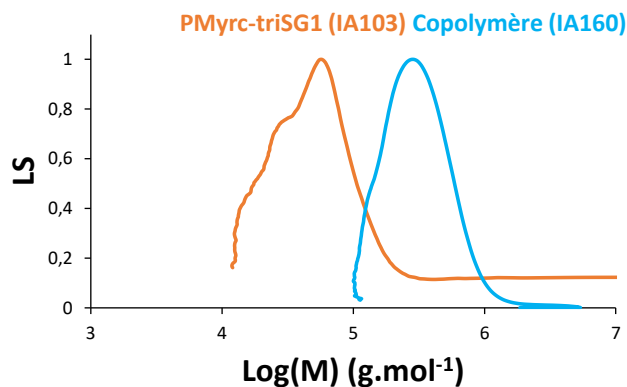


Figure 9 : Courbes SEC du copolymère triblocs en étoile IA160

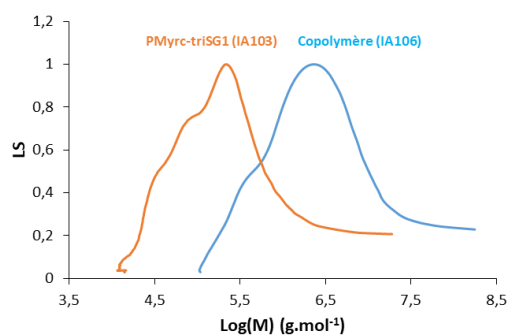


Figure 10 : Superposition de la courbe de copolymère IA106 et l'homopolymère PMMyrc-triSG1 IA103.

IV.2.1. Caractérisation des copolymères triblocs par RMN

Les copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMMyrc-b-P(MMA-co-S) (A-B-A) sont caractérisés par RMN après précipitation dans le méthanol à froid et séchage de chaque échantillon sous vide. La Figure 11 montre une analyse RMN proton du copolymère IA154.

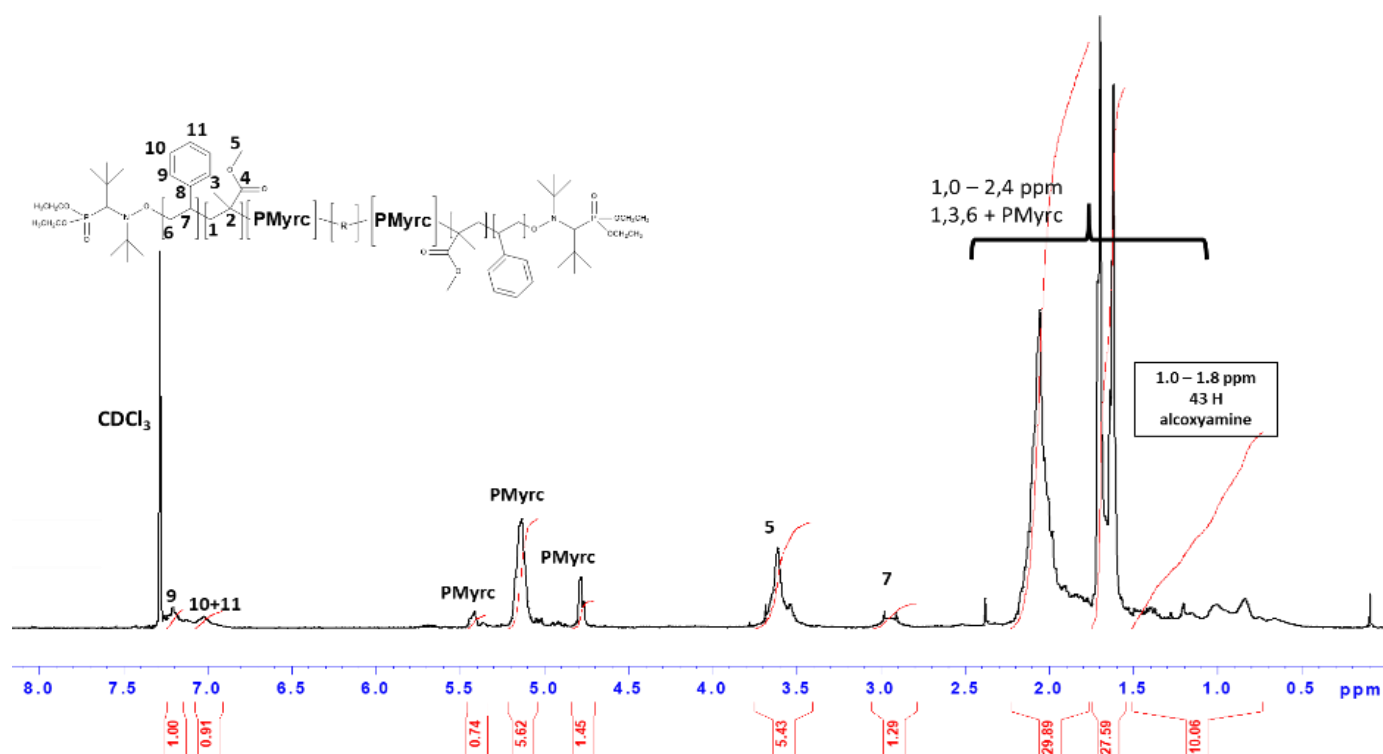


Figure 11 : Spectre RMN 1H du copolymère IA154 dans CDCl₃

Le spectre RMN 1H montre les signaux caractéristiques du PMMyrc (bloc central du copolymère, voir le chapitre III sur la synthèse du PMMyrc pour les détails), les signaux caractéristiques des unités PMMA [3,6 ppm CH₃ (proton 5) ; 2,9 ppm CH₂ (1) ; 2 ppm CH₃ (3)] ainsi les signaux correspondants au PS [6,8-7,2 ppm CH aromatiques 2,9-3 ppm CH (6) ; 2,1 ppm CH₂] (Figure 11).

Les copolymères tribloc en étoile obtenus sont caractérisés également par RMN 1H, la Figure 12 montre le spectre RMN 1H du copolymère IA106 (voir le chapitre VI « annexe chapitre IV » pour les spectres des autres copolymères synthétisés dans ce travail.

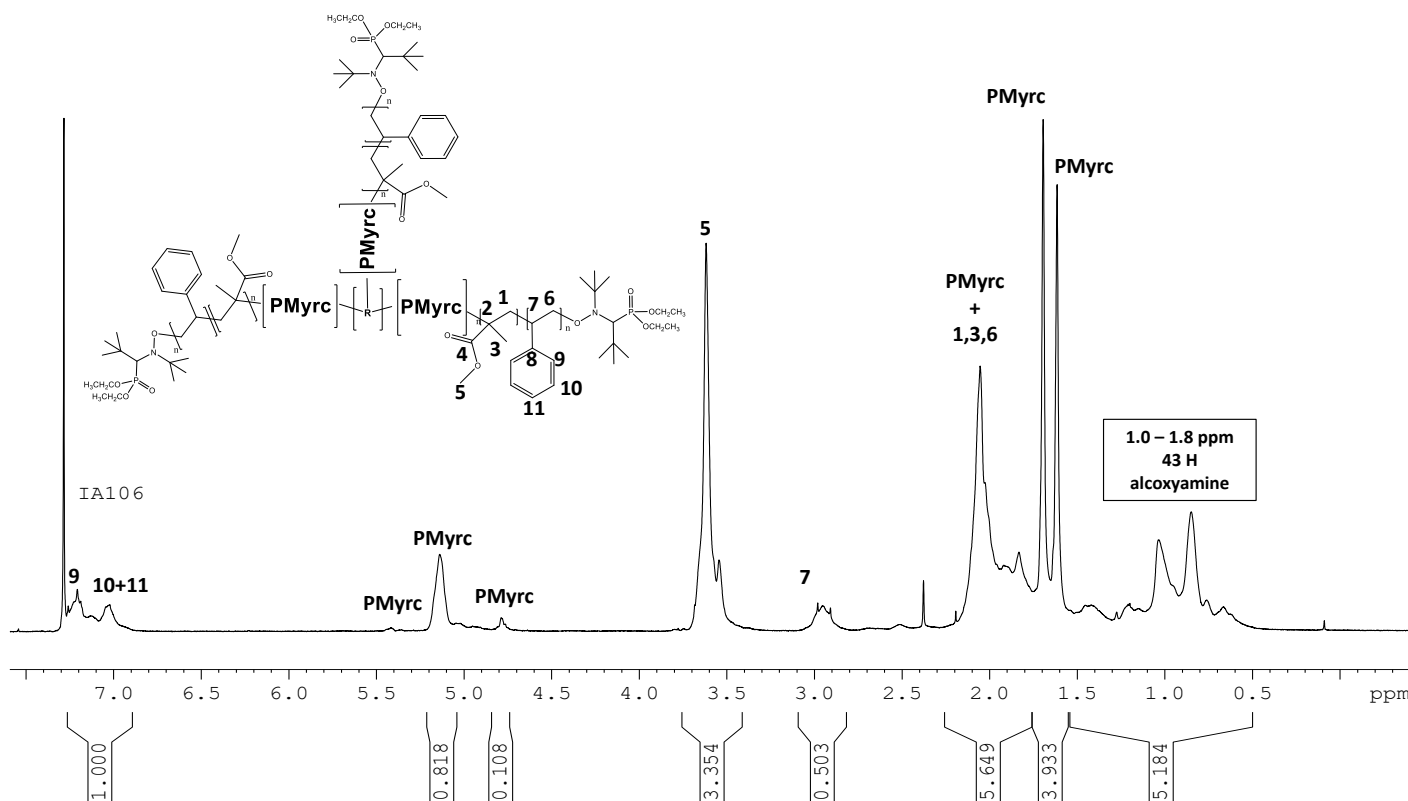


Figure 12 : Spectre RMN 1H du copolymère IA106 dans CDCl_3

Le spectre RMN 1H montre des pics caractéristiques au PMMyrc (bloc central du copolymère, voir le chapitre III partie III.4 sur la synthèse du PMMyrc pour les détails), les pics caractéristiques de MMA [3,6 ppm CH_3 (proton 5) ; 2,9 ppm CH (1) ; 2 ppm CH_3 (3)] ainsi que les pics correspondants au bloc PS [6,8-7,2 ppm les pics des CH aromatiques du styrène ; 2,9 ppm CH_2 (6)] (Figure 12).

Les copolymères synthétisés sont analysés par RMN DOSY (Figure 13, Figure 14, Figure 15). La carte DOSY confirme la formation du copolymère triblocs. En effet, les signaux caractéristiques des protons du bloc central PMMyrc et du bloc P(MMA-*co*-PS) apparaissent sur la même ligne dans la dimension de coefficient de diffusion (D) de la carte DOSY.

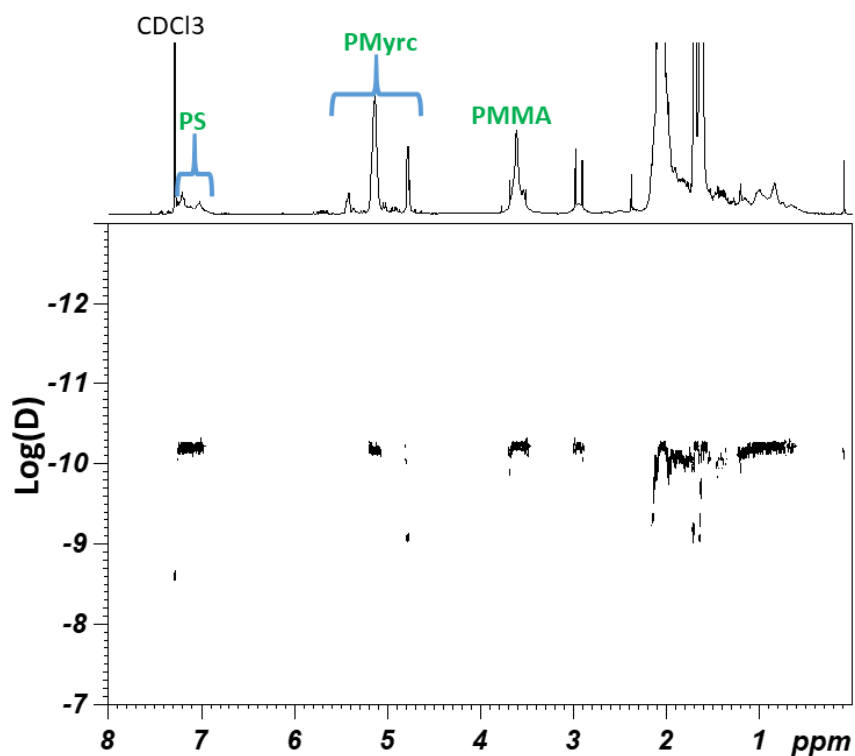


Figure 13 : Spectre RMN DOSY du copolymère P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S) (IA93) dans CDCl₃

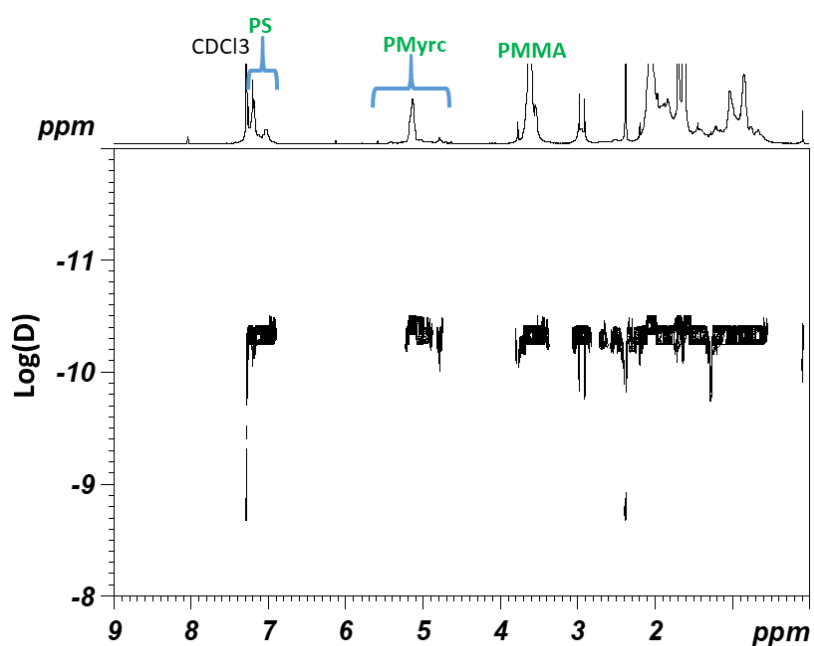


Figure 14 : Spectre RMN DOSY du copolymère P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S) (IA112) dans CDCl₃

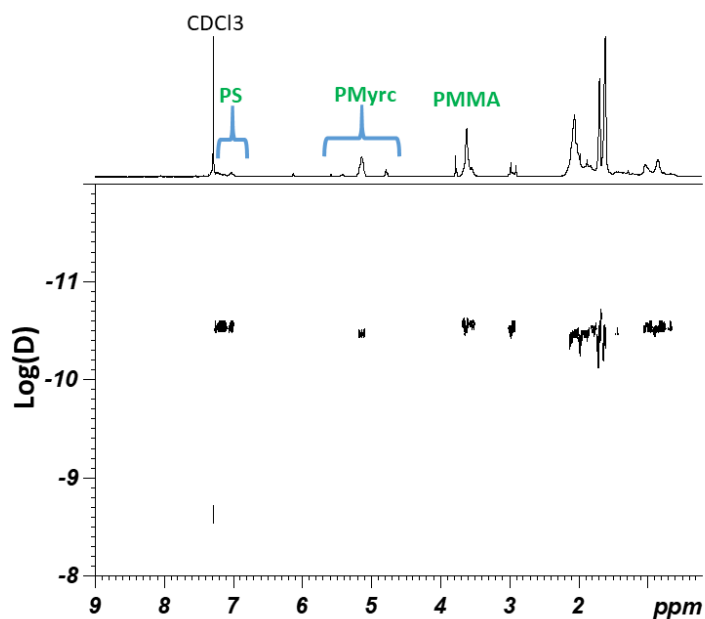


Figure 15 : Spectre RMN DOSY du copolymère P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) (IA157) dans CDCl₃

La RMN diffusionnelle du tribloc en étoile IA106 a été effectuée dans le CDCl₃ à température ambiante. Les traitements des données RMN sous forme de carte DOSY est représenté sur la Figure 16. Sur la carte DOSY, les blocs PMMA, PS et PMyrc se trouvent sur la même ligne dans la dimension de diffusion et possèdent donc le même coefficient de diffusion donc confirmation de la formation du copolymère tribloc.

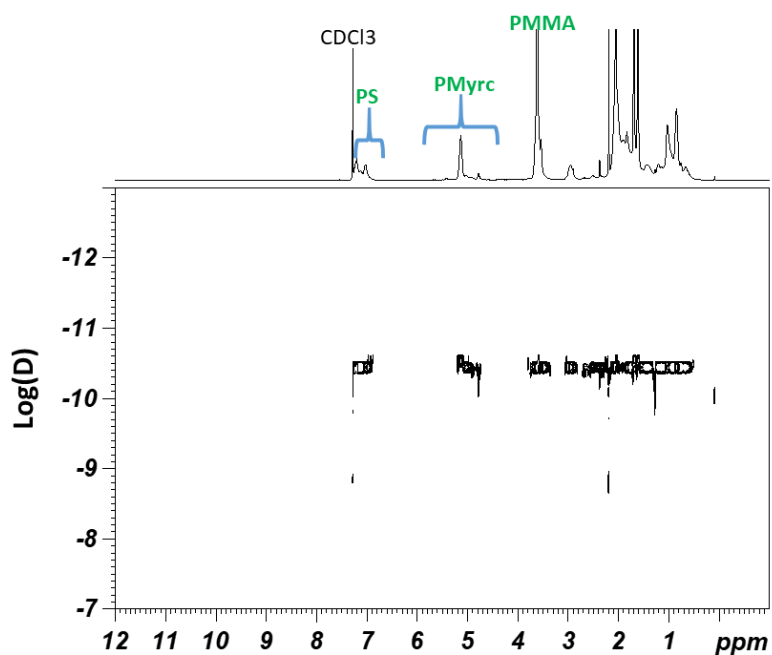


Figure 16 : Spectre RMN DOSY du copolymère IA106 dans CDCl₃

L'analyse de corrélation quantique unique hétéronucléaire HSQC (Heteronuclear single quantum coherence spectroscopy) est une carte en deux dimensions avec un couplage carbone – proton. Seules les corrélations à une seule liaison covalente (1J) entre le carbone et son(s) proton(s) sont détectables. En effet, le spectre de cette analyse est représenté sur la Figure 17, l'analyse RMN permet d'identifier les CH₃/CH (en noir) par rapport aux groupes CH₂ (en vert) correspondant au PMMA, PS et PMyrc (Figure 17).

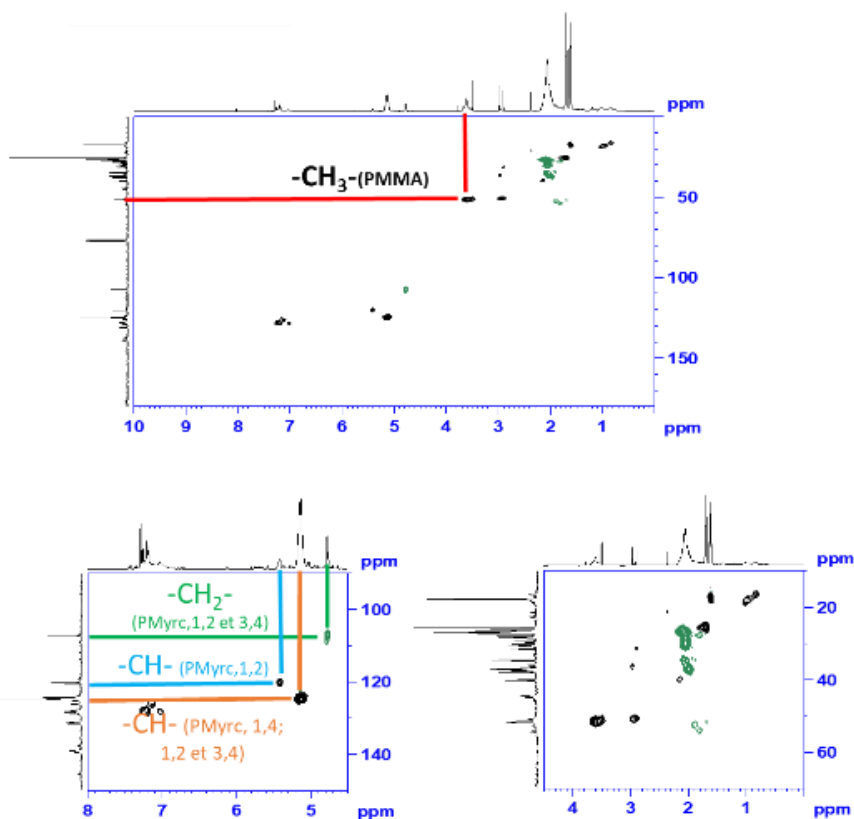


Figure 17 : Spectre HSQC du copolymère IA93 CDCl₃, 25°C

IV.2.2. Analyse thermique des copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S) et P(MMA-co-S)₃-b-PMyrc

La température de transition vitreuse (T_g) est une température à laquelle il y a une amélioration évidente du mouvement des segments moléculaires avec l'augmentation de la température. La T_g des copolymères P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S) et P(MMA-co-S)₃-b-PMyrc a été mesurée par analyse enthalpique différentielle à une vitesse de 10°C.min⁻¹ (notée DSC pour differential scanning calorimetry) (annexe chapitre IV du chapitre VI) pour évaluer la miscibilité de phase dans les copolymères. Au préalable d'une analyse DSC, les copolymères

Chapitre IV: Synthèse de copolymères triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène

ont été analysés par analyse thermogravimétrique (TGA). Les courbes DSC et TGA de toute la série des copolymères sont rassemblées dans la partie « annexe chapitre IV » du Chapitre VI. Tous les copolymères présentent un processus de décomposition en deux étapes. La température de décomposition initiale est de 250 °C jusqu'à ce que le processus de dégradation soit achevé à 450 °C. Un pourcentage variable (compris entre 9 et 23 %) de volatile ($T < 200$ °C) est observé en fonction de la pureté du copolymère final précipité dans le méthanol à froid et séché sous vide (cf partie « annexe chapitre IV » du chapitre VI).

Tableau 3 : Températures de transition vitreuse des copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) et P(MMA-*co*-S)₃-*b*-PMyrc.

Code	copolymère	T _{gB} (°C)	T _{gA} (°C)	ΔT _g ^a
IA93	[A-B _{23k} -A] _{40k}	-81	-	1
IA98	[A-B _{17k} -A] _{34k}	-65	96	18
IA104	[A-B _{23k} -A] _{51k}	-59	104	23
IA112	[A-B _{27k} -A] _{88k}	-58	-	-
IA153	[A-B _{14k} -A] _{53k}	-70	105	12
IA154	[A-B _{16k} -A] _{41k}	-71	95	8
IA155	[A-B _{49k} -A] _{105k}	-67	100	15
IA156	[A-B _{49k} -A] _{99k}	-76	95	6
IA157	[A-B _{49k} -A] _{97k}	-78	92	4
IA158	[A-B _{49k} -A] _{166k}	-81	97	1
IA105	[A ₃ -B _{29k}] _{174k}	-58	88	28
IA106	[A ₃ -B _{29k}] _{106k}	-62	89	27
IA160	[A ₃ -B _{29k}] _{202k}	-79	92	13

La température de transition vitreuse mesurée par DSC IPREM (cf voir le mode opératoire dans la partie V.3.7). ^aΔT_g = T_g (bloc PMyrc dans le copolymère) – T_g (PMyrc Macroamorceur).

Les courbes DSC montrent deux températures de transition vitreuse, indiquant la séparation de phase entre les deux polymères formant chaque bloc. La comparaison entre la T_g d'un segment polymyrcène dans les copolymères et la T_g de l'homopolymère polymyrcène (Chapitre III, Tableau 3) montre que la différence ΔT_g est variable en passant d'un copolymère à un autre dans une gamme variable de 1 à 28. Cette remarque montre que la T_g du polymyrcène dans les copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) et P(MMA-*co*-S)₃-*b*-PMyrc est supérieure à la T_g de l'homopolymère du polymyrcène seul (environ -80 °C, voir chapitre III), ce qui est attribué au fait que la mobilité du segment polymyrcène est limitée par l'introduction de chaînes PMMA et PS.

IV.2.3. Structuration de films de copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S) et P(MMA-co-S)₃-b-PMyrc analysée par SAXS et AFM

Des films de copolymères triblocs sont élaborés par solubilisation du copolymère dans le tétrahydrofurane suivi d'un simple dépôt (voir le protocole d'élaboration des films dans le Chapitre VI, partie VI.2.4).

Pour chaque polymère, un film continu est créé et la ségrégation de phases des copolymères à blocs est étudiée à l'équilibre thermodynamique après un traitement thermique à 140 °C pendant 24 h ($T_{\text{recuit}} = T_{\text{g}_{\text{maxcopol}}} + 40^{\circ}\text{C}$) (voir le protocole d'élaboration des films dans le Chapitre VI, partie VI.2.4). La nano-structuration des films (nature de la morphologie) a été caractérisée à la fois par Diffusion de Rayons X aux Petits Angles (notée SAXS pour Small Angle X-ray Scattering) et par Microscopie à Force Atomique (notée AFM pour Atomic Force Microscopy). Les analyses SAXS ont été réalisées par le Dr. Jitendra MATA (Australian Centre for Neutron Scattering, Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Australie) en collaboration avec Maud SVE. La description des techniques de caractérisation ainsi que de la préparation des films se trouvent dans le chapitre VI « Matériels et Méthodes » (partie VI.2.4). Pour présenter les résultats de cette étude nous avons subdivisé les différents copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S) et P(MMA-co-S)₃-b-PMyrc en deux catégories sur la base de la masse molaire entre enchevêtrements du PMyrc ($M_e = 22\text{-}31 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$)¹⁵: 1) les copolymères synthétisés à partir d'un bloc PMyrc de masse molaire moyenne en nombre $M_n < M_e$ et 2) les copolymères synthétisés à partir d'un bloc PMyrc de masse molaire moyenne en nombre $M_n > M_e$. En effet, la M_e joue un rôle très important dans la nanostructuration du copolymère final.

1/ Copolymères synthétisés à partir du bloc PMyrc difonctionnel et trifonctionnel de M_n comprise entre 13000 et 28000 g.mol⁻¹.

Les spectres SAXS des différents copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S) et P(MMA-co-S)₃-b-PMyrc sont représentés respectivement sur la Figure 18 et la Figure 19. Les films de l'analyse SAXS ont été obtenus après un traitement thermique à 140 °C (au-dessus de la température de transition vitreuse des deux blocs, voir le chapitre VI « préparation des films pour SAXS »).

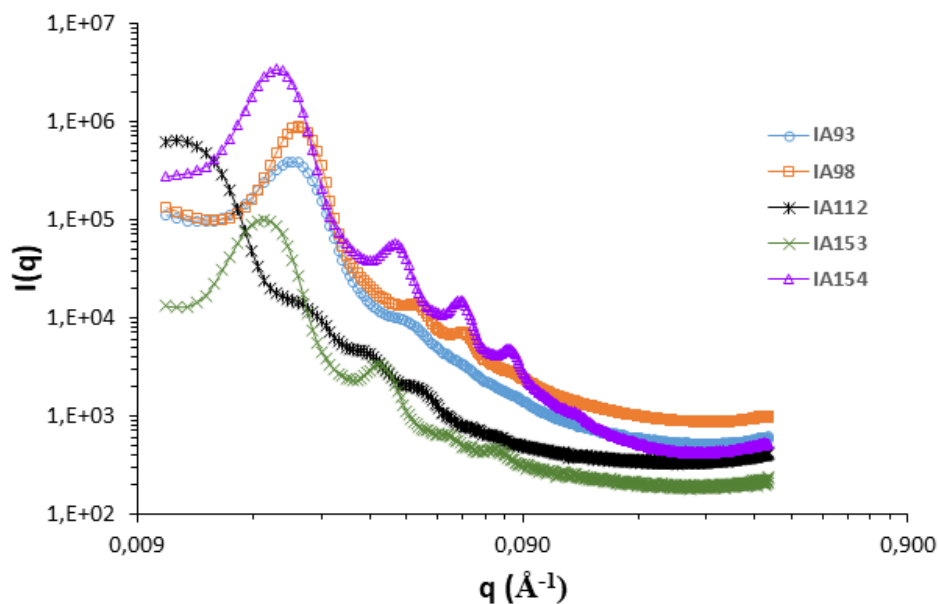


Figure 18 : Spectre de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, Equipement SAXS N°1) pour les différents copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S)

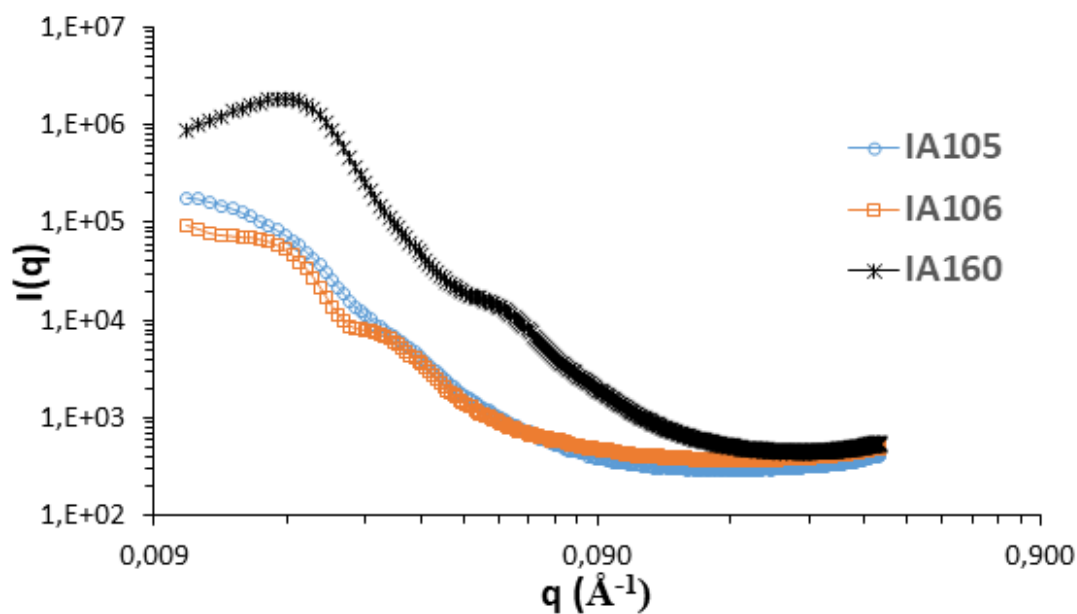


Figure 19 : Spectre de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, Equipement SAXS N°1) pour les différents copolymères à blocs en étoile P(MMA-co-S)₃-b-PMyrc.

Tous les spectres SAXS présentent des facteurs de structure très marqués avec un premier ordre et des ordres supérieurs caractéristiques d'une structuration à grande distance. La position en q du pic premier ordre permet de calculer la distance caractéristique entre les domaines et la séquence des ordres supérieurs permet éventuellement d'identifier le type de morphologie (Tableau 4, Figure 18). Le Tableau 4 rassemble les morphologies et les dimensions

caractéristiques des différents films déduites des résultats des analyses SAXS ou observées à partir des images AFM. Pour certains copolymères, les courbes SAXS montrent aussi des ordres supérieurs caractéristiques d'un ordre à grande distance. En revanche, pour les copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)₃-*b*-PMyrc en étoile un pic large, correspondant au premier ordre, est observé sur l'ensemble des échantillons. Cette observation d'un pic large indique une organisation locale à petite échelle. La présence d'un pic d'un second ordre est visible sur certains échantillons (Figure 19). Ces échantillons présenteraient une organisation à plus longue distance. D'après la position relative de ces pics de second ordre, ces copolymères à blocs adopteraient une morphologie de type hexagonal pour IA106 mais pas d'ordre particulier pour IA105 et IA160. Le Tableau 4 rassemble les morphologies des différents films déduites des résultats des analyses SAXS ou observées à partir des images AFM.

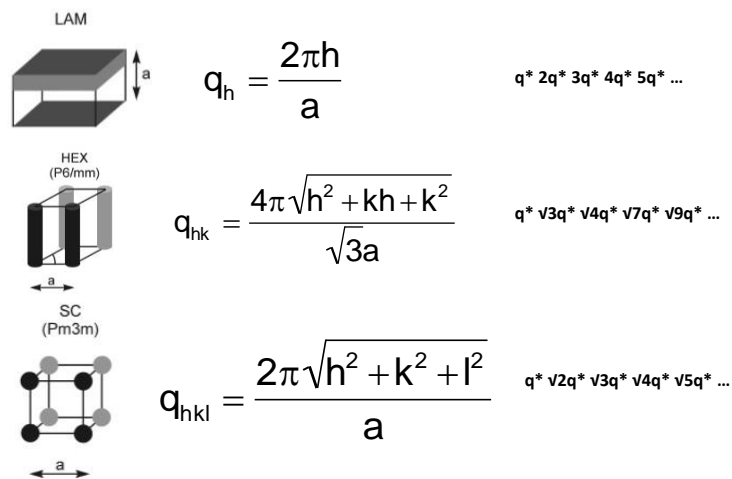


Figure 20 : Les équations théoriques attendues pour les différentes phases

L'analyse des données SAXS révèle une morphologie lamellaire pour les copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) IA153, IA154 et IA112 dont la fraction volumique du bloc central PMyrc est comprise entre 49 et 52 %. La nano-structuration de type lamellaire est déduite des valeurs des rapports des positions en q des pics d'ordre secondaires par rapport au premier ordre (q^*) : $q_1/q^* = 2$, $q_2/q^* = 3$ et $q_3/q^* = 4$ (Tableau 4). La présence de trois ordres secondaires révèle une structuration lamellaire à grande distance (Figure 18). L'augmentation de la masse molaire du copolymère est connue pour favoriser la séparation de phase par l'augmentation de N , le degré de polymérisation moyen du copolymère, (cf Figure 25) mais nous pouvons noter que le copolymère ABA / IA154 de $M_n = 40810 \text{ g.mol}^{-1}$ ($N = 2DP(A) + DP(B) = 230$) présente autant d'ordres secondaires en SAXS que le copolymère IA112 de $M_n = 87620 \text{ g.mol}^{-1}$ ($N = 490$) (Figure 18). L'analyse SAXS du copolymère IA98 montre une

morphologie gyroïde avec une distance inter-domaine moyenne de 27 nm, mais une distance plus élevée obtenue par AFM (38 nm). En revanche, l'analyse SAXS de IA93 ne révèle pas de morphologie particulière.

Le Tableau 4 résume aussi l'ensemble des résultats obtenus en diffusion des rayons X aux petits angles sur les copolymères triblocs en étoile $P(\text{MMA-co-S})_3\text{-}b\text{-PMyrc}$ (A₃-B). Ces copolymères triblocs obtenus sont aussi analysés par AFM, les Figure 23 et Figure 24 montrent les images obtenu pour chaque échantillon, le Tableau 4 résume ces résultats. En effet, pour IA105 le spectre SAXS ne montre aucun pic provenant d'un facteur de structure et l'AFM révèle une micro-séparation de phase, mais très limitée et sans ordre particulier. Une distance moyenne entre domaines d'une quarantaine de nanomètres est mesurée par AFM. Par contre, l'analyse du copolymère IA106 par SAXS combiné à l'AFM révèle une séparation de phase marquée, avec probablement une morphologie de type cylindrique suggérée par la présence d'un pic secondaire en racine(3) sur le spectre SAXS. La distance cylindre-cylindre obtenue par SAXS est de 42 nm et une distance de 51 nm est obtenue par AFM. En revanche, les images AFM et le spectre SAXS collectés sur le copolymère IA160 permettent de mettre en avant une forte ségrégation de phase mais ne permettent pas d'identifier le type de morphologie.

Chapitre IV: Synthèse de copolymères triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène

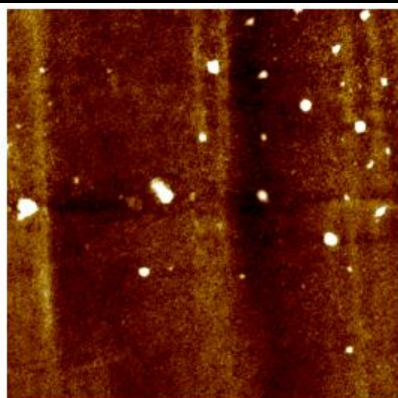
Tableau 4 : Résumé des résultats SAXS obtenus sur les copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMycr-b-P(MMA-co-S) (A-B-A) et P(MMA-co-S)₃-b-PMycr (A₃-B).

Code	q* (max) (Å ⁻¹)	q1 (Å ⁻¹) 2 ^è ordre	q1/q*	q2 (Å ⁻¹)	q2/q*	q3 (Å ⁻¹)	q3/q*	D (SAXS) ^a (nm)	Morphologie (SAXS)
[A-B _{17k} -A] _{34k} (IA98)	2.35 x 10 ⁻⁰²	4.98 x 10 ⁻⁰²	2.12	6.40 x 10 ⁻⁰²	2.73	8.32 x 10 ⁻⁰²	3.54	27	Gyroïde
[A-B _{23k} -A] _{40k} (IA93)	2.28 x 10 ⁻⁰²	4.48x 10 ⁻⁰²	1.97	6.48 x 10 ⁻⁰²	2.85	8.32 x 10 ⁻⁰²	3.66	28	Pas de morphologie
[A-B _{14k} -A] _{53k} (IA153)	1.92 x 10 ⁻⁰²	3.98 x 10 ⁻⁰²	2.07	5.97 x 10 ⁻⁰²	3.11	7.68 x 10 ⁻⁰²	4.00	33	Lamellaire
[A-B _{16k} -A] _{41k} (IA154)	2.06x 10 ⁻⁰²	4.13 x 10 ⁻⁰²	2.00	6.05 x 10 ⁻⁰²	2.93	8.11 x 10 ⁻⁰²	3.93	30	Lamellaire
[A-B _{27k} -A] _{88k} (IA112)	1.14 x 10 ⁻⁰²	2.42 x 10 ⁻⁰²	2.13	3.63 x 10 ⁻⁰²	3.19	5.05 x 10 ⁻⁰²	4.44	55	Lamellaire
[A ₃ -B _{29k}] _{174k} (IA105)	Pas d'ordre en SAXS	-	-					-	Pas de morphologie
[A ₃ -B _{29k}] _{106k} (IA106)	1.71 x 10 ⁻⁰²	2.99 x 10 ⁻⁰²	1.75					42	Cylindrique
[A ₃ -B _{29k}] _{202k} (IA160)	1.78x 10 ⁻⁰²	5.55 x 10 ⁻⁰²	3.12					35	Pas de morphologie

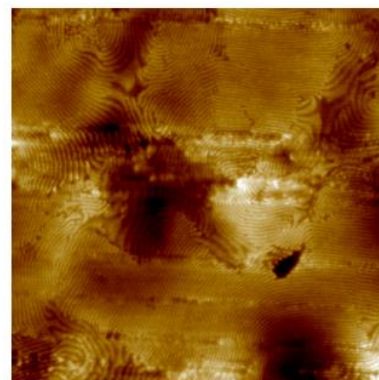
^aD correspond à la distance moyenne entre les domaines organisés, cette distance est calculée par $D = 2\pi/q^*$ pour une organisation lamellaire et $D = 4\pi/(\sqrt{3}q^*)$ pour une organisation hexagonale.

[A-B_{23k}-A]_{40k}(IA93) et $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.45$

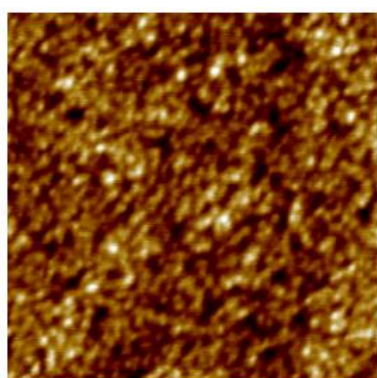
[A-B_{27k}-A]_{88k}(IA112) et $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.48$



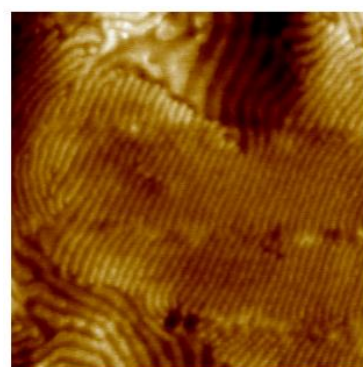
Height 1.0 μ m



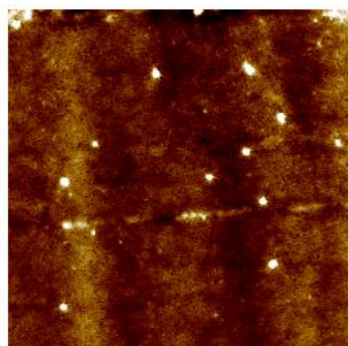
Height 1.0 μ m



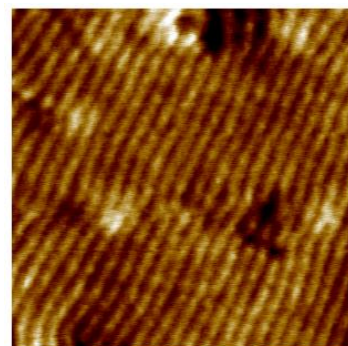
Height 200.0 nm



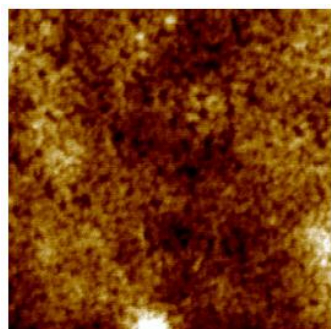
Height 400.0 nm



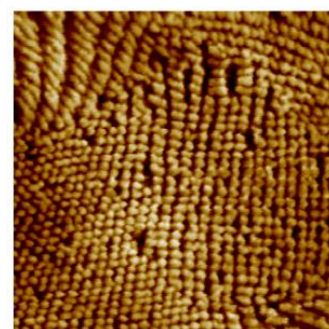
Height 1.0 μ m



Height 200.0 nm



Height 200.0 nm



Height 200.0 nm

[A-B_{16k}-A]_{41k}(IA154) et $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.49$

[A-B_{14k}-A]_{53k}(IA153) et $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.52$

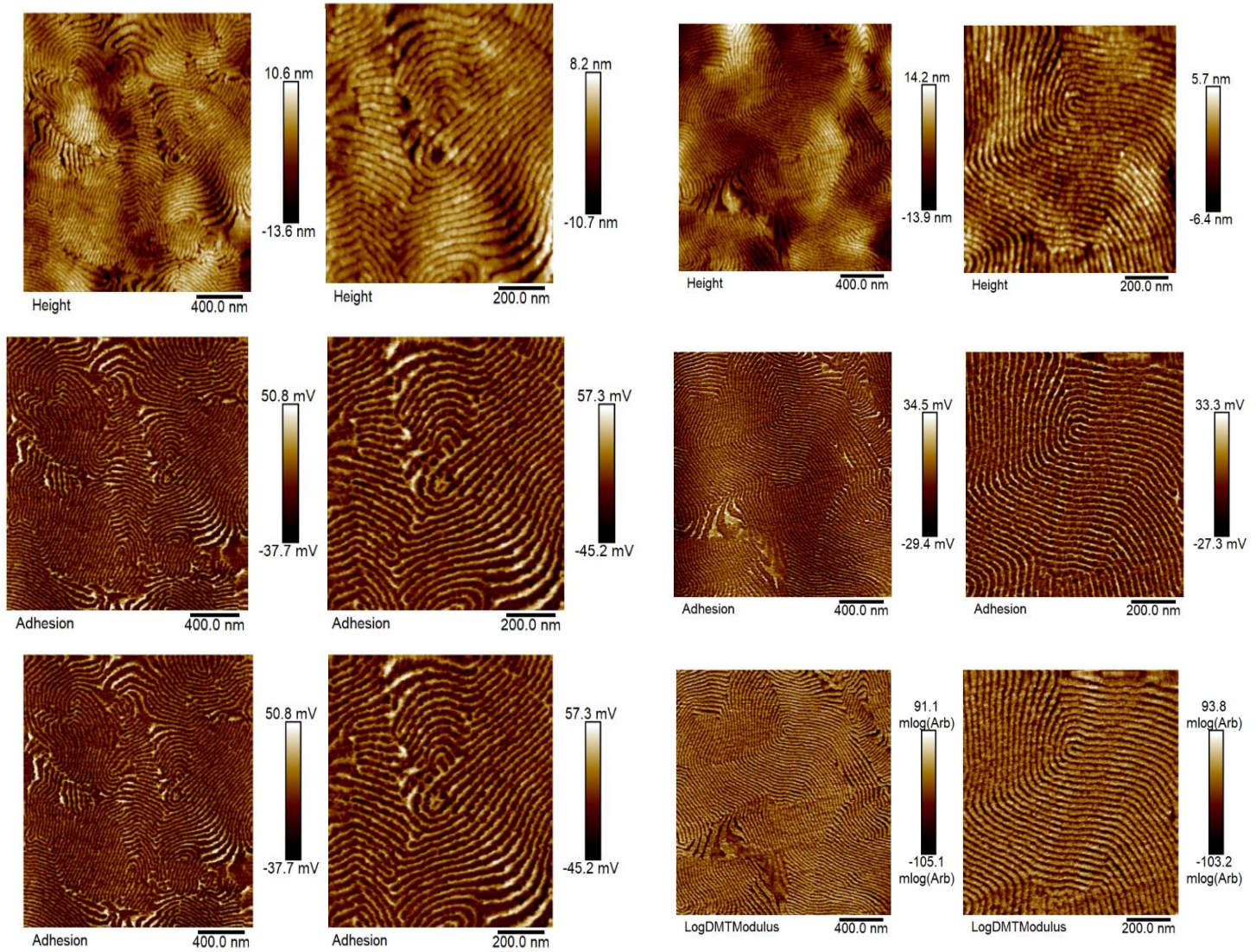


Figure 21 : Images AFM des copolymère triblocs linéaire P(MMA-co-S)-b-PMMyrc-b-P(MMA-co-S) (A-B-A). $45 < F_{v, P(MMA-co-S)} < 52$ %.

Les images AFM des échantillons IA153, IA154 et IA112 confirment la qualité de la structure lamellaire (Figure 21). Pour les analyses SAXS, tous les films ont été préparés simultanément et de la même manière. Les analyses SAXS et AFM montrent une distance moyenne des lamelles qui varie entre 27 et 38 nm pour les copolymères IA93, IA 153 et IA 154 (Tableau 4). Le copolymère IA112 de degré de polymérisation supérieur ($N = 490$) présente comme attendu une distance inter-lamelles supérieure ($D = 55$ nm), celle-ci étant calculée à partir des données SAXS mais avec un premier ordre à la limite de la gamme de vecteur d'onde.

Chapitre IV: Synthèse de copolymères triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène

Le copolymère P(MMA-co-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-co-S) IA98 de degré de polymérisation moyen $N = 170$ et de fraction volumique en bloc externe P(MMA-co-S) égale à 24 % présente 2 ordres secondaires sur la courbe SAXS (Figure 18). Les images AFM (Figure 22) suggèrent la présence d'une phase autre que cylindrique ou sphérique comme attendu selon le diagramme de phase théorique d'un copolymère tribloc ABA polydisperse (Figure 25). En effet, pour une phase cylindrique, il est attendu que les ordres secondaires suivent la loi $\sqrt{3}q^*$ ($1.7 q^*$), $\sqrt{4}q^*$ ($2.0 q^*$), $\sqrt{7}q^*$ ($2.6 q^*$) et $\sqrt{9}q^*$ ($3.0 q^*$) et pour une phase sphérique q^* , $1.41q^*$, $1.73q^*$, $2.0q^*$, $2.23q^*$.

L'analyse SAXS du copolymère triblocs IA98 révèle une succession d'ordres q^* , $2.1 q^*$, $3.5 q^*$ (Tableau 4) proches d'une phase gyroïde (q^* , $2.45q^*$, $2.82q^*$, $3.70q^*$) telle que décrite dans la littérature.¹⁶

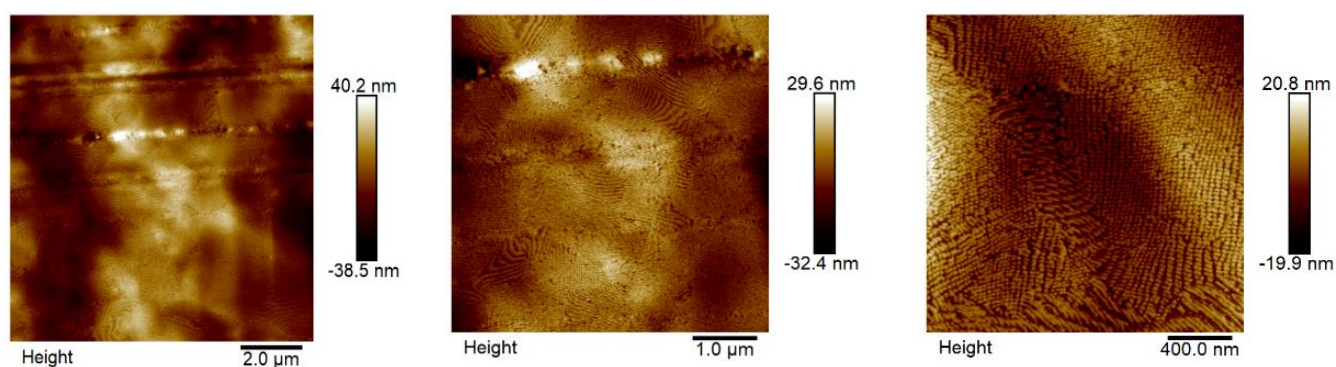
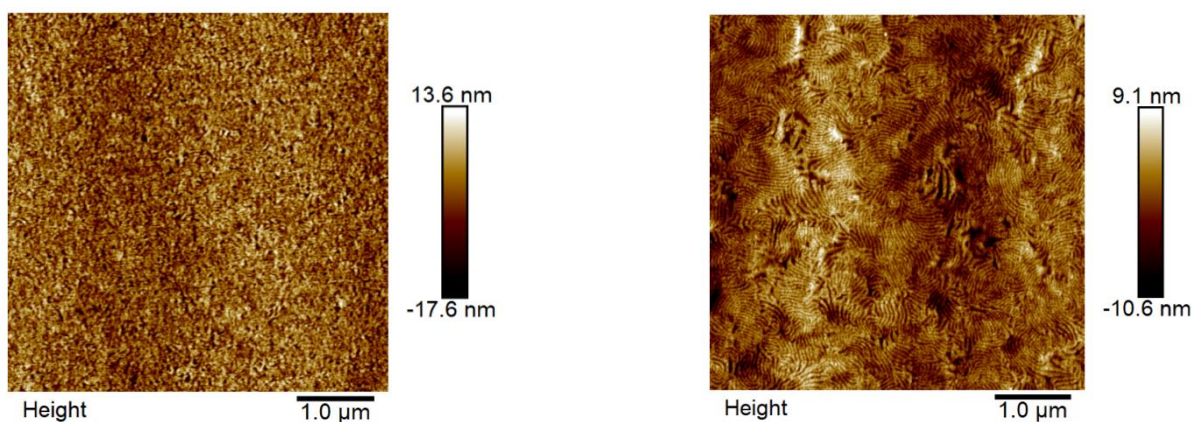


Figure 22 : Images AFM obtenus sur le copolymère tribloc $[A-B_{17k}-A]_{34k}$ (IA98) ($F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.24$)

$[A_3-B_{29k}]_{174k}$ (IA105) et $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.71$

$[A_3-B_{29k}]_{106k}$ (IA106) et $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.59$



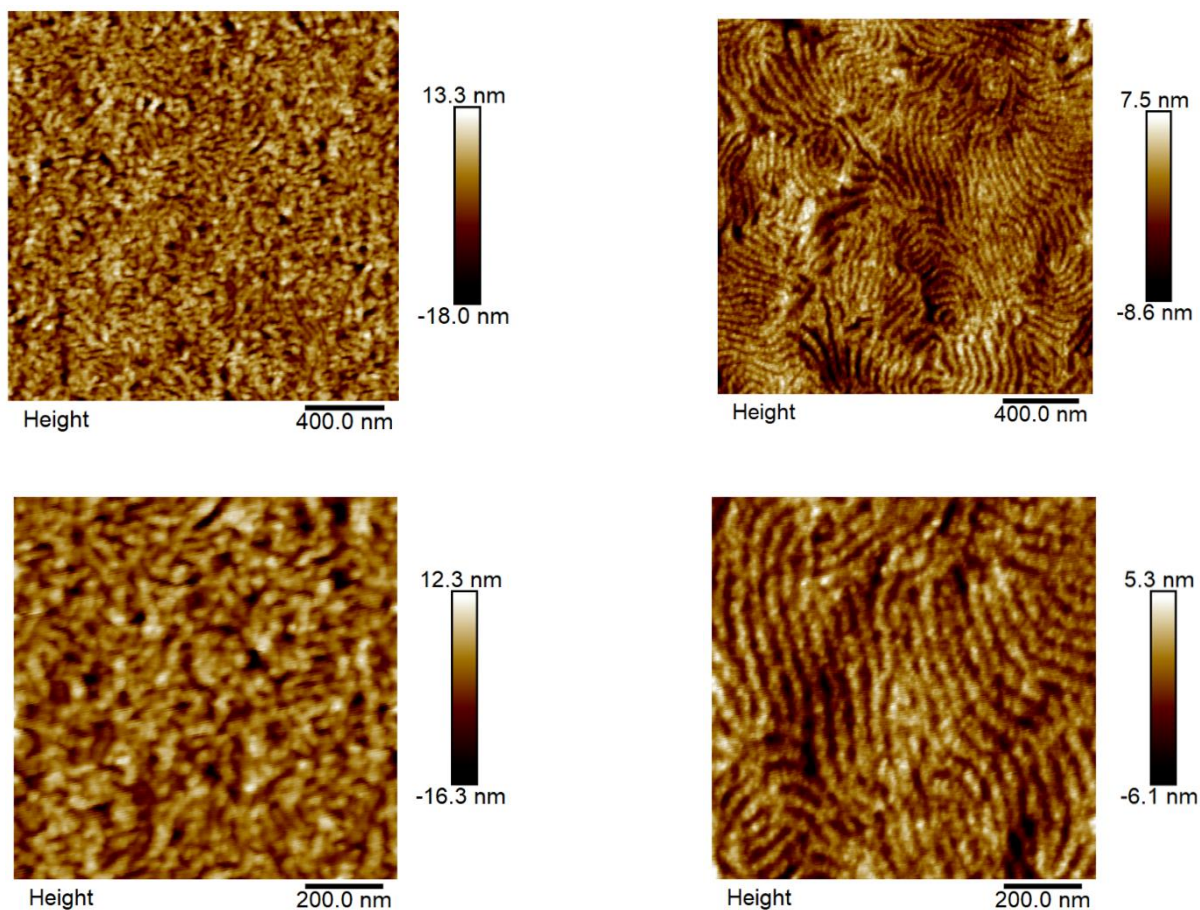


Figure 23 : Images AFM pour $[A_3-B_{29k}]_{174k}$ (IA105, $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.71$) et $[A_3-B_{29k}]_{106k}$ (IA106, $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.59$).

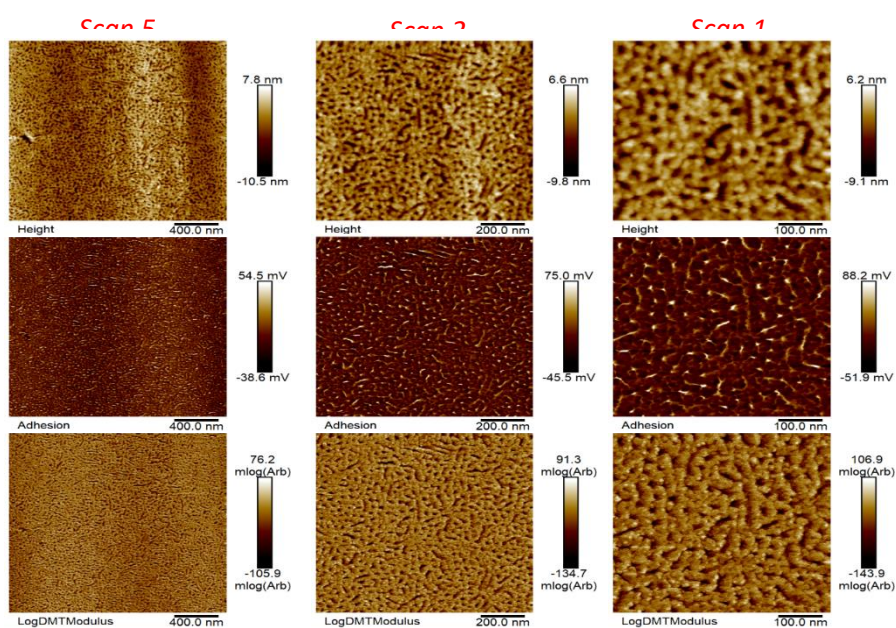


Figure 24 : Les images AFM pour le copolymère triblocs en étoile $[A_3-B_{29k}]_{202k}$ (IA160) ($F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.76$).

Pour lier ces résultats obtenus aux résultats visés d'après la littérature, nous avons positionné les fractions volumiques des copolymères synthétisés dans ce travail, dans un diagramme théorique reporté pour des copolymères triblocs ABA de dispersité élevée¹⁷ (Figure 25). Nous rappelons que le paramètre de Flory – Huggins χ (Contribution enthalpique au système) n'est pas connu pour notre système PMyrc / P(MMA-co-S) donc nous avons positionné nos copolymères uniquement selon l'axe des fractions volumiques. Les copolymères IA93, IA153, IA154 et IA112 de fractions volumique en bloc externe P(MMA-co-S) comprises entre 45 et 52 % se positionnent juste à la limite de la phase lamellaire et cylindrique. Nos résultats convergent vers une organisation lamellaire et le léger décalage peut s'expliquer par l'effet de la densité des monomères puisque la densité de l'unité PMyrc est inférieure à celle des unités PMMA et S).¹⁸ Pour le copolymère ABA IA98 contenant 24 -% de phase externe P(MMA-co-S), il peut également co-exister deux phases dans cet échantillon.

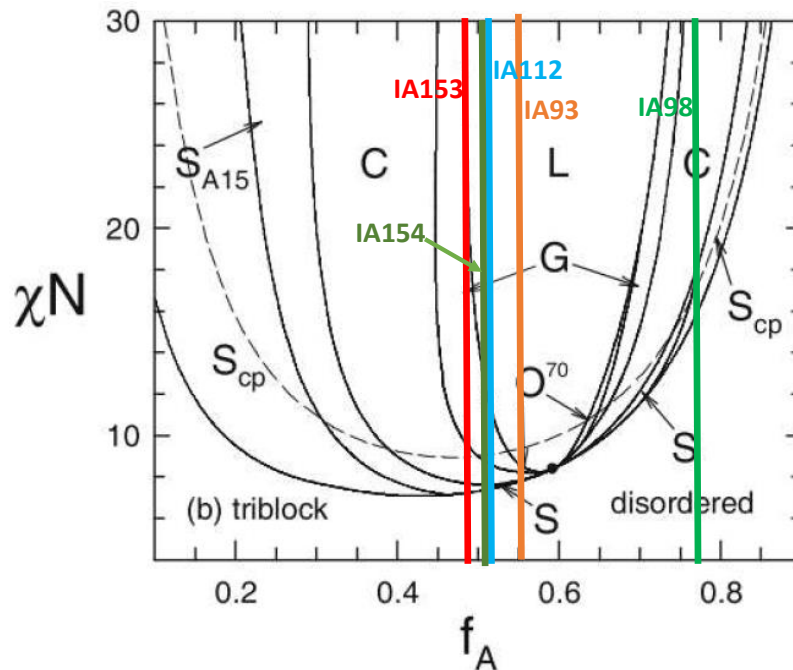


Figure 25 : Diagrammes de phases en fondu des copolymères triblocs IA93, IA98, IA112 et IA154 en fonction fraction volumique du PMyrc (f_A). Les phases ordonnées sont lamellaires (L), cylindriques (C), bcc sphériques (S), sphériques fermées (S_{cp}), A15 sphériques (S_{A15}), gyroïdes (G) et Fddd (O^{70}). Les régions de coexistence diphasique sont ignorées et les points critiques sont marqués par des points solides. Les courbes en pointillés indiquent les ODT pour les mélanges monodisperses.¹⁷

Les copolymères triblocs B(A)₃ en étoile synthétisés dans ce travail ont été positionnés dans le diagramme théorique d'un copolymère tribloc asymétrique en fonction des fractions massique de PMyrc (Figure 26). Il est attendu une morphologie lamellaire pour le copolymère IA106. Par

contre une morphologie cylindrique est attendue pour les deux autres copolymères en étoile IA105 et IA160, ce qui diffère par rapport aux résultats obtenus par SAXS et par AFM. En effet, cette différence entre les résultats obtenus par SAXS et les résultats attendus théoriquement montrent l'importance encore une fois de l'effet de l'architecture ainsi que de la densité des monomères sur la morphologie des copolymères.¹⁸

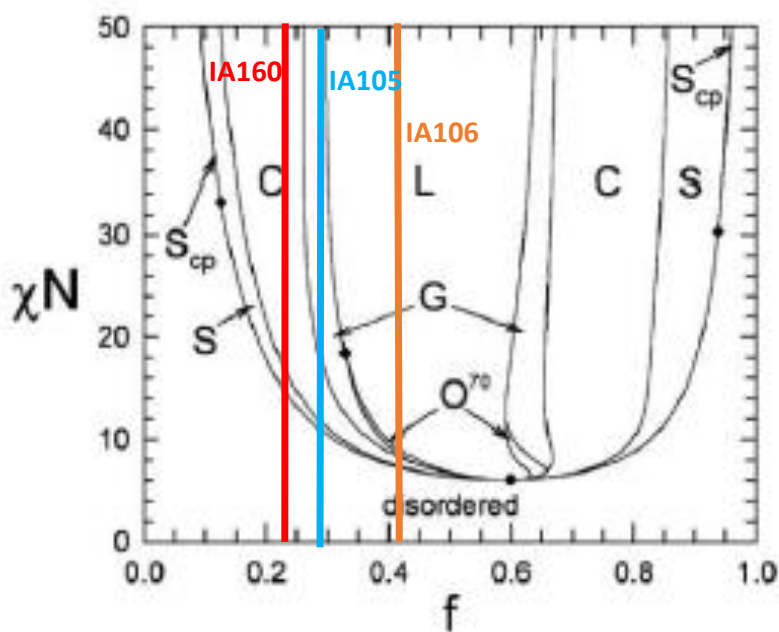


Figure 26 : Diagrammes de phases en fondu des copolymères bloc étoile P(MMA-co-S)₃-b-PMMyrc. Les phases ordonnées sont lamellaires (L), cylindriques (C), sphériques (S), sphériques fermées (S_{cp}), Fddd (O⁷⁰).¹⁸

2/ Copolymères synthétisés à partir d'un bloc PMMyrc difonctionnel de M_n = 48700 g.mol⁻¹ (> Me).

Cette partie présente l'analyse par SAXS et AFM des copolymères obtenus en utilisant des PMMyrc de plus forte masse molaire (M_n > Me). La Figure 27 montre les résultats obtenus par SAXS des différents échantillons (IA155, IA156, IA157, IA158). Nous n'observons pas de pic de structure évident et les courbes SAXS (Figure 27) suggèrent uniquement la présence des ordres secondaires pour IA157. En fait, au vu de la gamme des distances moyennes inter-domaines observées en AFM (80 - 120 nm, Tableau 5), le maximum du vecteur d'onde devrait se positionner en dessous de 0.008 Å⁻¹ ce qui est en dehors de la gamme de vecteur d'onde accessible avec l'équipement SAXS utilisé.

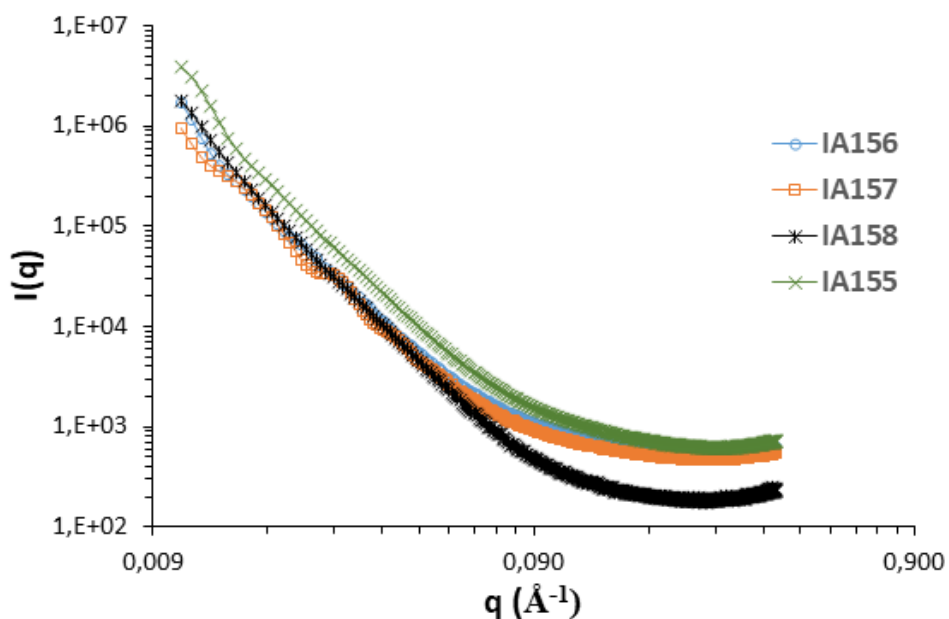


Figure 27 : Spectre de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, Equipement SAXS N°1) pour les différents échantillons (IA155, IA156, IA157, IA158) : gamme de vecteurs d'onde inappropriée.

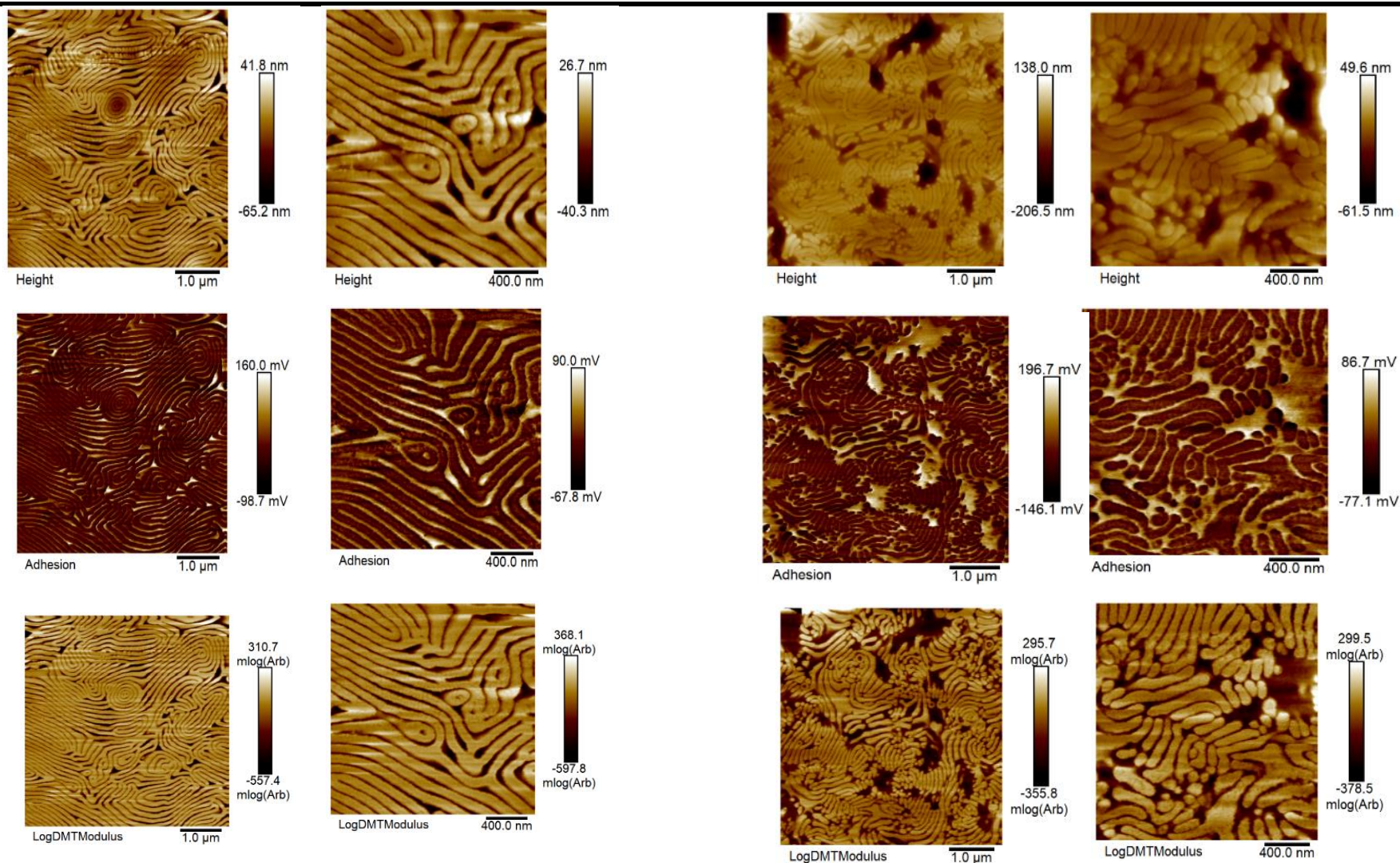
Tableau 5 : Résumé des observations des images AFM des copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMyrc-b-P(MMA-co-S) (A-B-A)

Code	Copolymère	Morphologie (AFM)	D (AFM) (nm)
IA155	[A-B _{49k} -A] _{105k}	cylindrique	81
IA156	[A-B _{49k} -A] _{99k}	Lamellaire	106
IA157	[A-B _{49k} -A] _{97k}	Lamellaire	92
IA158	[A-B _{49k} -A] _{166k}	cylindrique	118

Chapitre IV: Synthèse de copolymère triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène

[A-B_{49k}-A]_{97k} (IA157) et $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.53$

[A-B_{49k}-A]_{99k} (IA156) et $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.42$



Chapitre IV: Synthèse de copolymère triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène

$[A-B_{49k}-A]_{105k}$ (IA155) et $F_v, P(MMA-co-S) = 0.40$

$[A-B_{49k}-A]_{166k}$ (IA158) et $F_v, P(MMA-co-S) = 0.49$

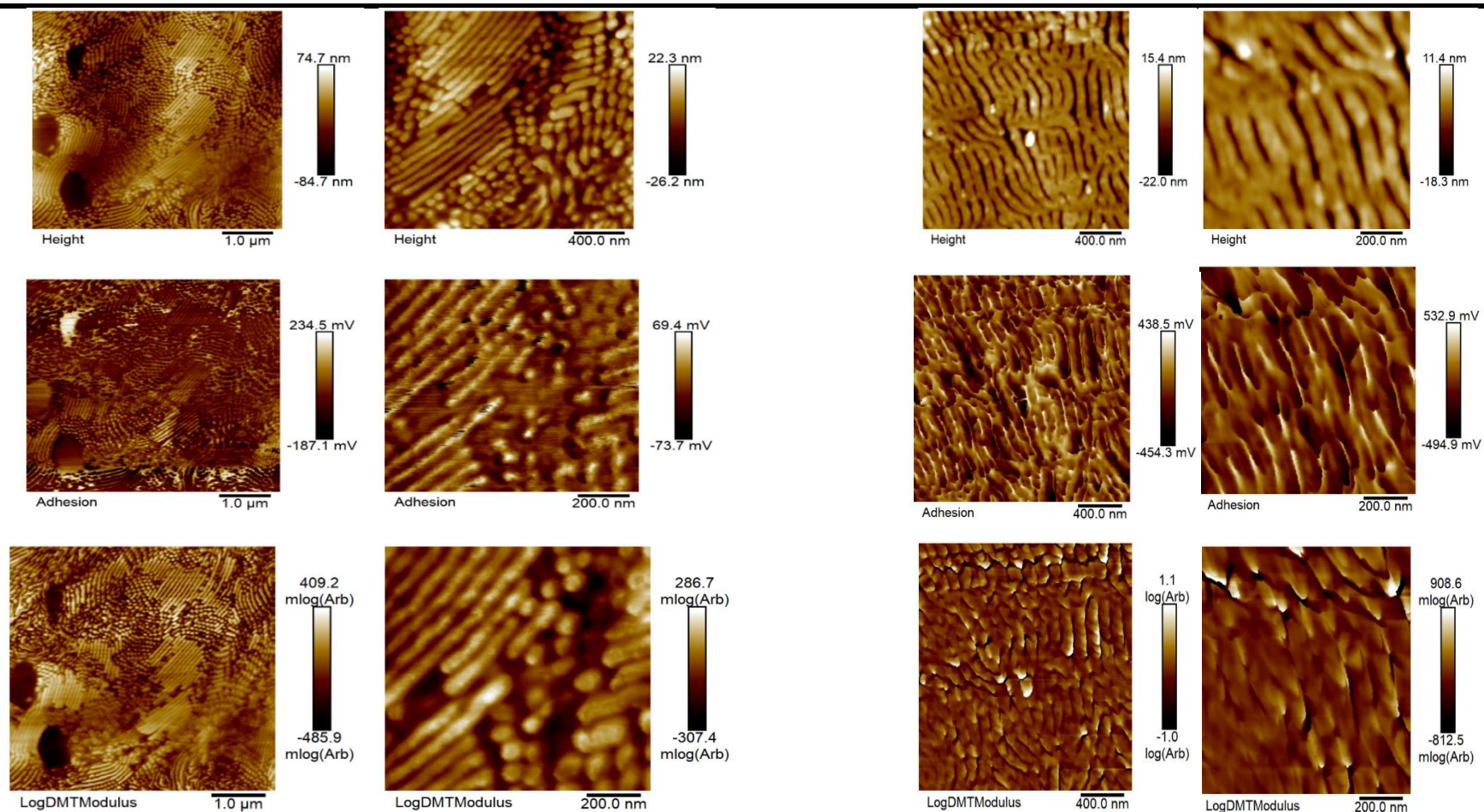


Figure 28 : Les images AFM des copolymères triblocs P(MMA-co-S)-b-PMMyrc-b-P(MMA-co-S) (A-B-A) (IA155, IA156 IA157, IA158), $40 < F_v$, $P(MMA-co-S) < 53 \%$.

La Figure 28 montre les images obtenues après analyse AFM des différents copolymères triblocs et le Tableau 5 résume les observations des morphologies. Les images AFM montrent une organisation lamellaire évidente pour le copolymère IA157 contenant $F_{v, PMYrc} = 53\%$ de phase PMYrc et de $Mn = 97650 \text{ g.mol}^{-1}$. La structure lamellaire est moins bien structurée pour le copolymère IA156 contenant 42 -% volumique de PMYrc ($F_{v, PMYrc}$) et présentant une Mn proche de IA157 (Tableau 2). La structure lamellaire est également moins évidente pour le copolymère IA158 contenant 49 -% volumique de PMYrc ($F_{v, PMYrc}$) et de Mn supérieure ($Mn = 167 \text{ kg.mol}^{-1}$). Enfin, avec une fraction volumique en PMYrc de 40 %, il est attendu du diagramme théorique (Figure 29) que le copolymère s'organise sous forme cylindrique et pourtant IA155 présente une organisation lamellaire (Figure 29). La fraction $F_{v, PMYrc} = 40\%$ est à la limite proche du domaine lamellaire et même si le diagramme théorique est donné pour des copolymères asymétriques de dispersité élevée, la spécificité des copolymères synthétisés, multipopulés et de dispersité élevée peut expliquer qu'ils ne se positionnent pas parfaitement dans le diagramme théorique.

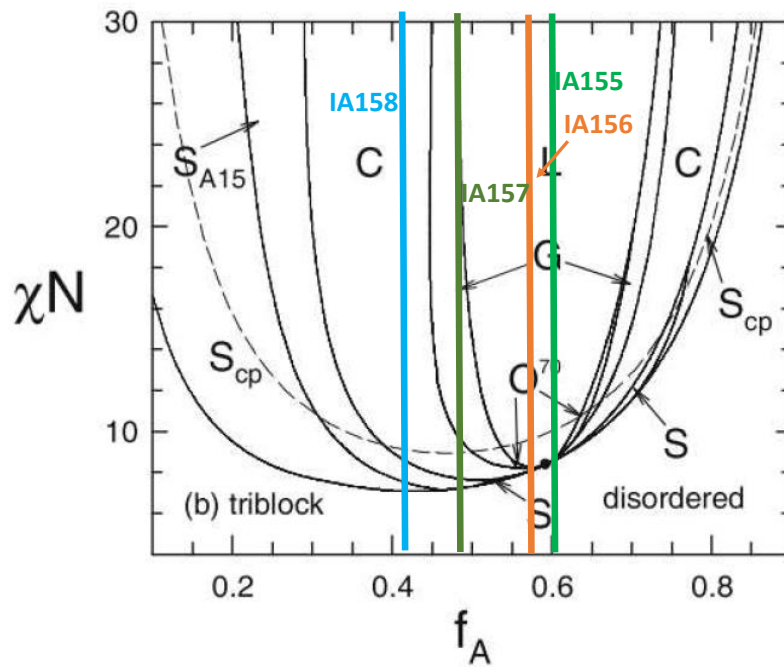


Figure 29 : Diagrammes de phases en fondu des copolymères triblocs IA155, IA156, IA157 et IA158 en fonction fraction massique du PMYrc (f_A). Les phases ordonnées sont lamellaires (L), cylindriques (C), bcc sphériques (S), sphériques fermées (S_{cp}), A15 sphériques (S_{A15}), gyroïdes (G) et Fddd (O^{70}). Les régions de coexistence diphasique sont ignorées et les points critiques sont marqués par des points solides. Les courbes en pointillés indiquent les ODT pour les mélanges monodisperses.¹⁷

IV.3. Propriétés rhéologiques en viscoélasticité linéaire des copolymères à blocs

Dans cette partie de la thèse notre objectif est de faire une étude des propriétés viscoélastiques des copolymères triblocs ABA ou en étoile B(A)₃ synthétisés dans la précédente partie de ce chapitre. Cette partie sera subdivisée en deux principales parties, la première repose sur un aperçu bibliographique des propriétés viscoélastiques de copolymères à blocs de structures proches de celles développées dans cette thèse, la deuxième partie rapporte les résultats obtenus pour les analyses rhéologiques des copolymères P(MMA-co-S)-b-PMyc-b-P(MMA-co-S) que nous avons synthétisés dans la précédente partie de ce chapitre.

IV.3.1. Rappels théoriques

Le phénomène de déformation élastique est un phénomène créé par l'application d'une contrainte à un matériau élastique idéal, ce dernier étant capable de revenir instantanément à sa forme initiale par annulation de cette contrainte. C'est un phénomène instantané et recouvrable et le travail fourni est stocké sous forme d'énergie élastique. En revanche, lors de l'application d'une vitesse de déformation à un matériau purement visqueux, la déformation de celui-ci est irréversible, et l'énergie fournie est entièrement dissipée sous forme de chaleur. Les polymères ont un comportement viscoélastique grâce au caractère visqueux et élastique de ces matériaux.

Dans le cadre des petites déformations, la relation qui relie la contrainte et la déformation est linéaire, donc la viscoélasticité linéaire. Cette dernière est caractérisée par 4 fonctions (deux dans le domaine temporel et deux dans le domaine fréquentiel). La principale fonction viscoélastique étudiée est le module complexe.

Module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$

Le module de cisaillement complexe $G^*(\omega)$ (Équation 6) est exprimé en fonction de la partie réelle $G'(\omega)$ du module complexe, appelée module de conservation qui représente le caractère élastique du polymère et l'énergie emmagasinée dans le matériau, et la partie imaginaire $G''(\omega)$ appelée module de perte, qui représente le caractère visqueux du polymère et correspond à l'énergie dissipée.

$$\text{Équation 6 : } G^*(\omega) = G'(\omega) + jG''(\omega) = \frac{1}{j^*(\omega)}$$

La tangente du déphasage entre la contrainte et la déformation est proportionnelle au rapport entre $G''(\omega)$ et $G'(\omega)$.¹⁹

$$\text{Équation 7 : } \tan \delta = \frac{G''(\omega)}{G'(\omega)}$$

La Figure 30 montre les paramètres viscoélastiques caractéristiques dans le cas du comportement viscoélastique d'un homopolymère linéaire de haute masse molaire.

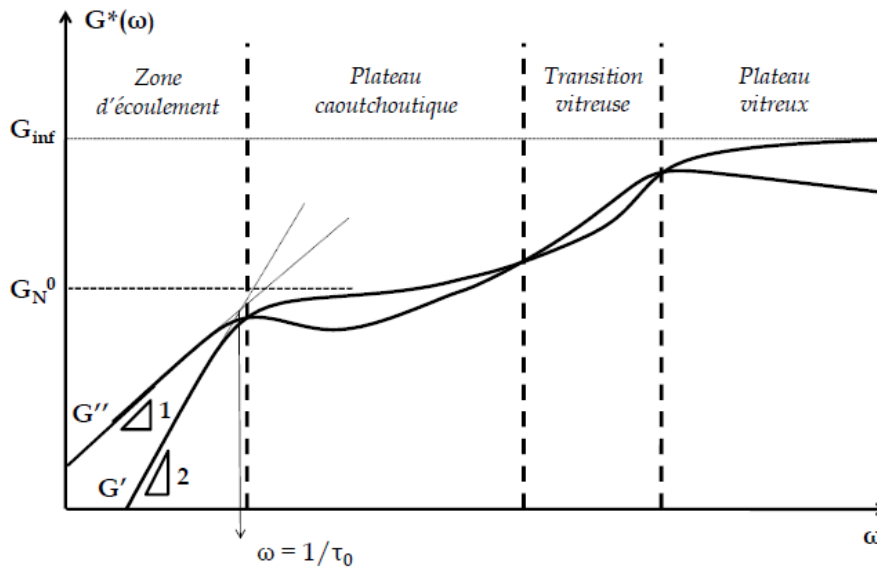


Figure 30 : Courbe de l'évolution du cisaillement complexe $G^*(\omega)$ en fonction de la pulsation d'un homopolymère de faible dispersé et enchevêtré.²⁰

L'étude du comportement rhéologique en cisaillement dynamique pour un homopolymère linéaire amorphe est montrée sur la Figure 30. La figure montre plusieurs zones à savoir :²⁰

1/ Plateau vitreux : dans cette zone est détectée les mouvements locaux à l'échelle de quelques monomères qui portent sur des distances très courtes et se limitent à la vibration voire à la rotation d'éléments locaux de la chaîne. Le matériau se comporte comme un verre. C'est une zone de hautes fréquences qui correspondent à des temps très courts, le module G' est très élevé.

2/ Transition vitreuse : Dans cette zone de transition vitreuse, G' et G'' décroissent de plusieurs ordres de grandeur et des mouvements locaux de chaînes sont possibles tels que ceux des portions de chaînes situées entre les enchevêtrements.

3/ Zone caoutchoutique : Dans cette zone le matériau est à l'état amorphe, les chaînes peuvent s'enchevêtrer si elles sont suffisamment longues. Elles forment alors un réseau (Figure 30) qui joue un rôle majeur dans les propriétés viscoélastiques du matériau. Ainsi, l'effet des enchevêtrements sur la viscosité se manifeste à partir d'une masse molaire dite critique d'enchevêtrements M_c . On appelle masse molaire moyenne entre enchevêtrements (M_e) la

Chapitre IV: Synthèse de copolymère triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpène

masse molaire moyenne du segment qui est compris entre deux nœuds d'enchevêtrements. La masse molaire critique M_c est généralement égale à 2-3 M_e .

Dans cette zone de fréquences intermédiaires (entre les deux croisements des courbes G' et G''), les relaxations des chaînes se font principalement entre deux points d'enchevêtrements. Le module de conservation G' dépend peu de la fréquence de sollicitation (existence d'un plateau), et est supérieur au module de perte G'' . Le matériau se comporte comme un caoutchouc, où les points de réticulation sont remplacés par des interactions intermoléculaires fortes schématisées par les enchevêtrements. On définit alors un module caractéristique de la zone de plateau G_N^0 qui est inversement proportionnelle à M_e (Équation 8). Ferry¹⁹ s'appuya sur la théorie de l'élasticité des caoutchoucs pour définir la masse molaire moyenne entre enchevêtrements (M_e) à partir de ce module de plateau :

$$\text{Équation 8 : } M_e = \frac{\rho RT}{G_N^0}$$

Sachant que :

ρ est la densité volumique du polymère en kg.m^{-3} ,

R la constante des gaz parfaits en $\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$,

T la température en K.

4/ Zone terminale : Aux basses fréquences, les parties réelle et imaginaire du module complexe $G^*(\omega)$ ont, dans un tracé logarithmique, des pentes respectives de 2 et 1.

A partir de Figure 30, on peut définir les paramètres caractéristiques du polymère comme :

- La viscosité limite η_0 :

$$\text{Équation 9 : } \eta_0 = \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega}$$

- le module de croisement à basses fréquences G_c et la pulsation correspondante ω_c : $G'(\omega) = G''(\omega) = G_c$ pour $\omega = \omega_c$.

Plusieurs facteurs peuvent influencer le plateau caoutchoutique et la zone terminale à savoir :

- ✓ La valeur de G' et G'' lors de leur croisement aux basses fréquences, représentant la rentrée dans la zone d'écoulement, est d'autant plus faible que la dispersité est élevée.

- ✓ L'architecture du polymère a une influence non négligeable sur ses propriétés viscoélastiques. En effet, l'introduction d'un point de ramification modifie de manière significative le comportement rhéologique aux basses fréquences avec un abaissement de G_c (Figure 31).²¹

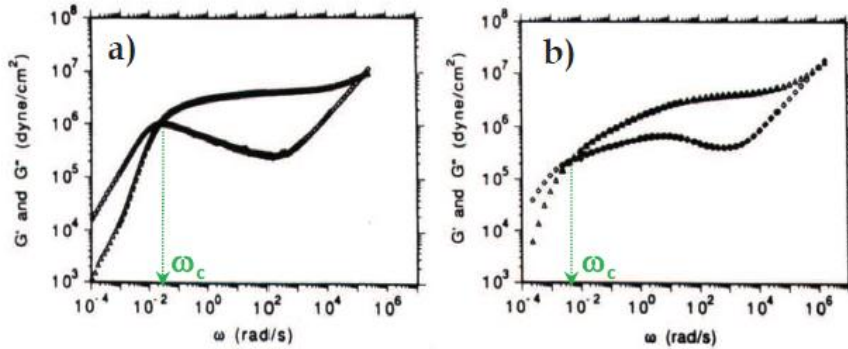


Figure 31 : Courbes maîtresses d'un polyisoprène linéaire (a) et en étoile à 4 branches (b).²¹

Dans le cas des copolymères à blocs, qu'ils soit diblocs ou triblocs, les mouvements de relaxation par reptation sont empêchés dans la zone terminale (zone (4)). Il n'y a donc pas d'écoulement, ce qui ne facilite pas la mise en oeuvre par thermocompression par exemple.

Le comportement rhéologique est généralement le comportement d'un solide viscoélastique. On observe un comportement de gel où G' et G'' sont parallèles sur un domaine d'une à deux décades de fréquences ($G' \approx G'' = K \omega^n$) (Figure 32).

Ces copolymères sont proches des systèmes synthétisés dans notre travail.

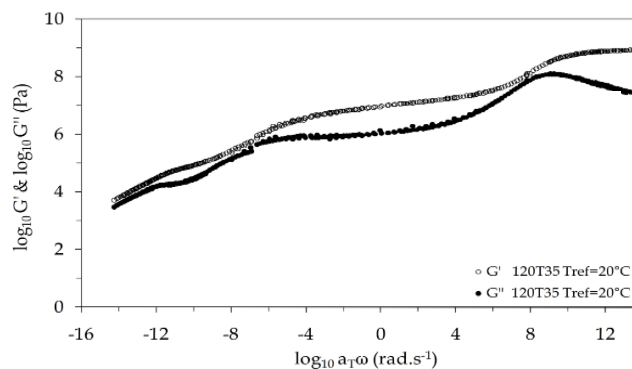


Figure 32 : Analyse spectromécanique d'un copolymère tri-blocs PS-PnBA-PS à une température de référence de 120°C.²²

120T35 : M_w bloc central de PnBA = 120Kg/mol et M_w bras de PS = 85Kg/mol (35% w PS).

IV.3.2. Résultats et discussion

L'objectif dans cette partie est de discuter les résultats des analyses rhéologiques des copolymères triblocs synthétisés dans ce chapitre respectivement à partir des alcoxyamines di et trifonctionnelles. Comme déjà présenté dans le chapitre I, la masse molaire entre enchevêtrement du polymyrcène reportée dans une référence de la littérature¹⁵ est comprise entre 22-31 kg.mol⁻¹. Pour les mesures rhéologiques, les échantillons ont été mis en forme avant la mesure de rhéologie par la préparation des pastilles moulées par presse 5 min à 140 °C (notée thermocompression) alors que les films présentés dans la partie dédiée à l'analyse de la capacité des copolymères à se structurer ont été réalisés par dépôt du copolymère en solvant (THF) suivi d'une phase de recuit de 24 h à 140°C sous vide pour se placer au-dessus de la T_g du bloc P(MMA-co-S) et donner de la mobilité aux chaînes polymères (voie solvant).

En revanche, il est très important de noter ici que les analyses rhéologiques pour nos copolymères obtenus à partir des alcoxyamines difonctionnelles et trifonctionnelles ont été réalisées à des températures inférieures 160 °C pour limiter la dissociation de la fonction alkoxyamine terminale. Les alcoxyamines peuvent se dissocier dès 120°C mais les réactions de terminaisons par recombinaison en masse sont limitées de par la mobilité plus réduite des chaînes et il était important de réaliser les analyses jusqu'à 160°C pour balayer un domaine de fréquences suffisant. De ce fait, le comportement terminal en basses fréquences n'a pas pu être analysé.

D'après la littérature un copolymère dibloc est un liquide viscoélastique présentant un écoulement aux fréquences faibles (T° élevée) tandis que les copolymères triblocs présentent un plateau et ne s'écoulent pas. Les analyses rhéologiques des copolymères synthétisés dans ce travail ne peuvent pas différencier la formation d'un copolymère dibloc, d'un tribloc ou d'un mélange entre ces deux types car les analyses ont été réalisées à une température de 160 °C et donc l'analyse n'est pas réalisée jusqu'à la zone terminale (basses fréquences, hautes températures).

La structuration des pastilles a été caractérisée par AFM afin de comparer la qualité de la structuration par rapport à celle des films préparés par voie solvant suivie d'un recuit thermique à 140°C pendant 24h. Les images AFM (Figure 33) montrent que nous avons une structuration pour tous les copolymères préparés par les deux méthodes mais la qualité de la structuration est moindre pour les pastilles. Néanmoins, cette voie de préparation est plus représentative d'une mise en œuvre à plus grande échelle.

[A-B_{14k}-A]_{53k} (IA153) et $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.52$.
 Film préparé par voie solvant et recuit thermique

[A-B_{14k}-A]_{53k} (IA153) et $F_{v, P(MMA-co-S)} = 0.52$.
 Pastille préparée par thermocompression à 140°C/5 minutes (non recuit)

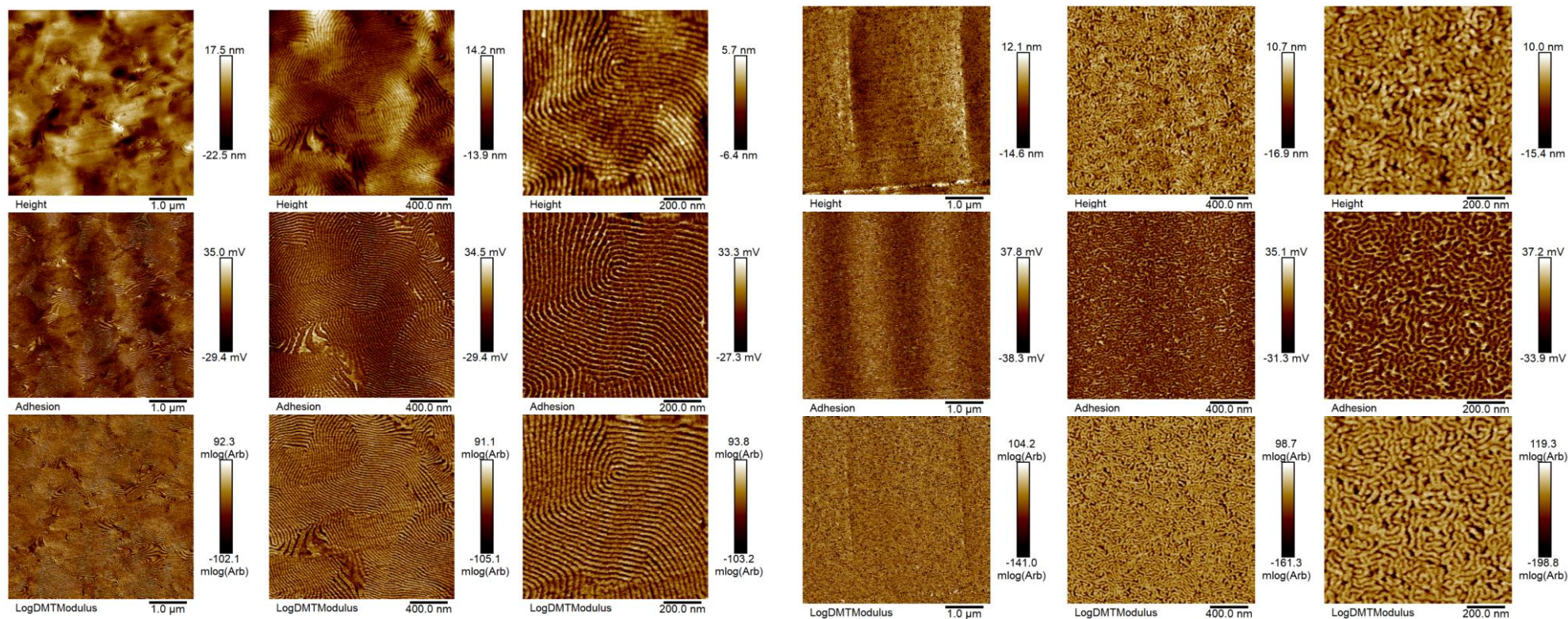


Figure 33 : Images AFM des films (D= 12 mm et H= 5 mm (L) préparés par voie solvant + recuit thermique (gauche) et les pastilles (D=25 mm et H= 2 mm) préparées par thermocompression pour les expériences de rhéologie (droite) pour le copolymère triblocs IA153[A-B_{14k}-A]_{53k}.

1/ Copolymères A-B-A synthétisés à partir du bloc PMyrc difonctionnel de M_n comprise entre 13-27 kg.mol⁻¹.

Suite aux tableaux décrivant la synthèse et la caractérisation macromoléculaire des copolymères à triblocs, nous avons choisi de présenter les copolymères selon le code $[A-B_{xk}-A]_{yk}$ avec x et y respectivement la valeur de M_n du bloc central et du copolymère à blocs exprimées en kg.mol⁻¹. Néanmoins, pour situer la masse molaire du bloc central PMyr par rapport à sa valeur de masse molaire entre enchevêtrement ($M_e = 22-31 \text{ kg.mol}^{-1}$)¹⁵. La valeur de M_w du PMyrc central est égale à 37 kg.mol⁻¹, pour le copolymère $[A-B_{27k}-A]_{88k}$ (IA112), la valeur de M_w du PMyrc central est égale à 43 kg.mol⁻¹ et pour le copolymère $[A-B_{14k}-A]_{53k}$ (IA153), la valeur de M_w du PMyrc central est égale à 24 kg.mol⁻¹ et de l'ordre de 38 kg.mol⁻¹ pour le copolymère IA93.

Le Tableau 6 montre les résultats obtenus d'après les courbes rhéologiques des copolymères des copolymères triblocs $[A_3-B_{29k}]_{106k}$ (IA106) et $[A-B_{xk}-A]_{yk}$ (IA93, IA112 et IA153).

Tableau 6 : Résultats rhéologiques des copolymères triblocs $[A_3-B_{29k}]_{106k}$ (IA106) et $[A-B_{xk}-A]_{yk}$ (IA93, IA112 et IA153).

Copolymère	$F_{v, P(MMA-co-S)}$	$G_{N,0}^a$ (Pa)	Me (apparent) ^b (g.mol ⁻¹)
$[A-B_{23k}-A]_{40k}$ (IA93)	0.45		
$[A-B_{27k}-A]_{88k}$ (IA112)	0.48	1.1×10^5	33000
$[A-B_{14k}-A]_{53k}$ (IA153)	0.52	1.7×10^5	21000
$[A_3-B_{29k}]_{106k}$ (IA106)	0.59	2.8×10^5	14000

^a $G_{N,0}$: module de plateau caoutchoutique calculé par l'Équation 10.

$$\text{Équation 10 : } G_{N,0} = \frac{\rho RT}{M_e}$$

Sachant que :

: Masse volumique à la température T sachant que

$$\text{Équation 11 : } \rho_{\text{totale}} = f_{v(PMy)} \times \rho(PMy) + f_{v(PMMA)} \times \rho(PMMA) + f_{v(PS)} \times \rho(PS)$$

Et $f_{v(PMy)}$, $f_{v(PMMA)}$ et $f_{v(PS)}$ sont les fractions volumiques de PMy, PMMA et PS respectivement

R: constante des gaz parfaits $R=8.314 \text{ SI}$

T: température en kelvin

Me: Masse en enchevêtrement

^b **Me (apparent)** : Masse d'enchevêtrement apparent du copolymère.

Les deux copolymères $[A-B_{xk}-A]_{yk}$ présentés dans le Tableau 6 contiennent des fractions volumiques en bloc externe P(MMA-co-S) comprises entre 48 et 52 %. Nous avons montré dans la première partie de ce chapitre que la morphologie était de type lamellaire pour les échantillons $[A-B_{27k}-A]_{88k}$ (IA112) et $[A-B_{14k}-A]_{53k}$ (IA153). Le Tableau 6 confirme que la M_n du copolymère n'a pas d'effet particulier sur la valeur $G_{N,0}$ car les deux copolymères IA112 et

IA153 présentent des valeurs de $G_{N,0}$ de même ordre de grandeurs pour des M_n différentes (88 kg.mol⁻¹ pour IA112 et 53 kg.mol⁻¹ pour IA153).

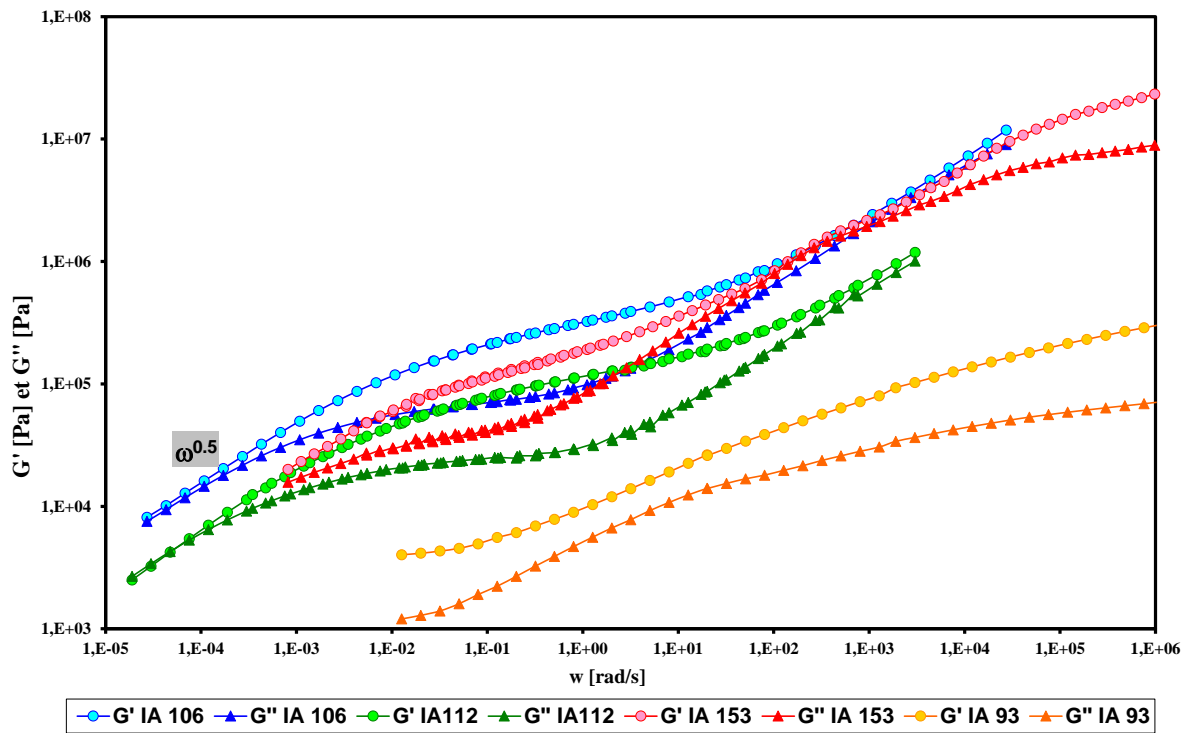


Figure 34 : Analyses spectromécanique des copolymères $[A_3-B_{29k}]_{106k}$ (IA106) ($F_{v,P(MMA-co-S)} = 0.59$) et $[A-B_{xk}-A]_{yk}$ (IA93, IA112 et IA153) ($F_{v,P(MMA-co-S)} = 45$ à 52) à température de référence de 120°C.

Les copolymères triblocs $[A_3-B_{29k}]_{106k}$ (IA106) et $[A-B_{27k}-A]_{88k}$ (IA112) montrent des morphologies différentes (Tableau 6) sachant que les copolymères IA106 est cylindrique par contre le IA112 est lamellaire avec aussi des fractions volumiques en bloc externe différents IA112 ($F_{v,P(MMA-co-S)} = 0.48$) et IA106 ($F_{v,P(MMA-co-S)} = 0.59$). Nous observons que le module du plateau caoutchoutique $G_{N,0}$ (Tableau 6) augmente avec l'augmentation de la fraction volumique en phase dure ($F_{v,P(MMA-co-S)}$). La Figure 34 représente les modules de stockage et de perte pour les copolymères triblocs $[A_3-B_{29k}]_{106k}$ (IA106) et $[A-B_{xk}-A]_{yk}$ (IA112, IA153). En effet, la Figure 34 représente aussi la comparaison de l'évolution des modules élastique (G') et visqueux (G'') en fonction de la fréquence pour les copolymères A-B-A, IA112 et IA153. Les systèmes montrent une signature rhéologique d'un solide viscoélastique. Le copolymère IA112 obtenu à partir de PMyrc-diSG1 et le copolymère IA106 synthétisé à partir de PMyrc-triSG1 peuvent être comparés pour comparer l'effet de l'architecture du polymère puisque les masses molaires du bloc central (PMyrc) et des blocs externes sont dans une gamme identique. Rappelons que caractérisations AFM et SAXS ont révélé une différence de morphologie de

l'auto-assemblage : IA112 lamellaire pour $F_{v,PM_{yrc}} = 52 \%$ et IA106 cylindrique pour $F_{v,PM_{yrc}} = 41 \%$, en accord avec des fractions volumiques un peu différentes. La Figure 34 montre une différence dans les valeurs de $G_{n,0}$ pour ces deux copolymères. Par contre, la comparaison des courbes rhéologiques deux copolymères en appliquant un décalage de 2.6 pour superposer les courbes montre un mode de relaxation identique.

Comme le montrent les images AFM et les pics de diffusion en SAXS (Figure 21, Tableau 4), il est très difficile de préciser une structure pour le copolymère IA93, son comportement rhéologique est lui aussi différent de IA 106,112 et 153 puisqu'il ne présente pas de comportement de type gel. Le module complexe tend vers un plateau secondaire en zone terminale.

Dans la zone terminale, incomplètement caractérisée à cause d'une température maximale volontairement limitée à 160°C pour réduire la dégradation thermique de ces copolymères non stabilisés, on observe un comportement de gel sur le IA106 avec un exposant proche de 0.5 (0.49 et 0.48 pour G' et G'' respectivement). Par contre pour IA112 un point de croisement G'/G'' est atteint aux plus basses fréquences de mesures rhéologiques.

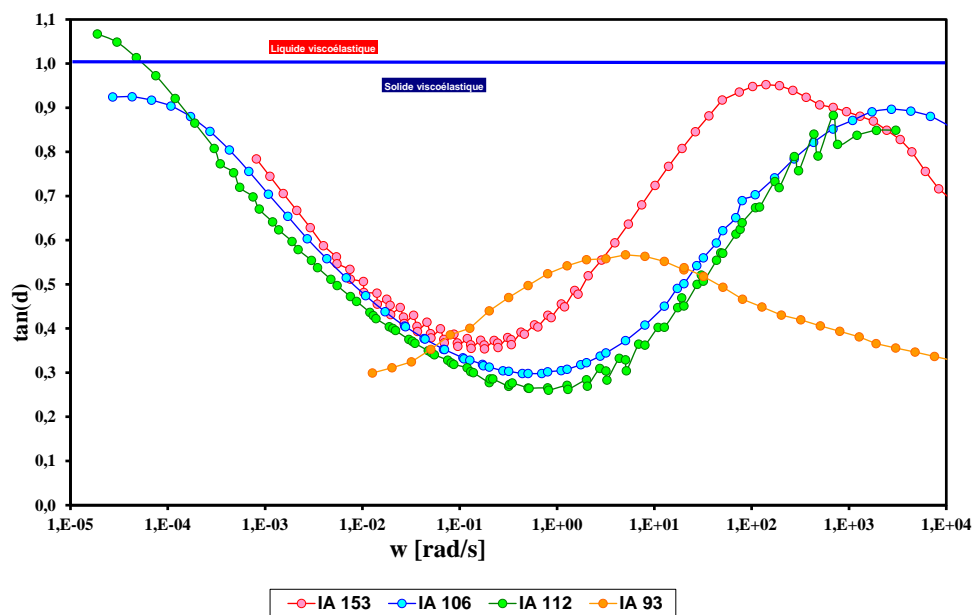


Figure 35 : Variation de $\tan(\delta)$ des copolymères $[A_3-B_{29k}]_{106k}$ (IA106) ($F_{v,P(MMA-co-S)} = 0.59$) et $[A-B_{xk}-A]_{yk}$ (IA93, IA112 et IA153) ($F_{v,P(MMA-co-S)} = 45$ à 52) à une température de référence de 120°C.

La signature rhéologique en viscoélasticité linéaire des deux copolymères IA 106 et IA 112 est assez similaire. Bien que le IA112 possède des modules complexes plus faibles d'un facteur

2.6 sur tout le spectre de fréquences exploré (Figure 36). Logiquement, si on compare en $\tan(\delta)$, la variation est alors quasi-identique (5).

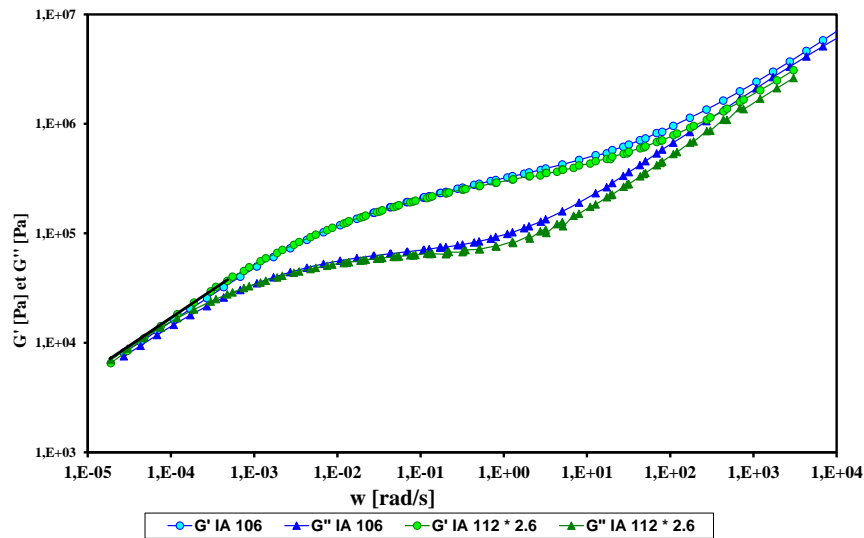


Figure 36 : Comparaison entre $[A_3-B_{29k}]_{106k}$ (IA106) ($F_{v,P(MMA-co-S)} = 59$, copolymère en étoile $M_n(A_3-B) = 106600 \text{ g.mol}^{-1}$ et PMyrc en étoile présente une M_n de $29\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) avec $[A-B_{27k-A}]_{88k}$ (IA112) ($F_{v,P(MMA-co-S)} = 48$, copolymère $M_n(A-B-A) = 87620 \text{ g.mol}^{-1}$ et PMyrc linéaire présente une M_n de 27090 g.mol^{-1}).

Enfin, il est important ici à noter comme perspective que pour comparer l'effet de structuration, il ne faudrait pas comparer un copolymère en étoile / morphologie cylindrique (IA106) avec un copolymère A-B-A morphologie lamellaire (IA112) car on change deux paramètres mais bien comparer deux copolymères A-B-A de morphologies différentes : IA155 (cylindrique) avec IA156 (lamellaire).

2/ Bilan des différents copolymères à blocs

Nous avons réalisé une étude approfondie des copolymères triblocs obtenus à partir des alcoxyamines difonctionnelles et trifonctionnelles par analyse rhéologique. Après cette étude nous avons conclu que la masse molaire du copolymère tribloc n'influe pas d'une manière significative la signature rhéologique des différents matériaux. Les facteurs déterminants dans cette étude sont : la fraction volumique du bloc externe et la morphologie de chaque copolymère, sachant que plus la fraction volumique du bloc externe est grande plus le $G_{n,0}$ est élevée donc une M_e apparente du copolymère final faible. En revanche ce travail informe aussi que l'architecture du copolymère influe sur les propriétés rhéologiques.

Nous avons montré par la Figure 33 que la structuration au sein des pastilles préparées pour les analyses spectro-mécaniques était de moins bonne qualité que celle observée au sein des

films plus minces préparés par solubilisation dans un solvant, dépôt puis soumis à une phase de recuit de 24 heures sous vide à 140°C. Afin d'évaluer si une amélioration notable de la structuration au sein de ces pastilles de plus grande taille (D=25 mm et H= 2 mm) était possible, la pastille de l'échantillon [A-B_{14k}-A]_{53k} (IA153 préparé à partie de la presse) a été soumise à une phase de recuit sous vide à 140°C pendant 24 heures. La Figure 37 montre que cette étape permet effectivement d'améliorer légèrement la qualité de la nano-structuration. A l'avenir, il serait donc intéressant d'appliquer cette phase de recuit aux pastilles avant d'évaluer les propriétés mécaniques. Notons qu'il n'a pas été possible de réaliser des analyses SAXS sur les pastilles préparées pour les études rhéologiques, que ce soit avant ou après la phase de recuit.

[A-B_{14k}-A]_{53k}(IA153) et $F_v, P_{(MMA-co-S)} = 0.52$

Pastille préparée par thermocompression (non recuit)

[A-B_{14k}-A]_{53k}(IA153) et $F_v, P_{(MMA-co-S)} = 0.52$

Pastille préparée par thermocompression + recuit à 140 °C sous vide

pendant 24 h

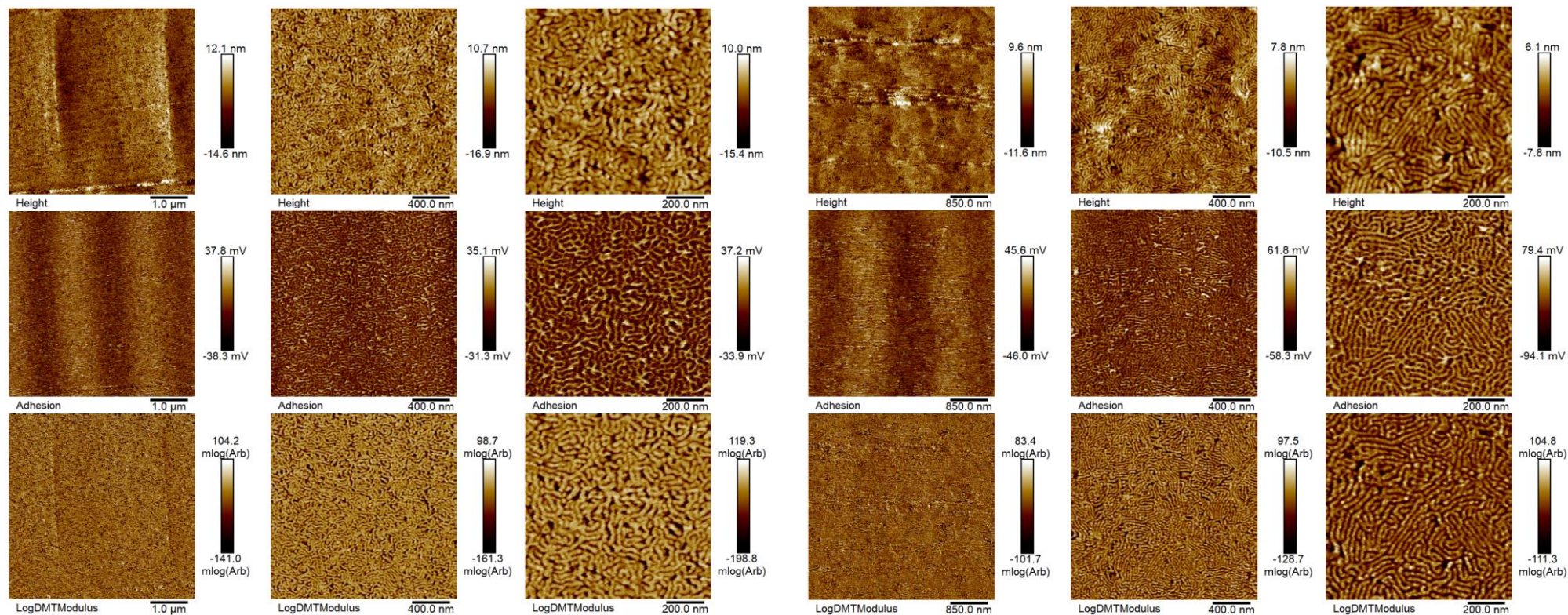


Figure 37 : Images AFM des pastilles préparées par thermocompression à 140 °C pendant 5 min (gauche) et des même pastilles soumises à une phase de recuit à 140 °C sous vide pendant 24 h pour le copolymère IA153[A-B_{14k}-A]_{53k}.

IV.4.Conclusion générale

En conclusion, dans ce chapitre de thèse nous avons réussi à synthétiser deux types de copolymères triblocs obtenus à partir des alcoxyamines difonctionnelles et trifonctionnelles, ces copolymères sont basés sur le bloc central PMyrc et le bloc externe P(MMA-*co*-S).

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons réalisé la synthèse des copolymère triblocs P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) en masse à 120 °C. La copolymérisation du système MMA/S amorcée par les macroalcoxyamines PMyrc-diSG1 a permis la préparation de copolymères triblocs composés d'un bloc central PMyrc et de deux segments externes riches en MMA et contenant 8 % molaire d'unités styrène. L'analyse de ces copolymères par DSC montre deux Tg pour tous les copolymères. L'analyse des copolymères par RMN DOSY et par chromatographie d'exclusion stérique confirme la formation des copolymères triblocs P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S). La micro-séparation de phase des domaines PMyrc et P(MMA-*co*-S) a été prouvée par AFM et SAXS et a permis d'identifier les morphologies des auto-assemblages. Enfin, des analyses rhéologiques ont été effectuées sur quatre copolymères triblocs.

Dans ce chapitre nous avons aussi réussi à synthétiser les copolymères en étoile P(MMA-*co*-S)₃-*b*-PMyrc. La stratégie de synthèse est identique à celle utilisée pour la synthèse des copolymères P(MMA-*co*-S)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S) en utilisant les macroalcoxyamines PMyrc-triSG1 développées dans le chapitre III. Malgré des dispersités élevées, la RMN DOSY et la chromatographie d'exclusion stérique ont confirmé la formation de copolymère à blocs. Ceci a été conforté par les séparations de phase observées par analyse AFM et SAXS.

Enfin les propriétés rhéologiques des copolymères auto-assemblés ont été étudiées et démontrent que ce sont des solides viscoélastiques avec un comportement de gel dans la zone terminale aux basses fréquences. Néanmoins, cette zone terminale n'a pas pu être étudiée à des températures supérieures à 160°C pour limiter la dégradation des polymères et donc il n'est pas évident de conclure à la présence d'un plateau. Pour un des copolymères, le point de croisement G'/G'' est observé.

Ces résultats obtenus pour ces copolymères nous ont ouvert des perspectives intéressantes pour synthétiser des copolymères triblocs thermoplastiques élastomère intégrant une fraction de polymère biosourcée supérieure à 40 % massique. Le chapitre suivant vise à étudier l'impact de l'introduction de greffons de polylactide biosourcé et biodégradable sur les morphologies des auto-assemblages.

Remerciements :

Les analyses RMN DOSY ont été réalisées par Abdel Khoukh (IPREM)

Les coupes ultramicrotomes analyses AFM ont été réalisées par Virginie Pellerin (IPREM)

Les analyses SAXS (DXPA) ont été réalisées en collaboration avec Jitendra MATA (ANSTO, Australie)

L'analyse des morphologies SAXS et AFM a été réalisée en collaboration avec Laurent Rubatat (IPREM)

Les analyses spectromécaniques ont été réalisées par Frédéric Léonardi (IPREM).

IV.5. Références bibliographiques

1. Wang, W.; Lu, W.; Goodwin, A.; Wang, H.; Yin, P.; Kang, N.-G.; Hong, K.; Mays, J. W., Recent advances in thermoplastic elastomers from living polymerizations: Macromolecular architectures and supramolecular chemistry. *Progress in Polymer Science* **2019**, *95*, 1-31.
2. H., G.; M., R., Block polymers of monovinyl aromatic hydrocarbons and conjugated dienes. *US 3265765 A* **1966**.
3. Kishi, H.; Kunimitsu, Y.; Imade, J.; Oshita, S.; Morishita, Y.; Asada, M., Nano-phase structures and mechanical properties of epoxy/acryl triblock copolymer alloys. *Polymer* **2011**, *52* (3), 760-768.
4. Ruzette, A. V.; Tencé-Girault, S.; Leibler, L.; Chauvin, F.; Bertin, D.; Guerret, O.; Gérard, P., Molecular disorder and mesoscopic order in polydisperse acrylic block copolymers prepared by controlled radical polymerization. *Macromolecules* **2006**, *39* (17), 5804-5814.
5. Grimaldi, S.; Finet, J. P.; Zeghdaoui, A.; Tordo, P.; Benoit, D.; Gnanou, Y.; Fontanille, M.; Nicol, P.; Pierson, J. F., Synthesis and applications to "living" free radical polymerization of a new class of nitroxyl radicals. *American Chemical Society, Polymer Preprints, Division of Polymer Chemistry* **1997**, *38* (1), 651-652.
6. Chagneux, N.; Kierkels, J.; Leblanc, T.; Trimaille, T.; Meijer, H.; Gérard, P.; Gignes, D.; Bertin, D.; Goossens, H., Poly(methyl methacrylate)-b-poly(n-butyl acrylate)-b-poly(ϵ -caprolactone) triblock copolymers as tougheners for PMMA matrices. In *Block Copolymers: Phase Morphology, Material Applications and Future Challenges*, 2014; pp 159-177.
7. Lacroix-Desmazes, P.; Lutz, J. F.; Chauvin, F.; Severac, R.; Boutevin, B., Living radical polymerization: Use of an excess of nitroxide as a rate moderator. *Macromolecules* **2001**, *34* (26), 8866-8871.
8. Pradel, J. L.; Boutevin, B.; Ameduri, B., Controlled radical polymerization of 1,3-butadiene. II. Initiation by hydrogen peroxide and reversible termination by TEMPO. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **2000**, *38* (18), 3293-3302.
9. Keoshkerian, B.; Georges, M.; Quinlan, M.; Veregin, R.; Goodbrand, B., Polyacrylates and polydienes to high conversion by a stable free radical polymerization process: Use of reducing agents. *Macromolecules* **1998**, *31* (21), 7559-7561.
10. Harrisson, S.; Couvreur, P.; Nicolas, J., SG1 nitroxide-mediated polymerization of isoprene: Alkoxyamine structure/control relationship and α,ω -chain-end functionalization. *Macromolecules* **2011**, *44* (23), 9230-9238.
11. Métafiot, A.; Kanawati, Y.; Gérard, J.-F.; Defoort, B.; Marić, M., Synthesis of β -Myrcene-Based Polymers and Styrene Block and Statistical Copolymers by SG1 Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **2017**, *50* (8), 3101-3120.
12. Métafiot, A.; Gérard, J.-F.; Defoort, B.; Marić, M., Synthesis of β -myrcene/glycidyl methacrylate statistical and amphiphilic diblock copolymers by SG1 nitroxide-mediated controlled radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56* (8), 860-878.

13. Métafiot, A.; Gagnon, L.; Pruvost, S.; Hubert, P.; Gérard, J.-F.; Defoort, B.; Marić, M., β -Myrcene/isobornyl methacrylate SG1 nitroxide-mediated controlled radical polymerization: synthesis and characterization of gradient, diblock and triblock copolymers. *RSC Advances* **2019**, *9* (6), 3377-3395.
14. Charleux, B.; Nicolas, J.; Guerret, O., Theoretical expression of the average activation-deactivation equilibrium constant in controlled/living free-radical copolymerization operating via reversible termination. Application to a strongly improved control in nitroxide-mediated polymerization of methyl methacrylate. *Macromolecules* **2005**, *38* (13), 5485-5492.
15. Fetters, L. J.; Lohse, D. J.; Colby, R. H. P. V., *Mechanical Properties: Chain Dimensions and Entanglement Spacings. In Physical Properties of Polymers Handbook, 2nd ed.; Mark, J. E., Ed.; Springer. 2007; p pp 447–454.*
16. Hamersky, M. W.; Hillmyer, M. A.; Tirrell, M.; Bates, F. S.; Lodge, T. P.; Von Meerwall, E. D., Block copolymer self-diffusion in the gyroid and cylinder morphologies. *Macromolecules* **1998**, *31* (16), 5363-5370.
17. Matsen, M. W., Comparison of A-block polydispersity effects on BAB triblock and AB diblock copolymer melts. *Eur Phys J E Soft Matter* **2013**, *36* (4), 9857.
18. Matsen, M. W., Effect of Architecture on the Phase Behavior of AB-Type Block Copolymer Melts. *Macromolecules* **2012**, *45* (4), 2161-2165.
19. JD., F., *Viscoelastic properties of polymers*. . Wiley 3rd Ed New-York., 1980.
20. RONCIN, A. Étude de la modification des propriétés rhéologiques linéaires et non linéaires par ingénierie moléculaire. Vers le contrôle des propriétés adhésives de matériaux autocollants. Université de PAU et des Pays de l'Adour UFR Sciences et Techniques, 2001.
21. Fetters, L. J., Kiss, A.D., Pearson, D.S., Quack, G.F. and Vitus, F.J., , Rheological behavior of star-shaped polymers. *Macromolecules* **1993**, *26*(4), p. 647-654.
22. JULLIAN, N. Étude Expérimentale de la relation entre Rhéologie et Structure de Copolymères à Blocs à base d'Acrylate. Apport pour la formulation des autoadhésifs. Université de PAU et des Pays de l'Adour, 2009.

Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et à blocs intégrant du poly (D, L-Lactide) dans le bloc externe

V.1. Introduction générale	194
V.2. Polymérisation par ouverture de cycle du D, L-lactide	196
V.2.1. Synthèse de macromonomères acryliques de poly(D,L-lactide) (PLA-HEA).....	197
V.2.2. Analyse approfondie de PLA-HEA par RMN et MALDI-TOF.....	208
V.2.3. Conclusion	214
V.3. Synthèse du copolymère triblocs P(MMA-co-S-co-PLA-HEA)-b-PMMyrc-b-P(MMA-co-S-co-PLA-HEA)	215
V.4. Synthèse des copolymères diblocs poly(D,L-lactide)-b-poly(myrcène) (PLA-b-PMMyrc).....	230
V.4.1. Synthèse de la macro-alcoxyamine PLA-SG1 par addition 1,2 du BB sur PLA-HEA.....	231
V.4.2. Préparation des copolymères diblocs PLA-b-PMMyrc à partir de macro-alcoxyamine PLA-SG1	235
V.4.2.1. Structuration par analyse SAXS du copolymère dibloc PMMyrc-b-PLA	242
V.5. Conclusion générale	245
V.6. Référence bibliographiques	247

V.1.Introduction générale

L'utilisation croissante des polymères synthétiques dans les applications de la vie courante pose de nombreux problèmes d'environnement, notamment celui de leur élimination après usage. En effet, le recyclage, l'incinération ou encore des techniques de dépolymérisation sont employés pour réduire leurs déchets et ainsi limiter le problème de pollution. Cependant, ces solutions ne sont que temporaires. Ainsi, en parallèle, les chercheurs tendent de répondre aux politiques de développement durable en ayant recours à des matériaux non polluants. A cet effet, l'utilisation de matériaux naturels issus de la biomasse ou de matériaux polymères biodégradables peut être une des solutions à envisager pour réduire ces problèmes de pollution. De plus, certains polymères biodégradables s'avèrent biocompatibles et alors utilisables dans des applications biomédicales.

L'objectif principal du présent chapitre est l'élaboration de nouveaux copolymères à blocs biosourcés à base de polylactide (PLA) pour développer des additifs à base de PLA présentant

des propriétés mécaniques améliorées, en vue d'une application dans les secteurs de l'emballage ou de l'impression 3D. L'originalité de ce travail repose sur la synthèse et l'utilisation de monomères biosourcés permettant l'élaboration de copolymères à blocs constitués d'un bloc PLA à haute Tg et d'un second polymère, polymyrcène, de faible Tg.¹⁻³

La première partie de ce chapitre consiste en la synthèse d'un macromonomère de poly(D,L-lactide) par polymérisation par ouverture de cycle (POC) à partir du monomère acrylate de 2-hydroxyéthyle (HEA pour hydroxyethyl acrylate en anglais) en utilisant un catalyseur à base d'étain. Ce macromonomère sera nommé PLA-HEA dans la suite de ce travail. L'amorceur 2-hydroxyéthylacrylate (HEA) caractérisé par un groupe hydroxyle (OH) permettant la synthèse du bloc PLA présentant une double liaison au bout de chaîne. Il faut noter ici que le choix du HEA par rapport à l'équivalent méthacrylate HEMA (pour 2-hydroxyéthyle methacrylate), déjà reporté dans la littérature pour la POC du LA, est basé sur un premier objectif de copolymériser une fraction variable de macromonomère PLA dans les blocs externes de phase dure des copolymères triblocs synthétisés dans le chapitre IV. Dans ce cadre, il a été bien établi que la polymérisation NMP des acrylates est mieux contrôlée pour des acrylates que pour les méthacrylates.⁴ Le second objectif vise à transformer le PLA-HEA en macroamorceur pour polymériser le myrcène par NMP et produire des copolymères diblocs. Dans ce cas, la fonction acrylate est essentielle pour de transformer le PLA-HEA en macroalcoxyamine par addition radicalaire 1,2 de l'alcoxyamine BlocBuilder® (voir chapitre III) car cette addition n'est pas efficace sur une fonction méthacrylate.

Dans une seconde partie, ce macromonomère PLA-HEA sera engagé dans la synthèse de copolymères triblocs tels que décrit dans le chapitre IV. Le PLA-HEA sera copolymérisé en masse avec le méthacrylate de méthyle (MMA) et le styrène (S) dans les blocs externes des copolymères triblocs amorcés par une macroalcoxyamine difonctionnelle PMyrc-diSG1. Un faible pourcentage massique initial de macromonomère PLA-HEA (9 wt-%) par rapport aux monomère. Cette faible proportion est justifiée par une solubilité limitée du PLA-HEA dans les monomère MMA/S.

La troisième partie de ce chapitre rapporte quant à elle une étude sur la synthèse d'un copolymère dibloc biosourcé à base de polymyrcène (PMyrc) et de polylactide (PLA). Dans ce cas, nous mettrons à profit le macromonomère PLA-HEA porteur de la fonction acrylate pour le transformer en macroamorceur de type macroalcoxyamine par une addition radicalaire de

type addition 1,2 comme décrite dans le chapitre III pour la synthèse des alcoxyamines di- et tri-fonctionnelles.

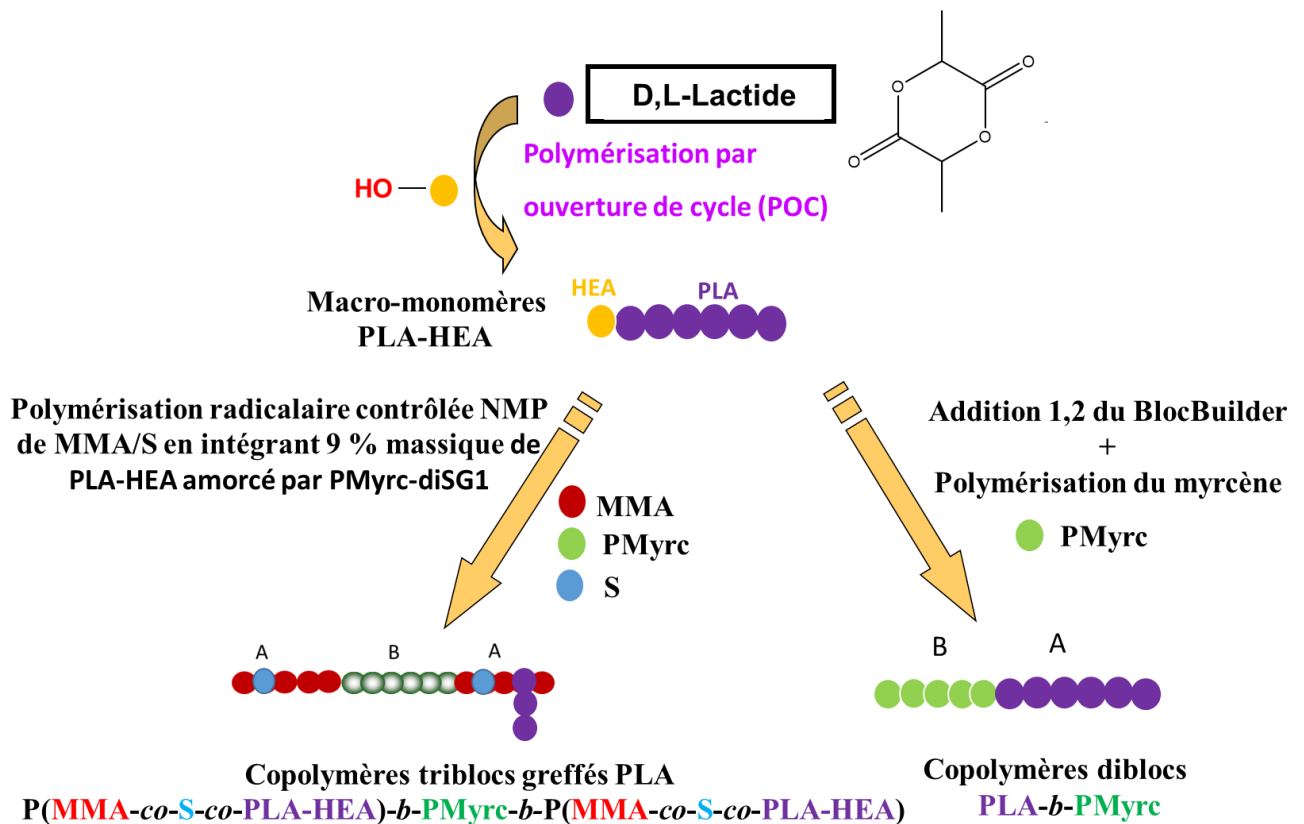


Figure 1 : la stratégie de synthèse du copolymère tribloc $P(\text{MMA-co-S-co-PLA-HEA})-b\text{-PMyrc}$ et du copolymère dibloc $\text{PMyrc}-b\text{-PLA}$

V.2. Polymérisation par ouverture de cycle du D, L-lactide

Comme mentionné dans l'introduction, l'amorceur retenu pour cette étude est l'acrylate d'hydroxyéthyle (HEA) qui permet d'une part la polymérisation du lactide à partir de la fonction hydroxyle et d'autre part, l'obtention du macromonomère de PLA contenant une fonction acrylique.⁴ Les monomères acryliques sont connus pour être polymérisés de manière contrôlée par polymérisation NMP.⁵ La Figure 2 montre les réactifs (monomère, amorceur et catalyseurs) utilisés dans ce travail.

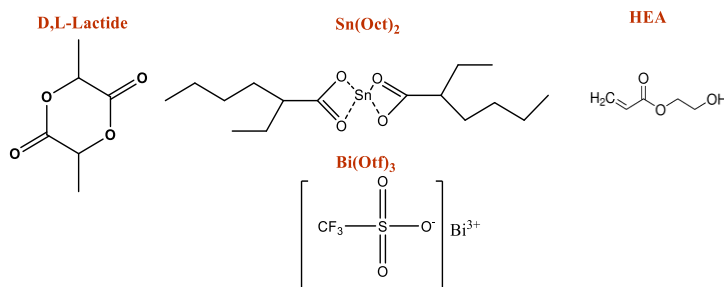


Figure 2 : Formules des réactifs utilisés dans cette étude

V.2.1. Synthèse de macromonomères acryliques de poly(D,L-lactide) (PLA-HEA)

Le polylactide (PLA), obtenu par polymérisation du D,L-Lactide, a été sélectionné pour constituer le bloc biodégradable à haute T_g. Ce polymère est le plus largement étudié et présente un potentiel croissant pour des applications environnementales et biomédicales compte-tenu de son caractère entièrement biodégradable. Les homo- et copolyesters du D, L-LA sont habituellement préparés par polymérisation par ouverture de cycle (POC) suivant un mécanisme de coordination-insertion dans des conditions expérimentales où les réactions secondaires de transestérification sont négligeables. Une large variété de catalyseurs et amorceurs organométallique sont mis en œuvre, tels que des catalyseurs aluminiques, zinciques ou stanniques (chapitre I).⁶ L'octanoate d'étain Sn(Oct)₂ est en effet, de loin le plus performant et le plus employé par la majorité des industriels, car il est très efficace et moins sensible à l'hydrolyse que les alcoolates métalliques. C'est un composé facile à manipuler, très stable jusqu'à 200°C, soluble dans les solvants organiques usuels et approuvé par la FDA (Food and Drug Administration) en tant qu'additif alimentaire.⁷

Ainsi, dans un premier temps, pour pouvoir déterminer les conditions expérimentales optimales de la POC du D,L-Lactide, nous avons étudié la POC du D,L-Lactide avec l'octoate d'étain Sn(Oct)₂ en présence de l'alcool benzylique comme amorceur (Figure 3). Le choix de l'alcool benzylique a été motivé par le fait qu'il est facilement détectable par RMN 1H au bout de chaîne du polymère et il présente une température d'ébullition relativement élevée (93 °C) permettant de réaliser la réaction de polymérisation à une température atteignant 100°C.

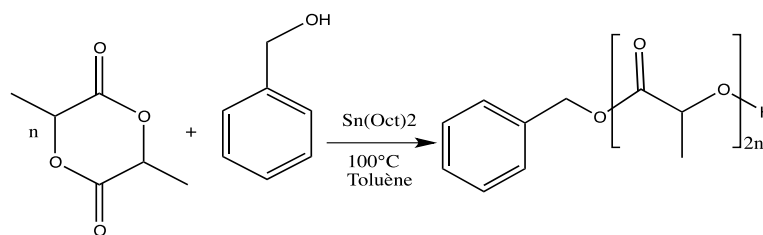
(D, L-Lactide) dans le bloc externe

Figure 3: synthèse de PLA-OBz

A cet effet, quatre expériences ont été menées dans le toluène en faisant varier le rapport monomère/amorceur/catalyseur ($[D,L-LA]/[BzOH]/[Sn(Oct)_2] = 50/2/1$ et $100/2/1$) et la température de la réaction ($100^\circ C$ et $75^\circ C$). Ainsi, il a été observé qu'à $100^\circ C$, après 4 h de réaction une totale conversion (100%) du monomère au polymère est obtenue, alors qu'à $75^\circ C$ un temps de réaction de 48h n'a permis d'atteindre seulement 45% de conversion. L'analyse des polymères (PLA) brut, obtenus à $100^\circ C$, par RMN 1H a montré la disparition totale des pics relatifs aux protons CH et CH_3 du D,L-Lactide et l'apparition de ceux relatifs au PLA. En outre, l'analyse RMN 1H a révélé la présence des protons aromatiques correspondants à ceux du noyau benzylique présent au bout de la chaîne PLA (PLA-OBz). Pour confirmer que le groupe benzyle est bien lié au bout de chaîne du PLA nous avons réalisé aussi la caractérisation du polymère purifié par RMN 1H. Cette caractérisation a montré la présence des protons aromatiques relatifs au groupe benzyle au bout de la chaîne polymère en plus des protons CH_3 et CH du PLA, confirmant ainsi l'action de l'alcool benzylique en tant qu'amorceur de la réaction de polymérisation. Ensuite, la polymérisation du D,L-Lactide a été effectuée dans les conditions optimales précédemment décrites avec l'alcool benzylique mais en employant cette fois-ci le 2-hydroxyéthyle acrylate (HEA) comme amorceur bifonctionnel. Cette POC du D,L-lactide a été réalisée dans le toluène à une température de $100^\circ C$ en présence de l'octoate d'étain($Sn(Oct)_2$) comme catalyseur selon la réaction chimique représentée dans la Figure 4.

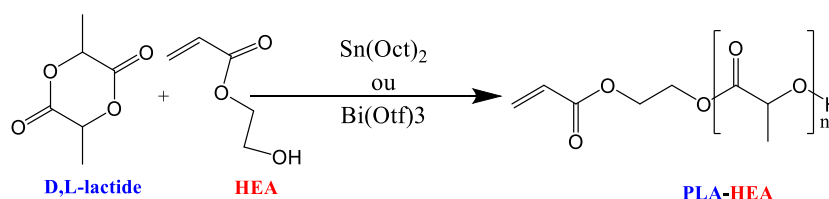


Figure 4 : Synthèse des macro-monomères PLA-HEA

Le Tableau 1 montre les conditions expérimentales des différentes synthèses de PLA-HEA et le Tableau 2 présente les résultats obtenus par les différentes synthèses.

Tableau 1 : Conditions expérimentales de la synthèse des macro-monomères PLA-HEA en présence de Sn(Oct)₂ à [D,L-lactide]= 1 mol.L⁻¹.

Code	LA/HEA/cat ^a	DP _{th} (visé) ^b	T (°C)	Catalyseur	Temps(h)
IA42	62/1/0.50	62	100	Sn(Oct) ₂	2
IA67	100/1/0.01	100	100	Sn(Oct) ₂	12
IA68	100/1/0.50	100	100	Sn(Oct) ₂	12

^aLA/HEA/cat : Rapport molaire monomère/amorceur/catalyseur. ^bDP_{th}(visé) : Degré de polymérisation visé au départ déterminé à partir du rapport LA/HEA/cat.

Tableau 2 : Résultats de l'étude cinétique de polymérisation ROC de PLA en présence de Sn(Oct)₂ à [D,L-lactide]= 1 mol.L⁻¹.

Code	Conv ^a (%)	DP _{th} ^b	DP _{ex1} ^c	DP _{ex2} ^d	DP _{ex2} /DP _{ex1}	Mn _{th} ^e (g.mol ⁻¹)	Mn _{ex2} ^f (g.mol ⁻¹)	Mn _{th} /Mn _{ex2}	Mn _{sec} ^g (g.mol ⁻¹)	Đ	Mn _{ex2} /Mn _{sec}	Mn _{th} /Mn _{sec}
IA42	90	56	66	65	1.0	6312	8358	0.8	2477	1.3	2.0	1.5
IA67	100	100	165	156	0.94	11556	22540	0.5	2359	2.4	5.7	2.9
IA68	100	100	75	105	1.4	11556	10581	1.1	2838	2.1	2.2	2.4

^aConversion des produits synthétisés avant précipitation déterminée par l'équation 24 (chapitre VI). ^bDP_{th} : degré de polymérisation calculé en tenant compte de la conversion des polymérisations (équation 21 chapitre VI). ^cDP_{ex1} : degré de polymérisation calculé par rapport aux protons vinyliques au bout de la chaîne de polymère ((équation 22 chapitre VI). ^dDP_{ex2} : degré de polymérisation calculée par rapport au CH₂ au bout de la chaîne de polymère (équation 23 dans le chapitre VI). ^eMn_{th} : les masses théoriques des macro-monomères en tenant compte de la conversion. ^fMn_{ex2} : masses molaires moyennes calculées par rapport au CH₂ de l'extrémité de la chaîne. ^gMn_{sec} : masse molaire mesuré par la chromatographie SEC (N°1, SEC/ Analyse logiciel OmniSEC - calib Polystyrène dans THF) sachant que Mn_{sec} = Mn_{sec} (Calib PS) × 0,6.⁸

Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et intégrant du poly (D, L-Lactide) dans le bloc externe

Le Tableau 2 rassemble les résultats des différentes polymérisations réalisées à 100°C en utilisant Sn(Oct)₂ comme catalyseur à différents rapports LA/HEA/Sn(Oct)₂. Les analyses ¹H RMN des prélèvements bruts dans le CDCl₃ nous permettent d'évaluer la conversion en comparant les signaux des protons I(CH₃) du monomère et I(CH₃) du polymère brut en utilisant l'équation 9 (Chapitre VI), dans tous les cas les conversions obtenues sont très élevées.

Dans un deuxième temps, les produits purifiés par précipitation dans l'éthanol sont analysés à nouveau par RMN ¹H, pour montrer que le HEA est bien lié au PLA d'une part et d'autre part pour déterminer les masses molaires des différents polymères afin de les comparer avec celles obtenues par SEC.

En effet, l'évaluation des *M_n* de ces échantillons par RMN ¹H se produit en comparant les protons vinyliques de l'amorceur avec ceux du PLA. Le spectre RMN ¹H du PLA-HEA préparé montre l'existence des pics relatifs aux protons vinyliques du groupe HEA à 5,9 ppm, 6,30 ppm et 6,5 ppm et la présence de deux pics intenses à 1,5 ppm et 5,2 ppm correspondant respectivement aux protons CH₃ et CH du D, L-Lactide confirmant que le HEA est bien lié au bout de la chaîne du PLA.

La comparaison des degrés de polymérisation expérimentaux (*DP_{exp}*) des différents polymères, purifiés, déterminés par RMN ¹H et par chromatographie d'exclusion stérique (SEC dans le THF) à ceux visés (*DP_{th}*) montre qu'ils présentent une grande différence quel que soit le rapport monomère/amorceur/catalyseur utilisé. La comparaison entre les *DP_{exp}* déterminés par RMN ¹H indique que ceux calculés par rapport au vinylique du HEA sont plus élevés que ceux déterminés à via les CH₂ éthyléniques au bout la chaîne de PLA. En outre, les analyses par SEC des différents polymères ont montré que les *DP* obtenus sont beaucoup plus faibles par rapport à ceux espérés ainsi qu'à ceux déterminés par RMN ¹H (Tableau 2).

Ceci permet de suggérer qu'il y a présence des réactions secondaires en même temps que la POC du D, L-Lactide, tels que la polymérisation non attendue de la double liaison de HEA ou des réactions de trans-estérification qui sont favorables à des températures élevées.

Afin d'étudier l'effet de la quantité du catalyseur sur la polymérisation du D,L-LA en présence du HEA comme amorceur, nous avons effectués plusieurs réactions de polymérisations à 100 °C en employant différents rapports monomère/amorceur/catalyseur.

En outre, la comparaison entre les degrés de polymérisation calculés par RMN¹H pour les macro-monomères après précipitation, montre un écart entre *DP_{ex1}* et *DP_{ex2}* qui correspondent

Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et intégrant du poly
(D, L-Lactide) dans le bloc externe

respectivement aux protons vinyliques (Figure 5) et aux protons éthyléniques (CH₂-CH₂) de la fonction 2-hydroxyéthylacrylate de l'extrémité de la chaîne polymère (Figure 5). La différence entre DP_{ex1} et DP_{ex2} nous ramènent à proposer deux principales hypothèses possibles, la polymérisation des vinyliques ou l'hydrolyse de l'acrylate durant la polymérisation POC du D, L-Lactide.

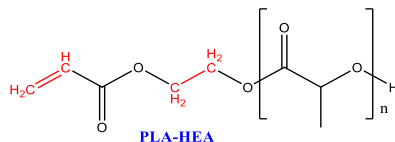


Figure 5 : Structure chimique des macro-monomères montre les CH₂ et les protons vinyliques au bout de la chaîne du polymère.

Ainsi, dans le but de minimiser ces éventuelles réactions secondaires nous avons donc procédé au changement de la température de la réaction en travaillant à des températures inférieures à 100°C. Dans cet objectif, nous avons effectué dans cette partie plusieurs expériences en travaillant à basses températures pour minimiser les réactions secondaires. En effet, nous avons réalisé quatre expériences, le Tableau 3 et le Tableau 4 montrent respectivement les conditions expérimentales et les résultats obtenus après les différentes analyses des polymères purifiés.

Tableau 3: Conditions expérimentales de la synthèse des macro-monomères PLA-HEA en présence de Sn(Oct)₂ à [D,L-lactide]= 1 mol.L⁻¹.

Code	LA/HEA/cat ^a	DP _{th} (visé) ^b	T (°C)	Catalyseur	Temps(h)
IA70	100/1/0,01	100	75	Sn(Oct) ₂	45
IA88	50/1/0.50	50	80	Sn(Oct) ₂	6
IA90	10/1/0.50	10	80	Sn(Oct) ₂	6
IA69	100/1/0.50	100	75	Sn(Oct) ₂	45

^aLA/HEA/cat : Rapport molaire monomère/amorceur/catalyseur. ^bDP_{th}(visé) : degré de polymérisation visé au départ déterminé à partir du rapport LA/HEA/cat.

Tableau 4 : Résultats de l'étude cinétique de polymérisation POC de PLA en présence de Sn(Oct)₂ à [D,L-lactide]= 1 mol.L⁻¹.

Code	Conv ^a (%)	DP _{th} ^b	DP _{ex1} ^c	DP _{ex2} ^d	DP _{ex2} /DP _{ex1}	Mn _{th} ^e (g.mol ⁻¹)	Mn _{ex2} ^f (g.mol ⁻¹)	Mn _{th} /Mn _{ex2}	Mn _{sec} ^g (g.mol ⁻¹)	Đ	Mn _{ex2} /Mn _{sec}	Mn _{th} /Mn _{sec}
IA70	60	60	43	90	2.1	8764	4980	1.8	3498	1.4	1.4	2.5
IA88	100	100	50	60	1.2	2880	8640	0.3	1556	1.4	5.5	1.8
IA90	100	10	9	11	1.2	1515	1584	1.0	2400	1.1	0.7	0.6
IA69	90	90	98	71	0.7	13090	9457	1.4	2160	1.6	4.4	6.0

^aConversion des produits synthétisés avant précipitation déterminée par l'équation 24 (chapitre VI). ^bDP_{th} : degré de polymérisation calculé en tenant compte de la conversion des polymérisations (équation 21 dans le chapitre VI). ^cDP_{ex1} : degré de polymérisation calculée par rapport aux protons vinyliques au bout de la chaîne de polymère ((équation 22 dans le chapitre VI). ^dDP_{ex2} : degré de polymérisation calculée par rapport au CH₂ au bout de la chaîne de polymère (équation 23 dans le chapitre VI). ^eMn_{th} : les masses théoriques des macro-monomères en tenant compte de la conversion. ^fMn_{ex2} : masses molaires moyennes calculées par rapport au CH₂ de l'extrémité de la chaîne. ^gMn_{sec} : masse molaire mesuré par la chromatographie SEC (N°1, SEC/ Analyse logiciel OmniSEC - calib Polystyrène dans THF) sachant que Mn_{sec} = Mn_{sec} (Calib PS) × 0,6.⁸

Les résultats rassemblés dans la Figure 6 montrent que l'évolution de la conversion et celle de $\ln(1/(1-\text{conv}))$ en fonction du temps pour IA88 (50/1/0.5). Comme montré sur la Figure 6, l'évolution du $\ln(1/(1-\text{conv}))$ en fonction du temps est linéaire jusqu'à 4h de polymérisation (95% de conversion) passant par l'origine, montrant ainsi que la cinétique de la polymérisation est du premier ordre et que la concentration en espèces actives reste constante durant toute la réaction de polymérisation.

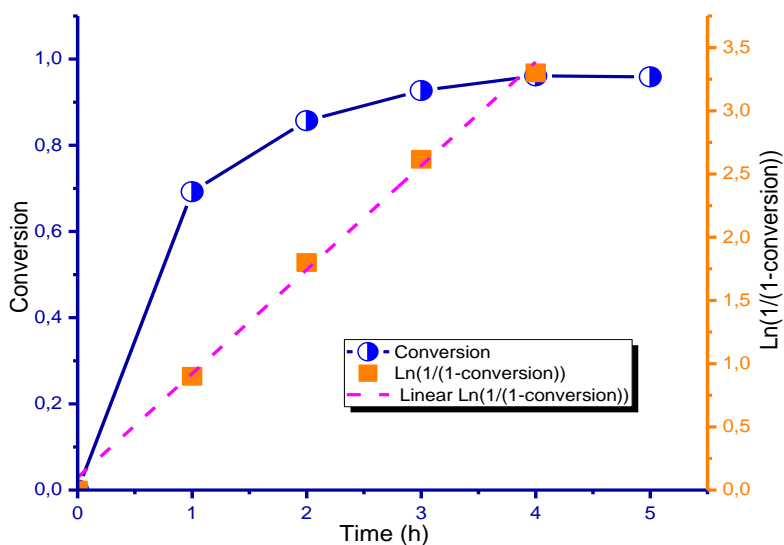


Figure 6 : Evolution des M_n et $\ln(1/(1-\text{conv}))$ en fonction du temps pour la synthèse de IA88 (50/1/0.5)

Cette linéarité témoigne de l'absence de réactions de terminaison ainsi que de la conservation des centres actifs pendant la POC. Ceci est un premier renseignement concernant le contrôle de la POC, mais il n'est pas suffisant pour en être certain. En effet, lors de cette polymérisation, des réactions secondaires appelées trans-estérifications (réactions de rétro-scission et de redistribution) sont produites.

Ces réactions indésirables n'ont aucune influence sur la concentration des centres actifs mais elles perturbent l'évolution des longueurs de chaînes : la droite tracée peut être observée en présence ou en absence de trans-estérification. Ces réactions secondaires ne peuvent être évaluées que par le suivi de l'évolution des M_n et des dispersités (\mathcal{D}) en fonction de la conversion pour IA88 (50/1/0.5) (Figure 7).

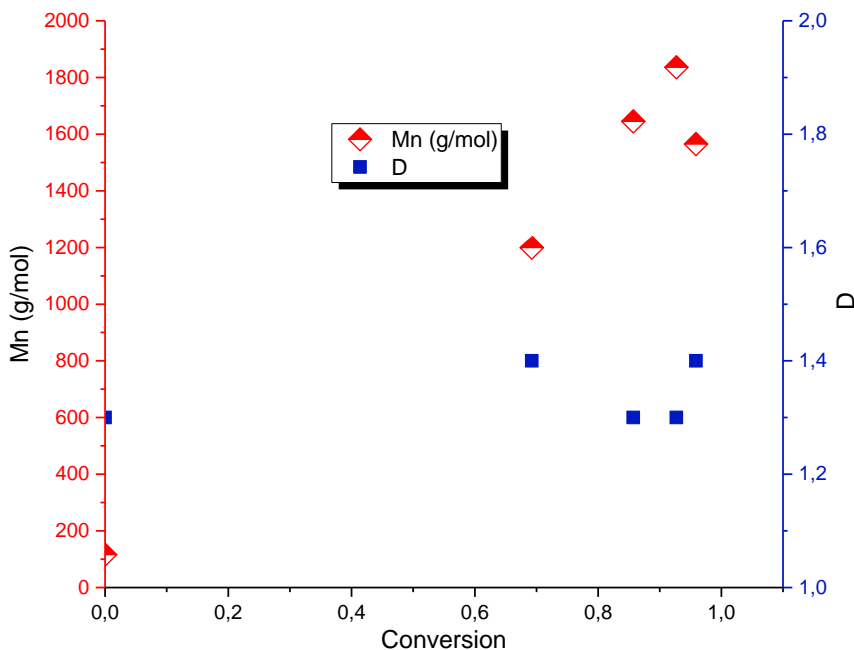


Figure 7: Evolution des M_n (SEC, calib PS) et des \bar{D} (SEC, calib PS) en fonction de la conversion pour la synthèse d'IA88 (50/1/0.5)

La Figure 7 montre l'évolution des M_n en fonction de la conversion. Les masses molaires déterminées expérimentalement sont quasiment identiques aux valeurs théoriques de ces dernières avec des dispersités proches de 1,5 pour IA88 (50/1/0.5). Dans la plupart des polymérisations menées les masses molaires des polymères obtenues par SEC sont très inférieures aux masses molaires visées au départ ce qui confirme l'existence des réactions secondaires lors de la polymérisation. Le Tableau 4 rassemble les résultats obtenus pour toutes les réactions de polymérisations réalisées durant ce travail. Pour bien déterminer l'effet de la température sur la polymérisation deux réactions ont été réalisées avec les mêmes rapports monomère/amorceur/catalyseur (100/1/0,01) à deux températures différentes ; 75 °C et 100°C.

PLA IA70 (100/1/0,01 ; 75 °C) : Dans le cas de la POC menée à 75°C avec un rapport monomère/amorceur/catalyseur de 100/1/0,01 (45 h, 60 % en conversion). L'analyse RMN 1H montre que le DP_{ex2} est supérieur au DP_{ex1} ce qui révèle la possibilité de la polymérisation partielle de l'amorceur HEA durant la POC du D,L-LA ce qui forme des petits oligomères à base de PHEA ou de son l'hydrolyse. En revanche, la masse SEC est proche de celle théorique visée au départ (M_{th}) () ce qui révèle d'une part, que la polymérisation est bien contrôlée et d'autre part, que les réactions de transestérification, si elles existent, sont négligeables.

PLA IA67 (100/1/0,01 ; 100 °C) : Le protocole expérimental est identique au précédent. A cette température 100% de conversion est atteinte après seulement 12 h de polymérisation. La M_n du polymère est déterminée comme précédemment, par RMN 1H et par SEC (calibration polystyrène). Les résultats rassemblés dans le Tableau 4 montrent que là aussi les masses calculées par les deux techniques sont différentes étant donné que le rapport $M_{n_{ex2}}/M_{n_{sec}}$ est supérieur à 1 ainsi que la masse SEC est très inférieure à la $M_{n_{th}}$.

Pour conclure, l'analyse croisée de ces deux parties montre que la polymérisation avec l'octoate d'étain à 100°C est beaucoup plus rapide que celle à 75°C, on atteint une conversion de 100% au bout de 12 h mais accompagnée de beaucoup des réactions secondaires. Par contre à 75 °C la polymérisation montre un meilleur contrôle avec un minimum des réactions parasites.

A partir de ces résultats présentés nous avons conclu que la POC du D,L-lactide catalysée par l'octoate d'étain à des températures de 75°C et 100°C, s'accompagne par des réactions secondaires. Ainsi dans le but de limiter ces réactions parasites et de contrôler la POC de D,L-LA nous avons mené un 3^{ème} essai de polymérisation du D,L-L actide avec différents rapports monomère/amorceur/catalyseur à une température de polymérisation égale à 60°C en utilisant cette fois ci le triflate de bismuth [Bi(OTf)₃] comme catalyseur. En effet, le choix du Bi(OTf)₃ a été motivé par le fait qu'il a été rapporté que, d'une part que le Bi³⁺ est le métal non métabolisé le moins toxique et d'autre part, le triflate de bismuth conduit à un bon contrôle de la POC du ε-caprolactone (ε-CL) et permet la réaction de polymérisation même à température ambiante (à 25°C), sur des durées de polymérisation convenables.⁹⁻¹⁰

En outre, le HEA a été purifié par un mode opératoire spécial (voir le chapitre VI partie VI.1.1.3.2) pour éliminer le HEA difonctionnel et les traces d'humidité existantes dans le HEA commercial, qui peuvent entraver le déroulement de la réaction.¹¹⁻¹²

Les tableaux 5 et 6 montrent les conditions expérimentales et les résultats obtenus respectivement.

Tableau 5 : Conditions expérimentales de la synthèse des macro-monomères PLA-HEA en présence de Sn(Oct)₂ ou Bi(OTf)₃ à [D,L-lactide]= 1 mol.L⁻¹.

Code	LA/HEA/cat ^a	DP _{th} (visé) ^b	T (°C)	Catalyseur	Temps (h)
IA133	60/3/1.0	20	60	Bi(OTf) ₃	12
IA134	200/3/1.0	66	60	Bi(OTf) ₃	12
IA138	500/3/1.0	167	60	Bi(OTf) ₃	12
IA139	500/1/0.5	500	80	Sn(OEt) ₂	6

^aLA/HEA/cat : Rapport molaire monomère/amorceur/catalyseur. ^bDP_{th}(visé) : degré de polymérisation visé au départ déterminé à partir du rapport LA/HEA/cat.

Tableau 6 : Résultats de l'étude cinétique de polymérisation ROC de PLA en présence de Sn(Oct)₂ ou Bi(OTf)₃ à [D,L-lactide]= 1 mol.L⁻¹.

Code	Conv ^a (%)	DP _{th} ^b	DP _{ex1} ^c	DP _{ex2} ^d	DP _{ex2} /DP _{ex1}	Mn _{th} ^e (g.mol ⁻¹)	Mn _{ex2} ^f (g.mol ⁻¹)	Mn _{th} /Mn _{ex2}	Mn _{sec} ^g (g.mol ⁻¹)	Đ	Mn _{ex2} /Mn _{sec}	Mn _{th} /Mn _{sec}
IA133	100	20	15	9	0.6	2998	1345	2.2	1560	1.60	0.9	1.9
IA134	96	64	60	67	1.1	9340	9609	1.0	2226	1.50	4.3	4.2
IA138	90	150	100	41	0.4	21735	5957	3.6	3871	1.80	1.5	5.6
IA139	91	455	60	42	0.7	65695	6000	11	2340	1.14	2.6	28.0

^aConversion des produits synthétisés avant précipitation déterminée par l'équation 24 (chapitre VI). ^bDP_{th} : degré de polymérisation calculé en tenant compte de la conversion des polymérisations (équation 21 dans le chapitre VI). ^cDP_{ex1} : degré de polymérisation calculé par rapport aux protons vinyliques au bout de la chaîne de polymère (équation 22 dans le chapitre VI). ^dDP_{ex2} : degré de polymérisation calculé par rapport au CH₂ au bout de la chaîne de polymère (équation 23 dans le chapitre VI). ^eMn_{th} : masses théoriques des macro-monomères en tenant compte de la conversion. ^fMn_{ex2} : masses molaires moyennes calculées par rapport au CH₂ de l'extrémité de la chaîne. ^gMn_{sec} : masse molaire mesurée par la chromatographie SEC (système N°1, SEC/ Analyse logiciel OmniSEC - calib Polystyrène dans THF, voir Chapitre VI) sachant que Mn_{sec} = Mn,SEC (Calib PS) × 0,6.⁸

Les résultats obtenus qui sont résumés dans le Tableau 6 montrent toujours l'existence d'une grande différence entre les masses déterminées par SEC et celles théoriques visées malgré la baisse de la température de la réaction. En outre, nous avons remarqué une conversion élevée pour toutes les expériences par rapport à la POC avec $\text{Sn}(\text{Oct})_2$. Cette grande activité de $\text{Bi}(\text{OTf})_3$ peut être la cause du non contrôle de la POC même à 60°C . En effet, un écart très important a été remarqué entre les masses obtenues par RMN ($M_{\text{nex}2}$) et les masses obtenues par SEC. La Figure 8 montre une seule population par SEC pour l'expérience IA139.

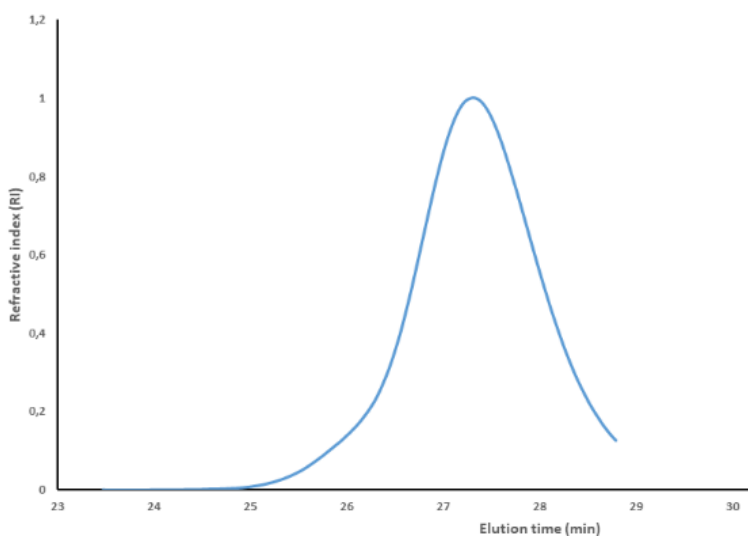


Figure 8 : Courbe SEC le macro-monomère PLA-HEA (IA139)

Dans la suite de ce travail et afin de mieux déterminer l'effet de chaque paramètre sur la réaction de polymérisation, nous avons réalisé des études approfondies sur la polymérisations du D,L-LA.

V.2.2. Analyse approfondie de PLA-HEA par RMN et MALDI-TOF

L'analyse du spectre RMN1H du PLA-HEA (IA90, 10/1/0.50 ; Tableau 3) préparé à 80°C en utilisant $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ comme catalyseur, montre une diminution de l'intensité du pic correspondant au monomère de départ avec le temps et l'apparition d'un nouveau pic autour de 1,55 ppm relatif au polymère, confirmant la réaction de polymérisation du D,L-LA (Figure 9). On observe aussi l'existence des pics (a, c et b respectivement à 5,9 ppm, 6,30 ppm et 6,5 ppm) caractéristiques respectivement aux CH_2 et CH de l'amorceur HEA. Ceci, confirme fortement l'implication de HEA dans le mécanisme de la polymérisation.

(D, L-Lactide) dans le bloc externe

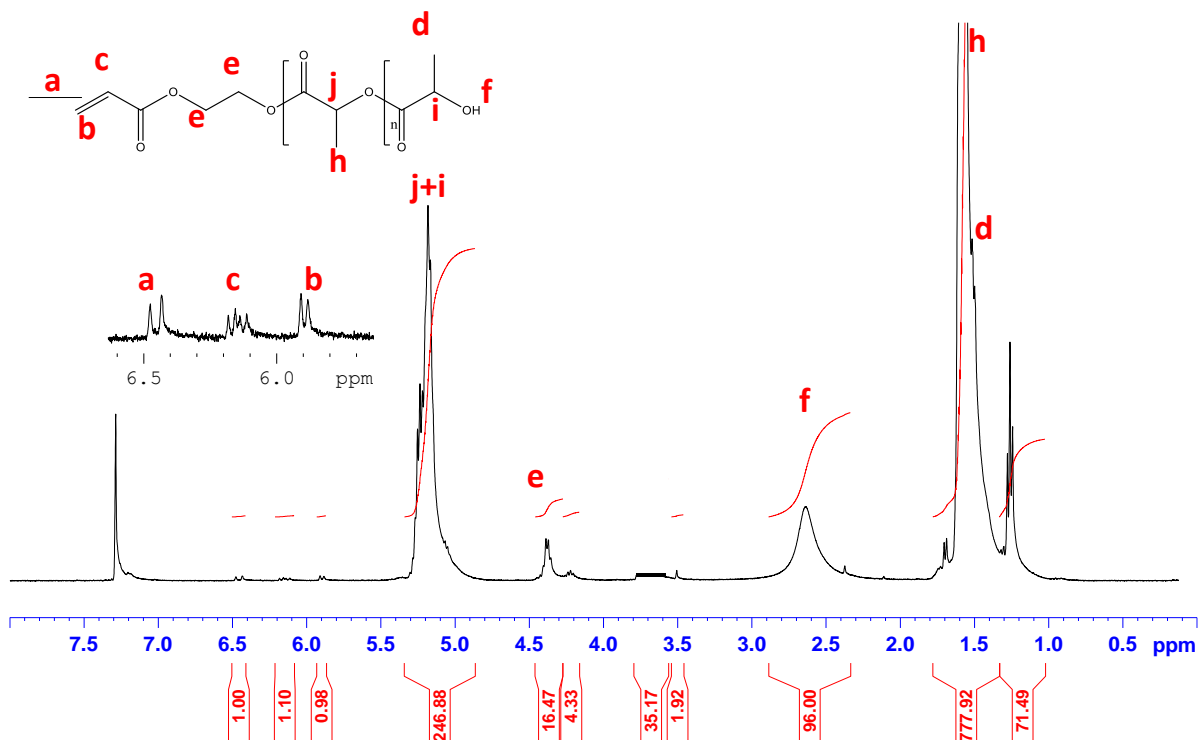


Figure 9 : RMN 1H de PLA-HEA (IA90) dans le CDCl₃ après précipitation

La confirmation de la structure a été aussi réalisée par spectroscopie RMN 13C. Après la polymérisation, le spectre RMN 13C (Figure 10) montre une disparition des pics relatifs au monomère LA et l'apparition de deux nouveaux pics à 18 ppm (pic k) et 70 ppm caractéristiques du PLA. De plus, on observe la présence de deux très petits pics à 134 ppm (pic c) et 128 ppm (pic d) relatifs aux carbones éthyléniques de HEA au bout de la chaîne PLA-HEA. Ces observations indiquent clairement que l'homopolymérisation des macro-monomères s'est certainement produite selon le mécanisme classique par coordination-insertion amorcé par l'hydroxyle du HEA et catalysée par l'octoate d'étain pour former le PLA-HEA.

(D, L-Lactide) dans le bloc externe

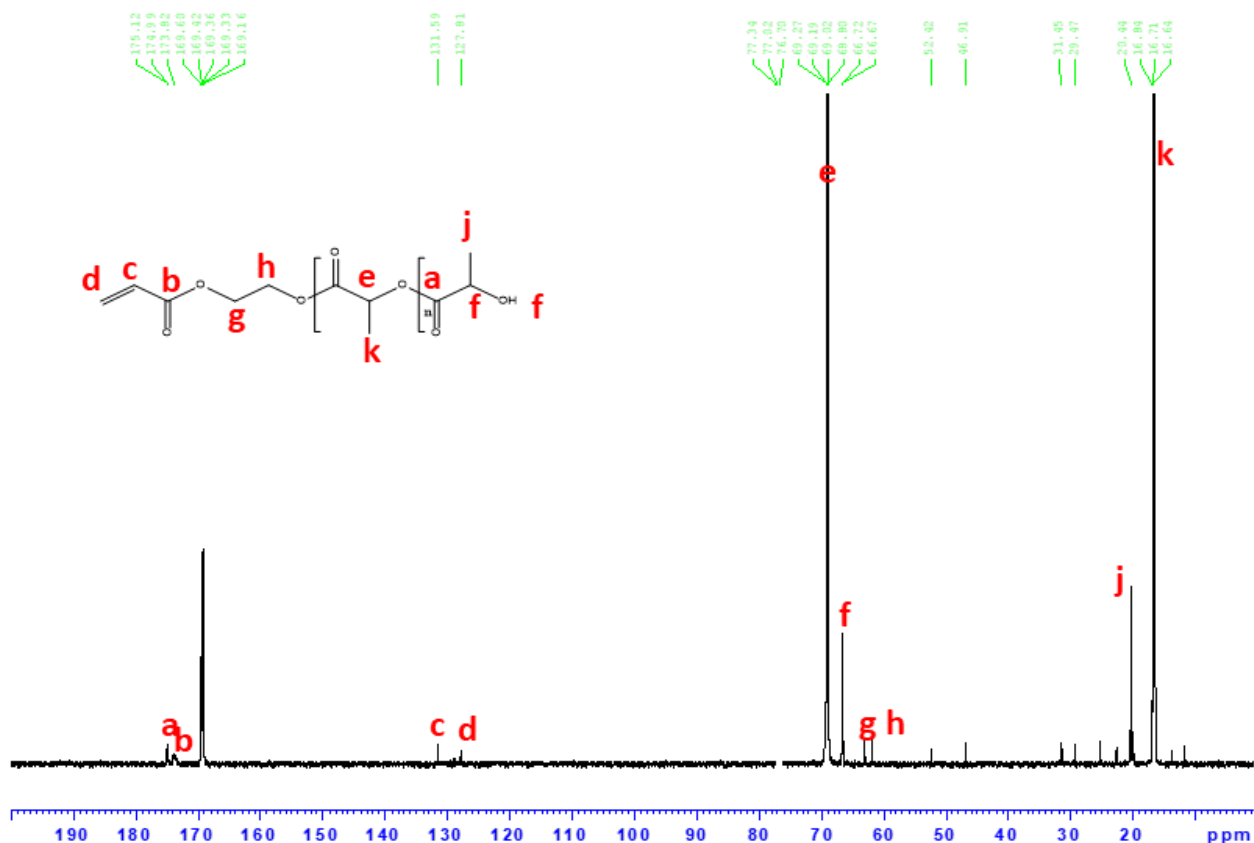


Figure 10 : RMN13C de PLA-HEA (IA90) dans le CDCl₃ après précipitation

Pour confirmer que le HEA est bel et bien lié au bout de la chaîne PLA, la structure de PLA-HEA a été analysée par RMN DOSY. Cette analyse a attesté clairement la présence du groupement acrylique au bout de la chaîne polymère par la présence d'un seul coefficient de diffusion log(D) entre le groupe HEA (protons a, b et c) et PLA (proton j par exemple), comme indiqué sur le spectre de la Figure 11.

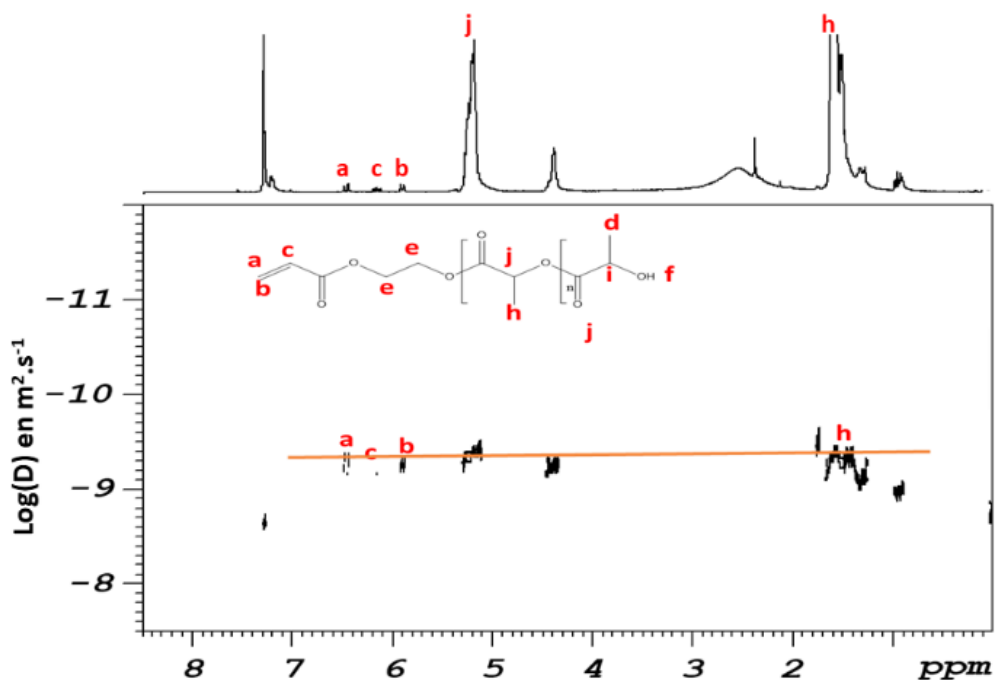


Figure 11 : RMN DOSY de PLA-HEA (IA90) dans CDCl₃.

Comme montré précédemment, plusieurs paramètres ont été variés pour contrôler la POC du D,L-LA en présence du HEA comme amorceur, les différents résultats obtenus en majorité révèlent des différences des masses molaires déterminées par RMN et SEC d'une part et par rapport à celles estimées d'autre part. Ceci est dû probablement aux réactions secondaires indésirables de transestérification inter- et intramoléculaire. A cet effet, afin de s'assurer si cela est vraiment dû à ces réactions secondaires des analyses MALDI-TOF ont été effectuées sur les différents polymères pour savoir le type des réactions secondaires qui ont eu lieu durant la polymérisation. Ainsi, différentes structures chimiques ont été proposées et comparées et attribuées aux différentes masses obtenues par MALDI-TOFF.

(D, L-Lactide) dans le bloc externe

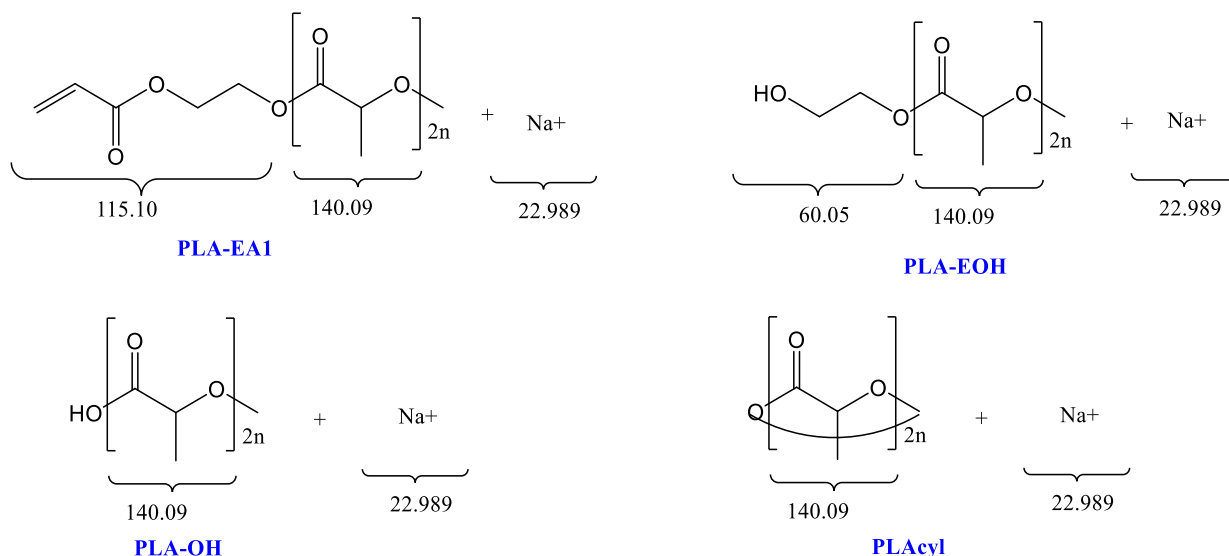


Figure 12 : Structures chimiques attendues par Analyse MALDI-TOF du PLA-HEA

Les analyses MALDI-TOF (Figure 13, Figure 14, Figure 15 et Figure 16) rapportent que la plupart des polymérisations POC du LA présentent des réactions secondaires durant la polymérisation ou une dégradation in situ pendant l'analyse MALDI-TOF. En effet, tous les spectres MALDI-TOF réalisés sur nos polymères révèlent l'existence d'une population majoritaire relative à des chaînes PLA se terminant par l'éthanol PLA-EtOH. En revanche, la structure PLA-HEA a été observée dans toutes les analyses avec une population minoritaire. Ceci révèle l'hydrolyse d'HEA durant la polymérisation POC du LA.

En outre, l'analyse MALDI-TOF confirme l'existence des réactions secondaires de transestérification inter- et intramoléculaire. Il est à retenir que les autres structures (PLA-OH et PLAcyl) proposées dans la Figure 12 ont été aussi observées mais avec des faibles pourcentages.

Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et intégrant du poly
(D, L-Lactide) dans le bloc externe

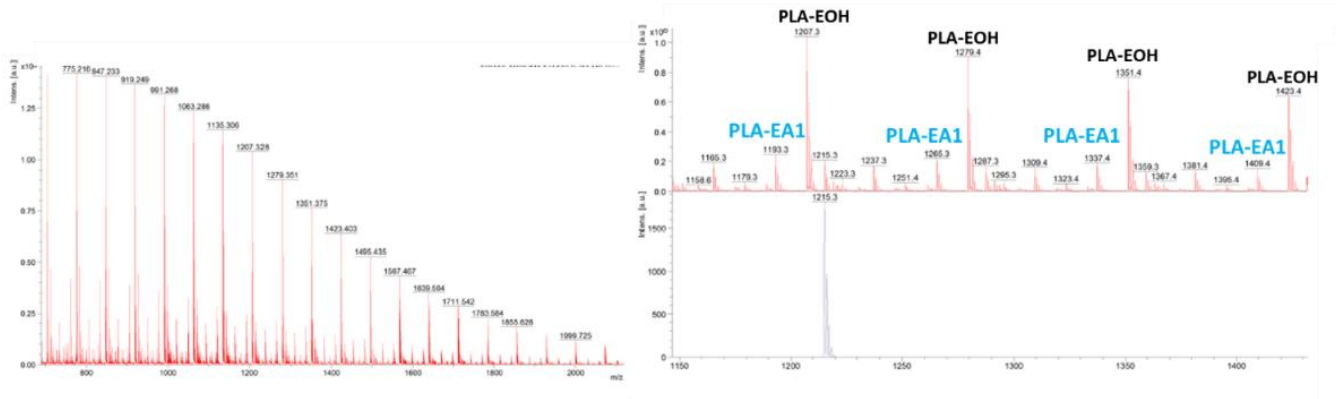


Figure 13 : Spectre de masse de type MALDI-TOF du PLA-HEA (IA133)

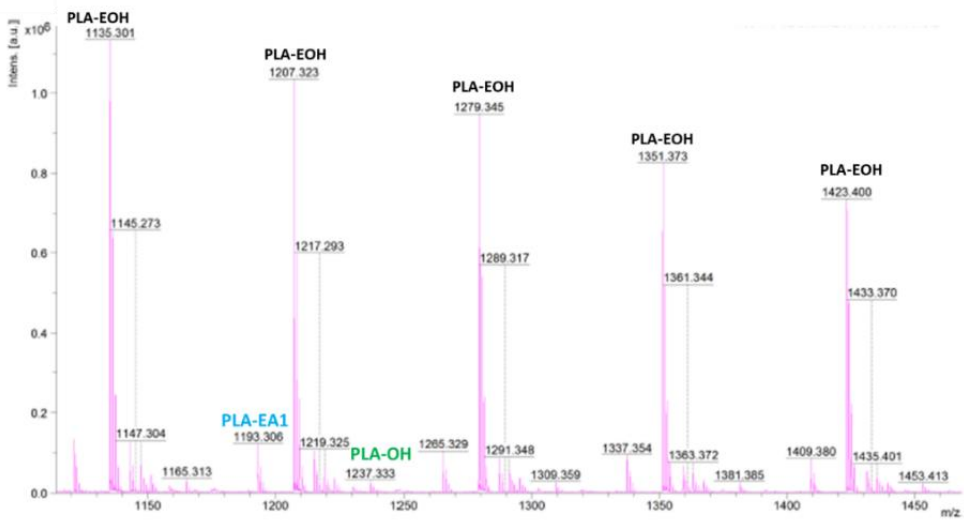


Figure 14 : Spectre de masse de type MALDI-TOF du PLA-HEA (IA134)

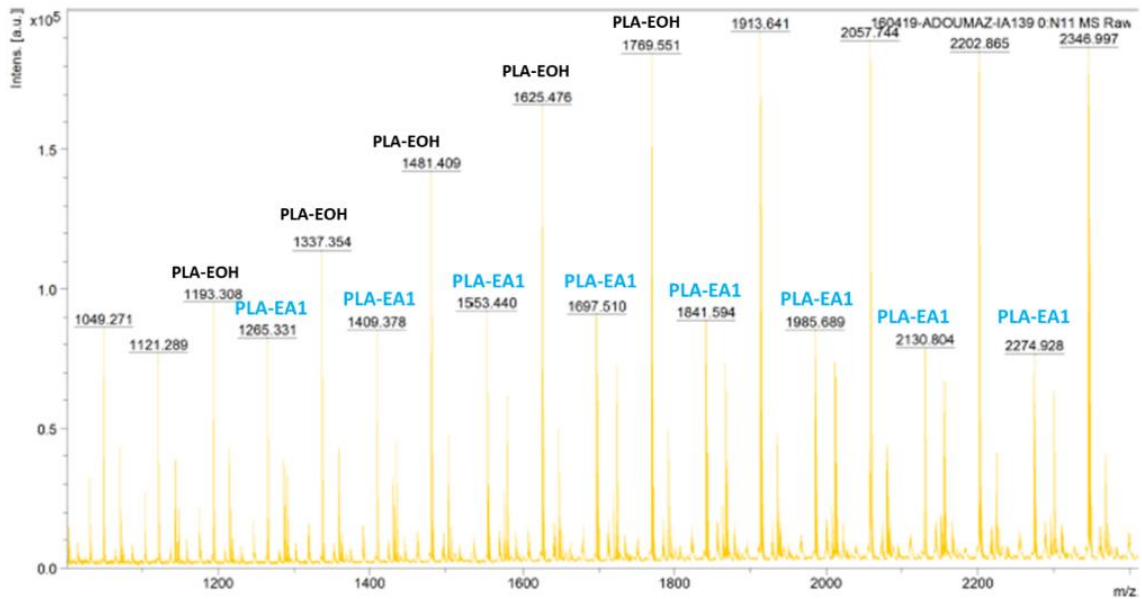


Figure 15 : Spectre de masse de type MALDI-TOF du PLA-HEA (IA139)

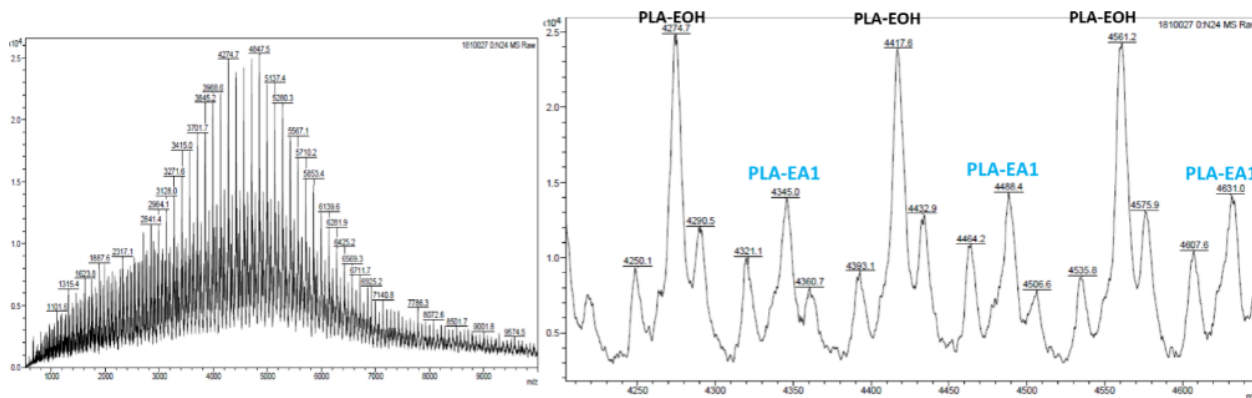


Figure 16 : Spectre de masse de type MALDI-TOF du PLA-HEA (IA70)

V.2.3. Conclusion

Ce chapitre consistait à synthétiser des macro-monomères acryliques de polylactide (nommés PLA-HEA) par polymérisation par ouverture de cycle (POC) du D,L-Lactide en présence du 2-hydroxyéthyle acrylate (HEA) comme amorceur et le Sn(Oct)₂ et le Bi(OTf)₃ comme des catalyseurs.

L'analyse des résultats obtenus a permis de mettre en évidence trois principaux points:

- ✓ La quantité du catalyseur a un effet important sur le contrôle de la polymérisation d'ouverture de cycle (POC) : plus la quantité de catalyseur augmente plus la polymérisation est rapide et montre un bon contrôle.
- ✓ La température a un effet sur la polymérisation : à 75°C avec un rapport monomère/amorceur/catalyseur inférieur à 100/1/0,5 la polymérisation nécessite un temps de réaction plus long (45h) pour obtenir une conversion totale, alors qu'à 100°C, elle est atteinte au bout de seulement 12 h.
- ✓ Les masses molaires moyennes calculées par RMN 1H par rapport aux protons vinyliques sont plus élevées par rapport à celles calculées par rapport au CH₂ de l'extrémité de la chaîne des macro-monomères, mais avec des rapports assez faibles.
- ✓ Les analyses approfondies des polymères purifiés confirment l'existence de l'hydrolyse du HEA durant toutes les polymérisations du D, L-Lactide

V.3.Synthèse du copolymère triblocs P(MMA-co-S-co-PLA-HEA)-b-PMMyrc-b-P(MMA-co-S-co-PLA-HEA)

Nos sociétés ont pris conscience de la limitation des ressources en carbone fossile non-renouvelables et de leur dépendance vis-à-vis des considérations géopolitiques. Dans ce contexte, il existe un réel intérêt à valoriser des synthons issus de la biomasse comme intermédiaires chimiques pour la synthèse de matériaux polymères. Parmi les polymères biosourcés, le poly(myrcène) (PMyrc) synthétisé à partir du myrcène (cf partie III.3). Comme nous avons déjà développé dans le chapitre I, le β -myrcène est un hydrocarbure naturel intéressant avec une structure de diène hautement active qui fournit une chimie classique. Il est obtenu à grande échelle par pyrolyse de α -pinène, l'un des composés clés de l'essence de térébenthine.¹³ Plus récemment, Kim et al.¹⁴ ont signalé l'ingénierie métabolique d'*Escherichia coli* pour la production de myrcène. Le β -myrcène est déjà utilisé dans les processus industriels. Par exemple, les synthèses techniques des arômes les plus vendus, tels que le menthol, le géraniol, le nérol et le linalol, partent du β -myrcène. Le myrcène est un composé ancien utilisé depuis longtemps par les chimistes organiciens qui ont formé des produits pour différentes applications: polymères, produits pharmaceutiques, insectifuges, arômes et parfums, vitamines et agents de surface biodégradables.¹³ L'objectif de cette partie est donc de valoriser les monomères terpéniques biosourcés pour synthétiser des copolymères triblocs de type ABA à base de PMyrc, du PMMA en présence d'un pourcentage de 8 % du styrène pour contrôler la polymérisation du MMA (voir chapitre I) et en intégrant 9 % massique de PLA-HEA dans le bloc externe P(MMA-co-S). Le polylactide est très connu d'après la littérature comme un polymère biodégradable et biosourcé. Ces polymères à bloc induisent une nano-séparation de phases conduisant à des matériaux polymères présentant des propriétés mécaniques exceptionnelles. Dans ce sens la communauté des chercheurs en sciences des polymères a longtemps souhaité élaborer des techniques de polymérisation associant le contrôle de la microstructure, offert par la polymérisation ionique vivante, à la simplicité de la mise en œuvre industrielle. En effet, ceci est rendu possible grâce à d'autres procédés de polymérisation tels que les polymérisations radicalaires contrôlées. Ainsi, une technique de synthèse facile à utiliser, appelée désormais polymérisation radicalaire à désactivation réversible (RDRP) (chapitre I), a été mise au point. Elle comprend plusieurs nouvelles polymérisations radicalaires contrôlées et permet à la préparation de macromolécules sur mesure avec des masses molaires précises et prédéterminées, topologies et fonctionnalités. Parmi ceux-ci, la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxides (NMP) a fait ses preuves dans le contrôle des monomères acryliques jusqu'à une échelle industrielle (Chapitre I).

L'objectif dans cette partie est de synthétiser des copolymères triblocs à base de PMMA et PMyrc en se basant sur les résultats et les conclusions obtenus dans le chapitre IV mais en intégrant le PLA-HEA dans le bloc P(MMA-co-S). Ainsi nous nous sommes intéressés à synthétiser des copolymères triblocs à base de PMMA, PMyrc et le PLA-HEA. A cet effet, le PMyrc synthétisé dans le chapitre III (cf III.3) a été utilisé comme premier bloc. Cette partie se focalise sur la synthèse d'un copolymère tribloc linéaire par polymérisation NMP du système MMA/S en intégrant le polylactide (PLA) dans le bloc externe du tribloc en utilisant des macro-amorceurs PMyrc-diSG1.

Le Tableau 7 rassemble les conditions expérimentales de synthèse du copolymère tribloc (PMMA-co-S-co-PLA-HEA)-b-PMyrc-b-PMMA-co-S-co-PLA-HEA) (IA166). En effet, nous avons synthétisé ce copolymère tribloc (PMMA-co-S-co-PLA-HEA)-b-PMyrc-b-PMMA-co-S-co-PLA-HEA) (IA166) à base de PMyrc, de PMMA et de PS. Nous avons terpolymérisé le MMA, le S et le PLA-HEA par polymérisation radicalaire contrôlée NMP à partir de la macro-alcoxyamine PMyrc-diSG1 (Tableau 7). Le mélange initial de monomère intègre 91,37 mol% de MMA, 8,20 mol% de S et 0,43 mol% de PLA-HEA. 0,47 % de pourcentage molaire de PLA-HEA. La polymérisation a été réalisée à une température de 120°C durant les premières 20 min puis elle a été diminuée à 90°C pour la suite de la polymérisation pendant 7 h (voir le mode opératoire dans le chapitre VI partie VI.2.2.5). En effet, la conversion de la polymérisation est estimée à 54 % par RMN pour le système MMA/S par contre il était impossible d'estimer la conversion par rapport à PLA-HEA car leurs signaux caractéristiques sont superposés avec les signaux du bloc PMyrc, donc la conversion a été calculée par RMN 1H en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Équation 1:} \quad Conv = 1 + \frac{\frac{I_{MMA_t} + \frac{I_{S_t}}{2}}{I_{E_t}}}{\frac{I_{MMA_0} + \frac{I_{S_0}}{2}}{I_{E_0}}}$$

Sachant que :

- I_{MMA_t} : aire d'un proton MMA (6,39 ppm) à l'instant t
- I_{S_t} : aire de deux protons S (6,74 ppm) à l'instant t
- I_{MMA_0} : aire d'un proton MMA (6,39 ppm) a t_0
- I_{S_0} : aire de deux protons S (6,74 ppm) a t_0
- I_{E_t} : aire d'un proton de l'étalon interne DMF (8,04 ppm) a t
- I_{E_0} : intensité de pic étalon interne (8,04 ppm) a t_0 .

Tableau 7 : Conditions expérimentales de synthèse des copolymères blocs P(MMA-*co*-S-*co*-PLA-HEA)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S-*co*-PLA-HEA) (A-B-A) en utilisant le macro-alcoxyamine PMyrc (IA121). Polymérisation réalisée pendant 7 h à 90°C avec une période initiale de 20 minutes à 120°C.

Code	[M] ₀ /[Macro-alcoxyamine] ₀ ^a	Conversion ^b (%)	<i>r</i> ^c	[Macro-alcoxyamine] (mol.L ⁻¹)	Étalon interne ^d (w:w)	<i>f_v</i> % ^e PMyrc	<i>f_v</i> % ^e PMMA	<i>f_v</i> % ^e PS	<i>f_v</i> % ^e PLA-HEA
IA166	204	54	0,10	4 × 10 ⁻²	DMF (0.21:3,3)	39,0	52,0	5,0	4,3

^a[M]₀ = [MMA]₀ + [S]₀ + [PLA-HEA]₀ avec [PLA-HEA]₀ (IA139) = $n_{\text{PLA-HEA}} / V_{\text{total}}$ et $m_{\text{PLA-HEA}} / M_n$ en utilisant $M_n = 2340 \text{ g/mol}^{-1}$ et [Macro-alcoxyamine]₀ = [PMyr-diSG1]₀; ^bconversion de la polymérisation calculée par RMN 1H en utilisant l'Équation 1.

^c $r = [\text{SG1}] / [\text{Alcoxyamine}]$; ^dw:w= rapport massique "Solvant (étalon interne): Monomères (MMA+S+PLA-HEA)". ^e Les fractions volumiques initiales dans le mélange de monomère et du macroamorceur ont été calculées à partir de l'Équation 2 pour le PMyrc, de l'Équation 3 pour le MMA, de l'Équation 4 pour le S et l'Équation 5 pour PMyrc. Les masses initiales de MMA, S, PMyrc et PLA-HEA (IA139) sont 2,74 g, 0,26g, 2,00g et 0,30 g respectivement.

Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et intégrant du poly
(D, L-Lactide) dans le bloc externe

Équation 2 :

$$f_{v,PMYrc} = \frac{\frac{f_{m,PMYrc}}{d_{PMYrc}}}{\frac{f_{m,PMYrc}}{d_{PMYrc}} + \frac{f_{m,MMA}}{d_{MMA}} + \frac{f_{m,S}}{d_S} + \frac{f_{m,PLA-HEA}}{d_{PLA-HEA}}}$$

Équation 3 :

$$f_{v,MMA} = \frac{\frac{f_{m,MMA}}{d_{PMMA}}}{\frac{f_{m,PMYrc}}{d_{PMYrc}} + \frac{f_{m,MMA}}{d_{MMA}} + \frac{f_{m,S}}{d_S} + \frac{f_{m,PLA-HEA}}{d_{PLA-HEA}}}$$

Équation 4 :

$$f_{v,S} = \frac{\frac{f_{m,S}}{d_S}}{\frac{f_{m,PMYrc}}{d_{PMYrc}} + \frac{f_{m,MMA}}{d_{MMA}} + \frac{f_{m,S}}{d_S} + \frac{f_{m,PLA-HEA}}{d_{PLA-HEA}}}$$

Équation 5 :

$$f_{v,PLA-HEA} = \frac{\frac{f_{m,PLA-HEA}}{d_{PLA-HEA}}}{\frac{f_{m,PMYrc}}{d_{PMYrc}} + \frac{f_{m,MMA}}{d_{MMA}} + \frac{f_{m,S}}{d_S} + \frac{f_{m,PLA-HEA}}{d_{PLA-HEA}}}$$

Avec les densités : $d_S = 0,909 \text{ g.cm}^{-3}$, $d_{MMA} = 0,94 \text{ g.cm}^{-3}$, $d_{PMYrc} = 0,909 \text{ g.cm}^{-3}$, $d_{PLA} = 1,25 \text{ g.cm}^{-3}$

Sachant que les fractions massiques sont calculées selon les équations 6 à 9.

Équation 6 :

$$f_{m,PMYrc} = \frac{m_{MYrc,0}}{m_{MYrc,0} + m_{S,0} + m_{PLA-HEA,0} + m_{MMA,0}}$$

Équation 7 :

$$f_{m,PMMA} = \frac{m_{MMA,0}}{m_{MYrc,0} + m_{S,0} + m_{PLA-HEA,0} + m_{MMA,0}}$$

Équation 8 :

$$f_{m,PS} = \frac{m_{S,0}}{m_{MYrc,0} + m_{S,0} + m_{PLA-HEA,0} + m_{MMA,0}}$$

Équation 9 :

$$f_{m,PLA-HEA} = \frac{m_{PLA-HEA,0}}{m_{Myrc,0} + m_{S,0} + m_{PLA-HEA,0} + m_{MMA,0}}$$

La Figure 17 montre le schéma de la polymérisation du copolymère tribloc (PMMA-*co*-S-*co*-PLA-HEA)-*b*-PMycr-*b*-P(MMA-*co*-S-*co*-PLA-HEA) (IA166) et montre aussi la synthèse de macro-amorceur PMycr-diSG1 comme la première étape suivi de la polymérisation de MMA/S pour la préparation du copolymère tribloc intégrant de PLA-HEA (IA139).

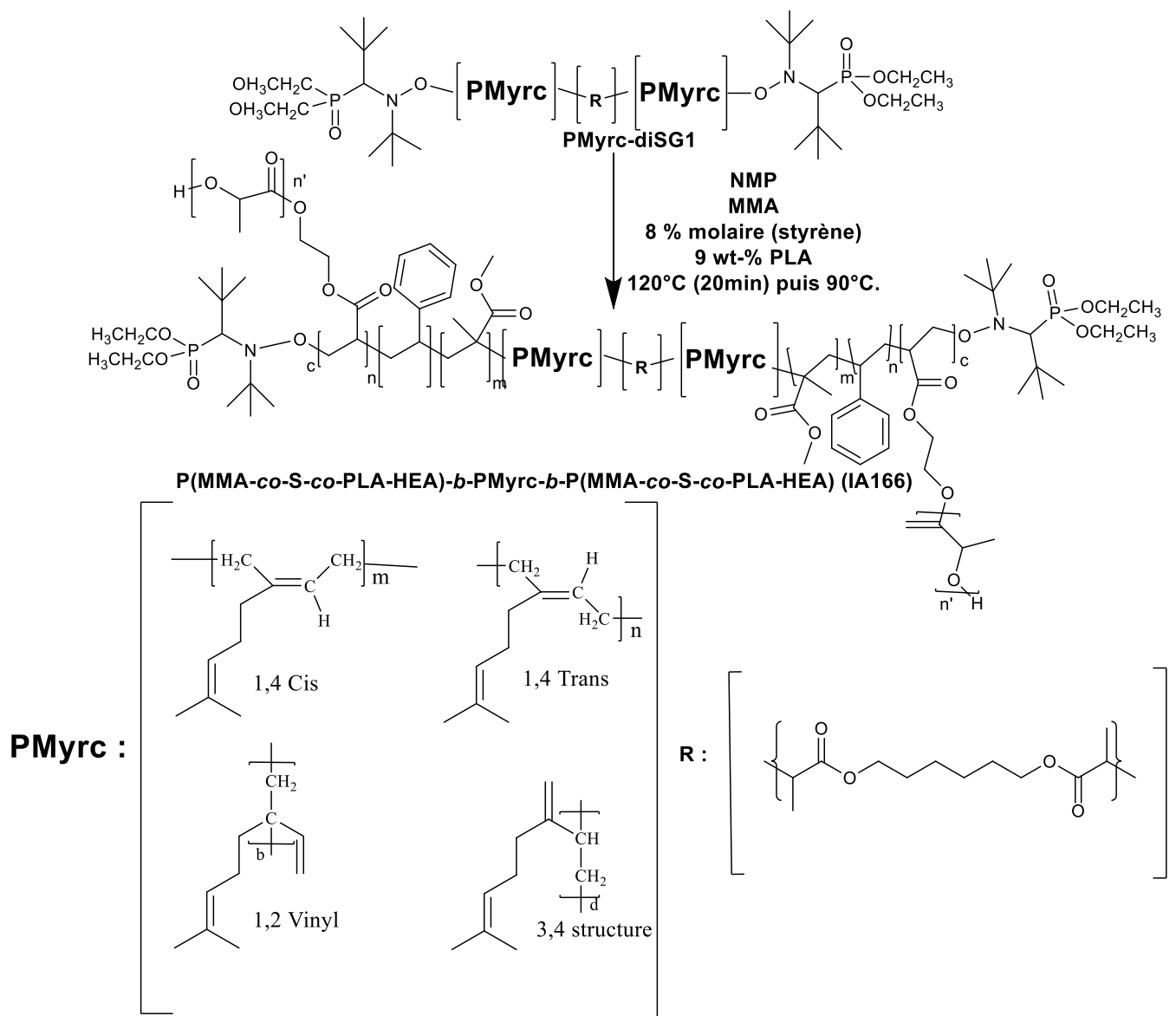


Figure 17 : Synthèse du copolymère tribloc P(MMA-*co*-S-*co*-PLA-HEA)-*b*-PMycr-*b*-P(MMA-*co*-S-*co*-PLA-HEA) (IA166)

Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et intégrant du poly
(D, L-Lactide) dans le bloc externe

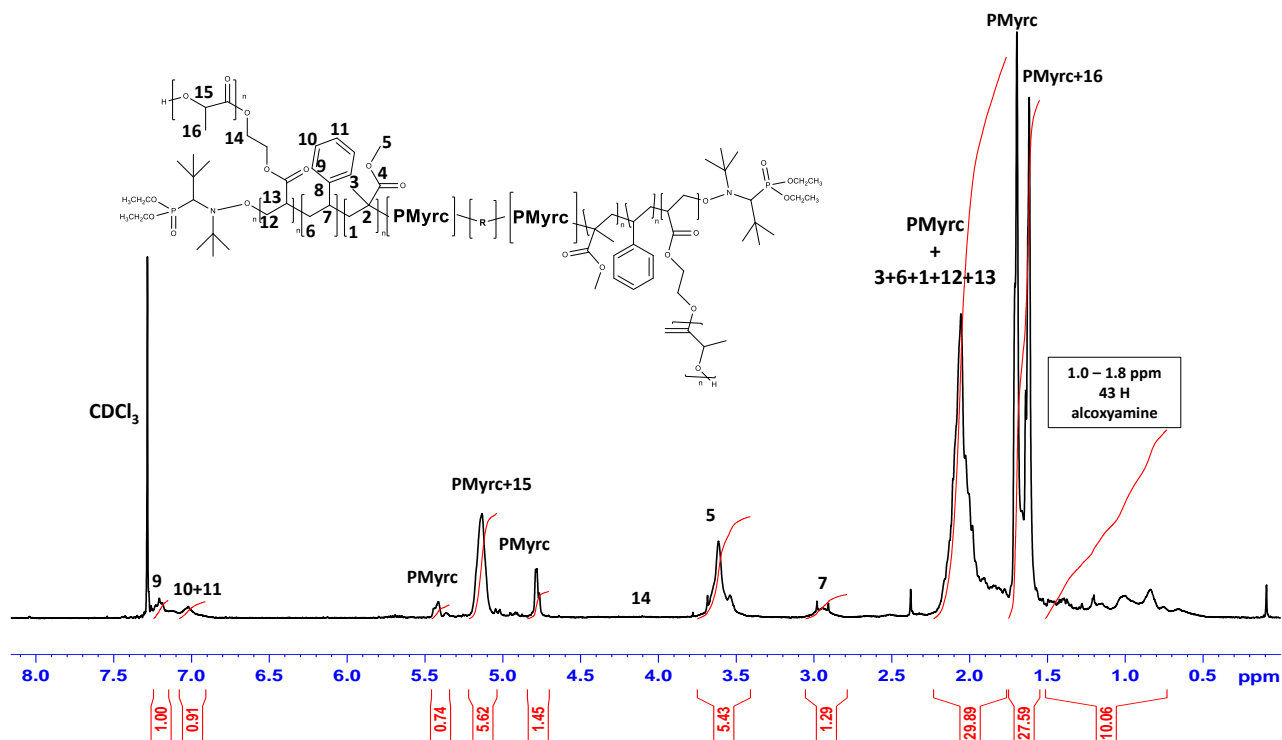


Figure 18 : RMN 1H du copolymère P(MMA-*co*-S-*co*-PLA-HEA)-*b*-PMMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S-*co*-PLA-HEA) (IA166).

La structure chimique du copolymère tribloc purifié a été caractérisée par RMN 1H. Comme le montre la Figure 18, les pics présents entre 6,8 et 7,27 ppm sont attribués aux protons du cycle aromatique du PS, tandis que le signal à 5,2 ppm représente les pics de PMMyrc et le CH₃ du PLA. De plus, le signal large dû aux protons de PMMA est clairement observé à 3,55 ppm correspondant au CH₃ de MMA. Les pics de l'addition 1,2 et 1,4 et 3,4 sur le myrcène sont toujours observés comme dans le cas de la synthèse des homopolymères PMMyrc présentée dans le chapitre III.

Tableau 8 : Caractéristiques des copolymères triblocs P(MMA-co-S-co-PLA-HEA)-b-PMycr-b-P(MMA-co-S-co-PLA-HEA) (A-B-A) en utilisant le macro-alcoxyamine PMycr (IA121). Polymérisation réalisée pendant 7 h à 90°C avec une période initiale de 20 minutes à 120°C.

Code	Mn ^a B PMycr (g.mol ⁻¹)	D B PMycr	Mn ^b A-B-A (g.mol ⁻¹)	D A-B-A	Mn ^c A (g.mol ⁻¹)	F _v % ^d PMycr	F _v % ^e PMMA	F _v % ^f PS	F _v % ^g PLA- HEA	Copolymère
IA166	16490	1.2	32830	1.5	8170	69,5	24,0	2,0	4,5	[A-B _{16k} -A] _{32k}

^aMn : masse molaire de bloc central (PMycr) mesurée par MALLS et logiciel Astra par la chromatographie SEC dans THF (N°2, voir le tableau 7 chapitre VI pour dn/dc). ^bMn : masse molaire de copolymère blocs P(MMA-co-S-co-PLA)-b-PMycr-b-P(MMA-co-S-co-PLA) mesurée par la chromatographie SEC dans THF (système N°2, voir le tableau 7 chapitre VI pour dn/dc) à partir du détecteur MALLS et logiciel Astra. ^cmasse molaire recalculée du bloc $Mn_{P(MMA-co-S-co-PLA-HEA)} = \frac{Mn_{Mn(MALLS)(A-B-A)} - Mn_B}{2}$. ^d fraction volumique de bloc A (PMycr) (Équation 10). ^e Fraction volumique initiale de bloc PMMA (Équation 11). ^f fraction volumique initiale de PS (Équation 12). ^g fraction volumique initiale de PLA (Équation 13).

Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et intégrant du poly
(D, L-Lactide) dans le bloc externe

Les fractions volumiques du en Myrc, MMA, S et PLA-HEA dans les copolymères calculées en utilisant les équations suivantes :

Équation 10 :

$$F_{v,PMYrc} = \frac{\frac{F_{m,PMYrc}}{d_{PMYrc}}}{\frac{F_{m,PMYrc}}{d_{PMYrc}} + \frac{F_{m,PMMA}}{d_{PMMA}} + \frac{F_{m,PS}}{d_{PS}} + \frac{F_{m,PLA-HEA}}{d_{PLA-HEA}}}$$

Équation 11 :

$$F_{v,PMMA} = \frac{\frac{F_{m,PMMA}}{d_{PMMA}}}{\frac{F_{m,PMYrc}}{d_{PMYrc}} + \frac{F_{m,PMMA}}{d_{PMMA}} + \frac{F_{m,PS}}{d_{PS}} + \frac{F_{m,PLA-HEA}}{d_{PLA-HEA}}}$$

Équation 12 :

$$F_{v,PS} = \frac{\frac{F_{m,PS}}{d_{PS}}}{\frac{F_{m,PMYrc}}{d_{PMYrc}} + \frac{F_{m,PMMA}}{d_{PMMA}} + \frac{F_{m,PS}}{d_{PS}} + \frac{F_{m,PLA-HEA}}{d_{PLA-HEA}}}$$

Équation 13 :

$$F_{v,PLA-HEA} = \frac{\frac{F_{m,PLA-HEA}}{d_{PLA-HEA}}}{\frac{F_{m,PMYrc}}{d_{PMYrc}} + \frac{F_{m,PMMA}}{d_{PMMA}} + \frac{F_{m,PS}}{d_{PS}} + \frac{F_{m,PLA-HEA}}{d_{PLA-HEA}}}$$

Avec les densités : $d_{PS} = 1,04 \text{ g.cm}^{-3}$, $d_{PMMA} = 1,18 \text{ g.cm}^{-3}$, $d_{PMYrc} = 0,909 \text{ g.cm}^{-3}$, $d_{PLA} = 1,25 \text{ g.cm}^{-3}$. Les fractions massiques du PMYrc, PMMA, PLA et PS calculées en utilisant les équations 14,15,16 et 17. Il est important à noter ici l'impossibilité de déterminer la fraction en PLA-HEA dans le copolymère par RMN du proton comme décrit dans le chapitre IV de par la superposition des signaux du PLA-HEA avec les signaux des autres unités du copolymère. Les fractions massiques dans le copolymère ont été estimées à partir des fractions massiques initiales du mélange de monomères avec le PMYrc et la conversion en chacun des monomères.

Équation 14 :

$$F_{m,PMYrc} = \frac{m_{MYrc,0}}{m_{MYrc,0} + m_{S,0} + m_{PLA-HEA,0} + m_{MMA,0}}$$

Équation 15 :

$$F_{m,PMMA} = \frac{m_{MMA,0}}{m_{Myrc,0} + m_{S,0} + m_{PLA-HEA,0} + m_{MMA,0}} \times X_{MMA}$$

Équation 16 :

$$F_{m,PS} = \frac{m_{S,0}}{m_{Myrc,0} + m_{S,0} + m_{PLA-HEA,0} + m_{MMA,0}} \times X_S$$

Équation 17 :

$$F_{m,PLA-HEA} = \frac{m_{PLA-HEA,0}}{m_{Myrc,0} + m_{S,0} + m_{PLA-HEA,0} + m_{MMA,0}} \times X_{PLA-HEA}$$

Sachant que : $X_{MMA} = 0.55$, $X_S = 0.44$ et $X_{PLA-HEA}$ sont des conversions des monomères MMA, S et PLA-HEA respectivement. En effet, il est impossible de calculer la conversion $X_{PLA-HEA}$ pour le PLA-HEA, car on ne peut pas distinguer les signaux vinyliques du PLA-HEA dans le spectre du mélange initial car la fraction est trop faible (voir spectre RMN du mélange initial en « annexe chapitre V » dans le chapitre VI). Donc durant ce travail nous avons considéré que $X_{PLA-HEA} = 1$ car même si la conversion est incomplète, le PLA-HEA étant un polymère non soluble dans le diéthyl éther utilisé pour précipiter le copolymère tribloc donc il reste présent dans le copolymère. .

Le Tableau 8 rassemble les résultats obtenus, la Figure 19 montre une évolution raisonnable de la conversion avec la polymérisation NMP de PLA : S : MMA en fonction de temps jusqu'à une conversion maximale de 54% pendant 7 h. La conversion logarithmique varie d'une façon non linéaire en fonction du temps avec un rapport [Macroalcoxyamine]/[SG1] égale à 5 (Figure 20).

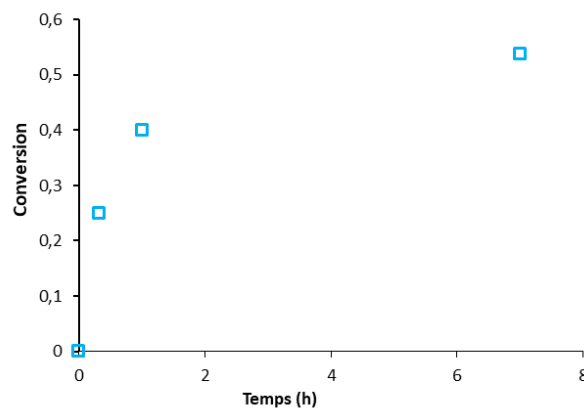


Figure 19 : Evolution de la conversion en fonction de temps pour [A-B_{16k}-A]_{32k}(IA166). □[A-B_{16k}-A]_{32k}(IA166)

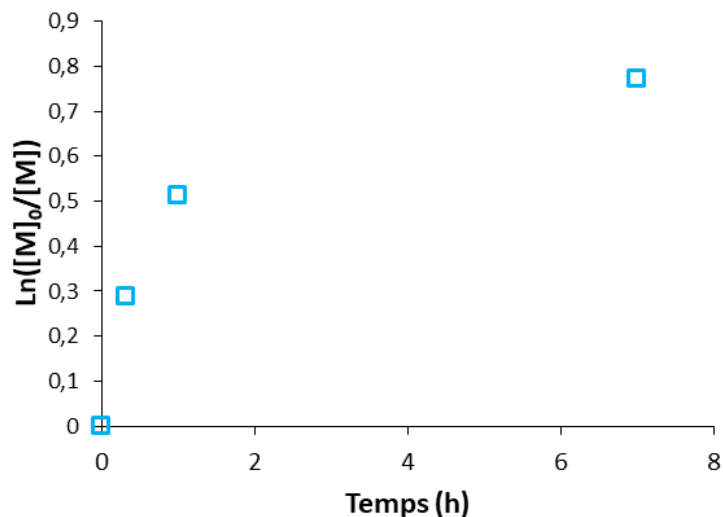


Figure 20 : Évolution de la conversion logarithmique globale des monomères MMA, PLA-HEA et S en fonction de temps pour le copolymère [A-B_{16k}-A]_{32k} (IA166) avec un rapport [Macroalcoxyamine]/[SG1]= 5 (= 1/2r).

L'évolution des M_n en fonction de la conversion est linéaire (Figure 21) et confirme le bon contrôle de la polymérisation. Cependant, les M_n expérimentales obtenues par le détecteur MALLS sont supérieures par rapport à celles théoriques.

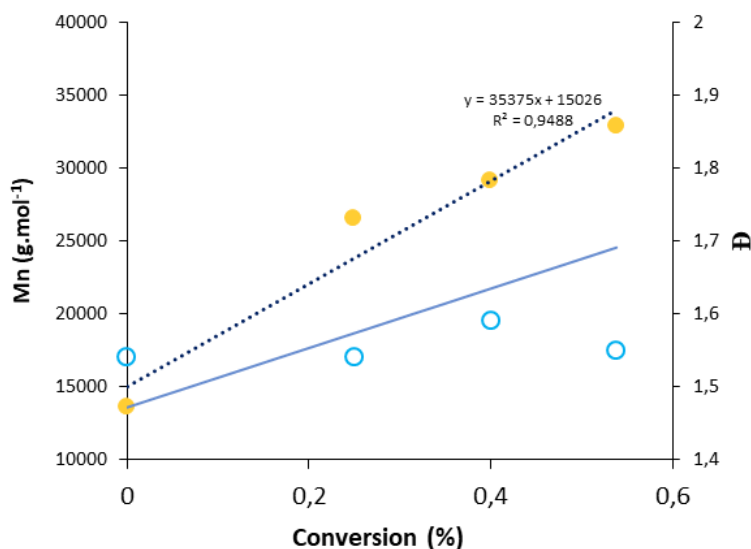


Figure 21 : Évolution des masses molaires moyennes en nombre déterminées par le détecteur MALLS et les dispersités (Đ) lors la synthèse du copolymère tribloc [A-B_{16k}-A]_{32k} (IA166) avec un rapport $R_M = [MMA+S+PLA]_0/[Macroalcoxyamine]_0 = 247$. ● M_n IA166. — M_{nth} IA166. ○ Đ IA166.

Nous avons également caractérisé le copolymère tribloc P(MMA-*co*-S-*co*-PLA)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-*co*-S-*co*-PLA) (IA166) en utilisant la SEC (SEC ; THF). La formation du copolymère a été détectée par le déplacement du chromatogramme SEC de l'IA166 par rapport à la courbe d'homopolymère respective (IA121) (Figure 22). Toutefois, il est à noter ici que le déplacement du chromatogramme de copolymère n'est pas total, ce qui dû à la présence de l'homopolymère de départ dans le copolymère final.

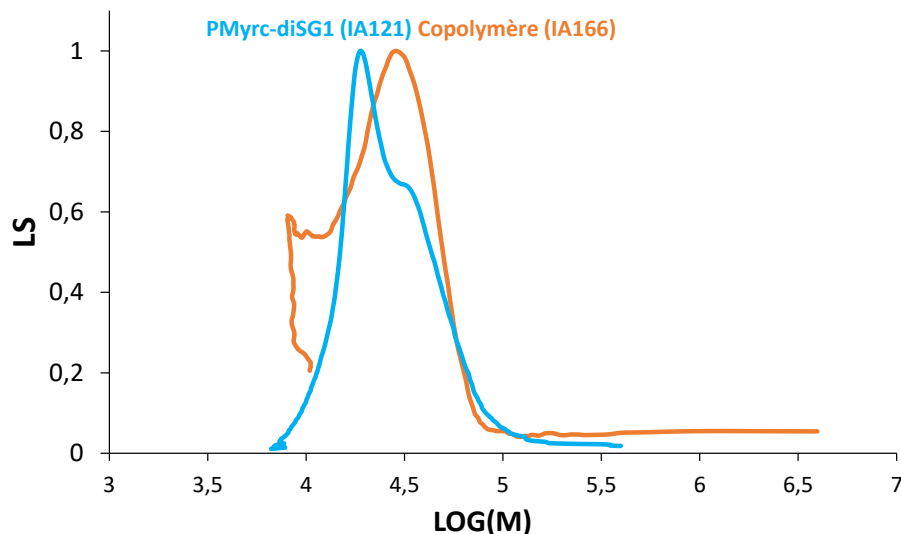


Figure 22 : Chromatogramme SEC de l'homopolymère PMyrc-diSG1(IA121) et le copolymère tribloc [A-B_{16k}-A]_{32k} (IA166). — [A-B_{16k}-A]_{32k} (IA166). — PMyrc-diSG1(IA121).

Malgré la difficulté à prouver la polymérisation du PLA-HEA dans le bloc externe P(MMA-*co*-S), il faut rappeler que des études précédentes ont montré une miscibilité entre le PMMA et le PLA pour un mélange préparé par voie fondue.¹⁵ D'autres études ont confirmé la miscibilité entre PMMA et PLA.¹⁶⁻¹⁷ C'est sur la base de cette miscibilité que nous avons choisi d'introduire le PLA-HEA dans le bloc externe composé majoritairement de PMMA. De plus, en cas de macromonomère non polymérisé, nous pouvons supposer que ce dernier sera miscible dans la phase riche en PMMA.

Dans ce travail de thèse, nous avons testé si ces mêmes polymères étaient miscibles pour une préparation du mélange des différents polymères en voie solvant. Dans un premier temps nous avons testé la miscibilité entre un PMMA commercial et un PLA commercial (Natureworks ; Mw= 55 000 g.mol⁻¹ et Tg= 61 °C). Pour ce faire, les deux polymères PMMA et PLA ont été solubilisés avec le minimum du THF qui sera évaporé lentement sous la hotte ; La Figure 23

montre la variation de la Tg avec la composition du mélange pour les mélanges PLA / PMMA commerciaux. Nous remarquons une différence de l'allure de la courbe entre les températures de transition vitreuses expérimentales, Tg(ex), mesurées par DSC et les Tg théoriques, Tg(th), calculées par la loi de Fox Flory (équation 27 chapitre VI). La courbe montre que le mélange PLA et PMMA commerciaux montrent une seule Tg mais cette dernière ne varie pas avec la fraction de PMMA et reste plutôt proche de la Tg du PLA. Cette Tg diminue de 60°C à 40 °C avec l'augmentation de la fraction massique en PMMA alors que la Tg du PMMA est normalement supérieure. Ces résultats ne permettent pas de conclure facilement à une miscibilité du PLA et PMMA mélangés en voie solvant.

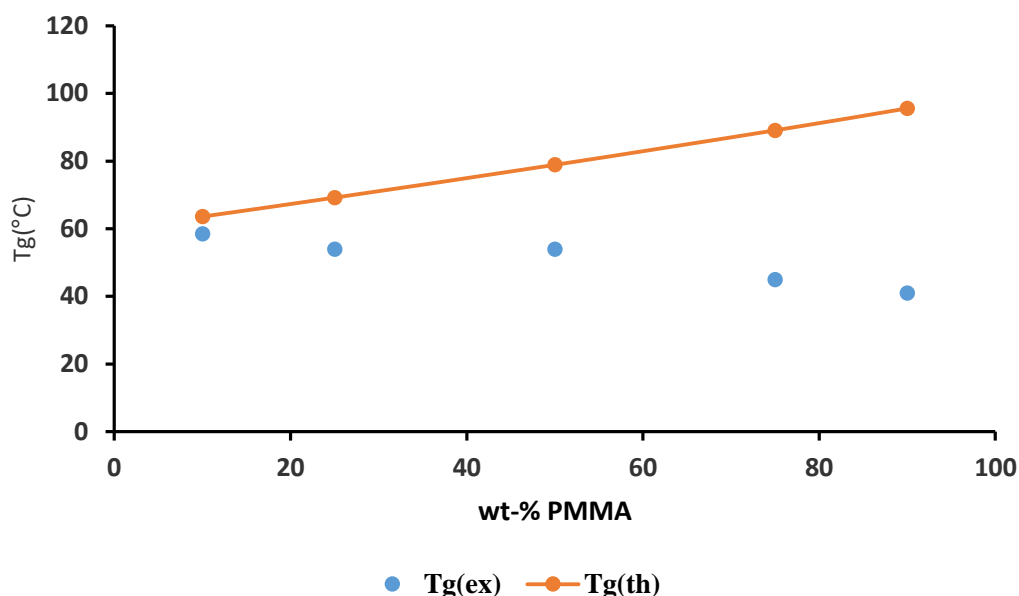


Figure 23 : Variation de la Tg du mélange PLA / PMMA commerciaux selon la fraction massique en PMMA.

Nous avons étudié aussi dans ce travail la miscibilité du PLA (Natureworks ; $M_w = 55\,000$ g.mol⁻¹ et Tg = 61 °C) et d'un copolymère P(MMA-co-S) synthétisé par NMP ($M_n = 20\,000$ g.mol⁻¹) contenant 10 % molaire d'unités styrène comme dans les blocs externes des copolymères ABA préparés par NMP. Le mélange a été réalisé en voie solvant (THF). Dans ce cas nous avons observé deux Tg respectives des deux copolymères P(MMA-co-S) et PLA (Figure 24, voir les courbes DSC dans le chapitre VI). Les deux copolymères ne semblent pas miscibles lorsque le mélange est préparé par voie solvant. Néanmoins, il faut noter que faute de quantité suffisante de macromonomère de PLA, nous n'avons pas évalué la miscibilité du copolymère P(MMA-co-S) avec le PLA-HEA de masse molaire inférieure à 3000 g/mol.

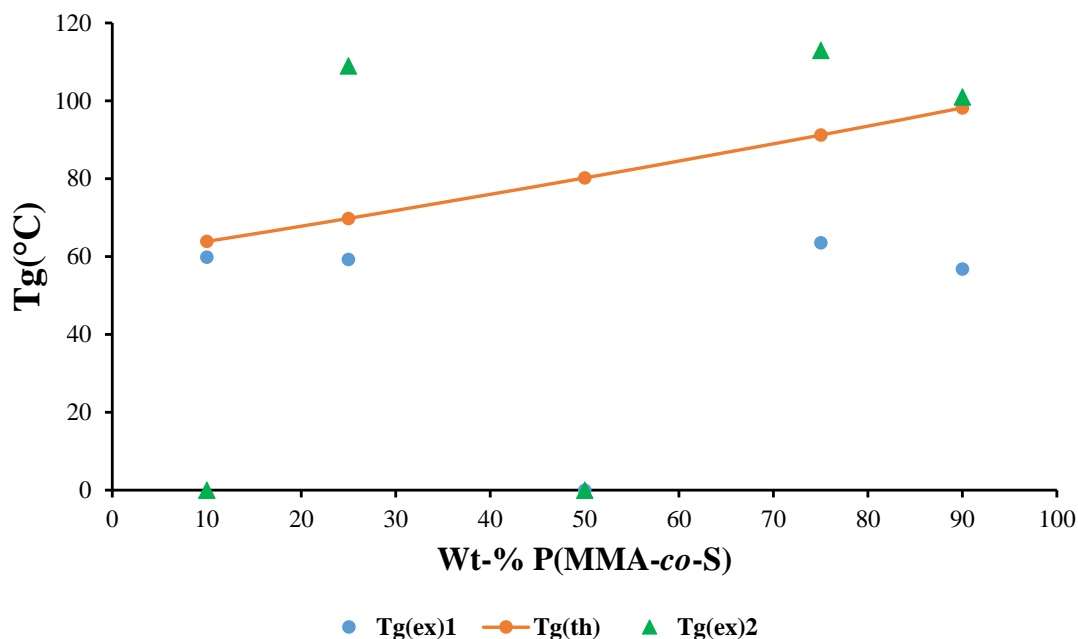


Figure 24 : Variation de la Tg du mélange PLA / P(MMA-co-S) selon la fraction massique en P(MMA-co-S).

Afin d'évaluer si l'incompatibilité entre le bloc P(MMA-co-S) et le PLA influe sur la capacité du copolymère P(MMA-co-S-co-PLA-HEA)-b-PMyc-b-P(MMA-co-S-co-PLA-HEA)- (IA166, Tableau 8) à se structurer, des analyses AFM et SAXS ont été réalisées. Dans un premier temps, et avant d'étudier la structuration du copolymère, nous avons élaboré des films par voie solvant (cf élaboration dans le Chapitre VI partie VI.2.4). La ségrégation de phase des copolymères à blocs est étudiée à l'équilibre thermodynamique après un traitement thermique à 140°C au-dessus de la T_g des deux blocs (élaboration dans le Chapitre VI). Cette première approche nous permet de montrer la capacité d'un copolymère à se ségréger. Dans ce cas, la nano-structuration du copolymère IA166 a été caractérisée à la fois par SAXS et par AFM. La description des techniques de caractérisation ainsi que de préparation des films se trouvent dans le Chapitre VI (cf partie VI.2.4).

La structuration a été étudiée par AFM en utilisant le film à base de P(MMA-co-S-co-PLA-HEA)-b-PMyc-b-P(MMA-co-S-co-PLA-HEA) (IA166) (voir le chapitre VI pour la préparation des films pour la AFM partie VI.2.4). La Figure 25 montre les résultats obtenus après analyse. En effet, les images AFM montrent une structuration du copolymère tribloc IA166 avec une morphologie cylindrique avec une distance moyenne entre les domaines d'environ 30 nm.

Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et intégrant du poly
(D, L-Lactide) dans le bloc externe

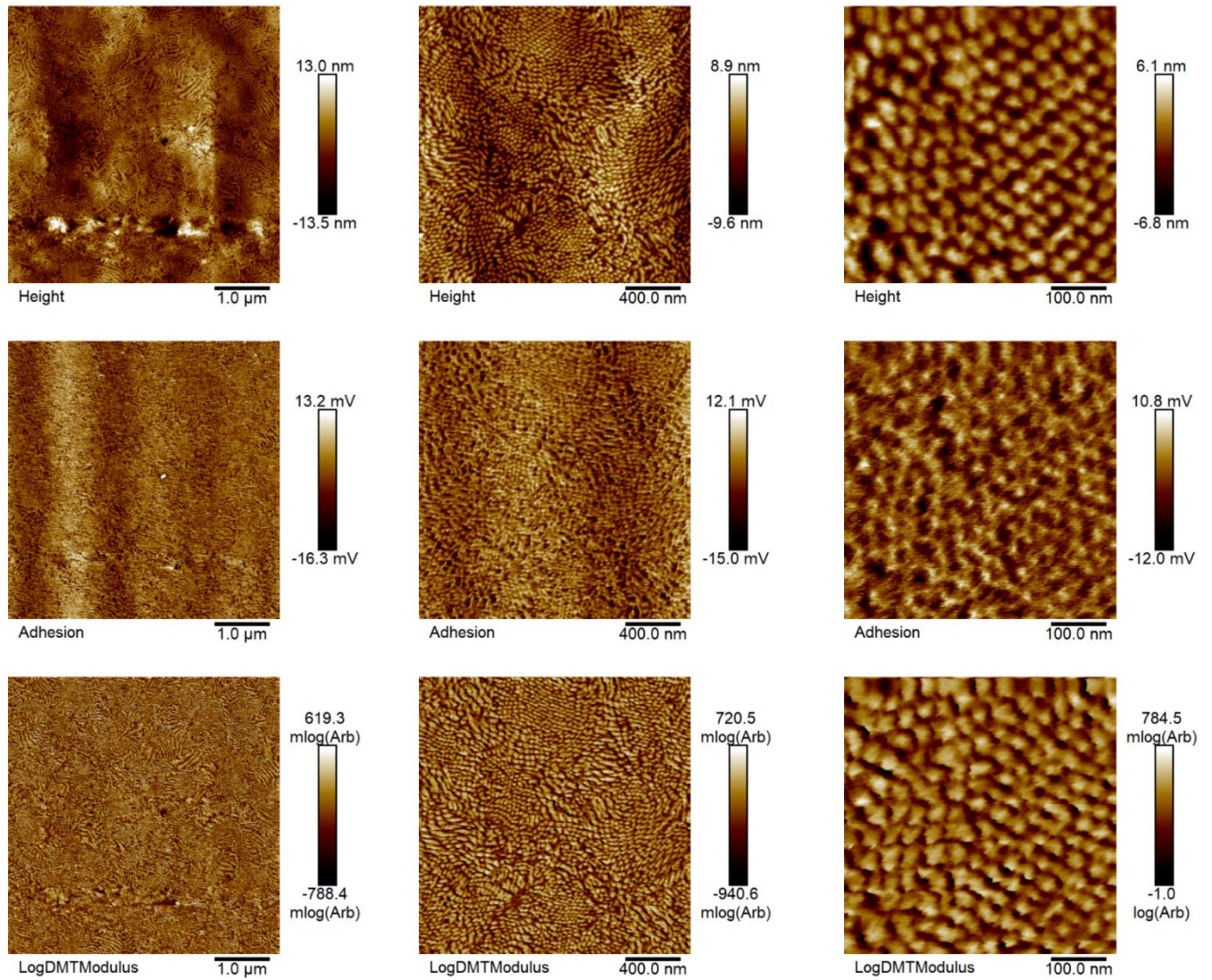


Figure 25 : Analyse AFM du copolymère $[A-B_{16k}-A]_{32k}$ (IA 166, $F_{v,PMYrc}=0.69$).

La courbe SAXS du film du copolymère triblocs IA 166 (Figure 26) préparé par dépôt de solvant et traitement thermique à 140°C (au-dessus de la température de transition vitreuse des deux blocs), confirme la présence d'une structuration dont le premier ordre $q^*= 0,0213 \text{ \AA}^{-1}$ indique une distance moyenne entre les domaines d'environ 34 nm. Des ordres supérieurs à $0,0441 \text{ \AA}^{-1}$ et $0,0783 \text{ \AA}^{-1}$ ne permettent pas de distinguer une morphologie précise, ce qui pourrait traduire une superposition de deux morphologies.

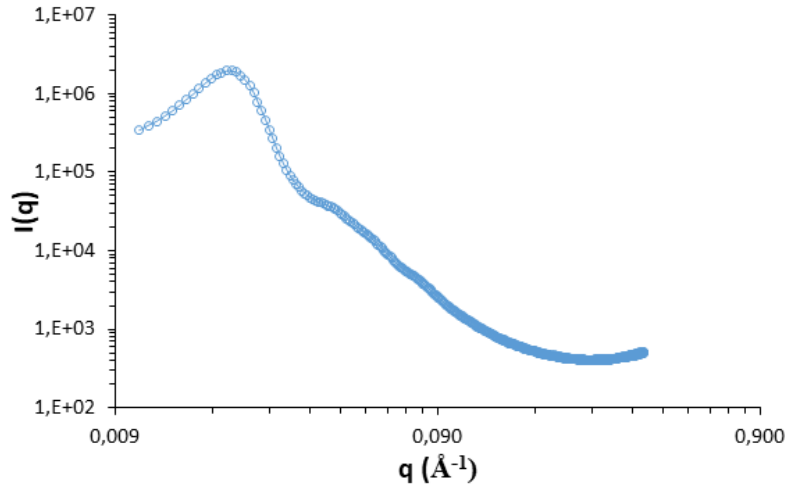


Figure 26 : Analyse SAXS (Equipement SAXS N°1) du copolymère $[A-B_{16k}-A]_{32k}$ (IA166, $F_{v,PMYrc}=0.69$).

Dans cette étude nous avons préparé un copolymère triblocs $P(\text{MMA-co-S-co-PLA-HEA})-b\text{-PMYrc}-b\text{-P}(\text{MMA-co-S-co-PLA-HEA})$ avec succès. En effet, les analyses du copolymère purifié révèlent un polymère mal défini et les analyses SAXS et AFM ont révélé la présence d'une nano-séparation de phase. Comme dans le chapitre précédent, nous avons positionné le copolymère $P(\text{MMA-co-S-co-PLA-HEA})-b\text{-PMYrc}-b\text{-P}(\text{MMA-co-S-co-PLA-HEA})$ IA166 de fraction volumique 58 % en bloc central PMYrc, dans un diagramme théorique reporté pour des copolymères triblocs ABA de dispersité élevée¹⁸ (Figure 27). De ce diagramme, il pourrait être attendu une phase lamellaire ou cylindrique. Nous rappelons que le paramètre de Flory – Huggins χ (Contribution enthalpique au système) n'est pas connu pour notre système PMYrc / $P(\text{MMA-co-S-co-PLA})$ donc nous avons positionné nos copolymères uniquement selon l'axe des fractions volumiques. De plus, il faut noter que le copolymère IA166 n'est pas exactement un copolymère triblocs ABA puisque l'insertion du macromomère PLA-HEA induit des greffons dans le bloc externe.

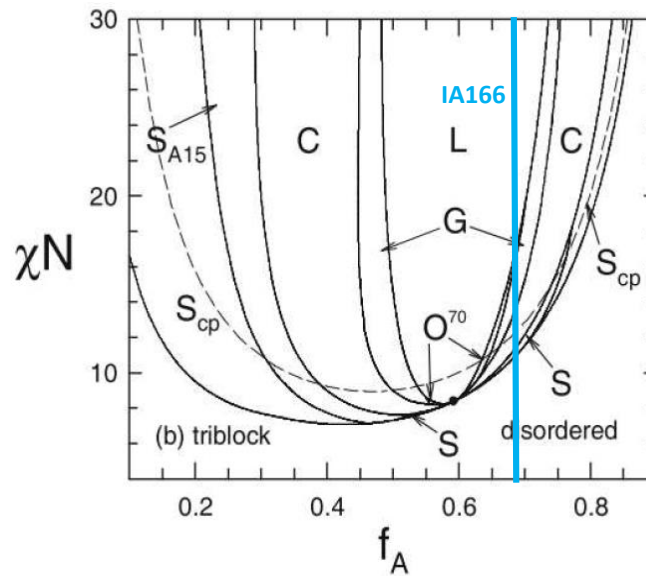


Figure 27 : Diagrammes de phases en fondu du copolymère tribloc $[A-B_{16k}-A]_{32k}$ (IA166, $F_{v,PMMyrc}=0.44$) en fonction fraction volumique du PMyrc (f_A). Les phases ordonnées sont lamellaires (L), cylindriques (C), bcc sphériques (S), sphériques fermées (S_{cp}), A15 sphériques (S_{A15}), gyroïdes (G) et Fddd (O^{70}). Les régions de coexistence diphasique sont ignorées et les points critiques sont marqués par des points solides. Les courbes en pointillés indiquent les ODT pour les mélanges monodisperses.¹⁸

V.4.Synthèse des copolymères diblocs poly(D,L-lactide)-b-poly(myrcène) (PLA-b-PMMyrc)

Les copolymères séquencés biocompatibles basés sur un bloc de polyester aliphatique, tel que le polylactide (PLA) ont reçu une grande attention au cours des dernières années pour les applications biomédicales, telles que l'encapsulation des médicaments et l'ingénierie tissulaire. Le meilleur exemple est probablement les copolymères polylactide-b-polyéthylène glycol (PLA-b-PEG) qui ont été largement étudiés en tant que particules micellaires pour l'encapsulation et la libération de médicaments et ainsi dans l'ingénierie tissulaire.¹⁹ D'autres architectures de copolymères à blocs constituées d'un bloc polyester aliphatique et d'un bloc polymère vinylique, ont déjà été rapportées pour le poly (méthacrylate de méthyle),²⁰ poly (N-isopropylacrylamide),²¹ poly (acide acrylique),²² ou même poly (N-vinylpyrrolidone).²³

Ces copolymères à blocs peuvent être facilement obtenus grâce à la combinaison de la polymérisation par ouverture de cycle (POC) et de la polymérisation radicalaire contrôlée (CRP). En effet, plusieurs méthodes de polymérisations radicalaires contrôlées ont été décrites dans la littérature, comme la polymérisation radicalaire par transfert d'atomes (ATRP), le

transfert de chaîne d'addition-fragmentation réversible (RAFT) et la polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP).^{4, 20-22} Les macro-alcoxyamines à base de poly(D, L-lactide) (PLA) ou de poly(ϵ -caprolactone) (PCL) à base de SG1 ont été synthétisées et utilisées comme macro-amorceur pour la polymérisation (NMP) de 2-hydroxyéthyl (méth) acrylate (HE (M) A) pour obtenir les copolymères séquencés poly (lactide)-*b*-pol(2-hydroxyéthyl (méth) acrylate) (PLA-*b*-PHMA) ou poly(ϵ -caprolactone)-*b*-poly(2-hydroxyéthyl(méth)acrylate) (PCL-*b*-PHMA) correspondants, et poly (lactide)-*b*-pol(2-hydroxyéthylacrylate) (PLA-*b*-PHEA).⁴ La polymérisation NMP est considérée comme attrayante pour l'environnement par rapport à l'ATRP et au RAFT et peut être avantageux en ce qui concerne les applications dans les biomatériaux.⁴

Ainsi, dans le présent travail, nous avons exploité la combinaison entre la ROP et la NMP pour la préparation de copolymères à blocs PLA-*b*-PMyrc. Notre stratégie repose sur l'addition 1,2 du BB sur les polyesters aliphatiques PLA-HEA pour obtenir les macro-alcoxyamines polyester à base de SG1 correspondantes (PLA-SG1) qui seront utilisés comme amorceur de la technique NMP pour constituer le bloc PMyrc. L'avantage de cette approche par rapport à la stratégie à double amorceur repose sur la possibilité de préparation relativement facile des architectures plus complexes telles que les copolymères triblocs ABA, et de pouvoir utiliser des polyesters aliphatiques commerciaux présentant des groupes hydroxyles terminaux qui permettent de générer facilement la fraction acrylate au bout de leurs chaînes par simple réaction avec le chlorure d'acryloyle par exemple.⁴ Le potentiel de notre approche est illustré par la synthèse de copolymères séquencés à base de PLA-*b*-PMyrc. Le β -myrcène (Myrc) est en effet, largement étudié comme monomère dans la polymérisation NMP pour la synthèse des copolymères triblocs,¹ en raison de son caractère biosourcé.² Le polyester aliphatique (PLA) a été également un candidat de choix dans ce domaine en raison de sa biodégradabilité et son caractère biosourcé. La stratégie décrite ici combine les propriétés des deux polymères bisourcés PMyrc et PLA au sein d'un copolymère diblocs.

V.4.1. Synthèse de la macro-alcoxyamine PLA-SG1 par addition 1,2 du BB sur PLA-HEA

Notre stratégie pour obtenir des copolymères séquencés aliphatiques PLA-*b*-PMyrc a été basée sur la synthèse de polyester macro-alcoxyamines à base de SG1 (PLA-SG1) (Figure 28). Cette méthodologie est basée sur la modification d'un PLA-HEA par addition 1,2-intermoléculaires (IRA) du BlocBuilder pour obtenir la macro-alcoxyamine PLA-SG1 correspondante. Le PLA-

HEA a été obtenu par POC du D, L-lactide avec de l'acrylate de 2-hydroxyéthyle comme amorceur et Sn(Oct)₂ et Bi(OTf)₃ comme catalyseurs dans du toluène (voir la partie précédente de ce chapitre). La Figure 28 montre que l'addition 1,2 du BB sur le PLA-HEA conduit au PLA terminé par SG1 (PLA-SG1). La réaction a été effectuée dans le toluène à 100 °C avec utilisation d'un excès du BlocBuilder (BB) pour assurer une totale addition.

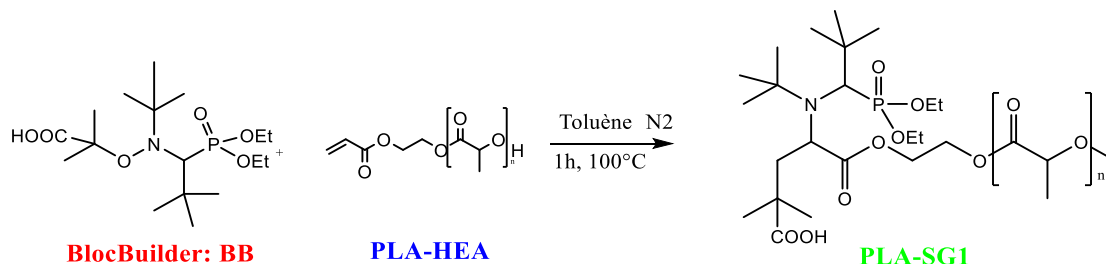


Figure 28 : Réaction globale de l'addition 1,2 par le blocbuilder (BB) sur le macro-monomère PLA-HEA

Nous avons réalisé dans cette étude deux expériences (Tableau 9) de l'addition 1,2 du BB sur deux macro-monomères PLA-HEA différents IA42 et IA70 (voir partie précédente). En effet, nous avons réalisé deux expériences avec un excès du BB par rapport au PLA-HEA de 10 pour la première manipulation (IA77) et 5 pour la deuxième expérience IA84, pour garantir une substitution totale des protons vinyliques du PLA-HEA. Le Tableau 9 rassemble les conditions initiales de ces deux réactions d'addition 1,2.

Tableau 9: Conditions initiales de l'addition 1,2 sur le macro-monomère PLA-HEA (IA42 et IA70) par BlocBuilder (BB) à 100°C pendant 1 h.

Code	PLA-HEA ^a	[BB] ₀ (mol.L ⁻¹)	Mn (PLA-HEA) ^b (g.mol ⁻¹)	n ₀ (BB)/ n ₀ (PLA-HEA) ^c
IA77	IA42 (DP _{th} =56)	4.8 x 10 ⁻⁴	2476	10
IA84	IA70 (DP _{th} =60)	2.8 x 10 ⁻⁴	3498	5

^aPLA-HEA : le macro-monomère utilisé pour l'addition 1,2 du BB (voir la synthèse partie V.2). ^bMn : masse molaire mesuré par la chromatographie SEC (SEC/ Analyse logiciel OmniSEC - calib Polystyrène dans THF). ^cExcès de BB (équival / double liaison).

La fonctionnalisation PLA-HEA a été confirmée par analyse RMN 1H du polymère précipité dans le méthanol (Figure 29). En effet, le spectre RMN 1H du produit obtenu, montre la disparition totale des protons vinyliques du HEA (5,5-6,5 ppm) et l'apparition de ceux du t-butyle du SG1 (1-1,2 ppm) avec une bonne corrélation des d'intégrales des protons t-butyle du SG1 (1-1,2 ppm) avec ceux de CH (proton b) du squelette PLA (5-5,3 ppm).

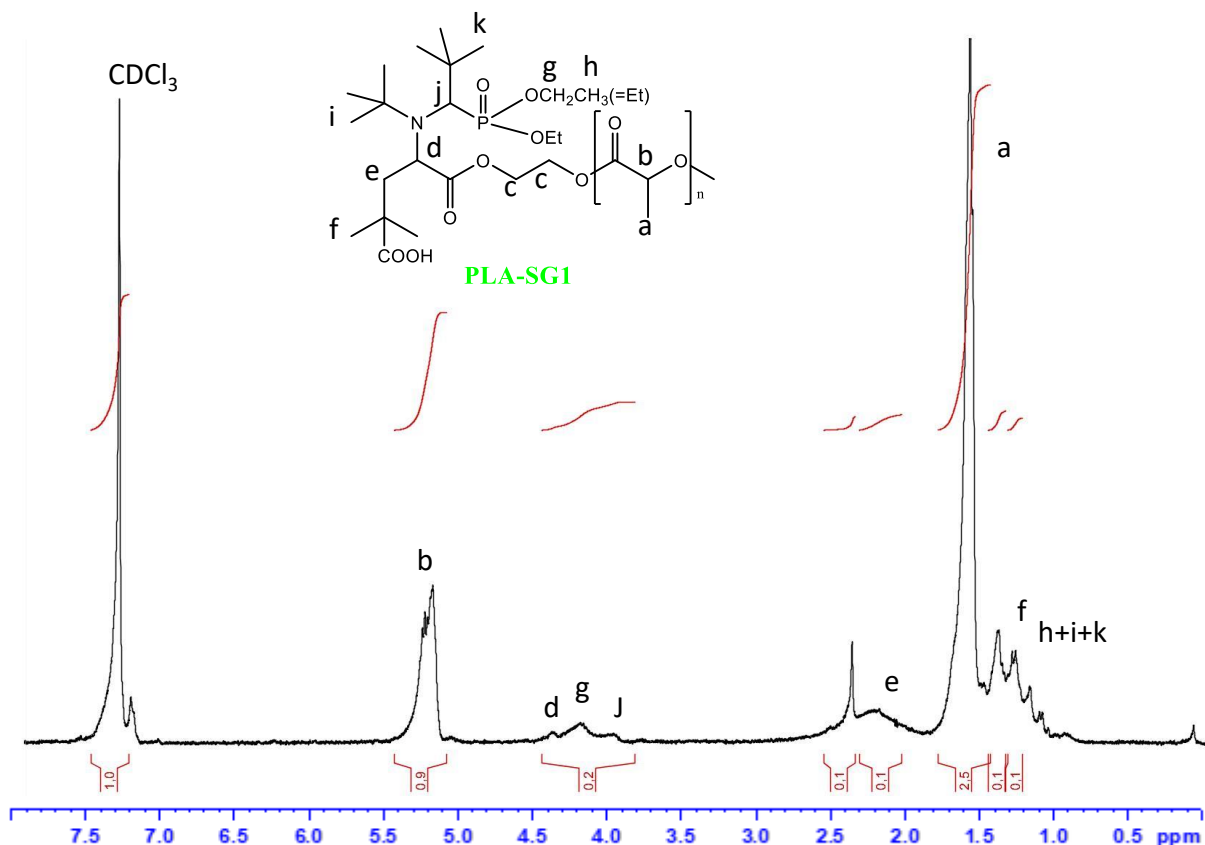


Figure 29: Spectre RMN1H de polymère IA77 dans CDCl₃.

Cependant les analyses RMN DOSY (Figure 30) montrent qu'il existe un mélange des polymères avec des coefficients de diffusion différents. Ceci est dû probablement à la présence de la fraction PLA-EOH, neutre vis-à-vis du BB, en plus du PLA-HEA comme montré précédemment, lors de la synthèse du PLA-HEA. En effet, l'addition 1,2 du BB ne se produit qu'avec le PLA-HEA alors que le PLA-EOH reste inchangé et il est très difficile de l'éliminer étant donné qu'il précipite dans le même solvant que le PLA-SG1.

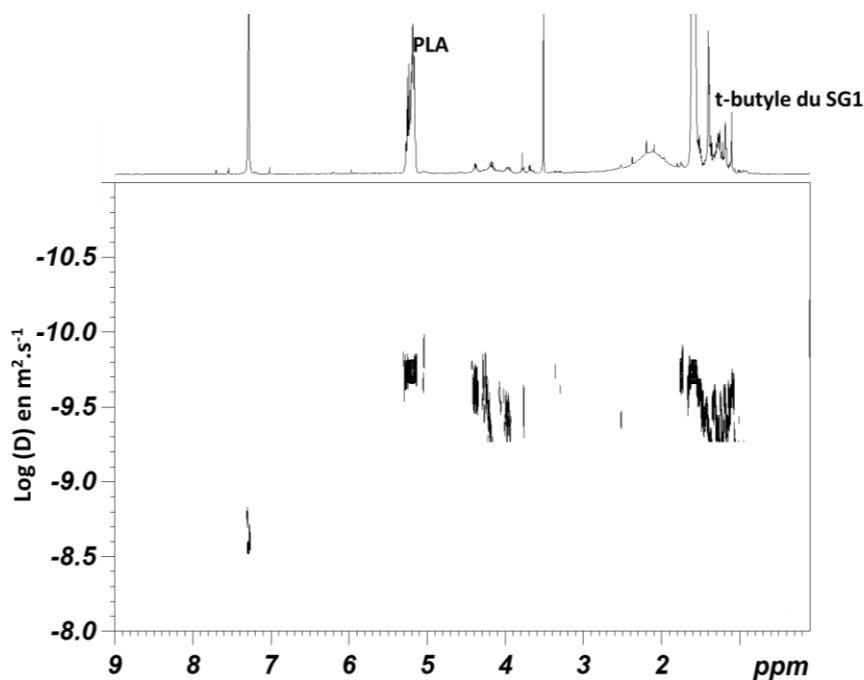


Figure 30 : RMN DOSY de PLA-SG1 (IA77) dans $CDCl_3$.

Le Tableau 10 montre les résultats obtenus après l'addition 1,2 du BB sur les macro-monomères PLA (IA42 et IA70).

Tableau 10: L'addition 1,2 du BlocBuilder (BB) sur le macro-monomère PLA-HEA (IA42 et IA70) à 100°C pendant 1 h.

Code	PLA-HEA ^a	DP _{ex2} ^b	DP _{ex3} ^c	DP _{ex4} ^d	DP _{ex2} / DP _{ex4}
IA77	IA42	65	62	26	2.5
IA84	IA70	90	88	92	1.0

^aPLA-HEA : le macro-monomère utilisé pour l'addition 1,2 du BB (voir la synthèse partie V.2). ^bDP_{ex2} : degré de polymérisation calculé par rapport au CH₂ au bout de chaîne de PLA-HEA (équation 25 chapitre VI). ^cDP_{ex3} : degré de polymérisation calculé par rapport au CH₂ au bout de la chaîne du macro-monomère (équation 26 chapitre VI). ^dDP_{ex4} : degré de polymérisation de l'addition 1,2 de BB sur le macro-monomère PLA-HEA (équation 27 chapitre VI).

L'analyse des résultats du Tableau 12 indique la présence d'un faible pourcentage de fonctions vinyliques résiduelles par rapport aux signaux du BlocBuilder (BB), après plusieurs précipitations dans le méthanol à froid, principalement dans le cas IA77 (excès 10 de BB). En

revanche, après diminution de cet excès du BB nous sommes arrivés à éliminer tous les produits résiduels. Dans ce cas nous sommes arrivés à fonctionnaliser tous les vinyliques de PLA-HEA ce qui a conduit à une valeur de DP_{ex4} calculée sur la base des protons de l'alcoxyamine terminale proche de celle du DP_{ex2} calculée à partir des protons éthyléniques CH_2-CH_2 de la fonction initiale HEA, après deux précipitations.

V.4.2. Préparation des copolymères diblocs PLA-*b*-PMyrc à partir de macro-alcoxyamine PLA-SG1

Comme nous avons déjà signalé l'objectif de cette partie est de valoriser des monomères terpéniques biosourcés pour synthétiser des copolymères diblocs de type AB à base de PMyrc et PLA. Ces polymères à bloc présentent un intérêt industriel par leur capacité de créer une nano-séparation de phases conduisant à des matériaux polymères présentant des propriétés mécaniques exceptionnelles. L'élaboration des copolymères diblocs PLA-*b*-PMyrc de manière simple a été réalisée selon la méthodologie de synthèse développée dans la Figure 31. La première partie de ce schéma repose sur la synthèse de PLA-SG1 (voir la partie précédente) suivi d'une polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) en solution (toluène) du myrcène. Cette polymérisation a été réalisée dans les conditions expérimentales dans le Tableau 11 et le mode opératoire développé dans le chapitre VI. Le Tableau 11 montre les conditions initiales des différentes manipulations réalisées. En effet, les résultats obtenus montrent des conversions comprises entre 42 et 57 % pour les différentes synthèses. Le spectre RMN 1H (dans $CDCl_3$) du copolymère à blocs purifié par précipitation dans le méthanol à froid est présenté sur la Figure 32. Les caractéristiques des pics des deux blocs sont observées et le degré de polymérisation DP_{thB} du bloc PMyrc a été déterminé à partir des calculs d'intégration des pics caractéristiques de PMyrc. Comme dans le cas du PLA-SG1 la RMN DOSY (Figure 33) montre que on a en plus du produit désiré la présence du PLA résiduel. En effet, le PLA résiduel est probablement le PLA-ETOH inactif vis à vis des différents réactifs utilisés lors du procédé de synthèse du polymère à blocs PLA-*b*-PMyrc.

(D, L-Lactide) dans le bloc externe

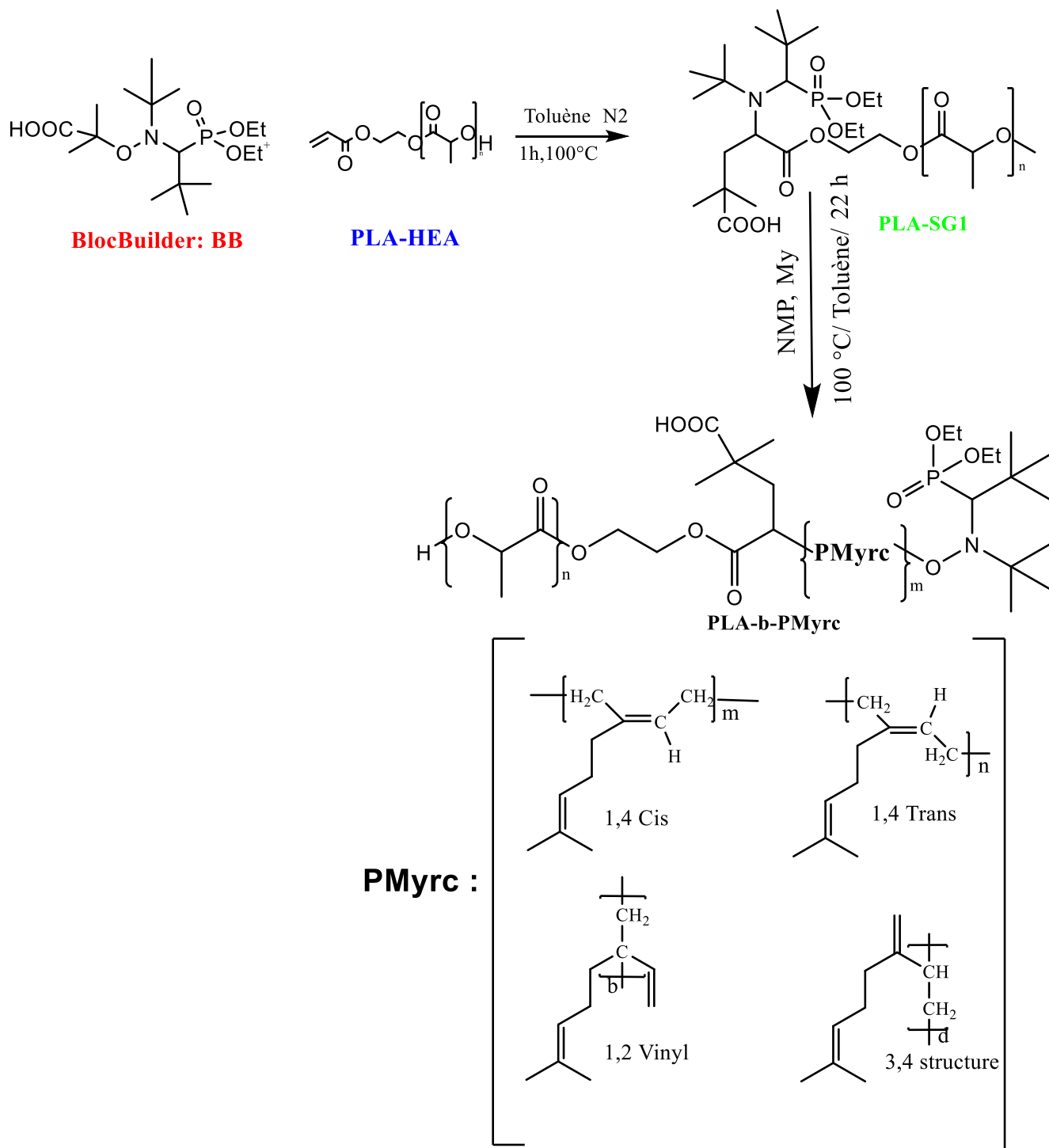


Figure 31 : Méthodologie de synthèse pour la formation des copolymères diblocs PLA-b-PMyrc à base de PLA

(D, L-Lactide) dans le bloc externe

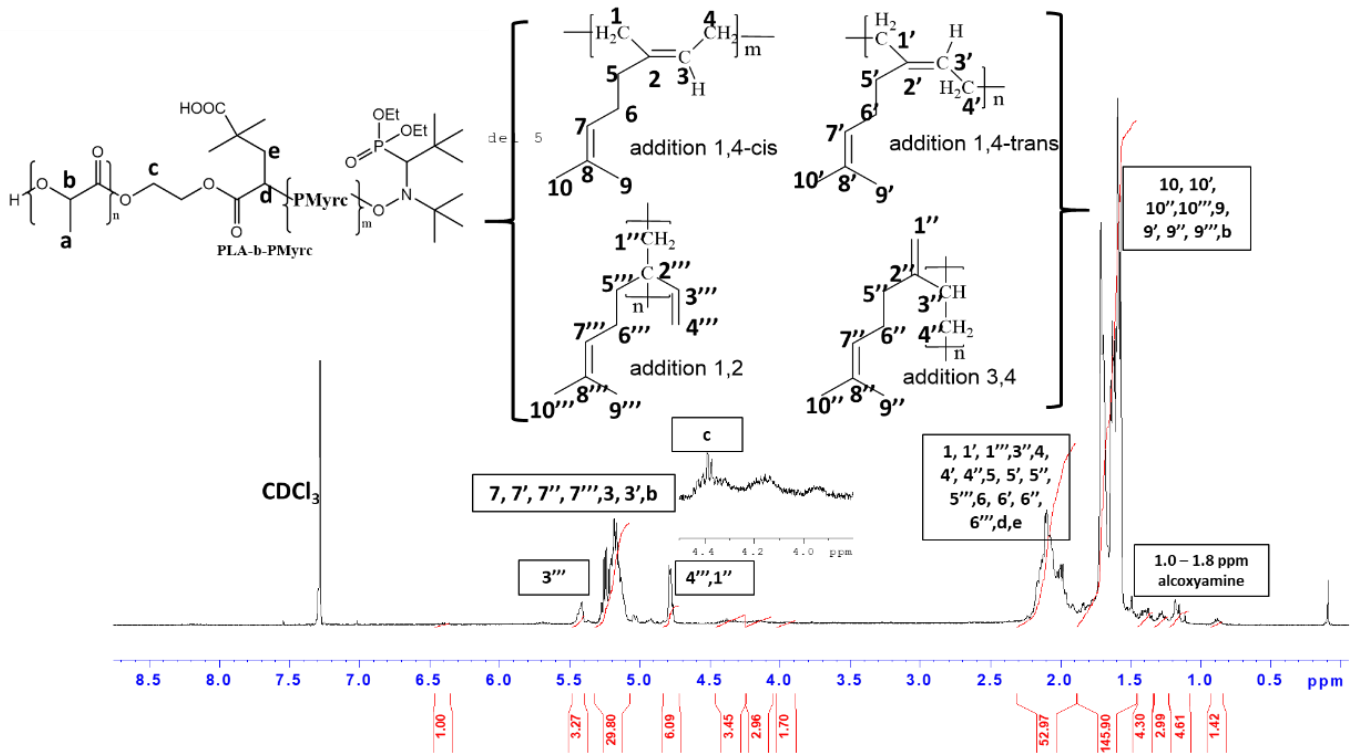


Figure 32 : Spectre RMN 1H de PLA-diSG1 (IA84), BB, myrcène et PLA-b-PMMyrc (IA91) dans CDCl₃.

Tableau 11 : Conditions initiales de synthèse des copolymères diblocs PLA-*b*-PMyrc (A-B) à base de PLA obtenus à partir des précurseurs de macro-alcoxyamine PLA-SG1 à température 100 °C.

Code	[Myrc] ₀ /[alcoxyamine] ₀ ^a	Alcoxyamine	Mn (PLA-SG1) (g.mol ⁻¹)	Conversion ^b (%)	DP _{thA} ^c (bloc A)	DP _{thB} ^d (bloc B)	M _{nthB} (g.mol ⁻¹)	r ^e	[alcoxyamine] (mol.L ⁻¹)	Etalon interne ^f (w:w)	Temps (h)
IA91	256	PLA-SG1 (IA77)	2476	57	100	151	23256	0.03	2.52 x 10 ⁻⁰²	Toluène (0.28 :4)	20
IA111	346	PLA-SG1 (IA84)	3498	42	100	146	19856	0.02	1.9 x 10 ⁻⁰²	Toluène (0.75 :10)	24

^a [M]₀/[alcoxyamine]₀= DP_{th} : le degré de polymérisation visé. ^b la conversion de la polymérisation calculé par RMN

1H. ^c DP_{thA}= [M]₀/[alcoxyamine]₀ × Conversion le degré de la polymérisation théorique pour le bloc A (bloc PLA). ^d DP_{thB}= [M]₀/[alcoxyamine]₀ × Conversion le degré de la polymérisation théorique pour le bloc B (bloc PMyrc). ^e r = [SG1]/[Alcoxyamine]. ^f w:w= rapport massique "Solvant (étalon interne): Monomère".

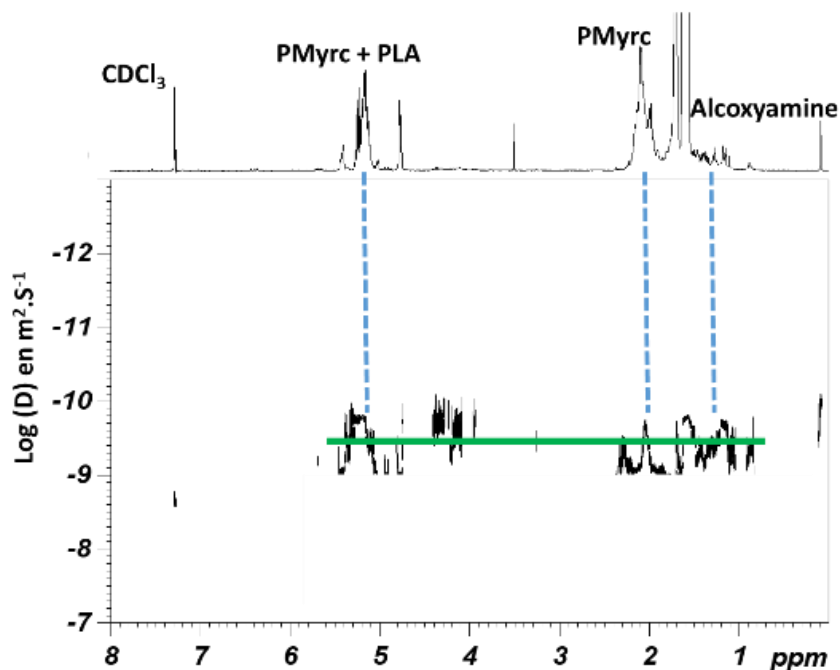


Figure 33 : RMN DOSY du copolymère dibloc PLA-*b*-PMY (IA91)

L'analyse des masses molaires des polymères par SEC montre que la réaction de polymérisation n'est pas contrôlée, étant donné que les valeurs de Mn_{sec} sont très inférieures aux Mn_{th} ($Mn_{th}/Mn_{SEC} = 4$ à 6) (Tableau 12).

L'analyse DSC du polymère obtenu (Figure 34) montre la présence de deux T_g ce qui peut suggérer l'existence de copolymère diblocs ou la présence de deux homopolymères. La DSC seule ne permet pas de discriminer les deux scénarios. Néanmoins, nous pouvons noter qu'il n'y a pas eu ajout d'amorceur autre que le PLA-SG1 pour justifier de la présence d'un homopolymère de PMYrc et l'autopolymérisation thermique du myrcène n'a pas été décrite dans la littérature à notre connaissance. La polymérisation du myrcène étant effective (40-55 % de conversion), on peut suggérer que l'amorçage a lieu par dissociation thermique de la macroalcoxyamine PLA-SG1. Enfin, les dispersités finales des polymères obtenus sont de l'ordre de 1,6. Les études structurales ultérieures nous aideront à examiner la réelle formation de copolymère à blocs.

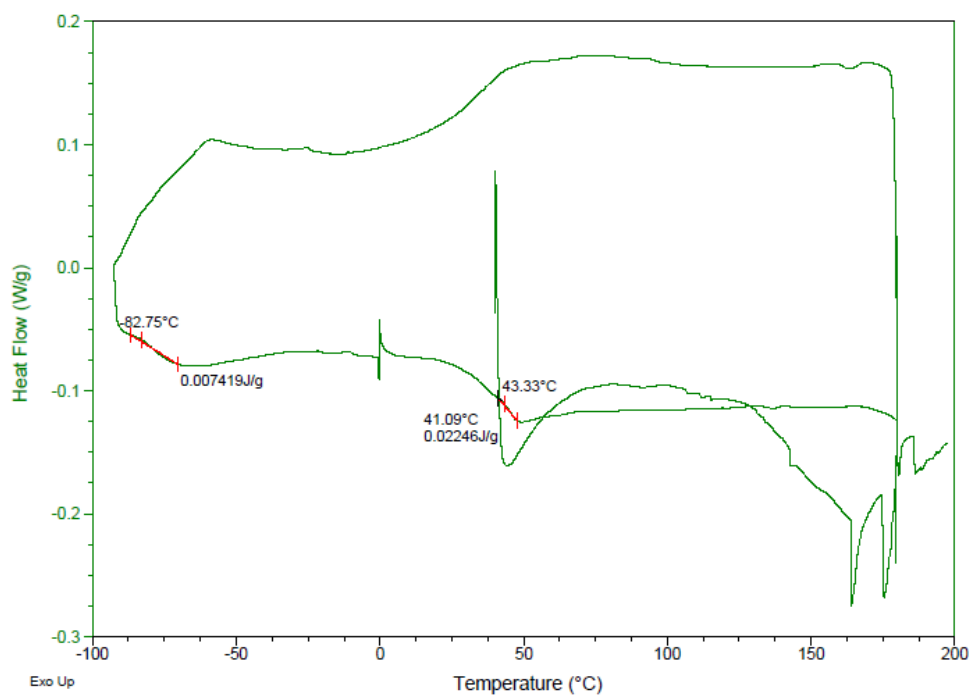


Figure 34 : Calorimétrie différentielle à balayage de PLA-*b*-PMMyrc (IA91)

Tableau 12 : Caractéristiques des copolymères diblocs PLA-*b*-PMyrc (A-B) à base de PLA obtenus à partir des précurseurs de macro-alcoxyamine PLA-SG1 à température 100 °C.

Code	M _{thB} (g.mol ⁻¹)	M _n ^a (g.mol ⁻¹)	Đ	M _n Theo/M _n SEC	T _{gB} (°C)	T _{gA}	F _{m,PMyrc} ^b	F _{v,PMyrc} ^c	Copolymère
IA91	23256	5518	1.62	4,2	-82	43	0.51	0.66	[A-B] _{5k}
IA111	19856	3742	1.65	5,3	-80	17	0.39	0.68	[A-B] _{3k}

^aM_n : masse molaire mesurée par la chromatographie SEC (N°1, SEC/ Analyse logiciel OmniSEC - calib Polystyrène dans THF. ^bfraction massique initial du PMyrc (Équation 20). ^cfraction volumique du PMyrc (Équation 18).

Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et intégrant du poly
(D, L-Lactide) dans le bloc externe

Les fractions volumiques du PMyrc et PLA sont calculées en utilisant les équations suivantes :

Équation 18 :

$$F_{v,PMyrc} = \frac{\frac{F_{m,PMyrc}}{d_{PMyrc}}}{\frac{F_{m,PMyrc}}{d_{PMyrc}} + \frac{F_{m,PLA}}{d_{PLA}}}$$

Équation 19 :

$$F_{v,PLA} = \frac{\frac{F_{m,PLA}}{d_{PLA-HEA}}}{\frac{F_{m,PMyrc}}{d_{PMyrc}} + \frac{F_{m,PLA}}{d_{PLA}}}$$

Sachant que d_{PMyrc} et d_{PLA} sont les densités de PMyrc et PLA. Les fractions massiques du PMyrc et du PLA sont calculées en utilisant les équations 20 et 21. Il est important à noter ici l'impossibilité de déterminer la fraction en PLA dans le copolymère par RMN du proton comme décrit dans la partie sur la synthèse du copolymère tribloc à base du PMyrc, PMMA, PS et PLA-HEA de ce chapitre, la superposition des signaux du PLA-HEA avec les signaux des autres unités du copolymère. Les fractions massiques dans le copolymère ont été estimées à partir des fractions massiques initiales du mélange de monomères et la conversion en chacun des monomères.

Équation 20 :

$$F_{m,PMyrc} = \frac{m_{Myrc,0}}{m_{Myrc,0} + m_{PLA,0}} \times X_{PMyrc}$$

Équation 21 :

$$F_{m,PLA} = \frac{m_{PLA,0}}{m_{Myrc,0} + m_{PLA,0}}$$

Sachant que X_{Myrc} (Tableau 11) est la conversion du monomère myrcène.

V.4.2.1. Structuration par analyse SAXS du copolymère dibloc PMyrc-*b*-PLA

Avant de faire des analyses de structuration, nous avons réalisé des tests de miscibilités entre le PLA et le PMyrc. La Figure 35 montre la variation de la Tg avec la composition du mélange pour les mélanges PLA (Natureworks ; Mw= 55 000 g.mol⁻¹ et Tg= 61 °C) / PMyrc. En effet, le PLA et PMyrc sont non miscibles car pour les rapports en PLA-PMyrc 10-90,25-75,50-

50,75-25, la Tg du mélange ne varie pas proportionnellement à la fraction massique de PMyrc (courbe bleu) mais reste constante autour de 50°C. Ceci semble confirmer la non miscibilité entre PLA et PMyrc en accord avec la littérature.²⁴ Néanmoins, nous aurions dû observer la seconde Tg du PMyrc. Comme reporté dans le chapitre 3, cette Tg est très faible, proche de -80°C et donc si la mesure a été réalisée à partir de -90°C, il se peut que cette Tg soit difficile à observer. Il est à noter que pour le mélange contenant 90 % massique de PMyrc, c'est la Tg de ce PMyrc qui est visible et celle du PMMA qui est difficile à détecter.

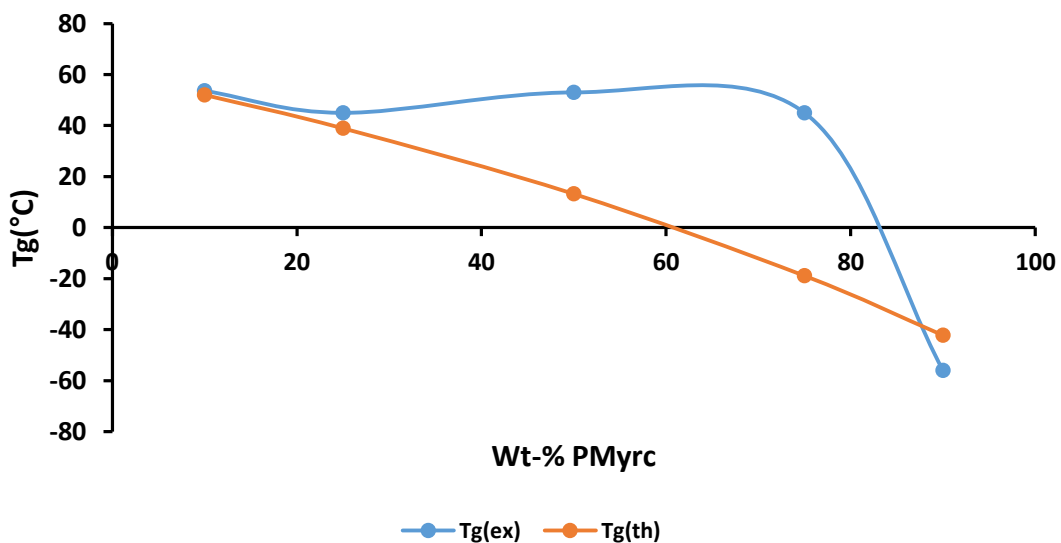


Figure 35 : Variation de la Tg avec la composition du mélange pour les mélanges PLA / PMyrc.

Malgré les problèmes rencontrés dans les différentes étapes de synthèse des copolymères diblocs PMyrc-*b*-PLA (ROP du D,L-Lactide, addition 1,2 de BB sur PLA-HEA et polymérisation NMP du myrcène), nous avons analysé par SAXS le film formé par le copolymère dibloc PLA-*b*-PMyrc (IA91) pour avoir une information sur sa structuration en préparant un film par voie solvant (voir l'élaboration de film en chapitre VI). Dans le cas du copolymère IA91, le spectre SAXS du copolymère dibloc représenté sur la Figure 36 a été obtenu après un traitement thermique à 100°C (au-dessus de la température de transition vitreuse des deux blocs), une nano structuration a été révélée par la présence d'un ordre de diffusion q^* (q^* étant la norme du vecteur d'onde dans l'espace réciproque). Pour confirmer la structure nous avons essayé l'AFM, malheureusement nous n'avons pas réussi à faire des films (film est trop cassant) pour AFM qui nécessite un film avec une épaisseur plus grande que dans le cas de l'analyse SAXS. Ces résultats confirment que les copolymères diblocs préparés

Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et intégrant du poly (D, L-Lactide) dans le bloc externe

montrent une incompatibilité des deux blocs et ainsi la capacité de ces copolymères diblocs PLA-*b*-PMyrc à former des nanophases ségréguées.

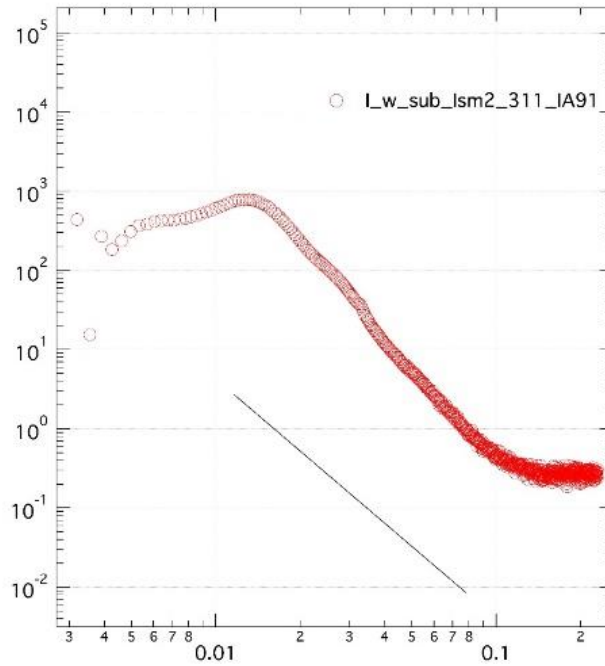


Figure 36 : Courbes de diffusion de rayon-X aux petits angles (SAXS, Equipement SAXS N°2) de copolymère dibloc [A-B]_{sk} (IA91, $F_{v, PMyrc} = 66$) préparé par voie solvant.

Pour comparer ces résultats expérimentaux à la théorie, nous avons positionné la fraction volumique du copolymère IA91, dans un diagramme théorique reporté pour un copolymère dibloc A-B de dispersité élevée ¹⁸(Figure 37). Nous rappelons que le paramètre de Flory – Huggins χ (Contribution enthalpique au système) n'est pas connu pour notre système PMyrc / PLA donc nous avons positionné nos copolymères uniquement selon l'axe des fractions volumiques. Le copolymère IA91 de fraction volumique en bloc PMyrc est 66 % se positionne dans une phase lamellaire.

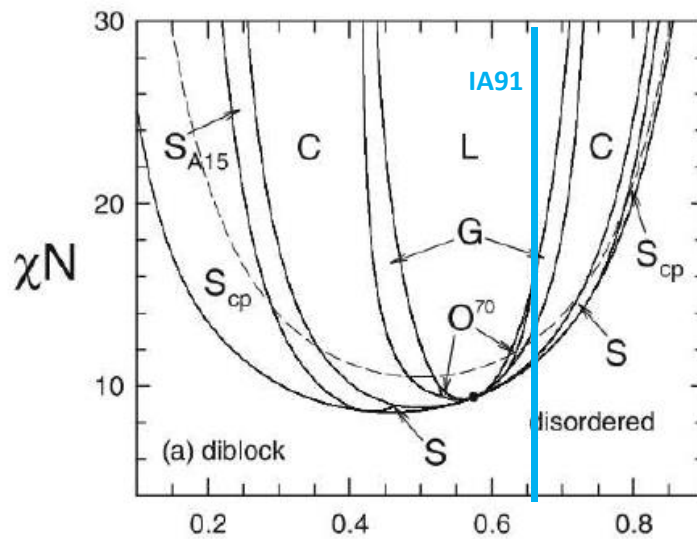


Figure 37 : Diagrammes de phases en fondu du copolymère dibloc $[A-B]_{5k}$ (IA91, $F_{v,PMYrc} = 66$) en fonction de la fraction volumique du PMyrc (f_A). Les phases ordonnées sont lamellaires (L), cylindriques (C), bcc sphériques (S), sphériques fermées (S_{cp}), A15 sphériques (S_{A15}), gyroïdes (G) et Fddd (O^{70}). Les régions de coexistence diphasique sont ignorées et les points critiques sont marqués par des points solides. Les courbes en pointillés indiquent les ODT pour les mélanges monodisperses.¹⁸

V.5. Conclusion générale

Dans ce chapitre, notre objectif était la synthèse des copolymères dibloc et triblocs à base de PMyrc et de PLA. Dans un premier temps nous sommes intéressés à l'obtention des polymères PLA-HEA réactifs, par polymérisation par ouverture de cycles (POC) du D,L-lactide en présence du 2-hydroxyéthyle acrylate (HEA) comme amorceur et $Sn(Oct)_2$ et $Bi(OTf)_3$ comme catalyseurs. En effet, le 2-hydroxyéthyle acrylate a été employé en tant qu'amorceur pour la POC du D,L-lactide en présence de $Sn(Oct)_2$ et $Bi(OTf)_3$ dans le toluène à différentes températures et ratio. Ensuite, l'effet de trois facteurs expérimentaux sur la polymérisation de D,L-lactide a été évalué : (i) les rapports molaires des réactifs, (ii) la température de la réaction et (iii) la quantité de catalyseur. La comparaison entre les degrés de polymérisation calculés par RMN1H pour les macro-monomères après précipitation, selon que l'on utilise les protons vinyliques (DP_{ex1}) ou les protons éthyléniques (CH_2-CH_2) (DP_{ex2}) de la fonction hydroxyéthylacrylate (HEA) de l'extrémité de la chaîne PLA, montre un écart entre DP_{ex1} et DP_{ex2} . En effet, l'analyse RMN 1H révèle un défaut de l'intégrale des protons vinyliques, ce qui peut s'expliquer par une polymérisation partielle des macro-monomères durant la POC de D,L-Lactide ou par la présence de réactions secondaires. La première hypothèse peut être

exclue par l'absence d'un signal de coefficient de diffusion plus faible en RMN DOSY. En outre, l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (SEC) des différents polymères obtenus (PLA-HEA) ne révèle pas de bi-population correspondant à la formation du polymère par POC du D,L-LA et à sa polymérisation simultanée. Il faut tout de même noter que les masses molaires moyennes en nombres (M_n) déterminées par SEC de la plupart des polymères (PLA) ont montré que les DP obtenus sont inférieurs à ceux espérés, ainsi qu'à ceux déterminés par RMN 1H. Cependant on a observé parfois des DP , de quelques polymères, supérieurs à ceux visés au départ. Ces résultats montrent l'existence de réactions secondaires de transestérification inter-, intramoléculaires et une hydrolyse partielle de HEA lors de la réaction de polymérisation. Cela a été confirmé par les analyses des polymères par MALDI-TOF.

Les macro-monomères PLA-HEA préparés ont été utilisés dans un premier temps pour la synthèse des copolymères triblocs P(MMA-co-S-co-PLA-HEA)-*b*-PMyrc-*b*-P(MMA-co-S-co-PLA-HEA), malgré la limitation de caractériser ce copolymère pour prouver l'introduction de PLA-HEA dans le bloc externe. Néanmoins le film préparé par voie solvant à partir de ce copolymère tribloc montre une nanoséparation de phase avec une structuration révélée par SAXS et AFM. Ensuite, les PLA-HEA ont été employés pour synthétiser des macro-alcoxyamine poly(D, L-lactide) (PLA) à base de SG1 (PLA-SG1) par addition 1,2 de BlocBuilder (BB) sur le PLA-HEA. Les macro-alcoxyamines PLA-SG1 ont été utilisées en tant que macro-amorceurs pour la polymérisation NMP pour obtenir les copolymères diblocs PLA-*b*-PMyrc. La NMP du Myrc issu de la macro-alcoxyamine PLA-SG1 n'était pas bien contrôlée en présence de ces PLA-SG1. Néanmoins, la caractérisation par SAXS du film élaboré à partir du copolymère PLA-*b*-PMyrc montre une incompatibilité des deux blocs et ainsi la capacité de ces copolymères à former des nanophases ségréguées.

Remerciements :

Les analyses RMN DOSY ont été réalisées par Abdel Khoukh (IPREM)

Les coupes ultramicrotomes analyses AFM ont été réalisées par Virginie Pellerin (IPREM)

Les analyses SAXS (DXPA) ont été réalisées en collaboration avec Jitendra MATA (ANSTO, Australie)

L'analyse des morphologies SAXS et AFM a été réalisée en collaboration avec Laurent Rubatat (IPREM).

V.6. Référence bibliographiques

1. Métafiot, A.; Gagnon, L.; Pruvost, S.; Hubert, P.; Gérard, J.-F.; Defoort, B.; Marić, M., β -Myrcene/isobornyl methacrylate SG1 nitroxide-mediated controlled radical polymerization: synthesis and characterization of gradient, diblock and triblock copolymers. *RSC Advances* **2019**, *9* (6), 3377-3395.
2. Métafiot, A.; Gérard, J.-F.; Defoort, B.; Marić, M., Synthesis of β -myrcene/glycidyl methacrylate statistical and amphiphilic diblock copolymers by SG1 nitroxide-mediated controlled radical polymerization. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2018**, *56* (8), 860-878.
3. Métafiot, A.; Kanawati, Y.; Gérard, J.-F.; Defoort, B.; Marić, M., Synthesis of β -Myrcene-Based Polymers and Styrene Block and Statistical Copolymers by SG1 Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization. *Macromolecules* **2017**, *50* (8), 3101-3120.
4. Clément, B.; Trimaille, T.; Alluin, O.; Gignes, D.; Mabrouk, K.; Féron, F.; Decherchi, P.; Marqueste, T.; Bertin, D., Convenient access to biocompatible block copolymers from SG1-based aliphatic polyester macro-alkoxyamines. *Biomacromolecules* **2009**, *10* (6), 1436-1445.
5. Nicolas, J.; Guillaneuf, Y.; Lefay, C.; Bertin, D.; Gignes, D.; Charleux, B., Nitroxide-mediated polymerization. *Progress in Polymer Science* **2013**, *38* (1), 63-235.
6. Albertsson, A. C.; Varma, I. K., Recent developments in ring opening polymerization of lactones for biomedical applications. *Biomacromolecules* **2003**, *4* (6), 1466-1486.
7. Leenslag, J. W.; Pennings, A. J., HIGH-STRENGTH FIBRES BY HOT DRAWING OF AS-POLYMERIZED POLY(L-LACTIDE). *Polymer communications Guildford* **1987**, *28* (4), 92-94.
8. Maud Save, M. I. S., Alain Soum, Controlled Ring-Opening Polymerization of Lactones and Lactides Initiated by Lanthanum Isopropoxide, 1. *Macromol. Chem. Phys* **2002**, *203*, 889-899.
9. Kricheldorf, H. R., Syntheses of Biodegradable and Biocompatible Polymers by Means of Bismuth Catalysts. *Chemical Reviews* **2009**, *109*(11), 5579-94.
10. Lahcini, M.; Qayouh, H.; Yashiro, T.; Weidner, S. M.; Kricheldorf, H. R., Bismuth-triflate-catalyzed polymerizations of ϵ -caprolactone. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2011**, *212* (6), 583-591.
11. Bian, K.; Cunningham, M. F., Nitroxide-mediated radical polymerization of 2-(dimethylamino)ethyl acrylate and its sequential block copolymerization with styrene and N-butyl acrylate. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2006**, *44* (1), 414-426.
12. Coca, S.; Jasieczek, C. B.; Beers, K. L.; Matyjaszewski, K., Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization. Homopolymerization of 2-hydroxyethyl acrylate. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36* (9), 1417-1424.
13. Behr, A.; Johnen, L., Myrcene as a natural base chemical in sustainable chemistry: a critical review. *ChemSusChem* **2009**, *2* (12), 1072-95.
14. Kim, E. M.; Eom, J. H.; Um, Y.; Kim, Y.; Woo, H. M., Microbial synthesis of myrcene by metabolically engineered *Escherichia coli*. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **2015**, *63* (18), 4606-4612.
15. Hao, X.; Kaschta, J.; Liu, X.; Pan, Y.; Schubert, D. W., Entanglement network formed in miscible PLA/PMMA blends and its role in rheological and thermo-mechanical properties of the blends. *Polymer* **2015**, *80*, 38-45.
16. Bouzouita, A.; Samuel, C.; Notta-Cuvier, D.; Odent, J.; Lauro, F.; Dubois, P.; Raquez, J.-M., Design of highly tough poly(l-lactide)-based ternary blends for automotive applications. *Journal of Applied Polymer Science* **2016**, *133* (19), n/a-n/a.
17. Cousins, D. S.; Lowe, C.; Swan, D.; Barsotti, R.; Zhang, M.; Gleich, K.; Berry, D.; Snowberg, D.; Dorgan, J. R., Miscible blends of biobased poly(lactide) with poly(methyl methacrylate): Effects of chopped glass fiber incorporation. *Journal of Applied Polymer Science* **2017**, *134* (22).

18. Matsen, M. W., Comparison of A-block polydispersity effects on BAB triblock and AB diblock copolymer melts. *Eur Phys J E Soft Matter* **2013**, *36* (4), 9857.
19. Trimaille, T.; Mondon, K.; Gurny, R.; Möller, M., Novel polymeric micelles for hydrophobic drug delivery based on biodegradable poly(hexyl-substituted lactides). *International Journal of Pharmaceutics* **2006**, *319* (1-2), 147-154.
20. Schappacher, M.; Fur, N.; Guillaume, S. M., Poly (methyl methacrylate)-poly (caprolactone) AB and ABA block copolymers by combined ring-opening polymerization and atom transfer radical polymerization. *Macromolecules* **2007**, *40* (25), 8887-8896.
21. You, Y.; Hong, C.; Wang, W.; Lu, W.; Pan, C., Preparation and characterization of thermally responsive and biodegradable block copolymer comprised of PNIPAAm and PLA by combination of ROP and RAFT methods. *Macromolecules* **2004**, *37* (26), 9761-9767.
22. Zhang, Q.; Remsen, E. E.; Wooley, K. L., Shell cross-linked nanoparticles containing hydrolytically degradable, crystalline core domains. *Journal of the American Chemical Society* **2000**, *122* (15), 3642-3651.
23. Le Garrec, D.; Gori, S.; Luo, L.; Lessard, D.; Smith, D. C.; Yessine, M. A.; Ranger, M.; Leroux, J. C., Poly(N-vinylpyrrolidone)-block-poly(D,L-lactide) as a new polymeric solubilizer for hydrophobic anticancer drugs: In vitro and in vivo evaluation. *Journal of Controlled Release* **2004**, *99* (1), 83-101.
24. Zhou, C.; Wei, Z.; Lei, X.; Li, Y., Fully biobased thermoplastic elastomers: synthesis and characterization of poly(L-lactide)-b-polymyrcene-b-poly(L-lactide) triblock copolymers. *RSC Advances* **2016**, *6* (68), 63508-63514.

Chapitre VI : matériels et méthodes

VI.1. Réactifs	250
VI.1.1. Purifications des réactifs	253
VI.1.1.1. Myrcène (Myrc).....	253
VI.1.1.2. D,L-Lactide.....	254
VI.1.1.3. 2-Hydroxyethylacrylate (HEA).....	254
VI.2. Modes opératoires	256
VI.2.1. Copolymère amphiphile à base de terpène utilisé comme stabilisant pour la fonctionnalisation du latex par polymérisation en miniémulsion de myrcène et/ou styrène	256
VI.2.1.1. Synthèse de terpènes fonctionnels DHM-NH ₂ par la chimie d'addition radicalaire de thiol-ène	256
VI.2.1.2. Synthèse du carboxyméthylpullulane (CMP).....	256
VI.2.1.3. Synthèse de CMP greffé avec le terpène DHM-NH ₂	257
VI.2.1.4. Polymérisation en miniémulsion utilisant le copolymère amphiphile CMP-DHM-NH ₂ comme stabilisant	257
VI.2.2. Synthèse de copolymères à base du myrcène par Polymérisation radicalaire contrôlée par nitroxydes (NMP)	259
VI.2.2.1. Synthèse de l'alcoxyamine OEGDA-diSG1.....	259
VI.2.2.2. Synthèse de l'alcoxyamine TMPTA-TriSG1.....	261
VI.2.2.3. Synthèse de l'homopolymère polymyrcène (PMyc-diSG1)	263
VI.2.2.4. Synthèse de l'homopolymère polymyrcène (PMyc-triSG1)	266
VI.2.2.5. Synthèse de copolymères (PMMA-co-S)-b-PMyc-b-(PMMA-co-S).....	266
VI.2.2.6. Synthèse de copolymère en étoile (PMMA-co-S) ₃ -b-PMyc	267
VI.2.2.7. Calculs des fractions volumiques pour les copolymères (PMMA-co-S)-b-PMyc-b-(PMMA-co-S) et (PMMA-co-S) ₃ -b-PMyc	268
VI.2.2.8. Synthèse de PMyc-diSG1 par polymérisation NMP en miniémulsion.....	269
VI.2.3. Synthèse de copolymères diblocs à base d'un bloc polylactide.....	272
VI.2.3.1. Synthèse de PLA-HEA	272
VI.2.3.2. Synthèse de la macro-alcoxyamine PLA-SG1	274
VI.2.3.3. NMP de Macro-Alcoxyamine de PLA-SG1.....	275
VI.2.4. Préparation des films pour analyse SAXS et AFM	275
VI.3. Techniques de caractérisation	276
VI.3.5. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)	276
VI.3.6. Chromatographie d'exclusion stérique	276
VI.3.6.1. Appareillage :	277

VI.3.6.2. Mode opératoire :	277
VI.3.7. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :	279
VI.3.8. Analyse thermogravimétrique (TGA) :	279
VI.3.9. Microscopie à force atomique (AFM) :	279
VI.3.10. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)	280
VI.3.11. Rhéologie :	281
VI.3.12. Analyse des nanostructures	281
VI.3.12.1. Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)	281
VI.4. Annexe-Chapitre III: Polymérisation radicalaire contrôlée du myrcène biosourcé par les nitroxydes.....	283
VI.4.13. Analyse RMN des homopolymères PMyrc	283
VI.4.14. Analyse thermique des homopolymères PMy-diSG1.....	285
VI.4.15. Analyse SEC des homopolymères PMy-diSG1.....	285
VI.5. Annexe-Chapitre IV: Synthèse de copolymère triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpénique.....	287
VI.5.16. Analyse RMN des copolymères triblocs	287
VI.5.17. Analyse thermique des copolymères à blocs	287
VI.5.18. Analyse SEC des copolymères à blocs	291
VI.6. Annexe-Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et à blocs intégrant du poly (D, L-Lactide) dans le bloc externe	292
VI.7. Références bibliographiques	297

VI.1. Réactifs

Les réactifs utilisés sont regroupés dans les tableaux suivants selon leur catégorie : monomères (**Tableau 1**), réactifs fournis par Arkema (**Tableau 2**), réactifs commerciaux (**Tableau 3**) et solvants (**Tableau 4**).

Tableau 1 : Monomères

Ref	Réactifs	Formule / Abréviation	Caractéristiques	
			Origine	Pureté (%) ^a
	Myrcène			
1	(Myrc M100005, Technical grade 80%, stabilisé 1000 ppm BHT)	Myrc	Aldrich	90
2	Méthacrylate de méthyle	MMA	Aldrich	99
3	Acrylate de méthyle	MA	Aldrich	99
4	Styrene	S	Aldrich	99
5	D,L-lactide	LA	Aldrich	99

^apureté exprimée en pourcentage massique (wt.%).

Tableau 2 : Réactifs fournis par Arkema.

Ref	Réactifs	Formule / Abréviation	Caractéristiques	
			Origine	Pureté (%) ^a
6	N-(2-Méthylpropyl)-1-(diéthylphosphono-2,2- diméthylpropyl)-O-(carboxyprop-2- yl)hydroxylamine (BlocBuilder)	BB (BlocBuilder)	Arkema	99
7	2-[N -tertiobutyl-N -(1- diéthoxyphosphoryl- 2,2- diméthylpropyl)aminoxyl]	MONAMS	Arkema	95 – 98
8	N-tert-butyl-N-(1-diethylphosphono-2,2- dimethylpropyl) nitroxide	SG1	Arkema	88,4
9		DIAMINS	Arkema	94 (solution à 47 % massique dans le toluène)
10		DIAMS	Arkema	97 (solution à 84 % massique dans le toluène)

^apureté exprimée en pourcentage massique (wt.%).

Tableau 3 : Réactifs commerciaux.

Ref	Réactifs	Formule / Abréviation	Caractéristiques	
			Origine	Pureté (%) ^a
11	2,6-diméthyl-7-ène-2-ol également appelé dihydromyrcénol	DHM	-	99,5
12	2,2'-azobis (2-éthylpropionitrile)	AIBN	Aldrich	98
13	chlorhydrate de cystéamine	CA	Fluka	98
14	Bicarbonate de sodium	NaHCO ₃	Aldrich	95
15	Triméthylolpropane triacrylate	ABCR	-	95
16	Potassium persulfate	KPS	Aldrich	99
17	Sodium dodecyl sulfate	SDS	Aldrich	98
18	hexadecane	-	Aldrich	99
19	2-Hydroxyethylacrylate	HEA	Aldrich	99
20	Octoate d'étain	Sn(OOct) ₂	Aldrich	98
21	Polystyrène ^b	PS	-	-
22	Diacrylate d'oligo(éthylène glycol) (Mn=250 g.mol ⁻¹ , n=3)	OEGDA	Aldrich	92

^apureté exprimée en pourcentage massique (wt.%). ^bmasse molaire moyenne=300Kg/mol

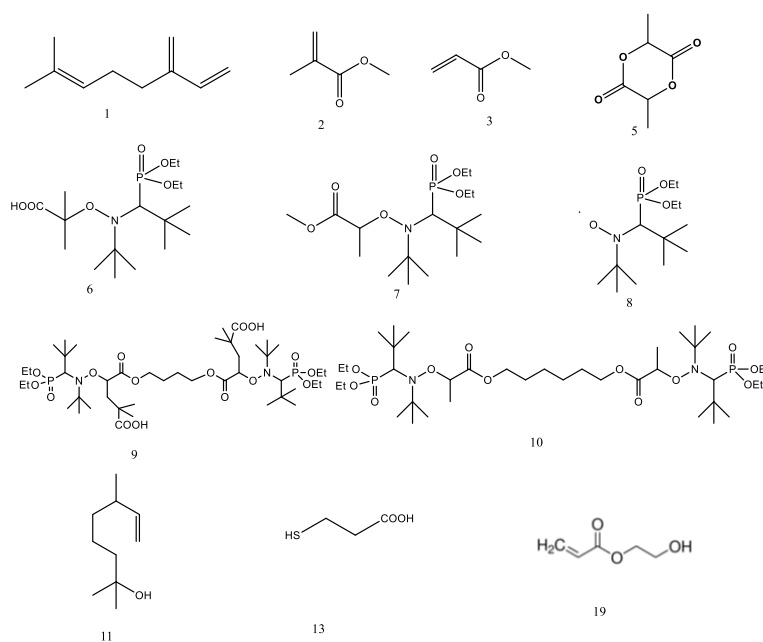


Figure 1 : structures chimique des réactifs

Tableau 4 : Solvants

Ref	Réactifs	Formule / Abréviation	Caractéristiques	
			Origine	Pureté (%) ^a
22	Dimethylsulfoxyde	DMSO	Aldrich	99
23	tert-butanol	Tert-B	Aldrich	99
24	Toluène	Tol	Aldrich	99
25	Méthanol	MeOH	Aldrich	99
26	Acétone	AC	Aldrich	99
27	chloroforme	CHCl ₃	Aldrich	99,8
28	tétrahydrofurane	THF	Aldrich	grade HPLC à 99,9%
29	chloroforme deutérié	CDCl ₃	Aldrich	99,8
30	Dimethylsulfoxyde deutérié	DMSO-d	Aldrich	99
31	Oxyde de deutérium	D ₂ O	Aldrich	99

^apureté exprimée en pourcentage massique (wt.%).

VI.1.1. Purifications des réactifs

VI.1.1.1. Myrcène (Myrc)

Pour enlever le BHT on a traité le myrcène par NaOH (2M) par la méthode suivante : ¼ de volume de solution NaOH + ¾ de volume du monomère (ex : 8 mL + 24 mL) sont agités dans une ampoule à décanter. Le myrcène est récupéré puis séché sur MgSO₄ avant d'être filtré puis stocké au réfrigérateur à 4°C.

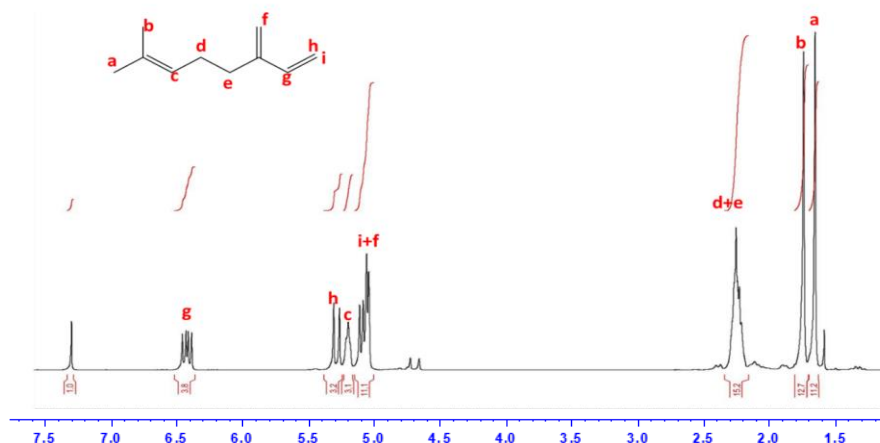


Figure 2 : spectre RMN ¹H du myrcène (Aldrich, Ref M100005)

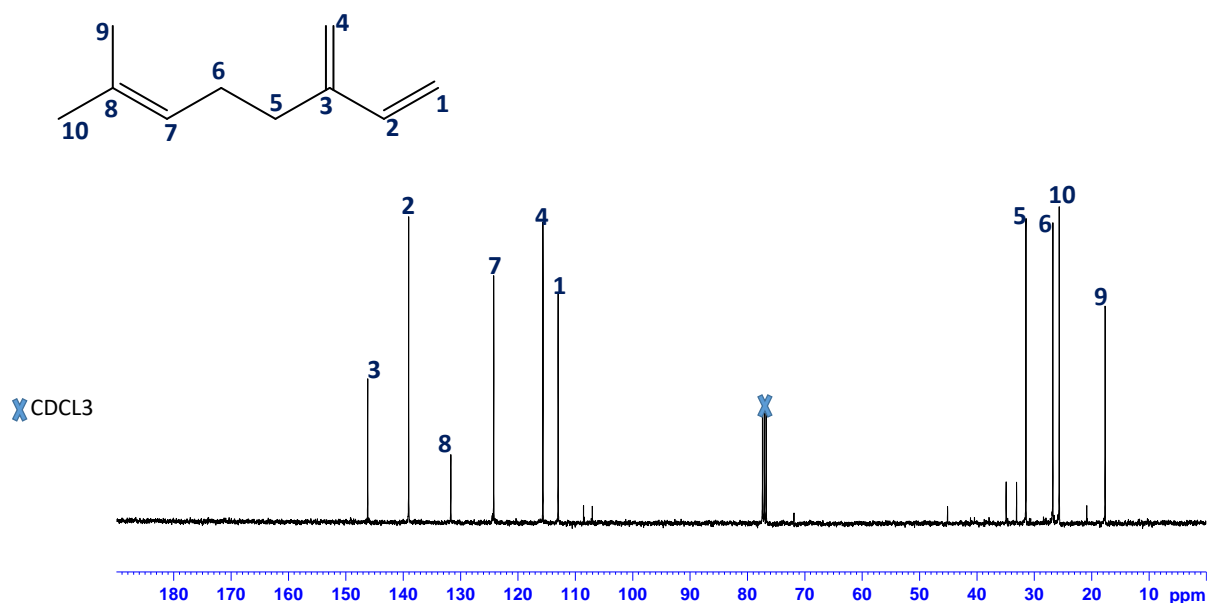


Figure 3 : spectre RMN ^{13}C du myrcène (Aldrich, Ref M100005)

VI.1.1.2. D,L-Lactide

Le D, L-lactide est un solide blanc cristallin, soluble à chaud et recristallisable dans le toluène anhydre préparé par distillation sur CaH_2 . Il est nécessaire de le purifier pour éviter les impuretés qu'il pourrait contenir (eau, acide lactique...). Les étapes de purification sont :

- Mise en solution : le mélange (solide brut + toluène anhydre) est porté à ébullition tout en agitant. La dissolution doit être complète sans dépasser la quantité minimale de solvant nécessaire. $[\text{D, L-lactide}] = 1\text{M}$
- Refroidissement : la qualité des cristaux dépend de la vitesse de refroidissement de la solution. Un refroidissement lent au contact de l'air ambiant, ensuite on immerge le récipient dans un bain d'eau glacée.
- Filtration sous vide : filtration par aspiration en utilisant un filtre Büchner. Lavage du produit par le solvant de recristallisation bien froid.
- Conservation du produit dans un dessiccateur sous vide à T_{amb} et en présence de P_2O_5 .

VI.1.1.3.2. Hydroxyethylacrylate (HEA)

Malgré la pureté de 99% mentionnée par Aldrich, il a souvent été reporté dans la littérature que le HEA peut contenir une fraction d'acrylates difonctionnels. Le HEA a donc été purifié selon le protocole reporté dans les références¹⁻² comme suit :

- Une solution aqueuse de HEA est préparée (25% en volume), les acrylates difonctionnels sont enlevés par extraction par l'hexane (4 fois)
- Le HEA est séparé de la phase aqueuse par extraction dans diéthyléther
- Le séchage de la solution HEA+éther, avec la surface du sulfate de sodium.
- L'évaporation d'éther sous vide dans un rotavapeur.
- Enfin on procède à la distillation d'HEA à pression atmosphérique pour le récupérer à $T=100^{\circ}\text{C}$.

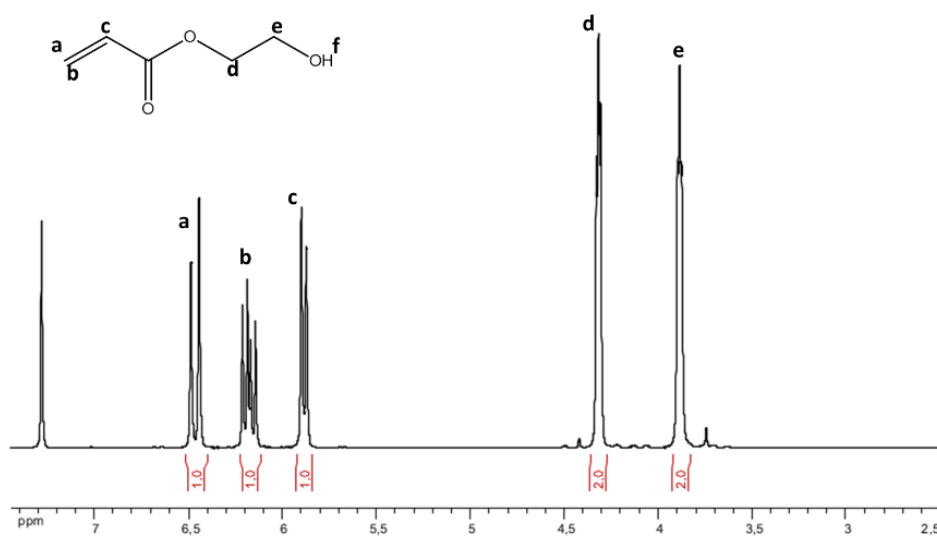


Figure 4 : spectre RMN ^1H de HEA

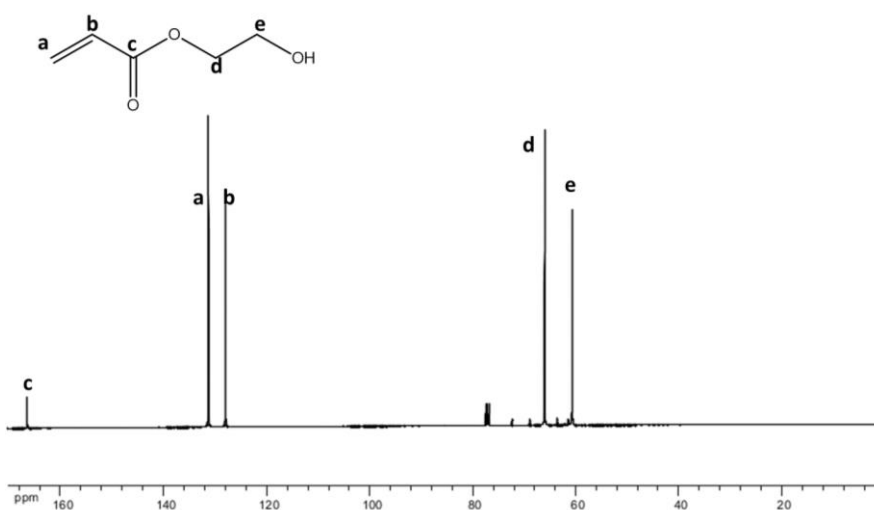


Figure 5 : spectre RMN ^{13}C de HEA

VI.2.Modes opératoires

VI.2.1.Copolymère amphiphile à base de terpène utilisé comme stabilisant pour la fonctionnalisation du latex par polymérisation en miniémulsion de myrcène et/ou styrène

VI.2.1.1.Synthèse de terpènes fonctionnels DHM-NH₂ par la chimie d'addition radicalaire de thiol-ène

Le terpène DHM-NH₂ a été synthétisé selon le protocole de la référence³ comme suit: 2 g de DHM ($1,3 \cdot 10^{-2}$ mol), 2,9 g de chlorhydrate de cystéamine ($2,6 \cdot 10^{-2}$ mol) et 105 mg d'AIBN ($6,4 \cdot 10^{-4}$ molaire) ont été mélangés dans un ballon à fond rond, le mélange a été dégazé pendant 15 min avec un flux d'azote. Il convient de noter que le chlorhydrate de cystéamine n'était pas initialement soluble dans le terpène DHM mais que la solubilité augmentait au cours de la réaction effectuée à 80 ° C. Après 24 h de réaction, le produit récupéré était un sel d'ammonium, et l'amine finale (terpène DHM-NH₂) a été récupérée dans du dichlorométhane par deux extractions liquide-liquide, La première extraction se fait avec de l'eau sans passer par une solution basique pour éliminer potentiellement la cystéamine hydrochloride sous forme de sel puis une solution basique est utilisée à la fin pour passer le terpène modifié sous forme d'amine primaire et pas sous forme de chlorure d'ammonium. La phase organique a été séchée sur du sulfate de magnésium, filtrée et évaporée pour récupérer le terpène DHM-NH₂ pur sous la forme d'une huile jaune pâle.

VI.2.1.2.Synthèse du carboxyméthylpullulane (CMP)

Le CMP a été synthétisé au Laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces (PBS)- Université de Rouen Normandie par Mme Virginie DULONG comme suit : 30 g de pullulane ont été au préalable dissous dans 120 mL d'eau en utilisant un réacteur de 500 mL équipé d'une agitation mécanique pendant une nuit. Le lendemain, ½ pastille de borohydrure de sodium (NaB₂H₄) est ajoutée au mélange du pullulane afin de réduire son extrémité réductrice (aldéhyde) en alcool puis le mélange est agité pendant 30 min, à 70°C, le montage est surmonté d'un réfrigérant. L'isopropanol (iPrOH) (120 mL) est ajouté très lentement à la solution de pullulane puis une solution de soude (4,625g de NaOH dans 5 mL d'eau Milli-Q) est ajoutée. Le tout est laissé sous agitation pendant 15 min, puis 13,5 g de chloroacétate de sodium (ClAcNa, 0,116 mol) sont ajoutés au précédent mélange. Des ajouts successifs de NaOH et de ClAcNa sont effectués toutes les 15 min (masse totale de NaOH ajouté = 20,3 g ; masse totale de ClAcNa ajouté = 58,5 g) puis le mélange est chauffé à 70°C sous agitation mécanique pendant 4h. En fin de réaction, la phase isopropanol est éliminée puis le pH de la phase aqueuse est ajusté à 8 (avec

HCl 1M). Le CMP est purifié par dialyse (seuil de coupure 12-14 kD) puis séché par lyophilisation.

VI.2.1.3. Synthèse de CMP greffé avec le terpène DHM-NH₂

Le greffage du terpène DHM-NH₂ sur le CMP a été réalisé au Laboratoire Polymères Biopolymères Surfaces (PBS)- Université de Rouen Normandie - en utilisant un ballon monocol de 250 mL. Le CMP (sous sa forme COOH, 0,5 g, Mn=15000 g.mol⁻¹, 2,64.10⁻³ mol si DS_{COOH} = 0,34 ou 2,11.10⁻³ mol si DS_{COOH} = 0,94) et 20 mL de DMSO sec (0.005% d'eau) sont mélangés sous agitation pendant une heure pour solubiliser le CMP totalement. Dans un autre bécher, 0.191 g de terpène (dans le cas d'un rapport n(DHM-NH₂)/n(CMP)=0,30) sont dissous dans 10 mL de DMSO sous agitation. Les deux solutions sont ensuite mélangées puis le DCCI (n(DCCI)=n(CMP)) et le DMAP (n(DMAP)=0,4n(CMP)) sont ajoutés. Le tout est chauffé à 60°C pendant 45 h. Après 45 h la réaction est arrêtée puis une solution de NaCl 3.5g dans 30 mL d'eau Milli-Q est ajoutée pour précipiter directement le polymère. Le produit est récupéré sous forme d'une poudre blanche par filtration sur fritté puis lavé plusieurs fois avec l'acétone. Le mécanisme réactionnel d'activation des fonctions acide carboxylique du CMP en présence de DCCI et de DMAP est détaillé en Figure 6.

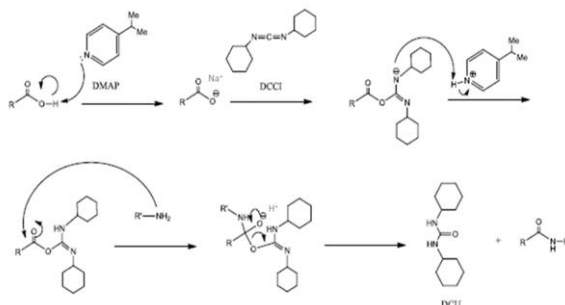


Figure 6 : Mécanisme réactionnel d'activation des fonctions acide carboxyliques par DCCI/DMAP.⁴

VI.2.1.4. Polymérisation en miniémulsion utilisant le copolymère amphiphile CMP-DHM-NH₂ comme stabilisant

Dans une expérience typique, 100 mg de copolymère stabilisant sont solubilisés dans 20 g de solution aqueuse (NaHCO₃ 0,012 M, pH = 8). Lorsque l'amorceur hydrosoluble comme le persulfate de potassium (KPS) est utilisé, la quantité appropriée d'amorceur est ajoutée à la solution aqueuse qui est agitée jusqu'à solubilisation complète. Dans un bêcher étroit de 50 mL, on mélange 5 g de monomère et 280 mg d'hexadécane. Lorsque l'amorceur hydrophobe, la quantité appropriée d'amorceur est ajoutée au mélange. Les deux phases aqueuses et organique

sont mélangées et le mélange est agité à 300 tr / min dans un bain glacé pendant 10 min. La solution a été passée par une étape d'ultrasonication à une amplitude de 30 % pendant 6 min, dans un bain de glace. Un échantillon est prélevé pour la caractérisation à $t = 0$ (conversion et diffusion de la lumière) avant le transfert de la solution dans un ballon à fond rond de 50 mL. L'émulsion est dégazée par un courant d'azote pendant 20 min. La polymérisation est ensuite effectuée à 60 ou à 70 ° C pendant 6 heures pour la polymérisation de styrène (le styrène est passé sur résine « Inhibitor remover » fournie par Aldrich et pendant 20 heures pour les copolymérisations du styrène et du myrcène. Des échantillons sont prélevés à différents temps, sous un flux d'azote, afin de déterminer la conversion en monomère.

La valeur de l'extrait sec (ES) permet de mesurer la conversion en monomère (x) en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Équation 1 : } X = \frac{\tau_{polym}}{\tau_{sol}} = \frac{ES - \tau_{NV}}{\tau_{sol}}$$

Sachant que :

x conversion en monomère ;

τ_{polym} taux de polymère expérimental ;

τ_{sol} taux de solide théorique (masse initiale de monomère / masse totale) ;

ES extrait sec= masse latex séché

τ_{NV} taux de composés non volatils (hors polymère).

Le tableau 7 (chapitre II) assemble aussi les taux de solide théorique à conversion complète en monomère calculés par l'Équation 2 ainsi que le taux de coagulum obtenu par l'Équation 3.

Équation 2 :

$$\tau_{th} = \frac{m(\text{CMP} - \text{DHM}) + m(\text{monomère}) + m(\text{amorçeur})}{m(\text{CMP} - \text{DHM}) + m(\text{monomère}) + m(\text{amorçeur}) + m(\text{tampon NaHCO}_3) + m(\text{Hexadecane})} \times 100$$

Sachant que :

m(CMP-DHM) : masse de dérivé CMP-DHM pour la polymérisation en g

m(monomère) : masse du monomère en g

m(amorçeur) : masse de l'amorçeur en g

m(tampon NaHCO₃) : masse de la solution tampon (eau+NaHCO₃ à pH = 8) en g

m(hexadécane) : masse du l'hydrophobe hexadecane en g

Équation 3 :

$$\tau_{\text{coagulum}} = \frac{m_{\text{coagulum}}}{m_{\text{init.Latex}}}$$

Sachant que :

m_{coagulum} : masse de coagulum obtenu à la fin de la polymérisation en g

m_{init.Latex} : masse de latex à l'état initial en g

Nombre de particules de latex final N_p (L^{-1} (latex)) calculé en utilisant l'Équation 4.

Équation 4 :

$$N_p (L^{-1} \text{ latex}) = \frac{6 \times \tau_{\text{polymère}}}{\rho_{\text{polymère}} \times \pi \times (D_h)^3}$$

Avec la teneur en polymère $\tau_{\text{polymère}} = \frac{m_{\text{monomère}}}{m_{\text{latex}}} \times \text{conversion}$, $\rho_{\text{polymère}}$ la densité du polymère et D_h le diamètre hydrodynamique moyen donné par DLS.

VI.2.2.Synthèse de copolymères à base du myrcène par Polymérisation radicalaire contrôlée par nitroxydes (NMP)

VI.2.2.1.Synthèse de l'alcoxyamine OEGDA-diSG1

Le diacrylate d'oligo(éthylène glycol) ($M_n=250 \text{ g.mol}^{-1}$, $n=3$) (1 g , 4.10^{-3} mol) a été dissout dans le toluène (10 g , 100.10^{-2} mol) et le mélange a été désoxygéné par barbotage d'azote pendant 20 min. L'alcoxyamine BlocBuilder (BB) ($3,16 \text{ g}$, $8,24 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$) a ensuite été ajouté à la solution dans un très léger excès par rapport aux fonctions acrylate (1,03 équiv). Après la dissolution complète, le mélange a été agité à 300 tr / min, désoxygéné par barbotage d'azote pendant 20 min, puis chauffé à 100° C . Au bout de 1 h, on a arrêté la réaction en refroidissant le milieu réactionnel dans de l'eau glacée et on a concentré de nouveau la solution par évaporation à température ambiante. Le produit a ensuite été purifié par trois cycles de précipitation / filtration dans le méthanol froid et séché à température ambiante sous vide pendant plusieurs jours. Après on récupère un produit visqueux avec un rendement de 50 % conservé au réfrigérateur à 4° C .

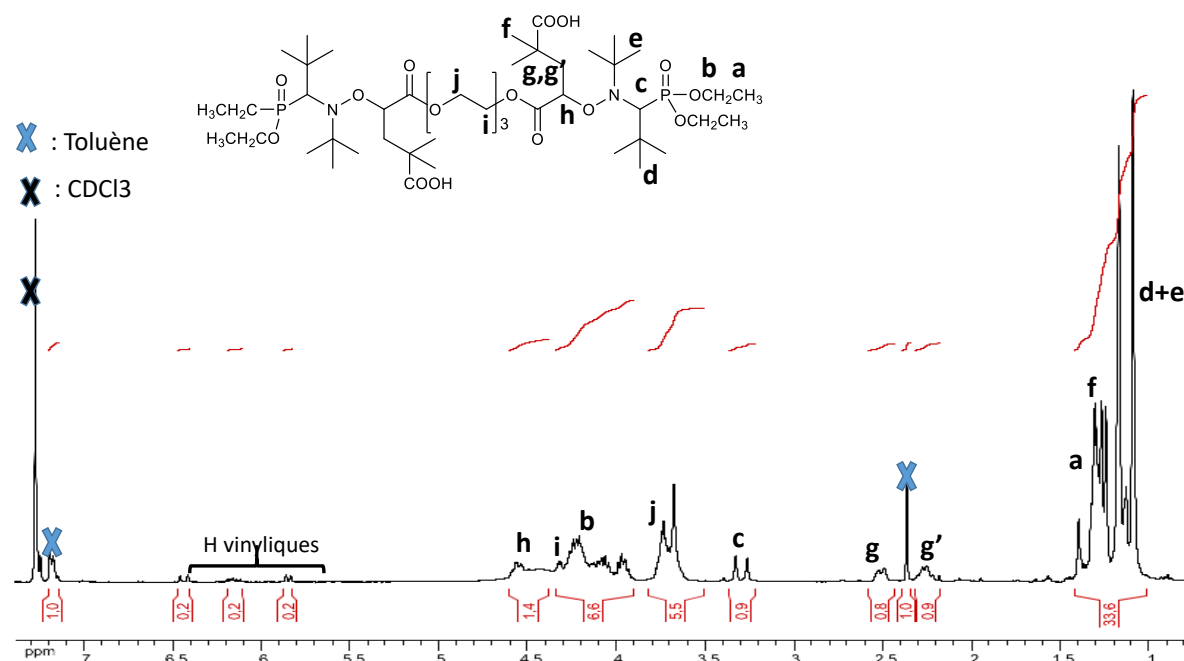


Figure 7 : spectre RMN ^1H de l'alcoxyamine OEGDA-diSG1(IA85)

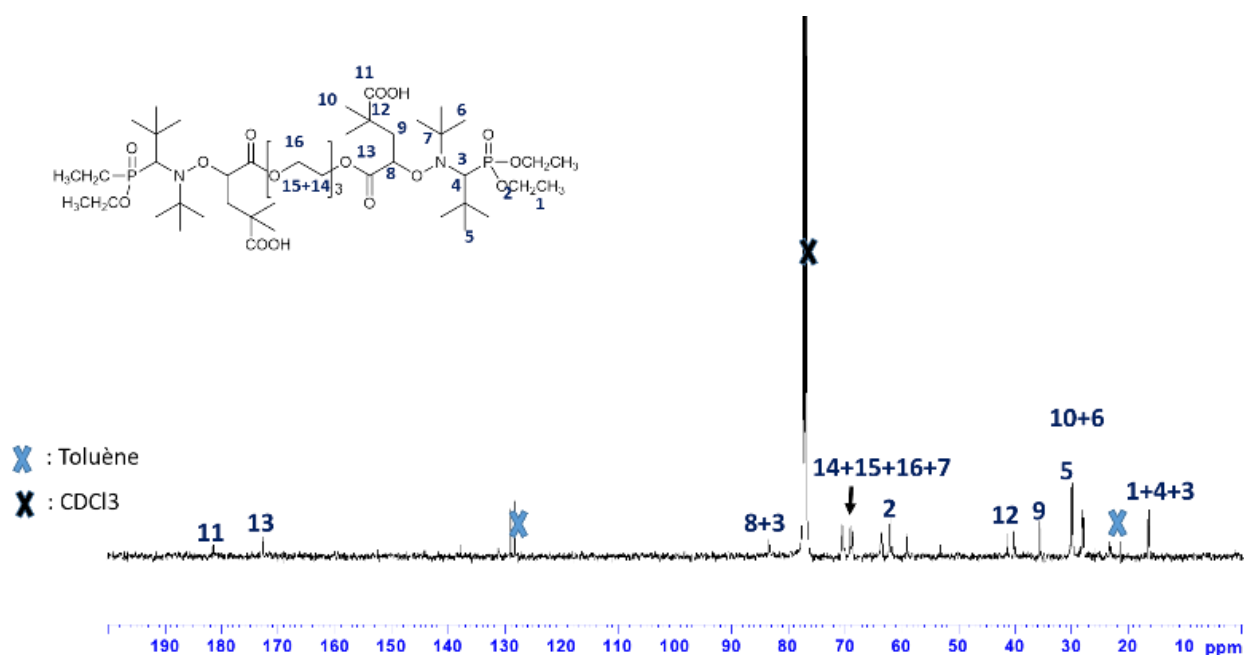


Figure 8 : spectre RMN ^{13}C de l'alcoxyamine OEGDA-diSG1(IA85)

Le Tableau 5 résume les résultats et les calculs obtenu après l'analyse RMN ^1H de l'alcoxyamine a base de BB et OEGDA.

Tableau 5 : Résultats de synthèse de l'alcoxamine OEGDA-diSG1

Code	$f_{\text{OEGDA-monoSG1}}^{\text{a}}$	Pureté molaire OEGDA-diSG1 ^b	$f_{\text{m,OEGDA-monoSG1}}^{\text{c}}$	Pureté massique OEGDA-diSG1 ^d	$I_{\text{c}}/I_{\text{g,g'}}^{\text{e}}$
IA85	10	90	32	68	1

^a fraction molaire de OEGDA-monoSG1 résiduel calculé par l'Equation 5. ^b fraction molaire de OEGDA-diSG1 (Pureté molaire = $(1-f_{\text{OEGDA-monoSG1}}) \times 100$). ^c fraction massique de OEGDA-monoSG1 résiduel calculé par l'Équation 6. ^d fraction massique de OEGDA-diSG1 (Pureté molaire = $(1-f_{\text{m,OEGDA-monoSG1}}) \times 100$). ^e rapport entre protons « c » du groupe SG1 avec les protons g,g' de OEGDA-SG1.

Équation 5 :

$$f_{\text{OEGDA-monoSG1}} = \frac{n_{\text{acrylate résiduel}}}{n_{\text{OEGDA-mono}}} = \frac{(\text{H vinyliques} / 6)}{[I_{\text{g,g'}} / 2 + \text{H vinyliques} / 6]}$$

Sachant que $f_{\text{OEGDA-diSG1}}$ est la fraction molaire d'OEGDA-diSG1

Équation 6 :

$$f_{\text{m,OEGDA-monoSG1}} = \frac{\frac{f_{\text{OEGDA-monoSG1}}}{M_{\text{OEGDA-diSG1}}}}{\frac{f_{\text{OEGDA-monoSG1}}}{M_{\text{OEGDA-diSG1}}} + \frac{f_{\text{OEGDA-diSG1}}}{M_{\text{OEGDA-diSG1}}}}$$

VI.2.2.2. Synthèse de l'alcoxyamine TMPTA-TriSG1

Une solution de BlocBuilder® (4,7 g, 12,3 mmol) et de triméthylolpropane triacrylate (1,02 g, 3,44 mmol) dans du tert-butanol (13 mL) a été introduite dans un ballon à fond rond, désoxygénée par barbotage d'azote et chauffée à 100 ° C pendant 1h. Sous agitation. Le mélange réactionnel a été concentré par évaporation sous pression réduite sans chauffer. L'alcoxyamine obtenue a été précipitée dans du pentane à froid « azote liquide ». La fraction molaire de la tri-alcoxyamine souhaitée TMPTA-triSG1 a ainsi été estimée à 94 % pour SP54 et 95 % pour IA116 par rapport à un mélange avec une alcoxyamine difonctionnelle.

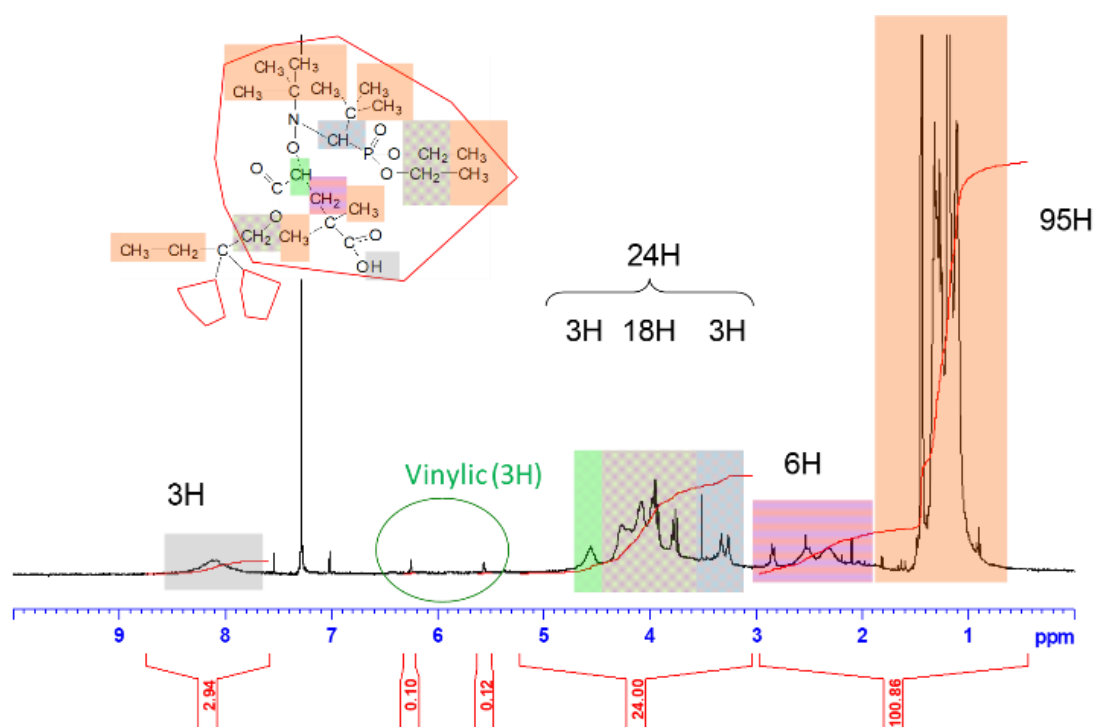


Figure 9 : spectre RMN 1H de l'acoxyamine TMPTA-TriSG1⁵

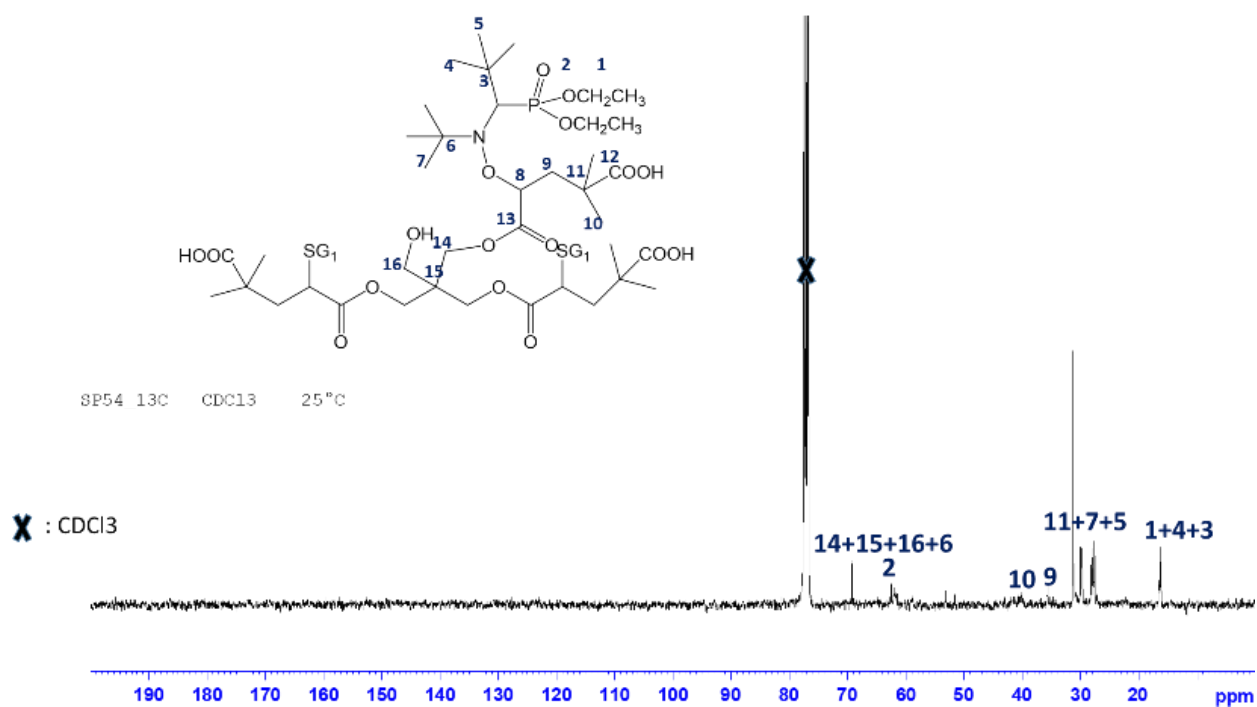


Figure 10 : spectre RMN ^{13}C de l'acoxyamine TMPTA-TriSG1

Le Tableau 6 résume les résultats et les calculs obtenu après analyse par RMN 1H de l'acoxyamine à base de BB et TMPTA.

Tableau 6 : Résultats de synthèse du TMPTA-TriSG1

Code	$f_{\text{TMPTA-diSG1}}^{\text{a}}$	Pureté molaire		$f_{\text{m,TMPTA-diSG1}}^{\text{c}}$	$f_{\text{m,TMPTA-triSG1}}^{\text{d}}$
		TMPTA-triSG1 ^b			
SP54	6	94		23	77
IA116	5	95		18	82

^a fraction molaire de TMPTA-diSG1 résiduel calculé par l'Équation 7. ^b fraction molaire de TMPTA-triSG1 (pureté molaire = 1 - $f_{\text{TMPTA-diSG1}}$). ^c fraction massique de TMPTA-diSG1 résiduel calculé par l'Équation 8. ^d fraction massique de TMPTA-triSG1 sachant que $f_{\text{m,TMPTA-triSG1}} = 1 - f_{\text{m,TMPTA-diSG1}}$.

Équation 7 :

$$f_{\text{TMPTA-diSG1}} = \frac{(\text{H vinyliques} / 9)}{[\text{I}(\text{a, d, e, h, l}) / 95 + \text{H vinyliques} / 9]}$$

Équation 8 :

$$f_{\text{m,TMPTA-diSG1}} = \frac{\frac{f_{\text{TMPTA-diSG1}}}{M_{\text{TMPTA}}}}{\frac{f_{\text{TMPTA-triSG1}}}{M_{\text{TMPTA-triSG1}}} + \frac{f_{\text{TMPTA-diSG1}}}{M_{\text{TMPTA}}}}$$

Sachant que $f_{\text{TMPTA-triSG1}}$ est la fraction molaire de TMPTA-triSG1

VI.2.2.3. Synthèse de l'homopolymère polymyrcène (PMyc-diSG1)

Le myrcène purifié (10 g, $7,34 \cdot 10^{-2}$ mol), l'alcoxyamine difonctionnelle (OEGDA-diSG1) (0,29 g, $2,85 \cdot 10^{-4}$ mol), le SG1 libre (4 mg, $1,19 \cdot 10^{-5}$ mol) et le DMF (n(Myrc)/10) comme étalon interne ont été mélangés dans un ballon de 100 mL puis le mélange a été dégazé pendant 15 min sous agitation 300 tr/ min le mélange est chauffé à 120°C pendant 20 h pour un DP=257. Le polymère final a ensuite été purifié par deux précipitations dans le méthanol à froid. Les polymères récupérés contiennent un taux de monomère myrcène varié entre 0-8% comme fraction molaire. Le même mode opératoire a été utilisé pour la synthèse des PMy-diSG1 en utilisant d'autres amorceurs DIAMINS (Figure 16, Figure 17) et DIAMS (Figure 11, Figure 12).

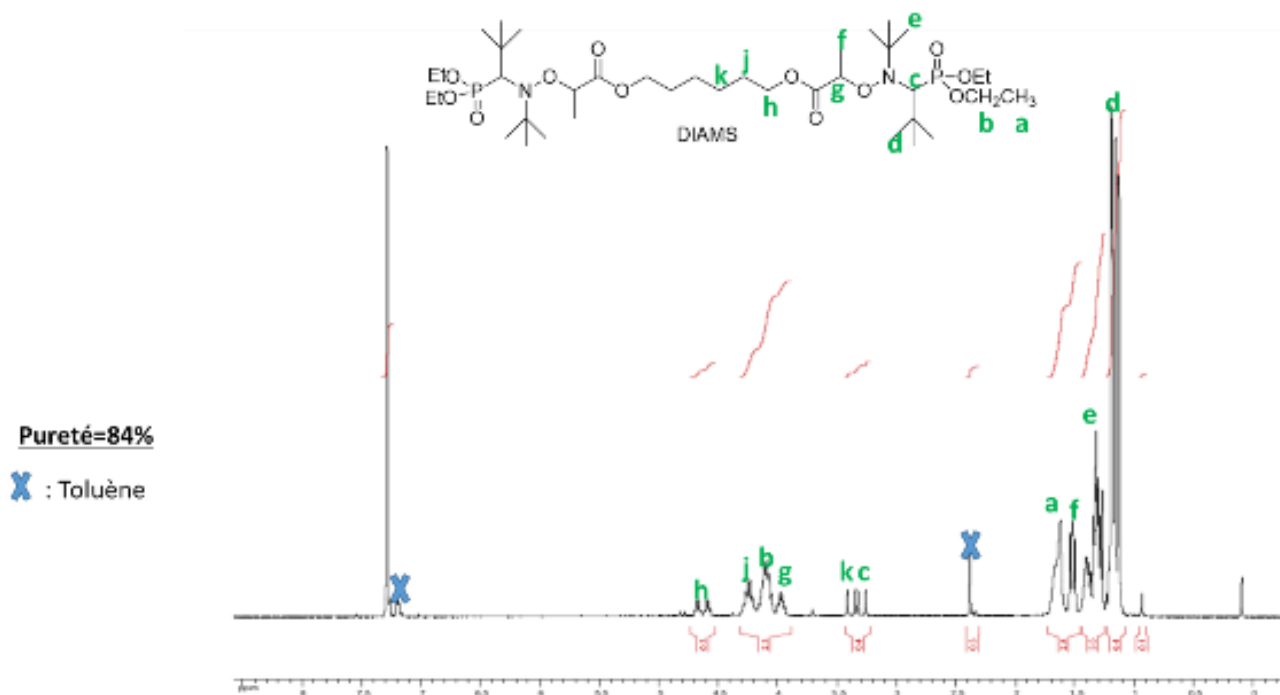


Figure 11 : spectre RMN 1H de l'acoxyamine DIAMS

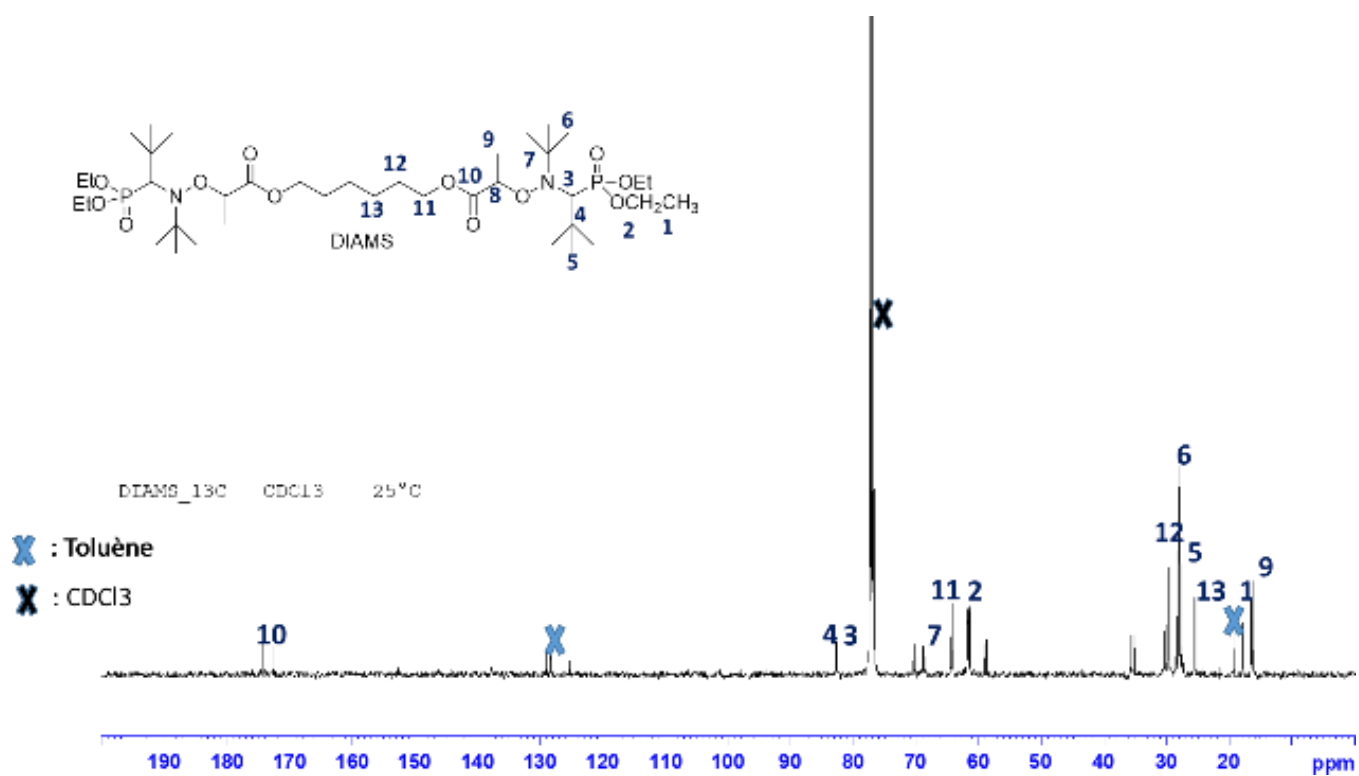


Figure 12 : spectre RMN ^{13}C de l'acoxyamine DIAMS

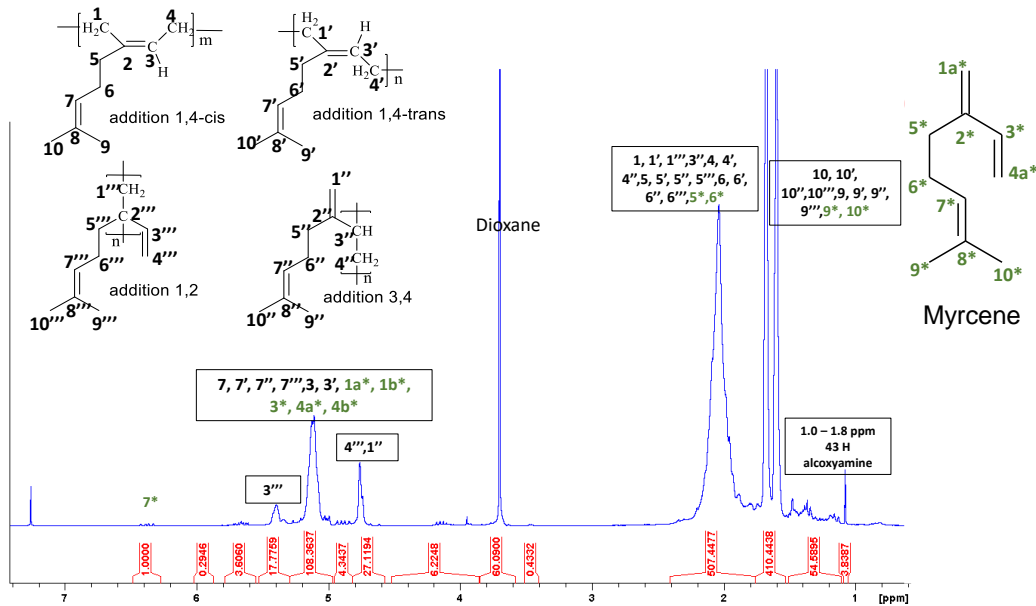


Figure 13 : Spectre RMN du PMyrc-diSG1 (IA120) dans $CDCl_3$

RMN 1H pour PMyrc-diSG1 (IA152 et IA120) ($CDCl_3$, 400 MHz, δ ppm) : 5.32 [3''' H]; 5.04 [3,7,3',7',7'' et 7'''H]; 4.69 [4''' H]; 4.69 [1'' H]; 1.96 [1,4,5,6,1',4',5',6',3'',4'',5'',6'',1''',4''',6''' H]; 1.60 [10,10',10'',10''' H]; 1.52 [9,9',9'',9''' H].

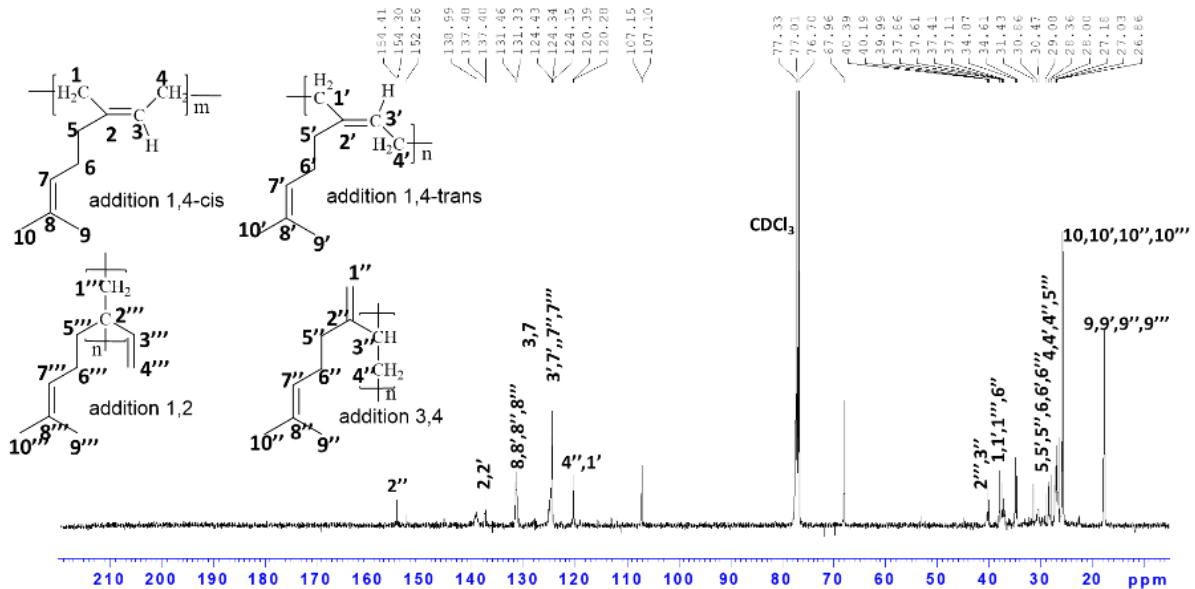


Figure 14 : Spectre RMN 13C du PMyrc-diSG1 (IA152) dans $CDCl_3$

RMN 13C du PMyrc-diSG1 (IA152) ($CDCl_3$, 400 MHz, δ ppm) : 154.34 [2'', 1C]; 137 [2,2', 2C]; 131.54 [8,8',8'',8''', 4C]; 124.69 [3,7, 3',7', 7'',7''', 6C]; 120 [4'', 1' C]; 40.37 [2''',3'' C] 35-39 [1,1',1''',6', 4C]; 28-32 [5,5',5'',6,6',6''', 6 C]; 27 [4,4',4'',5''', 4 C]; 26 [10,10',10'',10''',4C] ; 18 [9,9',9'',9''', 4C].

VI.2.2.4. Synthèse de l'homopolymère polymyrcène (PMyrc-triSG1)

L'homopolymère PMy-TriSG1 a été synthétisé en masse à 120 ° C. le myrcène purifié (20 g, 0,147 mol), l'alcoxyamine trifonctionnelle TMPTA-TriSG1(0,85 g, 0,594 mmol), le SG1 libre (8 mg, 2,87.10⁻⁵ mol) et le DMF (n(Myrc)/10) comme étalon interne ont été mélangés dans un ballon de 100 mL puis dégazés pendant 15 min sous agitation (300 tr/ min). Le tout a été chauffé à 120°C pendant 24 h pour un DP=250. Le polymère final a été précipité deux fois dans le méthanol à froid.

RMN 1H du PMyrc-triSG1 (IA103) (CDCl₃, 400 MHz, δ ppm) : 5.32 [3''' H]; 5.04 [3,7,3',7',7'' et 7'''H]; 4.69 [4''' H]; 4.69 [1'' H]; 1.96 [1,4,5,6,1',4',5',6',3'',4'',5'',6'',1''',4''',6''' H]; 1.60 [10,10',10'',10''' H]; 1.52 [9,9',9'',9''' H].

VI.2.2.5. Synthèse de copolymères (PMMA-co-S)-b-PMyrc-b-(PMMA-co-S)

Dans un ballon, équipé d'un barreau magnétique, le MMA (2 g, 2.10⁻² mol), le styrène (0,206 g, 1,9.10⁻³ mol), le premier bloc PMyrc-diSG1 (IA89) (1,61 g, MnMALLS=24180 g.mol⁻¹, 6,66.10⁻⁵ mol), le SG1 (4 mg, 1,33.10⁻⁵ mol) et le DMF ((n(MMA)+n(S))/10) comme étalon interne sont mélangés dans un ballon monocol de 25 mL. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par l'azote pendant 20 min, puis le mélange est placé dans un bain d'huile à 120°C pendant 3h. Au cours de la polymérisation, des prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue remplie d'azote pour réaliser des analyses RMN ¹H et SEC afin d'évaluer la conversion et les masses molaires. Le polymère est ensuite solubilisé dans le chloroforme puis précipité deux fois dans le méthanol à froid, filtré et séché sous vide pendant 48 h à température ambiante.

La conversion globale en monomères MMA et S a été déterminée à partir des aires des signaux des protons des monomères et de l'étalon interne des spectres RMN 1H des solutions brutes de polymérisation diluées dans CDCl₃ (Figure 15, Équation 9).

$$\text{Équation 9 : } Conv = 1 + \frac{\frac{I_{MMA_t} + \frac{I_{S_t}}{2}}{I_{E_t}}}{\frac{I_{MMA_0} + \frac{I_{S_0}}{2}}{I_{E_0}}}$$

Sachant que :

- I_{MMA_t} : aire d'un proton MMA (6,39 ppm) à l'instant t
- I_{S_t} : aire de deux protons S (6,74 ppm) à l'instant t
- I_{MMA_0} : aire d'un proton MMA (6,39 ppm) a t_0
- I_{S_0} : aire de deux protons S (6,74 ppm) a t_0
- I_{E_t} : aire d'un proton de l'étalon interne DMF (8,04 ppm) a t
- I_{E_0} : intensité de pic étalon interne (8,04 ppm) a t_0

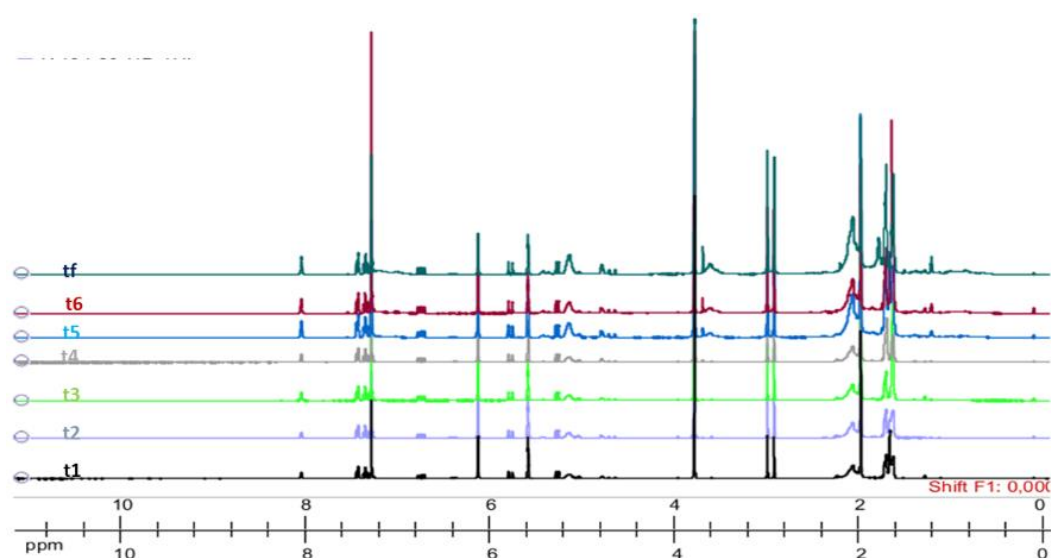


Figure 15 : Spectre montre la cinétique par RMN 1H pour la copolymère IA104 dans CDCl3

VI.2.2.6. Synthèse de copolymère en étoile (PMMA-co-S)₃-b-PM₃yc

Dans un ballon 50 mL, équipé d'un barreau magnétique, le monomère MMA (6,02 g, 6.10⁻² mol), Styène (0,62 g, 5,95.10⁻³ mol), L'alcoxyamine trifonctionnelle PM₃yc-triSG1 (IA103) (2,31 g, $M_{nMALLS}=17332 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, 1,33.10⁻⁴ mol), le SG1 (0,009g, 3,04.10⁻⁵ mol) et le DMF ((n(MMA)+n(S))/10) sont mélangés dans un ballon 50 mL. Ensuite, le mélange réactionnel est dégazé par l'azote pendant 20 min, puis le mélange est placé dans un bain d'huile à 120°C pendant 8 h. Au cours de la polymérisation, des prélèvements sont effectués à l'aide d'une seringue remplie d'azote pour réaliser des analyses RMN ¹H et CES. Le polymère est solubilisé dans le chloroforme puis précipité dans le méthanol, filtré et séché sous vide pendant 48 h à température ambiante.

VI.2.2.7. Calculs des fractions volumiques pour les copolymères (PMMA-co-S)-b-PMyrc-b-(PMMA-co-S) et (PMMA-co-S)₃-b-PMyrc

Les fractions volumiques du PMyrc, PMMA et PS calculées en utilisant les équations suivantes :

Équation 10 :

$$F_{v,PMyrc} = \frac{\frac{F_{m,PMyrc}}{d_{PMyrc}}}{\frac{F_{m,PMyrc}}{d_{PMyrc}} + \frac{F_{m,PMMA}}{d_{PMMA}} + \frac{F_{m,PS}}{d_{PS}}}$$

Équation 11 :

$$F_{v,PMMA} = \frac{\frac{F_{m,PMMA}}{d_{PMMA}}}{\frac{F_{m,PMyrc}}{d_{PMyrc}} + \frac{F_{m,PMMA}}{d_{PMMA}} + \frac{F_{m,PS}}{d_{PS}}}$$

Équation 12 :

$$F_{v,PS} = \frac{\frac{F_{m,PS}}{d_{PS}}}{\frac{F_{m,PMyrc}}{d_{PMyrc}} + \frac{F_{m,PMMA}}{d_{PMMA}} + \frac{F_{m,PS}}{d_{PS}}}$$

Sachant que d_{PMyrc} , d_{PMMA} et d_{PS} sont les densités de PMyrc, PMMA et PS. Les fractions massiques du PMyrc, PMMA et PS calculées en utilisant l'Équation 13, Équation 14 et Équation 15 respectivement.

$$\text{Équation 13 : } F_{m,PMyrc} = \frac{f_{PMyrc} \times Mn_{PMyrc}}{f_{PMyrc} \times Mn_{PMyrc} + f_{PS} \times Mn_S + f_{PMMA} \times Mn_{MMA}}$$

$$\text{Équation 14 : } F_{m,PMMA} = \frac{f_{PMMA} \times Mn_{MMA}}{f_{PMyrc} \times Mn_{PMyrc} + f_{PS} \times Mn_S + f_{PMMA} \times Mn_{MMA}}$$

$$\text{Équation 15 : } F_{m,PS} = \frac{F_{PS} \times Mn_S}{F_{PMyrc} \times Mn_{PMyrc} + F_{PS} \times Mn_S + F_{PMMA} \times Mn_{MMA}}$$

$$\text{Équation 16 : } f_{Toluène} = \frac{\frac{I_{Toluène}(7.1 \text{ ppm})}{3}}{\frac{I_{PMyrc}(4.9-5.5 \text{ ppm})}{2} + \frac{I_{PMMA}(3.6 \text{ ppm})}{3} + \frac{I_{Toluène}(7.1 \text{ ppm})}{3} + \frac{I_{PS}(7.1 \text{ ppm})}{5}}$$

Sachant que :

$M_{n_{Myrc}}$, $M_{n_{MMA}}$ et M_{n_S} sont des masses molaires des unités myrcène, MMA et styrène respectivement. F_{Myrc} , F_{MMA} et F_S sont les fractions molaires des unités monomère dans le copolymère déterminées par RMN du proton (Équation 17, Équation 18 et Équation 19).

Équation 17 :

$$F_{PMYrc} = \frac{\frac{I_{PMYrc}(4.9 - 5.5 \text{ ppm})}{2}}{\frac{I_{PMYrc}(4.9 - 5.5 \text{ ppm})}{2} + \frac{I_{PMMA}(3.6 \text{ ppm})}{3} + \frac{I_{PS}(7.1 \text{ ppm}) - \frac{I_{Toluène}(7.1 \text{ ppm})}{3}}{5}} \times 5$$

Équation 18 :

$$F_{PMMA} = \frac{\frac{I_{PMMA}(3.6 \text{ ppm})}{3}}{\frac{I_{PMYrc}(4.9 - 5.5 \text{ ppm})}{2} + \frac{I_{PMMA}(3.6 \text{ ppm})}{3} + \frac{I_{PS}(7.1 \text{ ppm}) - \frac{I_{Toluène}(7.1 \text{ ppm})}{3}}{5}} \times 5$$

Équation 19 :

$$F_{PS} = 1 - F_{PMMA} - F_{PMYrc}$$

VI.2.2.8. Synthèse de PMyrc-diSG1 par polymérisation NMP en miniémulsion

Pour l'expérience IA159 la phase organique est préparée en mélangeant 12,64 g de myrcène ($7,36 \cdot 10^{-2}$ mol) avec l'alcoxyamine difonctionnelle (DIAMINS) (Figure 16, Figure 17) (0,38 g, 0,37 mmol), du polystyrène à masse molaire élevée (PS; 0,1 g, $33,33 \cdot 10^{-7}$ mol, $M_w = 300$ kg.mol⁻¹) et de l'hexadécane (0,6 g, $2,6 \cdot 10^{-3}$ mol) avec phase aqueuse contenant le tensioactif SDS (0,23 g, 0,8 mmol) et le tampon NaHCO₃ 0,012.

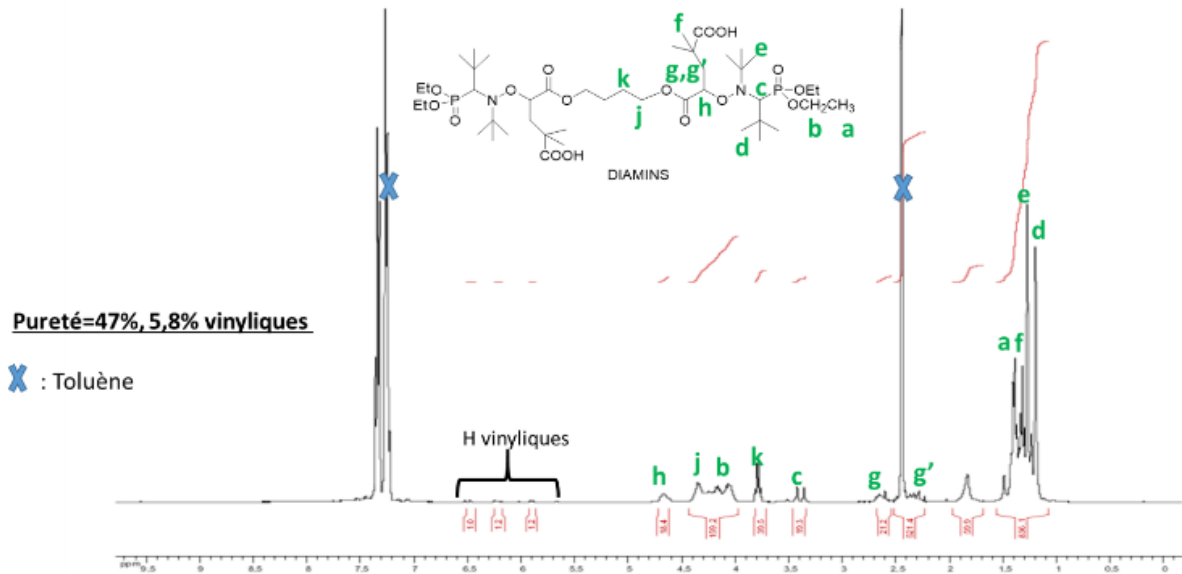


Figure 16 : spectre RMN ^1H de l'alcoxyamine DIAMINS

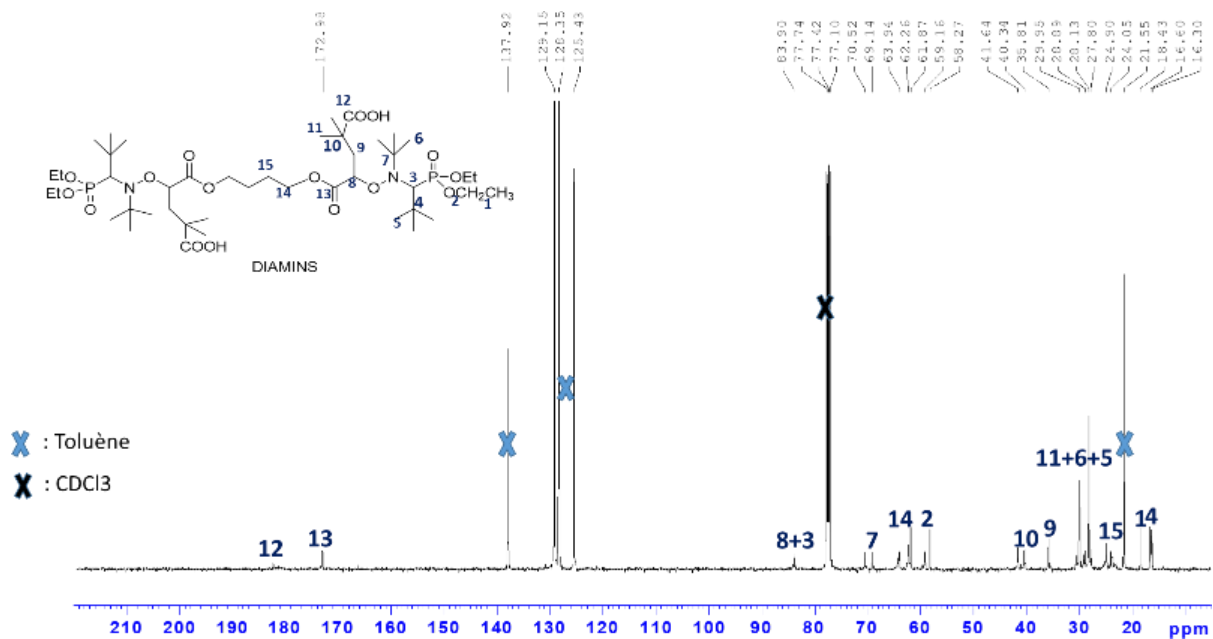


Figure 17 : spectre RMN ^{13}C de l'alcoxyamine DIAMINS

Le PS et l'hexadécane ont été utilisés comme hydrophobes pour stabiliser les gouttelettes de monomère contre la Murissement d'Ostwald. Le mélange instable a été agité dans un bain de glace pendant 10 minutes. Ensuite, il a été soumis à un cisaillement élevé par ultrasons à l'aide d'un ultrasoniseur Vibra Cell 72408, pendant 15 minutes à 30% d'amplitude dans un bain de glace pour disperser la phase organique en gouttelettes et améliorer leur stabilité. La miniémulsion stable a ensuite été versée dans un réacteur double enveloppe (Figure 18) de 150

ml (Parr 5100) et a été agitée à 300 tr / min, où elle a été désoxygénée pendant 30 min avant le chauffage. Ensuite, une pression d'azote de 3 bars a été appliquée et le réacteur a été chauffé à 120 ° C. Le temps pour lequel la température a atteint 90 ° C a été choisi comme temps zéro de la polymérisation, pour des raisons de sécurité, la réaction a été réalisée en trois intervalles 8h (3*8 heures). Des échantillons ont été prélevés périodiquement sous courant d'azote pour suivre la conversion du monomère par gravimétrie. C'est un technique classique utilisée pour déterminer la conversion globale classique lors des polymérisations en miniémulsion cette technique est basée sur un principe spéciale repose sur le fait que les monomères sont volatils contrairement au polymère. Une précaution est nécessaire lorsque d'autres composés non volatils sont présents. En pratique, la masse pesée de latex (environ 1 g) est placée sous extraction d'air à température ambiante pendant 24h. La valeur de l'extrait sec (ES) permet de mesurer la conversion en monomère (x) en utilisant l'équation suivante :

$$\text{Équation 20 : } X = \frac{\tau_{polym}}{\tau_{sol}} = \frac{ES - \tau_{NV}}{\tau_{sol}}$$

Sachant que :

x conversion en monomère ;

τ_{poly} taux de polymère expérimental ;

τ_{sol} taux de solide théorique (masse initiale de monomère / masse totale) ;

ES extrait sec= masse latex séché

τ_{NV} taux de composés non volatils (hors polymère).

Le diamètre hydrodynamique des particules (D_h) a été mesuré par diffusion dynamique de la lumière (DDL). Après séchage, la masse molaire du polymère a été étudiée par la chromatographie par exclusion stérique (CES).



Figure 18 : Photographie du réacteur sous pression utilisé

VI.2.3. Synthèse de copolymères diblocs à base d'un bloc polylactide

VI.2.3.1. Synthèse de PLA-HEA

Le PLA-HEA a été synthétisé selon le protocole rapporté dans la référence⁶ comme suit : 25 mL de toluène anhydre, 10 g de D, L-LA (87,6 mmol) et 4,7 mg de HEA (40,5 mmol) sont introduits successivement dans un schlenk préalablement purgé par l'azote, muni d'un robinet. Puis, le mélange réactionnel est placé dans un bain d'huile. Quand la température atteint les 100°C on introduit 7,3 mg d'octoate d'étain (0,018 mmol) en solution dans 2 mL de toluène et on note t_0 . La cinétique de polymérisation a été suivie en réalisant régulièrement des prélèvements sous azote qui ont été analysés par RMN ^1H dans le CDCl_3 . La polymérisation est stoppée par ajout de quelques gouttes d'une solution d'éthanol acidifié par de l'acide acétique.

Les analyses RMN ^1H des prélèvements bruts dans le CDCl_3 nous permettent d'évaluer la conversion en comparant les signaux des protons $-\text{CH}_3$ ϵ' du D, L-LA et ceux ϵ du PLA (Figure 19) ; selon la formule $\text{Conv}(\%) = [A\epsilon/A(\epsilon+\epsilon')] * 100$. Dans un deuxième temps, les produits purifiés par précipitation dans l'éthanol froid et séchés à température ambiante dans l'étuve à vide sont analysés par RMN ^1H dans le CDCl_3 et par CES dans le THF.

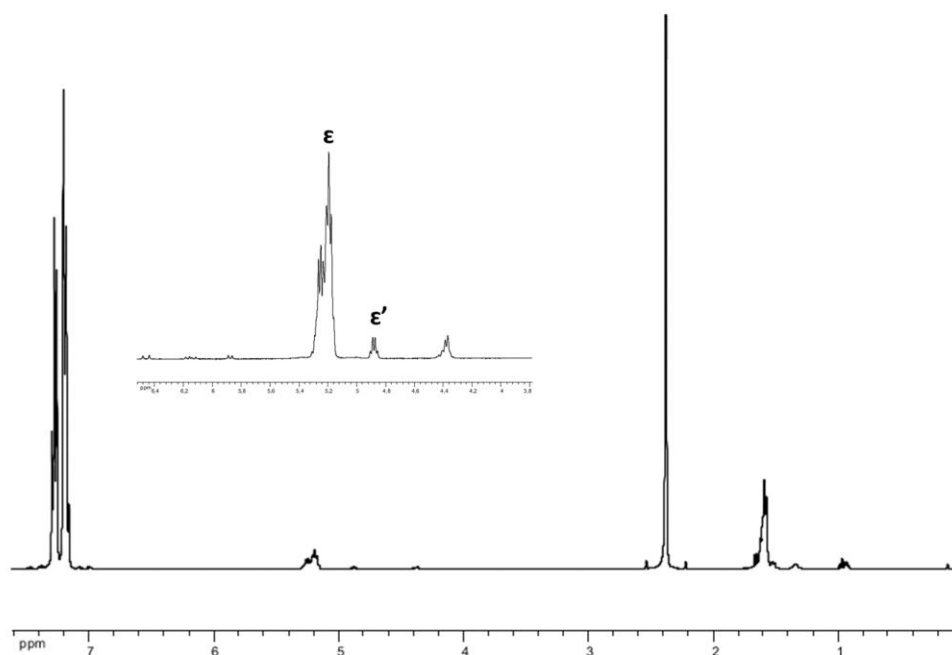


Figure 19 : spectre RMN ¹H de PLA brut

DP_{th} : degré de polymérisation calculé en tenant compte de la conversion des polymérisations sachant que :

$$\text{Équation 21 : } \mathbf{DP_{th} = conv \times DP_{th}(visé)}$$

DP_{ex1} : degré de polymérisation calculé par rapport aux protons vinyliques au bout de la chaîne de polymère sachant que :

$$\text{Équation 22 : } \mathbf{DP_{ex1} = (I(1,6ppm)/3)/(I(5,9ppm)+I(6,2ppm)+I(6,4ppm))/3}$$

DP_{ex2} : degré de polymérisation calculée par rapport au CH₂ au bout de la chaîne de polymère sachant que :

$$\text{Équation 23 : } \mathbf{DP_{ex2} = (I(1,6ppm) /3) / (I(4,3ppm) /4)}$$

M_{nth} : les masses théoriques des macro-monomères en tenant compte de la conversion.

M_{nex2} : masses molaires moyennes calculées par rapport au CH₂ de l'extrémité de la chaîne.

M_{nsec} : masse molaire mesuré par la chromatographie SEC (SEC/ Analyse logiciel OmniSEC - calib Polystyrène dans THF) sachant que $M_{nsec} = M_{nsec}(\text{Calib PS}) \times 0,6$.⁷

Le tableau 3 (chapitre V) rassemble les résultats des différentes polymérisations réalisées à 100°C en utilisant Sn(Oct)₂ comme catalyseur à différents rapports LA/HEA/Sn(Oct)₂.

Les analyses ¹H RMN des prélèvements bruts dans le CDCl₃ nous permettent d'évaluer la conversion en comparant les signaux des protons I(CH₃) de monomère et I(CH₃) de polymère

brut (fig.4) en utilisant l'Équation 24, dans tous les cas les conversions obtenues sont très élevées.

$$\text{Équation 24 : } \mathbf{Conv} = \mathbf{1} - \frac{\left(\frac{ICH_3(M)}{3}\right)}{\left(\frac{ICH_3(P)+ICH_3(M)}{3}\right)}$$

Sachant que :

- $ICH_3(M)$: l'intensité de l'air des signaux des protons de monomère (D,L-Lactide) restant à l'instant t

$ICH_3(P)$: l'intensité de l'air des signaux des protons du polymère (PLA) formé à l'instant t

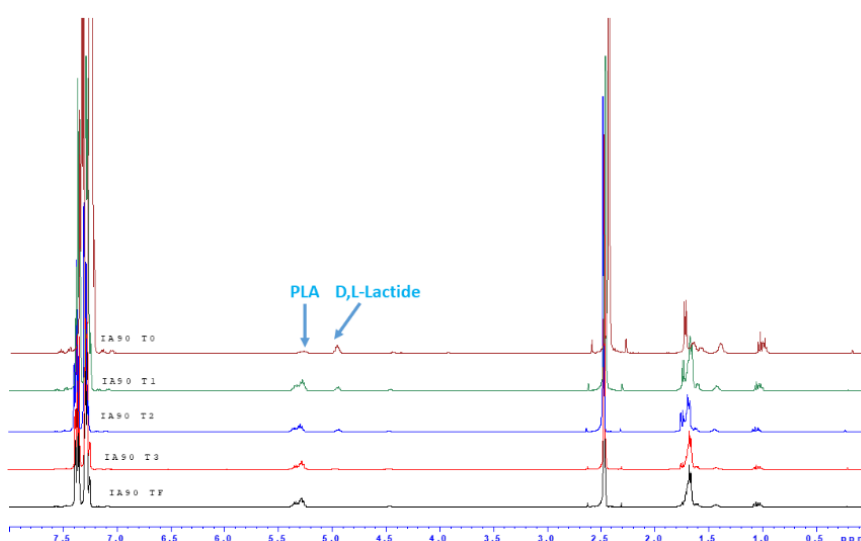


Figure 20 : Spectres RMN 1H (400 MHz) illustrant l'évolution de la polymérisation de D,L-Lactide en fonction du temps (25 °C, CDCl₃, conversion 0–100 %).

VI.2.3.2. Synthèse de la macro-alcoxyamine PLA-SG1

Une solution d'acrylate de PLA-HEA (2 g, 4 mmol) et de BB (0,395 g, 0,4 mmol) dans du Toluène (5 mL) a été introduite dans un ballon monocol 25 mL équipé d'un agitateur magnétique, désoxygéné par barbotage à l'azote et chauffé à 100 °C. pendant 1 h sous agitation. Le polymère a ensuite été précipité deux fois dans du méthanol froid.

DP_{ex2} : degré de polymérisation calculé par rapport au CH₂ au bout de chaîne de PLA-HEA sachant que :

$$\text{Équation 25 : } \mathbf{DP_{ex2} = (I(1,6ppm)/3)/(I(4.3ppm)/4)}$$

DP_{ex3} : degré de polymérisation calculé par rapport au CH₂ au bout de la chaîne du macro-monomère sachant que :

Équation 26 : $DP_{ex3} = (I(5.2ppm)) / (I(4.3ppm) / 4)$

DP_{ex4} : degré de polymérisation de l'addition 1,2 de BB sur le macro-monomère IA42 sachant que :

Équation 27 : $DP_{ex4} = (I(5.2ppm)) / (I(1.3ppm) / 24)$

(%) **vinyle** = $I_{\text{vinyle}} / I_{\text{PLA}(\text{CH}_3)}$ est le pourcentage des protons vinyliques non réagis après addition.

VI.2.3.3. NMP de Macro-Alcoxyamine de PLA-SG1

Le myrcène (4 g, 0,0294 mol), SG1 (0,002g, 0,0057mmol), l'alcoxyamine PLA-SG1 (411 mg, 0,117 mmol) pour un Mn (PM_y) 34000 g · mol⁻¹ et 4 mL de toluène ont été introduits dans un ballon à fond rond à deux cols de 50 mL muni d'un septum et dégazé pendant 20 min par barbotage d'azote. Le mélange a ensuite été chauffé à 100 ° C sous azote sous agitation vigoureuse. Après polymérisation, le mélange a été refroidi et précipité dans du méthanol froid.

VI.2.4. Préparation des films pour analyse SAXS et AFM

AFM : les films des copolymères ont été préparés en déposant une solution (polymère +THF) concentrée dans un moule en polyéthylène dans les conditions suivantes :

- Solvant: THF
- Masse de polymère: 100 mg
- Quantité de solvant: 0,6 mL
- évaporation lente: évaporation sous la hotte pendant 24 h
- nature et taille du substrat: moules en polyéthylène chaque cavité mesure 12 mm (L) x 5 mm (L) x 3,5 mm de profondeur. Dimensions totales du moule: 94 x 56 x 14 mm (Figure 21).



Figure 21 : Photographie du moule utilisé

- Recuit
 - Temps : 24 h
 - T°: 140 °C
 - recuit dans cloche à vide -74 cmHg.
- Pour la préparation des échantillons observés en AFM, les films et pastilles ont donc été coupés dans la tranche et surfacés par cryo-ultramicrotomie (Appareil : Leica EC7) à une température de -120°C par un couteau diamant cryo 35° de Diatome.

SAXS :

Equipement SAXS N°1 : Le polymère est solubilisé dans le minimum de chloroforme pour avoir une solution concentrée puis la solution est déposée lentement goutte à goutte dans un creuset en aluminium. Le film obtenu d'une épaisseur doublée d'aluminium est séché à température ambiante pendant une nuit puis séché sous vide à 140 °C pendant 24 h.

Equipement SAXS N°2 : le protocole de préparation des films est le même dans le cas du « Equipement SAXS N°1 » mais le séchage des films dans ce cas a été fait pendant une nuit à température 100 °C.

VI.3. Techniques de caractérisation

VI.3.5. Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire (RMN)

Toutes les expériences RMN 1D (^1H , ^{13}C) et les expériences bidimensionnelles réalisées dans ce travail ont été réalisées sur un spectromètre Bruker Avance 400 équipé d'une sonde BBFO avec gradient Z, les séquences Bruker HSQC ^1H - ^{13}C (séquence Bruker hsqcedgpph, le temps d'expérience est estimé à 4 h 50 min) et DOSY ont été utilisées. Les spectres ^{13}C ont été accumulés sur une nuit. Les données RMN ont été traitées à l'aide du logiciel Bruker Topspin version 2.1.

VI.3.6. Chromatographie d'exclusion stérique

La chromatographie d'exclusion stérique (CES) est une chromatographie en phase liquide dans laquelle la phase stationnaire est un gel réticulé poreux disposé dans une colonne chromatographique. Son principe est basé sur la rétention sélective des macromolécules en solution en fonction de leur volume hydrodynamique. Cette technique permet d'estimer les en nombre (Équation 28), en masse (Équation 29) et la dispersité des polymères (Đ). Le couplage

avec un détecteur de diffusion de la lumière a la particularité de fournir la masse molaire absolue tout au long de la distribution du polymère, éliminant ainsi l'étalonnage du jeu de colonnes, à condition de connaître le dn/dc de l'échantillon

Équation 28 :
$$Mn = \frac{\sum niMi}{\sum ni}$$

Équation 29 :
$$Mw = \frac{\sum niMi^2}{\sum niMi}$$

VI.3.6.1. Appareillage :

L'appareillage de la SEC en phase organique (THF) utilisé est constitué d'un injecteur automatique Viscotek VE 1122. Du toluène a été utilisé comme marqueur de flux.

Configuration A (N°1):

Ensemble de colonnes Shodex (KF 801, KF 8025, KF 804 et KF 806 de Waters) fonctionnant en série, d'un détecteur de dispersion de lumière laser multi-angle Wyatt Heleos II (MALLS, 18 angles, nm) et un détecteur Viscotek VE 3580 à indice de réfraction (IR).

Configuration B (N°2) :

- SPECIFICATIONS SEC COLUMNS (SHODEX™ GPC KF-800)

Size : ID : 8 mm, length 300 mm

Nomenclature	Exclusion limit (g/mol)	Plate number / 30cm
GPC KF-803L	7×10^4	> 16.000
GPC KF-804L	4×10^5	> 16.000
GPC KF-806L	2×10^7	> 10.000

VI.3.6.2. Mode opératoire :

Les solutions à 3 mg/mL de l'échantillon à caractériser (PMyrc, copolymères ABA,...etc) sont préparées la veille dans le THF, puis filtrées sur des filtres de 0,45 µm de PVDF. Avec un dn/dc de 0,1311 pour PMyrc et les valeurs du rapport dn/dc (**Tableau 7**) des copolymères ont été évaluées à partir des fractions massiques de chaque bloc A et B par RMN1H par la réaction suivante :

Équation 30 :
$$\frac{dn}{dc} = F_{m,PMyrc} \cdot \frac{dn}{dc} (PMyrc) + F_{m,PMMA} \cdot \frac{dn}{dc} (PMMA) + F_{m,PS} \cdot \frac{dn}{dc} (PS)$$

Sachant que :

- ✓ $F_{m,PMYrc}$: fraction massique de bloc PMYrc (Équation 13)
- ✓ $dn/dc(PMYrc)$: dn/dc de PMYrc (homopolymère) dans le THF à 25 °C) $\lambda = 546$ nm : $dn/dc = 0,131$.⁸
- ✓ $F_{m,PMMA}$: fraction massique de bloc PMMA (Équation 14)
- ✓ $dn/dc(PMMA)$: dn/dc de PMMA (homopolymère) dans le THF à 23 °C) $dn/dc = 0,085$.⁹
- ✓ $F_{m,PS}$: fraction massique de bloc PS (Équation 15)
- ✓ $dn/dc(PS)$: dn/dc de PS (homopolymère) dans le THF à 23 °C) $dn/dc = 0,185$.⁹

Tableau 7 : Valeurs de la variation d'indice de réfraction dn/dc calculées pour les différents polymères à partir de l'Équation 30.

Polymère	dn/dc
Polymyrcène	0,1311 ⁸
Poly lactide	0,042
IA93	0,114
IA98	0,122
IA104	0,126
IA105	0,111
IA106	0,108
IA112	0,109
IA153	0,111
IA154	0,113
IA155	0,123
IA156	0,121
IA157	0,114
IA158	0,108
IA160	0,111
IA165	0,118
IA166	0,115
IA91	0,094
IA111	0,049

VI.3.7. Analyse calorimétrique différentielle (DSC) :

Le comportement thermique est caractérisé à l'aide d'une analyse calorimétrique différentielle (DSC, TA Q100, TA Instruments, USA) sous air. Tous les échantillons ont été chauffés de la température ambiante à 200 ° C à une vitesse de chauffage de 10 °C.min⁻¹, puis maintenus pendant 5 min à 200°C pour éliminer l'histoire thermique, puis refroidis à -90 ° C à une vitesse de 10 °C.min⁻¹. Un deuxième cycle de chauffage dans les mêmes conditions que le premier a été appliqué afin de déterminer la température de transition vitreuse (T_g), mesurée au point d'inflexion du changement de capacité calorifique.

Pour un copolymère la T_g est calculée comme suit :

Équation 31 :

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_A}{T_{g_A}} + \frac{\omega_B}{T_{g_B}}$$

Avec :

T_g : la température de transition vitreuse du copolymère statistique en Kelvin ;

T_{gA} et T_{gB} les températures de transition vitreuse du polymère A et du polymère B, respectivement, en Kelvin ;

ω_A et ω_B sont les fractions massiques du polymère A et du polymère B, respectivement.

VI.3.8. Analyse thermogravimétrique (TGA) :

Les échantillons ont été analysés avec TGA Q50 (TA Instruments) à une vitesse de balayage de 10 ° C.min⁻¹ sous air.

VI.3.9. Microscopie à force atomique (AFM) :

Afin d'étudier la nanostructuration, les films ont été coupés et surfacés par cryo-ultramicrotome (Leica UC7) à -120 °C afin d'obtenir une surface de faible rugosité représentative de la nanostructure en masse du film. La cryo-ultramicrotomie permet de retirer des coupes régulières de quelques dizaines de nanomètres, la surface dégagée peut être analysée par microscope à force atomique (AFM).

Tous les échantillons ont été analysés sur un AFM Bruker Multimode en utilisant le mode PeakForce QNM(r), les pointes utilisées sont des pointes ScanAsyst-Air de très faible raideur (0,4 N/m). Le mode PeakForce QNM est un mode en contact intermittent (fréquence de

0,5, 1 et 2 kHz), dans lequel la pointe suit une série d'approche/retrait avec une grande amplitude d'oscillations, la force maximum appliquée est contrôlée.

Ce mode permet de remonter aux propriétés mécaniques via l'interprétation des courbes approche/retrait en chaque point. Nous disposons donc d'une cartographie des propriétés mécaniques comme l'adhésion, le module, la déformation ou la dissipation.

Les données sont traitées par le logiciel Nanoscope Analysis en particulier avec la fonction Particle Analysis. Cette méthode basée sur l'analyse de la hauteur des données de pixels permet de définir les domaines d'intérêts et d'extraire les proportions d'une phase par rapport à l'autre.

VI.3.10. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)

Le rayon hydrodynamique effectif R_H d'un objet de géométrie quelconque est défini comme étant le rayon d'une sphère de même coefficient de diffusion D_0 . Le R_H est mesuré en utilisant la relation de Stokes-Einstein suivante:

$$\text{Équation 32} \quad R_h = \frac{kT}{4\pi\eta D_0}$$

Sachant que :

k est la constante de Boltzmann ($J.K^{-1}$) ;

T la température d'analyse en Kelvin ;

η la viscosité de la solution de polymère (Pa.s) ;

D_0 le coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$) ;

R_H étant exprimé en m.

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) permet d'estimer la taille des particules comprises entre 500 nm et 2 nm environ. Elle est basée sur le principe de diffusion de la lumière par des particules colloïdales soumises à des mouvements thermiques aléatoires. La diffusion de lumière varie avec le temps et peut être reliée au coefficient de diffusion des particules dans un milieu donné et donc, par la suite, à un diamètre de particule (Équation 32).

Les diamètres hydrodynamiques moyens finaux (D_h) des latex ont été mesurés par diffusion dynamique de la lumière à l'aide d'un instrument Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments). Un laser de puissance He-Ne 4,0 mW a été utilisé, fonctionnant à une longueur d'onde de 633 nm. Les mesures ont été effectuées à une teneur en matières solides de 0,005% en poids (0,05 g.L⁻¹).

¹⁾ à 25 ° C. Les diamètres hydrodynamiques des gouttelettes de monomère initiales ont été mesurés sans aucune étape de dilution.



Figure 22 : photographie de l'appareil Zeta Sizer Malvern

VI.3.11. Rhéologie :

La rhéologie est une technique expérimentale qui permet de sonder les caractéristiques physiques d'un matériau telles que la viscosité en régime permanent ou l'élasticité en régime dynamique. Les propriétés rhéologiques des copolymères à blocs dans cette étude ont été mesurées à l'aide d'un rhéomètre rotatif dynamique (AR 2000, TA Instrument) à contrainte imposée et équipé d'un capteur de force normale. Les pastilles pour la rhéologie sont préparées comme en mettant le polymère précipité à 140 °C pendant 5 min de 25 mm de diamètre.

Les expériences spectromécaniques consistent à évaluer le comportement mécanique sous cisaillement en fonction de la fréquence de sollicitation. Pour une température donnée, l'échantillon est soumis à une contrainte constante en faisant varier la fréquence angulaire de sollicitation. La déformation appliquée est choisie dans le domaine de viscoélasticité linéaire du matériau. Les expériences ont été menées sur une gamme de fréquences comprises entre 10^{-2} et 10^{+7} rad.s⁻¹ à différentes températures entre 100 et 160 °C. Dans des domaines de températures où le principe de superposition temps-température est respecté, des courbes maîtresses sont alors construites à une température de référence permettant ainsi de couvrir une large fenêtre de fréquences.

VI.3.12. Analyse des nanostructures

VI.3.12.1. Diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS)

Equipement SAXS N°1 : les expériences ont été réalisées par Dr. Jitendra MATA. Les films polymères préparés selon le protocole de dépôt d'une solution de copolymères triblocs dans le chloroforme décrit dans la partie VI.2.4 ont été fixés sur des films Kapton® (polyimide,

Dupont). Les expériences de diffusion des rayons X aux petits angles ont été réalisées sur un système Bruker NANOSTAR SAXS, utilisant un rayonnement Cu K α d'une longueur d'onde de 1,541 Å et un détecteur 2D VANTEC1000 (résolution 68 μ m). Les fichiers de diffusion ont été moyennés radialement à l'aide du progiciel Bruker NANOSTAR, avec soustraction appropriée du substrat Kapton.

Équipement SAXS N°2 : Les analyses réalisées par Laura Garcia-andujar et Laurent Rubatat. L'intensité des rayons X diffusés par un échantillon est mesurée en fonction de l'angle de diffusion. Les mesures sont effectuées à de très petits angles, généralement entre 0,1 degré et 5 degrés. Dans ce travail les expériences SAXS effectuées au synchrotron SOLEIL (Paris-Saclay) ont été réalisées sur la ligne de lumière SWING en utilisant une longueur d'onde λ de 1,77 Å et un temps d'exposition de 0,1 s. La distance entre l'échantillon et le détecteur a été fixée à 1,498 m, ce qui a permis d'atteindre une plage de vecteur de diffusion, q, comprise entre 0,001 et 0,05 Å⁻¹.

Le vecteur de diffusion est défini comme suit :

$$\text{Équation 33 : } q \text{ (nm}^{-1}\text{)} = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$$

Avec θ est l'angle de diffusion.

VI.4. Annexe-Chapitre III: Polymérisation radicalaire contrôlée du myrcène biosourcé par les nitroxydes

VI.4.13. Analyse RMN des homopolymères PMyrc

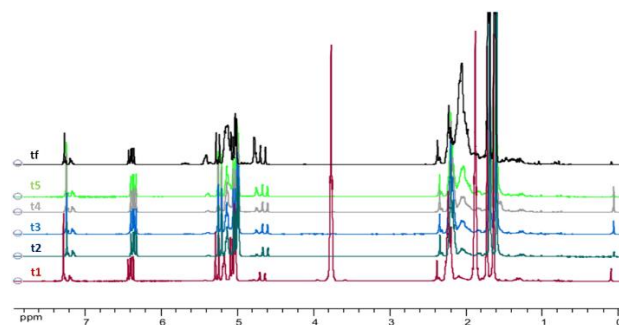


Figure 23 : Spectre montre la cinétique par RMN 1H pour PMyrc-diSG1 (IA152) dans $CDCl_3$

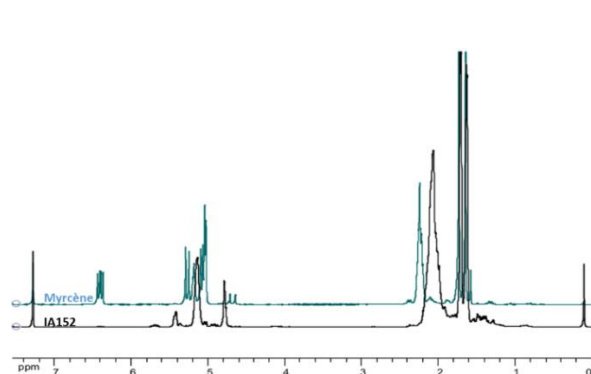


Figure 24 : superposition de spectre RMN 1H IA152 et Myrcène dans $CDCl_3$

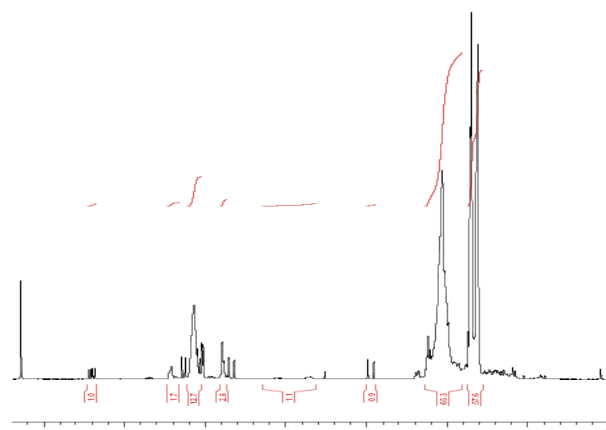


Figure 25 : spectre RMN 1H de PMyrc-diSG1 (IA96) dans $CDCl_3$

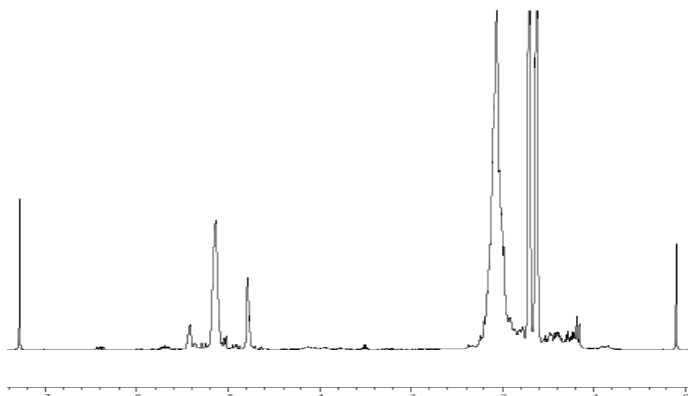


Figure 26 : spectre RMN 1H du PMyrc-diSG1 (IA120) dans $CDCl_3$

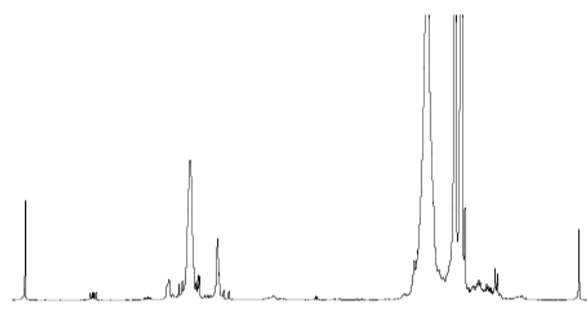


Figure 27 : spectre RMN 1H du PMyrc-diSG1 (IA121) dans $CDCl_3$

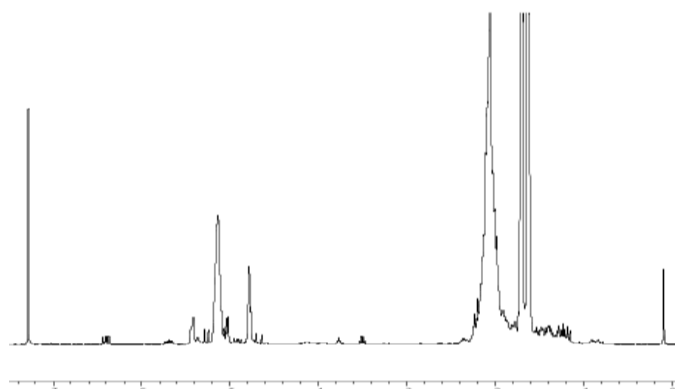


Figure 28 : spectre RMN 1H du PMycr-diSG1 IA142 dans CDCl₃

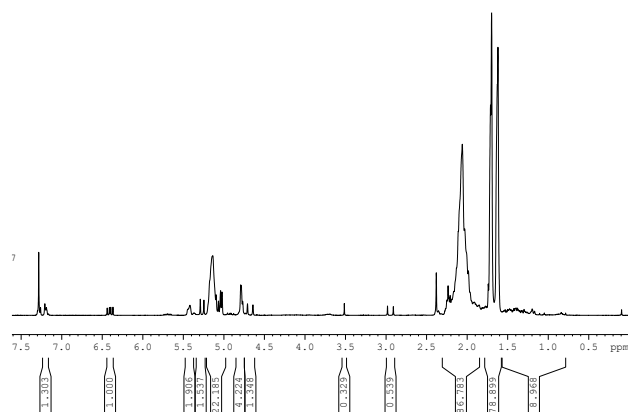
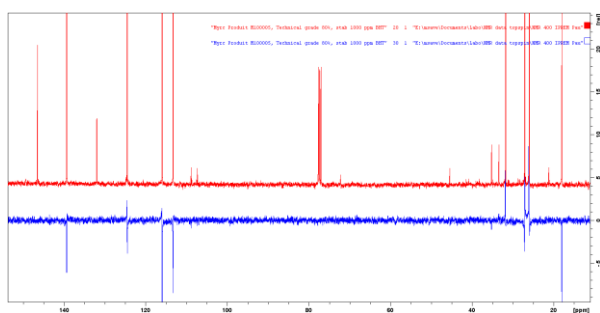


Figure 29 : spectre RMN 1H du PMycr-diSG1 (IA107) dans CDCl₃



DEPT 135: CH/CH₃ négative ; CH₂ positive; C quaternaire absent

Figure 30 : Superposition RMN 13C et DEPT pour Myrcène

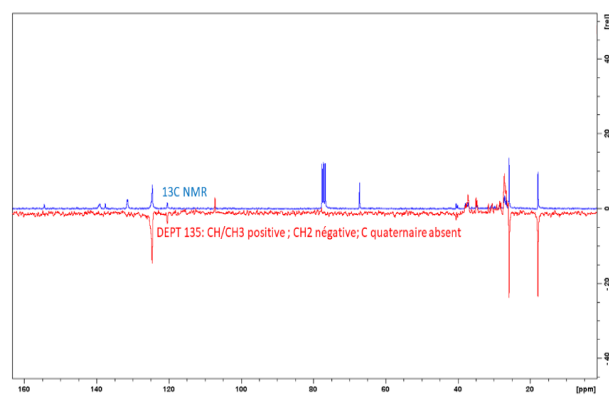


Figure 31 : Superposition RMN 13C et DEPT pour PMycr-diSG1 (IA120)

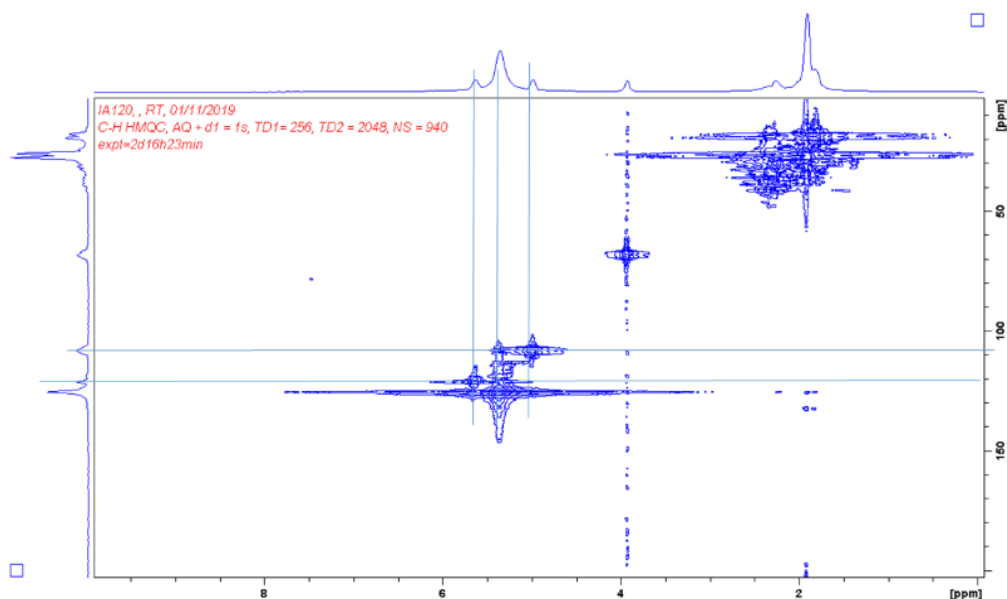


Figure 32 : Spectre HSQC du copolymère IA120 CDCl₃, 25°C

VI.4.14. Analyse thermique des homopolymères PMy-diSG1

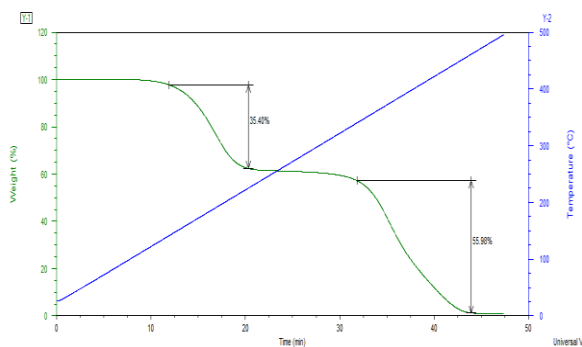


Figure 33 : Courbe TGA du PMyrc-diSG1 IA89

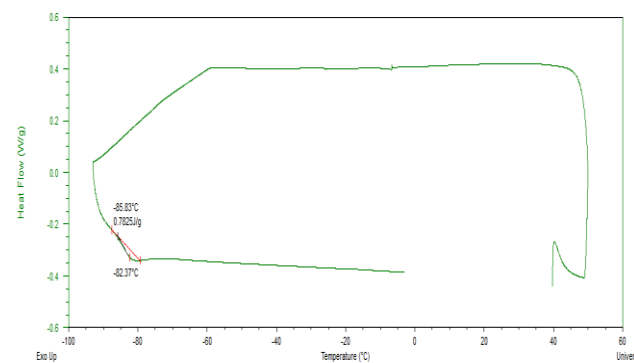


Figure 34 : Courbe DSC du PMyrc-diSG1 IA89

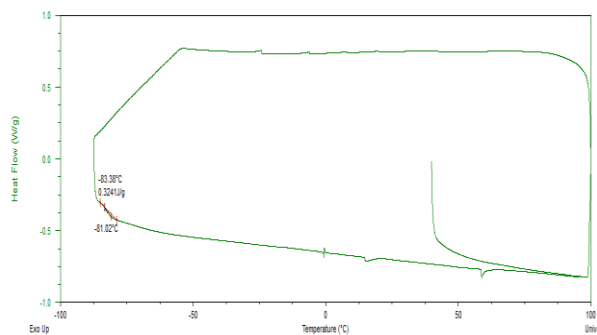
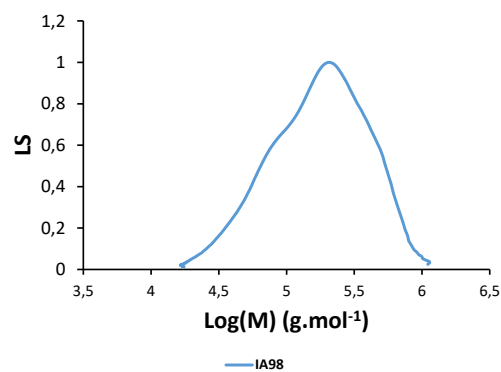
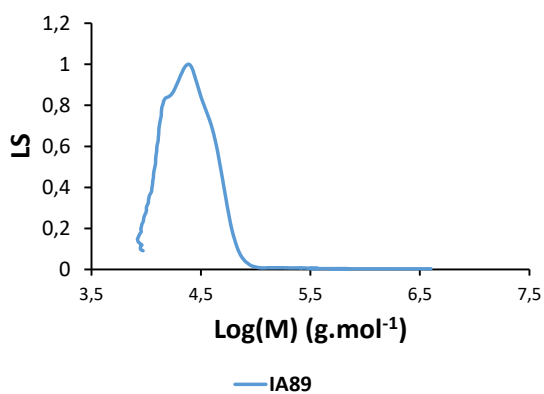


Figure 35 : Courbe DSC du PMyrc-diSG1 IA96

VI.4.15. Analyse SEC des homopolymères PMy-diSG1



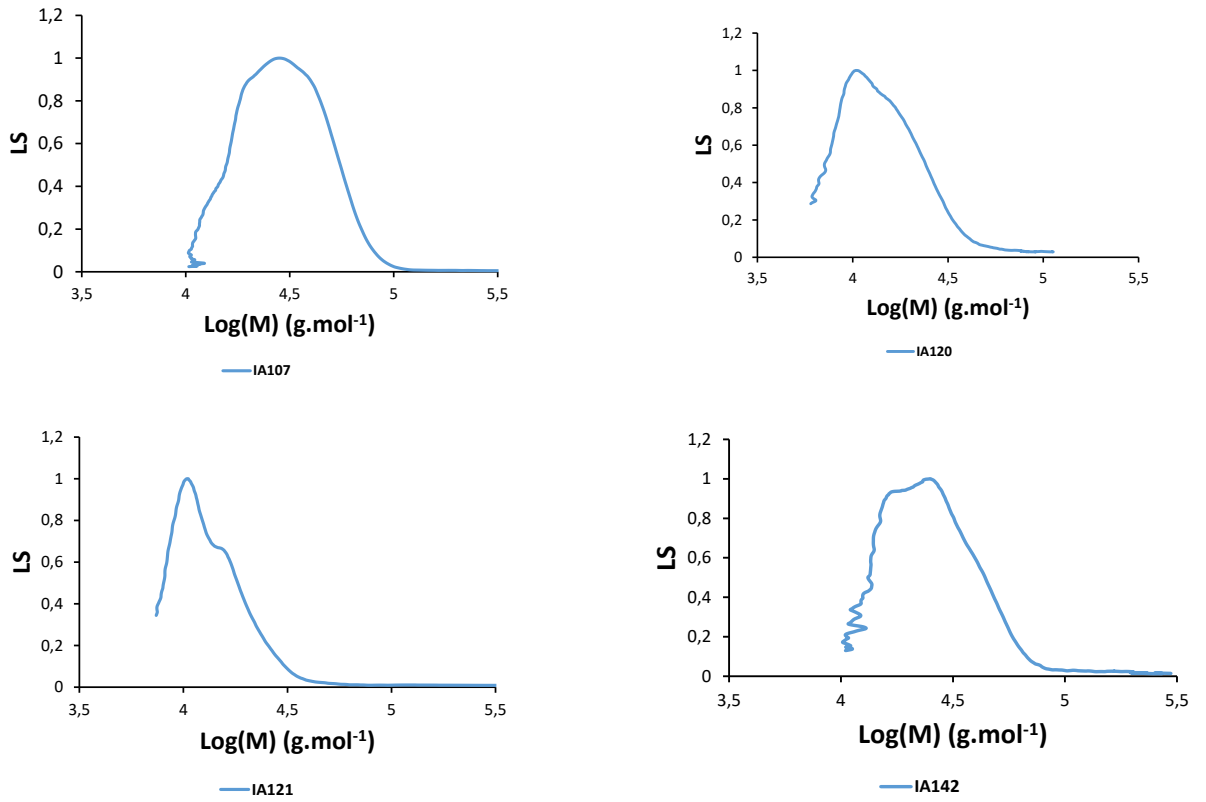


Figure 36 : Chromatogramme SEC du PMyrc-diSG1 et PMyrc-triSG1

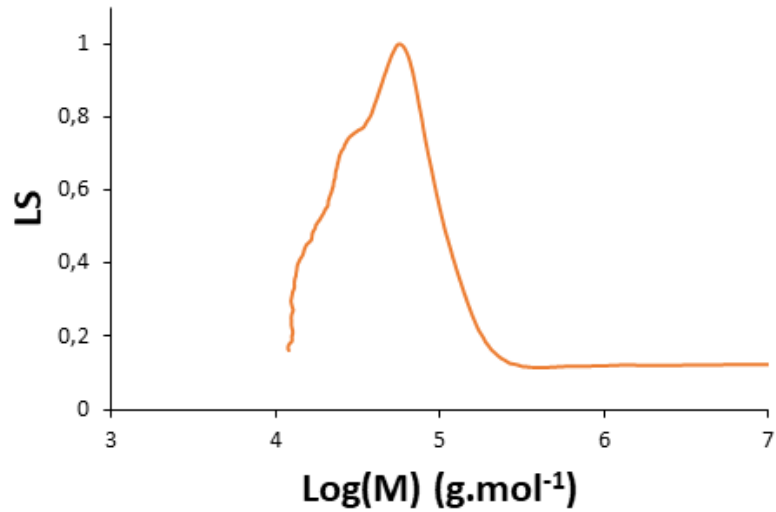


Figure 37 : Chromatogramme SEC du PMyrc-triSG1 (IA103)

VI.5. Annexe-Chapitre IV: Synthèse de copolymère triblocs élastomères à partir d'un bloc polyterpénique

VI.5.16. Analyse RMN des copolymères triblocs

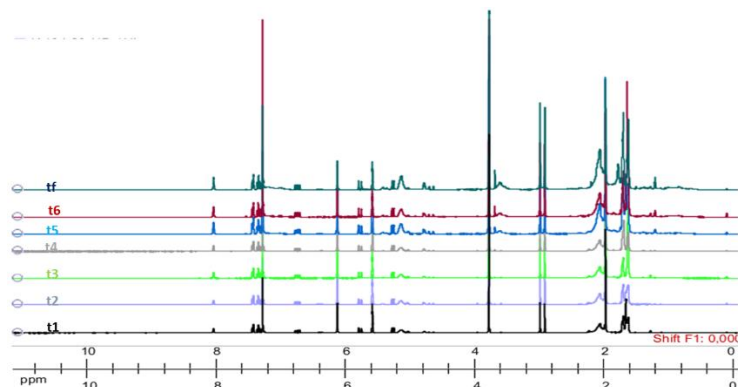


Figure 38 : Spectre montre la cinétique par RMN 1H pour le copolymère IA104 dans CDCl3

VI.5.17. Analyse thermique des copolymères à blocs

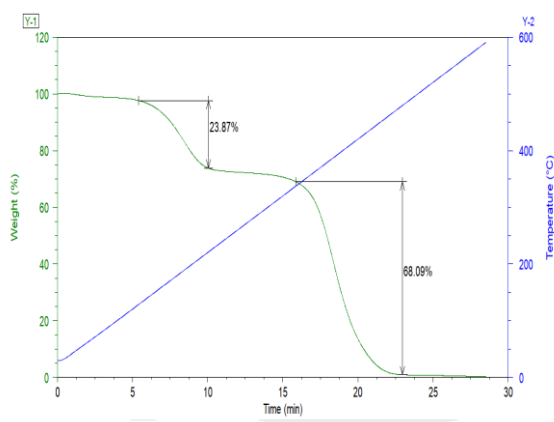


Figure 39 : Courbe TGA du copolymère IA93

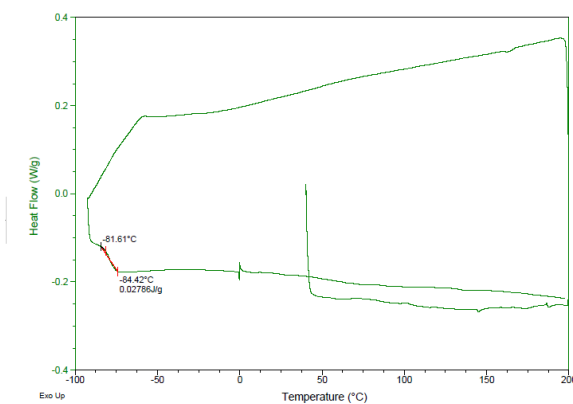


Figure 40 : Courbe DSC du copolymère IA93

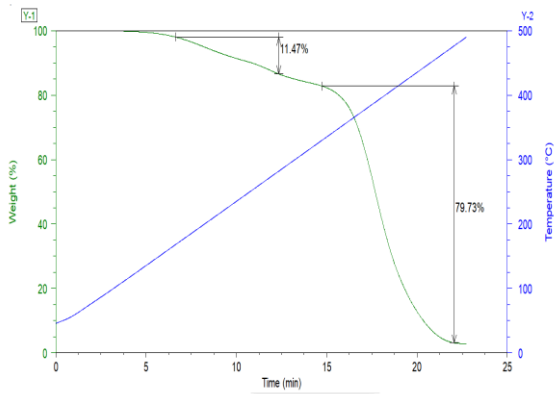


Figure 41 : Courbe TGA du copolymère IA98

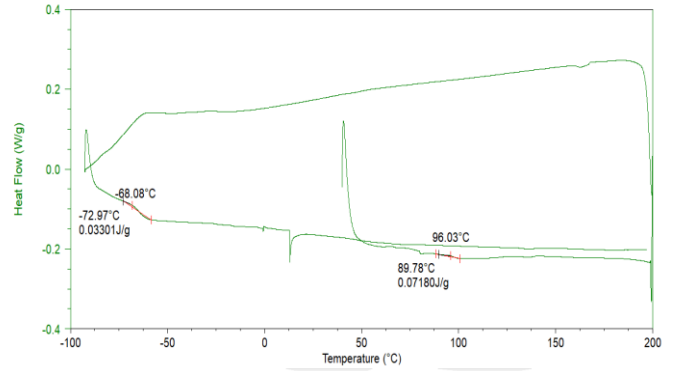


Figure 42 : Courbe DSC du copolymère IA98

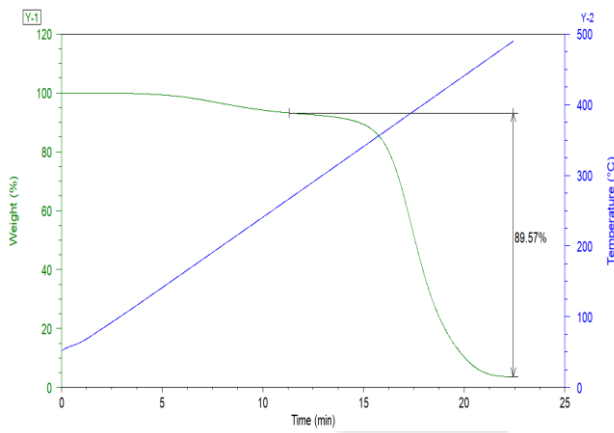


Figure 43 : Courbe TGA du copolymère IA104

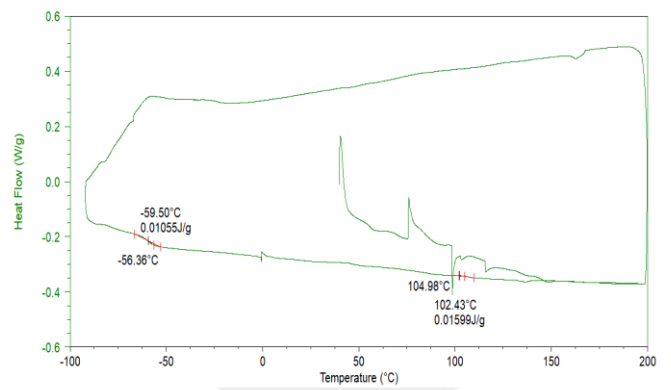


Figure 44 : Courbe DSC du copolymère IA104

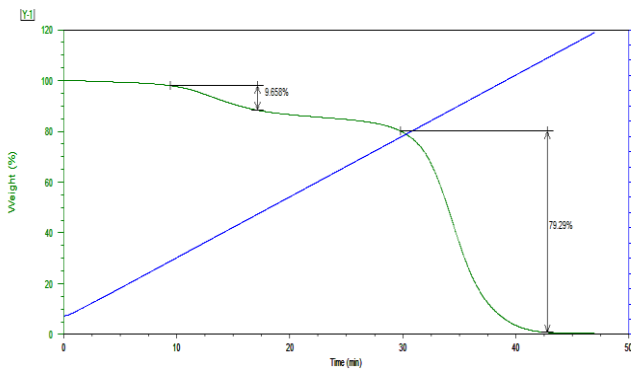


Figure 45 : Courbe TGA du copolymère IA112

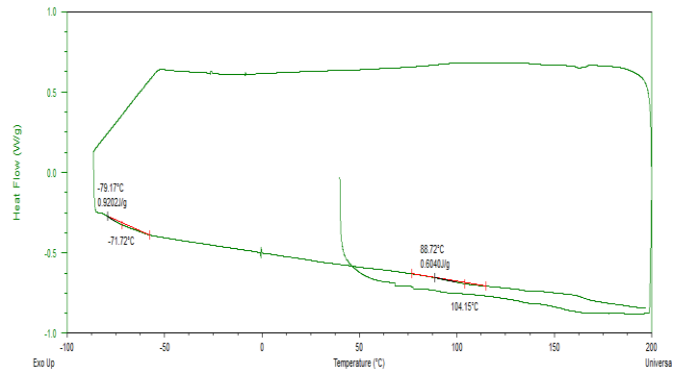


Figure 46 : Courbe DSC du copolymère IA112

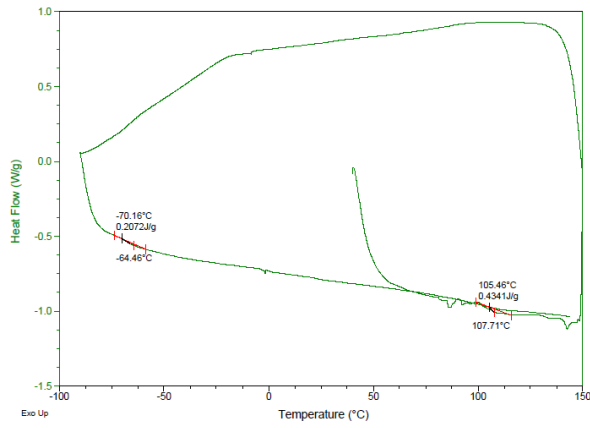


Figure 47 : Courbe TGA du copolymère IA153

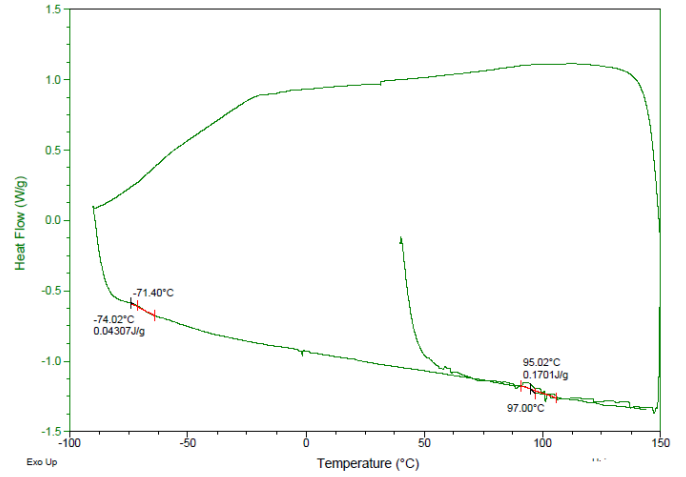


Figure 48 : Courbe DSC du copolymère IA154

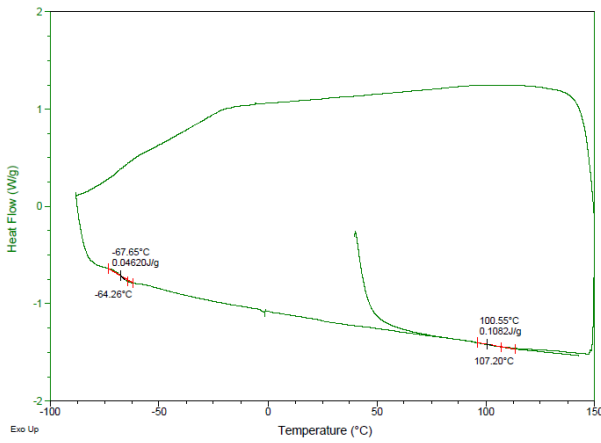


Figure 49 : Courbe DSC du copolymère IA155

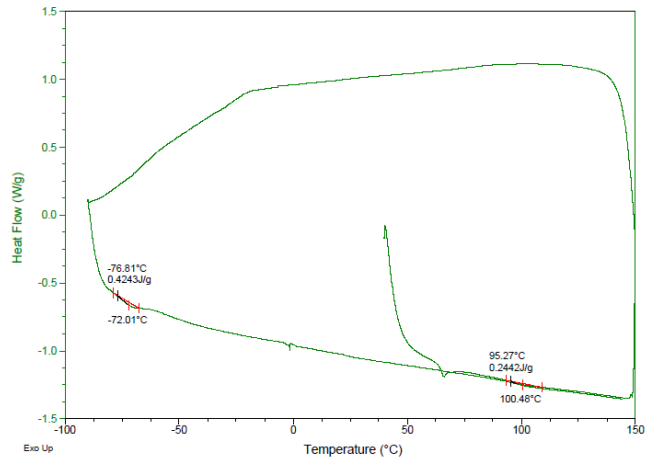


Figure 50 : Courbe DSC du copolymère IA156

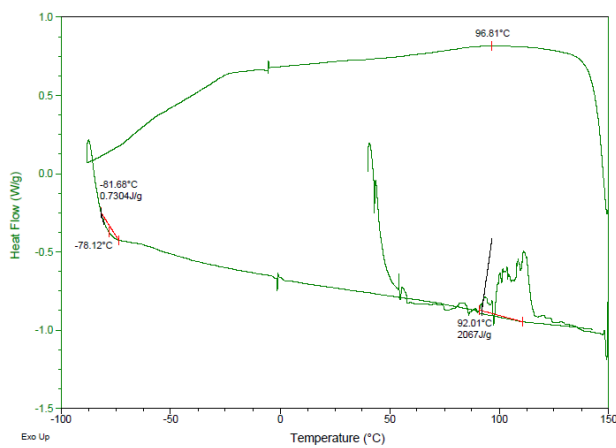


Figure 51 : Courbe DSC du copolymère IA157

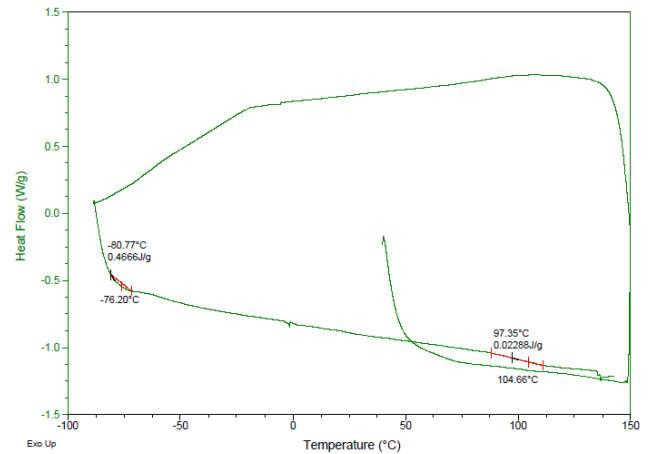


Figure 52 : Courbe DSC du copolymère IA158

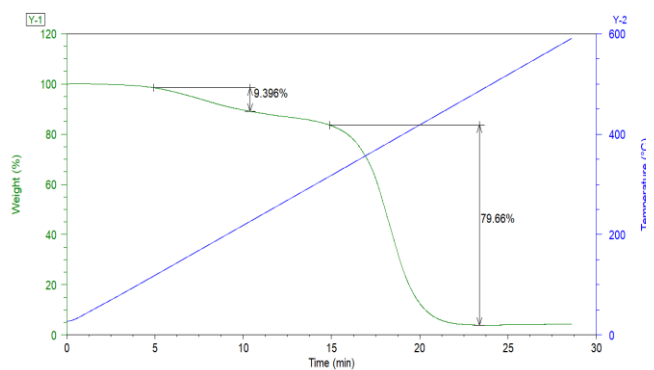


Figure 53 : Courbe TGA du copolymère IA105

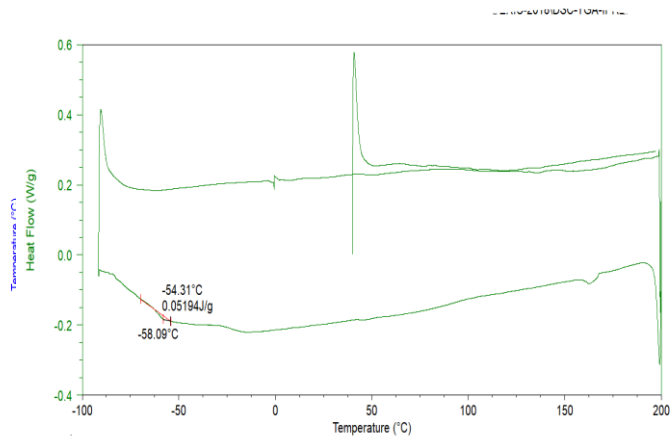


Figure 54 : Courbe DSC du copolymère IA105

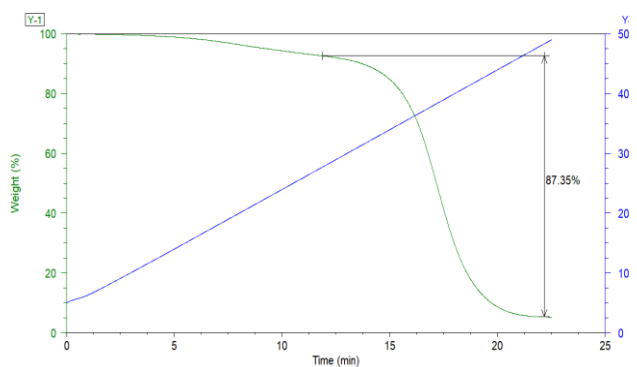


Figure 55 : Courbe TGA du copolymère IA106

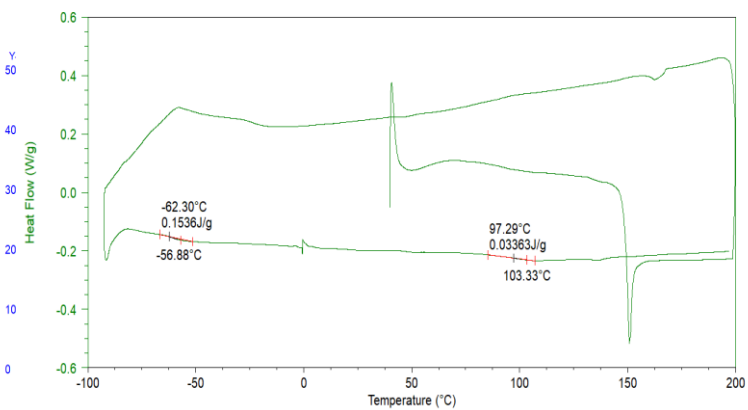


Figure 56 : Courbe DSC du copolymère IA106

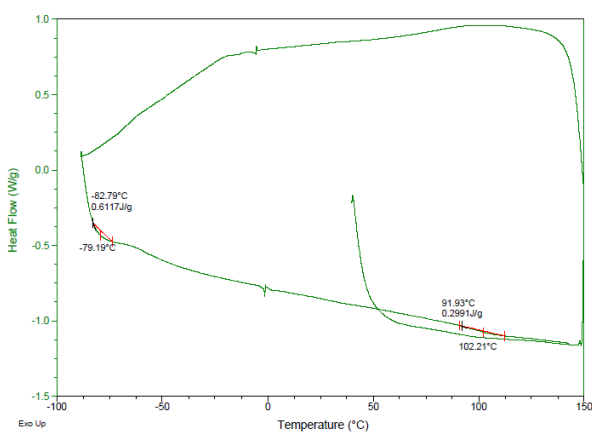


Figure 57 : Courbe DSC du copolymère IA160

VI.5.18. Analyse SEC des copolymères à blocs

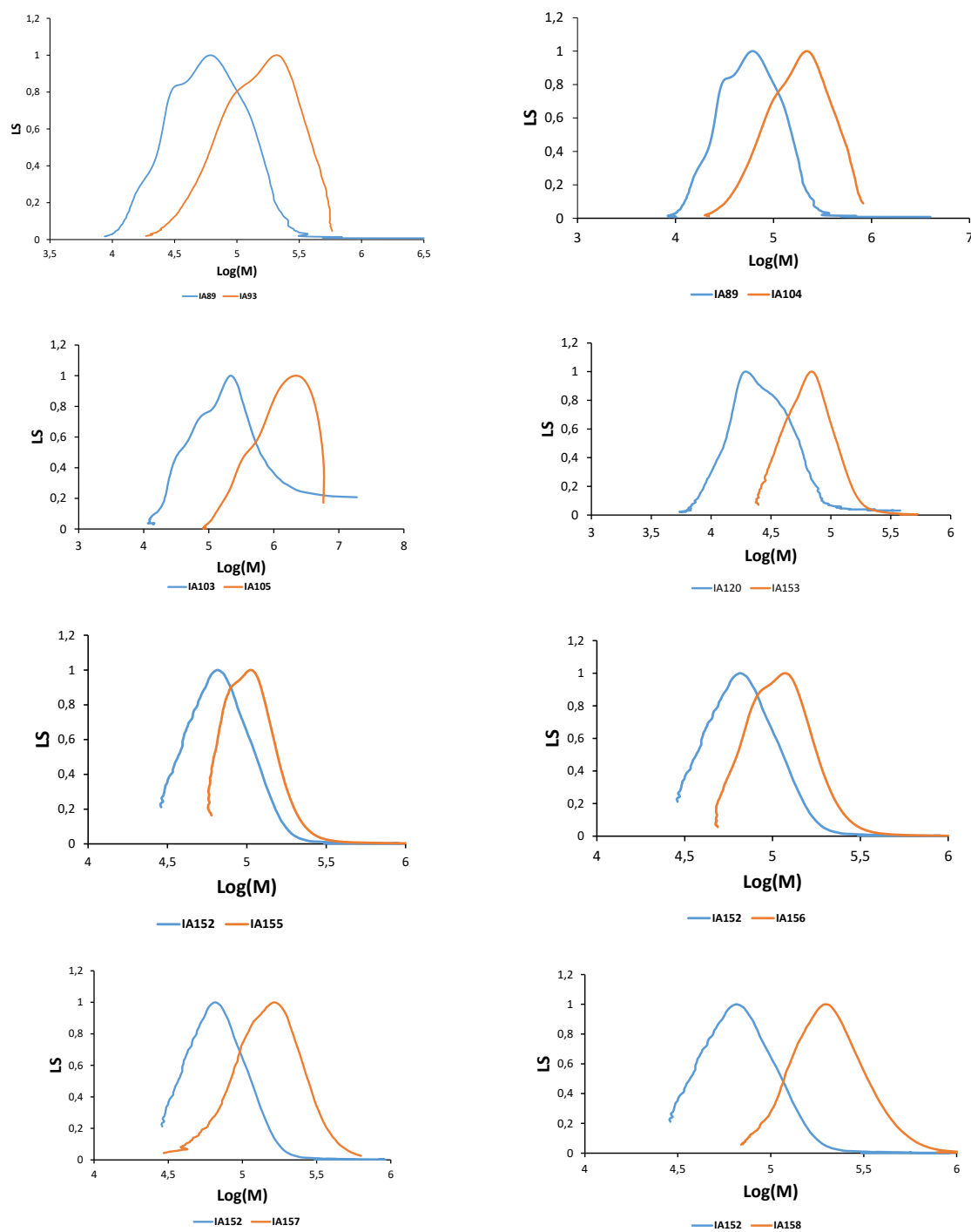


Figure 58 : Chromatogramme SEC normalisées du PMyrc et copolymère tribloc.

VI.6. Annexe-Chapitre V : Synthèse de copolymères à blocs à base de polymyrcène, PMMA/PS et à blocs intégrant du poly (D, L-Lactide) dans le bloc externe

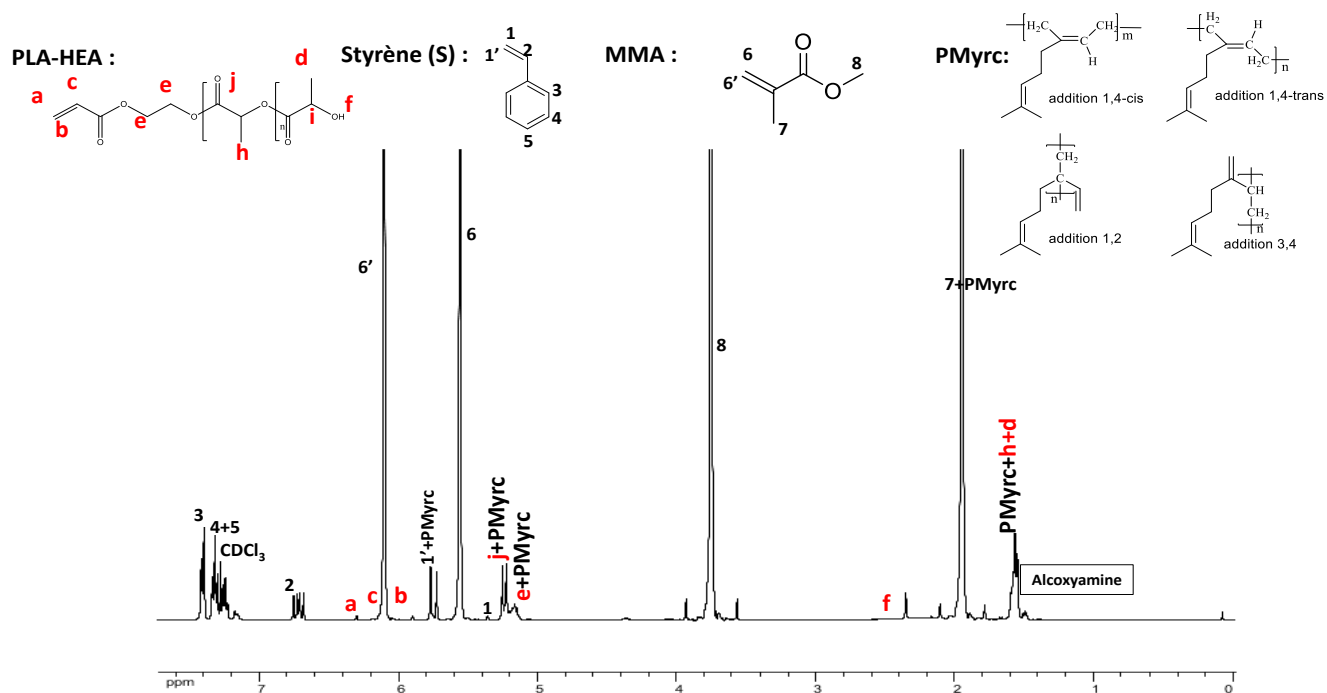
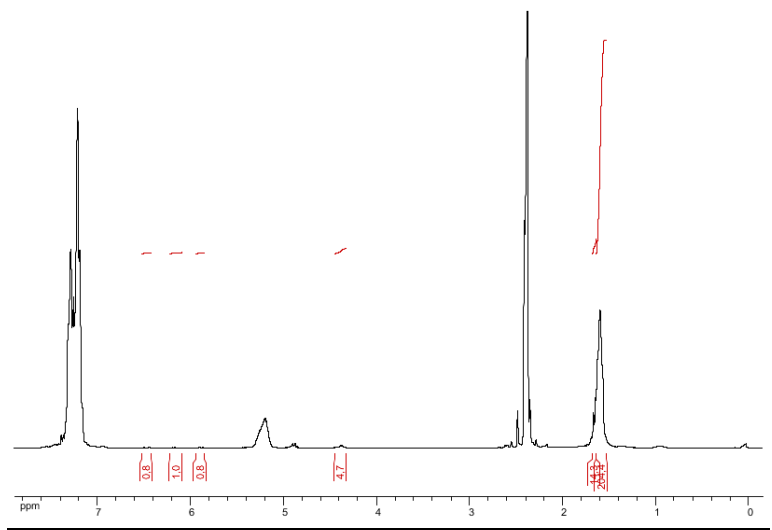
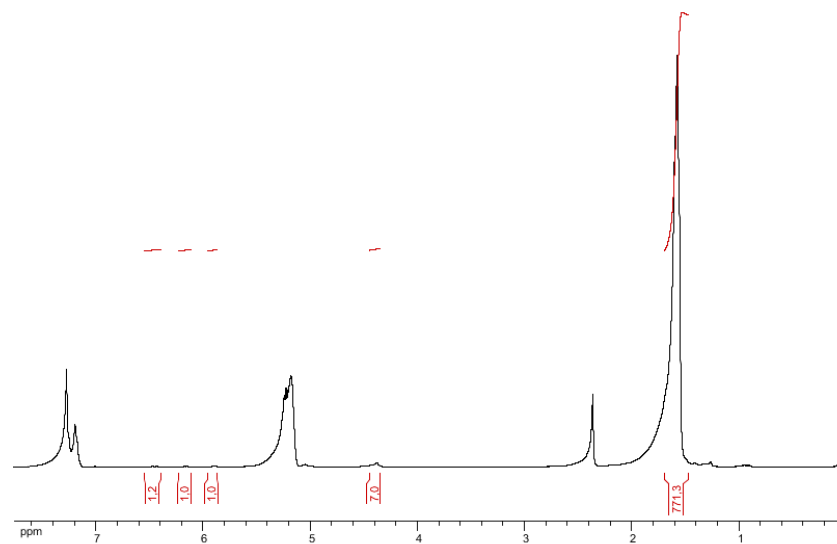


Figure 59 : Spectre montre l' RMN ^1H du mélange brut pour préparer le copolymère IA166 CDCl_3

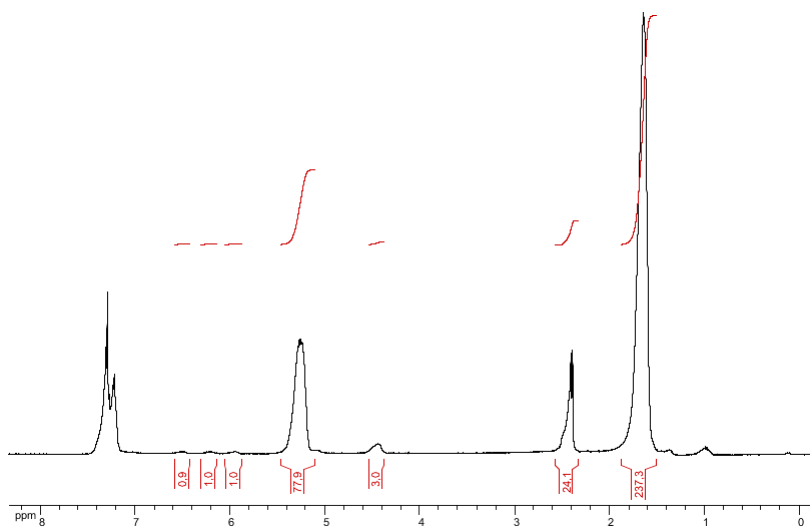
Annexes



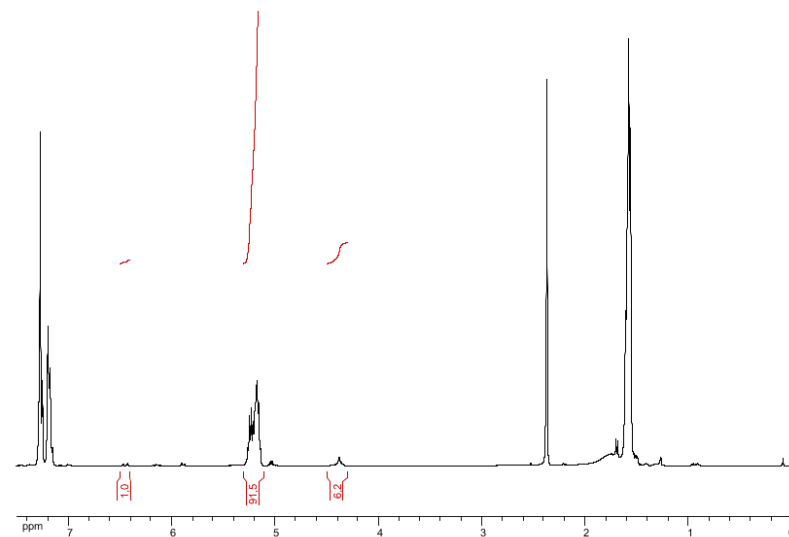
IA42



IA67

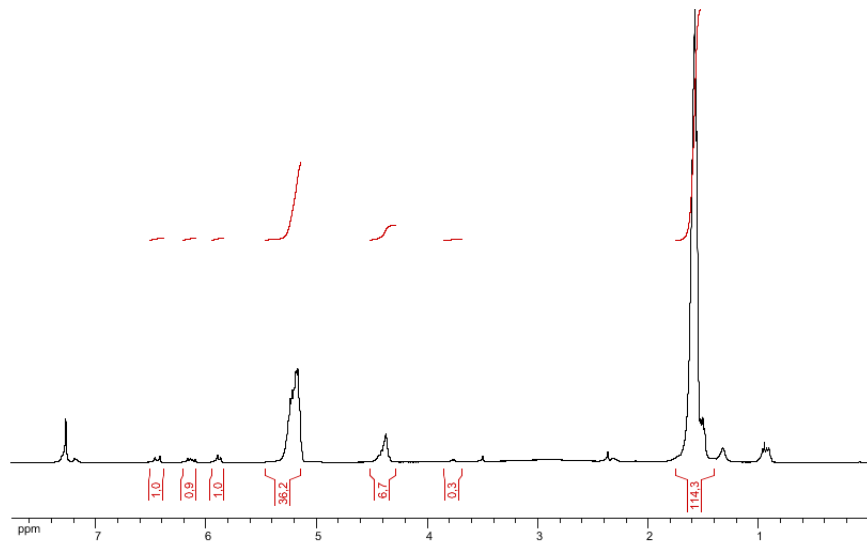


IA68

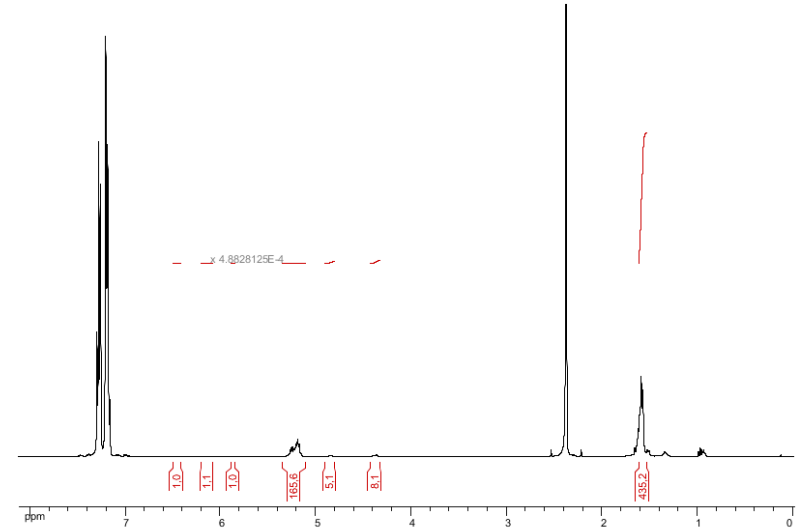


IA70

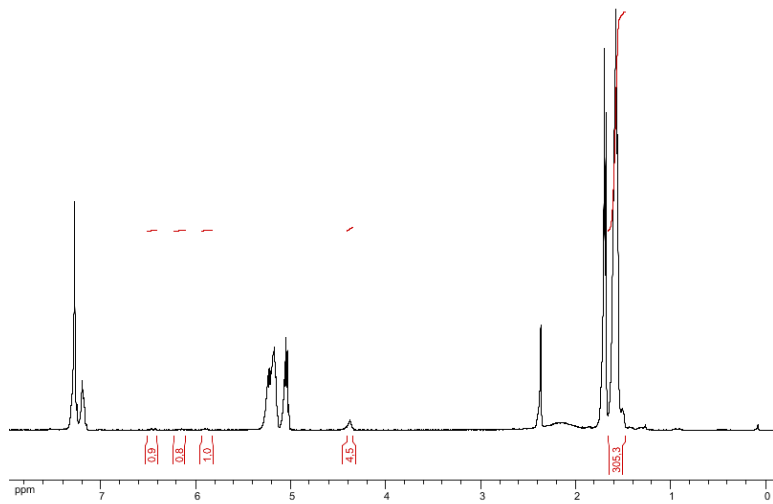
Annexes



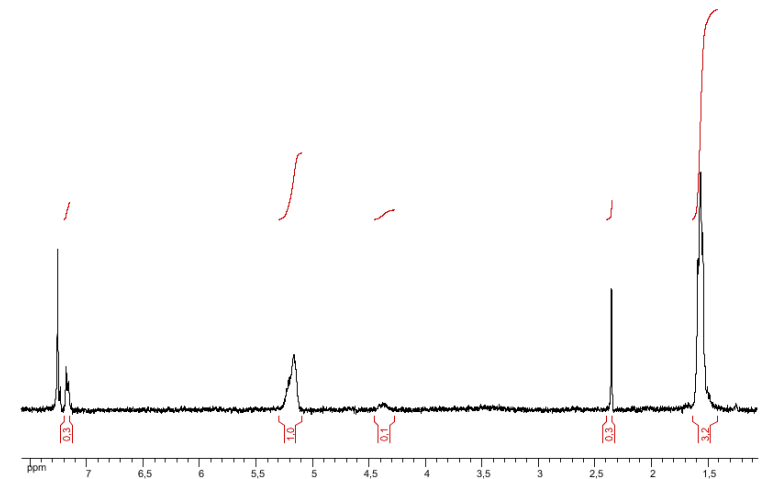
IA88



IA90



IA69



IA133

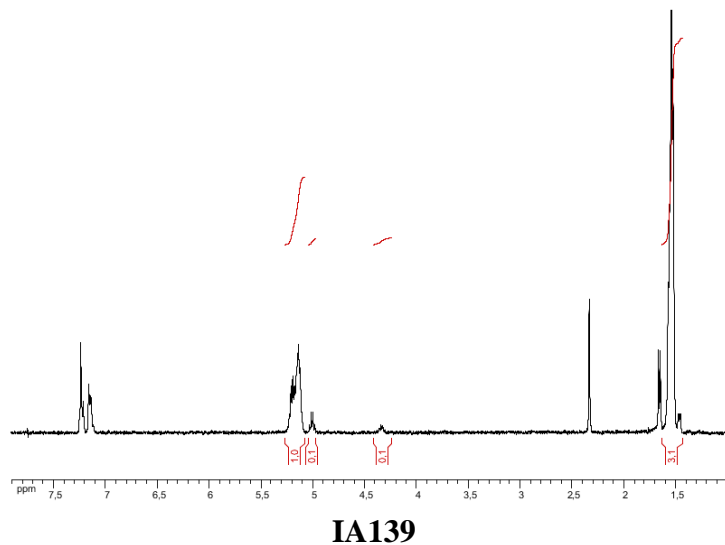
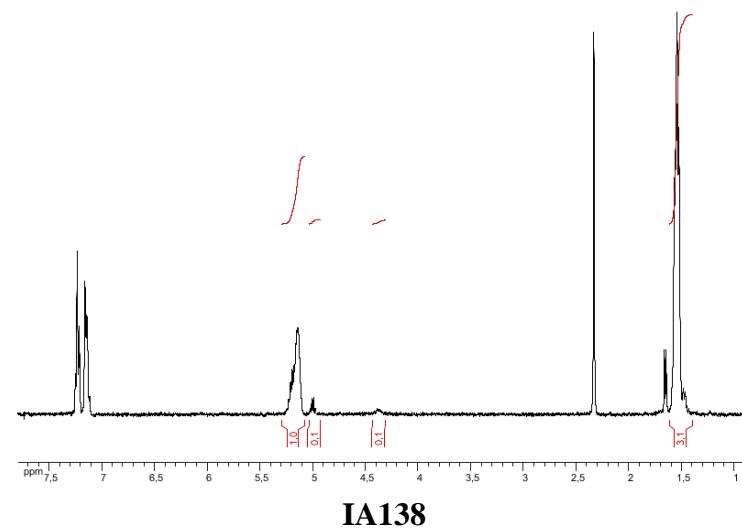
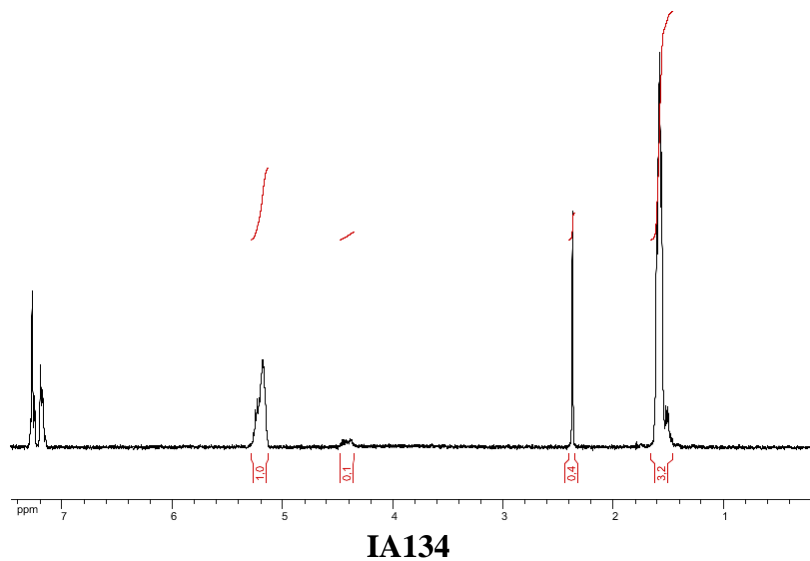


Figure 60 : RMN 1H des PLA-HEA dans le CDCl₃

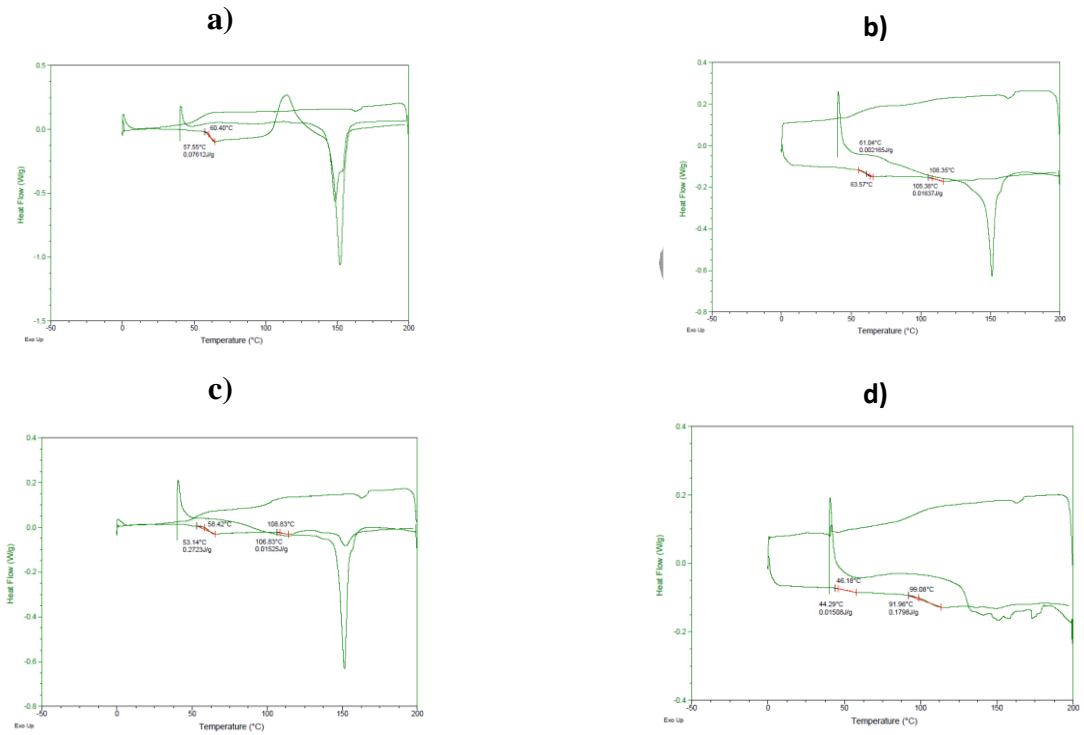
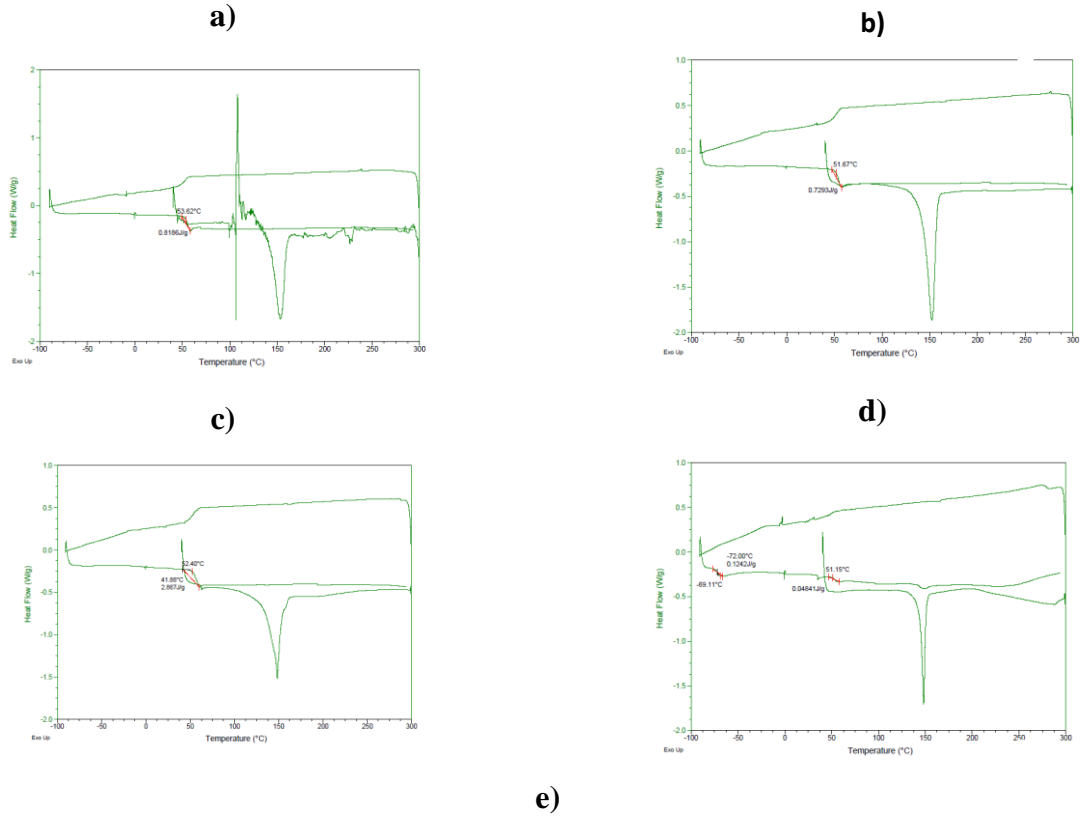


Figure 61 : DSC des mélanges $P(MMA-co-S)$ et PLA pour les différentes compositions massiques. a) $P(MMA-co-S)/PLA$ (10/90). b) $P(MMA-co-S)/PLA$ (50/50). c) $P(MMA-co-S)/PLA$ (75/25). d) $P(MMA-co-S)/PLA$ (90/10).



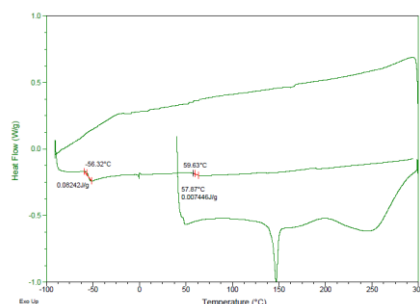


Figure 62 : DSC des mélanges PMycr et PLA pour les différentes compositions massiques. a) PMycr/PLA (10/90). b) PMycr/PLA (25/75). c) PMycr/PLA (50/50). d) PMycr/PLA (75/25). e) PMycr/PLA (90/10).

VI.7. Références bibliographiques

1. Coca, S.; Jasieczek, C. B.; Beers, K. L.; Matyjaszewski, K., Polymerization of acrylates by atom transfer radical polymerization. Homopolymerization of 2-hydroxyethyl acrylate. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry* **1998**, *36* (9), 1417-1424.
2. Bian, K.; Cunningham, M. F., Nitroxide-mediated living radical polymerization of 2-hydroxyethyl acrylate and the synthesis of amphiphilic block copolymers. *Macromolecules* **2005**, *38* (3), 695-701.
3. Alves, M. H.; Sfeir, H.; Tranchant, J. F.; Gombart, E.; Sagorin, G.; Caillol, S.; Billon, L.; Save, M., Terpene and dextran renewable resources for the synthesis of amphiphilic biopolymers. *Biomacromolecules* **2014**, *15* (1), 242-51.
4. KOUASSI, M. C. Polysaccharides fonctionnalisés par des composés d'origine naturelle aux propriétés antioxydantes et antibactériennes. Université de Rouen, 2017.
5. Paillet, S.; Roncin, A.; Clisson, G.; Pembouong, G.; Billon, L.; Derail, C.; Save, M., Combination of nitroxide-mediated polymerization and SET-LRP for the synthesis of high molar mass branched and star-branched poly(n-butyl acrylate) characterized by size exclusion chromatography and rheology. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2012**, *50* (14), 2967-2979.
6. Clement, B.; Trimaille, T.; Alluin, O.; Gignes, D.; Mabrouk, K.; ron, F. o. F.; Decherchi, P.; Marqueste, T.; Bertin†, D., Convenient Access to Biocompatible Block Copolymers from SG1-Based Aliphatic Polyester Macro-Alkoxyamines. *biomacromolecules* **2009**, *10*, 1436–1445.
7. Save, M.; Schappacher, M.; Soum, A., Controlled ring-opening polymerization of lactones and lactides initiated by lanthanum isopropoxide, 1 general aspects and kinetics. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2002**, *203* (5-6), 889-899.
8. Quirk, R. P.; Huang, T.-L., Alkyl lithium-Initiated Polymerization of Myrcene. New Block Copolymers of Styrene and Myrcene. In *New Monomers and Polymers*, Culberston, B. M.; Pittman, C. U., Eds. Springer US: 1984; Vol. 13-15, pp XI, 494.
9. Light Scattering dn/dc Values. since, A. P. S. C. P. M. W. D. S. a. P. S., Ed. 1983.

Conclusion générale

L'étude présentée dans ce travail de thèse consistait à valoriser des bioressources pour la synthèse de matériaux polymères. L'objectif était de substituer dans l'élaboration de matériaux polymères l'intégralité ou une fraction d'un monomère fossile terpénique issus de la biomasse forestière. A cet effet, les aspects suivants ont été successivement abordés :

- ✓ La synthèse des latex à base de polymyrcène et de styrène stabilisés par un copolymère amphiphile intégrant du carboxyméthylpullulane.
- ✓ La synthèse des copolymères à blocs pour l'élaboration de thermoplastiques élastomères à base d'un bloc polymyrcène et de blocs constitués d'un copolymère de poly(méthacrylate de méthyle-*co*-polystyrène).

En ce qui concerne la synthèse des latex à base du polymyrcène présentée dans le chapitre II, le myrcène de source naturelle a été polymérisé par polymérisation radicalaire conventionnelle en miniémulsion en utilisant des copolymères amphiphiles comme stabilisants. En effet, cette étude a été réalisée en deux étapes, la première étape est la synthèse des copolymères amphiphiles à base du polysaccharide carboxyméthylpullulane (CMP) de caractère hydrophile et de greffons formés du terpène dihydromyrcénol (DHM) de caractère hydrophobe. Une étape de modification du terpène dihydromyrcénol par chimie thiol-ène déjà décrite par notre groupe a permis la synthèse du DHM aminé. L'étape de synthèse du CMP de faible masse molaire et de greffage du CMP par le terpène a été réalisée avec succès en collaboration avec le Dr. Virginie DULONG (Laboratoire Polymères, Biopolymères, Surfaces, Université de Rouen Normandie). La deuxième étape s'est focalisée sur la synthèse des latex à base de polymyrcène biosourcé. Cette partie présente la polymérisation radicalaire conventionnelle en miniémulsion du myrcène et du styrène en utilisant les copolymères à caractère amphiphiles comme stabilisants de la polymérisation. Plusieurs latex de composition en myrcène et styrène variables ont été synthétisés afin d'évaluer la stabilité des latex obtenus, les caractéristiques colloïdales. Il a été observé lors de cette étude que les latex obtenus sont plus stables en utilisant des copolymères amphiphiles avec des degrés de substitution (DS) moyen en terpène compris entre 10 % et 20 %. En revanche, une variation du DS en groupes COO^-Na^+ du squelette polysaccharide pullulan n'a quasiment aucun effet sur la polymérisation en miniémulsion du myrcène et sur la stabilité des latex en général pour des $\text{DS}_{\text{COO}^-\text{Na}^+}$ compris entre 9 % et 83 %.

La deuxième partie de ce travail de thèse (Chapitres III, IV et V), a été entièrement dédiée à la valorisation de synthons biosourcés (myrcène et lactide) pour la synthèse et la caractérisation de copolymères à blocs thermoplastiques élastomères partiellement biosourcés. Ainsi, nous avons développé dans cette partie les points suivants :

Le chapitre III a été consacré à l'étude de l'homopolymérisation du myrcène par polymérisation radicalaire contrôlée par les nitroxydes (NMP) en masse à 120°C. Deux séries d'homopolymères de poly(myrcène) de masses molaires variables entre 12 000 et 50 000 g.mol⁻¹ ont été préparés à partir d'alcoxyamines difonctionnelles ou d'une alcoxyamine trifonctionnelle.

Le chapitre IV s'est focalisé sur la synthèse de copolymères triblocs à base de PMyrc comme bloc central et de poly(méthacrylate de méthyle) PMMA avec un pourcentage de 8 % molaire d'unités polystyrène (PS) dans les blocs externes. La copolymérisation statistique du MMA et du S a été amorcée par les macro-alcoxyamines di- et tri-fonctionnelles de PMyrc synthétisées dans le chapitre III. Le contrôle de la copolymérisation NMP réalisée en masse en présence de 10 % molaire de nitroxyde SG1 libre est de qualité suffisante pour produire les copolymères à blocs attendus. Les copolymères à blocs préparés ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique pour déterminer les grandeurs macromoléculaires des différents polymères. L'analyse par résonance magnétique nucléaire diffusionnelle (RMN DOSY) a permis de confirmer la formation des copolymères triblocs. L'étude du comportement thermique par analyse enthalpique différentielle nous a permis de déterminer les températures de transition vitreuse de chacun de blocs, respectivement de environ -88 et environ 104°C et de confirmer indirectement une ségrégation de phases. Les morphologies formées par auto-assemblage en masse de ces copolymères triblocs ont été analysées par la diffusion de Rayons X aux petits angles (DXPA ou SAXS en anglais) et par microscopie à force atomique (AFM). Ces analyses nous ont permis de démontrer l'incompatibilité des deux blocs et ainsi la capacité de ces copolymères à former des nanophases ségréguées. Pour les copolymères triblocs de fractions volumiques en bloc externe comprise entre 45 et 52 v%, la morphologie principalement formée est une phase lamellaire. Pour une fraction inférieure de 24%, une phase phase gyroïde *Ia3d* a été suggérée. L'augmentation de la masse molaire des blocs est bien un levier pour augmenter la distance inter-lamellaire. Pour les copolymères en étoile, les morphologies cylindriques attendues ne sont pas forcément observées, ce qui montre l'influence de l'effet d'architecture.

Le chapitre V a été dédié à la préparation des copolymères diblocs et triblocs toujours à base d'un bloc polymyrcène biosourcé mais intégrant également du polylactide (PLA) comme polymère biosourcé et biodégradable. La finalité de ces synthèses était de favoriser la compatibilité des copolymères à blocs avec une matrice PLA afin que les copolymères à blocs jouent le rôle d'additifs chocs par exemple. Faute de temps, le mélange avec des matrices PLA et la caractérisation des matériaux n'a pas pu être réalisée. Ce chapitre a été subdivisé en trois sous parties. La première partie repose sur la synthèse des macro-monomères PLA-HEA par polymérisation d'ouverture de cycle (POC) du D, L-Lactide. La deuxième repose sur la synthèse des copolymères triblocs linaires de type $P(\text{MMA-co-S-co-PLA-HEA})-b\text{-PMyrc-}b\text{-P}(\text{MMA-co-S-co-PLA-HEA})$ en intégrant le PLA dans les blocs durs externes par la copolymérisation d'un macromonomère de PLA-HEA pré-synthétisé. La terpolymérisation par NMP en masse du système MMA/S/PLA-HEA a été réalisée à 120 °C en présence de 9 % molaire de PLA-HEA par rapport au bloc externe. Par ailleurs, la morphologie issue de l'auto-assemblage de ces copolymères a été analysée par AFM et SAXS. La troisième partie a décrit la synthèse de copolymères diblocs à base de PLA et de PMyrc par la polymérisation NMP en masse du myrcène en utilisant des macro-alcoxyamine de PLA-SG1. Ces dernières ont été synthétisées par addition 1,2 d'une alcoxyamine sur les macro-monomères PLA-HEA. Une nanoségrégation de phase est révélée par la présence d'un ordre sur la courbe SAXS.

En conclusion, ces trois ans de recherche, fruit de réflexions, de discussions, de collaboration ont donc permis la valorisation de myrcène biosourcés pour la synthèse des latex et les copolymères à blocs thermoplastiques élastomères.

ECOLE DOCTORALE :
École doctorale Sciences Exactes et leurs Applications

CED : Sciences et Techniques

LABORATOIRE :

IPREM UMR5254, Pau, Franc

IMED-Lab, FST – Marrakech, Maroc

Valorisation de bioressources pour l'élaboration de films polymères à partir de latex aqueux ou de copolymères à blocs nanostructurants

Résumé : L'intérêt croissant pour la valorisation de la biomasse visant à offrir des alternatives à l'utilisation des ressources fossiles, ouvre la voie à la synthèse de polymères à partir de briques élémentaires issues de la biomasse. Dans ce contexte, ce travail de thèse s'est focalisé sur deux types de matériaux polymère que sont les latex et les copolymères à blocs nanostructurants. Ces matériaux permettent de former des films par dépôt, soit d'une dispersion aqueuse dans le cas des latex, soit d'une solution organique dans le cas des copolymères à blocs nanostructurants. Plus particulièrement, les latex biosourcés ont été synthétisés par polymérisation en milieu aqueux dispersé (polymérisation en miniémulsion) alors que les copolymères triblocs intégrant des synthons biosourcés ont été mis au point par une technique de polymérisation radicalaire par désactivation réversible. Une étude des structures macromoléculaires et des morphologies des auto-assemblages de copolymères à blocs est proposée dans ce travail.

Mots clés : biomasse, latex, polymérisation en miniémulsion, copolymères à blocs, terpène.

Valorization of bioresources for the production of polymer films from waterborne latex or nanostructuring block copolymers

Abstract: The growing interest in the valorization of biomass paves the way for the synthesis of polymers from biobased building blocks in order to offer alternatives to the use of fossil resources. In this context, this PhD work focused on two types of polymeric materials which are waterborne latex and nanostructuring block copolymers. These starting materials can create polymer films by casting of either an aqueous dispersion in the case of latex, or of an organic solution in the case of nanostructuring block copolymers. More particularly, the biobased latexes were synthesized by polymerization in aqueous dispersed medium (miniemulsion polymerization) while a reversible deactivation radical polymerization was implemented for the design of the triblock copolymers incorporating biomass. The present PhD manuscript reports investigation on the macromolecular structures and morphologies of self-assembled block copolymers.

Key words : biomass, latex, miniemulsion polymerization, block copolymers, terpene.