



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*

Discipline ou spécialité : *Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire*

Présentée et soutenue par *SANDEAU Aurélie*

Le 15 / 06 / 2012

Titre : *Synthèse de nouveaux copolymères à blocs amphiphiles par voie RAFT/MADIX et étude de leur comportement auto-associatif. Application à la mise en forme de poudre de poly(butylène téréphtalate)*

JURY

<i>CR. Maud Save</i>	<i>Université de Pau et des Pays de l'Adour</i>	<i>Rapportrice</i>
<i>Pr. Jean-Jacques Robin</i>	<i>Université de Montpellier 2</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>Pr. Etienne Fleury</i>	<i>Université Claude Bernard Lyon 1</i>	<i>Président du jury</i>
<i>DR. Christophe Mingotaud</i>	<i>Université Paul Sabatier, Toulouse</i>	<i>Examineur</i>
<i>Pr. Mathias Destarac</i>	<i>Université Paul Sabatier, Toulouse</i>	<i>Directeur de thèse</i>
<i>Dr. Stéphane Mazières</i>	<i>Université Paul Sabatier, Toulouse</i>	<i>Codirecteur de thèse</i>
<i>Dr. Caroll Vergelati</i>	<i>Rhodia, Lyon</i>	<i>Membre invité</i>
<i>Dr. Cécile Corriol</i>	<i>Rhodia, Lyon</i>	<i>Membre invité</i>

Ecole doctorale : *Ecole doctorale Science de la matière*

Unité de recherche : *UMR 5069, Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA)*

Directeur(s) de Thèse : *Pr. Mathias Destarac*



THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire

Présentée et soutenue par SANDEAU Aurélie

Le 15 / 06 / 2012

Titre : Synthèse de nouveaux copolymères à blocs amphiphiles par voie RAFT/MADIX
et étude de leur comportement auto-associatif.
Application à la mise en forme de poudre de poly(butylène téréphtalate)

JURY

CR. Maud Save	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Rapportrice
Pr. Jean-Jacques Robin	Université de Montpellier 2	Rapporteur
Pr. Etienne Fleury	Université Claude Bernard Lyon 1	Président du jury
DR. Christophe Mingotaud	Université Paul Sabatier, Toulouse	Examineur
Pr. Mathias Destarac	Université Paul Sabatier, Toulouse	Directeur de thèse
MCF. Stéphane Mazières	Université Paul Sabatier, Toulouse	Codirecteur de thèse
Dr. Caroll Vergelati	Rhodia, Lyon	Membre invité
Dr. Cécile Corriol	Rhodia, Lyon	Membre invité

Ecole doctorale : Ecole doctorale Science de la matière

Unité de recherche : UMR 5069, Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée (LHFA)

Directeur(s) de Thèse : Pr. Mathias Destarac

Ainsi s'achèvent trois années d'une belle aventure humaine et scientifique, vécue entre Toulouse et Lyon. Je remercie toutes les personnes ayant pris part à cette histoire à commencer par les membres du jury, rapporteurs et examinateurs, pour avoir lu et évalué ce travail avec beaucoup d'enthousiasme : Maud Save, Jean-Jacques Robin, Etienne Fleury et Christophe Mingotaud.

Je me tourne maintenant vers ceux qui m'ont offert un environnement de travail épanouissant :

Bien entendu, mon directeur de thèse Mathias Destarac et codirecteur Stéphane Mazières qui ont su continuellement me guider dans mes recherches. Mathias, quel bonheur d'avoir pu échanger avec toi et bénéficier de ton regard scientifique si riche et rigoureux. Merci de m'avoir éclairée, cultivée, écoutée et encouragée. Stéphane, toujours attentif à mes interrogations, tes nombreux conseils m'ont été d'un grand secours.

Caroll Vergelati et Cécile Corriol, initiateurs de ce projet passionnant, merci pour votre accueil et encadrement au sein de Rhodia.

L'ensemble des chercheurs, enseignants, techniciens, ingénieurs et (post)-doctorants rencontrés durant ces trois années, auprès de qui j'ai beaucoup appris : Jean-Daniel Marty pour m'avoir accompagnée dans la compréhension et la caractérisation des systèmes auto-organisés, Christiane Prebet pour sa grande disponibilité et ses remarques fructueuses, Olivier Coutelier pour ses contributions salvatrices, Chantal Zedde, véritable magicienne de la chromatographie, Franck Touraud, jamais avare en conseils avisés, Sébastien Nébut pour m'avoir fait découvrir ces impressionnantes machines de frittage, Vincent Curtil, Clémence Abadie, Julie Saunier, Catherine Michel, Rémi Sellier, Séverine Dauffer, Leo Georges, Didier Tupinier, Olivier Gilbain, Louise-Anne Fillot, Claude Andreu, Olivier Thillaye du Boullay et Anne-Françoise Mingotaud pour m'avoir formée, conseillée et laissé explorer une multitude d'outils expérimentaux.

Un grand merci également à celles et ceux qui ont, de manière plus intime, grandement contribué au bon déroulement de cette thèse.

Ma roommate, coach mental et petite sœur aveyronnaise, la pétillante Aline. Ton arrivée au LHFA a été un grand chamboulement. Merci de m'avoir si bien accueillie dans ton univers toulousain et balsacois.

Ma confidente, Hélène, mais aussi mon GPS toulousain (même si j'éprouverai sans cesse un malin plaisir à me perdre dans les rues de cette ville), toujours partante pour embraser les soirées et nuits toulousaines. Toutes ces bonnes adresses que tu as pu me faire découvrir ! A quand le petit paumé Tolosa made in Jochem ?

Mon coach sportif et chauffeur, the Rock'n Jay, l'as de la crosse et des patins, Jérôme, merci de m'avoir accompagnée à ces entraînements si intensifs mais tellement bons de roller hockey.

L'équipe PRIAM, si agréable. L'aventure RAFT/MADIX a démarré avec Guillaume, Marianna, Etienne et Aymeric autour d'Agricola et de la Beatles Rock Band, puis s'est poursuivie en milieu aqueux sur la clear creek du Colorado, organique en compagnie de Pierre Richard et en masse à l'Aventura. Manue et Issam : un très bon moment que ce voyage partagé avec vous, Matisse et les Bikers du Rocky Mountain National Park. Avec le regret de n'avoir pu vous épauler de plus près, l'histoire ne se termine jamais en RAFT, à votre tour d'amorcer les prochains greffons PRIAM.

Mes voisins toulousains (Dimitri pour ses illarantes pitreries, Lucian et ses démos de salsa puis Thibor pour nos échanges multi-linguistiques) et lyonnais (le très sympathique Didier ainsi que mes joyeux compagnons Emelyne et Raouf).

Egalement tous ceux qui ont contribué à l'animation des laboratoires et en dehors : Nico, Sophie et Florie on the dancefloor, Juliette et ses délicieuses offrandes matinales, Lydia pour ce week-end grandiose à Arcachon, Olivier et Sylvette qui égayent quotidiennement les couloirs du LHFA, mais aussi Isabelle et les prochains docteurs Max, Faouzi, Fethi, Thibaut, Nadji, Pauline, Caroline, Coraline, Chloé, Agustin et Arnaud (bon courage à tous !).

Plus personnellement, une grande pensée à mes amis de toujours : Déborah, Julie, Céline, Mathieu, Claire, Christine, Romain, Magali et Ludovic, mon frère Julien et ma twinsisterette adorée Marine.

Enfin, merci surtout à Aymeric ; je n'aurais pu le faire sans toi.

Carnac, le 22 juin 2012

Aurélie

« Nous avons tous les moyens d'examiner notre carte personnelle, de nous libérer et d'explorer des domaines inconnus où nous devons faire face à de nouveaux défis. [...] Comme tout explorateur, nous devons d'abord planifier notre trajet et notre stratégie. Ensuite, nous devons rassembler nos ressources, les utiliser avec circonspection et éviter les excès tout en faisant l'acquisition de ce qui nous est nécessaire. Une fois en chemin, il faut garder un œil tactique, attentif à ne jamais s'éloigner de la bataille, sauf si nous sommes certains que cela est dans notre intérêt, demeurer en alerte sur les dangers et les opportunités sans nous laisser détourner de notre route. »

Garry Kasparov, *La vie est une partie d'échecs*
2007, éditions JC Lattès, p 421.

Table des Matières

Abréviations	1
Introduction générale	7
Chapitre 1	
Identification et synthèse de copolymères à blocs amphiphiles, par polymérisation RAFT/MADIX, utiles à la formation de poudre de PBT	11
1. La polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) - un outil précieux pour l'ingénierie macromoléculaire	12
1.1 L'émergence de la PRDR	12
1.2 La polymérisation par transfert de chaîne par addition/fragmentation réversible	14
2. Choix de la structure chimique des agents d'interface	20
2.1 Introduction	20
2.2 Choix du bloc hydrophobe	21
2.3 Structure chimique des additifs retenus - paramètres de structure étudiés	31
3. Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles à base de poly(acrylate de benzyle)	33
3.1 Introduction	33
3.2 Résultats expérimentaux – procédé batch	39
3.3 Procédé semi-batch / synthèse à grande échelle	50
4. Vérification de la stabilité thermique des additifs	55
5. Conclusion	57
6. Partie expérimentale	58
Références	66
Chapitre 2	
Synthèse de copolymères triblocs à bloc central PBT en combinant la polycondensation et la polymérisation RAFT/MADIX	69
1. Accès à des copolymères à blocs par combinaison polycondensation / PRDR	70
2. Synthèse de l'agent de transfert RAFT/MADIX de type PBT	71
2.1 Méthode A - Polycondensation suivie de la transformation des extrémités de chaîne	72
2.2 Méthode B - Polycondensation en présence d'un limiteur de chaîne hydroxy-xanthate	83
3. Synthèse de copolymères triblocs à bloc central PBT par polymérisation RAFT/MADIX	90
3.1 Synthèse en procédé batch	90
3.2 Synthèse en procédé semi-batch	99
4. Conclusion	101
5. Partie expérimentale	102
Références	107

Chapitre 3

Comportement auto-associatif des agents d'interface copolymères amphiphiles en solution aqueuse 109

- 1. Comportement des copolymères amphiphiles en solution aqueuse 110
 - 1.1 Généralités sur les systèmes de copolymères amphiphiles 110
 - 1.2 Détermination de la CAC des copolymères amphiphiles par mesure de tensiométrie 114
- 2. Etude expérimentale du comportement auto-associatif des copolymères amphiphiles en solution aqueuse 116
 - 2.1 Les copolymères amphiphiles étudiés 116
 - 2.2 Détermination de la CAC 120
 - 2.3 Etude par DDL du comportement des copolymères en solution 127
- 3. Conclusion 132
- Références 133

Chapitre 4

Etude de la mise en forme de poudre de PBT par extrusion en voie fondue 135

- 1. Contrôle de la morphologie des mélanges de polymères 136
 - 1.1 Introduction 136
 - 1.2 Prédiction théorique de l'inversion de phase - approche liée au critère de viscosité 137
 - 1.3 Etude de la rupture de goutte 139
- 2. Etude expérimentale de la mise en forme de poudre de PBT 142
 - 2.1 Paramètres d'étude 142
 - 2.2 Mise en œuvre des mélanges et obtention de poudres de PBT 146
 - 2.3 Comportement rhéologique des constituants du mélange 149
 - 2.4 Application des modèles théoriques de prédiction d'inversion de phase 156
 - 2.5 Morphologie des poudres de PBT 160
 - 2.6 Contrôle de la taille des particules de PBT avec la composition du mélange 163
- 3. Conclusion 168
- Références 169

Conclusion générale et perspectives 171

Techniques expérimentales / Montages expérimentaux 173

Annexes 188

Abréviations

γ	tension de surface du liquide à l'interface eau/air	[mN.m ⁻¹]
Γ	tension interfaciale entre les phases dispersée et continue	[mN.m ⁻¹]
$\dot{\gamma}$	gradient de cisaillement	[s ⁻¹]
$\langle D_h \rangle$	diamètre moyen hydrodynamique	[nm]
A	aire occupée à l'interface par molécule	[Å ²]
AED	analyse enthalpique différentielle	
AIBN	2,2'-azobis(isobutyronitrile)	
AOT	di(2-éthyl, hexyl) sulfosuccinate de sodium	
ARGET	Activators Regenerated by Electron Transfer	
ATG	analyse thermogravimétrique	
ATHAS	Advanced Thermal Analysis System	
ATRP	polymérisation radicalaire par transfert d'atome	
BnA	acrylate de benzyle	
BTDiOH	butane-1,4-diol	
CAC	concentration d'agrégation critique	[mg.mL ⁻¹]
CDBD	dithiobenzoate de 2-cyano-but-2-yle	
CES	chromatographie d'exclusion stérique	
Conv	conversion en monomère	
C_p	capacité calorifique	[J.g ⁻¹ .K ⁻¹]
CRTL	Centre de Recherche et Technologie de Lyon	
CSIRO	Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization	
CTA	agent de contrôle RAFT/MADIX	
$C_{tr,PnX}$	constante de transfert interchaîne	
$C_{tr,X}$	constante de transfert à l'agent RAFT / MADIX	
CV	coefficient de variation	
\mathcal{D}	dispersité	
d	densité	
d_{50}	diamètre moyen des particules	[nm]
DADMAC	chlorure de diallyldiméthylammonium	
D_b	diamètre du corps de la vis de la micro-extrudeuse	[m]
DDL	diffusion dynamique de la lumière	
diXA ₁	<i>méso</i> -2,5-di(O-éthyl xanthate) adipate de diéthyle	
DMA	N,N'-diméthylaniline	
DMAm	N,N'-diméthylacrylamide	
DMF	diméthylformaldéhyde	
dn/dc	incrément d'indice de réfraction	[mL.g ⁻¹]
DP _n	degré de polymérisation moyen en nombre	
D_s	diamètre interne de la vis de la micro-extrudeuse	[m]
e_{coh}	densité d'énergie de cohésion	[J.cm ⁻³]
E_{coh}	variation de l'énergie interne du polymère	[J]
EPM	Evaluation Propriétés Matériaux	

Abréviations

EPR	éthylène-propylène rubber	
ES	extrait sec	
f	efficacité de l'amorceur	
g	constante de gravité universelle	[m.s ⁻²]
H	facteur de forme	
HABA	acide 2-(4'-hydroxybenzeneazo)benzoïque	
HFIP	hexafluoroisopropanol	
HLB	balance hydrophile-lipophile	
HPLC	chromatographie liquide haute performance	
ICAR	Initiators for Continuous Activator Regeneration	
IMRCP	Intéractions Moléculaires et Réactivité Chimique et Photochimique	
ITP	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode	
IUPAC	International Union of Pure and Applied Chemistry	
K	constante d'équilibre	
k	constante de Boltzmann	[J.K ⁻¹]
k _d	coefficient de vitesse de décomposition de l'amorceur	[mol.L ⁻¹ .s ⁻¹]
k _p	coefficient de vitesse de propagation	[mol.L ⁻¹ .s ⁻¹]
k _{tr,PnX}	coefficient de vitesse de transfert interchaîne	[mol.L ⁻¹ .s ⁻¹]
k _{tr,X}	coefficient de vitesse de transfert à l'agent RAFT	[mol.L ⁻¹ .s ⁻¹]
L	fraction des chaînes vivantes	
LHFA	Laboratoire Hétérochimie Fondamentale et Appliquée	
LPMA	Laboratoire Polymère Matériaux Avancés	
LSPP	Laboratoire Synthèse Procédé Polymère	
m	indice de l'écoulement d'un fluide	
M	monomère	
MADIX	MAcromolecular Design by Interchange of Xanthates	
MALDI-TOF	Matrix-Assisted Laser Desorption/Ionization-Time of Flight	
MALS	diffusion de la lumière multi-angle	
MEB	microscopie électronique à balayage	
m _i	masse de l'espèce i	[g]
M _i	masse molaire de l'espèce i	[g.mol ⁻¹]
MMA	méthacrylate de méthyle	
M _{n exp}	masse molaire moyenne en nombre expérimentale	[g.mol ⁻¹]
M _{n th}	masse molaire moyenne en nombre théorique	[g.mol ⁻¹]
M _n	masse molaire moyenne en nombre	[g.mol ⁻¹]
M _w	masse molaire moyenne en poids	[g.mol ⁻¹]
MW(M)	masse molaire du monomère	[g.mol ⁻¹]
n	indice de réfraction	
N	vitesse de rotation des vis de la micro-extrudeuse	[rpm]
N _a	nombre d'Avogadro	[mol ⁻¹]
n-BA	acrylate de n-butyle	
NMP	polymérisation radicalaire contrôlée par des nitroxydes	
NVP	N-vinylpyrrolidone	
OCRCP	Polymérisation radicalaire contrôlée par des composés à base de cobalt	

OHRP	Polymérisation radicalaire contrôlée par des composés organo-hétéroatomiques	
p	degré d'avancement de la réaction	
P(<i>n</i> -BA)	poly(acrylate de <i>n</i> -butyle)	
P(<i>p</i> -ASt)	poly(<i>para</i> -acetoxy styrène)	
P(<i>t</i> -BA)	poly(acrylate de <i>tertio</i> -butyle)	
P(<i>t</i> -BA _m)	poly(<i>tertio</i> -butylacrylamide)	
PA 6,6	poly(amide) 6,6	
PAm	poly(acrylamide)	
<i>p</i> -A _{st}	<i>para</i> -acetoxy styrène	
PB	poly(butadiene)	
PB _n A	poly(acrylate de benzyle)	
PBT	poly(butylène téréphtalate)	
PC	poly(carbonate)	
PCL	poly(ε-caprolactone)	
PDADMAC	poly(chlorure de diallyldiméthylammonium)	
PDMA _m	poly(N,N-diméthylacrylamide)	
PEA	acrylate de 2-phénoxyéthyle	
PEG	poly(éthylène glycol)	
PEGA	acrylate de méthoxy-poly(éthylèneglycol)	
PET	poly(éthylène téréphtalate)	
PIB	poly(isobutylène)	
PMA	poly(acrylate de méthyle)	
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)	
P _n ·	radical en croissance	
PNVC	poly(N-vinylcarbazole)	
POE	poly(oxyde d'éthylène)	
PP	poly(propylène)	
PPE	poly(phénylène éther)	
PPEA	poly(acrylate de 2-phénoxyéthyle)	
PPEGA	poly(acrylate de méthoxy-poly(éthylèneglycol))	
PPO	poly(oxyde de propylène)	
PRDR	polymérisation radicalaire par désactivation réversible	
PS	poly(styrène)	
PSAN	poly(styrène-acrylonitrile)	
PTFE	poly(tétrafluoroéthylène)	
PVAc	poly(acétate de vinyle)	
PVB _n	poly(benzoate de vinyle)	
PVP	poly(N-vinyl pyrrolidone)	
R	constante des gaz parfaits	[J.K ⁻¹ .mol ⁻¹]
r	rapport stoechiométrique des fonctionnalités en défaut par rapport aux fonctionnalités en excès dans une polycondensation.	
RAFT	transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible	
R _g	rayon de giration	[nm]
R _h	rayon hydrodynamique	[nm]

Abréviations

RI	réfractométrie différentielle	
RITP	polymérisation radicalaire par transfert d'iode inverse	
RMN	résonance magnétique nucléaire	
R_v	rapport de viscosité entre les deux phases de polymère	
SAN	styrène-acrylonitrile	
SBR	styrene-butadiène rubber	
SDS	laurylsulfate de sodium	
SET-LRP	Single-Electron Transfer-Living Radical Polymerization	
SPCMIB	Synthèse et Propriétés physicochimiques de Molécules d'Intérêt Biologique	
T	température	[°C]
t	temps	[h]
TA	tensioactif	
<i>t</i> -BA	acrylate de <i>tertio</i> -butyle	
<i>t</i> -BAM	<i>tertio</i> -butylacrylamide	
T_c	température de cristallisation	[°C]
TCE	1,1,2,2-tétrachloroéthane	
TEA	triéthylamine	
T_f	température de fusion	[°C]
T_g	température de transition vitreuse	[°C]
$T_{g\infty}$	température de transition vitreuse infinie	[°C]
THF	tétrahydrofurane	
TKAF	trifluoroacétate de potassium	
TPhCl	chlorure de téréphtaloyle	
UV	ultra-violet	
V	volume molaire du polymère	[cm ³]
VAc	acétate de vinyle	
VBn	benzoate de vinyle	
We	nombre de Weber	
w_i	fraction massique de l'espèce i	
XA ₁	Rhodixan A ₁	
X_c	taux de cristallinité	
x_i	fraction molaire de l'espèce i	
Z	nombre d'agrégation	
α	angle d'orientation de l'ellipse	[rad]
δ_d	paramètre de solubilité dispersif	[J ^{1/2} .cm ^{-3/2}]
δ_h	paramètre de solubilité de liaison hydrogène	[J ^{1/2} .cm ^{-3/2}]
δ_p	paramètre de solubilité polaire	[J ^{1/2} .cm ^{-3/2}]
Δ	chauffage	
δ	paramètre de solubilité	[J ^{1/2} .cm ^{-3/2}]
ΔC_p	variation de la capacité calorifique	[J.g ⁻¹ .K ⁻¹]
ΔG_M	énergie libre de mélange	[J]
ΔH_c	enthalpie de cristallisation d'un polymère	[kJ.mol ⁻¹]
ΔH_f	enthalpie de fusion d'un polymère	[kJ.mol ⁻¹]
ΔH_{f0}	enthalpie de fusion d'un polymère 100 % cristallin	[kJ.mol ⁻¹]
Δh_M	enthalpie de mélange par unité de volume	[J.cm ⁻³]

Abréviations

ΔH_M	enthalpie de mélange	[J]
δP_n	force de cisaillement	
ΔS_M	entropie de mélange	[J.K ⁻¹]
η	viscosité	[Pa.s]
η_0	viscosité extrapolée à un gradient de cisaillement de 1 rad.s ⁻¹	[Pa.s]
η_d	viscosité de la phase dispersée	[Pa.s]
η_m	viscosité de la matrice	[Pa.s]
λ	gradient de cisaillement critique	[s ⁻¹]
Λ	paramètre d'interaction entre deux polymères	
ρ	masse volumique	[g.mL ⁻¹]
ϕ	fraction volumique du polymère	
χ	paramètre d'interaction de Flory-Huggins	

Introduction générale

Les travaux de cette thèse s'inscrivent dans le cadre d'un projet de fabrication de poudre sphérique de polymères thermoplastiques visant à contrôler la taille et la distribution de taille des particules sur une échelle inférieure à 100 μm .

L'obtention de poudres, de taille fine et contrôlée, présente un intérêt industriel dans de nombreuses applications, parmi lesquelles le prototypage de pièces par frittage laser sélectif (ou Selective Laser Sintering, SLS). Cette technologie permet de mettre en forme rapidement des pièces d'une grande complexité structurale, telles que présentées sur la figure I.1, sans aucun outillage. Le principe repose sur le frittage strate par strate de couches de poudre, grâce à l'énergie d'un laser de forte puissance tel que le laser CO_2 . Les caractéristiques mécaniques des objets récupérés sont uniformes et similaires à celles des pièces injectées. La technologie SLS est de plus en plus utilisée à travers le monde en vue d'accélérer la conception et le développement de nouveaux produits dans des domaines variés allant de l'automobile, l'aérospatial, l'électronique, l'architecture, au secteur médical.



Figure I.1 : Exemples de pièces réalisées à partir de la technique de frittage laser sur de la poudre de polyamide PA6 et PA12.

Le procédé SLS, qui utilise actuellement les polyamides comme représentants quasi-exclusifs de la classe des polymères, s'avère très flexible et peut produire des pièces constituées d'une gamme de matériaux divers et variés dont les métaux ou les polymères thermoplastiques.

Parmi les thermoplastiques, le poly(butylène téréphtalate) (PBT) constitue l'un des grands polymères industriels produits mondialement. Sa production a quasiment doublé en 10 ans, passant de 0,5 à 0,9 millions de tonnes, entre 2000 et 2010. Les rapports du GIA (Global Industry Analyst) lui prédisent un marché de 1,3 millions de tonnes en 2017.

Le PBT est un polymère semi-cristallin présentant d'excellentes propriétés électriques et mécaniques (solidité, rigidité, dureté) et une très bonne stabilité thermique. Il est également imperméable à une large gamme de solvants ainsi qu'aux huiles et aux graisses. Le PBT est utilisé principalement dans les secteurs de l'électricité, l'électronique, l'automobile et des télécommunications.

Introduction générale

Par ailleurs la cristallisation lente du PBT contraint sa mise en œuvre dans le procédé de moulage par injection. Le procédé SLS représenterait ainsi une alternative très intéressante pour concevoir des objets de PBT. Cependant, la préparation de poudre de PBT de taille contrôlée et inférieure à 100 μm n'est, à ce jour, pas maîtrisée à l'échelle industrielle.

La société Rhodia a breveté en 2006 une technologie de fabrication de poudre de thermoplastiques par voie extrusion en milieu fondu. Les travaux sont essentiellement concentrés sur les polyamides et l'extension d'un tel procédé à d'autres familles de polymères s'avère nécessaire notamment pour mieux appréhender les paramètres du système, et élargir les leviers de contrôle possibles sur la morphologie des poudres obtenues. Comment adapter le procédé à d'autres familles de polymères tels que les polyesters aromatiques ? C'est à cette question que nous allons tenter de répondre à travers l'ensemble de ces travaux.

Le procédé Rhodia de mise en forme de poudres de polymères est fondé sur une stratégie de compatibilisation à deux corps, dont les différentes étapes sont illustrées, sur la figure I.2. Le procédé implique un mélange constitué de granulés de PBT et d'un agent d'interface, que l'on nommera également additif, présentant une structure chimique particulière, de type copolymère amphiphile à bloc. Sous l'effet du cisaillement, de la température et de la composition du mélange, l'additif devient progressivement la phase continue du mélange. Celle-ci est solubilisée dans l'eau en sortie de l'extrudeuse et le processus de délitage en poudre de la phase PBT est ainsi amorcé.

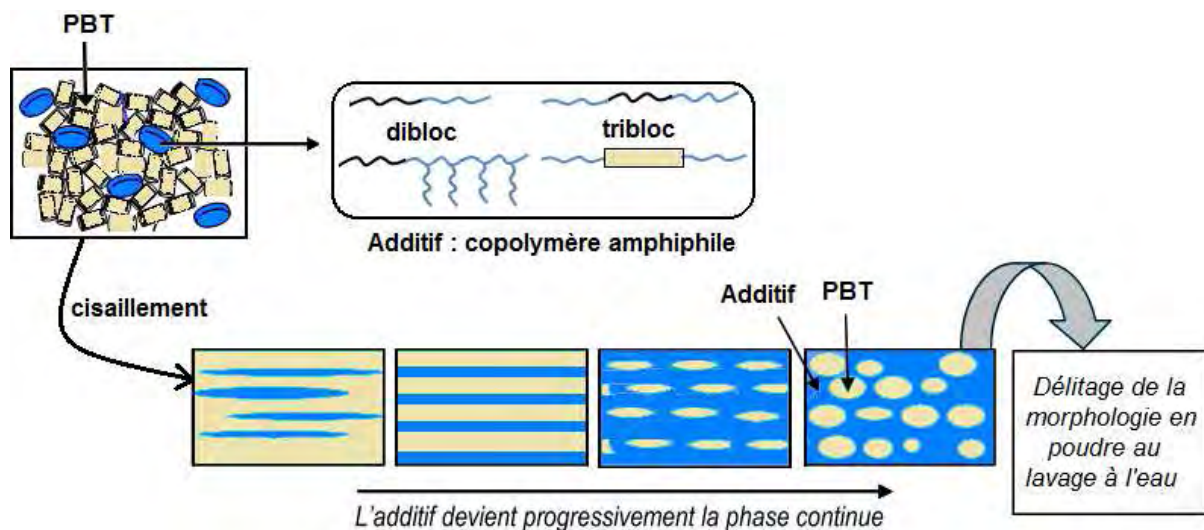


Figure I.2 : Schématisation du processus de mise en forme de poudre de PBT.

Dans cette méthodologie, l'élément principal est sans conteste la typologie de l'additif qui au-delà de sa nature amphiphile doit intégrer une structure chimique particulièrement adaptée à celle du polymère que l'on souhaite mettre en émulsion. Dans ce contexte, la polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR, selon les recommandations récentes de l'IUPAC pour décrire la polymérisation radicalaire contrôlée) constitue un outil très précieux pour accéder à des polymères d'architecture, de composition et de taille contrôlées. Parmi les principales techniques de PRDR, la polymérisation RAFT/MADIX offre un choix large dans la détermination de la structure chimique des additifs.

Les objectifs de ce travail sont nombreux :

- Définir la nature chimique des copolymères à blocs à retenir comme additifs pour la formation des poudres de PBT. A ces fins, nous emploierons un modèle thermodynamique prédictif et mettrons en œuvre des études de miscibilité et de stabilité thermique du bloc hydrophobe.
- Synthétiser de nouveaux copolymères amphiphiles par polymérisation RAFT/MADIX, de taille, de composition et d'architecture contrôlées, et les caractériser finement.
- Extrapoler les procédés de synthèse des copolymères à l'échelle de plusieurs centaines de gramme, préparer les échantillons et les caractériser.
- Corréler les propriétés d'auto-assemblage des copolymères amphiphiles en solution aqueuse avec leur structure macromoléculaire.
- Mettre en application le procédé de mise en forme de poudre de PBT, par extrusion en voie fondue, à partir des candidats copolymères à blocs préalablement sélectionnés.
- Relier les caractéristiques morphologiques des poudres obtenues aux paramètres procédés de l'outil de transformation, au comportement physique et rhéologique des phases en présence ainsi qu'aux paramètres structuraux des additifs diblocs et triblocs utilisés.

Ce document sera divisé en quatre parties, comprenant chacune sa propre introduction bibliographique. Le **chapitre 1** décrit la démarche adoptée pour sélectionner des structures chimiques d'additifs potentiellement adaptées au polymère thermoplastique PBT. La préparation de ces agents, par polymérisation RAFT/MADIX, selon des procédés batch et semi-batch sera optimisée dans le but de contrôler précisément les paramètres de structure tout en accédant à une échelle de production de plusieurs centaines de grammes. Le **chapitre 2** traitera de la synthèse de copolymères amphiphiles triblocs de type ABA comprenant un bloc central PBT issu d'une réaction de polycondensation et des blocs externes issus d'un mécanisme de polymérisation RAFT/MADIX. L'auto-organisation des copolymères amphiphiles, issus des travaux des deux précédents chapitres, en solution aqueuse sera présentée dans le **chapitre 3** avec la détermination de la taille et de la morphologie des objets formés. Le **chapitre 4** sera dédié à la mise en application du procédé de mise en forme de poudre de PBT à partir des agents d'interface synthétisés dans les chapitres 1 et 2 et à la compréhension de l'influence de leur structure chimique sur la morphologie des poudres obtenues.

Chapitre 1

Identification et synthèse de copolymères à blocs amphiphiles, par polymérisation RAFT/MADIX, utiles à la formation de poudre de PBT

L'objectif de l'étude rapportée dans ce chapitre est d'accéder à des agents d'interface de type copolymères amphiphiles d'architecture contrôlée, susceptibles de mettre en forme de la poudre de PBT par extrusion en milieu fondu. Après avoir identifié des candidats ayant une structure chimique adaptée à la matrice thermoplastique PBT, plusieurs paramètres de structure vont être modifiés, dans le but d'étudier leur influence dans le procédé de mise en forme de poudre de PBT. La technologie RAFT/MADIX nous a semblé la plus adaptée pour préparer des agents d'interface dont les paramètres de structure sont maîtrisés, de par son aptitude à contrôler une large gamme de monomères, sa tolérance vis-à-vis des conditions opératoires variées et la possibilité d'accéder à de grandes quantités de copolymères sur la base d'un agent de transfert et de monomères disponibles à l'échelle industrielle.

Ce chapitre sera introduit par un rappel bibliographique sur la polymérisation radicalaire par désactivation réversible et plus particulièrement la polymérisation RAFT/MADIX. La seconde partie sera consacrée à la justification du choix de la structure chimique des agents d'interface selon des considérations thermodynamiques et différentes analyses thermiques. Une fois que la faisabilité des copolymères retenus aura été démontrée, leur procédé de synthèse sera adapté (batch ou semi-batch selon les cas) dans le but d'augmenter leur échelle de production à plusieurs centaines de grammes.

1. La polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) - un outil précieux pour l'ingénierie macromoléculaire

1.1 L'émergence de la PRDR

Plus de la moitié des matériaux polymères produits à travers le monde sont issus d'un procédé de polymérisation radicalaire ce qui constitue la voie de synthèse de polymères la plus utilisée dans l'industrie.¹ Les raisons d'un tel engouement sont nombreuses : une facilité de mise en œuvre, une large gamme de monomères polymérisables, une bonne reproductibilité d'un lot de polymère à un autre et une grande tolérance des radicaux vis-à-vis des groupements fonctionnels (ioniques, électrophiles ou nucléophiles). De plus, la polymérisation radicalaire conventionnelle est compatible avec de nombreux solvants, notamment les solvants protiques (dont l'eau), et est relativement tolérante aux impuretés pouvant être présentes dans le milieu réactionnel.

Néanmoins, cette technologie souffre de quelques limitations d'importance puisqu'elle ne permet pas de contrôler les grandeurs macromoléculaires des polymères synthétisés. L'accès à des polymères d'architecture contrôlée s'avère également inaccessible.¹ Ces verrous s'expliquent en partie par la grande réactivité des macroradicaux produits lors de la polymérisation et propices à des réactions de terminaison irréversibles rendant impossible tout réamorçage de la polymérisation.

A l'inverse, la polymérisation ionique vivante permet d'accéder à des polymères de structure bien définie mais dans des conditions de synthèse très strictes (absence d'eau, de groupements fonctionnels ou d'impuretés) rendant sa mise en œuvre industrielle difficile.

Combiner les avantages de la polymérisation ionique vivante avec la facilité de mise en œuvre de la polymérisation radicalaire conventionnelle a longtemps été un challenge. Ces travaux ont abouti dans les années 1990 à l'émergence de la polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR), précédemment connue sous l'appellation 'polymérisation radicalaire contrôlée',² devenue une approche incontournable dans la préparation de polymères d'architecture contrôlée.³ Depuis, les recherches n'ont cessé de croître (plus de 12 000 publications et des centaines de dépôts de brevet entre 1995 et 2008),⁴ faisant de ce domaine le plus étudié et le plus prometteur dans l'ingénierie macromoléculaire.

Les différents types de PRDR apparus par ordre chronologique sont : la polymérisation par transfert d'iode (Iodine Transfer Polymerization, ITP),^{5,6} la polymérisation contrôlée par des nitroxydes (Nitroxide-Mediated Polymerization, NMP),⁷ la polymérisation radicalaire contrôlée par des composés à base de cobalt (OrganoCobalt-mediated Radical Polymerization, OCRP),^{8,9} la polymérisation radicalaire par transfert d'atome (Atom Transfer Radical Polymerization, ATRP),^{10,11} la polymérisation par transfert de chaîne par addition-fragmentation réversible (Reversible Addition Fragmentation Transfer Polymerization, RAFT)¹² dont fait partie la technologie MADIX (MACromolecular Design by Interchange of

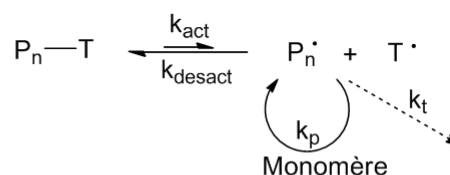
Xanthates),¹³ la polymérisation radicalaire contrôlée par des composés hétéroatomiques (OrganoHeteroatom-mediated Radical Polymerization (OHRP))¹⁴ et la polymérisation radicalaire par transfert d'iode inverse (Reverse Iodine Transfer Polymerization, RITP).¹⁵

L'ensemble de ces techniques repose sur un équilibre réversible, entre une espèce dormante (de fonctionnalité spécifique à la technologie) et une espèce active (macro-radical en croissance) (cf. schéma 1.1). Ce processus d'activation-désactivation permet aux chaînes de croître à la même vitesse et ce jusqu'à la consommation totale du monomère rendant possible le contrôle des masses molaires des polymères et l'obtention de distributions étroites de masses molaires. La désactivation réversible des chaînes en croissance (par couplage, par transfert d'atome ou par transfert dégénératif) est à l'origine de la minimisation des réactions de terminaison irréversibles. La grande majorité des chaînes de polymère reste sous forme dormante et est donc réactivable. Il est alors possible de fonctionnaliser les extrémités de chaîne en vue d'amorcer d'autres modes de polymérisation ou d'étendre la chaîne à un autre polymère. La PRDR constitue en ce sens un outil très précieux à l'ingénierie macromoléculaire pour accéder à des polymères d'architecture, de composition et de taille contrôlées.

Désactivation réversible par couplage

NMP, OCRP

T = Nitroxyle, complexe de Cobalt

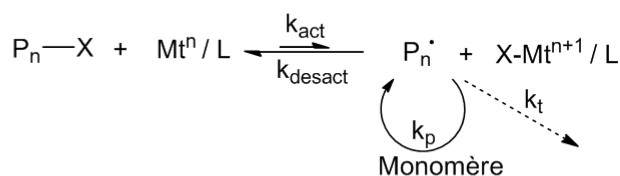


Désactivation réversible par transfert d'atome

ATRP, ARGET / ICAR, SET-LRP

Mt = Cu, Ru, Ni, Fe, Mo...

L = amines, phosphines



Désactivation réversible par transfert dégénératif

RAFT / MADIX, (R)ITP, OHRP

X = I, Te-R, Sb-R₂, Bi-R₂, S(C=S)Z, complexe de Cobalt

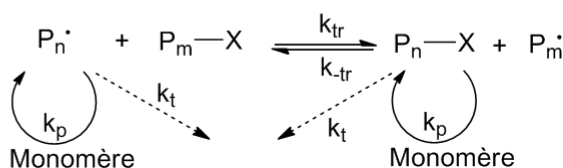


Schéma 1.1 : Mécanisme général des techniques de polymérisation radicalaire par désactivation réversible.

De nombreux efforts ont été consacrés à la synthèse de nouveaux agents de contrôle en vue d'optimiser le contrôle des grandeurs macromoléculaires ou d'élargir les gammes de monomères polymérisables. Le développement de la PRDR dans des milieux plus respectueux de l'environnement¹⁶⁻¹⁸ (dans l'eau et à plus basse température) fait également partie des enjeux actuels. Les avancées récentes dans le domaine de l'ATRP, tels que le développement de la SET-LRP^{19,20} (Single-Electron Transfer-Living Radical Polymerization), l'ARGET²¹ (Activator ReGenerate by Electron Transfert) ou l'ICAR²² (Initiators for Continuous Activator Regeneration) visant à diminuer la concentration de résidus toxiques de cuivre, sont très encourageantes.

Nombre de revues et de chapitres de livre reprennent les mécanismes, les procédés de synthèse ainsi que les enjeux actuels de ces différents procédés de PRDR. M. Destarac a récemment regroupé les avantages et les inconvénients de chacune de ces techniques dans leur développement industriel.²³

Nous ne détaillerons dans ce manuscrit que la polymérisation RAFT/MADIX, retenue dans notre étude pour des raisons évoquées dans la suite de ce chapitre.

1.2 La polymérisation par transfert de chaîne par addition/fragmentation réversible

C'est à la fin des années 1990 que Moad *et al.*^{12,24} (Australia's Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization (CSIRO)) en collaboration avec Dupont de Nemours, et Zard *et al.*^{13,25} en collaboration avec Rhodia ont mis au point presque simultanément un mécanisme de transfert de chaîne réversible utilisant des composés de type thiocarbonylthio ($RS(C=S)Z$) afin de contrôler la croissance des chaînes dans le procédé de polymérisation radicalaire. Les deux techniques de polymérisation ne diffèrent que par la nature de l'agent de transfert. La polymérisation RAFT regroupe tous les composés de type thiocarbonylthio alors que l'appellation MADIX, ne concerne que les agents de transfert de type xanthate ($RS(C=S)OR'$). Une grande part des travaux sur ce sujet est regroupée dans l'ouvrage 'Handbook of RAFT Polymerization',²⁶ des articles de revue récents^{27,28} ainsi qu'un chapitre d'encyclopédie récemment parue.²⁹

1.2.1 Description du mécanisme

Le mécanisme de la polymérisation RAFT/MADIX, reporté sur le schéma 1.2 comporte cinq étapes dont deux équilibres d'addition-fragmentation réversible venant s'ajouter aux trois étapes de la polymérisation radicalaire conventionnelle (amorçage, propagation, terminaison).

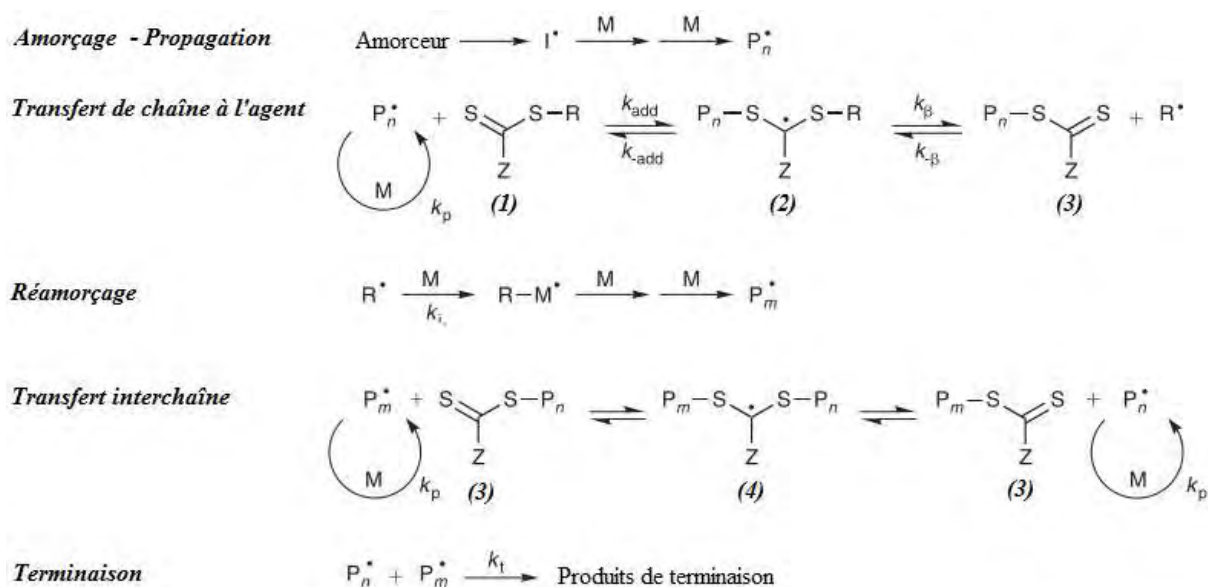


Schéma 1.2 : Mécanisme de la polymérisation RAFT/MADIX.

Dans les premiers instants de la polymérisation RAFT, l'addition d'un radical en croissance (P_n^*) sur l'agent de transfert thiocarbonylthio (1) génère un radical intermédiaire (2) qui en se fragmentant crée une chaîne oligomère portant la fonctionnalité thiocarbonylthio (3) et un nouveau radical (R). Celui-ci réamorce la polymérisation en réagissant avec une espèce monomère ce qui génère un nouveau radical en croissance (P_m^*). Un équilibre d'addition-fragmentation rapide entre les espèces radicalaires en croissance et les espèces dormantes thiocarbonylthio (3) permet à toutes les chaînes de croître à la même vitesse.

La concentration en radicaux est équivalente à celle d'une polymérisation radicalaire conventionnelle et des réactions de terminaison irréversibles ont lieu inévitablement générant des chaînes de polymères ne portant pas la fonctionnalité thiocarbonylthio.

Néanmoins, en fin de polymérisation, la majorité des extrémités de chaînes est dormante et peut réamorcer à nouveau le processus de polymérisation après addition d'un autre monomère.

1.2.2 Le choix de l'agent RAFT

Le choix judicieux de l'agent de transfert thiocarbonylthio ($RS(C=S)Z$) est un aspect important dans la polymérisation RAFT pour assurer le bon contrôle des grandeurs macromoléculaires du polymère que l'on souhaite synthétiser. L'efficacité de l'agent vis-à-vis d'un monomère est prédéterminée par la nature chimique de ses groupements R^{30} et Z .³¹ Les principales familles d'agents RAFT, classées selon leur groupement Z , sont (cf. schéma 1.3) : les dithioesters (aromatiques (1) et aliphatiques (2)), les trithiocarbonates (3), les dithiocarbamates (4 et 5) et les xanthates (6).

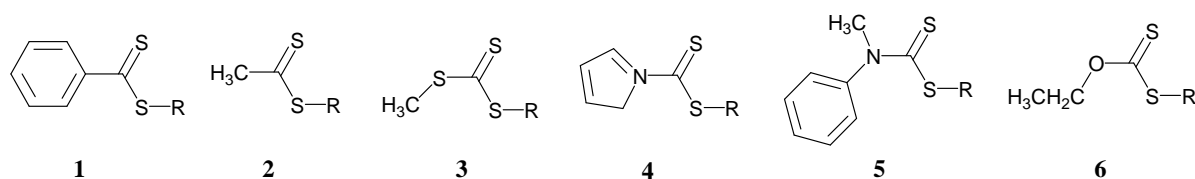


Schéma 1.3 : Différentes classes d'agents de transfert thiocarbonylthio.

De nouvelles classes d'agents RAFT ont été dernièrement développées dont des agents organométalliques, constitués d'un complexe pentacarbonyldiphénylphosphinocarbodithioate à base de molybdène et de chrome,³² et des dérivés dithiocarbamates³³ dont l'effet du groupement Z a la particularité de pouvoir être modulé sous l'action d'un acide ou d'une base.

Pour comprendre l'effet des groupements R et Z , il faut se reporter au mécanisme de la polymérisation RAFT (cf. schéma 1.2). L'efficacité de l'agent vis-à-vis d'un monomère donné dépend fortement de son groupement Z qui intervient dans la stabilisation des radicaux intermédiaires (2) et (4). Ainsi pour un radical propageant très stabilisé (tel que dans le cas des méthacrylates), le groupement Z doit être choisi de façon à favoriser le processus d'addition. Un groupement de type aryle (dithioester aromatique), alkyle (dithioester aliphatique) ou thioalkyle (trithiocarbonate) est dans ce cas approprié. A l'inverse, si le radical propageant est peu stabilisé (tel que dans le cas des esters vinyliques), la vitesse d'addition est élevée et le groupement Z doit être choisi de façon à déstabiliser les radicaux intermédiaires (2) et (4) : des groupements donneurs tels que ceux des xanthates et des dithiocarbamates ont cette faculté.

Les dithioesters et les trithiocarbonates sont plutôt utilisés dans le contrôle de la polymérisation de monomères activés tels que les méthacrylates, méthacrylamides, acryliques, acrylamides, ou styréniques. Seuls les xanthates et les dithiocarbamates ont la faculté de contrôler la polymérisation de monomères moins activés tels que les esters vinyliques et les lactames vinyliques.

Par ailleurs, le groupement R doit être un bon groupe partant afin de privilégier la fragmentation par rapport à l'addition inverse et doit pouvoir réamorcer la polymérisation.

1.2.3 Influence de la cinétique de transfert sur les grandeurs macromoléculaires

Deux autres paramètres permettant d'évaluer l'efficacité de l'agent sont sa constante de transfert notée, $C_{tr,X}$, et sa constante de transfert interchaîne, notée $C_{tr,PnX}$ définies par les relations (1.1) et (1.2).

$$C_{tr,X} = \frac{k_{tr,X}}{k_p} \quad C_{tr,PnX} = \frac{k_{tr,PnX}}{k_p} \quad (1.1-2)$$

avec $k_{tr,X}$, k_p et $k_{tr,PnX}$ les coefficients de vitesse de transfert à l'agent, de propagation et de transfert interchaîne respectivement (cf. schéma 1.2).

Sans revenir sur les détails de la modélisation cinétique, Müller et Litvinenko ont développé un modèle permettant de prédire l'évolution des grandeurs macromoléculaires au cours de la polymérisation en fonction des valeurs de ces constantes de transfert.³⁴ Les courbes théoriques sont reportées sur la figure 1.1.

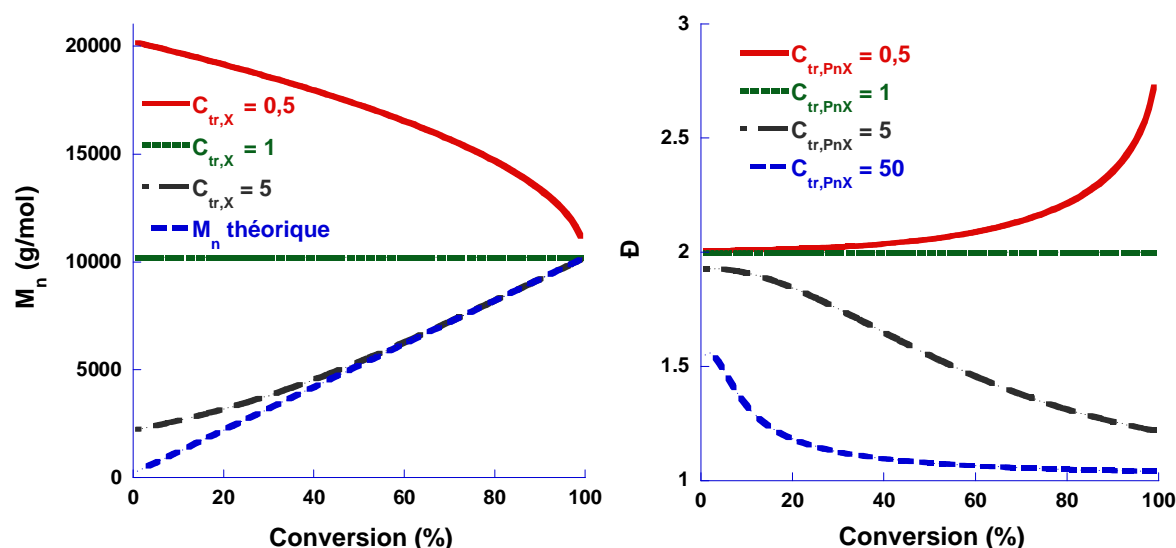


Figure 1.1 : Evolution théorique des grandeurs macromoléculaires en fonction de la conversion pour différentes valeurs de $C_{tr,X}$ et $C_{tr,PnX}$.

Plus la valeur de $C_{tr,X}$ est élevée, plus l'agent RAFT sera consommé tôt en début de polymérisation, conduisant à une évolution linéaire des valeurs de M_n en fonction de la conversion. D'autre part, plus la valeur de $C_{tr,PnX}$ est élevée, plus le transfert interchaîne sera rapide. Les chaînes auront alors la même probabilité de croître et la valeur de la dispersité (\mathcal{D}) sera faible (les récentes recommandations de l'IUPAC préconisent en anglais le terme dispersity ($\mathcal{D} = M_w/M_n$) pour définir les distributions de masses molaires en remplacement de polydispersity (PDI)).³⁵ En Français, nous avons opté pour le terme dispersité à la place d'indice de polymolécularité). Une revue récente regroupe la plupart des données numériques de constantes de transfert mesurées jusqu'à présent pour un agent RAFT.³⁶

1.2.4 Le cas particulier du Rhodixan A₁

Dans le cadre de notre étude, un certain nombre d'arguments nous a poussé à utiliser l'agent de transfert *O*-ethyl-S-(1-méthoxycarbonyl)éthylthiocarbonate, de nom commercial Rhodixan A₁ (cf. schéma 1.4), pour la préparation des copolymères amphiphiles dont les choix de structure seront justifiés dans la seconde partie de ce chapitre.

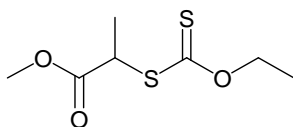


Schéma 1.4 : *O*-ethyl-S-(1-méthoxycarbonyl)éthylthiocarbonate - Rhodixan A₁.

Une étude cinétique de la polymérisation RAFT/MADIX d'une large gamme de monomères en présence du Rhodixan A₁ a été réalisée dans notre équipe dans le but de prédire l'évolution des grandeurs macromoléculaires au cours de la polymérisation.³⁷ Les constantes de transfert au Rhodixan A₁ ont été déterminées à une température de 60°C selon la méthode des équations cinétiques.^{37,38} Plusieurs constantes de transfert interchaîne ($C_{tr,PnX}$) ont également été mesurées selon la méthode de résolution de pics de CES.³⁹ Cette bibliothèque très complète de données numériques s'avère très précieuse pour les utilisateurs de la technologie RAFT/MADIX, notamment en présence du Rhodixan A₁. Le tableau 1.1 reprend les résultats obtenus par famille de monomères.

Tableau 1.1 : Constantes de transfert au Rhodixan A₁, T = 60°C.

Monomères	$C_{tr,X}$	$C_{tr,PnX}$
styréniques	$0,5 < C_{tr,X} < 1$	0,7 (styrène)
acryliques	$0,9 < C_{tr,X} < 1,9$	1,7 (acrylate de <i>n</i> -butyle) 2,5 (acrylate de <i>tertio</i> -butyle)
acrylamides	$2,4 < C_{tr,X} < 3,8$	1,3 (acrylamide) 5,9 (<i>tertio</i> -butyl acrylamide)
chlorure de diéthylallylammonium (DADMAC)	18,8	1,6

Ainsi pour les monomères styréniques, la valeur de la constante de transfert au Rhodixan A₁ ($C_{tr,X} < 1$) prédit un profil de M_n expérimentales bien au-dessus des valeurs théoriques à faible conversion en monomère et la présence d'une quantité d'agent de transfert non consommée en fin de polymérisation. Les relatives faibles valeurs de $C_{tr,X}$ associées aux monomères acryliques et acrylamides prédisent néanmoins un profil de masses molaires variant presque linéairement avec la conversion et atteignant la masse désirée à conversion élevée. Les valeurs de $C_{tr,PnX}$ prédisent des valeurs de dispersité comprises entre 1,4 et 1,6 pour les acrylates, et entre 1,2 et 1,8 pour les acrylamides. De plus, une constante de transfert au monoadduit Rhodixan A₁ : acétate de vinyle, a été mesurée à 25,7.⁴⁰ Dans ce cas, l'évolution des valeurs de M_n expérimentales suit l'évolution des valeurs de M_n théoriques dès les premiers instants de la polymérisation et les dispersités sont faibles tout au long de la

polymérisation ($\mathcal{D} < 1,3$).^{34,37,41} Le Rhodixan A₁ est particulièrement adapté au contrôle de la polymérisation des monomères moins activés tels que les esters vinyliques, les diallyliques comme le DADMAC,⁴² les phosphonates vinyliques⁴³ ou les lactames vinyliques.⁴⁴

L'ensemble de ces données montre que le Rhodixan A₁ a la faculté de contrôler des monomères à la fois activés (hormis les méthacrylates) et désactivés, ce qu'il est impossible d'envisager avec des agents de type dithioesters ou trithiocarbonates. Il est alors possible d'accéder à des copolymères à blocs de type PDMAm-*b*-PVAc⁴⁵, PAm-*b*-PVP⁴⁶ ou PAm-*b*-PDADMAC⁴² avec pour seule utilisation le Rhodixan A₁.

Le CSIRO travaille actuellement sur la conception de nouveaux agents RAFT pouvant contrôler une gamme de monomères qui soit la plus large possible. Leurs travaux sur le développement récent d'agents RAFT dithiocarbamates³³ leur ont permis de contrôler efficacement la polymérisation de monomères activés et désactivés, conduisant à la formation des copolymères PS-*b*-PVAc,⁴⁷ PMMA-*b*-PVAc³³ et PMA-*b*-PNVC (poly(N-vinylcarbazole))³³ ou encore PDMAm-*b*-PVP,⁴⁸ PDMAm-*b*-PVAc⁴⁸ et PDMAm-*b*-PNVC⁴⁸ avec des valeurs de dispersité faibles ($\mathcal{D} < 1,4$). Néanmoins, l'accès à cet agent requiert de nombreuses étapes de synthèse et l'ajout d'un acide ou d'une base dans le milieu réactionnel est nécessaire pour moduler l'effet du groupement Z sur la stabilisation des radicaux intermédiaires (cf. schéma 1.5).

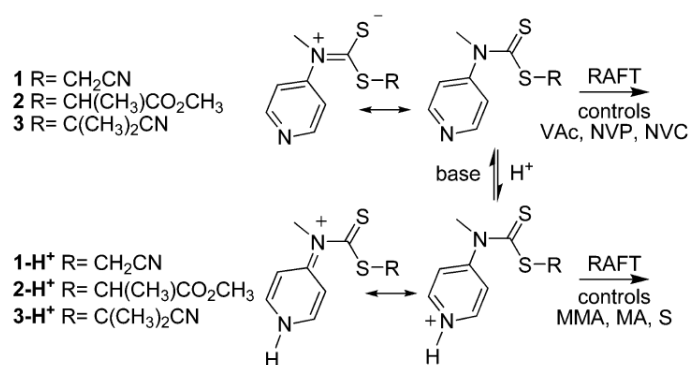


Schéma 1.5 : Agents dérivés dithiocarbamates de structure et réactivités interchangeables selon le pH du milieu.³³

De son côté, le Rhodixan A₁ est le seul agent de contrôle xanthate disponible à l'échelle industrielle²³ ce qui représente un avantage considérable en termes de synthèse et de quantité disponible. Il est fourni par la société Rhodia, nouvellement Solvay depuis septembre 2011, avec une pureté supérieure à 95 %.

L'utilisation du Rhodixan A₁ nous permet ainsi d'avoir un large choix en termes de définition de structure des agents d'interface.

2 Choix de la structure chimique des agents d'interface

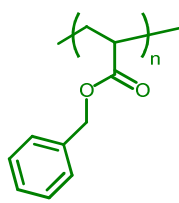
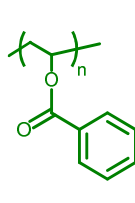
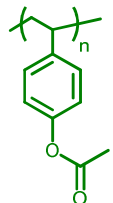
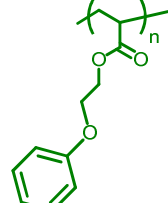
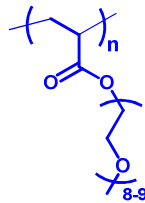
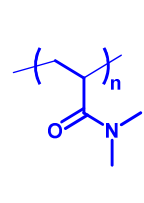
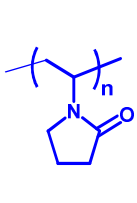
2.1 Introduction

La technologie de fabrication de poudre de polyamide par extrusion en voie fondue, brevetée par la société Rhodia en 2006, est fondée sur une stratégie de compatibilisation à deux corps.⁴⁹ Elle implique un mélange constitué de polyamide et d'un agent d'interface, que l'on nommera également additif, présentant une structure chimique particulière. L'obtention d'une phase continue constituée par l'additif dans le mélange représente la condition nécessaire pour former de la poudre de polymère.⁵⁰ Pour ce faire, l'additif doit en outre, être composé d'une partie relativement compatible avec la matrice thermoplastique polyamide et d'une partie hydrosoluble, visant à solubiliser dans l'eau en sortie d'extrudeuse la phase continue du système et assurer le processus de délitage en poudre de la phase polyamide.

C'est sur ces mêmes critères que nous nous sommes initialement appuyés pour essayer de transposer la technologie utilisée dans la fabrication de poudre de polyamide à un procédé de mise en émulsion de PBT. Il a fallu dans un premier temps identifier des agents d'interface ayant une structure chimique ajustée à la matrice thermoplastique PBT.

Une topologie de type **copolymère à bloc linéaire** permet de répondre à ces critères. Les additifs seraient ainsi constitués d'au moins un bloc relativement compatible avec le PBT et d'au moins un bloc hydrosoluble. Le tableau 1.2 propose un échantillonnage de polymères hydrophobes et hydrophiles susceptibles de constituer les blocs de ces agents d'interface.

Tableau 1.2 : Choix de la structure chimique des agents d'interface.

Bloc hydrophobe - Polymères proposés				Bloc hydrophile – Polymères proposés		
						
PBnA	PVBn	P(<i>p</i> -ASt)	PPEA	PPEGA	PDMAm	PVP

La compatibilité entre deux polymères est en grande partie prédéterminée par la structure chimique. D'une manière générale, une similarité structurale entre deux polymères favorise leur miscibilité.⁵¹ En sélectionnant des blocs hydrophobes de structure chimique semblable à celle du PBT, c'est-à-dire constituée de groupements aromatiques et de fonctionnalités ester, tels que ceux proposés dans le tableau 1.2, nous tendons à favoriser les diverses interactions entre les deux polymères. Bien que le critère de ressemblance structurale ne suffise pas à garantir la compatibilité entre le PBT et l'additif, il constitue un point de départ que nous allons explorer selon des modèles thermodynamiques et des données expérimentales.

2.2 Choix du bloc hydrophobe

2.2.1 Etablissement d'un modèle de prédiction thermodynamique

Plusieurs chercheurs se sont intéressés à corrélérer la structure chimique d'un polymère avec le paramètre de solubilité selon des considérations thermodynamiques. C'est en 1950 qu'Hildebrand proposa le terme de paramètre de solubilité, noté δ . Celui-ci est défini comme la racine carrée de la densité d'énergie de cohésion, e_{coh} , dans l'état du polymère à température ambiante.⁵²

$$\delta = \left(\frac{E_{coh}}{V} \right)^{1/2} = e_{coh}^{1/2} \quad (1.3)$$

avec $E_{coh} = \Delta U$, la variation de l'énergie interne du polymère et V son volume molaire.

La définition du paramètre de solubilité est basée sur des considérations thermodynamiques, et plus particulièrement sur l'énergie libre de mélange ΔG_M . Deux substances sont mutuellement miscibles si leur énergie libre de mélange, ΔG_M , est négative. Par définition,

$$\Delta G_M = \Delta H_M - T\Delta S_M \quad (1.4)$$

avec ΔH_M et ΔS_M l'enthalpie et l'entropie de mélange respectivement.

L'entropie de mélange étant généralement positive, le signe de l'énergie libre de mélange est dominé par la valeur de l'enthalpie. Il existe alors une certaine limite de valeur positive de ΔH_M en dessous de laquelle la miscibilité est possible.

Selon Hildebrand, l'enthalpie de mélange par unité de volume Δh_m peut être déterminée à partir de la relation

$$\Delta h_m = \phi_1 \phi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.5)$$

avec ϕ_1 , ϕ_2 et δ_1 , δ_2 les fractions volumiques et les paramètres de solubilités respectifs des polymères 1 et 2 constituant le mélange.

Ainsi, selon les équations (1.4) et (1.5), $(\delta_1 - \delta_2)^2$ doit être le plus faible possible pour s'approcher d'un mélange thermodynamiquement miscible.

L'enthalpie d'un mélange binaire de polymères peut également être représentée par la relation de Van Laar :

$$\Delta H_m(T) = \chi RT \phi_1 \phi_2 \quad (1.6)$$

avec χ le paramètre d'interaction de Flory-Huggins, utilisé à l'origine pour définir l'interaction d'un polymère avec un solvant.⁵³

Copolymères amphiphiles à blocs par polymérisation RAFT/MADIX

Hildebrand a par la suite introduit le paramètre d'interaction entre deux polymères 1 et 2, Λ_{12} , afin de décrire leur miscibilité respective.

$$\Lambda_{12} = \frac{(V_1 V_2)^{\frac{1}{2}}}{RT} (\delta_1 - \delta_2)^2 \quad (1.7)$$

avec V_1 et V_2 les volumes molaires respectifs des polymères 1 et 2.

Λ_{12} permet ainsi d'évaluer le degré de miscibilité d'un mélange binaire.

D'après Hansen, le paramètre de solubilité δ peut être décomposé selon ses contributions dispersive (δ_d), polaire (δ_p), et de liaison hydrogène (δ_h), car l'énergie de cohésion est dépendante de ces trois interactions.⁵⁴ L'équation correspondant au paramètre de solubilité devient ainsi :

$$\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2} \quad (1.8)$$

Ces trois composantes peuvent être prédites selon la théorie de contribution de groupes qui consiste à additionner les forces dispersives, polaires ou de liaisons hydrogène propres à chaque groupement constituant la structure chimique du polymère.⁵⁴ Le détail des calculs est exposé en annexe A1. Les résultats obtenus pour les polymères hydrophobes, sélectionnés initialement selon leur structure chimique, et hydrophiles sont reportés dans le tableau 1.3.

Tableau 1.3 : Paramètres de solubilité déterminés selon la théorie de contribution des groupes.

Polymère	δ_d (J/cm ³) ^{1/2}	δ_p (J/cm ³) ^{1/2}	δ_h (J/cm ³) ^{1/2}	δ (J/cm ³) ^{1/2}	Λ_{12}
PBT	17,9	4,0	8,9	20,4	*
PBnA	18,5	3,8	7,3	20,2	0,002
PVBn	16,4	3,8	7,3	18,4	0,260
P(p-Ast)	17,6	3,6	7,1	19,4	0,067
PPEA	17,8	4,1	8,0	19,9	0,017
PS	18,2	1,1	0,0	18,2	0,262
P(n-BA)	17,1	4,3	7,8	19,3	0,071
PPEGA	15,7	3,1	8,8	18,2	4,781
PDMAm	17,0	12,9	9,0	23,2	7,072
PVP	17,3	12,8	9,0	23,4	8,818

D'après les calculs effectués, le poly(acrylate de 2-phénoxyéthyle) (PPEA) et plus particulièrement le poly(acrylate de benzyle) (PBnA) ont les paramètres de solubilité les plus proches de celui du PBT, se traduisant par une très faible valeur du paramètre d'interaction Λ_{12} . La différence la plus notable concerne le poly(benzoate de vinyle) (PVBn), dont la composante dispersive est la plus éloignée de celle du PBT selon la décorrélation de chacune des composantes du paramètre de solubilité.

A titre de comparaison, nous avons calculé les contributions relatives d'un polymère, dont l'unité répétitive est constituée d'un noyau aromatique seul (le polystyrène (PS)), et d'un bloc muni de groupements esters et alkyles mais privé de groupe aromatique (le poly(acrylate de butyle) (P(*n*-BA))). La contribution hydrogène étant inexistante dans le cas du PS ($\delta_h = 0$ (J/cm^3)^{1/2}), le paramètre d'interaction du PS avec le PBT est plus élevé ($\Lambda_{12} = 0,262$) qu'avec celui du P(*n*-BA) ($\Lambda_{12} = 0,071$). Ainsi pour se rapprocher d'une bonne compatibilité avec le squelette PBT, le polymère doit comporter une composante dispersive comparable à celle du PBT. Les contributions hydrogènes et polaires (fonctions esters et alkyles) semblent ensuite être discriminantes.

Notons que les paramètres d'interaction entre les trois blocs hydrophiles (PPEGA, PDMAM et PVP) et le PBT sont très élevés, ce qui va dans le sens d'une séparation de phase entre la matrice PBT et chaque bloc hydrophile mentionné.

Ainsi le modèle thermodynamique prédit les blocs PBnA et PPEA comme étant les plus compatibles avec le PBT.

2.2.2 Etude de miscibilité par analyse enthalpique différentielle

2.2.2.1 Synthèse des polymères hydrophobes par polymérisation RAFT/MADIX

En vue de réaliser une étude de miscibilité par analyse enthalpique différentielle (AED), les polymères hydrophobes présentés dans le tableau 1.2 ont été préparés par voie RAFT/MADIX. La synthèse a été réalisée en présence de l'agent xanthate Rhodixan A₁. Une masse molaire moyenne en nombre (M_n) proche de 10 000 g.mol⁻¹ a été visée. La polymérisation, amorcée en température par l'AIBN, a eu lieu en solution dans le toluène. Les conditions opératoires et les caractéristiques macromoléculaires de chaque homopolymère sont présentées dans le tableau 1.4 ci-dessous.

Copolymères amphiphiles à blocs par polymérisation RAFT/MADIX

Tableau 1.4 : Caractéristiques macromoléculaires des homopolymères PBnA, PVBn, P(*p*-ASt) et PPEA obtenus par polymérisation RAFT/MADIX en présence du Rhodixan A₁.

Polymère	[AIBN] ₀ /[M] ₀	ES (%) ^a	T (°C)	t (h)	Conv ^b	M _{n th} ^c (g.mol ⁻¹)	M _{n CES} ^d (g.mol ⁻¹)	Đ ^d
PBnA	0,020		60		0,99	9 750	9 450	1,62
PVBn	0,020	50	60	24	0,80	8 150	7 300	1,27
P(<i>p</i> -ASt)	0,020		60		0,48	4 700	13 000	1,54
PPEA	0,0030		70		0,99	9 750	9 250	3,16

^a ES = 100*m_M/(m_M + m_{XA1} + m_{toluène}). ^b détermination par RMN ¹H dans CDCl₃. ^c M_{n th} = ([M]₀/[XA₁]₀)*conv*MW(M) + M_{XA1}. ^d détermination par CES-RI dans le THF avec un étalonnage PS.

Les conversions sont totales pour les deux monomères acryliques et partielles pour le *p*-acétoxy styrène et le benzoate de vinyle (égales à 0,48 et 0,80 respectivement).

Les caractéristiques macromoléculaires obtenues sont en adéquation avec les valeurs de constantes de transfert au Rhodixan A₁ et interchaîne mesurées sur une large gamme de monomères (cf. §1.2.4). Ces données cinétiques prédisent effectivement un profil de valeurs de M_n expérimentales bien au-dessus des valeurs théoriques à faible conversion pour les monomères styréniques tel que le *p*-ASt où la constante de transfert au Rhodixan A₁ a été précisément mesurée à 0,88.³⁷ D'autre part, les valeurs des M_n expérimentales sont logiquement très proches des valeurs théoriques à conversion totale pour les deux monomères acryliques (BnA et PEA) et quelle que soit la conversion (0,80) pour le benzoate de vinyle. Il a également été montré que l'équilibre de transfert interchaîne, qui dicte les valeurs de Đ, était relativement lent dans le cas des monomères styréniques et acryliques et rapide dans le cas des monomères vinyliques (cf. §1.2.4) ce qui cohérent avec les valeurs de dispersité obtenues.

Néanmoins, dans le cas du PPEA, un suivi des grandeurs macromoléculaires a été réalisé pour interpréter la valeur de dispersité anormalement élevée (Đ = 3,16). La figure 1.2 reporte l'évolution de M_n et Đ avec la conversion.

Le profil des masses molaires expérimentales est typiquement celui prédit par le modèle de Müller pour une constante de transfert à l'agent proche de l'unité, quand celui-ci n'est consommé totalement qu'en fin de polymérisation.³⁴ Cependant, alors que le profil des valeurs de M_n expérimentales évolue peu au cours de la polymérisation, les valeurs de Đ augmentent fortement avec la conversion en PEA. Ces observations révèlent une augmentation des valeurs de M_w, caractéristique de la présence de ramifications sur les chaînes du PPEA due à des réactions de transfert au monomère et/ou au polymère. Celles-ci sont effectivement favorisées par la présence de protons labiles tels que ceux du groupement éthylène glycol.⁵⁵

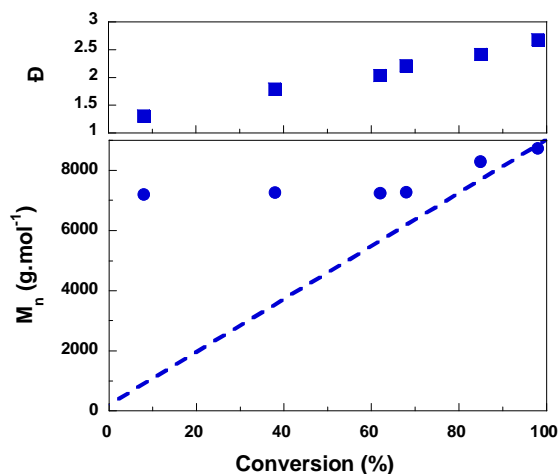


Figure 1.2 : Polymérisation RAFT/MADIX du PEA dans le toluène en présence du Rhodixan A₁. T = 70°C, ES = 50 %, $M_{n,th} = 9\,000\text{ g.mol}^{-1}$, $[AIBN]_0/[BnA]_0 = 0,0030$. Evolution des M_n et \bar{D} avec la conversion en PEA.

Afin de diminuer la proportion d'évènements créant des ramifications et ainsi réduire la distribution de masses molaires, il faudrait stopper la polymérisation à une conversion partielle, ce qui mènerait sûrement à une consommation incomplète du Rhodixan A₁.

La synthèse des quatre homopolymères hydrophobes a été relativement bien contrôlée. Il en résulte l'obtention de polymères de masses molaires expérimentales proches de $10\,000\text{ g.mol}^{-1}$. Des améliorations peuvent être apportées (optimisation de la concentration en amorceur et du temps de réaction) dans les synthèses du P(*p*-ASt) et du PVBn afin d'atteindre des conversions plus élevées. Le contrôle de la polymérisation du PEA s'avère plus délicat de par la présence de réactions de transfert irréversible.

2.2.2.2 Préparation des mélanges

Les mélanges constitués de PBT (Aldrich, $M_n = 38\,000\text{ g.mol}^{-1}$) et de chacun des homopolymères synthétisés comme précédemment (tableau 1.4), ont été préparés selon la méthode 'solvent casting'.⁵⁶ Celle-ci consiste à former un film fin du mélange en solubilisant les deux polymères dans un solvant commun qui sera lentement évaporé. Le choix du solvant est restreint par l'insolubilité du PBT dans la plupart des solvants organiques usuels. Les mélanges ont finalement été dissous à 110°C dans le 1,1,2,2-tétrachloroéthane, puis placés dans une capsule d'évaporation laissée à pression atmosphérique et à température ambiante pendant 24 heures puis à l'étuve sous vide à 60°C durant 48 heures.

Les quatre mélanges qui seront analysés en AED sont constitués de PBT/PBnA (53/47, % massique), PBT/PPEA (58/42), PBT/PVBn (52/48) et de PBT/P(*p*-ASt) (62/38). Un rapport massique proche de 1/1 a été visé, afin de visualiser au mieux les évolutions de capacité calorifique (ΔC_p) dans la zone de transition vitreuse.

2.2.2.3 Analyse enthalpique différentielle

La compatibilité du bloc PBT avec l'ensemble des polymères hydrophobes a été étudiée par analyse enthalpique différentielle (AED).

Les polymères PBT, PBnA, PPEA, PVBn, ainsi que les mélanges PBT/PBnA, PBT/PVBn et PBT/PPEA ont été analysés par AED classique alors que les échantillons P(*p*-ASt) et PBT/P(*p*-ASt) ont été passés en AED modulée pour visualiser la zone de transition vitreuse car les mesures de T_g se sont avérées difficiles en AED classique (annexe A2.4). Les conditions d'analyse, les réponses globales de chaque échantillon et les commentaires associés sont précisés en annexes A2 et A3.

Les thermogrammes des mélanges constitués de PBT/PBnA (53/47, % massique) et de PBT/PPEA (58/42) révèlent la présence d'une seule T_g comprise entre la T_g du PBT et celle du PBnA et du PPEA respectivement (cf. figure 1.3). Les écarts observés par rapport aux valeurs prédites par la loi de Fox⁵⁷ pour un mélange strictement miscible sont néanmoins assez conséquents ($T_{g\text{ Fox}} = 16^\circ\text{C}$ et $\Delta C_{p\text{ Fox}} = 0,263\text{ J/g}^\circ\text{C}$ pour le mélange PBT/PBnA et $T_{g\text{ Fox}} = 22^\circ\text{C}$ et $\Delta C_{p\text{ Fox}} = 0,334\text{ J/g}^\circ\text{C}$ pour le mélange PBT/PPEA). Ces analyses traduisent une miscibilité partielle entre le PBT et le PBnA et entre le PBT et le PPEA pour un rapport massique proche de 1/1.

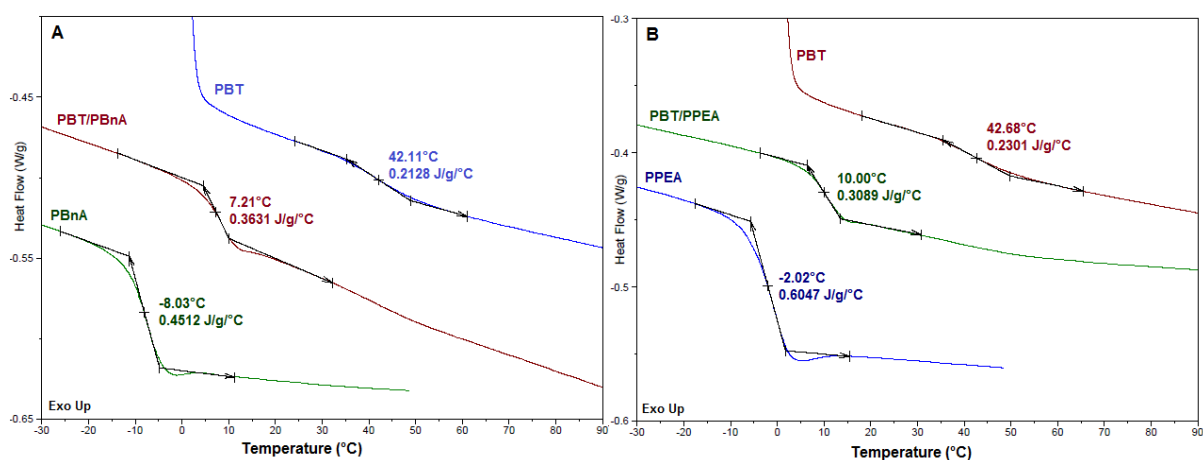


Figure 1.3 : Superposition des thermogrammes dans la zone de transition vitreuse du PBnA, PBT et du mélange PBT/PBnA (53/47, % massique) (A) et des thermogrammes du PPEA, PBT et du mélange PBT/PPEA (58/42) (B) obtenus par AED classique ($v_{\text{montée}} = 10^\circ\text{C}/\text{min}$).

Par ailleurs, les thermogrammes des mélanges PBT/PVBn et PBT/P(*p*-ASt), font apparaître la présence de deux zones de transition vitreuse (cf. figure 1.4). Les valeurs des deux T_g (50°C et 78°C) associées au mélange PBT/PVBn sont légèrement supérieures aux valeurs des T_g des homopolymères PBT (42°C) et PVBn (70°C). Cet écart est probablement dû à un phénomène d'antiplastification, provoqué par une gêne de mobilité moléculaire entre les deux homopolymères du mélange. La présence dans le mélange de deux T_g proches de la T_g correspondant aux homopolymères traduit une immiscibilité de la composition. Le mélange à

base de P(*p*-ASt) contient également deux domaines distincts de transition vitreuse dont l'un est proche de celui du PBT et l'autre supérieur à celui du P(*p*-ASt).

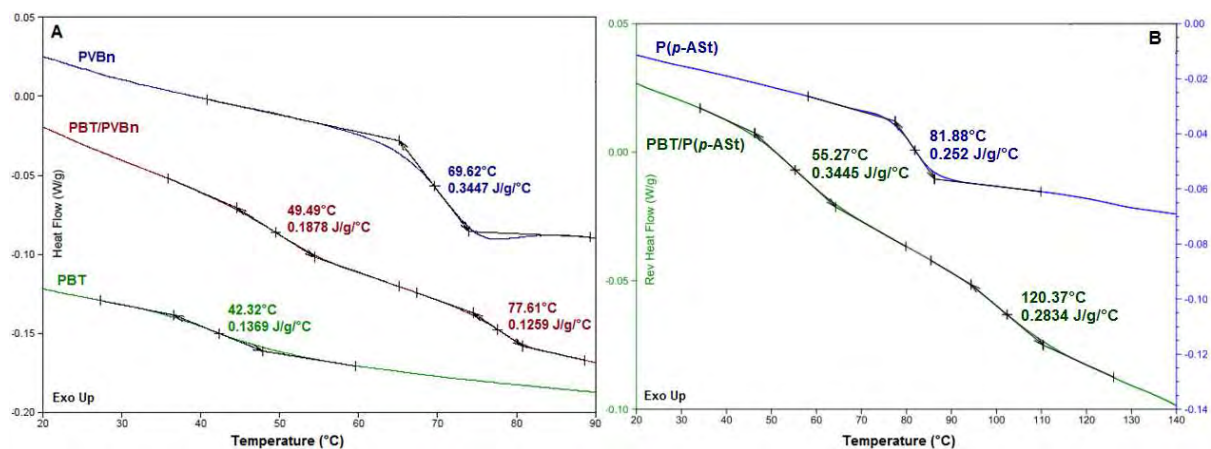


Figure 1.4 : Superposition des thermogrammes dans la zone de transition vitreuse du PVBn, PBT et du mélange PBT/PVBn (52/48, % massique) obtenus par AED classique ($v_{\text{linéaire}} = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$) (A) et des thermogrammes du P(*p*-ASt) et du mélange PBT/P(*p*-ASt) (62/38) correspondant au signal réversible de l'AED modulée (B) ($v_{\text{linéaire}} = 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, $v_{\text{modulée}} = \pm 2^{\circ}\text{C}/60\text{s}$).

Contrairement aux quatre polymères hydrophobes amorphes, le PBT présente les caractéristiques d'un polymère semi-cristallin. L'observation des zones de fusion et de cristallisation du PBT permet d'évaluer l'impact que peut avoir l'ajout d'un polymère amorphe sur ces phénomènes. La superposition des thermogrammes est reportée sur la figure 1.5.

Notons que l'effet de l'ajout du PBnA, PPEA, PVBn ou du P(*p*-ASt) sur la phase cristalline du PBT est le même quelle que soit la nature du polymère amorphe. Nous observons sur les quatre mélanges la présence de deux pics de fusion avec un pic majoritaire superposé à celui du PBT seul. Le second pic est caractéristique d'une faible fraction de cristallites fondant à plus basse température.

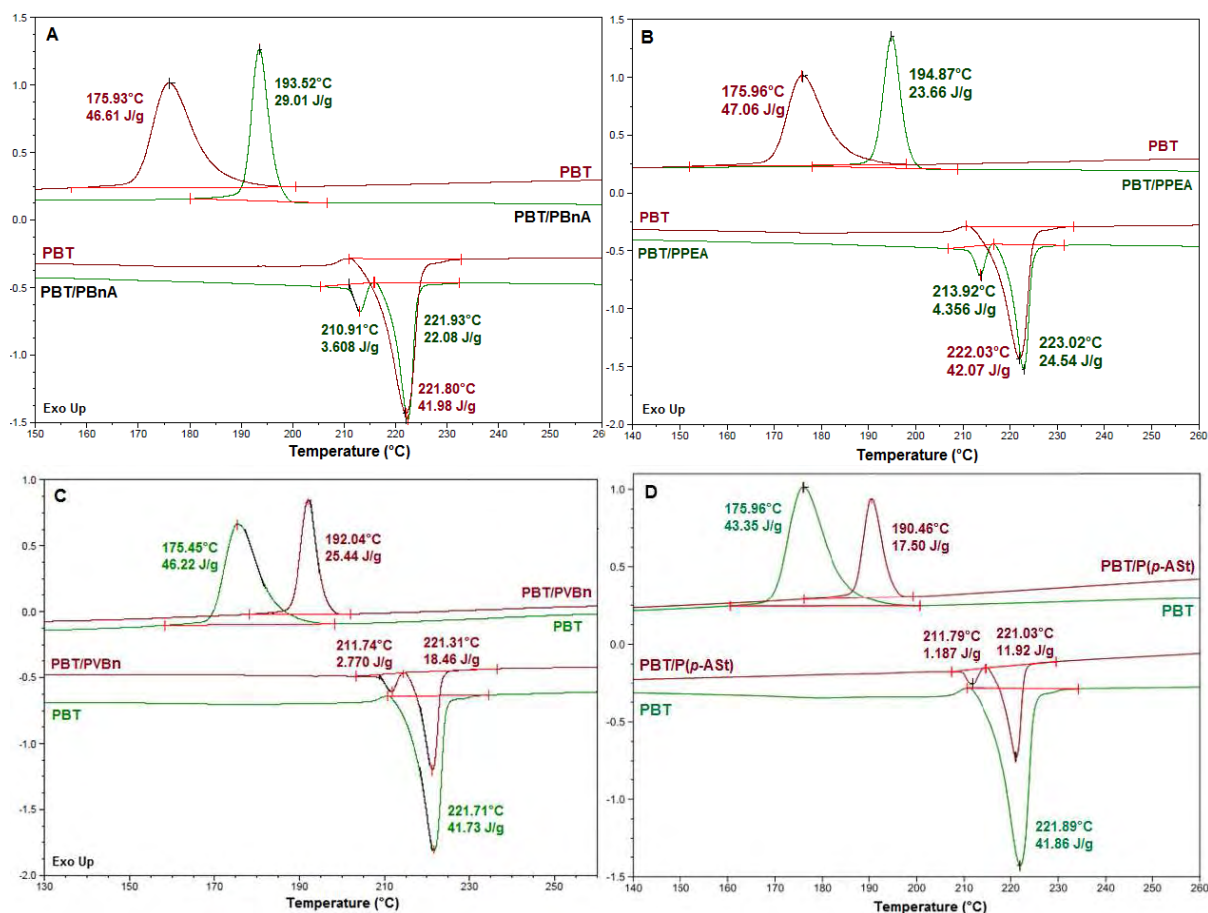


Figure 1.5 : Superposition des thermogrammes de l'homopolymère PBT et des mélanges PBT/PBnA (53/47, % massique) (A), PBT/PPEA (58/42) (B), PBT/PVBn (52/48) (C) et PBT/P(*p*-ASt) (62/38) (D) dans la zone de fusion/cristallisation obtenus en AED classique ($v_{\text{montée}} = v_{\text{descente}} = 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

D'autre part la cristallisation du PBT dans les mélanges apparaît à plus haute température ($T_{\text{pic cristallation}} \sim 192^{\circ}\text{C}$) que celle du PBT seul ($T_{\text{pic cristallation}} = 175^{\circ}\text{C}$). La cinétique de cristallisation est ainsi plus rapide en présence de l'additif pour une même vitesse de refroidissement ($10^{\circ}\text{C}/\text{min}$). Chaque polymère amorphe aurait alors un effet promoteur dans la cristallisation du PBT. Nous pouvons également constater que le taux de cristallinité, X_c , du PBT dans les mélanges a légèrement évolué (cf. tableau 1.5).

$$X_c = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_{f0}} \quad (1.9)$$

avec ΔH_{f0} l'enthalpie de fusion d'un polymère 100 % cristallin. La valeur relative au PBT est disponible dans la base de données ATHAS (Advanced THERmal Analysis System).⁵⁸

$\Delta H_{f0} = 32\,000 \text{ kJ/mol}$ soit 145 J/g pour un PBT 100 % cristallin.

Tableau 1.5 : Taux de cristallinité du PBT dans les mélanges à base de PBnA, PPEA, P(*p*-ASt) et PVBn.

	PBT	PBT/PBnA	PBT/PPEA	PBT/P(<i>p</i> -ASt)	PBT/PVBn
X _c	0,29	0,33	0,34	0,15	0,28

Alors que le taux de cristallinité du PBT évolue peu en présence des deux polyacrylates et du PVBn, le P(*p*-ASt) semble de son côté perturber le processus de cristallisation du PBT. Il représente une contrainte pour le PBT aussi bien en termes de mobilité moléculaire dans la région de transition vitreuse que dans le processus de cristallisation du PBT.

2.2.3 Analyse thermogravimétrique

Le procédé de mise en forme de poudre de PBT se fait par voie extrusion, en milieu fondu à une température supérieure à celle du phénomène de fusion du PBT, soit au-dessus de 230°C (cf. figure 1.5). Les agents d'interface doivent alors être constitués de blocs dont la tenue en température est supérieure à 230°C. Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur chaque bloc hydrophobe afin d'évaluer leur stabilité thermique (cf. figure 1.6).

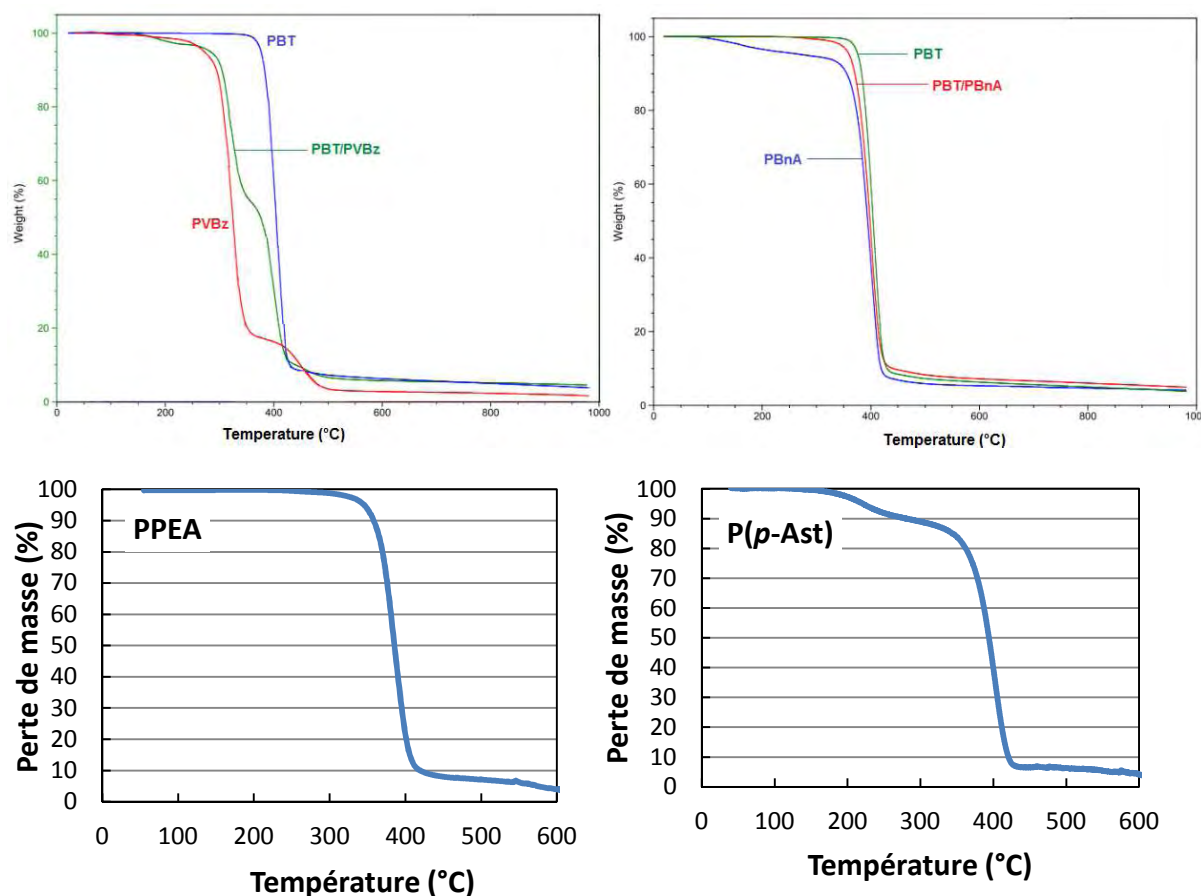


Figure 1.6 : Analyse thermogravimétrique des blocs hydrophobes amorphes et du PBT. Essais réalisés sous atmosphère inerte (azote) à des vitesses de 20°C/min (en haut) et 10°C/min (en bas).

Copolymères amphiphiles à blocs par polymérisation RAFT/MADIX

Les analyses montrent que les blocs PBnA et PPEA ont une tenue en température proche de celle du PBT avec une température initiale de décomposition située aux alentours de 330°C. Notons que le thermogramme du PBnA comporte une perte de masse de 5 %, située entre 100 et 200°C correspondant à la perte du solvant toluène, et précédant la dégradation des chaînes du polymère. Le thermogramme du mélange PBT/PBnA se superpose à celui des polymères constitutifs. La décomposition du PVBn est initiée à plus basse température, à 200°C. Le thermogramme du mélange PBT/PVBn met en évidence deux zones de dégradation proches de celles des polymères constitutifs. Le P(*p*-ASt) se décompose en deux étapes. Une première perte de masse de 10 %, ayant lieu entre 150 et 250°C est observée suivie de la décomposition majoritaire du polymère à partir du 300°C.

En conclusion, d'après les analyses enthalpiques différentielles, les polyacrylates PBnA et PPEA présentent une bonne compatibilité avec le PBT contrairement aux blocs PVBn et P(*p*-ASt) qui mélangés au PBT font apparaître deux phases distinctes. La stabilité thermique relative aux deux blocs polyacrylates est d'autre part proche de celle du PBT. Le PBnA et le PPEA représentent ainsi de bons candidats en vue de constituer le bloc hydrophobe de l'agent d'interface.

Des premiers essais de synthèse ont montré que la préparation du PBnA pouvait être facilement maîtrisée par voie RAFT/MADIX alors que celle du PPEA semblait plus délicate de par la présence de réactions de transfert irréversible.

Suite à cette étude, notre choix s'est porté vers le PBnA en tant que bloc hydrophobe présentant la meilleure compatibilité avec le PBT.

2.3 Structure chimique des additifs retenus - paramètres de structure étudiés

Le PBnA a donc été sélectionné pour constituer le bloc hydrophobe de l'additif. Il sera comparé au bloc PBT.

Les trois blocs hydrophiles PDMAm, PPEGA et PVP ont été retenus pour constituer le caractère hydrosoluble de l'additif ; l'influence de leur nature chimique respective dans le processus de formation de poudre de PBT sera étudiée. D'autre part, le pourcentage massique du bloc hydrophile dans le copolymère peut avoir une influence non négligeable sur la capacité de l'additif à interagir préférentiellement avec la phase hydrophobe PBT du système. Une augmentation de la longueur du bloc hydrophile favorise également la dissolution du copolymère dans l'eau.

Ainsi en choisissant les additifs reportés dans le tableau 1.6, nous pourrions évaluer l'impact de cinq paramètres de structure différents dans le processus de transformation de poudre de PBT : la nature des blocs hydrophiles (PDMAm (A2), PPEGA (A5) et PVP (A6)) et hydrophobes (PBnA (A7) et PBT (A8)), l'architecture de l'additif (dibloc (A2) et tribloc (A7)), le rapport massique hydrophobe/hydrophile dans le copolymère (A1, A2 et A3), noté HLB (balance hydrophile-lipophile) ainsi que la masse molaire moyenne en nombre du copolymère pour une même HLB (10 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (A2) et 25 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (A4)).

Tableau 1.6 : Sélection des agents d'interface - paramètres de structure étudiés.

Paramètres modifiés Additifs copolymères amphiphiles	M_n	nature bloc hydrophile	nature bloc hydrophobe	HLB	architecture
A1 PBnA ₂₀₀₀ -b-PDMAm ₄₀₀₀				✓	
A2 PBnA ₂₀₀₀ -b-PDMAm ₈₀₀₀	✓	✓		✓	✓
A3 PBnA ₂₀₀₀ -b-PDMAm ₁₆₀₀₀				✓	
A4 PBnA ₅₀₀₀ -b-PDMAm ₂₀₀₀₀	✓				
A5 PBnA ₂₀₀₀ -b-PPEGA ₈₀₀₀		✓			
A6 PBnA ₂₀₀₀ -b-PVP ₈₀₀₀		✓			
A7 PDMAm ₄₀₀₀ -b-PBnA ₂₀₀₀ -b-PDMAm ₄₀₀₀			✓		✓
A8 PDMAm ₄₀₀₀ -b-PBT ₂₀₀₀ -b-PDMAm ₄₀₀₀			✓		

Copolymères amphiphiles à blocs par polymérisation RAFT/MADIX

La technologie RAFT/MADIX a été retenue pour accéder aux additifs A1 à A7. Leur préparation est présentée dans la suite de ce chapitre. La synthèse de l'additif A8, plus complexe, nécessite de combiner deux techniques de polymérisation et sera détaillée dans le chapitre 2 ; le bloc central PBT provenant effectivement d'un mécanisme de polycondensation et les blocs PDMAm d'un procédé de polymérisation radicalaire.

3 Synthèse de copolymères à blocs amphiphiles à base de poly(acrylate de benzyle)

3.1 Introduction

3.1.1 Contrôle de la copolymérisation à blocs par voie RAFT

Tel que décrit dans la première partie de ce chapitre, la polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) est une technologie particulièrement adaptée à la préparation de copolymère à blocs. La préservation du caractère ‘vivant’ des extrémités de chaîne permet en effet d’accéder facilement à des architectures de type copolymère à blocs par addition séquentielle de monomères.³

Parmi les différents types de PRDR, la polymérisation RAFT est sans doute la méthode la plus adéquate pour accéder à ce type d’architecture de par sa tolérance vis-à-vis des conditions opératoires et sa capacité à contrôler une très large gamme de monomères.⁵⁹ Les exemples de synthèse de copolymères à blocs hydrophobes,⁶⁰ amphiphiles^{38,45,61-63} mais également double hydrophiles^{18,42,64} par voie RAFT et plus particulièrement MADIX sont très nombreux, et il serait fastidieux de tous les énumérer. De nombreuses revues mettent en avant les technologies RAFT et MADIX pour accéder à ce type d’architecture ainsi que les leviers de contrôle de la copolymérisation.^{27,28,65,66}

Il en ressort que les principaux critères d’accès à des copolymères à blocs de grande pureté par voie RAFT sont les suivants :

- **Le choix initial de l’agent de transfert.**

Le groupement R de l’agent de transfert doit être judicieusement choisi pour contrôler efficacement la polymérisation du premier monomère. Le groupement Z doit permettre l’activation ou la désactivation du radical intermédiaire en faveur de l’addition du radical propageant sur l’agent de contrôle lors de la synthèse du premier bloc et sur le premier bloc lors de la copolymérisation.

- **L’ordre de copolymérisation.**

La stabilité relative des radicaux propagateurs de chaque monomère doit être prise en compte. Le monomère dont le radical propageant est le plus réactif (i.e. le moins stable) doit être polymérisé en second pour favoriser l’étape de fragmentation dans la copolymérisation. Dans le cas où les stabilités sont équivalentes, l’ordre de polymérisation importe peu, à moins de vouloir greffer préférentiellement la fonction thiocarbonylthio sur l’un des deux blocs.

- **La préservation des extrémités de chaînes vivantes.**

Le premier bloc doit conserver le caractère vivant de ses extrémités de chaîne afin d’assurer le contrôle de la copolymérisation. La minimisation de la formation d’homopolymères présentant des extrémités de chaîne non vivantes passe par une optimisation des conditions opératoires. Le rapport initial des concentrations [agent de contrôle]₀/[amorceur]₀ est un point crucial. Celui-ci doit être le plus élevé possible, typiquement entre 5 et 10 pour assurer un

contrôle acceptable de la polymérisation ($\bar{D} < 1,5$).⁶⁷ D'un autre côté, les conditions d'amorçage doivent être choisies pour convertir totalement le monomère. Ce compromis est un aspect souvent délicat dans la polymérisation RAFT. Par ailleurs, la minimisation de réactions de transfert irréversible passe aussi par un choix approprié du solvant de polymérisation.

3.1.2 Stratégie de synthèse retenue

Les agents d'interface, copolymères amphiphiles, sélectionnés sont constitués de blocs de polymères de natures chimiques différentes : polyacrylate, polyacrylamide et poly(N-vinylque). Un agent de type xanthate bien choisi peut contrôler aisément la polymérisation des monomères associés.⁵⁹ Ainsi, la polymérisation RAFT/MADIX semble particulièrement adaptée à la préparation des additifs A1 à A7 (cf. tableau 1.6).

3.1.2.1 Accès à une architecture dibloc – stratégie de synthèse des additifs A1 à A6

- **Choix de l'agent de contrôle**

Nous avons choisi d'utiliser le Rhodixan A₁ (cf. schéma 1.4) en tant qu'agent de contrôle dans la préparation des copolymères diblocs. Celui-ci est en effet particulièrement adapté à notre étude dans le but d'atteindre des masses molaires contrôlées à conversion totale et des dispersités relativement faibles (cf. §1.2.4).

Sa disponibilité industrielle est un atout considérable en termes de limitation d'étape de synthèse et de gain de temps dans le procédé de polymérisation. Il est fourni avec une pureté supérieure à 95 %. Il est également très stable dans le temps et ne requiert pas de purification préalable.

- **Ordre de polymérisation**

La préparation des copolymères diblocs amphiphiles à base de PBnA a été réalisée en deux étapes selon le schéma 1.6. Un premier bloc PBnA, contrôlé par le Rhodixan A₁, a été synthétisé puis utilisé en tant qu'agent de contrôle dans la copolymérisation des trois monomères hydrophiles : le DMAM, la NVP, et le PEGA. La stabilité relative des radicaux propagateurs du BnA par rapport à ceux de la NVP impose en effet de synthétiser le bloc PBnA en premier. Les radicaux propagateurs du DMAM et du PPEGA ont des stabilités voisines de ceux du BnA. Ainsi, la longueur du bloc hydrophobe étant identique pour l'ensemble des copolymères, il devient possible de minimiser l'effort de synthèse en partant d'un unique lot de premier bloc PBnA.

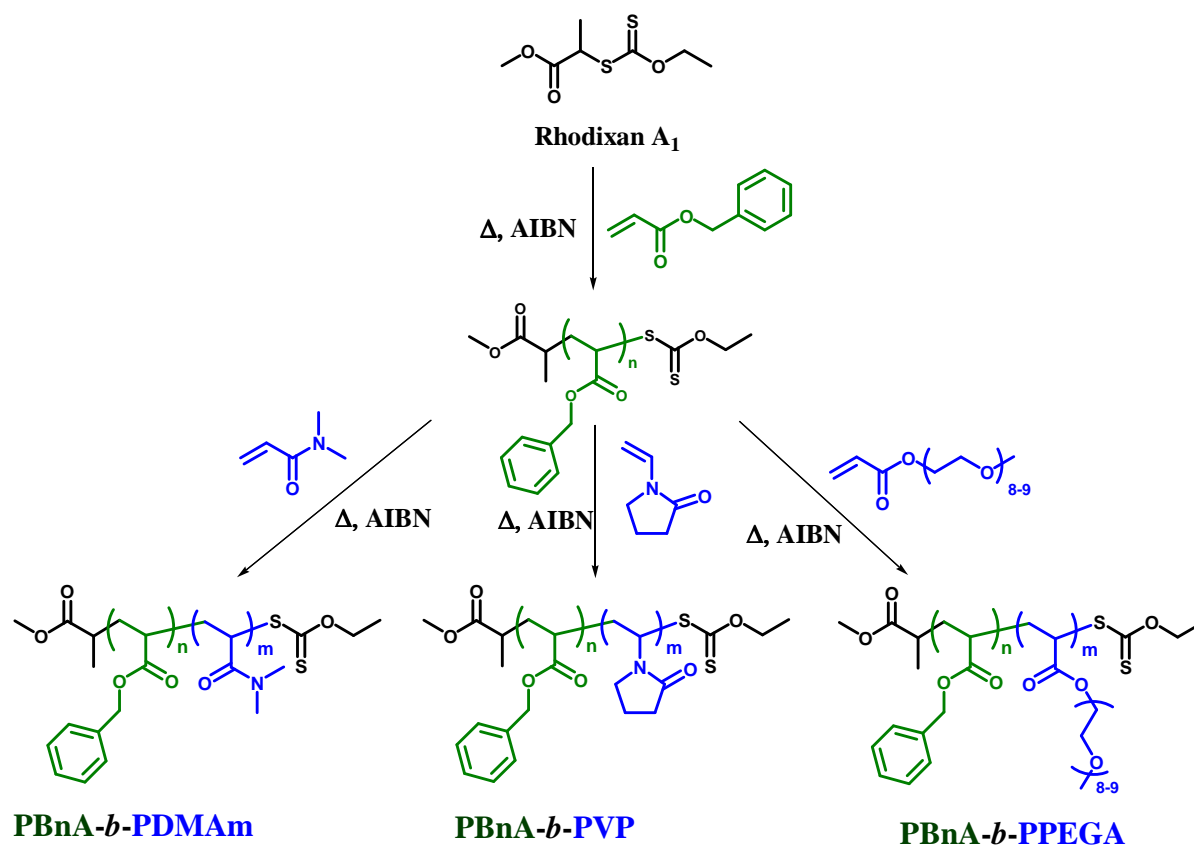


Schéma 1.6 : Synthèse de copolymères diblocs amphiphiles par polymérisation RAFT/MADIX.

3.1.2.2 Accès à une architecture tribloc – stratégie de synthèse de l’additif A7

Les copolymères triblocs ABA peuvent être préparés par polymérisation RAFT/MADIX selon différentes approches. L’une d’entre elles serait d’étendre une chaîne dibloc AB en additionnant le monomère A. Mais cette démarche ne garantit pas un contrôle identique de la polymérisation de chaque bloc externe A. D’autre part, chaque étape de polymérisation génère une proportion de chaînes mortes supplémentaire ce qui conduit à une diminution du contrôle de l’extension de chaîne.

Une autre méthode, assurant un meilleur contrôle des blocs externes est l’utilisation d’un agent difonctionnel^{68,69} xanthate.⁶⁴ Celui-ci permet d’accéder à un premier bloc PBnA à double terminaison xanthate (cf. schéma 1.7) utilisé ensuite en tant qu’agent de transfert dans la polymérisation du monomère DMAM. Cette approche conduit à la formation d’un tribloc symétrique à bloc central hydrophobe PBnA et blocs externes hydrophiles PDMAM en seulement deux étapes de polymérisation.

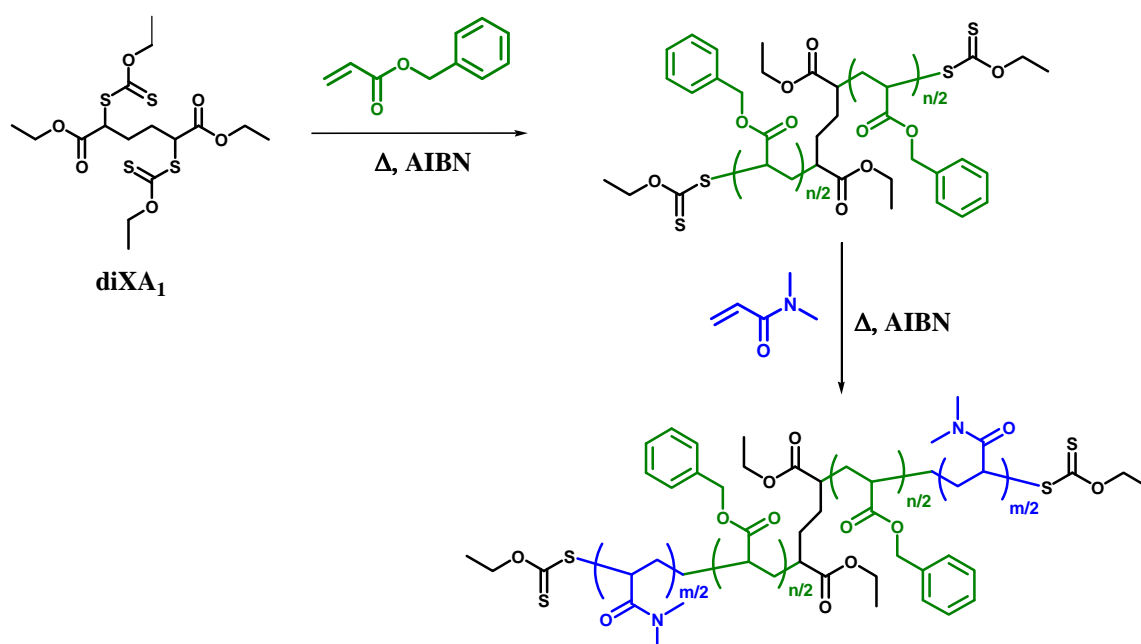


Schéma 1.7 : Synthèse du copolymère PDMAm-*b*-PBnA-*b*-PDMAm par polymérisation RAFT/MADIX.

L'agent de contrôle dixanthate, le *méso*-2,5-di(O-éthyl xanthate) adipate de diéthyle, que l'on notera diXA₁ par la suite, a été retenu dans notre étude, car ses fonctionnalités xanthates sont similaires à celle du Rhodixan A₁ (cf. § 3.1.2.1).

3.1.3 Mise au point des conditions expérimentales

3.1.3.1 Généralités

La synthèse des copolymères amphiphiles à base de PBnA ne peut pas avoir lieu en masse étant donné l'insolubilité relative du bloc PBnA par rapport aux monomères hydrophiles, l'exothermie élevée de la polymérisation et l'augmentation de la viscosité dès les premiers instants de la réaction gênant la mobilité et la croissance des chaînes. Pour éviter ces problèmes, la synthèse a eu lieu en solution. L'amorçage thermique est assuré par l'AIBN.

Dans ces conditions, un certain nombre de paramètres procédés sont à prendre en compte lors de la mise au point des conditions opératoires, notamment dans la préparation de ces copolymères en grande quantité. Les conditions opératoires doivent être judicieusement choisies telles que :

- Le contrôle des polymérisations soit assuré. **Les réactions de terminaison irréversibles doivent être minimisées**, en jouant notamment sur la vitesse d'amorçage. **Les réactions de transfert irréversibles au solvant, au monomère et au polymère doivent être également atténuées** (le choix judicieux du solvant et de la concentration du milieu réactionnel sont ici les paramètres clé).

- Les étapes de purification soient limitées. Une **conversion totale en chaque monomère et une consommation quantitative des agents de contrôle** permettrait de s'affranchir d'une étape de précipitation, coûteuse d'un point de vue économique et écologique car nécessitant des volumes de solvants conséquents. D'autre part, **l'utilisation d'un solvant compatible** avec les différents blocs permettrait de supprimer une étape intermédiaire d'évaporation d'un premier solvant puis de redissolution dans un second solvant.
- Le **contrôle de la température** soit assuré, afin d'éviter un emballement de la réaction. Les capacités de refroidissement d'un procédé sont effectivement différentes d'une échelle de volume à une autre.
- Le **temps de réaction** et la **concentration en monomère** dans le réacteur soient optimisés afin de diminuer le coût énergétique du procédé et d'augmenter la productivité.
- **L'agitation soit homogène et adaptée à la viscosité du milieu réactionnel.**
- La **mise en œuvre soit facile.**

3.1.3.2 Choix du solvant de polymérisation

En sélectionnant un solvant compatible à la fois avec le bloc hydrophobe PBnA et les trois blocs hydrophiles PDMAm, PVP et PPEGA, nous pouvons éviter d'avoir à permuter de solvant entre la synthèse du premier bloc PBnA et chacune des copolymérisations (cf. schémas 1.6 et 1.7). Le bloc PBnA pourrait ainsi être conservé dans son solvant de polymérisation et réutilisé tel quel dans l'étape suivante.

Parmi les solvants possibles, le toluène et le tétrahydrofurane (THF) ont déjà été reportés en tant que solvant de polymérisation du BnA.^{70,71} Le benzène, le toluène, et le 1,4-dioxane ont été utilisés dans la polymérisation du DMAm.^{62,72-74} Le THF et le 1,4-dioxane ont également été choisis dans la synthèse de la PVP.^{75,76} Le diméthylformamide (DMF), le THF et l'anisole sont considérés comme des solvants faiblement transférants lors de la polymérisation du PEGA.^{62,71,77-79}

La préparation de copolymères amphiphiles en grande quantité, nécessite des volumes élevés de solvants qu'il faudra évaporer en fin de copolymérisation. Il sera économiquement et techniquement défavorable d'évaporer un solvant dont la température d'ébullition est élevée. Nous avons choisi d'écarter le benzène (très toxique), le DMF (toxique avec $T_{eb} = 153^{\circ}\text{C}$) et l'anisole ($T_{eb} = 155^{\circ}\text{C}$).

Des tests de solubilité ont montré que le toluène, le THF et le 1,4-dioxane dissolvaient totalement les blocs PBnA, PDMAm et PPEGA. De son côté, la PVP est soluble dans le THF et le 1,4-dioxane mais peu soluble dans le toluène.

Nous avons ensuite évalué le pouvoir transférant de ces trois solvants afin d'opérer dans des conditions où les réactions de transfert au solvant sont minimisées. Pour ce faire, le THF, le toluène et le 1,4-dioxane ont été testés dans la polymérisation des quatre monomères BnA, DMAm, PPEGA et NVP en présence du Rhodixan A₁, XA₁, avec un extrait sec fixé à 50 % et

une température de 70°C. Pour chaque homopolymérisation, la nature du solvant a été modifiée en opérant avec des conditions d'amorçage $[AIBN]_0/[M]_0$ et des rapports $[M]_0/[XA_1]_0$ identiques (une masse de 10 000 g.mol⁻¹ a été visée pour chaque bloc). Les écarts entre les valeurs des masses molaires théoriques et expérimentales et les valeurs des dispersités associés à chaque système ont été mesurés et sont reportés dans la figure 1.7.

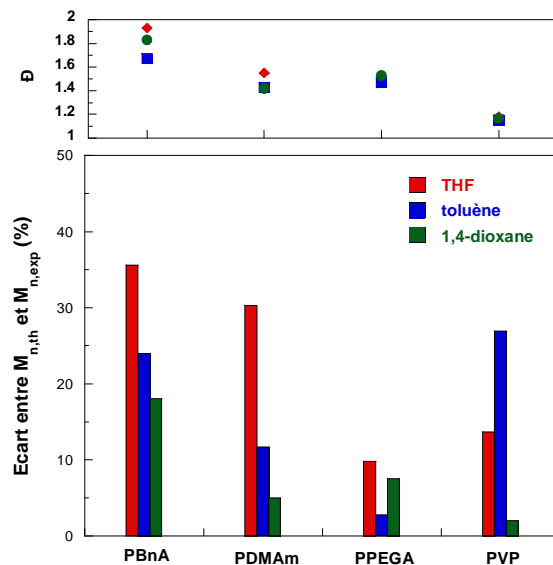


Figure 1.7 : Influence de la nature du solvant sur les grandeurs macromoléculaires des blocs PBnA^a, PDMAm^a, PPEGA^a et PVP^b. $M_{n,th} = 10\,000$ g.mol⁻¹. ^a détermination par CES-RI dans le THF en équivalent PS, ^b détermination par CES-RI dans le DMF en équivalent PMMA.

La figure 1.7 met en avant des différences notables selon la nature du solvant utilisé. En réalisant la polymérisation du BnA et du DMAm dans le THF, un écart de plus de 30 % entre les valeurs des masses molaires théoriques et expérimentales est observé et les valeurs des dispersités sont élevées. Ces observations traduisent une perte de contrôle due à la présence très probable de réactions de transfert au THF. Le toluène apparaît comme un solvant inadéquat pour polymériser la NVP, du fait de son caractère transférant très prononcé. Le contrôle de M_n lors de la polymérisation du PEGA est satisfaisant quel que soit le solvant utilisé. Le 1,4-dioxane se révèle être le solvant le moins transférant pour l'ensemble des quatre monomères. Nous l'avons donc sélectionné en tant que solvant commun aux deux étapes de polymérisation.

3.1.3.3 Choix de la concentration en monomère

L'extrait sec de la polymérisation ($ES = 100 * m_M / (m_M + m_{solvant} + m_{CTA} + m_{AIBN})$), sera majoritairement fixé à 50 %, car cela représente un bon compromis entre l'obtention d'une viscosité modérée du milieu réactionnel, une productivité importante et une étape rapide d'évaporation du solvant en fin de copolymérisation.

3.2 Résultats expérimentaux – procédé batch

3.2.1 Synthèse de copolymères diblocs par polymérisation RAFT/MADIX

3.2.1.1 Synthèse du premier bloc PBnA à simple terminaison xanthate

- **Etat de l'art**

Peu de travaux traitent de la polymérisation radicalaire⁸⁰ de l'acrylate de benzyle en particulier par désactivation réversible.

L'équipe de Schubert⁷⁰ a étudié la polymérisation RAFT de quatre monomères acrylates dont l'acrylate de benzyle en solution dans le toluène à 70°C en présence de l'agent de contrôle dithiobenzoate de 2-cyano-but-2-yle (CDBD). Les conditions opératoires ont été optimisées en ajustant la teneur en amorceur (AIBN) par rapport à celle de l'agent de transfert. Il en résulte l'obtention d'un PBnA de faible dispersité ($\mathcal{D} = 1,3$) et de masse molaire presque deux fois plus faible que la masse visée ($M_{n \text{ CES-RI}} = 9000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $M_{n \text{ th}} = 16\,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$). La conversion en acrylate de benzyle, mesurée à 77 % après 10 heures de réaction est partielle. Cette étude met en avant la difficulté de contrôler efficacement la polymérisation de l'acrylate de benzyle en assurant une conversion totale en monomère.

Laschewsky *et al.*⁷¹ ont étudié le comportement d'auto-assemblage dans l'eau d'un copolymère tribloc comprenant un bloc A hydrophile (PPEGA), un bloc B lipophile (PBnA), et un bloc C fluoré (poly(acrylate de perfluorobutyle)). La synthèse de ces triblocs selon différentes séquences (ABC, ACB et BAC) a été entreprise par polymérisation RAFT en trois étapes consécutives en présence du 4-triméthylsilylbutanedithioate de 4'-triméthylsilylbenzyle comme agent de transfert. Les conditions de synthèse ont été optimisées afin de réduire à la fin de chaque séquence le pourcentage de chaînes mortes, déterminé par RMN ¹H à partir de l'intégration des pics relatifs aux protons TMS présents dans l'agent de transfert. Ces travaux, publiés à une date postérieure à nos synthèses, conduisent à un contrôle efficace de la polymérisation des trois monomères. La permutation des séquences hydrophile, lipophile et fluoré a été réalisée avec succès.

▪ Cinétique de polymérisation du PBnA

La préparation du premier bloc PBnA a lieu en présence du Rhodixan A₁ en solution dans le 1,4-dioxane avec un extrait sec de 50 % (cf. § 3.1). Il faut dans cette étape introduire suffisamment d'amorceur AIBN pour convertir totalement le monomère acrylate tout en contrôlant la quantité de radicaux générée au cours de la polymérisation. Celle-ci diminue en effet la proportion de chaînes vivantes, capable de former un copolymère à blocs par la suite. Si l'on considère l'amorçage et la terminaison comme seules réactions parasites au caractère vivant des extrémités de chaînes, la fraction de chaînes vivantes, L, peut être estimée selon la relation suivante :⁶⁶

$$L = \frac{\Delta[XA1]_t}{\Delta[XA1]_t + df([AIBN]_0 - [AIBN]_t)} \quad (1.10)$$

avec d le nombre de chaînes produites lors d'une réaction de terminaison entre deux radicaux (d = 1 s'il s'agit d'une recombinaison et 2 d'une dismutation), f l'efficacité de l'AIBN (f_{AIBN} = 0,5) et [AIBN]_t = [AIBN]₀exp^{-k_dat}, la concentration en amorceur à l'instant t avec k_d la constante de dissociation de l'AIBN, dépendant fortement de la température et un peu de la nature du solvant. A titre d'exemple, k_{d,AIBN} (T = 70°C, 1,4-dioxane/eau (80/20)) = 3,2.10⁻⁵ mol.L⁻¹.s⁻¹ et k_{d,AIBN} (T = 65°C, 1,4-dioxane/eau (80/20)) = 2,3.10⁻⁵ mol.L⁻¹.s⁻¹.⁸¹

Les conditions d'amorçage (température, temps de réaction et concentration en AIBN) ont ainsi été optimisées afin que la conversion en BnA soit quantitative et que le taux de chaînes mortes générées soit faible. Le tableau 1.7 reprend les conditions opératoires de préparation des homopolymères PBnA ainsi que leurs caractéristiques macromoléculaires. La nomenclature PBnA_{ik,(j)} a été utilisée pour définir la masse visée (2k pour 2000 g.mol⁻¹) et le numéro de série associé (j).

Tableau 1.7 : Conditions opératoires et grandeurs macromoléculaires de l'agent PBnA à simple terminaison xanthate obtenu par polymérisation RAFT/MADIX en procédé batch.

PBnA	T (°C)	t (h)	100 $\frac{[AIBN]_0}{[BnA]_0}$	$\frac{[XA1]_0}{[AIBN]_0}$	Conv ^a	M _{n th} ^b (g.mol ⁻¹)	M _{n RI-CES} ^c (g.mol ⁻¹)	Đ ^c	M _{n MALS} ^d (g.mol ⁻¹)	M _{n RMN} ^a (g.mol ⁻¹)
PBnA _{2k,(1)}	70	1	0,80	10,6	0,97	2 050	2 100	1,48	2 200	2 650
PBnA _{5k,(1)}	70	1	0,80	4,1	0,98	4 950	3 750	1,77	4 000	5 500
PBnA _{2k,(2)}	60	6	0,45	19,6	0,96	2 000	1 900	1,56	1 900	2 250
PBnA _{5k,(2)}	60	6	0,31	11,1	0,95	4 700	4 550	1,69	5 050	5 250
PBnA _{2k,(3)}	70	2	0,77	10,2	0,98	2 250	2 300	1,64	2 350	2 350
PBnA _{5k,(3)}	70	2	0,77	3,9	0,98	5 650	6 000	1,75	5 400	6 200

^a détermination par RMN ¹H dans CDCl₃. ^b M_{n th} = [BnA]₀/[XA₁]₀*conv*M_{BnA} + M_{XA1}. ^c détermination par CES-RI dans le THF avec un étalonnage PS. ^d M_{n MALS} = M_w/Đ avec M_w déterminée par CES-MALS dans le THF. (dn/dc)_{PBnA,2k} = 0,142 mL.g⁻¹ et (dn/dc)_{PBnA,5k} = 0,149 mL.g⁻¹, mesuré par réfractométrie analogique.

Pour se rapprocher d'une mesure de masse molaire expérimentale optimale, nous avons utilisé une combinaison de détections par réfractométrie différentielle (RI) et par diffusion statique multi-angle de la lumière (MALS). La mesure du M_w par détection MALS nécessite de connaître l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) de l'échantillon. Celui-ci a été mesuré par réfractométrie analogique dans l'éluant utilisé pour l'analyse par chromatographie d'exclusion stérique (cf. TE. 3). Les résultats montrent que le dn/dc du PBnA varie légèrement avec la masse molaire de l'échantillon : $(dn/dc)_{PBnA,2k} = 0,142 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$ et $(dn/dc)_{PBnA,5k} = 0,149 \text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$. En dessous d'une certaine valeur critique de M_n , l'incrément d'indice de réfraction dépend effectivement de la masse molaire.⁸² Finalement, les valeurs de M_n déterminées en combinant les détections MALS et RI sont presque identiques à celles mesurées à l'aide d'une calibration conventionnelle en PS ce qui montre que le volume hydrodynamique du PBnA dans le THF est très voisin de celui du PS.

Dans notre cas, où les masses molaires cibles du premier bloc PBnA sont faibles (2 000 et 5 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), nous pouvons introduire une concentration en AIBN suffisamment élevée pour convertir totalement le monomère BnA tout en conservant une fraction de chaînes amorcées par l'AIBN faible par rapport au nombre total de chaînes. En opérant à une température de 70°C avec un pourcentage molaire de 0,80 % d'AIBN par rapport au monomère, la conversion est totale au bout de 2 heures et la fraction de chaînes vivantes, déterminée selon l'équation (1.10) est égale à 0,98. Néanmoins, afin de minimiser le taux de chaînes amorcées par l'AIBN, susceptibles d'engendrer des réactions de transfert supplémentaires, la réaction doit être stoppée dès que la conversion en monomère est totale. L'acquisition de données cinétiques est dans ce cas nécessaire. Nous avons suivi la conversion en BnA au cours du temps à une température de 70°C avec un rapport de concentration initiale $[AIBN]_0/[BnA]_0$ égal à 0,0067 (cf. figure 1.8 (a)). L'évolution des grandeurs macromoléculaires a également été observée au cours du temps (figure 1.8 (b)).

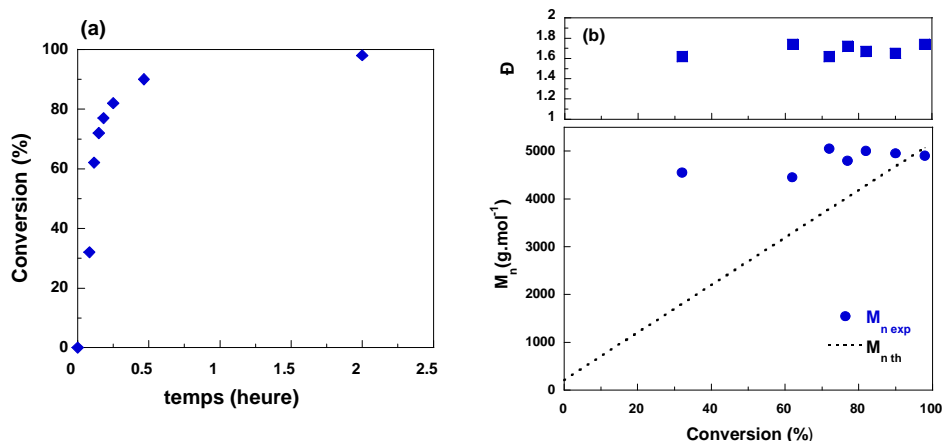


Figure 1.8 : Polymérisation RAFT/MADIX du BnA en présence du Rhodixan A₁. T = 70°C , ES = 50 %, $M_{n,th} = 5\,100 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, $[AIBN]_0/[BnA]_0 = 0,0067$, $[XA_1]_0/[AIBN]_0 = 4,9$. (a) Evolution de la conversion en BnA en fonction du temps. (b) Evolution des M_n et des \bar{D} avec la conversion en BnA.

Le profil d'évolution des valeurs de M_n expérimentales est typiquement celui prédit par le modèle de Müller pour une valeur de constante de transfert à l'agent légèrement supérieure à l'unité.³⁴ Ces observations sont cohérentes avec les valeurs de constante de transfert au

Rhodixan A_1 mesurées pour un ensemble de monomères acryliques ($0,9 < C_{tr,X} < 1,9$).³⁷ Le transfert entre le radical propagateur du monomère et l'agent de contrôle est dans ce cas relativement lent et le Rhodixan A_1 n'est totalement consommé qu'en toute fin de polymérisation. Ces observations expliquent le faible écart constaté entre les valeurs des M_n théoriques et expérimentales à conversion totale pour l'ensemble des essais regroupés dans le tableau 1.7. Les valeurs des dispersités sont assez élevées pour une PRDR et oscillent entre 1,62 et 1,74, mais en adéquation avec des valeurs de constante de transfert interchaîne modérées pour un monomère acrylique. (par exemple, $C_{tr,PnX} = 2,5$ pour l'acrylate de *tertio-butyle*).³⁷

L'évolution de la température au cours de l'homopolymérisation du PBnA a par ailleurs été mesurée. Le profil de température, portant sur une quantité de 5 g de monomère, révèle une élévation de température de 8°C au démarrage de la polymérisation (cf. figure 1.9). L'exothermie observée est plus ou moins reproductible selon la capacité de refroidissement du système. En basculant sur une échelle de production plus grande, l'aptitude du système à contrebalancer l'élévation de température au démarrage de la réaction est diminuée, ce qui peut entraîner un emballement du milieu réactionnel. Le basculement à un procédé semi-batch s'avère dans ce cas nécessaire.

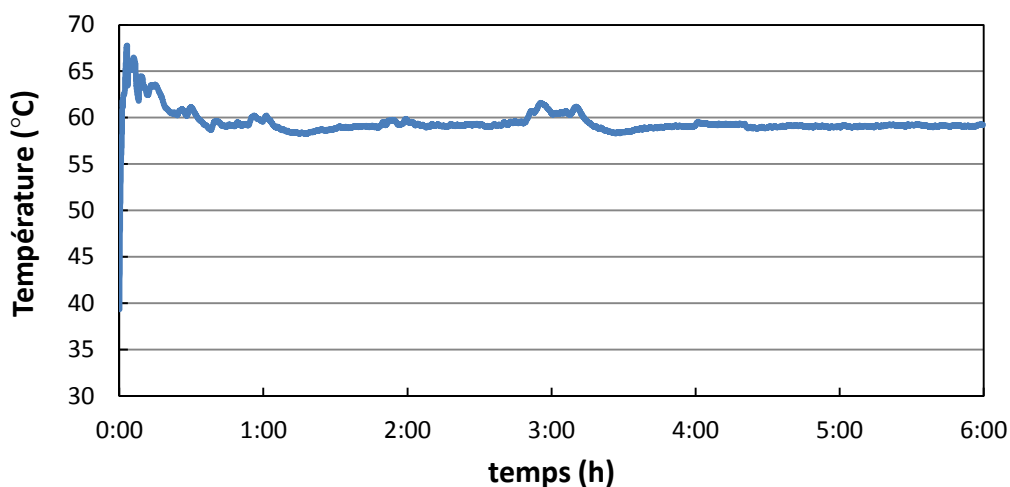


Figure 1.9 : Profil de température dans la synthèse du PBnA_{ik,(2)} thermostaté à 60°C sur 5 g de monomère.

La synthèse du premier bloc PBnA de masses molaires 2 000 et 5 000 g.mol⁻¹ a été efficacement contrôlée en procédé batch à l'échelle de quelques grammes. Les conditions expérimentales garantissent une conversion totale et rapide en monomère et prédisent un taux de chaînes vivantes de PBnA élevé en fin de polymérisation ; cette dernière caractéristique s'avérant nécessaire en vue de synthétiser des copolymères à blocs de pureté élevée. Néanmoins la faible exothermie observée au démarrage de la polymérisation nécessite d'opter pour un procédé de synthèse semi-batch pour contrôler la production de chaleur et accéder à une échelle de production plus grande.

3.2.1.2 Préparation des copolymères amphiphiles diblocs

Le premier bloc PBnA_{ik,(j)} (i=2 ou 5, j = 1 à 3), a ensuite été utilisé en tant qu'agent de transfert dans la copolymérisation des trois monomères hydrophiles DMAM, NVP et PPEGA (schéma 1.6). Les homopolymères PBnA_{ik,(1)} et PBnA_{ik,(2)} ont été préalablement précipités dans le pentane afin d'éliminer la faible proportion d'acrylate de benzyle non convertie (cf. tableau 1.7). Les homopolymères PBnA_{ik,(3)} ont été conservés dans le 1,4-dioxane à 0°C puis réutilisés tels quel dans la copolymérisation. Dans ce dernier cas, la quantité de radicaux non générés par l'AIBN lors de la première polymérisation a été estimée selon la relation $[AIBN]_t = [AIBN]_0 \exp^{-k_a t}$ et prise en compte dans la cinétique de copolymérisation. Les conditions expérimentales des différentes copolymérisations sont exposées dans le tableau 1.8 ci-dessous.

Tableau 1.8 : Conditions opératoires dans la synthèse des copolymères diblocs en procédé batch.

	Copolymère dibloc	T (°C)	t (h)	ES^a	$100 \frac{[AIBN]_0}{[M]_0}$	$\frac{[PBnA_{ik,(j)}]_0}{[AIBN]_0}$	Conv^b	M_{n th}^c (g.mol ⁻¹)
1	PBnA _{2k,(1)} -b-PDMAM _{4k}	70	3	50	0,28	9,9	0,97	5 700
2	PBnA _{2k,(1)} -b-PDMAM _{7k}	70	3	50	0,34	4,2	0,97	8 900
3	PBnA _{2k,(1)} -b-PDMAM _{13k}	70	3	50	0,29	2,7	0,97	14 850
4	PBnA _{5k,(1)} -b-PDMAM _{5k}	70	3	50	0,28	5,8	0,97	9 850
5	PBnA _{5k,(1)} -b-PDMAM _{11k}	70	3	50	0,34	2,3	0,99	16 400
6	PBnA _{5k,(1)} -b-PDMAM _{25k}	70	3	50	0,26	1,5	0,99	29 250
7	PBnA _{2k,(2)} -b-PVP _{4k}	60	6	60	0,21	7,1	0,60	5 800
8	PBnA _{2k,(2)} -b-PVP _{6k}	60	6	60	0,20	5,4	0,78	8 700
9	PBnA _{2k,(2)} -b-PVP _{10k}	60	6	60	0,22	3,2	0,78	12 400
10	PBnA _{5k,(2)} -b-PVP _{13k}	60	6	60	0,22	7,4	0,81	17 800
11	PBnA _{5k,(2)} -b-PVP _{20k}	60	6	60	0,22	5,1	0,85	24 800
12	PBnA _{2k,(3)} -b-PDMAM _{8k}	70	2	50	0,28	5,2	0,99	9 450
13	PBnA _{2k,(3)} -b-PVP _{8k}	70	6	50	0,10	12,4	0,99	11 650
14	PBnA _{2k,(3)} -b-PPEGA _{8k}	70	6	40	0,58	8,3	0,98	11 600
15	PBnA _{5k,(3)} -b-PDMAM _{20k}	70	2	50	0,16	8,2	0,99	24 450
16	PBnA _{5k,(3)} -b-PVP _{20k}	70	6	50	0,10	12,4	0,97	26 300
17	PBnA _{5k,(3)} -b-PPEGA _{20k}	70	6	40	0,59	3,6	0,99	26 650

^a ES = $100 * m_M / (m_{1,4\text{-dioxane}} + m_M + m_{PBnA_{ik,(j)}} + m_{AIBN})$. ^b détermination par RMN ¹H dans CDCl₃. ^c M_{n th} = $[M]_0 / [PBnA_{ik,(j)}]_0 * conv * M_M + M_{n PBnA_{ik,(j)}}$.

Pour évaluer l'efficacité des agents de transfert PBnA_{2k,(j)} et PBnA_{5k,(j)}, différents degrés de polymérisation des blocs hydrophiles PDMAm (entrées 1 à 6) et PVP (entrées 7 à 11) ont été visés. Le PBnA_{ik,(3)} a par ailleurs été utilisé dans la copolymérisation one-pot (sans purification intermédiaire entre les deux étapes de polymérisation) des trois monomères hydrophiles avec un pourcentage en masse de bloc hydrophile correspondant à 80 % pour une masse molaire visée de 10 000 et de 25 000 g.mol⁻¹ (entrées 12 à 17).

Les conversions en monomères DMAm et PEGA sont presque totales (comprises entre 0,97 et 0,99) au bout de 3 heures et de 6 heures respectivement.

Concernant la copolymérisation de la NVP, les essais réalisés à 60°C conduisent à une conversion partielle en monomère (comprise entre 0,60 et 0,85, entrées 7 à 11). A cette température la NVP est sujette à des réactions parasites telles que le décrivent de manière approfondie les travaux de Pound.^{83,84} Les analyses par spectroscopie RMN ¹H nous ont permis d'identifier les sous-produits 1, 5 et 7 représentés sur le schéma 1.8 En opérant à 70°C, ces réactions parasites tendent à disparaître (seulement 3 % de monomère ne sont pas convertis car impliqués dans des réactions parasites, entrée 13 et 16). Il y aurait ainsi une compétition cinétique entre la polymérisation et la formation d'espèces parasites qui serait déplacée vers la polymérisation à plus haute température.

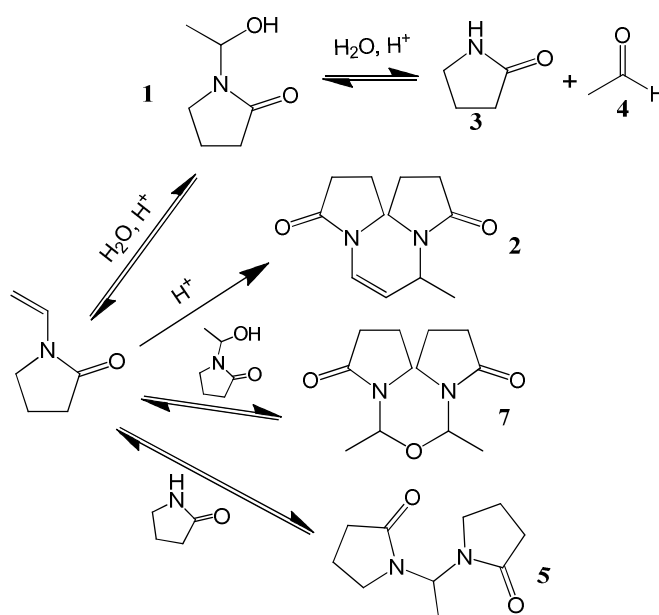


Schéma 1.8 : Réactions secondaires de la NVP.⁸³

Les grandeurs macromoléculaires des copolymères 1 à 17 sont regroupées dans le tableau 1.9. La détection MALS couplée au réfractomètre différentiel a été utilisée pour accéder aux masses molaires des diblocs PBnA-*b*-PDMAm et PBnA-*b*-PPEGA. L'écart observé avec les valeurs obtenues par simple étalonnage est faible pour les copolymères PBnA-*b*-PDMAm mais plus marqué dans le cas des diblocs PBnA-*b*-PPEGA (entrées 14 et 17). Le PPEGA comprend effectivement des groupes pendants poly(éthylène glycol), qui lui confèrent une conformation de type peigne, différente de celle des étalons PS linéaires. L'étalonnage universel, indépendant de la nature de l'échantillon, pourrait être également approprié aux mesures de masses molaires des diblocs à base de PPEGA.

Copolymères amphiphiles à blocs par polymérisation RAFT/MADIX

Tableau 1.9 : Grandeurs macromoléculaires des copolymères diblocs amphiphiles obtenus en présence des agents PBnA_{ik,(j)} par polymérisation RAFT/MADIX en procédé batch selon les conditions opératoires exposées dans le tableau 1.8.

	Copolymère dibloc	M_{n th}^a (g.mol ⁻¹)	M_{n RI-CES}^b (g.mol ⁻¹)	Đ^b	dn/dc^d (mL.g ⁻¹)	M_{n MALS}^e (g.mol ⁻¹)
1	PBnA _{2k,(1)} - <i>b</i> -PDMAm _{4k}	5 700	5 300	1,59	0,117	7400
2	PBnA _{2k,(1)} - <i>b</i> -PDMAm _{7k}	8 900	7 800	1,59	0,111	8100
3	PBnA _{2k,(1)} - <i>b</i> -PDMAm _{13k}	14 850	12 600	1,58	0,107	14800
4	PBnA _{5k,(1)} - <i>b</i> -PDMAm _{5k}	9 850	9 100	1,61	0,121	9700
5	PBnA _{5k,(1)} - <i>b</i> -PDMAm _{11k}	16 400	14 000	1,72	0,113	14550
6	PBnA _{5k,(1)} - <i>b</i> -PDMAm _{24k}	29 250	20 000	1,86	0,108	22000
7	PBnA _{2k,(2)} - <i>b</i> -PVP _{4k}	5 800	5 400^c	1,18 ^c	*	*
8	PBnA _{2k,(2)} - <i>b</i> -PVP _{6k}	8 700	9 800^c	1,18 ^c	*	*
9	PBnA _{2k,(2)} - <i>b</i> -PVP _{10k}	12 400	17 000^c	1,18 ^c	*	*
10	PBnA _{5k,(2)} - <i>b</i> -PVP _{13k}	17 800	14 600^c	1,22 ^c	*	*
11	PBnA _{5k,(2)} - <i>b</i> -PVP _{20k}	24 800	20 450^c	1,22 ^c	*	*
12	PBnA _{2k,(3)} - <i>b</i> -PDMAm _{8k}	9 450	8 600	1,41	0,113	8 600
13	PBnA _{2k,(3)} - <i>b</i> -PVP _{8k}	11 650	10 650 ^c	1,18 ^c	*	*
14	PBnA _{2k,(3)} - <i>b</i> -PPEGA _{8k}	11 600	7 250	1,76	0,086	11 050
15	PBnA _{5k,(3)} - <i>b</i> -PDMAm _{20k}	24 450	22 850	1,53	0,112	24 550
16	PBnA _{5k,(3)} - <i>b</i> -PVP _{20k}	26 300	23 300^c	1,34 ^c	*	*
17	PBnA _{5k,(3)} - <i>b</i> -PPEGA _{20k}	26 650	12 600	1,91	0,083	22 000

^a M_{n th} = [M]₀/[PBnA_{ik,(j)}]₀*conv*M_M + M_{n PBnA_{ik,(j)}}. ^b détermination par CES-RI dans le THF avec un étalonnage PS. ^c détermination par CES-RI dans le DMF avec un étalonnage PMMA. ^d (dn/dc)_{AB} = w_A*(dn/dc)_A + w_B*(dn/dc)_B avec (dn/dc)_{PDMAm,10k} = 0,101 mL.g⁻¹ et (dn/dc)_{PPEGA,10k} = 0,069 mL.g⁻¹, mesurés par réfractométrie ^e M_{n MALS} = M_w/Đ avec M_w déterminée par CES-MALS dans le THF.

Les résultats montrent que les valeurs expérimentales de M_n sont très proches des valeurs théoriques (entrées 1 à 17) pour l'ensemble des diblocs. De plus, la superposition des chromatogrammes RI démontre le déplacement des chromatogrammes des diblocs vers les valeurs de M_n plus élevées par rapport aux premiers blocs PBnA_{2k} et PBnA_{5k}. Ceux-ci sont totalement incorporés dans chaque copolymère (cf. figure 1.10).

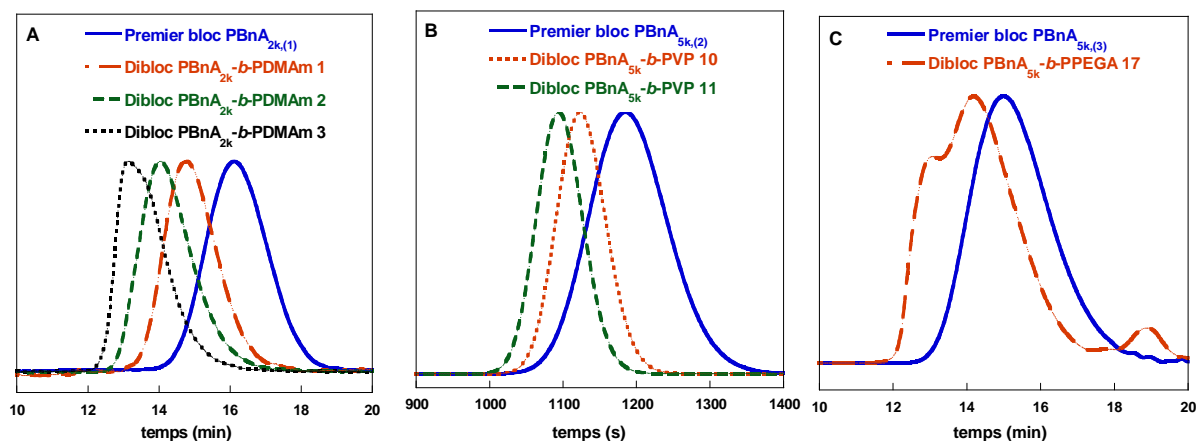


Figure 1.10 : Chromatogrammes RI des homopolymères PBnA et copolymères à bloc PBnA_{2k}-b-PDMAM dans le THF (A), PBnA_{5k}-b-PVP dans le DMF (B) et PBnA_{5k}-b-PPEGA dans le THF (C).

Les distributions des diblocs à base de PDMAM et de PVP sont symétriques et monomodales (figure 1.10 (A) et (B)) et conduisent à des valeurs de dispersités relativement élevées dans le cas du PDMAM ($1,41 < \mathcal{D} < 1,86$) et faibles dans le cas de la PVP ($1,18 < \mathcal{D} < 1,22$). Ces valeurs traduisent un équilibre de transfert interchaîne assez lent dans le cas du PDMAM et rapide dans le cas de la PVP.

Concernant la copolymérisation du PEGA, l'allure des chromatogrammes des diblocs PBnA-b-PPEGA est bimodale (figure 1.10 (C)). Les valeurs de dispersités associées à ces diblocs ($1,79 < \mathcal{D} < 1,91$) sont anormalement élevées pour la polymérisation d'un bloc acrylique en présence du Rhodixan A₁. Afin d'interpréter ces données, une étude plus approfondie de la polymérisation RAFT/MADIX du PEGA a été menée (cf. annexe A4).

Notons que les résultats associés à la synthèse des copolymères en présence du PBnA_{ik,(3)} sans étape de purification intermédiaire sont très prometteurs (entrée 12 à 17). Les conversions sont totales et les masses molaires de chaque dibloc sont correctement contrôlées. Nous pouvons ainsi conserver le premier bloc PBnA dans son solvant de polymérisation et le réutiliser tel quel dans la copolymérisation de chaque monomère hydrophile. Ceci représente un avantage considérable en termes de facilité de mise en œuvre et de gain de productivité lors de la synthèse de ces copolymères en grande quantité.

L'évolution de la température au cours de la copolymérisation du DMAM a par ailleurs été mesurée. Nous observons une élévation importante de la température de 25°C au démarrage de la réaction. Tout comme dans l'homopolymérisation du PBnA, un basculement à un procédé semi-continu s'avère indispensable dans l'étape de copolymérisation du DMAM.

La synthèse de copolymères diblocs amphiphiles à base de PBnA a pu être efficacement menée sur une échelle de quelques grammes en procédé batch. La taille des blocs hydrophiles aussi bien acrylique, acrylamide que N-vinyle a pu être correctement contrôlée. Le procédé de synthèse mis au point en procédé batch sur des petites quantités paraît extrapolable à un procédé semi-continu pour accéder à une échelle de production plus grande.

3.2.2 Synthèse de copolymères triblocs par polymérisation RAFT/MADIX

Afin d'accéder à une architecture tribloc, un premier bloc PBnA à double fonctionnalité xanthate a été préparé en présence d'un agent de transfert dixanthate, puis utilisé en tant que précurseur dans la polymérisation du DMAm (cf. schéma 1.7).

▪ Synthèse de l'agent de contrôle dixanthate

La synthèse de l'agent de contrôle dixanthate, le *méso*-2,5-di(O-éthyl xanthate) adipate de diéthyle, noté diXA₁, a été réalisée en une seule étape selon le schéma réactionnel suivant :

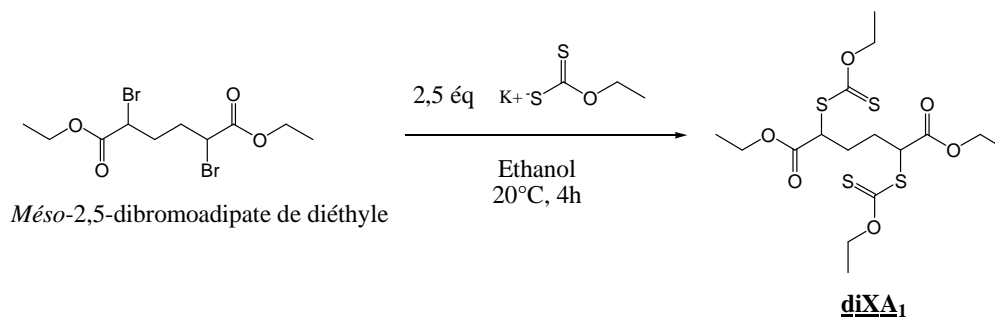


Schéma 1.9 : Synthèse de l'agent de transfert dixanthate diXA₁.

Le *méso*-2,5-dibromo adipate de diéthyle est mis en présence de 2,5 équivalents de sel de potassium de l'acide *O*-éthyl xanthique dans l'éthanol à température ambiante. Après quatre heures de réaction, les fonctions bromure d'alkyle ont été totalement substituées en fonctionnalités *O*-éthyl xanthate. La spectroscopie RMN (cf. annexe A5) confirme la pureté du produit obtenu.

▪ Contrôle de la copolymérisation des triblocs PDMAm-*b*-PBnA-*b*-PDMAm

Les conditions opératoires mises en place dans la préparation des diblocs PBnA-*b*-PDMAm ont été conservées pour accéder à une architecture tribloc.

Les deux étapes de synthèse ont lieu à 50 % d'extrait sec dans le 1,4-dioxane à une température de 70°C. Après 2 heures de réaction, la conversion en BnA est totale et le bloc PBnA est réutilisé *in situ* dans la seconde étape. Plusieurs valeurs de masses molaires du copolymère tribloc PDMAm-*b*-PBnA-*b*-PDMAm ont été visées. Les résultats sont reportés dans le tableau 1.10.

Tableau 1.10 : Grandeurs macromoléculaires de l'agent PBnA à double fonctionnalité xanthate et des triblocs PDMAm-*b*-PBnA-*b*-PDMAm obtenus par polymérisation RAFT/MADIX en procédé batch à T = 70°C, ES = 50 % et t = 2 heures.

Polymère	$100 \frac{[AIBN]_0}{[M]_0}$	$\frac{[CTA]_0}{[AIBN]_0}$	Conv ^a	$M_{n\ th}^b$ (g.mol ⁻¹)	$M_{n\ RI-CES}^c$ (g.mol ⁻¹)	\mathcal{D}^c	dn/dc (mL.g ⁻¹)	$M_{n\ MALS}^f$ (g.mol ⁻¹)
PBnA dixanthate	0,87	10,7	0,99	2 200	1 950	1,48	0,138 ^d	2 150
tribloc 1	0,18	13,8	0,99	5 900	5 500	1,18	0,113 ^e	5 900
tribloc 2	0,18	6,8	0,99	9 900	7 800	1,31	0,108 ^e	9 700
tribloc 3	0,18	3,3	0,99	18 050	12 950	1,44	0,105 ^e	16 500

^a détermination par RMN ¹H dans CDCl₃. ^b $M_{n\ th} = [M]_0/[CTA]_0 * conv * M_M + M_{n\ CTA}$. ^c détermination par CES-RI dans le THF avec un étalonnage PS. ^d mesuré par réfractométrie. ^e $dn/dc = w_{PDMAm} * (dn/dc)_{PDMAm} + w_{PBnA} * (dn/dc)_{PBnA}$ avec $(dn/dc)_{PDMAm, 10k} = 0,101\ mL.g^{-1}$, mesuré par réfractométrie. ^f $M_{n\ MALS} = M_w / \mathcal{D}$ avec M_w déterminée par CES-MALS dans le THF.

Les conversions en monomère BnA et DMAM sont totales. Pour connaître la valeur du M_w par détection MALS, l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) du bloc PBnA à double terminaison xanthate a été mesuré par réfractométrie, dans les conditions d'éluion de la CES, et réutilisé dans le calcul du dn/dc des triblocs. Nous pouvons constater que cette valeur (dn/dc = 0,138 mL.g⁻¹) est très proche de celle d'un PBnA à simple terminaison xanthate (dn/dc = 0,142 mL.g⁻¹) pour une même valeur de M_n visée de 2 200 g.mol⁻¹ ce qui montre que la fonction xanthate a peu d'influence sur la valeur de l'indice de réfraction du PBnA dans le THF. Finalement, les valeurs des M_n expérimentales du premier bloc PBnA et des triblocs sont très proches des valeurs théoriques.

D'autre part, les valeurs des dispersités des triblocs (1,18 < \mathcal{D} < 1,54) sont inférieures à celles des diblocs (1,58 < \mathcal{D} < 1,88) de par la présence de deux sites xanthates actifs par chaîne dans la copolymérisation des triblocs. Néanmoins, les valeurs de \mathcal{D} des triblocs augmentent avec $M_{n\ th}$ ce qui peut être expliqué par un taux d'amorceur un peu trop élevé.

3.3 Procédé semi-batch / synthèse à grande échelle

Les additifs copolymères amphiphiles A1 à A7 ont été préparés en grande quantité (~ 300 g). Les polymérisations des monomères acryliques BnA, PEGA et DMAm a eu lieu en procédé semi-batch pour éviter tout emballement de la réaction. La copolymérisation de la NVP a été réalisée en procédé batch.

3.3.1 Mise au point des conditions expérimentales

Les conditions d'amorçage et de dilution établies en mode batch ont été conservées et sont précisées dans le tableau 1.11. Le montage expérimental (ME.1), que nous avons spécialement mis au point pour ces synthèses, est détaillé plus précisément dans la partie technique expérimentale.

Tableau 1.11 : Conditions opératoires dans la synthèse des copolymères amphiphiles à base de PBnA en procédé semi-batch. T = 70°C. ES = 50 %. Pour A5, ES = 40 %.

Polymère		agent de contrôle CTA	$\frac{[CTA]_0}{[AIBN]_0}$	$100 \frac{[AIBN]}{[M]}$	Débit moyen mL.min ⁻¹	t _{intro} (h)	t _{total} (h)	m (g)
	PBnA ₂₀₀₀	XA ₁	12,4	0,73	4,5	3	8	400
	PBnA ₅₀₀₀	XA ₁	5,4	0,61	5	1	8	80
	PBnA ₂₀₀₀ dixanthate	diXA ₁	22,8	0,45	5	1	6	65
A1	PBnA ₂₀₀₀ -b-PDMAm ₄₀₀₀	PBnA ₂₀₀₀	12,1	0,18	5	2	4	315
A2	PBnA ₂₀₀₀ -b-PDMAm ₈₀₀₀	PBnA ₂₀₀₀	6,4	0,18	5	2	4	300
A3	PBnA ₂₀₀₀ -b-PDMAm ₁₆₀₀₀	PBnA ₂₀₀₀	3,3	0,17	5	2	4	315
A4	PBnA ₅₀₀₀ -b-PDMAm ₂₀₀₀₀	PBnA ₅₀₀₀	6,4	0,18	5	2	4	300
A5	PBnA ₂₀₀₀ -b-PPEGA ₈₀₀₀	PBnA ₂₀₀₀	4,5	0,56	5	2,5	8	300
A6	PBnA ₂₀₀₀ -b-PVP ₈₀₀₀	PBnA ₂₀₀₀	6,8	0,19	batch	*	8	320
A7	PDMAm ₄₀₀₀ -b-PBnA ₂₀₀₀ -b-PDMAm ₄₀₀₀	PBnA ₂₀₀₀ dixanthate	7,5	0,15	5	2	4	325

La préparation du premier bloc PBnA mono ou dixanthate a été réalisée en dissolvant initialement l'AIBN et l'agent de transfert XA₁ ou diXA₁ à 50 % d'extrait sec dans le 1,4-dioxane en pied de cuve. Le monomère BnA en solution dans le 1,4-dioxane a été introduit par l'intermédiaire d'une pompe doseuse en mode semi-continu à un débit ajusté telle que la température de polymérisation soit contrôlée (tableau 1.11). La polymérisation a eu lieu à

70°C et a été laissée sous agitation jusqu'à la consommation totale du monomère BnA. En fin de polymérisation, le premier bloc PBnA a été conservé dans le 1,4-dioxane à 0°C.

Les copolymérisations du DMAM et du PEGA ont ensuite été réalisées en introduisant la solution de PBnA et une certaine quantité d'AIBN en pied de cuve. Les monomères DMAM et PEGA en solution dans le 1,4-dioxane ont été introduits de manière semi-continue à un débit constant de 5 mL.min⁻¹. La réaction a été laissée sous agitation jusqu'à la consommation totale des monomères, contrôlée par spectroscopie RMN ¹H. La préparation du copolymère PBnA-*b*-PVP a eu lieu en réacteur fermé puisque l'étape de copolymérisation de la NVP est athermique.

Les profils de température observés révèlent un excellent contrôle de la température au cours de la réaction aussi bien dans l'homopolymérisation semi-batch du BnA que dans les copolymérisations semi-batch du DMAM et du PEGA et batch de la NVP (annexe A6 et figure 1.11). Aucune exothermie n'est observée et la valeur de la température reste constamment proche de 70°C.

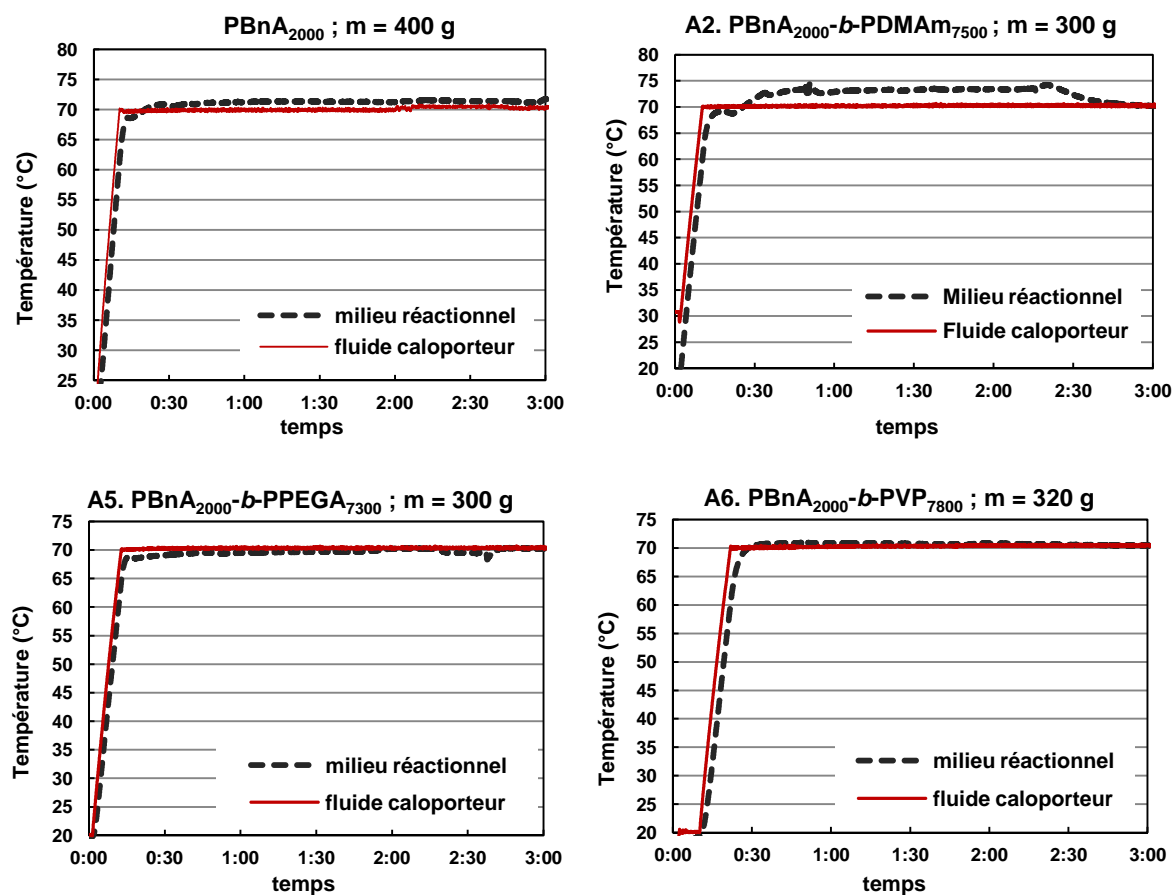


Figure 1.11 : Profils de température enregistrés dans la synthèse du PBnA₂₀₀₀ et des additifs à base de PDMAm (A2), de PPEGA (A5) et de PVP (A6).

3.3.2 Résultats expérimentaux

Les grandeurs macromoléculaires de l'ensemble des additifs synthétisés sont reportées dans le tableau 1.12 ci-dessous.

Tableau 1.12 : Grandeurs macromoléculaires des additifs A copolymères amphiphiles à base de PBnA obtenus par polymérisation RAFT/MADIX en procédé semi-batch.

	Polymère	Conv ^a	M _{n th} ^b (g.mol ⁻¹)	M _{n RI-CES} ^c (g.mol ⁻¹)	Đ ^c	dn/dc (mL.g ⁻¹)	M _{n MALS} ^h (g.mol ⁻¹)	x _{B th}	x _{B exp} ^a
	PBnA ₂₀₀₀	0,98	1 950	1 600	1,28	0,142 ^e	2 000	*	*
A1	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₄₀₀₀	0,99	5 960	3 900	1,28	0,109 ^f	5 700	0,77	0,79
A2	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₈₀₀₀	0,99	10 000	5 600	1,32	0,115 ^f	9 500	0,87	0,88
A3	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₁₆₀₀₀	0,99	18 300	10 600	1,33	0,106 ^f	17 000	0,93	0,94
A5	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PPEGA ₈₀₀₀	0,99	9 900	7 750	1,54	0,086 ^g	9 300	0,92	0,92
A6	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PVP ₈₀₀₀	0,98	9 850	9 800^d	1,26 ^d	*	*	0,85	0,86
	PBnA ₅₀₀₀	0,97	5 000	3 700	1,42	0,149 ^e	4 200	*	*
A4	PBnA ₄₂₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₁₆₀₀₀	0,99	21 000	10 400	1,43	0,111 ^f	20 050	0,87	0,88
	PBnA ₂₀₀₀ dixanthate	0,97	1 950	1 500	1,48	0,138 ^e	1 700	*	*
A7	PBnA ₄₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₂₀₀₀ - <i>b</i> - PDMAm ₄₀₀₀	0,99	10 000	6 900	1,20	0,109 ^f	9 950	0,87	0,87

^a détermination par RMN ¹H dans CDCl₃. x_B : fraction molaire du bloc hydrophile B. ^b M_{n th} = [M]₀/[CTA]₀*conv*M_M + M_{n CTA}. ^c détermination par CES-RI dans le THF avec un étalonnage PS. ^d détermination par CES-RI dans le DMF avec un étalonnage PMMA. ^e mesuré par réfractométrie. ^f (dn/dc)_{AB} = w_A*(dn/dc)_A + w_B*(dn/dc)_B avec (dn/dc)_{PDMAm,10k} = 0,101 mL.g⁻¹ et (dn/dc)_{PPEGA,10k} = 0,069 mL.g⁻¹, mesurés par réfractométrie. ^h M_{n MALS} = M_w/Đ avec M_w déterminée par CES-MALS dans le THF. ⁱ x_{B th} = w_B/((M_{BnA}/M_M)*(1-w_B) + w_B) avec w fraction massique.

Le contrôle de l'ensemble des polymérisations/copolymérisations est excellent. Les valeurs des masses molaires expérimentales sont très proches des valeurs théoriques. Les conversions en monomères sont toutes supérieures à 0,97. D'autre part les chromatogrammes RI confirment que le premier bloc PBnA est bien incorporé dans les copolymères A1 à A7 puisque les chromatogrammes des diblocs et triblocs sont déplacés vers des valeurs de M_n supérieures à celles des premiers blocs (cf. figure 1.12). Par ailleurs les valeurs des dispersités des copolymères à blocs à base de PDMAm et de PPEGA sont nettement plus faibles (1,28 < Đ < 1,54) que celles obtenues en procédé batch (1,41 < Đ < 1,86). Le transfert interchaîne est effectivement exacerbé à l'instant t en procédé semi-batch comparativement au procédé batch en raison d'un rapport [M]_t/[Chaîne dormante]_t beaucoup plus faible dans le premier cas.⁸⁵

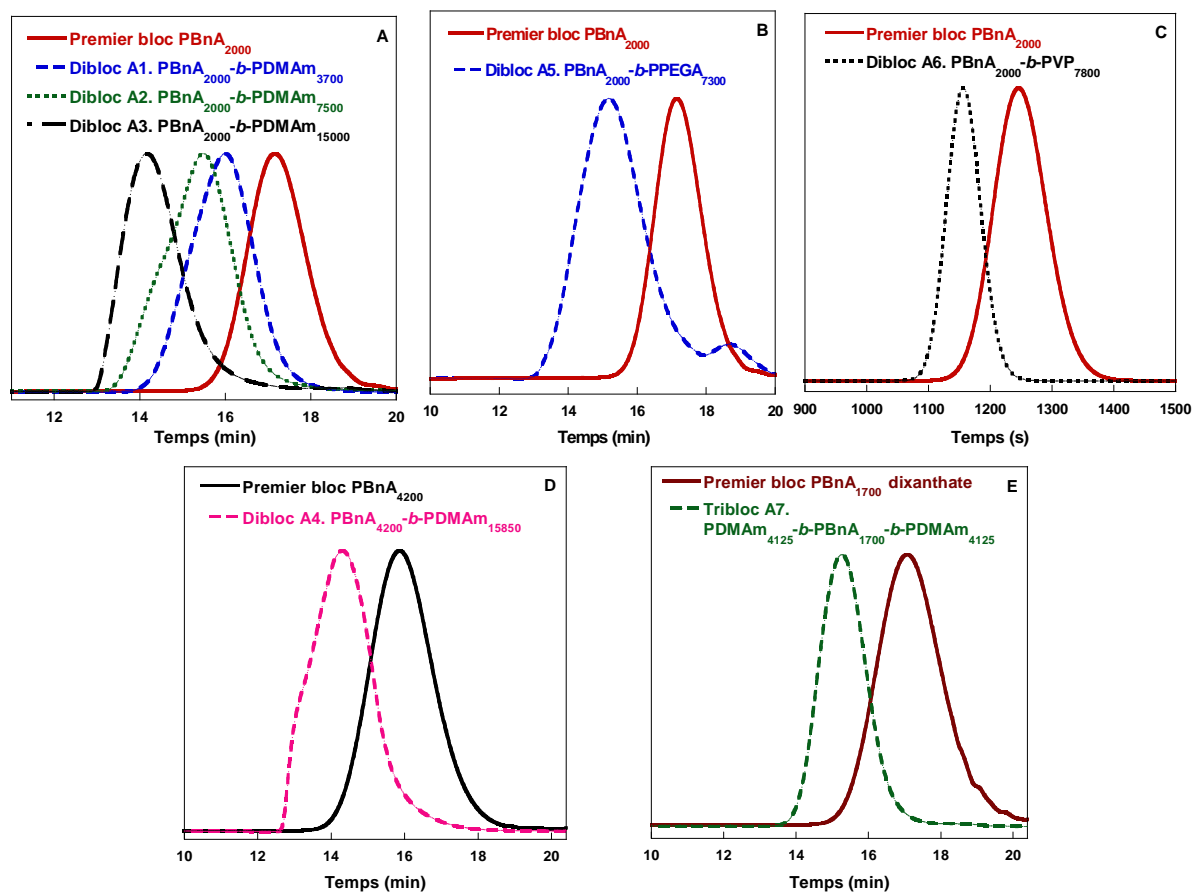


Figure 1.12 : Chromatogrammes RI dans le THF (A, B, D et E) et dans le DMF (C) des homopolymères PBnA et des copolymères amphiphiles à blocs A1 à A7.

La spectroscopie RMN ^1H nous permet également de vérifier que la fraction molaire du bloc hydrophile ($x_{\text{B exp}}$) dans le copolymère est bien la fraction prédite théoriquement ($x_{\text{B th}}$). Les valeurs expérimentales sont effectivement très proches des valeurs théoriques. (cf. tableau 1.12). La figure 1.13, sur laquelle sont superposés les spectres RMN ^1H des copolymères PBnA-*b*-PDMAM A1, A2 et A3, révèle l'augmentation de la fraction molaire du PDMAM dans le copolymère avec la masse en PDMAM. En superposant les signaux caractéristiques des protons du premier bloc PBnA (a', b', c', d' et e'), on observe une augmentation de l'intégration des signaux correspondant aux protons du bloc PDMAM (a, b, c et d). La fraction molaire du bloc PDMAM ($x_{\text{PDMAM exp}}$) peut se déterminer en comparant l'intégration du signal d' caractéristique de deux protons de l'unité de répétition du bloc PBnA avec l'intégration d correspondant aux six protons de l'unité répétitive du bloc PDMAM. Ainsi $x_{\text{PDMAM exp}} = (\text{H}_d/2)/(\text{H}_{d'}/6)$ (cf. figure 1.13).

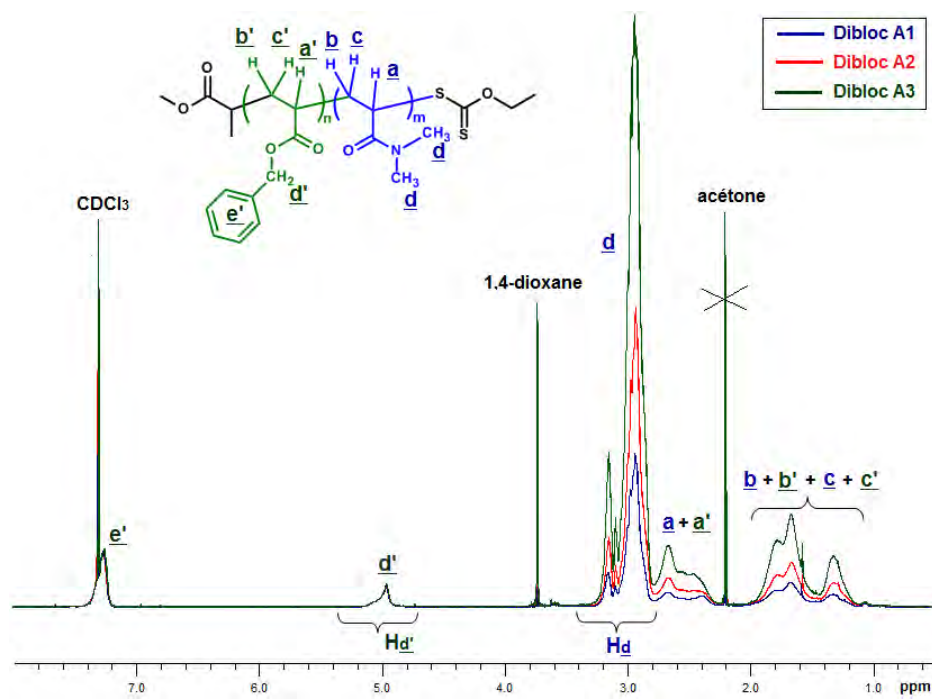


Figure 1.13 : Superposition des spectres RMN ^1H des additifs A1, A2 et A3, copolymères PBnA-*b*-PDMAm.

4. Vérification de la stabilité thermique des additifs

Les additifs A1-A7 ont été analysés par thermogravimétrie en vue d'évaluer leur stabilité thermique dans la zone de température de transformation du PBT. Le procédé de mise en forme de poudre de PBT se fait par voie extrusion, en milieu fondu à une température supérieure à celle du phénomène de fusion du PBT, soit au-dessus de 230°C (cf. figure 1.5). Les thermogrammes associés à chaque additif sont présentés dans la figure 1.14 ci-dessous.

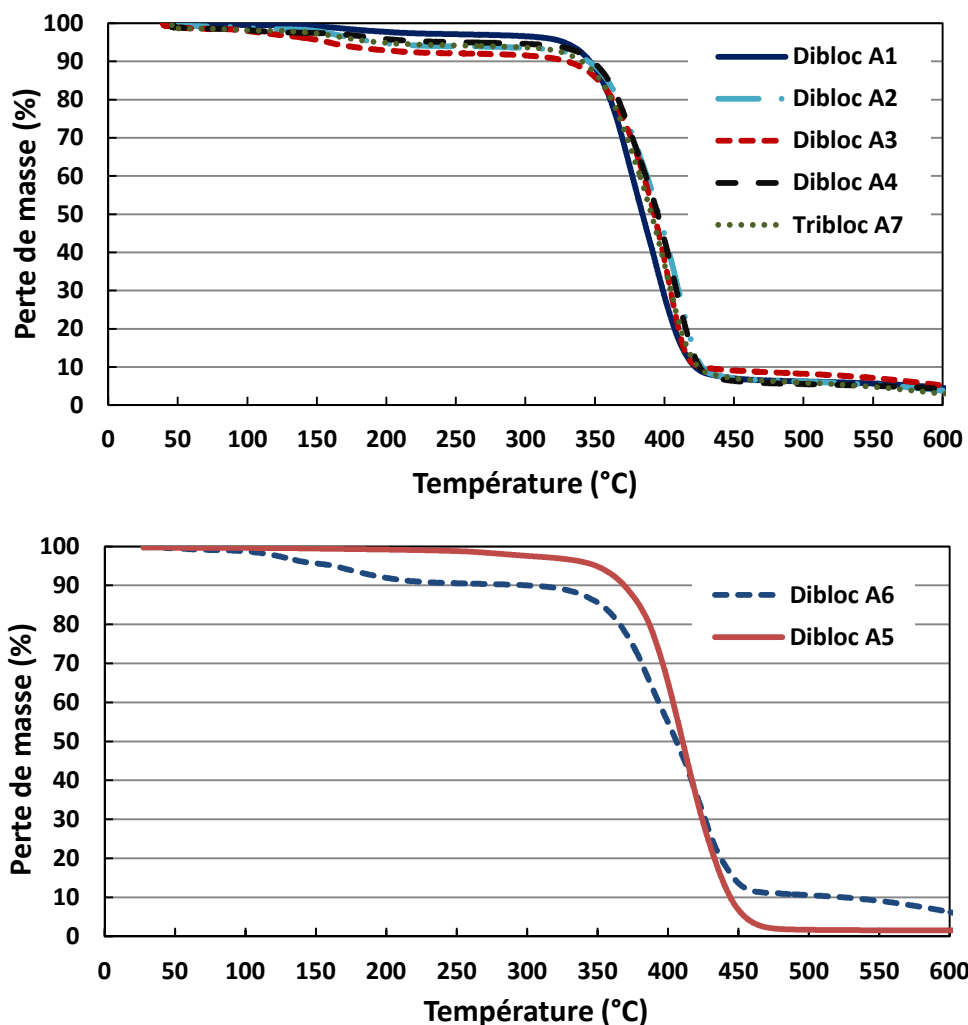


Figure 1.14 : Analyse thermogravimétrique des copolymères amphiphiles à base de PBnA et de PDMAm (en haut), PPEGA (dibloc A5) et PVP (dibloc A6) (en bas). Analyses réalisées sous atmosphère inerte (azote) à une vitesse de 10°C/min.

Les thermogrammes des copolymères à blocs à base de PDMAm se superposent quasiment. Une première perte de masse de 1 et 6 % apparaît entre 120°C et 200°C. D'après les analyses RMN ^1H , celle-ci peut être attribuée au départ de la fraction résiduelle de solvant 1,4-dioxane non éliminée au moment du séchage. Ces données mettent en évidence la difficulté d'éliminer totalement le 1,4-dioxane lorsqu'il est piégé dans les chaînes du copolymère à l'état solide. Les thermogrammes sont ensuite constitués d'un palier compris entre 210°C et 310°C, où la perte de masse du copolymère est négligeable. Dans cet intervalle de température, l'additif est

Copolymères amphiphiles à blocs par polymérisation RAFT/MADIX

stable thermiquement. La température initiale de dégradation du copolymère se situe vers 310°C.

Le phénomène de dégradation des chaînes des diblocs A5 et A6 à base de PPEGA et de PVP respectivement débute également vers 310°C. Notons l'absence d'une première perte de masse dans le thermogramme du dibloc A5. Il est plus facile d'éliminer totalement le 1,4-dioxane dans ce dernier cas car contrairement aux autres additifs, le dibloc A5 est liquide à température ambiante. L'extraction plus délicate du solvant dans A6, riche en PVP, est due à une diffusion limitée du 1,4-dioxane au sein de la matière polymère solide.

Les analyses thermogravimétriques ont montré qu'il existe une plage de température comprise entre 230°C et 310°C dans laquelle il sera possible de réaliser les mélanges à base de PBT et des additifs par voie extrusion, sous atmosphère inerte, sans que les constituants du mélange ne se dégradent.

5. Conclusion

Dans ce chapitre, une série d'agents d'interface de structure chimique adaptée à celle du PBT dans le procédé de transformation de poudre de PBT a été efficacement préparée à une échelle de plusieurs centaines de grammes. Une étude préalable en vue de sélectionner un bloc hydrophobe présentant une bonne compatibilité avec le PBT a été menée. Des données thermodynamiques et une étude de miscibilité par analyse enthalpique différentielle nous ont conduit à sélectionner le PBnA. Les paramètres de structure des additifs ont ensuite été judicieusement sélectionnés en vue d'étudier par la suite (dans le chapitre 4) leur influence dans le processus de formation de poudre de PBT.

La technologie RAFT/MADIX a été utilisée pour accéder à ces additifs, copolymères amphiphiles à base de PBnA et de PDMAm, PVP et PPEGA en tant que blocs hydrophiles. La synthèse de ces copolymères a été efficacement menée sur une échelle de quelques grammes en procédé batch et a nécessité un basculement vers un procédé semi-batch pour accéder à une échelle de production plus grande. Finalement, la taille du premier bloc hydrophobe PBnA et des blocs hydrophiles de nature variée (aussi bien acrylique, acrylamide, que N-vinylque) a pu être efficacement contrôlée avec pour seule utilisation l'agent de transfert de type xanthate, le Rhodixan A₁.

Bien que de nombreux exemples de synthèse de copolymères amphiphiles par voie RAFT/MADIX aient déjà été reportés dans la littérature, la nouveauté apportée dans ce chapitre est l'étude menée sur le bloc hydrophobe poly(acrylate de benzyle), très peu étudié jusqu'à maintenant. Le contrôle des monomères à la fois activé, BnA, et peu activé, NVP, avec pour seule utilisation un agent xanthate est également une première. Les copolymères constitués d'un bloc PBnA et d'un bloc PDMAm constituent également de nouveaux produits.

Enfin, l'extrapolation d'un procédé de polymérisation est une étape souvent délicate et dépendante de la nature des monomères. Celle-ci a été réalisée dans notre étude avec succès sur une gamme de monomère assez large. Le contrôle de la température du milieu réactionnel, ainsi que celui des polymérisations/copolymérisations a été assuré tout en opérant selon un procédé de synthèse facile à mettre en œuvre, limité dans les étapes de purification et conduisant à des rendements de synthèse très élevés. Ces résultats sont très encourageants d'un point de vue industriel.

6. Partie expérimentale

6.1 Matériel

La provenance et la pureté de l'ensemble des réactifs et solvants utilisés dans les synthèses du chapitre 1 sont présentées dans le tableau 1.13. L'AIBN est recristallisé trois fois dans le méthanol avant utilisation. Les autres réactifs sont utilisés sans purification préalable.

Tableau 1.13 : Caractéristiques des réactifs utilisés dans les synthèses.

Matériel	Abréviation	Fournisseur	Pureté
<i>méso</i> -2,5-dibromoadipate de diéthyle		Aldrich	98 %
sel de potassium de l'acide <i>O</i> -éthyl xanthique		Aldrich	96 %
2,2'-azobis(isobutyronitrile)	AIBN	Janssen Chimica	98 %
<i>O</i> -éthyl-S-(1-méthoxycarbonyl)éthylthiocarbonate / Rhodixan A ₁	XA ₁	Rhodia/Solvay	> 95 %
acrylate de benzyle	BnA	Alpha Aesar	97 %
benzoate de vinyle	VBn	Aldrich	99 %
<i>p</i> -acétoxy styrène	<i>p</i> -ASt	Aldrich	96 %
acrylate de 2-phénoxyéthyle	PEA	Aldrich	*
N,N-diméthylacrylamide	DMAm	Aldrich	99 %
acrylate de méthoxy-poly(éthylène glycol) (M ~ 454)	PEGA	Aldrich	99 %
N-vinyl pyrrolidone	NVP	Acros	99 %
1,4-dioxane		Aldrich	99 %

6.2 Protocoles expérimentaux

6.2.1 Synthèse des homopolymères utilisés dans l'étude de miscibilité avec le PBT

PE 1.1. Synthèse par voie RAFT/MADIX des homopolymères PBnA, PVBn, P(*p*-ASt) et PPEA

Une polymérisation typique est réalisée selon le protocole expérimental suivant : dans un ballon bicol de 25 mL, le monomère M, le Rhodixan A₁ et l'AIBN sont dissous dans le toluène à température ambiante. La solution est dégazée par barbotage d'argon pendant 15 minutes. Le ballon est placé dans un bain d'huile thermostaté à la température de réaction puis laissé à cette température sous agitation et sous argon pendant 24 heures. Après refroidissement de la solution à température ambiante, le polymère est précipité dans le pentane, filtré et séché sous vide pendant 24 heures. Les conditions opératoires de chaque polymérisation et les caractéristiques macromoléculaires des polymères obtenus sont détaillées ci-dessous.

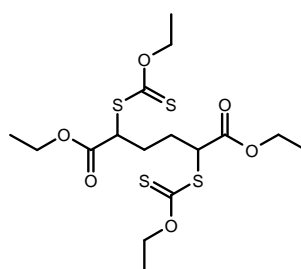
Tableau 1.14 : Conditions opératoires et caractéristiques macromoléculaires des homopolymères PBnA, PVBn, P(*p*-ASt) et PPEA.

M	m_M (g)	m_{XA1} (g)	m_{AIBN} (g)	$V_{\text{toluène}}$ (mL)	T (°C)	Conv ^a	M_n^b (g.mol ⁻¹)	\bar{D}^b
BnA	4,95	0,107	0,103	5	60	0,99	9 450	1,62
VBn	5,22	0,109	0,113	5	60	0,80	7 300	1,27
<i>p</i> -ASt	4,99	0,103	0,106	5	60	0,48	13 000	1,54
PEA	4,92	0,106	0,015	5	70	0,99	9 250	3,16

^adétermination par RMN ¹H dans CDCl₃. ^bdétermination par CES-RI dans le THF avec un étalonnage PS.

6.2.2 Synthèse de l'agent de contrôle dixanthate

PE 1.2. Synthèse de l'agent dixanthate diXA₁ - le *méso*-2,5-di-(*O*-éthyl xanthate) adipate de diéthyle



diXA₁

Dans un ballon de 1 L, le *méso*-2,5-dibromoadipate de diéthyle (25 g ; 69,4 mmol) est dissous dans l'éthanol absolu (500 mL) à température ambiante. Après dissolution totale, le sel de potassium de l'acide *O*-éthyl xanthique (27,8 g ; 173,8 mmol) est introduit par portions à température ambiante pendant 90 minutes. Le mélange est laissé sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. En fin de réaction, le bromure de potassium est filtré, l'éthanol est évaporé et le produit est repris dans le 1,2-dichlorométhane puis lavé trois fois à l'eau distillée pour éliminer l'excès de sel de potassium de l'acide *O*-éthyl xanthique. Après évaporation du 1,2-dichlorométhane, le produit est séché sous vide pendant 24 heures. Le produit obtenu (28,5 g) se présente sous la forme d'une huile jaune. Le rendement est de 93 %.

RMN ¹H, 300 MHz, CDCl₃, 25°C : δ en ppm

4,65-4,61 (q, 4H, -S=C-O-CH₂-CH₃); 4,42-4,38 (m, 2H, -CH₂-CH-CO-O-); 4,25-4,17 (q, 4H, -O=C-O-CH₂-CH₃); 2,17-1,97 (m, 4H, -CH-CH₂-); 1,46-1,43 (t, 6H, -S=C-O-CH₂-CH₃); 1,33-1,25 (t, 6H, -O=C-O-CH₂-CH₃).

RMN ¹³C, 75 MHz, CDCl₃, 25°C : δ en ppm

211,6 (-SCS-); 170,3 (-OCO); 70,5 (-S=C-O-CH₂-); 61,9 (-O=C-O-CH₂-); 51,9 (-CH-CO-O-); 28,8 (-CH₂-CH-); 14,2 (-O=C-O-CH₂-CH₃); 13,7 (-S=C-O-CH₂-CH₃).

6.2.3 Synthèse des agents de contrôle PBnA

PE 1.3. Synthèse de l'agent de contrôle PBnA à simple terminaison xanthate

Une polymérisation typique est réalisée selon le protocole expérimental suivant : dans un ballon bicol de 50 mL, l'acrylate de benzyle (BnA) (6 g ; 36,9 mmol), le Rhodixan A₁ (253 mg ; 1,22 mmol) et l'AIBN (47 mg ; 0,287 mmol) sont dissous dans 6 mL de 1,4-dioxane à température ambiante. La solution est dégazée par barbotage d'argon pendant 15 minutes. Le ballon est placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C puis laissé à cette température sous agitation et sous argon pendant 2 heures. La conversion en BnA, déterminée par RMN ¹H dans CDCl₃, est de 0,99. Celle-ci se détermine en comparant l'intégration (I) totale des signaux correspondant aux deux protons -CH₂ du groupement benzylique du BnA et du PBnA (I_{5,1} à δ = 5,1 ppm) à l'intégration du signal correspondant à un proton vinylique du monomère BnA (I_{6,3} à δ = 6,3 ppm) selon la relation suivante (1.11).

$$\text{Conversion (BnA)} = \frac{I_{5,1} - 2I_{6,3}}{I_{5,1}} \quad (1.11)$$

Après refroidissement de la solution à température ambiante, le polymère est précipité dans le pentane, filtré puis séché sous vide pendant 24 heures. Le produit purifié se présente sous la forme d'une pâte translucide.

Caractéristiques macromoléculaires, déterminées dans le THF : M_n CES MALS = 5 000 g.mol⁻¹; Đ = 1,79; dn/dc = 0,149 mL.g⁻¹.

PE 1.4. Synthèse de l'agent de contrôle PBnA à double terminaison xanthate

Une polymérisation typique est réalisée selon le protocole expérimental suivant : dans un ballon bicol de 25 mL, le BnA (3 g ; 18,5 mmol), l'agent dixanthaté diXA₁ (750 mg ; 1,70 mmol), préparé selon le protocole PE 1.2, et l'AIBN (27 mg ; 0,122 mmol) sont dissous dans 3 mL de 1,4-dioxane à température ambiante. La solution est dégazée par barbotage d'argon pendant 15 minutes. Le ballon est placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C puis laissé à cette température sous agitation et sous argon pendant 2 heures. La conversion en BnA, déterminée par RMN ¹H dans CDCl₃, selon la relation (1.11) est de 0,99. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. Le polymère est précipité dans du pentane, filtré puis séché sous vide pendant 24 heures. Le produit purifié se présente sous la forme d'une pâte légèrement orangée.

Caractéristiques macromoléculaires, déterminées dans le THF : M_n CES MALS = 2 150 g.mol⁻¹; Đ = 1,48; dn/dc = 0,138 mL.g⁻¹.

6.2.4 Synthèse des copolymères amphiphiles à base de PBnA en procédé batch

PE 1.5. Synthèse du copolymère dibloc PBnA-*b*-PDMAm

Une copolymérisation typique est réalisée selon le protocole expérimental suivant : dans un Schlenk de 10 mL, l'agent de contrôle PBnA à simple terminaison xanthate (570 mg, 0,102 mmol), synthétisé selon le PE 1.3, à 50 % d'extrait sec dans le 1,4-dioxane, le N,N-diméthylacrylamide (DMAm) (2,01 g ; 20,2 mmol) et l'AIBN (5 mg ; 0,030 mmol) sont dissous dans 2 mL de 1,4-dioxane à température ambiante. La solution est dégazée par barbotage d'argon pendant 15 minutes, chauffée à 70°C puis laissée à cette température sous agitation et sous argon pendant 2 heures. La conversion en DMAm, déterminée par RMN ¹H dans CDCl₃, est de 0,99. Celle-ci se détermine en comparant l'intégration totale des signaux correspondant aux six protons N(CH₃)₂ du DMAm et du PDMAm (I_{2,9} compris entre 2,8 et 3 ppm) à l'intégration du signal correspondant à un proton vinylique du monomère DMAm (I_{6,3} à δ = 6,3 ppm) selon la relation (1.12).

$$\text{Conversion (DMAm)} = \frac{I_{2,9} - 6I_{6,3}}{I_{2,9}} \quad (1.12)$$

Caractéristiques macromoléculaires, déterminées dans le THF : M_n CES MALS = 24 450 g.mol⁻¹; Đ = 1,53; dn/dc = 0,112 mL.g⁻¹.

PE 1.6. Synthèse du copolymère tribloc PDMAm-*b*-PBnA-*b*-PDMAm

Une copolymérisation typique est réalisée selon le protocole expérimental suivant : dans un Schlenk de 10 mL, l'agent de contrôle PBnA à double terminaison xanthate (490 mg, 0,258 mmol), synthétisé selon le PE 1.4, à 50 % d'extrait sec dans le 1,4-dioxane, le DMAm (2,08 g ; 21,0 mmol) et l'AIBN (5 mg ; 0,030 mmol) sont dissous dans 2 mL de 1,4-dioxane à température ambiante. La solution est dégazée par barbotage d'argon pendant 15 minutes, chauffée à 70°C et laissée à cette température sous agitation et sous argon pendant 2 heures. La conversion en DMAm, déterminée par RMN ¹H dans CDCl₃, selon la relation (1.12) est de 0,99.

Caractéristiques macromoléculaires, déterminées dans le THF : M_n CES MALS = 9 700 g.mol⁻¹; Đ = 1,31; dn/dc = 0,109 mL.g⁻¹.

PE 1.7. Synthèse du copolymère dibloc PBnA-*b*-PPEGA

Une copolymérisation typique est réalisée selon le protocole expérimental suivant : dans un Schlenk de 10 mL, l'agent de contrôle PBnA à simple terminaison xanthate (500 mg, 0,098 mmol), synthétisé selon le PE 1.3, à 50 % d'extrait sec dans le 1,4-dioxane, le PEGA (2,0 g ; 4,41 mmol) et l'AIBN (7 mg ; 0,043 mmol) sont dissous dans 2 mL de 1,4-dioxane à température ambiante. La solution est dégazée par barbotage d'argon pendant 15 minutes, chauffée à 70°C et laissée à cette température sous agitation et sous argon pendant 6 heures. La conversion en PEGA, déterminée par RMN ¹H dans CDCl₃, est de 0,99. Celle-ci se détermine en comparant l'intégration totale des signaux correspondant aux 3 protons -OCH₃ du PEGA et du PPEGA (I_{3,4} à δ = 3,4 ppm) à l'intégration du signal correspondant à un proton vinylique du monomère PEGA (I_{6,3} à δ = 6,3 ppm) selon la relation (1.13).

$$\text{Conversion (PEGA)} = \frac{I_{3,4} - 3I_{6,3}}{I_{3,4}} \quad (1.13)$$

Caractéristiques macromoléculaires, déterminées dans le THF : M_n CES MALS = 22 000 g.mol⁻¹ ; Đ = 1,91 ; dn/dc = 0,083 mL.g⁻¹.

PE 1.8. Synthèse du copolymère dibloc PBnA-*b*-PVP

Une copolymérisation typique est réalisée selon le protocole expérimental suivant : dans un Schlenk de 10 mL, l'agent de contrôle PBnA à simple terminaison xanthate (500 mg, 0,098 mmol), synthétisé selon le PE 1.3, à 50 % d'extrait sec dans le 1,4-dioxane, la N-vinyl pyrrolidone (NVP) (2,0 g ; 18,01 mmol) et l'AIBN (3 mg ; 0,018 mmol) sont dissous dans 2 mL de 1,4-dioxane à température ambiante. La solution est dégazée par barbotage d'argon pendant 15 minutes, chauffée à 70°C et laissée à cette température sous agitation et sous argon pendant 6 heures. La conversion en NVP, déterminée par RMN ¹H dans CDCl₃, est de 0,97. Celle-ci se détermine en comparant l'intégration totale des signaux correspondant aux deux protons situés en position α de l'azote de la NVP et de la PVP (I_{3,4} compris entre 3,3 et 3,5 ppm) à l'intégration du signal correspondant à un proton vinylique du monomère NVP (I_{7,1} à δ = 7,1 ppm) selon la relation (1.14).

$$\text{Conversion (NVP)} = \frac{I_{3,4} - 2I_{7,1}}{I_{3,4}} \quad (1.14)$$

Caractéristiques macromoléculaires, déterminées dans le DMF : M_n CES RI = 23 300 g.mol⁻¹ ; Đ = 1,34.

6.2.5 Synthèse à grande échelle des copolymères amphiphiles - procédé semi-batch

Le montage expérimental ME1, décrit plus précisément dans la partie technique expérimentale, a été utilisé pour l'ensemble des synthèses à grande échelle en procédé semi-batch.

PE 1.9. Synthèse de l'homopolymère PBnA à simple et double terminaison xanthate

Dans un réacteur en verre double enveloppe de 1 L muni d'une vanne de fond et équipé d'un agitateur mécanique avec un mobile d'agitation type ancre, l'AIBN et l'agent de contrôle RAFT/MADIX sont dissous dans le 1,4-dioxane à 50 % d'extrait sec à température ambiante. Le mélange est dégazé à l'argon à température ambiante pendant 45 minutes puis chauffé à 70°C. Une solution d'acrylate de benzyle, à 50 % d'extrait sec dans le 1,4-dioxane est ensuite introduite de manière semi-continue dans le réacteur grâce à une pompe doseuse à un débit constant. Après l'introduction totale de la solution, le mélange est laissé sous agitation et sous argon à 70°C pendant 4 heures. En fin de polymérisation, le PBnA, en solution dans le 1,4-dioxane, est récupéré dans un flacon en verre puis stocké à 0°C. La conversion en BnA, déterminée par RMN ^1H dans CDCl_3 selon la relation (1.11) est de 0,98. Les conditions opératoires et les caractéristiques macromoléculaires des homopolymères PBnA à simple et double terminaison xanthate sont précisées ci-dessous.

Tableau 1.15 : Conditions opératoires dans la synthèse du PBnA mono et dixanthate.

PBnA	agent de contrôle	$m_{\text{agent de contrôle}}$ (g)	m_{AIBN} (mg)	m_{BnA} (g)	débit ($\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$)
PBnA ₂₀₀₀	XA ₁	47,3	3000	403	4,5
PBnA ₅₀₀₀	XA ₁	3,6	500	84	5
PBnA ₂₀₀₀ dixanthate	diXA ₁	18,4	300	65	5

Tableau 1.16 : Caractéristiques macromoléculaires des PBnA mono et dixanthate.

PBnA	M_n^a ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	\bar{D}^b	dn/dc^c ($\text{mL}\cdot\text{g}^{-1}$)	m_{totale} (g)
PBnA ₂₀₀₀	2000	1,28	0,142	450
PBnA ₅₀₀₀	4200	1,42	0,149	88
PBnA ₂₀₀₀ dixanthate	1700	1,48	0,138	80

^a $M_n = M_w/\bar{D}$ avec M_w déterminée par CES-MALS dans le THF, ^b \bar{D} déterminé par CES-RI dans le THF, calibration PS, ^c détermination par réfractométrie dans le THF.

PE 1.10. Synthèse des copolymères dibloc PBnA-*b*-PDMAm et tribloc PDMAm-*b*-PBnA-*b*-PDMAm

Dans le réacteur décrit précédemment, l'AIBN et l'agent de contrôle PBnA, synthétisé selon le protocole PE 1.9, et conservé à 50 % d'extrait sec dans le 1,4-dioxane sont introduits en pied de cuve. La solution est dégazée sous argon à température ambiante pendant 45 minutes puis chauffée à 70°C. Une solution de DMAM à 50 % d'extrait sec dans le 1,4-dioxane est introduite dans le réacteur grâce à une pompe doseuse à un débit constant de 5 mL.min⁻¹. Après introduction totale de la solution, le mélange est laissé sous agitation et sous argon à 70°C pendant 4 heures. La conversion en DMAM, déterminée par RMN ¹H dans CDCl₃ selon la relation (1.12) est de 0,99. En fin de réaction, le 1,4-dioxane est évaporé et le copolymère séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures puis placé à l'étude sous vide à 60°C pendant 72 heures. Le rendement de synthèse est total. Le copolymère se présente sous la forme d'une poudre blanche.

Tableau 1.17 : Conditions opératoires dans la synthèse des copolymères à bloc PBnA-*b*-PDMAm et PDMAm-*b*-PBnA-*b*-PDMAm.

Copolymère	agent de contrôle PBnA	m _{agent de contrôle} (g)	m _{DMAM} (g)	m _{AIBN} (mg)
PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₄₀₀₀		105	210	300
PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₈₀₀₀	PBnA ₂₀₀₀	60	240	500
PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₁₆₀₀₀		35	284	650
PBnA ₄₂₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₂₀₀₀₀	PBnA ₄₂₀₀	60	240	400
PDMAm ₄₀₀₀ - <i>b</i> -PBnA ₁₇₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₄₀₀₀	PBnA ₁₇₀₀ dixanthate	65	260	500

Tableau 1.18 : Caractéristiques macromoléculaires des copolymères à bloc PBnA-*b*-PDMAm et PDMA-*b*-PBnA-*b*-PDMAm.

Copolymère	M _n ^a (g.mol ⁻¹)	Đ ^b	dn/dc ^c (mL.g ⁻¹)	m _{totale} (g)
PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₄₀₀₀	5 700	1,28	0,115	310
PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₈₀₀₀	9 500	1,32	0,109	300
PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₁₆₀₀₀	17 000	1,33	0,106	310
PBnA ₄₂₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₂₀₀₀₀	20 050	1,43	0,111	300
PDMAm ₄₀₀₀ - <i>b</i> -PBnA ₁₇₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₄₀₀₀	9 950	1,20	0,109	320

^a M_n = M_w/Đ avec M_w déterminée par CES-MALS dans le THF, ^b Đ déterminé par CES-RI dans le THF, calibration PS, ^c dn/dc = w_{PDMAm}(dn/dc)_{PDMAm} + w_{PBnA}(dn/dc)_{PBnA}.

PE 1.11. Synthèse du copolymère dibloc PBnA₂₀₀₀-*b*-PPEGA₈₀₀₀

Dans le réacteur décrit précédemment, l'AIBN (800 mg ; 4,88 mmol) et l'agent de contrôle PBnA₂₀₀₀ (60 g ; 30 mmol), issu du protocole PE 1.9, à 50 % d'extrait sec dans le 1,4-dioxane sont introduits en pied de cuve. La solution est dégazée sous argon à température ambiante pendant 45 minutes puis chauffée à 70°C. Une solution de PEGA (240 g ; 0,53 mol) dans 290 mL de 1,4-dioxane est introduite dans le réacteur grâce à une pompe doseuse à un débit constant de 5 mL.min⁻¹. Après introduction totale du monomère, le mélange est laissé sous agitation sous argon à 70°C pendant 4 heures. En fin de réaction, le 1,4-dioxane est évaporé et le copolymère séché sous vide à température ambiante pendant 48 heures puis placé à l'étude sous vide à 60°C pendant 72 heures. Il se présente sous la forme d'une huile translucide. La conversion en PEGA, déterminée par RMN ¹H dans CDCl₃ selon la relation (1.13) est de 0,99 et le rendement est total ($m_{\text{récupérée}} = 290 \text{ g}$).

Caractéristiques macromoléculaires, déterminées dans le THF : $M_{n \text{ CES MALS}} = 9300 \text{ g.mol}^{-1}$;
 $\bar{D} = 1,54$; $dn/dc = 0,086 \text{ mL.g}^{-1}$.

6.2.6 Synthèse à grande échelle - procédé batch**PE 1.12. Synthèse du copolymère dibloc PBnA₂₀₀₀-*b*-PVP₈₀₀₀**

Dans un réacteur en verre double enveloppe de 1 L muni d'une vanne de fond et équipé d'un agitateur mécanique avec un mobile d'agitation type ancre, l'AIBN (500 mg ; 3,05 mmol), l'agent de contrôle PBnA₂₀₀₀ (63 g ; 31,5 mmol), issu du protocole PE 1.9, à 50 % d'extrait sec dans le 1,4-dioxane, la NVP (255 g ; 2,30 mol) et 250 mL de 1,4-dioxane sont introduits. Le mélange, dégazé à l'argon à température ambiante pendant 45 minutes, est chauffé à 70°C puis laissé sous agitation à cette température pendant 4 heures. Le copolymère dibloc est récupéré sous la forme d'une poudre blanche après évaporation du 1,4-dioxane et séchage du produit à l'étuve sous vide à 60°C pendant 72 heures. La conversion en NVP, déterminée par RMN ¹H dans CDCl₃ selon la relation (1.14) est de 0,97 et le rendement de synthèse est quasi-total ($m_{\text{récupérée}} = 300 \text{ g}$).

Caractéristiques macromoléculaires, déterminées dans le DMF : $M_{n \text{ CES RI}} = 9800 \text{ g.mol}^{-1}$;
 $\bar{D} = 1,26$.

Références

1. Colombani, D., *Prog. Polym. Sci.*, **1997**, *22*, 1649-1720.
2. Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G., *Pure Appl. Chem.*, **2010**, *82*, 483-491.
3. Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K., *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 93-146.
4. Matyjaszewski, K., *ACS Symp. Ser.*, **2009**, *1023*, 3-13.
5. Tatemoto, M.; Nakagawa, T., **1978**, *WO 1978/2729671*.
6. David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 3936-3962.
7. Georges, M. K.; Veregin, R. P. N.; Kazmaier, P. M.; Hamer, G. K., *Macromolecules*, **1993**, *26*, 2987-2988.
8. Wayland, B. B.; Poszmik, G.; Mukerjee, S. L.; Fryd, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 7943-7944.
9. Arvanitopoulos, L. D.; Gruel, M. P.; Harwood, H. J., *Polym. Prepr.*, **1994**, *35*, 549-550.
10. Wang, J.-S.; Matyjaszewski, K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 5614-5615.
11. Kato, M.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M.; Higashimura, T., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 1721-1723.
12. Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5559-5562.
13. Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G., *Macromol. Symp.*, **2000**, *150*, 23-32.
14. Yamago, S.; Iida, K.; Yoshida, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 2874-2875.
15. Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 6299-6309.
16. Cunningham, M. F., *Prog. Polym. Sci.*, **2008**, *33*, 365-398.
17. Save, M.; Guillauneuf, Y.; Gilbert, R. G., *Aust. J. Chem.*, **2006**, *59*, 693-711.
18. Lowe, A. B.; McCormick, C. L., *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 283-351.
19. Percec, V.; Guliashvili, T.; Ladislav, J. S.; Wistrand, A.; Stjern Dahl, A.; Sienkowska, M. J.; Monteiro, M. J.; Sahoo, S., *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 14156-14165.
20. Guliashvili, T.; Percec, V., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 1607-1618.
21. Jakubowski, W.; Matyjaszewski, K., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2006**, *45*, 4482-4486.
22. Matyjaszewski, K.; Jakubowski, W.; Min, K.; Tang, W.; Huang, J.; Braunecker, W. A.; Tsarevsky, N. V., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **2006**, *103*, 15309-15314.
23. Destarac, M., *Macromol. React. Eng.*, **2010**, *4*, 165-179.
24. Le, T. P.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., **1998**, *WO 1998/01478*.
25. Corpart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S.; Michelet, D., **1998**, *WO 1998/58974*.
26. Barner-Kowollik, C., *Handbook of RAFT Polymerization*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
27. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Polymer*, **2008**, *49*, 1079-1131.
28. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Aust. J. Chem.*, **2009**, *62*, 1402-1472.
29. Perrier, S.; Destarac, M.; Thurecht, K. J.; Blinco, J. P.; Barner-Kowollik, C., *Reversible Addition Fragmentation Chain Transfer (RAFT) Polymerization: Mechanism, Process and Applications in Encyclopedia of Radicals in Chemistry, Biology and Materials*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, UK, **2012**, 1895-930.
30. Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2256-2272.
31. Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Postma, A.; Skidmore, M. A.; Thang, S. H., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 2273-2283.
32. Geagea, R.; Ladeira, S.; Mazieres, S.; Destarac, M., *Chem.--Eur. J.*, **2011**, *17*, 3718-3725.
33. Benaglia, M.; Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, *131*, 6914-6915.
34. Mueller, A. H. E.; Yan, D.; Litvinenko, G.; Zhuang, R.; Dong, H., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 7335-7338.
35. Gilbert, R. G.; Hess, M.; Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Kratochvil, P.; Stepto, R. F. T.; Baron, M.; Kitayama, T.; Allegra, G.; Chang, T.; dos Santos, C.; Fradet, A.; Hatada, K.; He, J.; Hellwich, K. H.; Hiorns, R. C.; Hodge, P.; Horie, K.; Jin, J. I.; Kahovec, J.; Kubisa, P.; Meisel, I.; Metanomski, W. V.; Meille, V.; Mita, I.; Moad, G.; Mormann, W.; Ober, C.; Penczek, S.; Rebelo, L. P.; Rinaudo, M.; Schopov, I.; Schubert, M.; Schue, F.; Shibaev, V. P.; Slomkowski, S.; Tabak, D.; Vairon, J. P.; Vert, M.; Vohlidal, J.; Wilks, E. S.; Work, W. J., *Pure Appl. Chem.*, **2009**, *81*, 351-353.
36. Destarac, M., *Polym. Rev.*, **2011**, *51*, 163-187.
37. Guinaudeau, A., *PhD Thesis*, University of Toulouse, **2010**.
38. Jacquin, M.; Muller, P.; Lizarraga, G.; Bauer, C.; Cottet, H.; Theodoly, O., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 2672-2682.
39. Goto, A.; Fukuda, T., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 5183-5186.
40. Dufils, P. E.; David, G.; Boutevin, B.; Woodward, G.; Otter, G.; Guinaudeau, A.; Mazieres, S.; Destarac, M., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2012**, *50*, 1997-2007.

41. Yan, D.; Dong, H.; Ye, P.; Mueller, A. H. E., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 8057-8063.
42. Destarac, M.; Guinaudeau, A.; Geagea, R.; Mazieres, S.; Van Gramberen, E.; Boutin, C.; Chadel, S.; Wilson, J., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2010**, *48*, 5163-5171.
43. Bliidi, I.; Geagea, R.; Coutelier, O.; Mazieres, S.; Violleau, F.; Destarac, M., *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 609-612.
44. Beija, M.; Marty, J.-D.; Destarac, M., *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 2826-2828.
45. Girard, E.; Tassaing, T.; Marty, J.-D.; Destarac, M., *Polym. Chem.*, **2011**, *2*, 2222-2230.
46. Guinaudeau, A.; Mazieres, S.; Wilson, D. J.; Destarac, M., *Polym. Chem.*, **2012**, *3*, 81-84.
47. Benaglia, M.; Chen, M.; Chong, Y. K.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Macromolecules*, **2009**, *42*, 9384-9386.
48. Keddie, D. J.; Guerrero-Sanchez, C.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Macromolecules*, **2011**, *44*, 6738-6745.
49. Herve, P.; Paulo, C.; Roche, E.; Labeille, M.; Touraud, F., **2006**, *FR 2006/040443*.
50. Paul, D. R.; Barlow, J. W., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **1980**, *C18*, 109-168.
51. Olabisi, O.; Robeson, L. M.; Shaw, M. T., *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, **1979**.
52. Hildebrand, J. H.; Scott, R. L., *The Solubility of Non-Electrolytes*, 3rd ed., Reinhold Publishing Corp., New York, **1950**.
53. Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New-York, **1953**.
54. Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers. 2nd Ed*, Elsevier, Amsterdam, **1976**, 129-160.
55. Frere, Y.; Guilbert, Y.; Gramain, P., *New Polym. Mater.*, **1992**, *3*, 175-186.
56. Siemann, U., *Prog. Colloid Polym. Sci.*, **2005**, *130*, 1-14.
57. Fox, T. G., *Bull. Am. Phys. Soc. [2]*, **1956**, *1*, 123.
58. Johnston-Hall, G.; Harjani, J. R.; Scammells, P. J.; Monteiro, M. J., *Macromolecules*, **2009**, *42*, 1604-1609.
59. Taton, D.; Destarac, M.; Zard, S. Z., in *Handbook of RAFT Polymerization.*, ed. Barner-Kowollik, C., Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, 373-421.
60. Chapon, P.; Mignaud, C.; Lizarraga, G.; Destarac, M., *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, *24*, 87-91.
61. Bendejacq, D.; Ponsinet, V.; Joanicot, M.; Loo, Y. L.; Register, R. A., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 6645-6649.
62. Garnier, S.; Laschewsky, A., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 7580-7592.
63. Sistach, S.; Beija, M.; Rahal, V.; Brulet, A.; Marty, J.-D.; Destarac, M.; Mingotaud, C., *Chem. Mater.*, **2010**, *22*, 3712-3724.
64. Taton, D.; Wilczewska, A.-Z.; Destarac, M., *Macromol. Rapid Commun.*, **2001**, *22*, 1497-1503.
65. Perrier, S.; Takolpuckdee, P., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 5347-5393.
66. Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Aust. J. Chem.*, **2005**, *58*, 379-410.
67. Monteiro, M. J., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 3189-3204.
68. Mayadunne, R. T. A.; Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Krstina, J.; Moad, G.; Postma, A.; Thang, S. H., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 243-245.
69. Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2071-2074.
70. Fijten, M. W. M.; Paulus, R. M.; Schubert, U. S., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 3831-3839.
71. Marsat, J.-N.; Heydenreich, M.; Kleinpeter, E.; von Berlepsch, H.; Bottcher, C.; Laschewsky, A., *Macromolecules*, **2011**, *44*, 2092-2105.
72. Baum, M.; Brittain, W. J., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 610-615.
73. Donovan, M. S.; Lowe, A. B.; Sumerlin, B. S.; McCormick, C. L., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 4123-4132.
74. Seifert, D.; Kipping, M.; Adler, H.-J. P.; Kuckling, D., *Macromol. Symp.*, **2007**, *254*, 386-391.
75. Bilalis, P.; Pitsikalis, M.; Hadjichristidis, N., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2005**, *44*, 659-665.
76. Devasia, R.; Bindu, R. L.; Borsali, R.; Mougin, N.; Gnanou, Y., *Macromol. Symp.*, **2005**, *229*, 8-17.
77. Bays, E.; Tao, L.; Chang, C.-W.; Maynard, H. D., *Biomacromolecules*, **2009**, *10*, 1777-1781.
78. Heredia, K. L.; Nguyen, T. H.; Chang, C.-W.; Bulmus, V.; Davis, T. P.; Maynard, H. D., *Chem. Commun.*, **2008**, 3245-3247.
79. Lessard, B.; Maric, M., *Macromolecules*, **2008**, *41*, 7870-7880.
80. Oberti, T. G.; Schiavoni, M. M.; Cortizo, M. S., *Radiat. Phys. Chem.*, **2008**, *77*, 597-604.
81. Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., eds., *Polymer Handbook, Fourth Edition*, John Wiley & Sons, New York, 1999. pII/3.
82. Chance, R. R.; Baniukiewicz, S. P.; Mintz, D.; Ver Strate, G.; Hadjichristidis, N., *Int. J. Polym. Anal. Charact.*, **1995**, *1*, 3-34.
83. Pound, G.; Eksteen, Z.; Pfukwa, R.; McKenzie, J. M.; Lange, R. F. M.; Klumperman, B., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2008**, *46*, 6575-6593.
84. Pound, G.; McKenzie, J. M.; Lange, R. F. M.; Klumperman, B., *Chem. Commun.*, **2008**, 3193-3195.

85. Smulders, W.; Gilbert, R. G.; Monteiro, M. J., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 4309-4318.

Chapitre 2

Synthèse de copolymères triblocs à bloc central PBT en combinant la polycondensation et la polymérisation RAFT/MADIX

L'étude développée dans ce chapitre a pour objectif d'accéder à des copolymères triblocs comprenant un bloc central polycondensat, PBT, et des blocs externes hydrophobes ou hydrophiles issus d'un mécanisme de polymérisation radicalaire RAFT/MADIX. Une telle combinaison requiert une intégration des fonctionnalités xanthates en bouts de chaîne du PBT, capables d'amorcer la polymérisation RAFT/MADIX des monomères acrylates et acrylamides retenus dans cette étude.

Deux stratégies de synthèse seront évaluées pour accéder à un agent xanthate difonctionnel de type PBT. La première méthode repose sur une chimie de transformation des fonctionnalités terminales et consiste à fonctionnaliser les bouts de chaîne hydroxyles d'un PBT, issu d'une réaction de polycondensation, en extrémités de chaîne xanthates. La seconde stratégie permet d'obtenir le PBT dixanthate en une seule étape de synthèse en utilisant un limiteur de chaîne hydroxy-xanthate dans le procédé de polycondensation.¹

Le contrôle de la polymérisation des monomères acrylates et acrylamides, par l'agent de transfert de type PBT, sera optimisé selon des procédés batch et semi-batch. Cette étude conduira à la préparation de l'additif A8, copolymère amphiphile tribloc PDMAm-PBT-PDMAm, à une échelle de cent grammes.

Ce chapitre présentera un état de l'art traitant de la préparation de copolymères à blocs à architecture contrôlée issus de la combinaison des mécanismes de réaction de condensation (par étape ou par croissance de chaîne) et ceux de la polymérisation radicalaire par désactivation réversible.

1. Accès à des copolymères à blocs par combinaison polycondensation / PRDR

L'ingénierie macromoléculaire, lorsqu'elle fait appel à des transformations mécanistiques,² rend possible l'accès à des copolymères à blocs ne pouvant être préparés selon un unique mode de polymérisation. De nombreuses stratégies de synthèse traitant de la préparation de copolymères à blocs issus du couplage de différentes techniques de polymérisation contrôlée/vivante ont été développées et largement exemplifiées.³ La polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR) peut être, en particulier, combinée à d'autres mécanismes de croissance de chaîne tels que les polymérisations anionique,⁴⁻⁶ cationique,⁷ par ouverture de chaîne par réaction de métathèse,⁸ ou la polycondensation par croissance de chaîne.⁹⁻¹³ De telles combinaisons permettent d'accéder à des polymères de composition et d'architecture bien contrôlés.

La préparation de copolymères à blocs comprenant un bloc issu d'un mécanisme de polycondensation par étape¹⁴ et des blocs 'radicalaires' s'avère difficile étant donné la nature divergente des mécanismes respectifs. Une telle combinaison requiert le contrôle des fonctionnalités terminales ou latérales du polycondensat, capables d'amorcer un mécanisme de PRDR. L'utilisation de macro-amorceur de type polycondensat tel que les polysulfones,¹⁵⁻¹⁷ polyuréthanes,^{18,19} polyamides,²⁰ poly(éther éther cétone),²¹ polycarbonates,²² ou encore polyesters²³ a déjà été étudiée dans le contrôle de la polymérisation radicalaire de monomères.

Une étude bibliographique approfondie a été menée dans ce domaine, pour comprendre les stratégies de synthèse utilisées, les techniques de caractérisation employées et les leviers de contrôle utilisés.

Cette étude fait l'objet d'un article de revue. Pour des raisons de lisibilité, celui-ci est placé à la fin du manuscrit de manière à dissocier le référencement des articles de cette revue avec celui des travaux de ce chapitre.

2. Synthèse de l'agent de transfert RAFT/MADIX de type PBT

Le contrôle des fonctionnalités terminales xanthates du poly(butylène téréphtalate) (PBT) est un point crucial pour assurer les étapes de transfert de la polymérisation RAFT/MADIX des monomères retenus dans cette étude. Deux stratégies de synthèse ont été évaluées pour avoir accès à un PBT dixanthate **3** (cf. schéma 2.1). La première méthode (méthode A) s'inspire de l'approche la plus utilisée dans la préparation de polymères téléchéliques amorceurs de PRDR (cf. revue en annexe) et repose sur une chimie de transformation des fonctionnalités terminales. Elle consiste à fonctionnaliser les bouts de chaîne hydroxyles d'un PBT, issu d'une réaction de polycondensation, en extrémités de chaîne xanthates. Deux réactions de substitution nucléophile en présence du bromure de 2-bromopropanoyle puis du sel de potassium de l'acide *O*-éthyl xanthique sont nécessaires pour substituer les fonctionnalités hydroxyles du PBT **1** en fonctionnalités xanthates. La seconde stratégie de synthèse (méthode B), moins étudiée dans la littérature, consiste à utiliser un limiteur de chaîne hydroxy-xanthate **5** dans le procédé de polycondensation ; ceci permettant d'obtenir le PBT dixanthate **3** en une seule étape de synthèse. Les deux méthodes, détaillées par la suite, ont permis d'accéder à un agent de transfert RAFT/MADIX de type PBT.

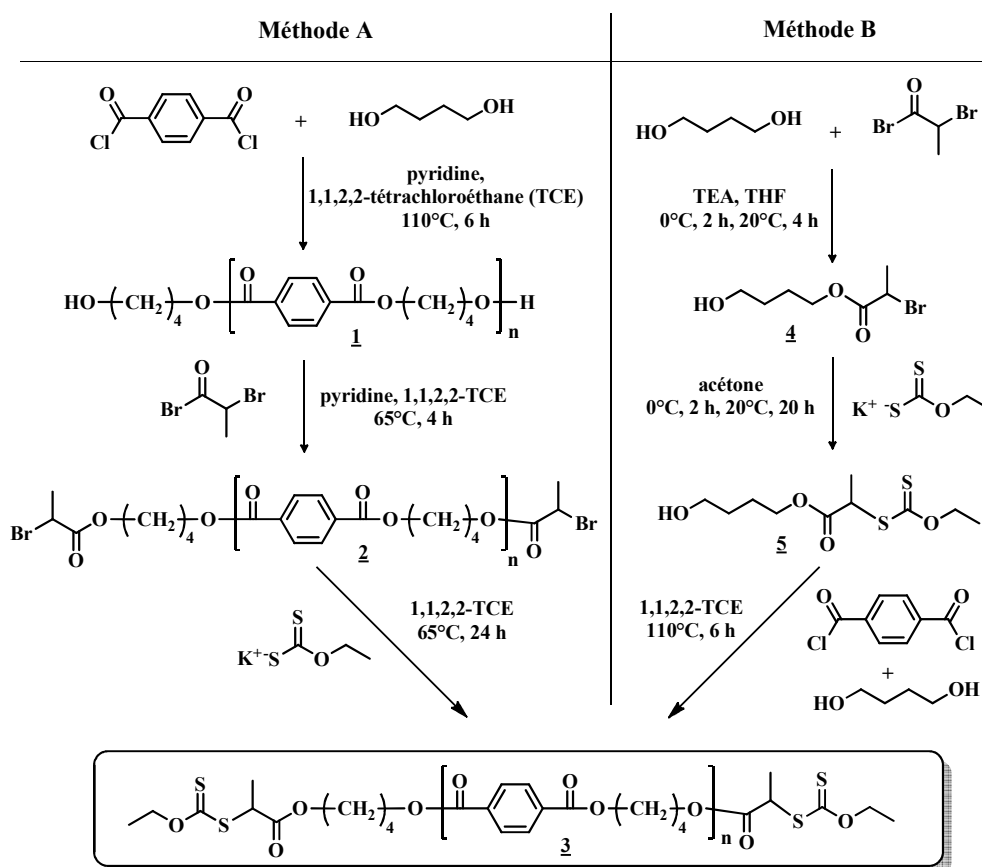


Schéma 2.1 : Stratégies de synthèse du PBT dixanthate **3**.

2.1 Méthode A - Polycondensation suivie de la transformation des extrémités de chaîne

2.1.1 Synthèse du PBT dihydroxyle

2.1.1.1 Mise au point des conditions expérimentales

La synthèse du PBT dihydroxyle **1** a été réalisée en s'inspirant d'un mode opératoire établi par Boutevin *et al.*²⁴ Des PBTs de faibles masses molaires ont été préparés par réaction de polycondensation, entre le butane-1,4-diol (BTDiOH) et le chlorure de téréphtaloyle (TPhCl), en présence de pyridine. La polymérisation a été réalisée en solution dans le 1,1,2,2-tétrachloréthane (1,1,2,2-TCE) à 110°C pour assurer la solubilisation des chaînes PBT formées en cours de réaction.

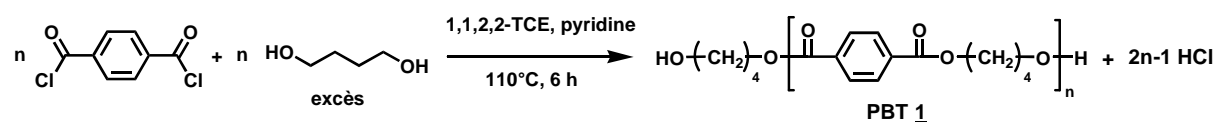


Schéma 2.2 : Synthèse du PBT dihydroxyle **1**.

L'excès de butane-1,4-diol permet de régir la nature hydroxyle des extrémités de chaîne du PBT. Dans le cas présent où la réaction de polycondensation se fait entre deux monomères difonctionnels introduits en quantité non stœchiométrique, le degré de polymérisation moyen (DP_n) du PBT est prédit par la relation (2.1).²⁵

$$DP_n = \frac{1+r}{1+r-2rp} \quad (2.1)$$

avec

- r , le rapport stœchiométrique des fonctionnalités en défaut, ici chlorures d'acide, par rapport aux fonctionnalités en excès, ici hydroxyles.

$$r = \frac{2n_{TPhCl}}{2n_{BTDiOH}} \quad (2.2)$$

- et p le degré d'avancement de la réaction. Celui-ci est total lorsque les fonctionnalités chlorures d'acide sont complètement consommées et dans ce cas :

$$DP_n(p=1) = \frac{1+r}{1-r} \quad (2.3)$$

Des prélèvements ont été réalisés en cours de réaction et analysés par RMN ^1H et ^{13}C pour suivre la conversion des fonctionnalités en défaut chlorures d'acide. L'extinction des signaux caractéristiques des protons aromatiques voisins du groupement chlorure d'acide à 8,3 ppm et des signaux des carbones COCl à 168 ppm ont permis de confirmer la consommation totale des fonctionnalités chlorures d'acide.

Après purification du PBT **1**, le rendement η de cette étape de synthèse est de 77 %.

$$\eta = 100 \times \frac{m_{\text{PBT}} / M_{\text{unité répétitive}}}{n_{\text{TPhCl}}} \quad (2.4)$$

Le rapport stœchiométrique entre des monomères a été modifié afin de viser des degrés de polymérisation différents et de juger du contrôle des grandeurs macromoléculaires et des extrémités de chaîne dans cette étape de synthèse.

2.1.1.2 Mise au point des conditions d'analyse des grandeurs macromoléculaires

▪ Spectroscopie RMN – Mesure du degré de polymérisation

Les analyses par spectroscopie RMN ^1H et ^{13}C du PBT **1** ont été réalisées à température ambiante dans le 1,1,2,2-TCE deutéré après solubilisation complète de l'échantillon en température. Les spectres obtenus (figures 2.1 et 2.4) révèlent une distinction entre les signaux caractéristiques des protons et carbones de l'unité de répétition et ceux des bouts de chaînes du PBT. Ainsi, en supposant que toutes les chaînes soient terminées par la fonctionnalité hydroxyle, il a été possible de mesurer un DP_n par RMN ^1H comme indiqué sur la figure 2.1. Les signaux **a**, **b** et **c** sont attribués aux protons de l'unité répétitive. Le DP_n a été mesuré en comparant l'intégration H_a du signal **a** à 8,14 ppm, relatif aux $4n$ protons aromatiques de l'unité de répétition, à celle, H_d , du signal **d** à 3,75 ppm, caractéristique des 4 protons de l'extrémité de chaîne situés en position α de la fonctionnalité hydroxyle, soit $\text{DP}_n = H_a/H_d$.

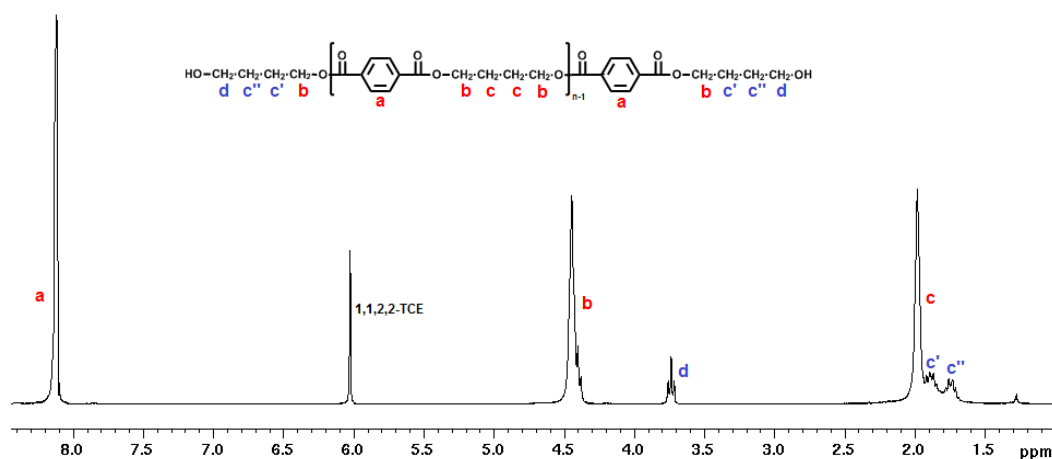


Figure 2.1 : Spectre RMN ^1H du PBT dihydroxyle **1**.

▪ Chromatographie d'exclusion stérique – choix de l'éluant

L'insolubilité du PBT dans la plupart des solvants usuels est un frein à sa caractérisation, notamment par chromatographie d'exclusion stérique (CES) où la solubilisation totale de l'échantillon est requise. La détermination d'un éluant pour analyser les homopolymères PBTs par CES a été étudiée. Le tableau 2.1 fait un état de l'art de quelques combinaisons de solvants reportées dans la littérature pour éluer des échantillons PBTs ou PETs au squelette voisin de celui du PBT.

Tableau 2.1 : Etat de l'art des conditions d'analyse en CES du PET et du PBT.

Réf	T (°C)	CH ₂ Cl ₂	CHCl ₃	C ₂ H ₂ Cl ₄	phénol	<i>o</i> -chloro phénol	HFIP	<i>m</i> -crésol	CHCl ₂ COOH
²⁶	TA					100 %			
²⁷	TA	95 %					5 %		
²⁸	30	80 %							20 %
²⁹	TA		90 %				10 %		
³⁰	70							100 %	
³⁰	50			40 %	60 %				
³¹	TA						100 %		
³²	TA		95 %				5%		
			98 %				2%		

Etant donné le profil toxicologique des solvants retenus, le coût élevé de certains solvants tels que l'HFIP, le 1,1,2,2-TCE et le *m*-crésol ou la nécessité de travailler à des températures élevées pouvant provoquer des réactions de dégradation,³⁰ aucune de ces combinaisons n'a été retenue dans le cadre de notre étude. Notre choix s'est porté vers les recommandations du fournisseur de colonnes Shodex qui propose un mélange chloroforme/acide dichloroacétique (90/10 % vol.) pour analyser des PBTs à température ambiante.³³ L'acide dichloroacétique (CHCl₂COOH) étant fortement corrosif, le pourcentage volumique de celui-ci a été diminué à 7 %, quantité suffisante pour garantir la solubilisation totale des échantillons PBTs à température ambiante. La colonne retenue pour assurer la séparation a été une colonne Shodex K 805L, de la série des colonnes K 800, conditionnée dans le chloroforme et résistante à l'acide. Le polystyrène a été utilisé en tant qu'étalon.

2.1.1.3 Caractérisation des PBTs dihydroxyles

La mise au point des conditions d'analyses par spectroscopie RMN et par CES a permis d'accéder aux grandeurs macromoléculaires de l'ensemble des échantillons PBTs **1**. L'évolution de ces grandeurs en fonction du rapport stœchiométrique r entre les monomères chlorure de téréphtaloyle (TPhCl) et butane-1,4-diol (BTDiOH) a été étudiée. Les résultats sont présentés dans le tableau 2.2 ci-dessous.

Tableau 2.2 : Evolution des grandeurs macromoléculaires des PBTs **1** obtenus à $T = 110^\circ\text{C}$ et $t = 6$ h en fonction du rapport stœchiométrique entre les monomères TPhCl et BTDiOH.

r^a	$DP_{n\text{ RMN}}^b$	$DP_{n\text{ th}}^c$ ($p = 1$)	$M_{n\text{ th}}^d$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_{n\text{ RMN}}^e$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$M_{n\text{ CES}}^f$ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	\bar{D}^f
0,80	4	9	2 070	970	2 300	1,22
0,83	6	11	2 510	1 410	2 750	1,32
0,84	9	12	2 730	2 100	3 200	1,36
0,88	10	16	3 610	2 290	3 250	1,43
0,90	12	19	4 270	2 730	3 580	1,49
0,95	14	39	8 670	3 170	3 950	1,57

^a $r = n_{\text{TPhCl}}/n_{\text{BTDiOH}}$, ^b $DP_{n\text{ RMN}} = H_a/H_d$ (cf. spectre RMN ^1H figure 2.1), ^c $DP_{n\text{ th}} = (1+r)/(1-r)$, ^d $M_{n\text{ th}} = 220 \cdot DP_{n\text{ th}}$ + M_{BTDiOH} , ^e $M_{n\text{ RMN}} = 220 \cdot DP_{n\text{ RMN}} + M_{\text{BTDiOH}}$, ^f détermination par CES-RI dans le chloroforme/acide dichloroacétique (93/7 % vol.) avec un étalonnage PS.

Les résultats confirment la tendance induite par l'équation de Carothers où une augmentation de r , c'est-à-dire une diminution de l'écart à la stœchiométrie conduit à une augmentation des masses molaires.

Un écart entre les valeurs des M_n déterminées par RMN et par CES est observé. Les M_n déterminées par CES sont données en équivalent de polystyrène. Or, étant donné la différence de structure chimique du squelette PBT avec celui du PS, il est vraisemblable, que le volume hydrodynamique de ces polymères dans le mélange $\text{CHCl}_3/\text{CHCl}_2\text{COOH}$ (93/7 % vol.) soit différent.

Concernant la méthode de détermination du DP_n par RMN, l'hypothèse faite sur l'obtention de PBTs strictement dihydroxyles peut induire une erreur d'autant plus marquée que les masses visées sont élevées. En effet, une réduction de l'écart à la stœchiométrie diminue la concentration de fonctionnalités hydroxyles et la probabilité que certaines chaînes ne soient pas hydroxylées augmente. Ainsi la concentration des extrémités de chaîne hydroxyles serait surestimée et les masses molaires seraient sous-estimées.

Une autre incertitude repose sur la valeur de la conversion p , estimée à 1 selon les analyses RMN ^1H , dont la précision est d'environ 5 %. La spectroscopie RMN permet en réalité de valider une conversion quantitative des fonctionnalités chlorures d'acide mais ne peut faire de distinction entre une conversion de 0,95 et 1, gamme de valeur où le $DP_{n\text{ th}}$ varie beaucoup.

L'écart observé entre les valeurs des M_n expérimentales et théoriques s'explique non seulement par l'incertitude expérimentale des mesures de masses molaires et de conversion

mais aussi par la présence de réactions de transestérification, susceptibles d'intervenir dans le système, qui tendraient à diminuer la longueur des chaînes. La présence de ces réactions secondaires conduit à un écart aux valeurs prédites par la relation de Carothers n'intégrant pas ces phénomènes.

Ces résultats confirment cependant le contrôle modéré de la polycondensation et donnent une très bonne approximation des conditions expérimentales pour l'accès à des PBTs dihydroxyles de masses molaires comprises entre 1 000 et 4 000 g.mol⁻¹.

2.1.1.4 Analyse des extrémités de chaîne par spectrométrie de masse MALDI-TOF

Afin de compléter les analyses par spectroscopie RMN, technique peu sensible aux groupements terminaux faiblement concentrés, les échantillons PBTs ont été caractérisés par spectrométrie de masse MALDI-TOF.

Les spectres de masse ont été obtenus avec la matrice dithranol, et un agent cationisant : le sel de potassium de l'acide trifluoroacétique (TFAK). La matrice HABA (acide 2-(4-hydroxyphénylazo)benzoïque) a également été testée car elle a déjà montré son efficacité dans l'analyse d'échantillons de PBT.³⁴⁻³⁶ La matrice dithranol a néanmoins été préférée à la matrice HABA puisqu'elle a conduit à l'obtention de spectres de masse mieux résolus (cf. annexe A7). Un programme déisotopique a été appliqué sur les spectres afin de faciliter le processus d'affectation de chaque distribution isotopique. Le programme consiste à reproduire un spectre théorique qui ne conserve que le pic monoisotopique en éliminant les contributions des autres pics isotopiques P + 1, P + 2 etc.³⁷

La figure 2.2 représente le spectre de masse du PBT **1**, dont les caractéristiques sont grisées dans le tableau 2.2. L'attribution des populations a été réalisée sur le second spectre, après application de la procédure déisotopique. Celui-ci s'étend sur une gamme de masses comprises entre 1 000 et 5 000u et contient quatre populations. Les pics sont équidistants de 220u ce qui correspond à l'unité de répétition du PBT. La population majoritaire (notée 1a) à $m/z = 90 + 220n + 39$ correspond aux chaînes PBT attendues ayant des extrémités hydroxyles de part et d'autre avec un adduit potassium. Les populations 1b et 1c à $m/z = 56$ et $18 + 220n + 39$ sont attribuées aux chaînes PBT portant une fonctionnalité terminale hydroxyle et une extrémité de chaîne COOK ou COOH respectivement avec un adduit potassium. La quatrième population (notée 1d) à $m/z = 108 + 220n + 39$ a été attribuée aux chaînes PBT comprenant un pont éther, un bout de chaîne hydroxyle et une extrémité chlorure de téréphtaloyle. La présence du lien éther réparti aléatoirement dans le squelette PBT n'est pas étonnante car des réactions d'éthérisation sont susceptibles de se produire durant la polycondensation.³⁴ Plus surprenante est l'authentification du groupement chlorure de téréphtaloyle instable en présence d'eau, pourtant utilisée dans l'étape de purification.

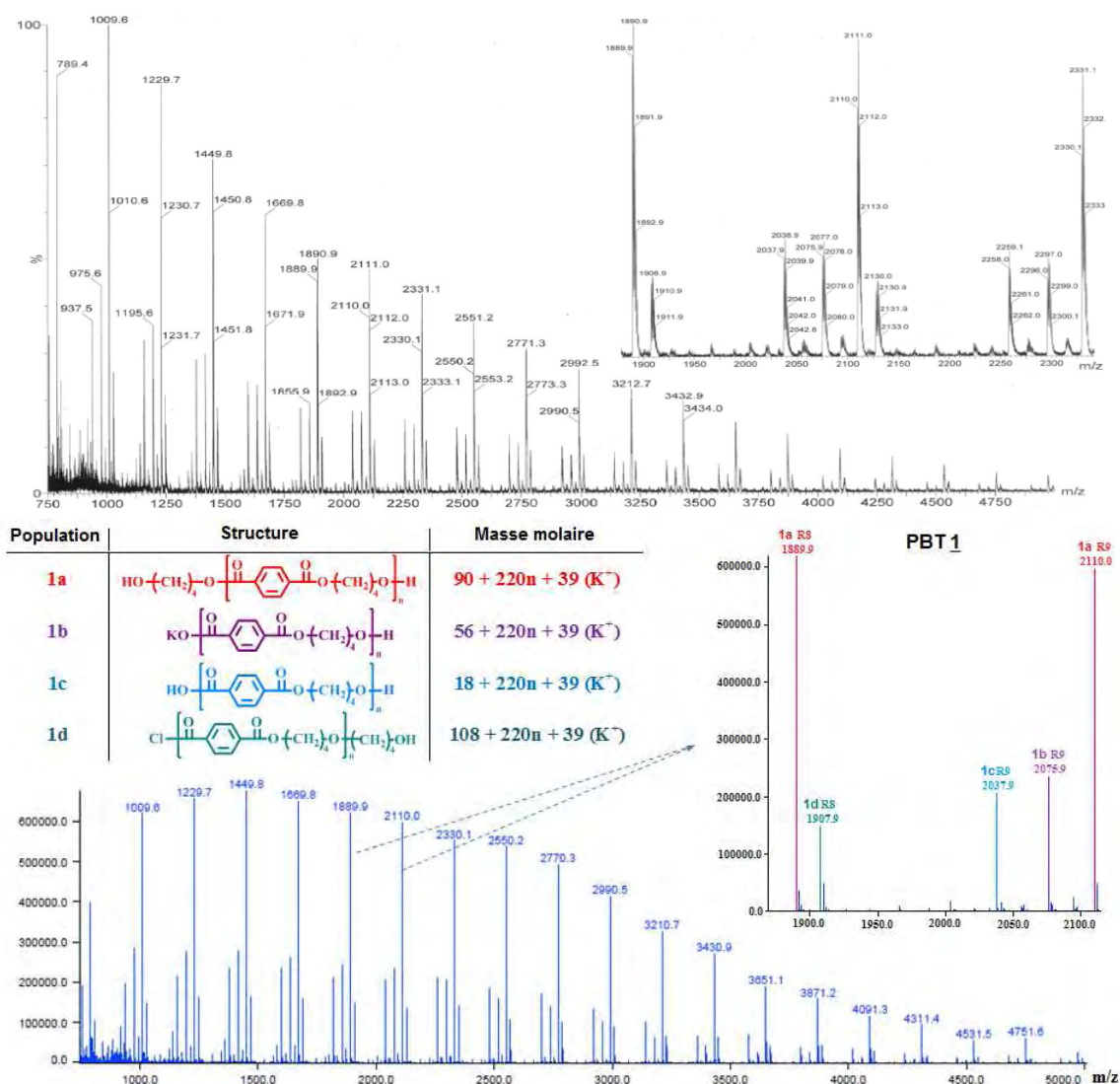


Figure 2.2 : Spectres de masse MALDI-TOF du PBT dihydroxyle **1** en mode réflectron avant (en haut) et après (en bas) application de la procédure désisotopique.

La spectrométrie de masse MALDI-TOF a permis de révéler des extrémités de chaîne non identifiées ou non identifiables par analyse RMN. En effet, les signaux caractéristiques des protons aromatiques voisins des fonctions chlorures d'acide à 8,3 ppm en RMN 1H et des carbones COCl à 168 ppm et COOH à 171 ppm en RMN ^{13}C sont absents des spectres (cf. figures 2.1 et 2.4). Ceci montre que la concentration des bouts de chaîne COOH et COCl est négligeable par rapport à celle des extrémités hydroxyles détectées en RMN 1H et ^{13}C . D'autre part, l'ionisation des chaînes étant dépendante de la nature des extrémités, une analyse quantitative des concentrations des bouts de chaîne ne peut être obtenue par spectrométrie de masse.³⁸ Puglisi *et al.* ont en effet démontré que sur un mélange équimolaire constitué de PBT dihydroxyle et diacide, l'ionisation des chaînes dihydroxyles était discriminée par rapport à celle des chaînes terminées COOH.³⁶

2.1.2 Fonctionnalisation du PBT dihydroxyle

2.1.2.1 Démarche adoptée

La transformation des fonctionnalités hydroxyles du PBT **1** en fonctionnalités xanthates a été réalisée en deux étapes grâce à des réactions de substitution nucléophile. Le principe repose sur l'utilisation d'un composé de type ester dihalogéné sur lequel peut s'effectuer successivement deux attaques nucléophiles. Lors de la première étape, la fonctionnalité hydroxyle joue le rôle de nucléophile et réagit préférentiellement sur le groupement ester. Dans une seconde étape, l'utilisation d'un sel xanthique permet de substituer le groupement halogéné par la fonctionnalité xanthate (cf. schéma 2.3).

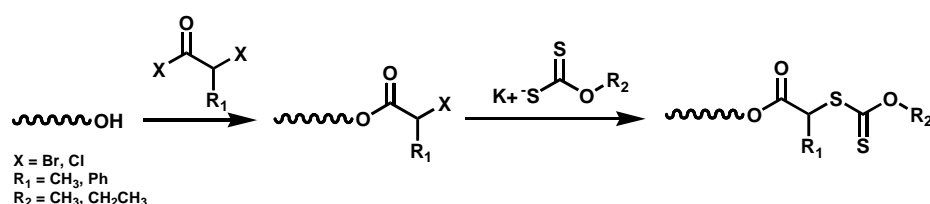


Schéma 2.3 : Chimie de transformation de la fonctionnalité hydroxyle en fonctionnalité xanthate.

Cette chimie de transformation est connue et a déjà été reportée aussi bien dans la synthèse de petites molécules agents de transfert RAFT/MADIX^{6,39} que dans la fonctionnalisation de différentes familles de polymères. L'équipe de Klumperman⁴⁰ a validé cette transformation sur des poly(éthylène glycol) (PEG) mono- et di-hydroxyles à partir de composés intermédiaires dibromés avec $\text{R}_1 = \text{CH}_3$ ou dichloré avec $\text{R}_1 = \text{Ph}$ puis du sel de potassium de l'acide *O*-éthyl xanthique. Le PEG fonctionnalisé xanthate a ensuite été utilisé en tant qu'agent de transfert et a assuré un très bon contrôle de la polymérisation RAFT/MADIX de la *N*-vinyl pyrrolidone et de l'acétate de vinyle dans le cas où le bout de chaîne xanthate était constitué de $\text{R}_1 = \text{CH}_3$. Dans le cas où le substituent R_1 est un groupement phényle, le transfert n'a pas eu lieu suite à une inhibition de la polymérisation. La structure chimique du bout de chaîne xanthate doit ainsi être judicieusement choisie en fonction des monomères étudiés.⁴¹ Les travaux de Klumperman ont été récemment repris pour accéder à des triblocs à bloc central PEG et blocs externes poly(acétate de vinyle), poly(benzoate de vinyle) ou poly(pivalate de vinyle).⁴² De la même façon, Mishra *et al.*⁴³ ont fonctionnalisé la poly(ϵ -caprolactone) et formé des copolymères PCL-*b*-PVP. La société Rhodia^{44,45} a également breveté cette chimie de transformation sur des polysiloxanes dans le but d'ajouter des blocs poly(acétate de vinyle), poly(acrylate d'éthyle) ou poly(*N*-isopropyl acrylamide) au squelette silicone. Enfin du poly(éthylène-*co*-butylène) monoxanthate issu de la même procédure de transformation a également été utilisé en tant que précurseur RAFT/MADIX dans la polymérisation de l'acétate de vinyle.⁴⁶

Dans notre cas, le bromure de 2-bromopropanoyle et le sel de potassium de l'acide *O*-éthyl xanthique ont été choisis dans le but d'obtenir une structure de bout de chaîne PBT similaire à celle de l'agent xanthate, Rhodixan A₁, agent de transfert RAFT/MADIX dont la cinétique de transfert de chaîne a été précisément étudiée (cf. premier chapitre § 1.2.4). Cette étude nous permet aujourd'hui de prédire le contrôle et les cinétiques de transfert de chaîne d'une large gamme de monomères, en particulier les monomères acryliques et acrylamides.

2.1.2.2 Mise au point des conditions expérimentales

▪ Synthèse du PBT dibromopropanoate 2

La réaction d'estérification entre le PBT dihydroxyle 1 et trois équivalents de bromure de 2-bromopropanoyle a été réalisée en solution dans le 1,1,2,2-TCE en présence de pyridine pendant 4 heures à 65°C, température à laquelle le PBT se solubilise lorsqu'il est fonctionnalisé. Une étape de purification intermédiaire, entre les deux réactions de transformation des extrémités de chaîne, est cruciale car des réactions parasites entre la pyridine et le groupement xanthate peuvent venir perturber le contrôle des fonctionnalités terminales. Il a donc été important d'isoler le PBT intermédiaire fonctionnalisé bromopropanoate 2 avant d'opérer la seconde étape de transformation.

▪ Synthèse du PBT dixanthate 3

Le PBT dixanthate 3 a été obtenu après une réaction de substitution nucléophile entre le PBT dibromopropanoate 2 et trois équivalents de sel de potassium de l'acide *O*-éthyl xanthique dans le 1,1,2,2-TCE à 65°C pendant 24 heures. Bien que le sel xanthique soit insoluble dans le 1,1,2,2-TCE, la conversion des fonctionnalités bromopropanoates en fonctionnalités xanthates a été quantitative. L'utilisation de l'éthanol ou de l'eau en tant que co-solvant (20 % vol.) a néanmoins été étudiée pour se placer en milieu homogène. Le choix porté sur l'éthanol a permis d'atteindre une conversion totale de la transformation des bouts de chaîne mais des réactions de transestérification sont susceptibles d'apparaître. Dans le cas de l'eau, la réaction n'a pas eu lieu, malgré une forte agitation imposée au système. Ceci est probablement dû à la séparation de phase entre le PBT 2 soluble dans le 1,1,2,2-TCE et le sel dissous dans l'eau. Il n'a finalement pas été nécessaire d'utiliser un co-solvant solubilisant du sel xanthique.

2.1.2.3 Caractérisation des homopolymères PBT fonctionnalisés

▪ Spectroscopie RMN

La conversion des extrémités de chaîne hydroxyles du PBT en fonctionnalités bromopropanoates puis xanthates a été contrôlée par RMN ^1H (cf. figure 2.3). Au cours de la première réaction de transformation, une extinction progressive du signal **d** à 3,7 ppm caractéristique des protons situés en position α du groupement hydroxyle a été observée. Celui-ci a totalement disparu à conversion totale et a été déplacé vers des champs plus forts à 4,3 ppm (figure 2.3 (2)). Un doublet **f** et un quadruplet **e** (masqué par le signal **b**), caractéristiques des protons du groupement bromopropanoate sont également apparus à 1,8 et 4,4 ppm respectivement. La seconde transformation de bouts de chaîne a été confirmée par le déplacement du doublet **f** de 1,8 à 1,6 ppm et l'apparition des signaux **g** et **h** à 4,6 et 1,4 ppm caractéristiques du bout de chaîne *O*-éthyl xanthate (figure 2.3 (3)). Les signaux **a**, **b** et **c** attribués aux protons de l'unité répétitive se superposent au spectre du PBT **1**.

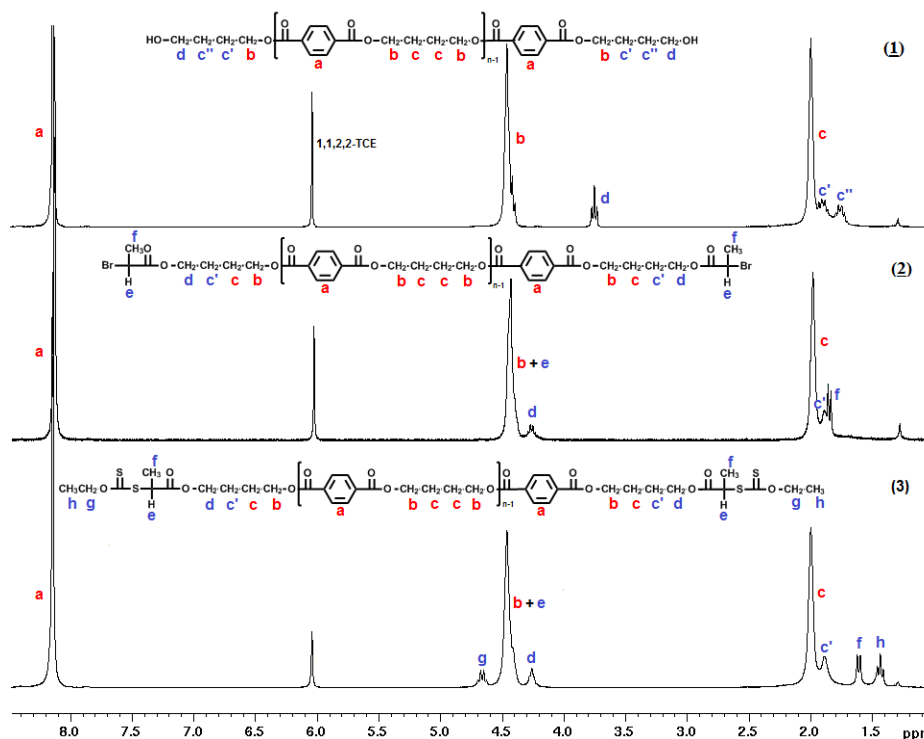


Figure 2.3 : Spectres RMN ^1H des PBTs dihydroxyle **1**, dibromopropanoate **2** et dixanthate **3**.

Ces observations ont également été confirmées par RMN ^{13}C où les signaux **d** et **c'**, **g** et **h** puis **g**, **h**, **i** et **j** caractéristiques des carbones situés en bouts de chaîne des PBTs **1**, **2** et **3** respectivement, se distinguent de ceux de l'unité de répétition **a**, **b**, **c**, **e** et **f** (cf. figure 2.4). En fin de réaction d'estérification, les pics **d** et **c'** à 62,4 et 29,3 ppm des carbones situés en position α et β de la fonctionnalité hydroxyle du PBT **1** disparaissent au profit des signaux **g** et **h** caractéristiques des carbones de l'extrémité bromopropanoate à 40,6 et 21,8 ppm. Ces derniers sont légèrement déplacés lors de l'apparition de la fonctionnalité xanthate et les pics **i** et **j** des carbones des groupes *O*-éthyle apparaissent à 70,7 et 13,9 ppm.

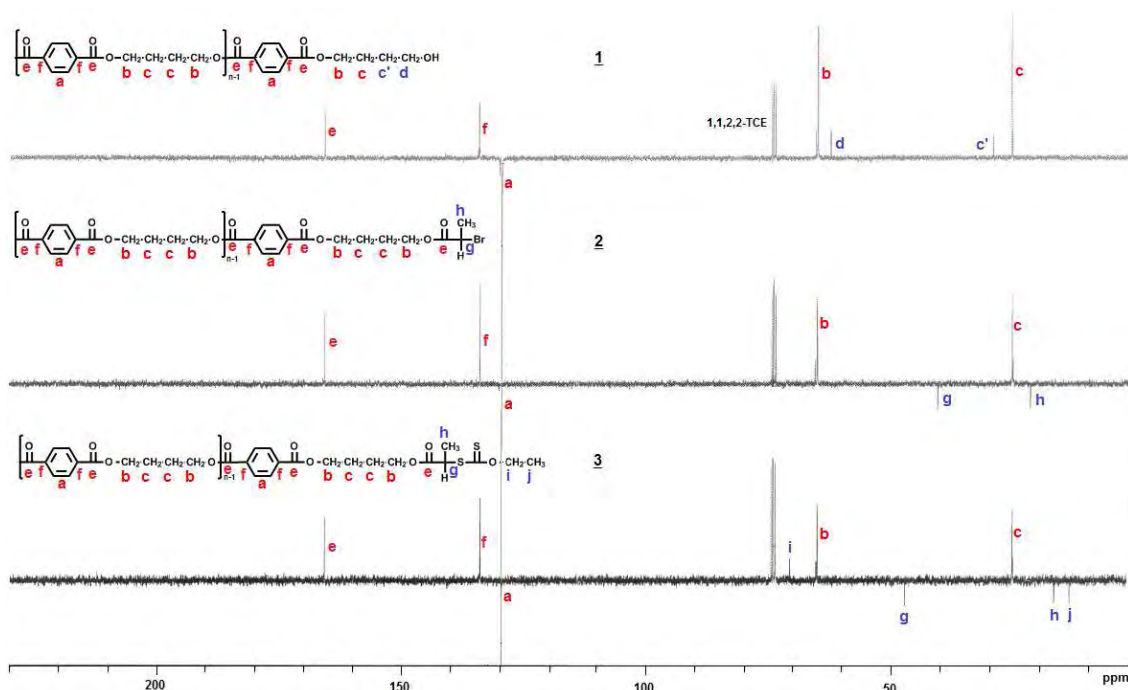


Figure 2.4 : Spectres RMN ^{13}C des PBTs dihydroxyle 1, dibromopropanoate 2 et dioxanthate 3.

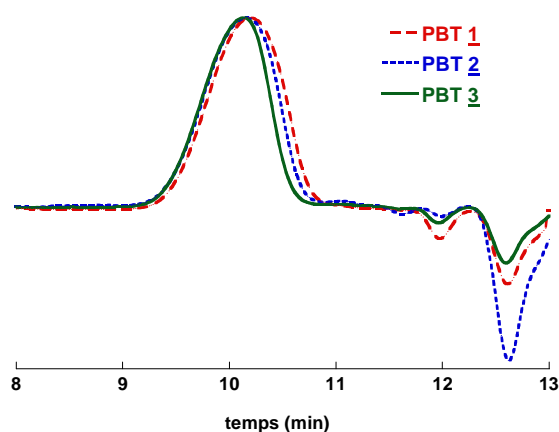
■ Chromatographie d'exclusion stérique

Les homopolymères PBT fonctionnalisés ont été caractérisés par CES afin de vérifier que la distribution de masse du PBT initial dihydroxyle n'a pas été modifiée au cours des réactions de transformation des extrémités de chaîne. Les résultats sont exposés ci-dessous.

Tableau 2.3 et figure 2.5 : Grandeurs macromoléculaires et chromatogrammes RI des PBTs dihydroxyle 1, dibromopropanoate 2 et dioxanthate 3.

PBT	DP_n RMN ^a	M_n RMN ^b ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	M_n CES ^c ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	D^c
<u>1</u>	9	2 100	3 200	1,36
<u>2</u>	9	2 350	3 300	1,37
<u>3</u>	9	2 450	3 500	1,32

^a DP_n RMN = H_a/H_d (cf. spectres figure 2.3). ^b M_n RMN = $220 \cdot \text{DP}_n$ RMN + $M_{\text{bout de chaîne}}$, ^c détermination par CES-RI dans le chloroforme/acide dichloroacétique (93/7 % vol.) avec un étalonnage PS.



Les chromatogrammes des trois PBTs fonctionnalisés se superposent. Les masses molaires et les dispersités sont similaires. Ces résultats montrent qu'aucune réaction de dégradation n'a eu lieu sur le squelette du PBT lors de la transformation des bouts de chaîne.

▪ Spectrométrie de masse MALDI-TOF

Les analyses MALDI-TOF effectuées sur les PBTs **2** et **3** sont présentées en figure 2.6. La résolution du spectre de masse du PBT **2** n'est pas optimale (cf. annexe A7) et c'est la raison pour laquelle le programme déisotopique distingue difficilement le pic monoisotopique des autres pics et retranscrit un spectre théorique présentant des dédoublements de pics pour chaque population. Pour autant, chaque distribution reste identifiable. Les spectres de masse confirment que les extrémités de chaînes hydroxyles des quatre populations du PBT **1** (figure 2.2) ont été transformées en groupements bromopropanoates (spectre **2**, figure 2.6) puis xanthates (spectre **3**, figure 2.6). Les fonctions COOH et COCl du PBT **1**, non réactives dans les réactions de transformation, ont également été identifiées sur les spectres des PBTs **2** (population 2b, 2c et 2d) et **3** (populations 3b, 3c et 3d) ce qui est parfaitement cohérent.

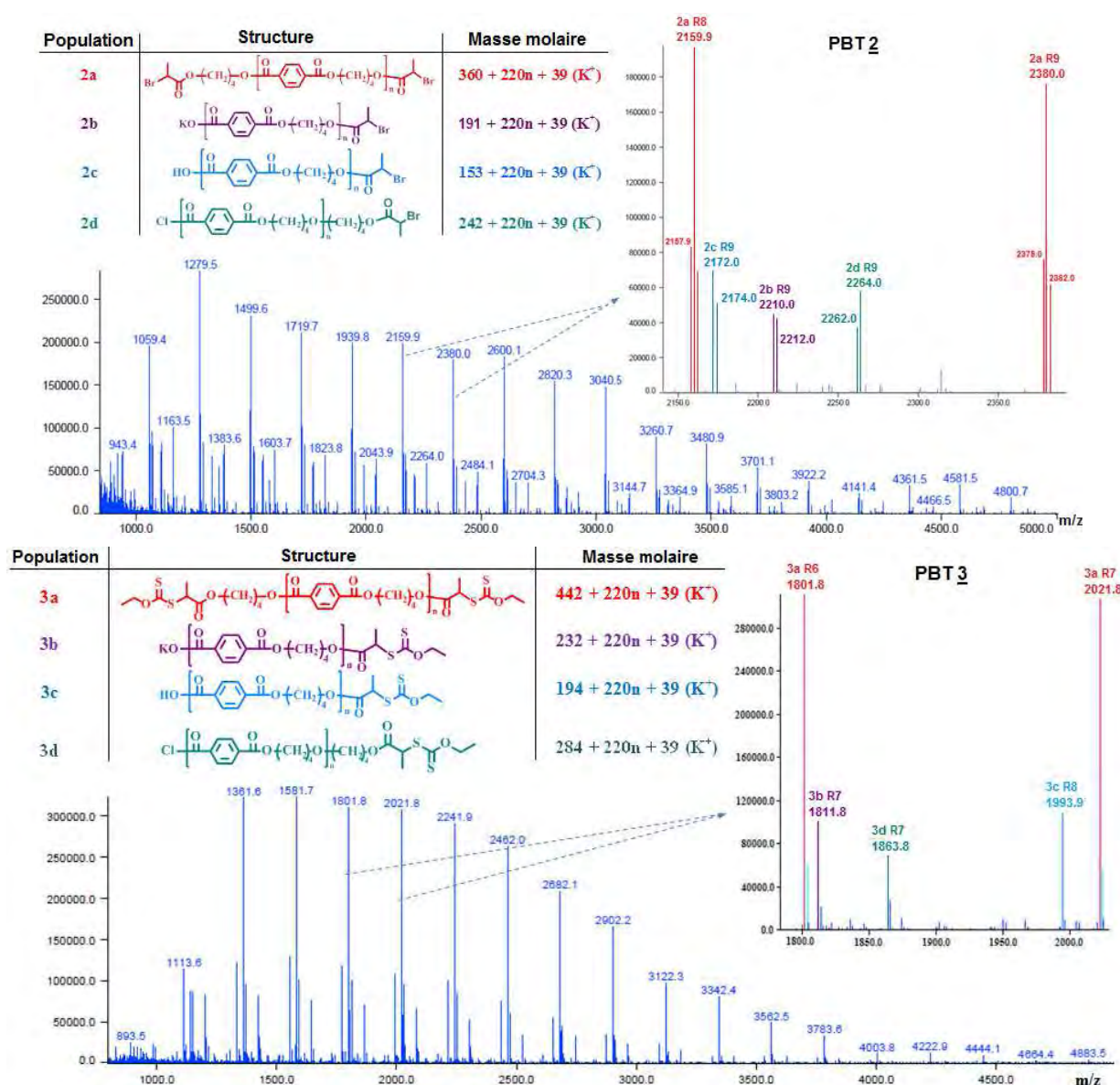


Figure 2.6 : Spectres de masse MALDI-TOF en mode réflectron des PBTs fonctionnalisés dibromopropanoate **2** et dixanthate **3** après application de la procédure déisotopique.

Finale­ment, la spectrométrie de masse MALDI-TOF couplée à la spectroscopie RMN a permis de révéler que l'agent de transfert RAFT/MADIX obtenu par cette voie de synthèse contient majoritairement des chaînes PBT avec deux extrémités xanthates (population 3a) et des chaînes PBT comprenant un bout de chaîne xanthate et un bout de chaîne COOH ou COCl (populations 3b, 3c et 3d). Ainsi, bien que le PBT dixanthate soit contaminé par une faible proportion de PBT monoxanthate, toutes les chaînes du PBT **3** portent la fonctionnalité terminale xanthate susceptible de contrôler la polymérisation RAFT/MADIX des monomères retenus dans cette étude.

2.2 Méthode B - Polycondensation en présence d'un limiteur de chaîne hydroxy-xanthate

Seuls quelques groupes de recherche ont eu recours à l'utilisation d'un limiteur de chaîne dans la synthèse de polymères téléchéliques amorçeurs de PRDR.^{47,48} Du polycarbonate (PC) dibromoisobutyrate, obtenu à partir d'un composé hydroxy-bromoisobutyrate, a servi d'amorceur ATRP dans la polymérisation du styrène.⁴⁷ Des copolymères à bloc linéaires et branchés à base de PC et de PS ont ainsi pu être préparés. Une autre approche pour accéder à des copolymères PS-*b*-PC-*b*-PS a été de réaliser la polymérisation du styrène par NMP directement sur le limiteur de chaîne et d'opérer ensuite la polycondensation.⁴⁸

Dans notre cas, l'utilisation d'un limiteur de chaîne hydroxy-xanthate est une voie de synthèse avantageuse pour la préparation de PBT dixanthate, notamment en grande quantité. En effet, la précédente méthode A requiert des conditions de synthèse toxiques, coûteuses et énergétiques, puisque les réactions de transformation ont lieu inévitablement dans le 1,1,2,2-TCE à 65°C étant donné qu'elles se font sur les extrémités de chaîne du squelette PBT, insoluble dans la plupart des solvants organiques à température ambiante.

Une stratégie de synthèse alternative est d'opérer la chimie de transformation de la fonctionnalité hydroxyle en fonctionnalité xanthate directement sur le monomère butane-1,4-diol, soluble à température ambiante dans des solvants organiques plus usuels. Celle-ci donne lieu à l'obtention d'un limiteur de chaîne **5** comprenant une fonctionnalité hydroxyle réactive dans la polycondensation et une fonctionnalité xanthate qui termine les chaînes du PBT en croissance. Le PBT dixanthate peut ainsi être obtenu en une seule étape de synthèse (cf. schéma 2.4).

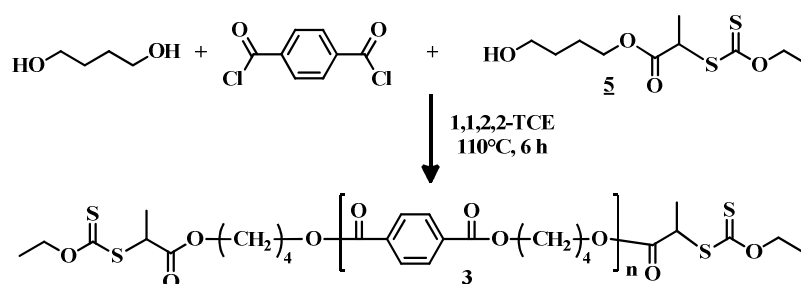


Schéma 2.4 : Synthèse du PBT dixanthate en présence du limiteur de chaîne hydroxy-xanthate **5**.

2.2.1 Synthèse du limiteur de chaîne hydroxy-xanthate

La synthèse du limiteur de chaîne hydroxy-xanthate a été réalisée en s'inspirant de modes opératoires établis sur des agents similaires^{6,39} selon le schéma réactionnel suivant.

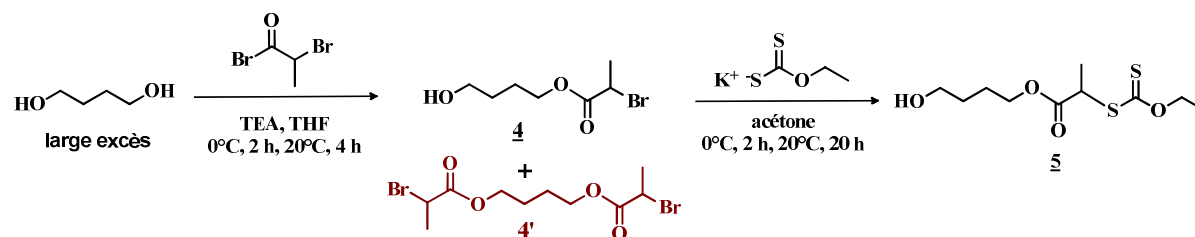


Schéma 2.5 : Stratégie de synthèse du limiteur de chaîne hydroxy-xanthate **5**.

Dans la première étape de synthèse, la transformation ne doit porter que sur l'une des deux fonctions hydroxyles du butane-1,4-diol. Un large excès de diol est alors nécessaire pour former préférentiellement l'intermédiaire monobromé **4**, au détriment du composé dibromé **4'**. La proportion molaire de ces deux composés, déterminée par RMN ¹H, est régie par le rapport de concentration entre le butane-1,4-diol et le bromure de 2-bromopropanoyle comme indiqué sur la figure 2.7 ci-dessous.

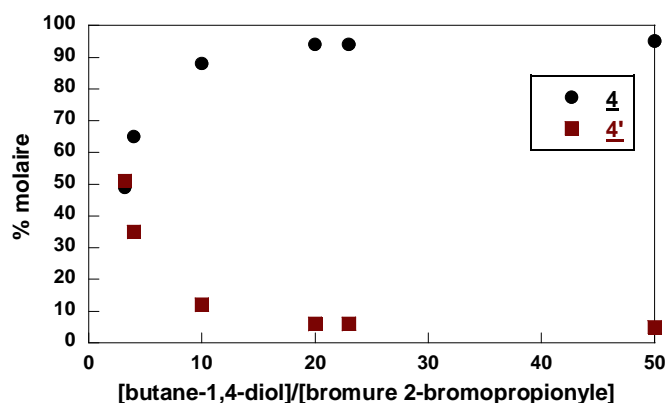


Figure 2.7 : Pourcentage molaire des composés **4** et **4'** en fonction du rapport stoechiométrique initial.

Dix équivalents de butane-1,4-diol sont nécessaires pour former plus de 80 % de composé monobromé et l'augmentation du nombre d'équivalents jusqu'à cinquante conduit malgré tout à la formation d'une faible proportion (4 %) de composé dibromé. Le juste compromis entre une obtention majoritaire du composé monobromé et une utilisation modérée de butane-1,4-diol, est de travailler avec 20 équivalents de butane-1,4-diol. Dans ces conditions, le produit brut récupéré en fin de réaction, après élimination de l'excès de butane-1,4-diol par lavage à l'eau, contient 6 % de composé dibromé **4'**. Les composés **4** et **4'** sont finalement isolés par chromatographie en phase liquide préparative en utilisant le mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (65/35 % vol.) en tant qu'éluant. Le rendement total de cette étape de synthèse est de 74 %.

La seconde étape de transformation se réalise facilement dans l'acétone à température ambiante avec 1,3 équivalent de sel de potassium de l'acide *O*-éthyl xanthique et conduit à 100 % de conversion et un rendement après purification de 95 %.

La spectroscopie RMN confirme la pureté du produit obtenu. Les spectres RMN ^1H des composés **4** et **5** sont reportés en annexe A8 avec l'intégration des signaux correspondants. Les signaux **e** et **f**, caractéristiques des protons du groupement bromopropanoate de **4**, sont déplacés de 4,35 à 4,28 ppm et de 1,80 à 1,50 ppm respectivement après substitution de la fonctionnalité xanthate. Les protons **g** et **h** caractéristiques du groupement *O*-éthyl xanthate sont également apparus à 4,53 et 1,33 ppm.

La synthèse du limiteur de chaîne a été réalisée dans des conditions plus douces que celles des réactions de fonctionnalisation du PBT et présente l'avantage d'être facilement extrapolable à plus grande échelle.

2.2.2 Synthèse du PBT dixanthate. Polycondensation one-pot

2.2.2.1 Mise au point des conditions expérimentales

Dans cette étape, le composé hydroxy-xanthate **5** a été employé en tant que limiteur de chaîne dans la polycondensation entre le butane-1,4-diol et le chlorure de téréphtaloyle dans le but de terminer les chaînes en croissance par la fonctionnalité xanthate (cf. schéma 2.4). La réaction a eu lieu en solution dans le 1,1,2,2-TCE à 110°C pendant 6 heures.

L'utilisation d'une base, servant à piéger l'acide chlorhydrique formé en cours de réaction, a été étudiée. Il est apparu que la pyridine, employée notamment dans la synthèse du PBT dihydroxyle (cf. § 2.1.1), réagissait avec le limiteur de chaîne **5**, provoquant des réactions parasites et une perte de contrôle des masses et des extrémités de chaînes. La fonctionnalité xanthate du composé **5** est en effet instable en milieu nucléophile. Dans un premier temps, des bases moins nucléophiles que la pyridine car plus encombrées, telles que la triéthylamine (TEA) ou la N,N-diméthylaniline (DMA) ont été testées. Finalement, quelle que soit la base sélectionnée, celle-ci réagit avec le limiteur de chaîne **5** et ce également en présence du chlorure de téréphtaloyle avec lequel le composé **5** pourrait réagir préférentiellement. Le tableau 2.4 reporte les réactions ayant lieu entre les différents réactifs. Les domaines grisés révèlent la présence de réactions parasites.

Tableau 2.4 : Test de réactivité entre les réactifs présents dans la polycondensation one-pot du PBT.

Limiteur de chaîne 5	butane-1,4-diol	chlorure de téréphtaloyle	TEA	pyridine	DMA	Réaction
✓			✓			Oui
✓				✓		Oui
✓					✓	Oui
✓	✓					Non
✓		✓	✓			Oui
✓		✓		✓		Oui
✓		✓			✓	Oui
	✓	✓				Oui
✓		✓				Oui
✓	✓	✓				Oui

Test réalisés à 110°C, pendant 6 heures dans le 1,1,2,2-TCE dans le cas où tous les réactifs sont introduits initialement dans le réacteur.

Les résultats les plus concluants sont finalement les essais réalisés en l'absence de base où la réaction entre les fonctionnalités hydroxyles et chlorure d'acides a bien lieu.

2.2.2.2 Contrôle du DP_n et des extrémités de chaîne

L'égalité entre les concentrations des fonctionnalités hydroxyles, contenues dans le butane-1,4-diol et le limiteur de chaîne **5**, et des fonctionnalités chlorures d'acyle est requise pour obtenir des extrémités de chaînes xanthates. Le degré de polymérisation DP_n est régi par le rapport stœchiométrique q entre le limiteur de chaîne **5** et le butane-1,4-diol (BTDiOH) selon la relation de Carothers suivante :

$$DP_n = \frac{2+3q}{q} \text{ avec } q = \frac{n_5}{2n_{BTDiOH}} \quad (2.5)$$

Plusieurs essais ont été réalisés en faisant varier le rapport q . Le tableau 2.5 présente les résultats obtenus. L'allure des chromatogrammes RI (figure 2.8) atteste des bonnes conditions d'éluion des homopolymères PBT.

Tableau 2.5 : Caractérisation des PBTs dixanthates (**P**) obtenus à partir de la méthode B à $T = 110^\circ\text{C}$ et $t = 6$ heures.

P	q^a	$DP_{n\text{ th}}^b$	$M_{n\text{ th}}^c$ (g.mol ⁻¹)	$DP_{n\text{ RMN}}$	$M_{n\text{ RMN}}^d$ (g.mol ⁻¹)	$M_{n\text{ SEC}}^e$ (g.mol ⁻¹)	\bar{D}^e
P1	0,38	8	2 261	8	2 136	2 300	1,27
P2	0,24	12	2 972	9	2 356	3 150	1,36
P3	0,18	14	3 567	10	2 642	3 400	1,43
P4	0,12	19	4 666	12	3 192	3 550	1,55
P5	0,05	43	9 831	26	6 162	5 050	1,64

^a $q = n_5/2n_{BTDiOH}$. ^b $DP_{n\text{ th}} = (2 + 3q)/q$. ^c $M_{n\text{ th}} = 220*DP_{n\text{ th}} + 442$. ^d $M_{n\text{ RMN}} = 220*DP_{n\text{ RMN}} + 442$. ^e détermination par CES-RI dans le chloroforme/acide dichloroacétique (93/7 % vol.) avec un étalonnage PS.

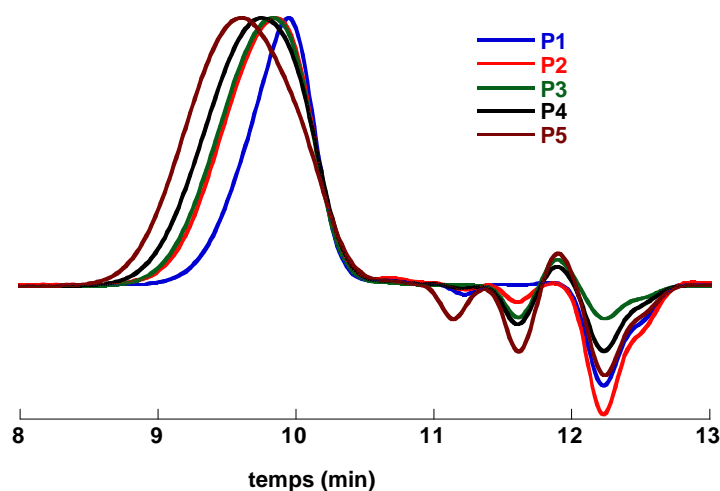


Figure 2.8 : Chromatogrammes RI des PBTs dixanthates obtenus à partir de la méthode B.

Copolymères triblocs à bloc central PBT

Les résultats confirment la tendance induite par l'équation de Carothers où une diminution du rapport stœchiométrique q conduit à une augmentation des masses molaires. Les valeurs des M_n expérimentales, dont l'incertitude est équivalente à celle de la partie 2.1.1.3, sont proches des valeurs théoriques. Néanmoins l'écart entre les masses s'accroît et les dispersités augmentent lorsque des plus hauts degrés de polymérisation sont visés ce qui est révélateur d'une perte de contrôle.

Concernant le contrôle des extrémités de chaîne, les analyses RMN ^1H et ^{13}C des PBTs P1, P2, P3 et P4 délivrent des spectres identiques à ceux du PBT dixanthate **3**, issu de la méthode A (cf. annexe A9 pour les spectres RMN de P2). Ces analyses révèlent la présence majoritaire de la fonctionnalité *O*-éthyl xanthate en bout de chaîne ainsi qu'une très faible proportion de bouts de chaîne hydroxyles, identifiés par un triplet à 3,75 ppm, caractéristique des protons situés en position α de la fonctionnalité hydroxyle. Le signal relatif aux carbones correspondants n'apparaît pas en RMN ^{13}C .

L'analyse par spectrométrie de masse MALDI-TOF confirme que les bouts de chaîne sont majoritairement fonctionnalisés xanthate car les quatre populations identifiées sur le spectre de masse (cf. figure 2.9) portent au moins une fonction xanthate. La population majoritaire est constituée de chaîne PBT comprenant deux extrémités xanthates (population 3a). Les populations 3b et 3c identifiées sur le spectre de masse MALDI-TOF du PBT **3**, issu de la méthode A, sont également révélées pour le PBT **3**, issu de la méthode B. Seule la quatrième population diffère avec la présence d'un bout de chaîne xanthate et d'un bout de chaîne hydroxyle en accord avec les observations de la spectroscopie RMN.

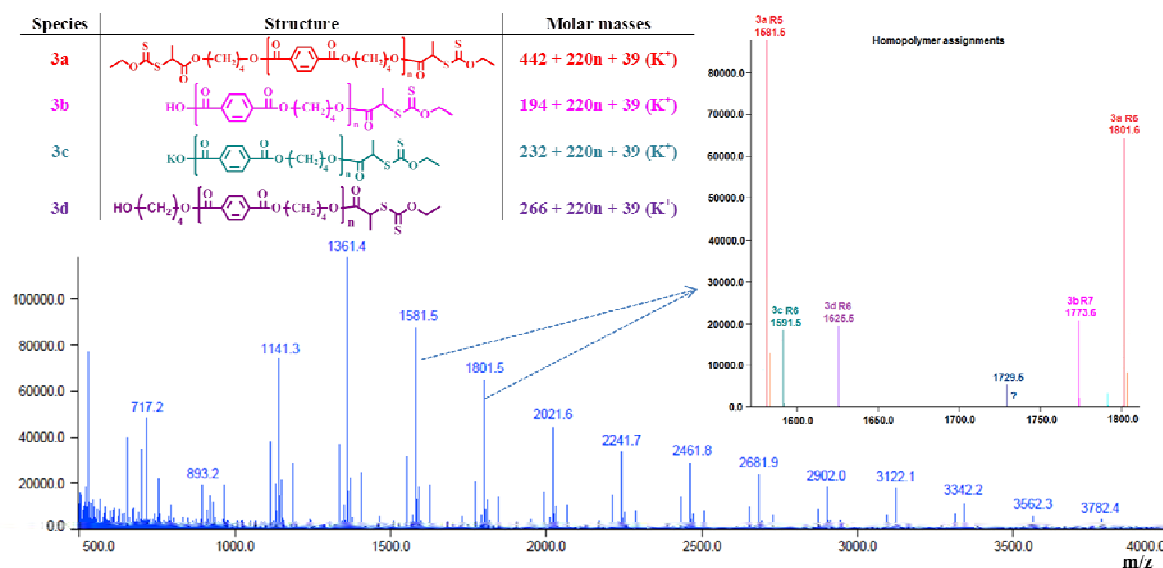


Figure 2.9 : Spectre de masse MALDI-TOF en mode réflectron du PBT dixanthate P2 issu de la méthode B après application de la procédure déisotopique.

Les deux stratégies de synthèse A et B ont prouvé leur capacité à contrôler les extrémités de chaînes O-éthyl xanthates d'un PBT de faible masse molaire (comprise entre 1 000 et 4 000 g.mol⁻¹). La spectroscopie RMN couplée à la spectrométrie de masse MALDI-TOF ont révélé l'existence majoritaire de chaînes PBT à double terminaison xanthate et la présence d'au moins une fonctionnalité terminale xanthate sur toutes les chaînes du PBT. Celui-ci constitue ainsi un bon agent de transfert RAFT/MADIX susceptible de contrôler la polymérisation RAFT/MADIX des monomères retenus dans cette étude.

L'agent de transfert RAFT/MADIX de type PBT préparé par la méthode A sera noté PBT_A et celui préparé par la méthode B sera noté PBT_B. L'aptitude de ces deux homopolymères à contrôler la polymérisation RAFT/MADIX de monomères acrylates et acrylamides va être testée en procédé batch et semi-batch dans le but d'accéder à des copolymères triblocs à bloc central PBT.

3. Synthèse de copolymères triblocs à bloc central PBT par polymérisation RAFT/MADIX

L'objectif premier de cette partie est de préparer l'additif A8 PDMAm-*b*-PBT-*b*-PDMAm de structure chimique *a priori* appropriée à la mise en forme de poudre de PBT. Il est effectivement constitué d'un bloc hydrophobe totalement compatible avec le PBT que l'on souhaite émulsionner et de blocs hydrosolubles PDMAm visant à solubiliser dans l'eau la phase continue du système en sortie d'extrudeuse et assurer le processus de délitage en poudre de la phase PBT (cf. chapitre 1, § 2.1). Le contrôle de la polymérisation RAFT/MADIX de monomères acryliques et acrylamides hydrophobes en présence des agents de transfert PBT_A et PBT_B sera évalué pour valider la stratégie de synthèse adoptée et les conditions de caractérisation.

3.1 Synthèse en procédé batch

3.1.1 Mise au point des conditions expérimentales

▪ Etude du transfert au solvant

Le choix du solvant de polymérisation est limité puisque l'agent de transfert RAFT/MADIX PBT dixanthate est insoluble dans la plupart des solvants usuels. Le 1,1,2,2-TCE dissout l'agent de transfert à une température supérieure à 65°C avec néanmoins un seuil de solubilité de 0,1 g/mL.

Des études préalables ont été menées pour voir si le taux élevé et inéluctable de 1,1,2,2-TCE n'avait pas d'influence sur le contrôle des masses des blocs externes. Pour ce faire, des homopolymérisations de monomères acryliques (acrylate de *n*-butyle et acrylate de *tertio*-butyle) et acrylamide (N,N'-diméthylacrylamide) ont été réalisées dans le 1,1,2,2-TCE en présence de l'agent de contrôle Rhodixan A₁, dont la structure est très voisine de celle des extrémités de chaîne du PBT dixanthate.

Pour chaque monomère l'extrait sec (ES) a été modifié en opérant avec des conditions d'amorçage $[AIBN]_0/[M]_0$, et des rapports $[M]_0/[XA_1]_0$ identiques. Le tableau 2.6 présente les résultats obtenus. Les valeurs des masses molaires expérimentales sont très proches des valeurs théoriques et les valeurs des dispersités restent similaires quelle que soit la quantité de 1,1,2,2-TCE utilisée. Ces résultats montrent que les réactions de transfert au 1,1,2,2-TCE ne perturbent pas le contrôle des masses molaires des P(*n*-BA), P(*t*-BA) et PDMAm proches de 10 000 g.mol⁻¹. La polymérisation du *n*-BA, *t*-BA, DMAm et *t*-BA (de réactivité voisine de celle du DMAm) à faible extrait sec dans le 1,1,2,2-TCE en présence du PBT dixanthate ne sera donc pas impactée par le transfert au solvant.

Tableau 2.6 : Influence de la concentration en 1,1,2,2-TCE sur les grandeurs macromoléculaires dans la synthèse des homopolymères P(*n*-BA), P(*t*-BA) et PDMAm en présence du Rhodixan A₁, à T = 70°C avec $[AIBN]_0/[M]_0 = 0,004$.

Homopolymère	ES (%) ^a	temps (heure)	Conversion ^b	M _{n th} ^c (g.mol ⁻¹)	M _{n CES} ^d (g.mol ⁻¹)	Đ ^d
P(<i>n</i> -BA) 1	100	4	0,98	9 650	8 400	1,66
P(<i>n</i> -BA) 2	70		0,99	9 100	8 900	1,54
P(<i>n</i> -BA) 3	50		0,99	9 300	9 200	1,73
P(<i>n</i> -BA) 4	25		0,97	9 350	9 300	1,75
P(<i>t</i> -BA) 1	100	4	0,90	9 050	6 400	1,78
P(<i>t</i> -BA) 2	70		0,96	8 000	8 000	1,83
P(<i>t</i> -BA) 3	50		0,99	8 350	8 200	1,55
P(<i>t</i> -BA) 4	25		0,96	8 100	7 800	1,75
PDMAm 1	70	6	0,86	8 750	6 350 (11 450) ^e	1,41
PDMAm 2	50		0,99	10 050	6 750 (11 650) ^e	1,57
PDMAm 3	25	24	0,99	10 050	6 200 (10 850) ^e	1,68
PDMAm 4	15		0,94	9 550	6 900 (11 500) ^e	1,51

^a ES = $100 \cdot m_M / (m_M + m_{XA1} + m_{1,1,2,2-TCE})$. ^b détermination par RMN ¹H dans CDCl₃. ^c M_{n th} = $([M]_0/[XA_1]_0) \cdot conv \cdot MW(M) + M_{XA1}$. ^d détermination par CES-RI dans le THF avec un étalonnage PS. ^e détermination par CES-MALS dans le THF avec dn/dc = 0,114.

▪ Choix des conditions opératoires

Afin de juger du contrôle des agents de transfert PBT_A et PBT_B dans la polymérisation des monomères acryliques (*n*-BA et *t*-BA) et acrylamides (DMAm et *t*-BA_m), plusieurs degrés de polymérisation ont été visés en faisant varier le rapport $[M]_0/[PBT]_0$. Les conditions d'amorçage sont identiques et ont été fixées à $[AIBN]_0/[M]_0 = 0,005$ pour chaque système. La polymérisation a lieu en solution dans le 1,1,2,2-TCE à 70°C afin d'assurer la solubilisation totale du PBT dixanthate. La quantité de solvant utilisée varie en fonction des masses visées. Plus la masse visée est élevée, plus la concentration en agent PBT RAFT/MADIX est faible et moins il est nécessaire d'ajouter de solvant. Pour l'ensemble des essais présentés dans le tableau 2.7, l'extrait sec varie de 10 à 30 %. Dans ces conditions, le milieu réactionnel est homogène tout au long de la polymérisation aussi bien pour les blocs hydrophobes P(*n*-BA), P(*t*-BA) et P(*t*-BA_m) que pour le bloc hydrophile PDMAm.

Copolymères triblocs à bloc central PBT

Tableau 2.7 : Conditions opératoires de la polymérisation RAFT/MADIX des monomères *n*-BA, *t*-BA, *t*-BA_m et *t*-DMA_m à partir des agents PBT_A et PBT_B à T = 70°C avec [AIBN]₀/[M]₀ = 0,005.

Tribloc	temps (heure)	[PBT] ₀ /[AIBN] ₀	conversion ^a	M _{n th} ^b (g.mol ⁻¹)
P(<i>n</i> -BA)-PBT _A -P(<i>n</i> -BA) 1		10,9		3 350
P(<i>n</i> -BA)-PBT _A -P(<i>n</i> -BA) 2	24	4,1	0,99	8 400
P(<i>n</i> -BA)-PBT _A -P(<i>n</i> -BA) 3		1,9		12 000
P(<i>n</i> -BA)-PBT _B -P(<i>n</i> -BA) 1		6,8		6 150
P(<i>t</i> -BA)-PBT _A -P(<i>t</i> -BA) 1		4,1	0,93	7 150
P(<i>t</i> -BA)-PBT _A -P(<i>t</i> -BA) 2	24	2,1	0,95	11 950
P(<i>t</i> -BA)-PBT _B -P(<i>t</i> -BA) 1		13,7	0,99	4 300
P(<i>t</i> -BA)-PBT _B -P(<i>t</i> -BA) 2		6,7	0,99	6 100
P(<i>t</i> -BA)-PBT _B -P(<i>t</i> -BA) 3	4	3,8	0,88	7 400
P(<i>t</i> -BA _m)-PBT _A -P(<i>t</i> -BA _m) 1		9,1		5 000
P(<i>t</i> -BA _m)-PBT _A -P(<i>t</i> -BA _m) 2		4,0		6 650
P(<i>t</i> -BA _m)-PBT _A -P(<i>t</i> -BA _m) 3	6	2,1	0,99	11 850
P(<i>t</i> -BA _m)-PBT _B -P(<i>t</i> -BA _m) 1		10,4		3 450
P(<i>t</i> -BA _m)-PBT _B -P(<i>t</i> -BA _m) 1		7,9		5 900
PDMA _m -PBT _A -PDMA _m 1		9,0		4 850
PDMA _m -PBT _A -PDMA _m 2		4,0		7 600
PDMA _m -PBT _A -PDMA _m 3	24	2,1	0,99	12 000
PDMA _m -PBT _B -PDMA _m 1		8,9		3 850
PDMA _m -PBT _B -PDMA _m 2		4,0		5 950

^a détermination par RMN ¹H dans C₂D₂Cl₄. ^b M_{n th} = [M]₀/[PBT]₀*conv*MW(M) + M_{n RMN PBT}

Les conditions d'amorçage, de dilution et les temps de réaction sélectionnés ont permis de convertir quasiment totalement les différents monomères (cf. tableau 2.7). Concernant le contrôle des masses, des études ont été menées pour établir des bonnes conditions d'analyses.

3.1.2 Caractérisation par chromatographie d'exclusion stérique

▪ Mise au point des conditions d'analyse - étude de solubilité

Il a été montré précédemment que l'ajout d'une faible proportion d'acide dichloroacétique dans le chloroforme permettait de solubiliser totalement le bloc seul PBT à température ambiante. L'allure des chromatogrammes dans l'éluant chloroforme/acide dichloroacétique (93/7 % vol.) valide les très bonnes conditions d'éluion de l'homopolymère PBT (cf. 2.1.2.3).

En vue d'établir des conditions d'éluion également appropriées à la caractérisation des copolymères à blocs, une étude de solubilité a été menée par RMN ^1H . La fraction molaire du bloc PBT dans le tribloc ($x_{\text{PBT exp}}$) a été déterminée en comparant l'intégration de deux signaux distincts caractéristiques de protons de l'unité de répétition de chacun des blocs. A titre d'exemple, la figure 2.10 reporte les spectres RMN ^1H de deux triblocs P(*n*-BA)-*b*-PBT-*b*-P(*n*-BA) dans le chloroforme deutéré seul et dans le mélange chloroforme deutéré/acide dichloroacétique.

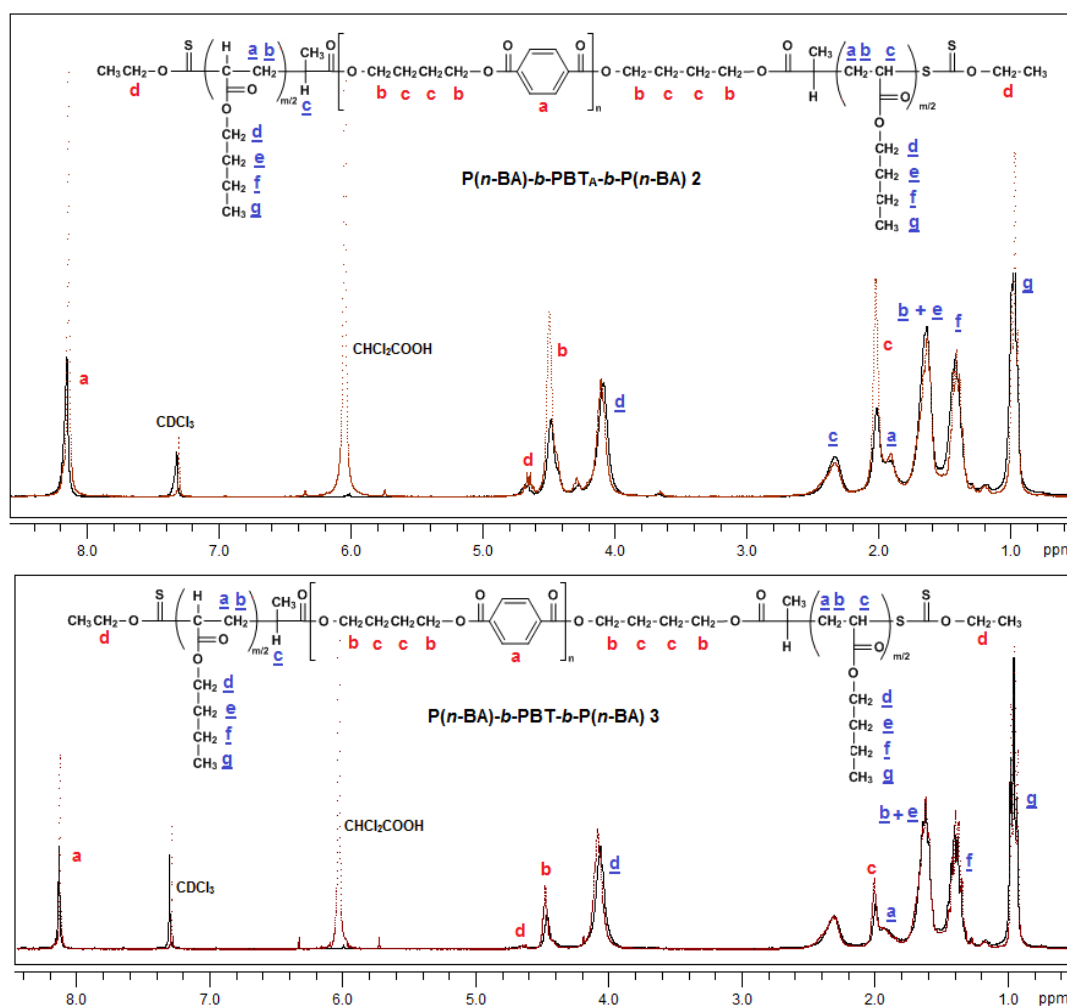


Figure 2.10 : Spectres RMN ^1H de triblocs P(*n*-BA)-*b*-PBT-*b*-P(*n*-BA) dans CDCl_3 (ligne pleine) et dans $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_2\text{COOH}$ (en pointillé).

Copolymères triblocs à bloc central PBT

Pour ce copolymère à bloc, la fraction molaire $x_{\text{PBT exp}}$ a été déterminée en comparant l'intégration du signal **d** caractéristique des deux protons de l'unité de répétition du bloc P(*n*-BA) avec l'intégration du signal **a** correspondant aux quatre protons aromatiques de l'unité répétitive du bloc PBT. En superposant les spectres dans les deux solvants, il est montré que tous les signaux **a**, **b**, **c**, **d**, **e**, **f** and **g**, caractéristiques des protons du bloc P(*n*-BA) se superposent alors qu'une extinction partielle des signaux **a**, **b** et **c** correspondant aux protons du bloc PBT est observée dans le chloroforme seul. Cette extinction diminue lorsque la fraction massique du P(*n*-BA) dans le copolymère à bloc augmente ($M_{\text{P}(n\text{-BA})\text{-}b\text{-PBT}_A\text{-}b\text{-P}(n\text{-BA})\text{ }3} > M_{\text{P}(n\text{-BA})\text{-}b\text{-PBT}_A\text{-}b\text{-P}(n\text{-BA})\text{ }2}$). Ainsi la présence du P(*n*-BA) permet de solubiliser partiellement le bloc PBT dans le chloroforme pur.

Les fractions molaires du PBT dans CDCl_3 ($x_{\text{PBT exp CDCl}_3}$) et dans $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_2\text{COOH}$ ($x_{\text{PBT exp mélange}}$) ont été comparées aux valeurs théoriques (cf. tableau 2.8). Il est montré que pour tous les triblocs, $x_{\text{PBT exp CDCl}_3}$ est inférieur à $x_{\text{PBT exp mélange}}$, très proche des valeurs théoriques. L'ajout d'une faible proportion d'acide dichloroacétique dans le chloroforme s'est révélé nécessaire pour assurer la solubilisation moléculaire totale des copolymères à blocs.

Tableau 2.8 : Etude de solubilité des triblocs préparés par polymérisation RAFT/MADIX des monomères *n*-BA et *t*-BA, *t*-BA_m et DMA_m à partir de l'agent de transfert PBT_A.

Copolymère tribloc	$M_{n \text{ th}}^a$ (g.mol ⁻¹)	$x_{\text{PBT th}}^b$	$x_{\text{PBT exp mélange}}^c$	$x_{\text{PBT exp CDCl}_3}^d$
P(<i>n</i> -BA)-PBT _A -P(<i>n</i> -BA) 2	8 400	0,20	0,18	0,13
P(<i>n</i> -BA)-PBT _A -P(<i>n</i> -BA) 3	12 000	0,13	0,13	0,10
P(<i>t</i> -BA)-PBT _A -P(<i>t</i> -BA) 1	7 150	0,24	0,22	0,15
P(<i>t</i> -BA)-PBT _A -P(<i>t</i> -BA) 2	11 950	0,13	0,11	0,07
P(<i>t</i> -BA _m)-PBT _A -P(<i>t</i> -BA _m) 1	5 000	0,37	0,34	0,28
P(<i>t</i> -BA _m)-PBT _A -P(<i>t</i> -BA _m) 2	6 650	0,26	0,24	0,22
P(<i>t</i> -BA _m)-PBT _A -P(<i>t</i> -BA _m) 3	11 850	0,13	0,10	0,08
PDMA _m -PBT _A -PDMA _m 1	4 850	0,32		
PDMA _m -PBT _A -PDMA _m 2	7 600	0,18		
PDMA _m -PBT _A -PDMA _m 3	12 000	0,10		

^a $M_{n \text{ th}} = [M]_0/[PBT]_0 \cdot \text{conv} \cdot \text{MW}(M) + M_{n \text{ RMN PBT}}$. ^b $x_{\text{PBT}} = w_{\text{PBT}} / (w_{\text{PBT}} + 220 \cdot (1 - w_{\text{PBT}}) / \text{MW}(M))$. $w_{\text{PBT}} = m_{\text{PBT}} / (m_{\text{PBT}} + \text{conv} \cdot m_M)$. ^c détermination par RMN ¹H dans $\text{CDCl}_3/\text{CHCl}_2\text{COOH}$. ^d détermination par RMN ¹H dans CDCl_3 .

■ Caractérisation des copolymères à blocs à base de polyacrylate

Le tableau 2.9 présente les caractéristiques macromoléculaires des triblocs à base de P(*n*-BA) et P(*t*-BA). Les valeurs expérimentales de M_n des triblocs, préparés à partir des agents de transfert PBT_A et PBT_B, sont conformes aux estimations théoriques pour une polymérisation contrôlée. La superposition des chromatogrammes (cf. figure 2.11) valident les très bonnes conditions d'éluion. Les chromatogrammes des triblocs sont déplacés vers les valeurs de M_n plus élevées par rapport au premier bloc PBT. De plus, les distributions sont monomodales. Ces résultats montrent que les agents de transfert PBT_A et PBT_B, sont capables de contrôler la polymérisation RAFT/MADIX des monomères acrylates *n*-BA et *t*-BA.

Tableau 2.9 : Caractéristiques macromoléculaires des triblocs à bloc central PBT et blocs externes polyacrylates préparés à partir des agents de transfert PBT_A et PBT_B.

Polymère	$M_{n\ th}^a$ (g.mol ⁻¹)	$M_{n\ CES}^b$ (g.mol ⁻¹)	\mathcal{D}^b
PBT _A		3 500	1,32
PBT _B		3 150	1,36
P(<i>n</i> -BA)- <i>b</i> -PBT _A - <i>b</i> -P(<i>n</i> -BA) 1	3 350	4 900	1,48
P(<i>n</i> -BA)- <i>b</i> -PBT _A - <i>b</i> -P(<i>n</i> -BA) 2	8 400	9 800	1,92
P(<i>n</i> -BA)- <i>b</i> -PBT _A - <i>b</i> -P(<i>n</i> -BA) 3	12 000	14 450	2,51
P(<i>n</i> -BA)- <i>b</i> -PBT _B - <i>b</i> -P(<i>n</i> -BA) 1	6 150	5 350	1,53
P(<i>t</i> -BA)- <i>b</i> -PBT _A - <i>b</i> -P(<i>t</i> -BA) 1	7 150	8 300	1,66
P(<i>t</i> -BA)- <i>b</i> -PBT _A - <i>b</i> -P(<i>t</i> -BA) 2	11 950	12 400	2,07
P(<i>t</i> -BA)- <i>b</i> -PBT _B - <i>b</i> -P(<i>t</i> -BA) 1	4 300	4 150	1,48
P(<i>t</i> -BA)- <i>b</i> -PBT _B - <i>b</i> -P(<i>t</i> -BA) 2	6 100	5 600	1,50
P(<i>t</i> -BA)- <i>b</i> -PBT _B - <i>b</i> -P(<i>t</i> -BA) 3	7 400	6 450	1,72

^a $M_{n\ th} = [M]_0/[PBT]_0 * conv * MW(M) + M_{n\ RMN\ PBT}$. ^b détermination par CES-RI dans CHCl₃/CHCl₂COOH (93/7 % vol.) avec un étalonnage PS.

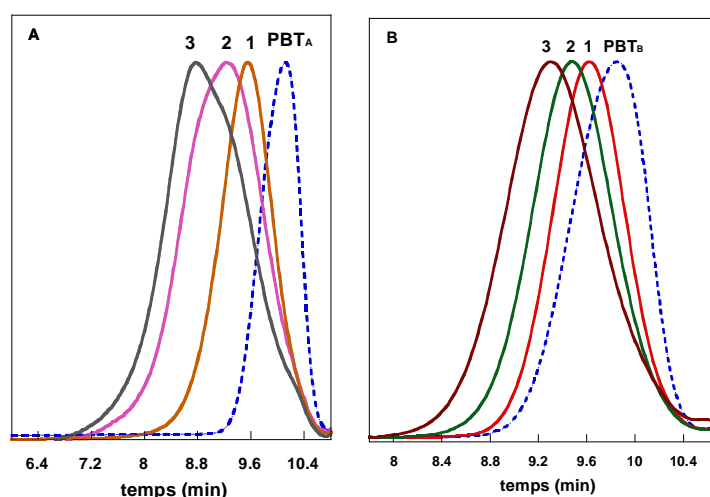


Figure 2.11 : Chromatogrammes délivrés par le détecteur RI de l'agent de transfert PBT_A (A, pointillé) et des triblocs à base de P(*n*-BA) (A, trait plein) et de l'agent de transfert PBT_B (B, pointillé) et des triblocs à base de P(*t*-BA) (B, trait plein).

Les valeurs de dispersité \mathcal{D} des triblocs augmentent avec la masse du bloc polyacrylate, c'est-à-dire lorsque la concentration en agent de contrôle RAFT/MADIX diminue (cf. tableau 2.9). Ceci peut être dû en partie à une augmentation des phénomènes de terminaison par recombinaison irréversibles où la masse des triblocs est doublée ce qui élargit fortement la distribution. La présence de diblocs PBT-Polyacrylate ajoutée à celle des triblocs, due à la contamination du PBT dixanthate par une faible proportion de PBT monoxanthate, révélée par les analyses MALDI-TOF (cf. § 2.1.2.3 et § 2.2.2.2), peut également expliquer l'élargissement de la distribution.

▪ Caractérisation des copolymères à blocs à base de polyacrylamides

Les chromatogrammes des triblocs à base de polyacrylamides sont également déplacés vers les valeurs de M_n plus élevées par rapport au premier bloc PBT (cf. figure 2.12). Néanmoins, une forte traînée est observée dans la région des masses les plus élevées lorsque l'analyse est réalisée dans le mélange chloroforme/acide dichloroacétique (93/7 % vol). Ceci est probablement dû à une agrégation partielle des chaînes provoquée par la présence d'acide dans l'éluant et à des interactions possibles entre l'acide et les groupements amides.

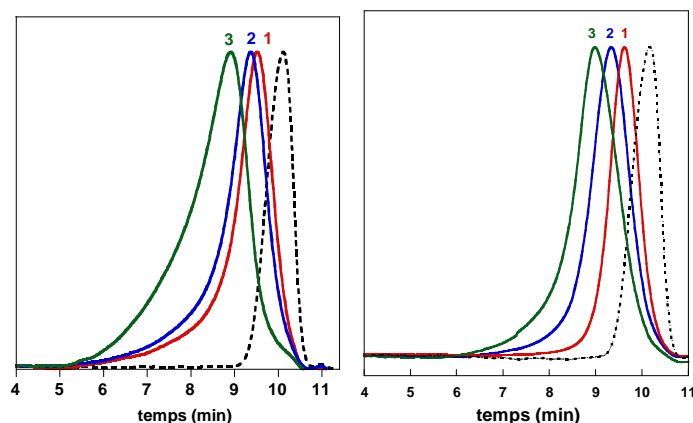


Figure 2.12 : Chromatogrammes délivrés par le détecteur RI de l'agent de transfert PBT_A (pointillé) et des triblocs à base de $P(t-BAm)$ (gauche) et des triblocs à base de $PDMAm$ (droite).

Les valeurs des masses sont par conséquent supérieures aux valeurs théoriques et les valeurs de \mathcal{D} sont surestimées (tableau 2.10). L'élargissement de la distribution est d'autant plus marquée que la proportion du bloc polyacrylamide dans le tribloc est élevée et lorsque les blocs externes sont constitués par le bloc $P(t-BAm)$ ($\mathcal{D} = 7,20$ pour $P(t-BAm)-PBT_A-P(t-BAm)$ 2 et $\mathcal{D} = 3,78$ pour $PDMAm-PBT_A-PDMAm$ 3).

Tableau 2.10 : Caractéristiques macromoléculaires des triblocs à bloc central PBT et blocs externes polyacrylamides préparés à partir des agents de transfert PBT_A et PBT_B.

Copolymère tribloc	$M_{n\ th}^a$ (g.mol ⁻¹)	$M_{n\ CES}^b$ (g.mol ⁻¹)	\bar{D}^b
P(<i>t</i> -BAm)-PBT _A -P(<i>t</i> -BAm) 1	5 000	9 650 (5 500) ^c	3,55 (1,78) ^c
P(<i>t</i> -BAm)-PBT _A -P(<i>t</i> -BAm) 2	6 650	12 650 (6 150) ^c	5,26 (1,88) ^c
P(<i>t</i> -BAm)-PBT _A -P(<i>t</i> -BAm) 3	11 850	26 700	7,20
P(<i>t</i> -BAm)-PBT _B -P(<i>t</i> -BAm) 1	3 450	4 350 (3 250) ^c	1,55 (1,39) ^c
P(<i>t</i> -BAm)-PBT _B -P(<i>t</i> -BAm) 1	5 900	6 100 (4 050) ^c	5,80 (1,51) ^c
PDMAm-PBT _A -PDMAm 1	4 850	9 200	1,59
PDMAm-PBT _A -PDMAm 2	7 600	14 200	2,19
PDMAm-PBT _A -PDMAm 3	12 000	21 400	3,78
PDMAm-PBT _B -PDMAm 1	3 850	4 850	1,51
PDMAm-PBT _B -PDMAm 2	5 950	6 500	1,36

^a $M_{n\ th} = [M]_0/[PBT]_0 * conv * MW(M) + M_{n\ RMN\ PBT}$. ^b détermination par CES-RI dans CHCl₃/CHCl₂COOH (93/7 % vol.) avec un étalonnage PS. ^c détermination par CES-RI dans le chloroforme avec un étalonnage PS.

Lorsque les analyses sont effectuées dans le chloroforme seul, la trainée, observée sur les chromatogrammes dans le chloroforme/acide dichloroacétique (figure 2.13 A), disparaît (figure 2.13 B). En l'absence d'acide, les valeurs de M_n sont voisines des valeurs théoriques et les valeurs de \bar{D} sont proches de celles observées avec les blocs polyacrylates dans le chloroforme/acide dichloroacétique (93/7 % vol.). Dans le chloroforme seul, il y a absence d'agrégats au niveau des blocs polyacrylamides, ce qui ne modifie pas la distribution réelle des masses des triblocs. Les conditions d'éluion sont relativement bonnes dans le chloroforme malgré la solubilisation partielle du bloc central PBT.

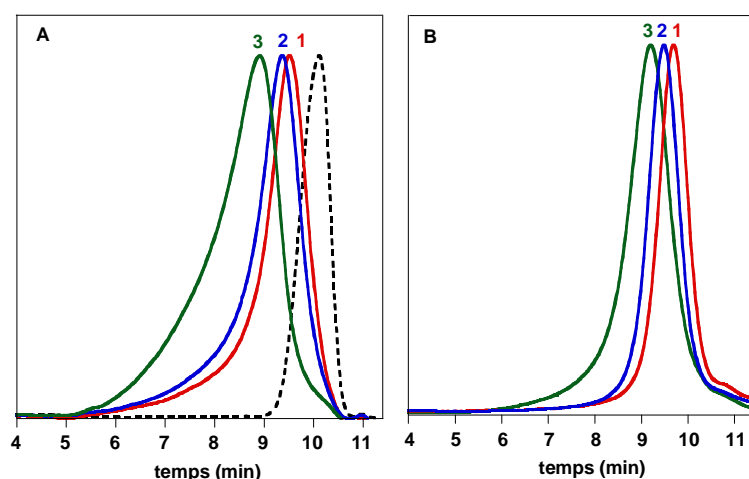


Figure 2.13 : Chromatogrammes délivrés par le détecteur RI de l'agent de transfert PBT_A (A, pointillé) et des triblocs à base de P(*t*-BAm) dans le chloroforme/acide dichloroacétique (93/7 % vol.) (A, trait plein) et dans le chloroforme seul. (B)

3.1.3 Etude cinétique

Une étude cinétique de la polymérisation RAFT/MADIX du *t*-BA en présence de l'agent de transfert PBT_B à 70°C a été menée afin d'évaluer le caractère contrôlé de la polymérisation. L'évolution des grandeurs macromoléculaires a été suivie au cours du temps. Les chromatogrammes associés aux différents points de prélèvements sont représentés sur la figure 2.14 (b). Les distributions des triblocs sont monomodales, symétriques et se déplacent vers les temps de rétention les plus faibles suite à l'augmentation des valeurs de M_n avec la conversion. Le profil d'évolution des valeurs de M_n est linéaire et proche des valeurs théoriques sauf aux premiers instants de polymérisation où les valeurs expérimentales sont légèrement au-dessus de la droite théorique (figure 2.14 (a)). Les valeurs des dispersités sont relativement élevées pour une PRDR ($1,50 < \bar{D} < 1,72$) et évoluent peu pendant la polymérisation.

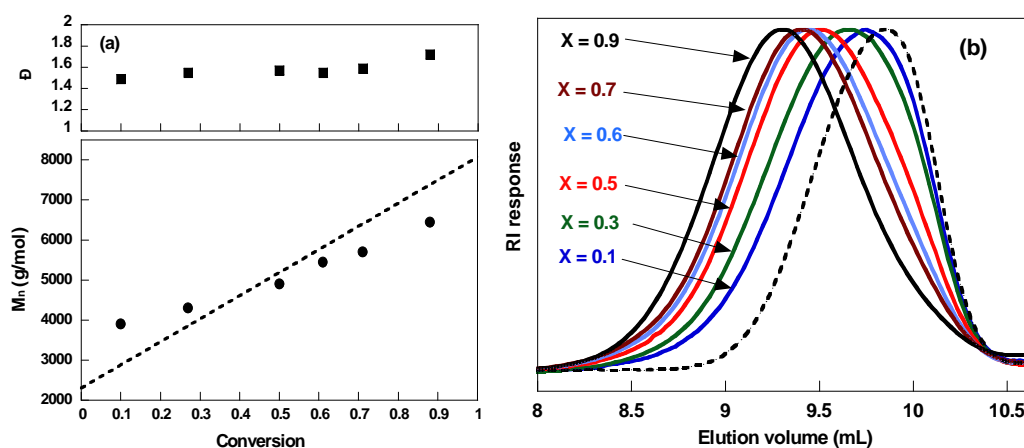


Figure 2.14 : Polymérisation RAFT/MADIX du *t*-BA en présence de l'agent de contrôle PBT_B. T = 70°C. (a) Evolution des M_n et \bar{D} avec la conversion en *t*-BA ; (b) Chromatogrammes du PBT_B (en pointillé) et des triblocs à base de *t*-BA dans le chloroforme/acide dichloroacétique (93/7 % vol.).

Ces évolutions sont typiquement celles observées lors de la polymérisation RAFT/MADIX de monomères acryliques en présence d'agent de contrôle de type *O*-éthyl xanthate.⁴⁹ $C_{tr,x} = 1,66 \pm 0,38$ et $C_{tr,PnX} = 2,5 \pm 0,2$ dans la polymérisation du *t*-BA en masse à 60°C en présence du Rhodixan A₁.⁵⁰ Ces valeurs révèlent que les transferts à l'agent et interchaîne sont relativement lents devant la propagation et expliquent le profil d'évolution des masses molaires et de dispersités.⁴¹ La structure du Rhodixan A₁ représente un excellent modèle des extrémités de chaîne du PBT_B dont la réactivité vis-à-vis du *t*-BA reste sur la même échelle que celle du Rhodixan A₁. Il est néanmoins attendu que l'agent PBT_B à double terminaison *O*-éthyl xanthate soit deux fois plus réactif que le Rhodixan A₁ étant donné que le nombre de sites de transfert est doublé.

L'ensemble des résultats révèlent que les agents de type PBT dixanthate sont des agents de transfert RAFT/MADIX adaptés à la préparation de copolymères triblocs à bloc central PBT et blocs externes polyacrylate et polyacrylamide en procédé batch.

3.2 Synthèse en procédé semi-batch

La préparation en plus grande quantité (~ 100 g) de l'additif tribloc PDMAm-PBT-PDMAm de masse $10\ 000\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ a été réalisée en procédé semi-batch, afin de pallier à la forte exothermie de la polymérisation du DMAm en procédé batch. Les conditions d'amorçage et de dilution établies en mode batch ont été conservées. L'agent de contrôle PBT_B a été initialement solubilisé dans le 1,1,2,2-TCE à 70°C puis une solution d'AIBN préalablement dégazée sous argon à température ambiante a été ajoutée au mélange. Le monomère DMAm en solution dans le 1,1,2,2-TCE a ensuite été introduit grâce à une pompe doseuse en mode semi-continu à un débit ajusté telle que la température de réaction soit contrôlée. Le profil de température observé (figure 2.15) révèle un excellent contrôle de la température au cours de la réaction. Aucune exothermie n'est observée et la valeur de la température oscille autour de 70°C.

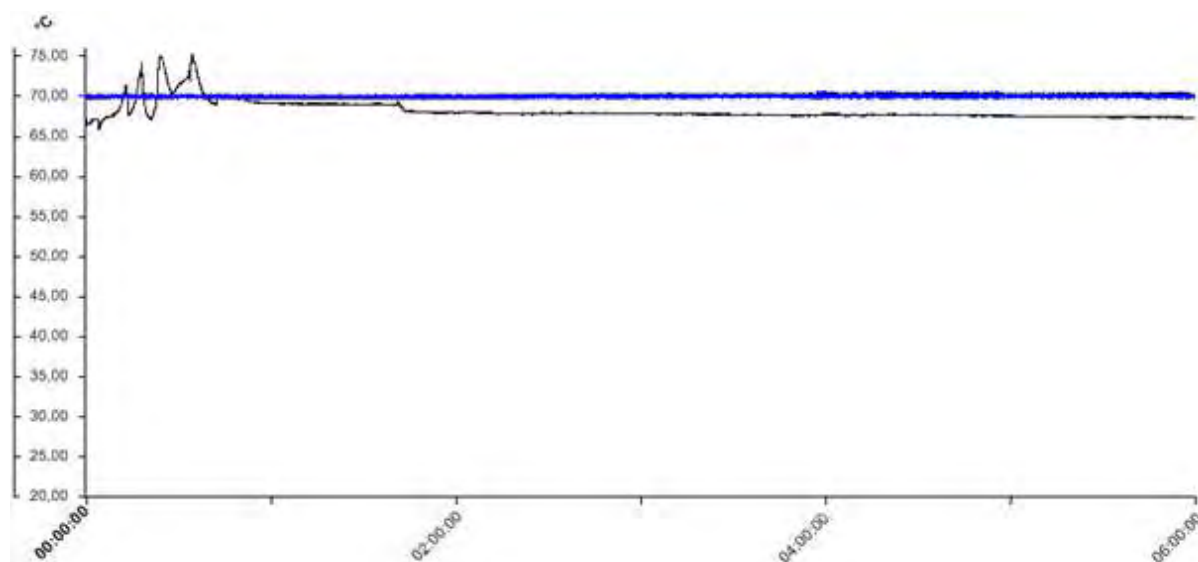


Figure 2.15 : Profil de température lors de la polymérisation semi-batch du DMAm en présence du PBT_B.

Copolymères triblocs à bloc central PBT

Les caractéristiques macromoléculaires et le chromatogramme associé au copolymère obtenu sont présentés dans le tableau 2.11 et la figure 2.16.

Tableau 2.11 : Caractéristiques macromoléculaires de l'additif A8 synthétisé en procédé semi-batch en présence de l'agent de contrôle PBT_B à T = 70°C pendant 6 heures.

$[AIBN]_0/[M]_0$	$[PBT]_0/[AIBN]_0$	ES (%) ^a	conv ^b	$M_{n\ th}^c$ (g.mol ⁻¹)	$M_{n\ CES}^d$ (g.mol ⁻¹)	\mathcal{D}^d
0,005	6.6	30	0,99	10 950	15 500	1,85

^a $ES = 100 * m_M / (m_M + m_{PBT} + m_{1,1,2,2-TCE})$. ^b détermination par RMN ¹H dans C₂D₂Cl₄. ^c $M_{n\ th} = [M]_0/[PBT]_0 * conv * MW(M) + M_{n\ RMN\ PBT}$. ^d détermination par CES-RI dans CHCl₃/CHCl₂COOH (93/7 % vol.) avec un étalonnage PS.

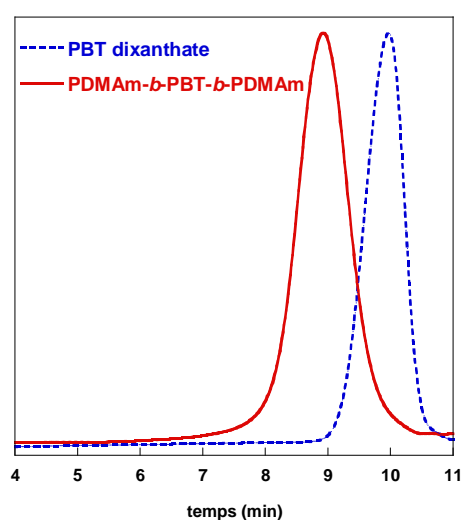


Figure 2.16 : Chromatogrammes du PBT dixanthate et du tribloc additif A8 PDMAm-PBT-PDMAm.

Le monomère DMAm a été totalement converti. L'écart entre les valeurs de M_n théorique et expérimentale est légèrement réduit par rapport au procédé batch. La présence d'une traînée dans le domaine des masses élevées surestime la valeur de $M_{n\ CES}$. Néanmoins la valeur de la dispersité ($\mathcal{D} = 2,19$) est réduite en procédé semi-batch ($\mathcal{D} = 1,85$). En effet, comme cela a déjà été relevé précédemment (cf. chapitre 1), l'introduction du monomère en semi-batch a pour effet d'activer le transfert interchaîne par une forte diminution du rapport des concentrations instantanées en monomère et chaînes dormantes.

L'accès au copolymère tribloc PDMAm-PBT-PDMAm de masse 10 000 g.mol⁻¹ en grande quantité a été rendu possible en opérant selon un procédé semi-batch. Le contrôle de la température de réaction et de la masse molaire du copolymère a été confirmé.

4. Conclusion

Cette étude a montré qu'il a été possible de préparer des copolymères triblocs comprenant un bloc central PBT et des blocs externes hydrophobes P(*n*-BA), P(*t*-BA) et P(*t*-BAm) et hydrophiles PDMAm en combinant la polycondensation à la polymérisation RAFT/MADIX. L'étape clé a été de contrôler les fonctionnalités terminales xanthates du PBT. Deux stratégies de synthèse ont été étudiées et ont prouvé leur habilité à contrôler les extrémités de chaînes *O*-éthyl xanthates de PBTs de faibles masses molaires (comprises entre 1 000 et 4 000 g.mol⁻¹). La première méthode repose sur une chimie de transformation des bouts de chaîne et la seconde, plus originale, consiste à utiliser un limiteur de chaîne portant la fonctionnalité xanthate dans le procédé de polycondensation. Les analyses par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse MALDI-TOF ont permis de révéler l'existence majoritaire de chaînes PBT à double terminaison xanthate et la présence d'au moins une fonctionnalité terminale xanthate sur toutes les chaînes du PBT, constituant ainsi un bon agent de contrôle RAFT/MADIX de type PBT. L'aptitude de celui-ci à contrôler la polymérisation de monomères acrylates et acrylamides a été vérifiée en procédé batch et semi-batch.

Ces résultats sont innovants dans le domaine de la polymérisation radicalaire par désactivation réversible puisqu'il s'agit, à ce jour, du premier exemple de préparation de copolymères triblocs comprenant un bloc polycondensat et deux blocs contrôlés par le procédé RAFT et plus particulièrement MADIX. La faisabilité de l'approche ouvre de nombreuses possibilités devant la large gamme de monomères que peut couvrir le procédé RAFT/MADIX, adapté non seulement aux monomères acrylates, acrylamides mais aussi aux esters vinyliques, lactames vinyliques ou diallyliques.

Un autre aspect important de l'étude a été de prouver l'accès à un PBT dixanthate en une seule étape de synthèse en présence d'un limiteur de chaîne hydroxy-xanthate. Celui-ci ouvre de nombreuses perspectives de part son caractère 'universel' puisqu'il peut être réutilisé dans les réactions de polycondensation comprenant au moins un monomère dihydroxyle tel que dans la préparation des polyesters aliphatiques ou aromatiques, des polycarbonates, poly(éther sulfones), poly(éther éther cétones), ou polyuréthanes.

5. Partie expérimentale

5.1 Matériel

La provenance et la pureté de l'ensemble des réactifs et solvants utilisés dans les synthèses de ce chapitre sont présentées dans le tableau 2.12. L'AIBN est recristallisé trois fois dans le méthanol avant utilisation. Les autres réactifs sont utilisés sans purification préalable.

Tableau 2.12 : Caractéristiques des réactifs utilisés dans les synthèses.

Matériel	Abréviation	Fournisseur	Pureté
chlorure de téréphtaloyle	TPhCl	Aldrich	99 %
butane-1,4-diol	BTDiOH	Aldrich	99 %
pyridine		Aldrich	99 %
triéthylamine	TEA	Aldrich	99 %
bromure de 2-bromopropanoyle		Aldrich	97 %
sel de potassium de l'acide <i>O</i> -éthyl xanthique		Aldrich	96 %
acrylate de <i>n</i> -butyle	<i>n</i> -BA	Acros	99 %
acrylate de <i>tertio</i> -butyle	<i>t</i> -BA	Acros	99 %
N,N'-diméthylacrylamide	DMAm	Acros	99 %
<i>tertio</i> -butyl acrylamide	<i>t</i> -BAm	Acros	99 %
2,2'-azobis(isobutyronitrile)	AIBN	Janssen Chimica	98 %
Rhodixan A ₁	XA ₁	Rhodia	> 95 %
1,1,2,2-tétrachloroéthane	1,1,2,2-TCE	Fluka	98 %

5.2 Protocoles expérimentaux

5.2.1 Synthèse du PBT dixanthate

Méthode A – Polycondensation suivie de la transformation des extrémités de chaîne

PE 2.1. Synthèse du PBT dihydroxyle : PBT 1

Dans un ballon tricol de 250 mL, équipé d'une ampoule de coulée, le chlorure de téréphtaloyle (15,03 g ; 74,1 mmol) est dissous sous argon dans le 1,1,2,2-TCE (120 mL) à température ambiante. Après dissolution totale, le butane-1,4-diol (7,90 g ; 87,8 mmol) et la pyridine (8,40 g ; 106,3 mmol) sont introduits simultanément dans le ballon. Le mélange réactionnel est chauffé sous argon à 110°C pendant 6 heures. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. Le PBT 1 est précipité dans un grand volume d'acétone absolu et isolé après décantation et filtration. Le produit récupéré est ensuite lavé à l'eau distillée, puis séché sous vide à 60°C pendant 24 heures. Le produit brut (12,5 g) se présente sous la forme d'une poudre blanche. Le rendement est de 77 %.

RMN ^1H , 300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25°C : δ en ppm

8,14 (s, C_6H_4) ; 4,46 (s, $-\text{CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité de répétition) ; 4,41-4,39 (t, $-\text{CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité terminale) ; 3,77-3,73 (t, HO-CH_2-) ; 2,00 (s, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité de répétition) ; 1,95-1,88 (m, $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2-$) ; 1,81-1,72 (m, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité terminale).

RMN ^{13}C , 75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25°C : δ en ppm

165,74 ($-\text{OCO-}$) ; 134,42 (C_{ipso} (C_6H_4)) ; 130,09 ($\text{C}_{\text{o,m}}$ (C_6H_4)) ; 65,38 ($-\text{CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité terminale) ; 64,98 ($-\text{CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité de répétition) ; 62,39 (HO-CH_2-) ; 29,34 ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2-$) ; 25,64 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité de répétition) ; 25,42 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité terminale).

Caractéristiques macromoléculaires : $M_{\text{n,RMN}} = 2\ 100\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{n,CES}} = 3\ 200\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{Đ} = 1,36$.

PE 2.2. Synthèse du PBT dibromopropionate : PBT 2

Dans un ballon bicol de 250 mL, équipé d'une ampoule de coulée, le PBT 1 (12 g ; 5,8 mmol) est dissous sous argon dans le 1,1,2,2-TCE (120 mL) à 110°C. Après dissolution totale du PBT 1, la température est ensuite abaissée à 65°C. La pyridine (1,2 g ; 15,2 mmol) est d'abord introduite, puis une solution de bromure de 2-bromopanoyle (3,8 g ; 17,7 mmol dans 5 mL de 1,1,2,2-TCE) est ajoutée goutte à goutte sous argon dans le ballon pendant une période de 30 minutes. Le mélange réactionnel est ensuite laissé sous agitation à 65°C pendant 4 heures puis refroidi à température ambiante. Le PBT 2 est précipité dans un grand volume d'acétone absolu, filtré, nettoyé à l'eau distillée puis séché sous vide à 60°C pendant 24 heures. Le produit obtenu (12 g) se présente sous la forme d'une poudre blanche. Le rendement est de 86 %.

RMN ^1H , 300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25°C : δ en ppm

8,14 (s, C_6H_4) ; 4,46 (s, $-\text{CH}_2\text{-OCO-}$) ; 4,42-4,39 (q, $-\text{CH-CH}_3-$) ; 4,32-4,23 (q, $-\text{CH}_2\text{-OCO-CH-}$) ; 2,00 (s, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité de répétition) ; 1,90 (s, $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité terminale) ; 1,87-1,85 (d, $-\text{CH-CH}_3-$).

RMN ^{13}C , 75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25°C : δ en ppm

165,87 ($-\text{OCO-}$) ; 134,06 (C_{ipso} (C_6H_4)) ; 129,70 ($\text{C}_{\text{o,m}}$ (C_6H_4)) ; 65,56 ($-\text{CH}_2\text{-OCO-CH-}$ l'unité terminale) ; 65,10 ($-\text{CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité de répétition) ; 40,64 ($-\text{CH-CH}_3-$) ; 25,55 ($-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité de répétition) ; 21,80 ($-\text{CH-CH}_3-$).

Caractéristiques macromoléculaires : $M_{\text{n,RMN}} = 2\ 350\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{n,CES}} = 3\ 300\ \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{Đ} = 1,37$.

PE 2.3. Synthèse du PBT dixanthate : PBT 3

Dans un ballon monocol de 250 mL, le PBT 2 (12 g, 5,11 mmol) est dissous dans 120 mL de 1,1,2,2-TCE à 65°C. Le sel de potassium de l'acide *O*-éthyl xanthique (2,5 g, 15,6 mmol) est introduit par portions dans le ballon pendant une période de 30 minutes. Le mélange réactionnel est ensuite laissé sous agitation à 65°C pendant 24 heures. Le PBT 3 est ensuite précipité à température ambiante dans un grand volume d'acétone absolu, filtré, lavé à l'eau puis séché sous vide à 60°C pendant 24 heures. Le produit obtenu (11,6 g) se présente sous la forme d'une poudre légèrement orangée. Le rendement est de 93 %.

Copolymères triblocs à bloc central PBT

RMN ^1H , 300 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25°C : δ en ppm

8,14 (s, C_6H_4) ; 4,69-4,62 (q, $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-}$) ; 4,44 (s, $\text{-CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité de répétition) ; 4,24 (t, $\text{-CH}_2\text{-OCO-CH-}$ de l'unité terminale) ; 2,00 (s, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité de répétition) ; 1,89 (s, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$ de l'unité terminale) ; 1,62-1,60 (d, -CH-CH_3) ; 1,46-1,41 (t, $\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$).

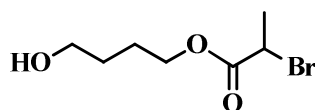
RMN ^{13}C , 75 MHz, $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$, 25°C : δ en ppm

165,87 (-OCO-) ; 134,07 (C_{ipso} (C_6H_4)) ; 129,71 ($\text{C}_{\text{o,m}}$ (C_6H_4)) ; 70,69 ($\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$) ; 65,10 ($\text{-CH}_2\text{-OCO-}$) ; 47,26 (-CH-CH_3) ; 25,43 ($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$) ; 17,01 (-CH-CH_3) ; 13,89 ($\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$).

Caractéristiques macromoléculaires : $M_{\text{n,RMN}} = 2\,450 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{\text{n,CES}} = 3\,500 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $\text{Đ} = 1,32$.

Méthode B – Polycondensation en présence du limiteur de chaîne hydroxy-xanthate.

PE 2.4. Synthèse du 2-bromopropanoate de 4-hydroxybutyle : 4



Dans un Schlenk de 1 L muni d'une ampoule de coulée, le butane-1,4-diol (200 g ; 2,2 mol) et la triéthylamine (40 g ; 0,40 mol) sont dissous à température ambiante sous argon dans du THF sec, préalablement distillé ($V = 400 \text{ mL}$). Après refroidissement du mélange à 0°C par un bain de glace, une solution de bromure de 2-bromopropanoyle (23,9 g ; 0,11 mol dans 20 mL de THF sec) est ajoutée goutte à goutte dans le milieu réactionnel sous argon pendant une durée de 2 heures. La solution est ensuite laissée sous agitation pendant 20 heures à température ambiante. En fin de réaction, le sel de triéthylammonium est filtré et le THF est évaporé. Le produit est repris dans le dichlorométhane et lavé trois fois à l'eau distillée. Le produit brut est purifié par chromatographie préparative en phase liquide sur une colonne Prochrom à compression axiale haute performance en utilisant comme éluant un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (65/35 % vol.). Le produit purifié (18,4 g) se présente sous la forme d'une huile jaune. Le rendement est de 74 %.

RMN ^1H , 300 MHz, CDCl_3 , 25°C : δ en ppm

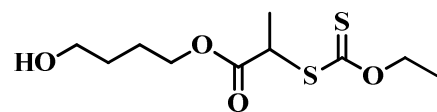
4,39-4,32 (q, 1H, -CH-CH_3) ; 4,23-4,12 (dd, 2H, $\text{-CH}_2\text{-OCO-}$) ; 3,67-3,63 (t, 2H, $\text{HO-CH}_2\text{-}$) ; 2,41 (s, 1H, -OH) ; 1,81-1,80 (d, 3H, -CH-CH_3) ; 1,78-1,70 (m, 2H, $\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$) ; 1,69-1,59 (m, 2H, $\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$).

RMN ^{13}C , 75 MHz, CDCl_3 , 25°C : δ en ppm

170,39 (-O-CO-) ; 65,82 ($\text{-CH}_2\text{-OCO-}$) ; 62,00 ($\text{HO-CH}_2\text{-}$) ; 40,24 (-CH) ; 28,85 ($\text{HO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-}$) ; 24,89 ($\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OCO-}$) ; 21,62 (-CH_3).

Spectrométrie de masse : m/z [M] $^+$ theo. 224,00 ; exp. 224,09.

PE 2.5. Synthèse du limiteur de chaîne O-éthyl-S-((4-hydroxybutyl)-2-propanoyl) dithiocarbonate : 5



Le composé 4 (10 g ; 44,4 mmol) est dissous dans 150 mL d'acétone à température ambiante. Après refroidissement du milieu réactionnel à 0°C par un bain de glace, le sel de potassium de l'acide O-éthyl xanthique (9,5 g ; 59,4 mmol) est introduit par portions pendant une période de 30 minutes. La solution est ensuite laissée sous agitation pendant 20 heures à température ambiante. Après filtration des sels bromure de potassium et évaporation de l'acétone, le produit est extrait dans l'éther diéthylique. Le composé 5 est finalement obtenu après filtration de l'excès de sel O-éthyle xanthique de potassium, évaporation de l'éther diéthylique et séchage sous vide. Il se présente sous la forme d'une huile jaune (12,5 g). Le rendement est de 95 %.

RMN ¹H, 300 MHz, CDCl₃, 25°C : δ en ppm

4,7-4,0 (q, 2H, -O-CH₂-CH₃) ; 4,1-4,4 (q, 1H, -CH-CH₃) ; 4,0-4,5 (t, 2H, -CH₂-OCO-) ; 3,5-3,1 (t, 2H, HO-CH₂-) ; 2,4 (s, 1H, -OH) ; 1,0-1,2 (m, 2H, -CH₂-CH₂-OCO-) ; 1,0-1,2 (m, 2H, HO-CH₂-CH₂-) ; 1,1-1,0 (d, 3H, -CH-CH₃) ; 1,6-1,0 (t, 3H, -O-CH₂-CH₃).

RMN ¹³C, 75 MHz, CDCl₃, 25°C : δ en ppm

211,8 (-SCS-) ; 171,6 (-OCO) ; 70,0 (-O-CH₂-CH₃) ; 65,7 (-CH₂-OCO-) ; 62,5 (HO-CH₂-), 47,7 (-CH) ; 28,6 (HO-CH₂-CH₂-) ; 25,4 (-CH₂-CH₂-OCO-) ; 16,9 (-CH₃) ; 13,8 (-O-CH₂-CH₃).

Spectrométrie de masse : m/z [M⁺] theo. 266,6 ; exp. 266,6.

PE 2.6. Polycondensation one pot - Synthèse du PBT dixanthate : PBT 3

Dans un ballon de 100 mL, le chlorure de téréphtaloyl (4,10 g ; 20,2 mmol) est dissous sous argon dans 40 mL de 1,1,2,2-TCE à température ambiante. Le butane-1,4-diol (1,48 g ; 16,4 mmol) et le limiteur de chaîne 5 (2 g ; 7,5 mmol) sont introduits simultanément dans le ballon sous argon. Le mélange réactionnel est chauffé sous argon à 110°C pendant 6 heures. Le PBT 3 est précipité dans un grand volume d'acétone absolu (V = 200 mL), filtré puis séché sous vide à 60°C pendant 24 heures. Le polymère obtenu (3,7 g) se présente sous la forme d'une poudre légèrement orangée. Le rendement est de 85 %.

Les spectres RMN ¹H et ¹³C sont similaires à ceux du PBT 3 synthétisé par la méthode A.

Caractéristiques macromoléculaires : M_nRMN = 2 350 g.mol⁻¹ ; M_nCES = 3 150 g.mol⁻¹ ; Đ = 1,36.

5.2.2 Synthèse des copolymères triblocs à bloc central PBT en procédé batch

PE 2.7. Synthèse des copolymères triblocs ABA à bloc B PBT et blocs A P(*n*-BA), P(*t*-BA), PDMAm ou P(*t*-BAm)

Une copolymérisation typique est réalisée selon le protocole expérimental suivant : dans un Schlenk de 10 mL, le PBT dixanthate **3** et le monomère (*n*-BA, *t*-BA, DMAm ou *t*-BAm) sont dissous dans le 1,1,2,2-TCE à 70°C. La solution est dégazée par barbotage d'argon pendant 15 minutes. Une solution d'AIBN dans le 1,1,2,2-TCE, préalablement dégazée sous argon pendant 15 minutes à température ambiante, est introduite dans le Schlenk. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation et sous argon à 70°C jusqu'à conversion totale du monomère. La solution est ensuite refroidie à température ambiante. Le copolymère est précipité dans le pentane, filtré puis séché sous vide à 60°C pendant 24 heures.

5.2.3 Synthèse de l'additif A8 en procédé semi-batch

L'homopolymère PBT dixanthate utilisé en tant qu'agent de contrôle dans la synthèse de l'additif A8 a été préparé selon le protocole expérimental PE 2.6. Les masses introduites et les caractéristiques de l'homopolymère obtenu sont précisées ci-dessous.

Tableau 2.13 : Conditions expérimentales et caractéristiques du PBT dixanthate utilisé dans la synthèse de l'additif A8.

m_{TPhCl} (g)	m_{BTDiOH} (g)	$m_{\underline{5}}$ (g)	$V_{\text{1,1,2,2-TCE}}$ (mL)	$M_{\text{n RMN}}$ (g.mol ⁻¹)	$M_{\text{n CES}}$ (g.mol ⁻¹)	\bar{D}
20	7,19	10	200	2 400	2 950	1,44

PE 2.8. Synthèse de l'additif A8 en procédé semi-batch

Dans un réacteur en verre double enveloppe de 1 L équipé d'un agitateur mécanique avec un mobile d'agitation type ancre (cf. montage expérimental ME2), le PBT dixanthate (20 g ; 8,49 mmol) est dissous dans 200 mL de 1,1,2,2-TCE à 70°C. Le mélange est dégazé à l'argon pendant 30 minutes, puis une solution d'AIBN (500 mg ; 3,05 mmol dans 5 mL de 1,1,2,2-TCE), préalablement dégazée à l'argon à température ambiante, est introduite dans le réacteur. Le DMAm (100 g ; 1 mol) est ensuite introduit de manière semi-continue dans le réacteur grâce à une pompe doseuse à un débit constant de 5 mL.min⁻¹. Le milieu est laissé sous agitation à 70°C pendant 4 heures. A l'issue de la réaction, la conversion, déterminée par RMN ¹H est de 99 %. Le copolymère tribloc est précipité dans le pentane, filtré et séché sous vide à 110°C pendant 48 heures. Le rendement de synthèse est quasi-total ($m_{\text{récupérée}} = 100$ g).

Caractéristiques macromoléculaires : $M_{\text{n CES}} = 15\,500$ g.mol⁻¹ ; $\bar{D} = 1,36$.

Références

1. Sandeau, A.; Mazieres, S.; Vergelati, C.; Corriol, C.; Destarac, M., *Polym. Chem.*, **2011**, 2, 2490-2499.
2. Tasdelen, M. A.; Yagci, Y., *Macromol. Eng.*, **2007**, 1, 541-604.
3. Yagci, Y.; Tasdelen, M. A., *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, 31, 1133-1170.
4. Acar, M. H.; Matyjaszewski, K., *Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, 200, 1094-1100.
5. Morgan, A. M.; Pollack, S. K.; Beshah, K., *Macromolecules*, **2002**, 35, 4238-4246.
6. Nasser-Eddine, M.; Delaite, C.; Hurtrez, G.; Dumas, P., *Eur. Polym. J.*, **2005**, 41, 313-318.
7. Gao, L. C.; Zhang, C. L.; Liu, X.; Fan, X. H.; Wu, Y. X.; Chen, X. F.; Shen, Z.; Zhou, Q. F., *Soft Matter*, **2008**, 4, 1230-1236.
8. Mahanthappa, M. K.; Bates, F. S.; Hillmyer, M. A., *Macromolecules*, **2005**, 38, 7890-7894.
9. Masukawa, T.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, 30, 1413-1418.
10. Huang, C.-F.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2010**, 48, 2948-2954.
11. Kim, Y. J.; Seo, M.; Kim, S. Y., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2010**, 48, 1049-1057.
12. Yamazaki, Y.; Ajioka, N.; Yokoyama, A.; Yokozawa, T., *Macromolecules*, **2009**, 42, 606-611.
13. Liu, J.; Sheina, E.; Kowalewski, T.; McCullough, R. D., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, 41, 329-332.
14. Choi, K. Y.; McAuley, K. B., *Polym. React. Eng.*, **2007**, 273-314.
15. Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, **1997**, 30, 4241-4243.
16. Zhu, S.; Xiao, G.; Yan, D., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2001**, 39, 2943-2950.
17. Zhang, Y.; Chung, I. S.; Huang, J.; Matyjaszewski, K.; Pakula, T., *Macromol. Chem. Phys.*, **2005**, 206, 33-42.
18. Tharanikkarasu, K.; Verma, H.; Jang, W.; Lee, S. K.; Seo, J.; Baek, S.; Han, H., *J. Appl. Polym. Sci.*, **2008**, 108, 1538-1544.
19. Verma, H.; Tharanikkarasu, K., *Polym. Int.*, **2008**, 57, 226-232.
20. Xu, F. J.; Zhao, J. P.; Kang, E. T.; Neoh, K. G.; Li, J., *Langmuir*, **2007**, 23, 8585-8592.
21. Yameen, B.; Alvarez, M.; Azzaroni, O.; Jonas, U.; Knoll, W., *Langmuir*, **2009**, 25, 6214-6220.
22. Mennicken, M.; Nagelsdiek, R.; Keul, H.; Hoecker, H., *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, 205, 143-153.
23. Colomines, G.; Otazaghine, B.; Boyer, C.; Monge, S.; Robin, J.-J., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2007**, 46, 433-443.
24. Boutevin, B.; Khamlichi, M.; Lusinchi, J. M.; Robin, J. J., *Macromol. Chem. Phys.*, **1997**, 198, 605-617.
25. Carothers, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1929**, 51, 2548-2559.
26. Martin, L.; Lavine, M.; Balke, S. T., *J. Liq. Chromatogr.*, **1992**, 15, 1817-1830.
27. Martin, L.; Balke, S. T., *J. Liq. Chromatogr.*, **1995**, 18, 1-15.
28. Mourey, T. H.; Bryan, T. G.; Greener, J., *J. Chromatogr., A*, **1993**, 657, 377-385.
29. Chikazumi, N.; Mukoyama, Y.; Sugitani, H., *J. Chromatogr.*, **1989**, 479, 85-95.
30. Jacques, B.; Devaux, J.; Legras, R.; Nield, E., *J. Chromatogr., A*, **1996**, 725, 367-371.
31. Mori, S., *Anal. Chem.*, **1989**, 61, 1321-1325.
32. Lou, X.; van Dongen, J. L. J.; Janssen, H. M.; Lange, R. F. M., *J. Chromatogr., A*, **2002**, 976, 145-154.
33. <http://www.shodex.net/>.
34. Alicata, R.; Montaudo, G.; Puglisi, C.; Samperi, F., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2002**, 16, 248-260.
35. Carroccio, S.; Rizzarelli, P.; Scaltro, G.; Puglisi, C., *Polymer*, **2008**, 49, 3371-3381.
36. Puglisi, C.; Samperi, F.; Alicata, R.; Montaudo, G., *Macromolecules*, **2002**, 35, 3000-3007.
37. Jung, H.-J.; Purvine, S. O.; Kim, H.; Petyuk, V. A.; Hyung, S.-W.; Monroe, M. E.; Mun, D.-G.; Kim, K.-C.; Park, J.-M.; Kim, S.-J.; Tolic, N.; Slys, G. W.; Moore, R. J.; Zhao, R.; Adkins, J. N.; Anderson, G. A.; Lee, H.; Camp, D. G., II; Yu, M.-H.; Smith, R. D.; Lee, S.-W., *Anal. Chem.*, **2010**, 82, 8510-8518.
38. Gruending, T.; Weidner, S.; Falkenhagen, J.; Barner-Kowollik, C., *Polym. Chem.*, **2010**, 1, 599-617.
39. Nicolay, R.; Kwak, Y.; Matyjaszewski, K., *Chem. Commun.*, **2008**, 5336-5338.
40. Pound, G.; Aguesse, F.; McLeary, J. B.; Lange, R. F. M.; Klumperman, B., *Macromolecules* **2007**, 40, 8861-8871.
41. Destarac, M., *Polym. Rev.*, **2011**, 51, 163-187.
42. Lipscomb, C. E.; Mahanthappa, M. K., *Macromolecules*, **2011**, 44, 4401-4409.
43. Mishra, A. K.; Patel, V. K.; Vishwakarma, N. K.; Biswas, C. S.; Raula, M.; Misra, A.; Mandal, T. K.; Ray, B., *Macromolecules* **2011**, 44, 2465-2473.
44. Destarac, M.; Bavouzet, B., 2007, *WO 2007/012763*.
45. Destarac, M.; Mignani, G.; Zard, S.; Sire, B.; Kalai, C., **2002**, *WO 2002/008307*.
46. Destarac, M.; Bzducha, W.; Zard, S. Z., *Polym. Prepr.*, **2005**, 46, 387-388.
47. Shen, D.; Shi, Y.; Fu, Z.; Yang, W.; Cai, X.; Lin, R.; Zhang, D., *Polym. Bull.*, **2003**, 49, 321-328.
48. Li, I. Q.; Knauss, D. M.; Gong, Y.; Howell, B. A.; Priddy, D. B., *Polym. Prepr.*, **1999**, 40, 383-384.
49. Chapon, P.; Mignaud, C.; Lizarraga, G.; Destarac, M., *Macromol. Rapid Commun.*, **2003**, 24, 87-91.
50. Guinaudeau, A., *PhD Thesis*, University of Toulouse, **2010**.

Chapitre 3

Comportement auto-associatif des agents d'interface copolymères amphiphiles en solution aqueuse

L'étude menée dans ce chapitre a pour objectif de caractériser le comportement auto-associatif en solution aqueuse des additifs copolymères amphiphiles, préparés selon les travaux des deux précédents chapitres. Les structures chimiques de ces différents additifs sont nouvelles et riches par leur diversité (variation de la taille et de la nature chimique des blocs hydrophiles et hydrophobes ainsi que de l'architecture). L'intérêt de l'étude est de pouvoir corréler ces différents paramètres au comportement des objets en solution aqueuse.

Les additifs considérés correspondent aux agents d'interface sélectionnés dans l'application de mise en forme de poudre de PBT. Ils possèdent un bloc hydrophobe PBnA et des blocs hydrophiles de nature chimique différente : PPEGA, PDMAM ou PPEGA ou un bloc hydrophobe PBT et des blocs hydrophiles PDMAM.

Des mesures de tensiométrie permettront dans un premier temps de révéler le caractère auto-associatif de ces systèmes, en évaluant leur activité de surface à l'interface eau/air, et de comparer leur concentration d'agrégation critique en solution aqueuse.

L'auto-association de ces copolymères amphiphiles sera également étudiée par diffusion dynamique de la lumière. En opérant selon des conditions de formation d'agrégats et d'analyse identiques, la taille des agrégats formés pourra être reliée aux différents paramètres de structure de ces additifs.

Ce travail a été réalisé en collaboration avec le laboratoire IMRCP (Intéractions Moléculaires et Réactivité Chimiques et Photochimiques) sous la supervision de Jean-Daniel Marty.

1. Comportement des copolymères amphiphiles en solution aqueuse

1.1 Généralités sur les systèmes de copolymères amphiphiles

Jusqu'à la fin des années 1990, l'étude du comportement en solution aqueuse des polymères était principalement axée sur des copolymères à blocs, constitués de segments, préparés par polymérisation cationique ou anionique, tels que le POE (poly(oxyde éthylène) ou le PPO (poly(oxyde de propylène)).

L'émergence de la polymérisation radicalaire par désactivation réversible (PRDR), a conduit, au cours de ces deux dernières décennies, à un intérêt croissant du milieu académique et industriel pour les systèmes auto-associatifs de copolymères amphiphiles. Les techniques de PRDR offrent, en effet, la possibilité d'accéder à des copolymères d'architecture, de composition et de taille contrôlées.

1.1.1 Mécanisme d'agrégation des copolymères amphiphiles en solution aqueuse

Les copolymères à blocs amphiphiles sont constitués de segments de nature chimique différente et souvent immiscibles entre eux, ayant des propriétés antagonistes vis-à-vis de l'eau, entraînant une ségrégation de phase à l'état fondu.

Lorsque ces copolymères sont dispersés en milieu aqueux, c'est-à-dire dans un solvant sélectif du bloc hydrophile, les chaînes du copolymère s'auto-assemblent sous forme d'agrégats.¹⁻⁴ Ce processus d'auto-organisation est similaire à celui observé dans le cas de tensioactif de faible masse molaire. Il apparaît à une température donnée au-dessus d'une certaine concentration, appelée CAC (concentration d'agrégation critique).

Un point important dans les systèmes de copolymères amphiphiles est la dynamique d'échange des chaînes de polymères entre elles dans les agrégats. L'équilibre thermodynamique est atteint si les chaînes de polymère s'échangent rapidement.⁵

La plupart des copolymères amphiphiles forment en réalité des agrégats dit 'gelés' en solution aqueuse, hors équilibre thermodynamique.⁵ Il en résulte une difficulté à disperser de façon homogène les copolymères amphiphiles en solution aqueuse. Pour cette raison, la taille et la forme des agrégats formés sont fortement dépendantes des conditions de préparation. Les objets analysés ne sont plus évalués selon leur état thermodynamique mais selon des considérations cinétiques.⁶

La température de transition vitreuse du bloc hydrophobe est un premier paramètre déterminant dans le contrôle de la dynamique des agrégats de copolymères en milieu aqueux. Les copolymères constitués de bloc hydrophobe vitreux, i.e. ayant une température de transition vitreuse supérieure à la température d'analyse, tels que le PS ($T_g = 90^\circ\text{C}$) ou le PMMA ($T_g = 100\text{-}120^\circ\text{C}$) forment des agrégats micellaires constitués d'un cœur 'gelé'.^{1,7}

A l'inverse les copolymères de type poly(isobutylène)(PIB)-*b*-poly(acide méthacrylique) ou le poly(butadiène)(PB)-*b*-poly(oxyde d'éthylène) comprenant un bloc hydrophobe de faible T_g ($T_g \text{ PIB} = - 55^\circ\text{C}$ et $T_g \text{ PB} = - 10^\circ\text{C}$), s'auto-organisent selon des systèmes thermodynamiquement à l'équilibre.⁸⁻¹⁰

Cependant l'état 'non vitreux' du cœur de la micelle ne suffit pas à garantir l'équilibre thermodynamique, tels que le montrent Jacquin *et al.*^{11,12} et Colombani *et al.*^{13,14} sur des systèmes poly(acrylate de *n*-butyle)(P(*n*-BA))-*b*-poly(acrylique d'acide). Ces copolymères préparés selon les technologies RAFT/MADIX¹¹ et ATRP¹³ respectivement forment également des agrégats 'gelés' bien que le bloc P(*n*-BA) soit à l'état 'caoutchouteux' à température ambiante ($T_g = - 50^\circ\text{C}$).^{12,14} Ce phénomène serait en fait lié à une tension de surface trop élevée entre le bloc hydrophobe et la solution aqueuse.¹² La réduction de la taille du bloc hydrophobe permettrait de réduire cette interface et de modifier ainsi les propriétés d'agrégation du copolymère amphiphile dans l'eau. Pour rendre ce système 'dynamique', Lejeune *et al.* ont joué sur la structure chimique du copolymère en introduisant des unités hydrophiles (acide acrylique) dans la partie hydrophobe P(*n*-BA) de manière à réduire la tension de surface entre le bloc hydrophobe et le milieu environnement aqueux.⁶

Tant qu'il n'a pas été démontré que l'équilibre thermodynamique était atteint, les interprétations menées sur les objets formés sont à prendre avec précaution car celles-ci sont dépendantes des conditions de formation des agrégats.

1.1.2 Mise au point des conditions de formation d'agrégats

De nombreux facteurs sont à prendre en considération dans la méthode de préparation des agrégats de copolymères amphiphiles. Celle-ci a une grande influence sur le type de nanostructure obtenue, particulièrement lorsque le système est hors équilibre thermodynamique.¹ Plusieurs paramètres contrôlent la dynamique d'auto-association d'un copolymère amphiphile en milieu aqueux, en particulier les interactions entre le bloc hydrophobe et l'eau et entre le bloc hydrophile et l'eau.¹⁵ De ce fait, une augmentation de la taille du bloc hydrophobe rend les interactions entre le bloc hydrophobe et l'eau moins favorables ce qui ralentit l'échange entre unimères et agrégats dans l'eau.^{5,6,15,16} L'addition d'un co-solvant permet de réduire la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et l'eau.^{5,15}

Les méthodes de préparation d'agrégats de copolymère les plus courantes sont :

- **La dissolution directe du copolymère dans l'eau** : cette méthode est adaptée aux copolymères de faibles masses molaires, présentant une taille de bloc hydrophobe suffisamment courte. La solution peut être chauffée ou placée sous ultra-sons pour favoriser la dissolution. Cette méthode conduit généralement à la formation d'agrégats hors équilibre thermodynamique lorsque celui-ci est difficile à atteindre.⁴
- **La réhydratation d'un film de polymère**, formé en solubilisant le copolymère dans un bon solvant des deux blocs et en évaporation progressivement le solvant. Le film est ensuite dissous de manière directe dans l'eau.
- **La méthode dite de 'co-solvant'** : l'utilisation d'un solvant, miscible à l'eau, non sélectif des deux blocs permet de dissoudre totalement le copolymère. Le solvant peut être éliminé par évaporation ou remplacé sélectivement par l'eau via le procédé de dialyse. Cette méthode est adaptée notamment pour la préparation de micelles 'crew-cut' où la taille du cœur de la micelle est supérieure à celle de la couronne (cf. schéma 3.1). La nature du solvant organique peut impacter la taille des agrégats formés car la mobilité du cœur de la micelle est d'autant plus favorisée que l'écart entre les paramètres de solubilité du solvant organique et du bloc hydrophobe est réduit.¹⁷

Etant donné que beaucoup de systèmes copolymères amphiphiles en solution n'atteignent pas l'équilibre thermodynamique, la structure des agrégats formés dépend essentiellement de la méthode de préparation des agrégats.^{5,18,19}

A titre d'exemple, lorsque le copolymère poly(éthylène glycol)-*b*-poly(sulfure de propylène)-*b*-poly(éthylène glycol) est directement solubilisé dans l'eau, la morphologie des agrégats formés est de type sphérique, cylindrique ou vésiculaire alors que la méthode 'co-solvant' conduit à la formation d'agrégats uniquement sphériques.¹⁹

1.1.3 Morphologie des agrégats sphériques de copolymère amphiphiles

Les agrégats sphériques de copolymères comprennent un cœur dense constitué du bloc hydrophobe et une couronne composée par les segments hydrophiles. En fonction de la composition initiale du copolymère, plusieurs organisations peuvent être envisagées : une structure de type 'crew-cut', lorsque le cœur hydrophobe est plus épais que la couronne et une structure de type 'hairy' constituée d'un cœur étroit, comparativement à l'épaisseur de la couronne (cf. schéma 3.1).

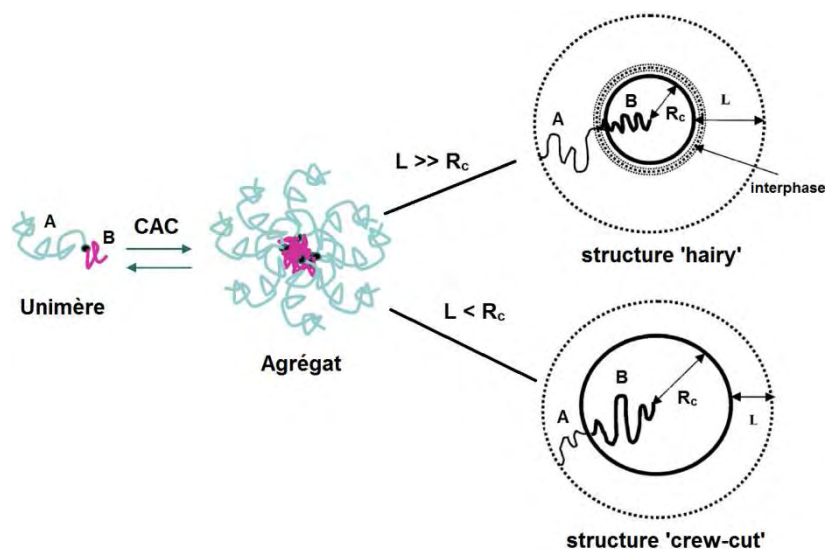


Schéma 3.1 : Schématisation de l'auto-organisation d'un copolymère dibloc AB dans un solvant sélectif du bloc A. Schéma adapté à partir de la référence¹.

Un système d'agrégat est caractérisé par :

- L'équilibre unimères/agrégat
- La concentration d'agrégation critique (CAC)
- La morphologie des agrégats, qui dans le cas le plus simple est sphérique. Des
- La masse molaire moyenne en masse de la micelle M_a
- Le nombre d'agrégation, noté Z , correspondant au nombre de chaînes de polymères dans l'agrégat
- Le rayon de giration de la micelle, R_g , c'est-à-dire la distance, pondérée par la masse, de chaque point du polymère à son centre de gravité
- Le rayon hydrodynamique de la micelle, R_h , correspondant au rayon d'une sphère dure hypothétique dont le coefficient de diffusion serait le même que celui du polymère
- Le rayon du cœur de la micelle R_c
- L'épaisseur de la couronne, L , formée par le bloc hydrophile et le solvant

1.2 Détermination de la CAC des copolymères amphiphiles par mesure de tensiométrie

L'un des premiers paramètres à déterminer pour caractériser un système auto-associatif amphiphile est la concentration d'agrégation critique (CAC). Cette donnée est indispensable pour connaître le domaine de concentration au-delà duquel la formation d'agrégats en solution est possible. Lorsque les copolymères à blocs amphiphiles s'auto-organisent en solution, une augmentation de la concentration en copolymère conduit, à partir du seuil critique de la CAC, à la formation d'agrégats supplémentaires alors que la concentration en unimères n'évolue plus. Cette situation dite 'idéale' est valable si le système est thermodynamiquement à l'équilibre.

La tensiométrie est une technique également utilisée pour accéder à la CAC d'un tensio-actif amphiphile. Celle-ci se détermine en mesurant la tension de surface à l'interface eau-air à différentes concentrations en tensio-actif. Les molécules, en s'adsorbant progressivement à l'interface eau-air, viennent modifier la structure de l'interface du fait d'une forte interaction entre les molécules de copolymère et de solvant. Ces interactions diminuent l'asymétrie des forces de cohésion le long de l'interface et entraînent une diminution de la tension de surface. A partir d'une certaine concentration en copolymère correspondant à la CAC, la tension de surface ne diminue plus (cf. figure 3.1). Les molécules de copolymère s'auto-organisent alors en agrégats au sein de la solution.

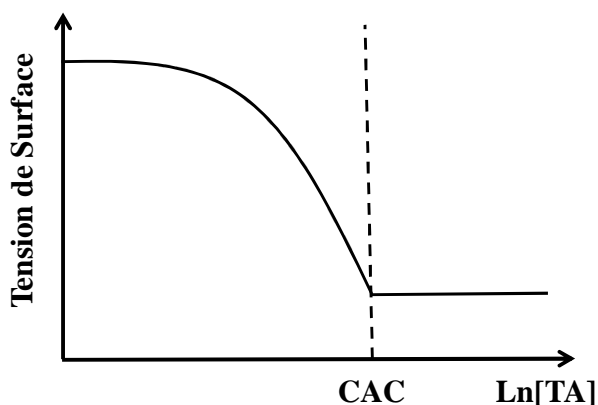


Figure 3.1 : Profil de tension de surface en fonction de $\ln[\text{tensioactif}]$ pour des molécules amphiphiles à l'interface eau-air.

L'ajustement des points expérimentaux de la première portion de courbe par l'équation de Szyszowski-Langmuir²⁰ (3.1), permet en effet d'accéder à la surface occupée par le copolymère à l'interface. Cette équation suppose l'équilibre entre les molécules de copolymère à l'interface, sous forme d'unimère et d'agrégat.

$$\gamma = \gamma_0 - \frac{nRT}{\omega} \ln(1 + KC) \quad (3.1)$$

avec

- γ_0 , la tension de surface au plateau, correspondant à celle de l'eau pure à l'interface eau-air
- ω , l'aire occupée à l'interface par mole de copolymère, $\omega = A \cdot N_a$ avec A l'aire occupée à l'interface par le copolymère et N_a le nombre d'Avogadro. $N_a = 6,022.1023 \text{ mol}^{-1}$
- K, une constante d'équilibre en mL.mg^{-1}
- C, la concentration en copolymère en mg.mL^{-1}
- n, une constante spécifique au caractère ionique du copolymère. Pour un copolymère à bloc amphiphile neutre, $n=1$

Quelle que soit la méthode d'analyse utilisée, il faut bien garder à l'esprit que les copolymères amphiphiles ont une mobilité des chaînes réduites et un faible coefficient de diffusion, ce qui rend l'équilibre thermodynamique plus long à atteindre que dans le cas des tensio-actifs classiques.

Cet équilibre peut ne jamais être atteint pour des systèmes micellaires « gelés » tels que ceux des copolymères PMMA-*b*-PEO (cf. §1.1.1). Au-delà de la CAC, une instabilité des mesures de tension de surface est alors observée avec des écarts de valeurs conséquents entre deux mesures successives, espacés de quelques minutes.¹

2. Etude expérimentale du comportement auto-associatif des copolymères amphiphiles en solution aqueuse

2.1 Les copolymères amphiphiles étudiés

2.1.1 Rappel sur la nomenclature utilisée

Les copolymères amphiphiles étudiés, sont présentés dans le tableau 3.1. Ils ont été préparés selon les travaux décrits dans les chapitres 1 (pour les additifs A1 à A7) et 2 (pour l'additif A8). Le choix de structure de ces additifs a été judicieusement choisi dans l'optique d'établir un lien entre leurs comportements rhéologique et auto-associatif en milieu aqueux et leurs paramètres de structure que sont la taille du bloc hydrophile PDMAm (A1, A2 et A3), la taille du bloc hydrophobe PBnA (A3 et A4), l'architecture (dibloc pour A2 et tribloc pour A7), la nature du bloc hydrophile (PDMAm pour A2, PPEGA pour A5 et PVP pour A6) ainsi que la nature du bloc hydrophobe (PBnA pour A7 et PBT pour A8).

Tableau 3.1 : Nomenclature des additifs copolymères amphiphiles.

Additif	Copolymère amphiphile	\bar{D}^a	$w_{\text{hydrophile}}^b$
A1	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₃₇₀₀	1,28	0,65
A2	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₇₅₀₀	1,32	0,79
A3	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₁₅₀₀₀	1,33	0,88
A4	PBnA ₄₂₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₁₅₈₀₀	1,43	0,79
A5	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PPEGA ₇₃₀₀	1,54	0,78
A6	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PVP ₇₈₀₀	1,26	0,79
A7	PDMAm ₄₁₀₀ - <i>b</i> -PBnA ₁₇₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₄₁₀₀	1,20	0,83
A8	PDMAm ₆₂₅₀ - <i>b</i> -PBT ₂₉₅₀ - <i>b</i> -PDMAm ₆₂₅₀	1,85	0,81

^a détermination par CES-RI, ^b fraction massique du bloc hydrophile dans le copolymère. $w_{\text{hydrophile}} = \frac{M_{\text{hydrophile}}}{M_{\text{copolymère}}}$

L'absence de monomère résiduel ou d'oligomère, pouvant perturber les mesures de tensiométrie, a été vérifiée au préalable par spectroscopie RMN ¹H et chromatographie d'exclusion stérique (cf. chapitres 1 et 2)

2.1.2 Analyse enthalpique différentielle

La connaissance de l'état physique des différents blocs constituant le copolymère est un point important. Les transitions thermiques du bloc hydrophobe peuvent effectivement impacter l'équilibre thermodynamique de la solution (cf. §1.1.2). Le degré de compatibilité entre les blocs, caractérisé par le paramètre d'interaction entre les deux blocs est également un facteur à considérer.

Les données issues de l'étude thermodynamique menée dans le chapitre 1 (cf. § 2.2.1), pour accéder aux paramètres de solubilité de chaque bloc, décomposés selon leur contributions polaires (δ_p), dispersives (δ_d) et de liaison hydrogène (δ_h) sont rappelées dans le tableau 3.2.

Tableau 3.2 : Paramètres de solubilité déterminés selon la théorie de contribution des groupes.

Polymère	δ_d (J/cm ³) ^{1/2 a}	δ_p (J/cm ³) ^{1/2 a}	δ_h (J/cm ³) ^{1/2 a}	δ (J/cm ³) ^{1/2 b}	A_{12} ^c
PBT	17,9	4,0	8,9	20,4	*
PBnA	18,5	3,8	7,3	20,2	0,002
PPEGA	15,7	3,1	8,8	18,2	4,781
PDMAm	17,0	12,9	9,0	23,2	7,072
PVP	17,3	12,8	9,0	23,4	8,818

^a déterminés selon la théorie de contribution de groupe (cf. § 2.2.1, chapitre 1). ^b $\delta = \sqrt{\delta_d^2 + \delta_p^2 + \delta_h^2}$ ^c paramètre d'interaction entre le polymère et le PBT.

Selon les prédictions thermodynamiques, les blocs hydrophobes PBnA et PBT se distinguent majoritairement des blocs hydrophiles PDMAm et PVP par leurs composantes polaires et du bloc PPEGA par leurs composantes dispersives (cf. tableau 3.2). Les paramètres d'interaction (A_{12}) entre le PBT et les différents blocs hydrophiles sont élevés (compris entre $4,7 < A_{12} < 8,8$), alors que celui entre le PBT et le PBnA est presque nul ($A_{12} = 0,002$). L'incompatibilité entre le PBT et le PDMAm, la PVP et le PPEGA respectivement est du même ordre de grandeur que celle entre le PBnA les trois blocs hydrophiles.

Le degré de compatibilité entre les différents blocs a été évalué à l'état fondu par analyse enthalpique différentielle. Les résultats d'analyse sont regroupés dans le tableau 3.3.

Les copolymères diblocs A1 à A4 et tribloc A7 à base de PBnA et de PDMAm sont amorphes et comportent deux températures de transition vitreuse (T_g) distinctes ($T_{g1} \sim 50^\circ\text{C}$ et $T_{g2} \sim 105^\circ\text{C}$). La seconde T_g , caractéristique du bloc PDMAm, évolue avec la taille de celui-ci. La gamme de masse étudiée (comprise entre 3 700 et 16 000 g.mol⁻¹) est en effet située au-dessous du seuil critique de masse molaire du PDMAm ($M_n = 17\ 000$ g.mol⁻¹) au-delà duquel la T_g ne varie plus et a atteint sa valeur limite et ($T_{g, \infty} = 116^\circ\text{C}$) (cf. figure 3.2).

Comportement auto-associatif des copolymères amphiphiles en solution aqueuse

Tableau 3.3 : Transitions thermiques des copolymères amphiphiles A1 à A8 déterminées par AED.

Polymère	T _{g1} (°C) ^a	T _{g2} (°C) ^a	ΔC _{p1} (J/g/°C) ^a	ΔC _{p2} (J/g/°C) ^a	T _c (°C) ^a	T _f (°C) ^a
PBnA ₂₀₀₀	-5		0,45			
PBnA ₅₀₀₀	-5		0,45			
PBnA ₁₇₀₀ dixanthate	-9		0,45			
A1. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAM ₃₇₀₀	52	103	0,29	0,42		
A2. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAM ₇₅₀₀	50	107	0,29	0,72		
A3. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAM ₁₅₀₀₀	56	113	0,30	0,74		
A4. PBnA ₄₂₀₀ - <i>b</i> -PDMAM ₁₅₈₀₀	51	106	0,28	0,71		
A5. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PPEGA ₇₃₀₀	-64		0,60		-41	-2
A6. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PVP ₇₈₀₀	56	116	0,22	0,09		
A7. PDMAM ₄₁₀₀ - <i>b</i> -PBnA ₁₇₀₀ - <i>b</i> -PDMAM ₄₁₀₀	50	108	0,28	0,37		
PBT ₂₉₅₀	invisible ^b		invisible ^b		183 ^b	202 ^b
A8. PDMAM ₆₂₅₀ - <i>b</i> -PBT ₂₉₅₀ - <i>b</i> -PDMAM ₆₂₅₀	82 ^b		0,19 ^b			

^a détermination par AED modulée ($v_{\text{linéaire}} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$, $v_{\text{modulée}} = \pm 2^\circ\text{C}/60\text{s}$). ^b détermination par AED classique. ($v_{\text{montée}} = v_{\text{refroidissement}} = 20^\circ\text{C}/\text{min}$).

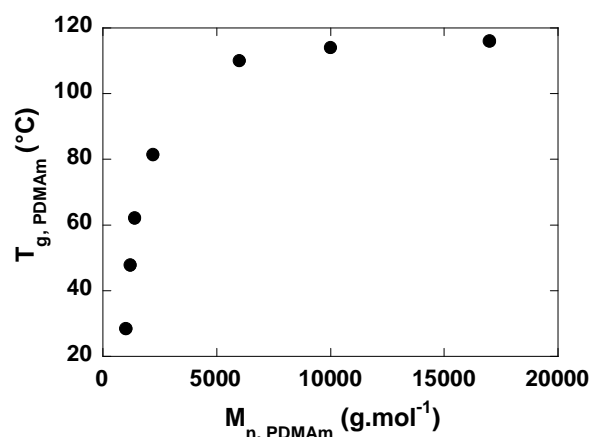


Figure 3.2 : Evolution de la T_g du PDMAM (synthétisé par polymérisation RAFT/MADIX en présence de Rhodixan A₁) avec sa masse molaire. T_g déterminée par AED classique sur la montée de température à 20°C/min. M_n déterminée par CES-RI dans le THF avec un étalonnage PS.

Plus surprenant est l'authentification d'une première T_g à 50°C, différente de celle du bloc PBnA (T_g = -5°C) et comprise entre la T_g des deux blocs PBnA et PDMAM. Le constat est le même avec le copolymère PBnA₂₀₀₀-*b*-PVP₇₈₀₀, où le thermogramme révèle la présence de deux zones de transition vitreuse (T_{g1} = 56°C et T_{g2} = 116°C), l'une proche de la T_g du bloc PVP (T_g PVP (8500 g.mol⁻¹, 10°C/min) = 130°C) et l'autre supérieure à celle du bloc PBnA₂₀₀₀. Plusieurs interprétations seraient possibles : les copolymères pourraient présenter une ségrégation de phase entre une phase occupée par le bloc hydrophile (PDMAM ou PVP selon le copolymère considéré) et une autre constituée d'une certaine proportion massique du bloc hydrophile et du bloc PBnA. Les thermogrammes considérés sont issus d'une analyse

enthalpique différentielle modulée, utilisée ici pour dissocier les phénomènes de transition vitreuse à ceux de l'évaporation du solvant résiduel, le 1,4-dioxane, dans le copolymère. Un programme en température linéaire de type chauffage/refroidissement/chauffage a également été appliqué et a révélé la présence d'une seule T_g comprise entre la T_g des deux blocs constitutifs du copolymère lors de la seconde montée de température. Ces observations nous laissent penser qu'en l'absence de solvant, le copolymère semble se réorganiser en une seule phase. Des analyses complémentaires sont en cours pour préciser ces points.

L'échantillon PBnA-*b*-PPEGA présente une T_g de -64°C , correspondant à celle du bloc PPEGA, suivie d'une zone de cristallisation froide et d'une zone de fusion comprise entre -20°C et 5°C (cf. figure 3.3). Ces transitions thermiques sont caractéristiques de la recristallisation et de la fusion des chaînes pendantes poly(éthylène glycol) du bloc PPEGA.²¹ La zone de transition vitreuse caractéristique du bloc PBnA₂₀₀₀ ($T_g = -5^\circ\text{C}$) est masquée par le pic de fusion du dibloc. La conservation du comportement thermique du bloc PPEGA prouve que les deux blocs PPEGA et PBnA sont vraisemblablement immiscibles.

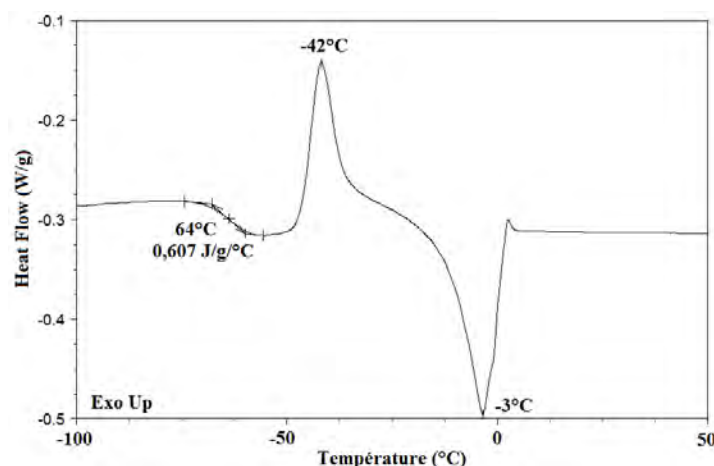


Figure 3.3 : Thermogramme AED de l'échantillon PBnA₂₀₀₀-*b*-PPEGA₇₃₀₀. ($v_{\text{linéaire}} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$, $v_{\text{modulée}} = \pm 2^\circ\text{C}/60\text{s}$).

Le thermogramme associé au tribloc A8 PDMA_{m6250}-*b*-PBT₂₉₅₀-*b*-PDMA_{m6250} est étonnant car les phénomènes de fusion et de cristallisation caractéristiques du bloc PBT seul, n'apparaissent pas. Les blocs externes PDMA_m seraient alors une contrainte pour la cristallisation du bloc central PBT. Le tribloc est amorphe et présente une seule zone de transition vitreuse ($T_g = 82^\circ\text{C}$) différente de celle des blocs externes PDMA_m.

2.2 Détermination de la CAC

Les concentrations d'agrégation critiques (CAC) ont été déterminées par tensiométrie. Les mesures de tension de surface en solution aqueuse, à différentes concentrations, ont été réalisées à partir d'une lame de Wilhelmy, utilisée classiquement pour caractériser des systèmes de copolymères amphiphiles.²²⁻²⁴

Dans un souci de validation des mesures de tension de surface, le tensiomètre à goutte a également été utilisé. Les deux méthodes sont détaillées dans la partie technique expérimentale.

Les mesures expérimentales obtenues sur un même échantillon (additif A4 PBnA₄₂₀₀-*b*-PDMAM₁₅₈₀₀) à partir des deux méthodes d'analyse sont représentées sur la figure 3.4. Celle-ci révèle une certaine reproductibilité des mesures d'une méthode à une autre. Les points expérimentaux se superposent quasiment.

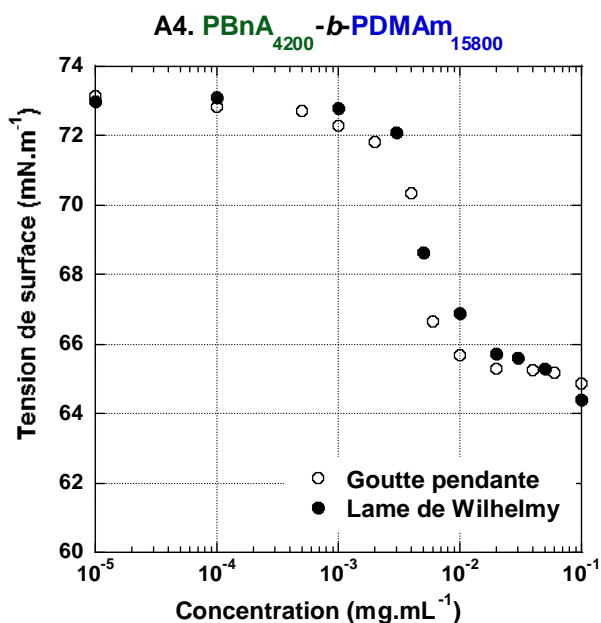


Figure 3.4 : Détermination du profil d'évolution de la tension de surface du copolymère PBnA₄₂₀₀-*b*-PDMAM₁₅₈₀₀ avec sa concentration massique selon la méthode de la goutte pendante à température ambiante et de la lame de Wilhelmy à 25°C.

L'avantage du tensiomètre à goutte est qu'il ne requiert que très peu de matière. N'étant pas limité par les quantités de matière, la lame de Wilhelmy a été privilégiée, car le tensiomètre utilisé est équipé d'une cellule thermostatée ce qui nous a permis de travailler à température contrôlée ($T = 25^{\circ}\text{C}$) pour chaque mesure.

Le profil de l'évolution de la tension de surface de chaque additif en fonction de leur concentration massique est représenté sur les figures 3.5 (pour les diblocs PBnA-PDMAm) 3.6 (pour les diblocs PBnA-PVP et PBnA-PPEGA) et 3.7 (pour le tribloc PDMAm-PBnA-PDMAm). Ces trois figures révèlent la présence de deux domaines distincts, dont l'intersection représente le point caractéristique de la CAC.

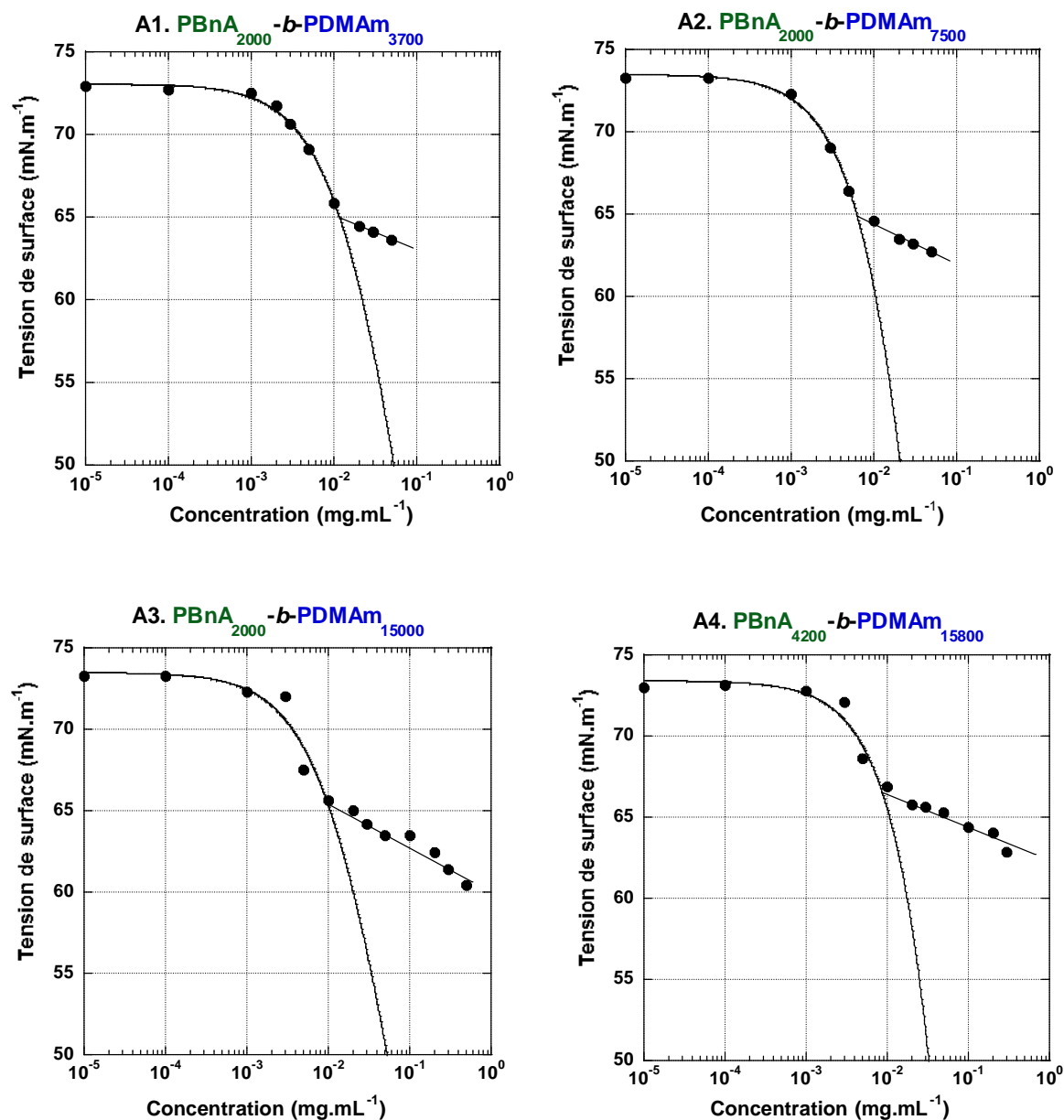


Figure 3.5 : Evolution de la tension de surface à 25°C des diblocs amphiphiles PBnA-PDMAm A1 à A4 avec leur concentration massique. Points : Mesures expérimentales déterminées selon la méthode de la lame de Wilhelmy. Trait plein : ajustement des données expérimentales à partir de l'équation de Szysowski-Langmuir sur la première portion de courbe.

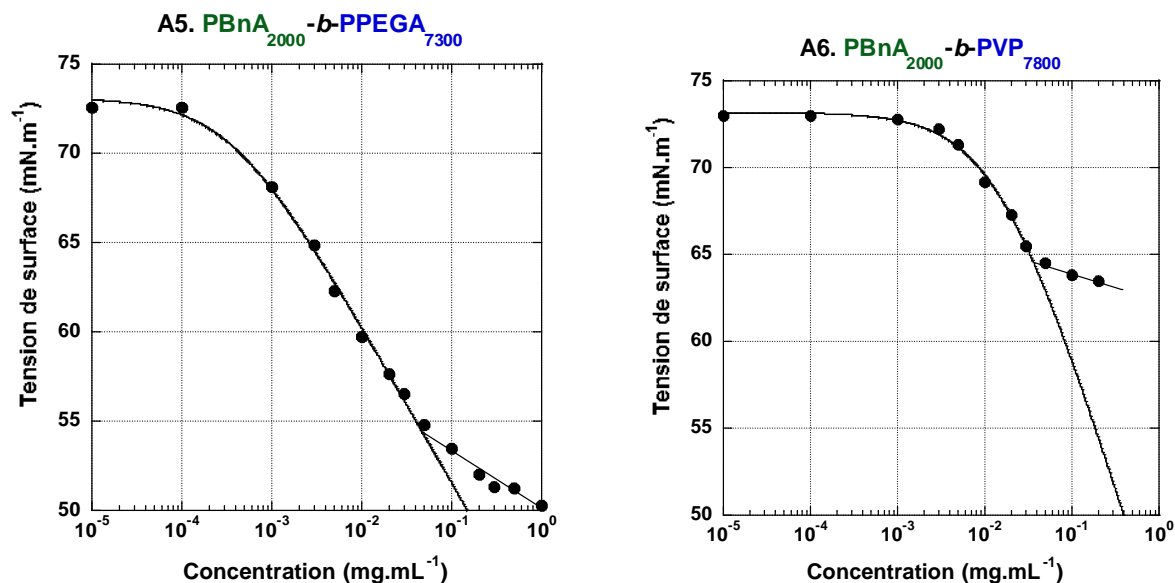


Figure 3.6 : Evolution de la tension de surface à 25°C des diblocs amphiphiles A5 et A6 avec leur concentration massique. Points : Mesures expérimentales déterminées selon la méthode de la lame de Wilhelmy. Trait plein : ajustement des données expérimentales à partir de l'équation de Szyszkowski-Langmuir sur la première portion de courbe.

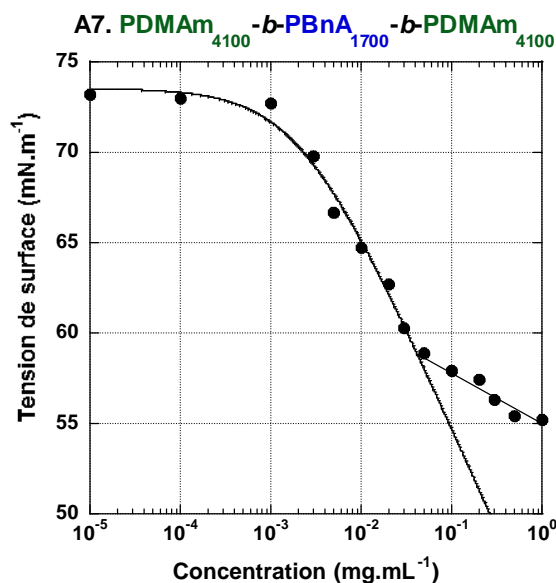


Figure 3.7 : Evolution de la tension de surface à 25°C du tribloc amphiphile A7 avec sa concentration massique. Points : Mesures expérimentales déterminées selon la méthode de la lame de Wilhelmy. Trait plein : ajustement des données expérimentales à partir de l'équation de Szyszkowski-Langmuir sur la première portion de courbe.

La première portion de courbe comprend d'abord un plateau dans le domaine des solutions très diluées (concentrations comprises entre 10^{-6} et 10^{-4} mg.mL⁻¹), dont la valeur de tension de surface correspond à celle de l'eau pure ($\gamma_0 \sim 73$ mN.m⁻¹), suivie d'une diminution de la tension de surface lorsque la concentration massique de l'échantillon augmente. Cette chute de tension de surface, révélateur du comportement tensio-actif des copolymères, apparaît à plus ou moins basse concentration, et s'avère plus ou moins marquée selon la nature de l'échantillon analysé (cf. figures 3.5, 3.6 et 3.7). Le deuxième domaine correspond à une stabilisation des valeurs de tension de surface, même si celles-ci continuent à diminuer.

Les valeurs des CACs et de tension de surface au point d'intersection des deux domaines sont reportées dans le tableau 3.4.

Tableau 3.4 : Détermination de la concentration et de la tension de surface au seuil de la CAC.

Copolymère amphiphile	$w_{\text{hydrophile}}^a$	CAC (g.L ⁻¹)	CAC (mol.L ⁻¹)	γ_{CAC} (mN.m ⁻¹)	$\Delta\gamma_{\text{CAC}}^b$ (mN.m ⁻¹)
A1. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₃₇₀₀	0,65	$1,25 \cdot 10^{-2}$	$2,19 \cdot 10^{-6}$	$64,6 \pm 1$	8 ± 1
A2. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₇₅₀₀	0,79	$8,24 \cdot 10^{-3}$	$8,67 \cdot 10^{-7}$	$62,6 \pm 1$	11 ± 1
A3. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₁₅₀₀₀	0,88	$9,50 \cdot 10^{-3}$	$5,58 \cdot 10^{-7}$	$65,7 \pm 1$	11 ± 1
A4. PBnA ₄₂₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₁₅₈₀₀	0,79	$8,52 \cdot 10^{-3}$	$4,24 \cdot 10^{-7}$	$66,7 \pm 1$	7 ± 1
A5. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PPEGA ₉₃₀₀	0,78	$3,85 \cdot 10^{-2}$	$3,93 \cdot 10^{-6}$	$53,1 \pm 1$	20 ± 1
A6. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PVP ₉₈₀₀	0,79	$6,61 \cdot 10^{-2}$	$7,10 \cdot 10^{-6}$	$64,2 \pm 1$	9 ± 1
A7. PDMAm ₄₁₀₀ - <i>b</i> -PBnA ₁₇₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₄₁₀₀	0,83	$6,76 \cdot 10^{-2}$	$6,79 \cdot 10^{-6}$	$56,6 \pm 1$	17 ± 1

^a fraction massique du bloc hydrophile dans le copolymère. ^b $\Delta\gamma_{\text{CAC}} = \gamma_{\text{eau pure}} - \gamma_{\text{CAC}}$.

Chaque copolymère amphiphile dibloc PBnA-*b*-PDMAm, PBnA-*b*-PVP et PBnA-*b*-PPEGA et tribloc PDMAm-*b*-PBnA-*b*-PDMAm possède une valeur de CAC située aux alentours de 10^{-6} , 10^{-7} mol.L⁻¹. Ces données rentrent dans la gamme de valeur observée dans le cas des systèmes copolymères amphiphiles, généralement comprise entre 10^{-9} et 10^{-4} mol.L⁻¹ ²³⁻²⁶ et sont bien inférieures aux valeurs observées pour des tensio-actifs classiques de faible masse molaire tels que le laurylsulfate de sodium (SDS) ($10^{-3} < \text{CAC} < 10^{-2}$ mol.L⁻¹)^{27,28} ou le di(2-éthyl, hexyl) sulfosuccinate de sodium (AOT) (CAC $\sim 2 \cdot 10^{-3}$ mol.L⁻¹).²⁸

Le profil d'évolution de tension de surface est similaire pour l'ensemble des copolymères diblocs PBnA-PDMAm (A1 à A4) (cf. figure 3.5). La tension de surface commence à diminuer à partir d'une concentration située aux alentours de $2 \cdot 10^{-4}$ mg.mL⁻¹ jusqu'à la CAC associée à chaque additif, qui diffère peu selon la taille du bloc hydrophobe et du bloc hydrophile (cf. tableau 3.4). D'autre part, la perte de tension de surface par rapport à la tension de surface de l'eau pure ($\Delta\gamma_{\text{CAC}} = \gamma_{\text{eau pure}} - \gamma_{\text{CAC}}$), comprise entre 5 et 10 mN.m⁻¹, est faible comparativement à des tensio-actifs de faible masse molaire²⁹ ou des systèmes de type PPO-*b*-POE-*b*-PPO ($\Delta\gamma_{\text{CAC}} = 33$ mN.m⁻¹).³⁰⁻³² L'activité de surface est alors relativement faible pour les copolymères à bloc PBnA-PDMAm.

Comportement auto-associatif des copolymères amphiphiles en solution aqueuse

Bien qu'il soit difficile de faire ressortir une certaine tendance du comportement des diblocs PBnA-PDMAm en fonction de leurs fractions massiques hydrophile et hydrophobe respectives, la nature du bloc hydrophile et l'architecture du polymère impactent l'activité de surface du copolymère.

Le comportement du dibloc A5 PBnA-*b*-PPEGA diffère totalement de celui des diblocs PBnA-*b*-PDMAm et PBnA-*b*-PVP de masse molaire équivalente (cf. figures 3.5 et 3.6). L'activité de surface est en effet nettement plus grande dans le cas du dibloc A5 ($\gamma_{CAC} = 53,1 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$).

Par ailleurs l'architecture semble modifier le comportement auto-associatif du copolymère. A masse molaire ($M_n \sim 10\,000 \text{ g.mol}^{-1}$) et fraction massique du bloc hydrophile dans le copolymère ($w_{\text{hydrophile}} \sim 0,80$) équivalentes, la CAC du tribloc est supérieure ($CAC = 6,79 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$) à celle du dibloc ($CAC = 8,67 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$) d'environ une décade. Dai *et al.* ont observé la même tendance en comparant le système poly(acrylate d'éthyle)(PEA)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)(POE) à son homologue tribloc POE-*b*-PEA-*b*-POE.³³ La formation d'agrégats est effectivement favorisée dans le cas des diblocs car les bras hydrophiles des triblocs peuvent se rejoindre et former des boucles, réduisant l'entropie du système.^{4,34}

L'équation de Szyszowski-Langmuir, rappelée ci-dessous, a été utilisée pour ajuster les points expérimentaux de la première portion de courbe, précédant le seuil de la CAC.

$$\begin{aligned}\gamma &= m_1 - m_2 \ln(1 + m_3 C) \\ \gamma &= \gamma_0 - \frac{nRT}{\omega} \ln(1 + KC)\end{aligned}\quad (3.1)$$

Les coefficients $m_1 = \gamma_0$, $m_2 = nRT/\omega$ et $m_3 = K$ ont été déterminés selon la méthode des moindres carrés, en réduisant l'écart de valeur entre les points expérimentaux et les données issues de l'équation (3.1).

Les coefficients de corrélation obtenus après application de l'équation sur les premiers points expérimentaux, sont élevés (autour de 0,99 cf. tableau 3.5), mis à part pour les additifs A3 ($R^2 = 0,92$) et A4 ($R^2 = 0,85$). Les figures 3.5, 3.6 et 3.7 montrent que le tracé théorique concorde bien avec les données expérimentales. Cette équation permet de recueillir des informations sur les propriétés des différents copolymères amphiphiles à l'interface eau-air.

Il a été vérifié que les valeurs de tension de surface eau-air extrapolée à concentration d'échantillon très diluées (γ_0), correspondaient bien à celles de l'eau pure pour l'ensemble des analyses (cf. tableau 3.5). D'autre part, il a été possible de remonter à la valeur de l'aire occupée par molécule de copolymères à l'interface A, selon l'équation ci-dessous :

$$A = \frac{nRT}{m_2 N_a}$$

avec le m_2 coefficient de la courbe, donné en mN.m^{-1}

Les valeurs obtenues sont beaucoup plus faibles ($0,3 < A < 6 \text{ pm}^2$) (cf. tableau 3.5) que dans le cas de tensio-actif classique de type $\text{C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_x\text{OH}$ (où $A \sim 5 \text{ \AA}^2$)²⁹ ou pour des systèmes triblocs POE-*b*-PPO-*b*-POE ($50 \text{ \AA}^2 < A < 100 \text{ \AA}^2$).³²

Les valeurs des aires obtenues sont incohérentes avec le modèle appliqué. Celui-ci, valable pour des systèmes à l'équilibre, peut ne pas être adapté à la méthodologie employée. En effet, le polymère met du temps pour se placer à l'interface eau/air et les mesures de tensiométrie sont instables dans la durée. Elles ont été réalisées sur une durée d'analyse probablement pas suffisante pour espérer atteindre l'équilibre.

Cette méthodologie ne remet néanmoins pas en cause les valeurs de CAC mesurées.

Tableau 3.5 : Propriétés à l'interface eau-air des copolymères amphiphiles après application de l'équation de Szyszowski-Langmuir sur les points expérimentaux.

Copolymère amphiphile	w^a	γ_0 ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) ^b	A (pm^2) ^c	K ($\text{mL}\cdot\text{mg}^{-1}$) ^d	R^{2e}
A1. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₃₇₀₀	0,65	73,1	1,55	46	0,99
A2. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₇₅₀₀	0,79	73,5	0,66	35	0,99
A3. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₁₅₀₀₀	0,88	73,5	1,94	73	0,92
A4. PBnA ₄₂₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₁₅₈₀₀	0,79	73,4	0,33	10	0,85
A5. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PPEGA ₉₃₀₀	0,78	73,1	5,89	2816	0,99
A6. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PVP ₉₈₀₀	0,79	73,2	4,11	66	0,99
A7. PDMAm ₄₁₀₀ - <i>b</i> -PBnA ₁₇₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₄₁₀₀	0,83	73,5	5,89	459	0,98

^a fraction massique du bloc hydrophile dans le copolymère. ^b valeur de la tension de surface eau-air extrapolée à concentration nulle, ^c Aire occupée à l'interface par le copolymère, ^d constante d'équilibre, ^e coefficient de corrélation après application de l'équation de Szyszowski-Langmuir.

L'étude menée par tensiométrie a montré que les copolymères amphiphiles comprenant un bloc hydrophobe PBnA et différents blocs hydrophiles PDMAM, PPEGA et PVP forment des agrégats en solution aqueuse à des concentrations en copolymères faibles (comprises entre 4.10^{-7} et 7.10^{-6} mol.L⁻¹) comparativement aux tensio-actifs de référence de faible masse molaire ($10^{-3} < \text{CAC} < 10^{-2}$ mol.L⁻¹).

Ces copolymères présentent globalement une faible activité de surface, modifiée majoritairement par la nature du bloc hydrophile et l'architecture du copolymère. Alors que la diminution de tension de surface varie de 5 à 10 mN.m⁻¹ par rapport à celle de l'eau pure pour les diblocs PBnA-*b*-PDMAM et PBnA-*b*-PVP, celle-ci est de 16 mN.m⁻¹ pour le tribloc PDMAM-*b*-PBnA-*b*-PDMAM et de 20 N.m⁻¹ pour le dibloc PBnA-*b*-PPEGA.

D'autre part, le profil d'évolution de la tension de surface diffère de celui d'un tensio-actif de référence, car la tension de surface continue à diminuer avec la concentration, au-delà du seuil de la CAC. Ce phénomène peut s'expliquer par une augmentation de la concentration en unimère après le processus d'agrégation ou révéler une activité de surface des agrégats de copolymères.

2.3 Etude par DDL du comportement des copolymères en solution

2.3.1 Conditions de formation d'agrégats.

La méthode de co-solvant a été utilisée en solubilisant dans un premier temps le copolymère dans un bon solvant des différents blocs puis en transférant le système progressivement dans l'eau. Le THF a été choisi pour dissoudre des blocs PBnA, PDMAM, PVP, et PPEGA. L'HFIP a été retenu comme solvant solubilisant des blocs PBT et PDMAM à température ambiante. Les solutions ont été laissées sous agitation à température ambiante pendant 48 heures. L'addition d'un co-solvant non sélectif des différents blocs à la solution aqueuse permet de réduire la tension interfaciale entre le bloc hydrophobe et l'eau et de favoriser ainsi l'échange des chaînes de polymères entre elles dans les agrégats (cf. § 1.1.2).

Le procédé inverse qui consiste à ajouter progressivement l'eau dans la solution organique du copolymère a également été testé mais celui-ci a conduit à la formation d'agrégats plus polydisperses.

Les mesures par DDL ont été réalisées à une température de 25°C et une concentration en copolymère fixé à 30 mg.mL⁻¹ dans le solvant solubilisant des deux blocs et à 0,3 mg.mL⁻¹, soit au-delà du domaine de la CAC, dans l'eau (cf. tableau 3.4).

En opérant selon les mêmes conditions d'analyse (température, concentration en copolymère, et solvant organique pour les additifs A1 à A7), la taille des agrégats formés pourra être reliée aux paramètres de structure des copolymères à blocs (taille des blocs hydrophobes et hydrophiles, nature du bloc hydrophile et architecture).

2.3.2 Evolution du diamètre hydrodynamique des copolymères avec leur paramètre de structure

Les fonctions de corrélations, analysées avec la méthode General Purpose (normal resolution) associées à chacune des distributions sont reportées en annexe A10. Celles-ci se superposent aux données expérimentales ce qui confirme la validité du modèle appliqué. Ces données permettent de déduire la distribution de taille en intensité en fonction de la taille des particules.

Les analyses DDL révèlent la formation d'agrégats homogènes pour l'ensemble des additifs A1 à A7 lorsque le copolymère est transféré d'un solvant solubilisant des deux blocs à l'eau (cf. figures 3.8 et 3.10). La distribution de taille en nombre du copolymère amphiphile dans l'eau est effectivement déplacée vers les tailles les plus grandes et le diamètre moyen hydrodynamique des copolymères amphiphiles dans le solvant organique passe de quelques nanomètres à quelques dizaines de nanomètres dans l'eau (cf. tableaux 3.6 et 3.7).

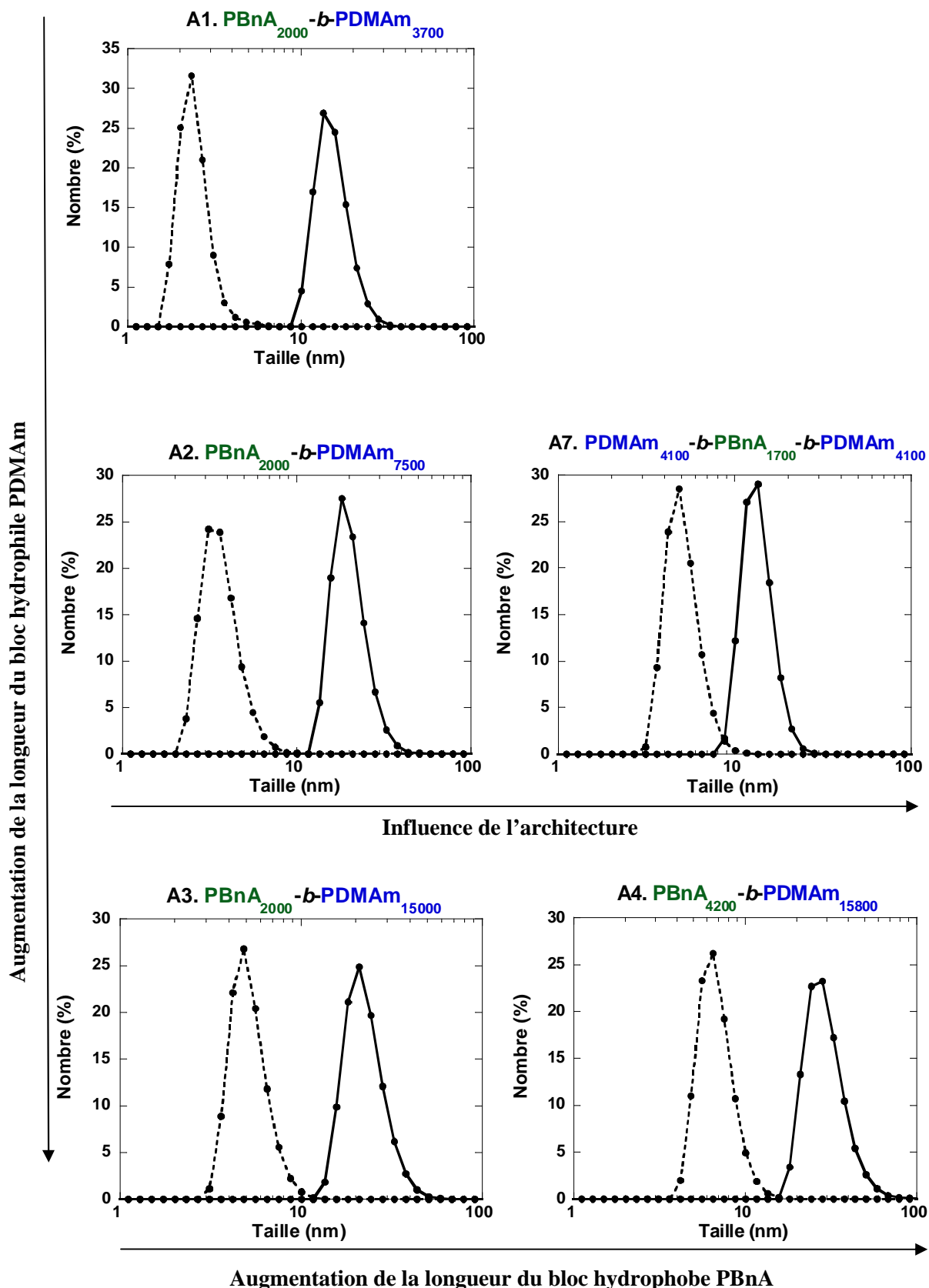


Figure 3.8 : Influence de la longueur du bloc hydrophile PDMAM, de la longueur du bloc hydrophobe PBnA et de l'architecture (dibloc ou tribloc) sur les distributions de taille en volume des copolymères amphiphiles à bloc PBnA-PDMAM obtenues par DDL dans le THF (courbe en pointillé) et dans l'eau (courbe en trait plein).

Les distributions de taille des copolymères PBnA-PDMAM dans le THF et dans l'eau sont monomodales et relativement étroites. Notons que pendant toute la durée de l'analyse (5 mesures toutes les 3 minutes, soit pendant 15 minutes) aucun déplacement de distribution n'a été observé. Les systèmes sont stables dans les conditions d'analyse.

L'influence de la longueur du bloc hydrophile PDMAM dans les diblocs PBnA-PDMAM et triblocs PDMAM-PBnA-PDMAM sur les valeurs des diamètres hydrodynamiques moyens $\langle D_h \rangle$ a été étudiée. Les données associées aux agents d'interface évalués dans la mise en forme de poudre de PBT (grisées dans le tableau 3.6) ont été complétées par d'autres échantillons, préparés selon un procédé batch (cf. chapitre 1). L'évolution du $\langle D_h \rangle$ est reportée sur la figure 3.9.

Quelle que soit l'architecture dibloc ou tribloc, une augmentation de la fraction massique du bloc hydrophile PDMAM conduit à une augmentation du $\langle D_h \rangle$ des copolymères en milieu aqueux. Celui passe de 16 ± 4 nm à 30 ± 6 nm pour les diblocs pour une fraction massique comprise entre 0,65 et 0,88 (cf. tableau 3.6). Il s'agit ici d'une augmentation de la longueur L de la couronne constituée par le bloc hydrophile.

D'autre part, à masse molaire et fraction massique en PDMAM équivalentes, le diamètre hydrodynamique moyen d'un tribloc en solution aqueuse est inférieur ($\langle D_h \rangle = 14 \pm 4$ nm pour A4) à celui d'un dibloc ($\langle D_h \rangle = 27 \pm 7$ nm pour A2). Le $\langle D_h \rangle$ du tribloc ABA est comparable à celui d'un dibloc AB dont la longueur du bloc A est la même que celle du tribloc ($\langle D_h \rangle = 16 \pm 4$ nm pour A1). La couronne constituée par le tribloc a effectivement une longueur deux fois plus courte que celle constitué par le dibloc comprenant un bras hydrophile équivalent à celui de chacun des blocs externes du tribloc.

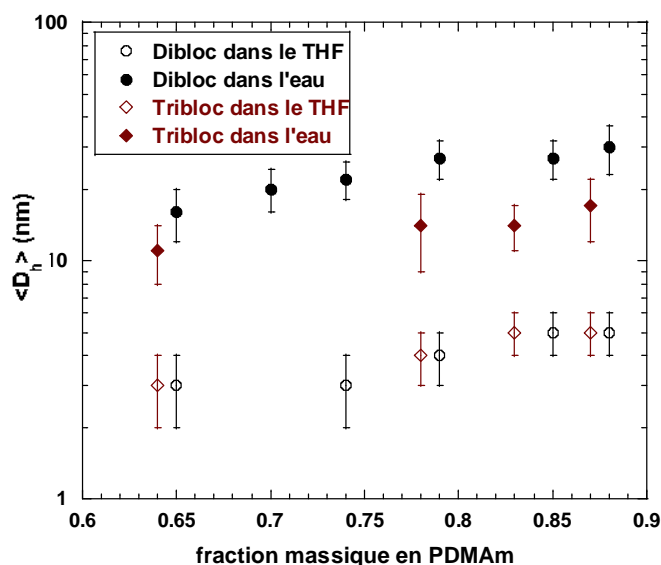


Figure 3.9 : Evolution du $\langle D_h \rangle$ des diblocs PBnA-PDMAM et triblocs PDMAM-PBnA-PDMAM dans le THF et dans l'eau avec la fraction massique en PDMAM dans le copolymère.

Comportement auto-associatif des copolymères amphiphiles en solution aqueuse

Tableau 3.6 : Valeurs des diamètres moyens hydrodynamiques, $\langle D_h \rangle$, des copolymères amphiphiles à bloc PBnA-PDAMm déterminés par DDL dans le THF et dans l'eau.

Dibloc amphiphile	$w_{\text{hydrophile}}^a$	$\langle D_h \rangle_{\text{THF}}$ (nm) 30 mg.mL ⁻¹	$\langle D_h \rangle_{\text{eau}}$ (nm) 0,3 mg.mL ⁻¹
A1. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDAMm ₃₇₀₀	0,65	3 ± 1 ^b	16 ± 4
PBnA ₂₂₀₀ - <i>b</i> -PDAMm ₅₂₀₀	0,70	instable	20 ± 4
PBnA ₂₂₀₀ - <i>b</i> -PDAMm ₆₄₀₀	0,74	3 ± 1	22 ± 5
A2. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDAMm ₇₅₀₀	0,79	4 ± 1	27 ± 7
PBnA ₂₂₀₀ - <i>b</i> -PDAMm ₁₂₆₀₀	0,85	5 ± 1	27 ± 7
A3. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDAMm ₁₅₀₀₀	0,88	5 ± 1	30 ± 6
A4. PBnA ₄₂₀₀ - <i>b</i> -PDAMm ₁₅₈₀₀	0,79	8 ± 2	33 ± 8
Tribloc amphiphile			
PDAMm ₁₈₇₅ - <i>b</i> -PBnA ₂₁₅₀ - <i>b</i> -PDAMm ₁₈₇₅	0,64	3 ± 1	11 ± 3
PDAMm ₃₇₇₅ - <i>b</i> -PBnA ₂₁₅₀ - <i>b</i> -PDAMm ₃₇₇₅	0,78	4 ± 1	14 ± 5
A7. PDAMm ₄₁₀₀ - <i>b</i> -PBnA ₁₇₀₀ - <i>b</i> -PDAMm ₄₁₀₀	0,83	5 ± 1	14 ± 4
PDAMm ₇₁₇₅ - <i>b</i> -PBnA ₂₁₅₀ - <i>b</i> -PDAMm ₇₁₇₅	0,87	5 ± 1	17 ± 5

^a Fraction massique du bloc hydrophile dans le copolymère. ^b incertitude = $\langle D_h \rangle * Pdl$ (dispersité de la distribution de taille en nombre)

L'augmentation de la taille du bloc hydrophobe (4200 g.mol⁻¹ pour le copolymère A4 et 2000 g.mol⁻¹ pour le copolymère A3) conduit à une légère augmentation du diamètre hydrodynamique. Celui passe de 30 ± 6 nm à 33 ± 8 nm. Dans ce cas le rayon R_c du cœur, constitué par le bloc hydrophobe, est plus élevé.

Les distributions de taille en nombre des copolymères PBnA-PPEGA et PBnA-PVP dans le THF et dans l'eau sont reportées sur la figure 3.10 et les valeurs des $\langle D_h \rangle$ dans le tableau 3.7. La nature du bloc hydrophile impacte clairement la taille moyenne des agrégats formés en solution aqueuse. Alors que le diamètre hydrodynamique moyen des trois copolymères A2 (à base de PDAMm), A5 (à base de PPEGA) et A6 (à base de PVP) est identique dans le THF ($\langle D_h \rangle$ 4 ± 1 nm), celui-ci varie lorsque les systèmes sont transférés dans l'eau. Les agrégats les plus larges sont ceux constitués par le copolymère PBnA-PPEGA ($\langle D_h \rangle$ = 49 ± 9 nm), dont le bloc hydrophile est constitué par le PPEGA, de typologie de type peigne comprenant des groupements oligomères poly(éthylène glycol) pendants. Les tailles associées aux agrégats des copolymères A2 ($\langle D_h \rangle$ = 27 ± 7 nm) et A6 ($\langle D_h \rangle$ = 19 ± 6 nm) sont nettement plus faibles.

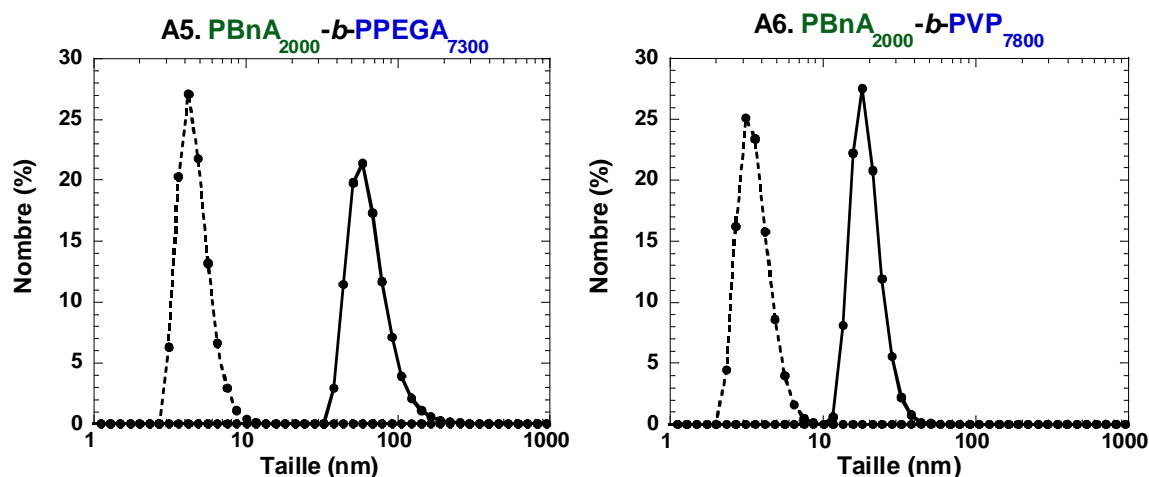


Figure 3.10 : Distributions de taille en volume des copolymères amphiphiles à bloc A5 et A6 obtenues par DDL dans le THF (courbe en pointillé) et dans l'eau (courbe en trait plein).

Tableau 3.7 : Valeurs des diamètres hydrodynamiques moyens, $\langle D_h \rangle$, des copolymères amphiphiles à bloc PBnA-PPEGA, PBnA-PVP et PDMAm-PBT-PDMAm déterminés par DDL.

Dibloc amphiphile	\mathcal{D}^a	$w_{\text{hydrophile}}^b$	$\langle D_h \rangle_{\text{THF}} \text{ (nm)}$ 30mg.mL ⁻¹	$\langle D_h \rangle_{\text{eau}} \text{ (nm)}$ 0,3 mg.mL ⁻¹
A2. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₇₅₀₀	1,32	0,79	4 ± 1 ^c	27 ± 7
A5. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PPEGA ₇₃₀₀	1,54	0,78	4 ± 1	49 ± 9
A6. PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PVP ₇₈₀₀	1,26	0,79	4 ± 1	19 ± 6
Tribloc amphiphile				
A8. PDMAm ₆₁₀₀ - <i>b</i> -PBT ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAm ₆₁₀₀	1,85	0,81	5 ± 1	instable

^a dispersité du copolymère déterminée par CES. ^b Fraction massique du bloc hydrophile dans le copolymère. ^c incertitude = $\langle D_h \rangle * Pdl$ (dispersité de la distribution de taille en nombre)

Enfin le copolymère tribloc A8 PDMAm₆₁₀₀-*b*-PBT₂₀₀₀-*b*-PDMAm₆₁₀₀ s'auto-organise également sous forme d'agrégats en solution aqueuse comme le montrent les analyses DDL associées à ce tribloc. Contrairement aux autres systèmes, où les mesures DDL se sont avérées très stables, il n'a pas été possible d'obtenir une distribution de taille des agrégats A8 en solution aqueuse précise. Le diamètre hydrodynamique moyen évolue oscille entre 20 et 60 nm. L'équilibre thermodynamique n'est dans ce dernier cas clairement pas atteint.

3. Conclusion

L'étude menée dans ce chapitre a montré que les copolymères amphiphiles comprenant un bloc hydrophobe PBnA et différents blocs hydrophiles PDMAM, PPEGA et PVP s'auto-assemblaient en solution aqueuse sous forme d'agrégats.

Des mesures de tension de surface ont permis d'accéder aux valeurs de CAC de chaque copolymère amphiphile, comprises entre 4.10^{-7} et 7.10^{-6} mol.L⁻¹. Ces copolymères présentent globalement une faible activité de surface, impactée majoritairement par la nature du bloc hydrophile et l'architecture du copolymère. Alors que la diminution de tension de surface par rapport à celle de l'eau pure varie de 5 à 10 mN.m⁻¹ pour les diblocs PBnA-*b*-PDMAM et PBnA-*b*-PVP, celle-ci est de 16 mN.m⁻¹ pour le tribloc PDMAM-*b*-PBnA-*b*-PDMAM et de 20 N.m⁻¹ pour le dibloc PBnA-*b*-PPEGA.

L'étude par diffusion dynamique de la lumière a permis de révéler l'obtention d'agrégats de distribution de taille monodisperse et de diamètre hydrodynamique moyen dans l'eau compris entre 12 et 60 nm. Celui-ci évolue principalement avec la taille du bloc hydrophile, l'architecture du copolymère et la nature du bloc hydrophile. Les systèmes à base de PBnA et de PDMAM, PVP ou PPEGA sont homogènes et stables dans la durée de l'analyse, contrairement au copolymère PDMAM-*b*-PBT-*b*-PDMAM qui semble ne pas avoir atteint d'équilibre.

Des analyses de neutrons aux petits angles ont été réalisées sur tous les systèmes. L'allure des courbes obtenues nous laissent penser que les agrégats formés sont à première vue de type sphérique. L'affinement des modèles est en cours d'étude, afin de remonter à des valeurs précises de rayon de giration et de nombre d'agrégation des objets formés. Des analyses de microscopie sont également à prévoir pour visualiser les objets formés.

Références

1. Riess, G., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, 28, 1107-1170.
2. Rodriguez-Hernandez, J.; Checot, F.; Gnanou, Y.; Lecommandoux, S., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 691-724.
3. Hadjichristidis, N.; Iatrou, H.; Pitsikalis, M.; Pispas, S.; Avgeropoulos, A., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, 30, 725-782.
4. Gohy, J.-F., *Adv. Polym. Sci.*, **2005**, 190, 65-136.
5. Nicolai, T.; Colombani, O.; Chassenieux, C., *Soft Matter*, **2010**, 6, 3111-3118.
6. Lejeune, E.; Drechsler, M.; Jestin, J.; Mueller, A. H. E.; Chassenieux, C.; Colombani, O., *Macromolecules*, **2010**, 43, 2667-2671.
7. Voulgaris, D.; Tsitsilianis, C., *Macromol. Chem. Phys.*, **2001**, 202, 3284-3292.
8. Schuch, H.; Klingler, J.; Rossmannith, P.; Frechen, T.; Gerst, M.; Feldthusen, J.; Mueller, A. H. E., *Macromolecules*, **2000**, 33, 1734-1740.
9. Won, Y.-Y.; Davis, H. T.; Bates, F. S., *Macromolecules*, **2003**, 36, 953-955.
10. Burkhardt, M.; Martinez-Castro, N.; Tea, S.; Drechsler, M.; Babin, I.; Grishagin, I.; Schweins, R.; Pergushov, D. V.; Gradzielski, M.; Zezin, A. B.; Mueller, A. H. E., *Langmuir*, **2007**, 23, 12864-12874.
11. Jacquin, M.; Muller, P.; Lizarraga, G.; Bauer, C.; Cottet, H.; Theodoly, O., *Macromolecules*, **2007**, 40, 2672-2682.
12. Jacquin, M.; Muller, P.; Talingting-Pabalan, R.; Cottet, H.; Berret, J. F.; Futterer, T.; Theodoly, O., *J. Colloid Interface Sci.*, **2007**, 316, 897-911.
13. Colombani, O.; Ruppel, M.; Schubert, F.; Zettl, H.; Pergushov, D. V.; Mueller, A. H. E., *Macromolecules*, **2007**, 40, 4338-4350.
14. Colombani, O.; Ruppel, M.; Burkhardt, M.; Drechsler, M.; Schumacher, M.; Gradzielski, M.; Schweins, R.; Mueller, A. H. E., *Macromolecules*, **2007**, 40, 4351-4362.
15. van Stam, J.; Creutz, S.; De Schryver, F. C.; Jerome, R., *Macromolecules*, **2000**, 33, 6388-6395.
16. Pioge, S.; Fontaine, L.; Gaillard, C.; Nicol, E.; Pascual, S., *Macromolecules*, **2009**, 42, 4262-4272.
17. Yu, Y.; Zhang, L.; Eisenberg, A., *Macromolecules*, **1998**, 31, 1144-1154.
18. Meli, L.; Lodge, T. P., *Macromolecules*, **2009**, 42, 580-583.
19. Cerritelli, S.; Fontana, A.; Velluto, D.; Adrian, M.; Dubochet, J.; De Maria, P.; Hubbell, J. A., *Macromolecules*, **2005**, 38, 7845-7851.
20. Fainerman, V. B.; Lucassen-Reynders, E.; Miller, R., *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects*, **1998**, 143, 141-165.
21. Garnier, S.; Laschewsky, A., *Macromolecules*, **2005**, 38, 7580-7592.
22. Crothers, M.; Attwood, D.; Collett, J. H.; Yang, Z.; Booth, C.; Taboada, P.; Mosquera, V.; Ricardo, N. M. P. S.; Martini, L. G. A., *Langmuir*, **2002**, 18, 8685-8691.
23. Garnier, S.; Laschewsky, A., *Langmuir*, **2006**, 22, 4044-4053.
24. Sistach, S.; Beija, M.; Rahal, V.; Brulet, A.; Marty, J.-D.; Destarac, M.; Mingotaud, C., *Chem. Mater.*, **2010**, 22, 3712-3724.
25. Antoun, S.; Gohy, J. F.; Jerome, R., *Polymer*, **2001**, 42, 3641-3648.
26. Guillerm, B.; Darcos, V.; Lapinte, V.; Monge, S.; Coudane, J.; Robin, J.-J., *Chem. Commun.*, **2012**, 48, 2879-2881.
27. Dominguez, A.; Fernandez, A.; Gonzalez, M.; Iglesias, E.; Montenegro, L., *J. Chem. Educ.*, **1997**, 74, 1227-1231.
28. Li, Y.; Bao, M.; Wang, Z.; Zhang, H.; Xu, G., *J. Mol. Struct.*, **2011**, 985, 391-396.
29. Rosen, M. J.; Cohen, A. W.; Dahanayake, M.; Hua, X. Y., *J. Phys. Chem.*, **1982**, 86, 541-545.
30. Lopes, J. R.; Loh, W., *Langmuir*, **1998**, 14, 750-756.
31. Paterson, I. F.; Chowdhry, B. Z.; Leharne, S. A., *Langmuir*, **1999**, 15, 6187-6194.
32. Alexandridis, P.; Athanassiou, V.; Fukuda, S.; Hatton, T. A., *Langmuir*, **1994**, 10, 2604-2612.
33. Dai, S.; Ravi, P.; Leong, C. Y.; Tam, K. C.; Gan, L. H., *Langmuir*, **2004**, 20, 1597-1604.
34. Creutz, S.; van Stam, J.; De Schryver, F. C.; Jerome, R., *Macromolecules*, **1998**, 31, 681-689.

Chapitre 4

Etude de la mise en forme de poudre de PBT par extrusion en voie fondue

Ce dernier chapitre est dédié à la mise en forme de poudre de PBT par extrusion en voie fondue. Le procédé retenu implique un mélange constitué de granulés de PBT et d'un additif copolymère amphiphile dibloc ou tribloc, préparé selon les modes opératoires présentés dans les chapitres 1 et 2.

La connaissance du comportement rhéologique des constituants d'un mélange de polymères est indispensable à la compréhension de l'évolution de sa morphologie. Après avoir identifié les leviers de contrôle dominants, une étude expérimentale a été menée dans le but de relier les paramètres du procédé et de structure de l'additif au contrôle de la taille des particules obtenues.

Une étude approfondie du comportement rhéologique des constituants a été menée dans un premier temps afin de prédire les conditions de mise en forme de poudre et d'appliquer des modèles rhéologiques existants au processus de mise en forme de poudre de PBT. Ces données nous permettront de faire ressortir une certaine loi de comportement dépendant de la structure chimique des additifs.

Ces travaux ont été réalisés au sein de la cellule innovation matériaux du centre de recherche et technologies de Rhodia Lyon et ont conduit au dépôt d'un brevet intitulé 'procédé de préparation de particules à base de polyester (semi-)aromatique et poudre ainsi obtenue'.

1. Contrôle de la morphologie des mélanges de polymères

1.1 Introduction

Les mélanges de polymères sont, depuis ces 50 dernières années, très étudiés car ils constituent une approche particulièrement intéressante pour développer des matériaux polymères de grande performance.¹ Ils présentent des propriétés spécifiques et peuvent être développés à l'échelle industrielle. Pour répondre à ces besoins, de nombreuses recherches ont été menées pour comprendre les mécanismes d'évolution de la morphologie d'un mélange de polymères en fonction de leur nature chimique et des caractéristiques de leur mode de transformation, morphologie régissant en premier lieu les propriétés finales du matériau.

Il en ressort que celle-ci dépend principalement des propriétés rhéologiques des constituants,² de la composition du mélange,^{3,4} du type d'interface entre les différentes phases, mais également des paramètres procédé comme le temps de mélange,⁵ la température, la vitesse des vis^{5,6} ou le type d'outil utilisé.⁷

Le rapport de viscosité entre les différentes phases de polymère est l'un des paramètres clé dans le contrôle de la morphologie des mélanges. Il intervient aussi bien dans la prédiction d'inversion de phase^{8,9} que dans la modélisation de la morphologie de la phase dispersée.^{4,10,11} Nombre de travaux ont étudié son influence sur le développement des mélanges. Nous en développerons quelques-uns par la suite.

La morphologie d'un mélange est également impactée par le degré de compatibilité entre ses constituants.¹² L'interface entre les polymères dépend de leur structure chimique, c'est-à-dire de leurs interactions polaires, dispersives ou de liaison hydrogène.¹³ L'ajout d'un compatibilisant dans un mélange incompatible de polymères est très étudié dans le but de rendre cette interface plus cohésive et ainsi mieux contrôler la dimension des domaines constitutifs de la phase dispersée.

La fraction volumique des constituants a également une influence sur la taille des phases, en particulier lorsque la région de co-continuité entre ces phases est approchée.¹¹ Il paraît cependant difficile de décorrélérer l'ensemble de ces leviers de contrôle, dépendant les uns des autres. En particulier, la viscosité est reliée à la composition chimique, l'architecture et la taille du polymère, mais également à la température et peut dépendre du temps, ou du gradient de cisaillement (pour des fluides non newtoniens). Le cisaillement imposé au mélange est de plus gouverné par la géométrie et le type de vis de l'outil de transformation. Enfin la composition des mélanges, volumique mais aussi chimique modifie la nature de l'interface entre les deux phases.

L'approche prenant en considération le critère de 'viscosité' constitue un premier moyen de prédiction de l'inversion de phase dans un mélange binaire de polymères.

1.2 Prédiction théorique de l'inversion de phase - approche liée au critère de viscosité

Plusieurs équipes de recherche se sont intéressées à décrire la morphologie co-continue d'un mélange binaire de polymères immiscibles.^{9,14} Les modèles développés ont permis de délimiter une zone d'inversion de phase, c'est-à-dire le domaine où la dispersion du polymère 1 dans la matrice du polymère 2 évolue vers une dispersion du polymère 2 dans la matrice du polymère 1. Ces modèles sont, pour la plupart, référencés dans le tableau 4.1 ci-dessous.

Tableau 4.1 : Modèles prédisant la limite de co-continuité d'un mélange binaire de polymères.

Année	Références	Modèle
1980	Paul-Barlow ¹⁵	$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{\eta_1}{\eta_2}$
1988	Miles-Zurek ¹⁶	$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \frac{\eta_1(\dot{\gamma})}{\eta_2(\dot{\gamma})}$
1990	Ho <i>et al.</i> ¹⁷	$\frac{\phi_1}{\phi_2} = 1,22 \left[\frac{\eta_1(\dot{\gamma})}{\eta_2(\dot{\gamma})} \right]^{0,29}$
1999	Everaert <i>et al.</i> ¹⁸	$\frac{\phi_1}{\phi_2} = \left[\frac{\eta_1(\dot{\gamma})}{\eta_2(\dot{\gamma})} \right]^{0,3}$
2000	Kitayama <i>et al.</i> ¹⁹	$\frac{\phi_1}{\phi_2} = 0,887 \left[\frac{\eta_1(\dot{\gamma})}{\eta_2(\dot{\gamma})} \right]^{0,29}$
1984	Metelkin-Blekht ²⁰	$\phi_2 = \left[1 + \frac{\eta_1}{\eta_2} \left[1 + 2,25 \log \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right) + 1,81 \left(\log \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right) \right)^2 \right] \right]^{-1}$
2001	Steinmann <i>et al.</i> ²¹	$\phi_2 = -0,12 \log \left(\frac{\eta_1}{\eta_2} \right) + 0,48$

Faisant suite aux travaux d'Avgeropoulos *et al.*,²² Paul et Barlow¹⁵ ont proposé en 1980 une relation simple de prédiction d'inversion de phase basée sur les rapports de fraction volumique (ϕ) et de viscosité (η) des constituants 1 et 2 du mélange. Ce modèle a été généralisé par Miles et Zurek¹⁶ en 1988 en intégrant la dépendance de la viscosité avec la vitesse de cisaillement ($\dot{\gamma}$). Des relations semi-empiriques ont ensuite été développées, sur des mélanges de polymères spécifiques, avec comme base de modèle celui de Paul et Barlow. Ho *et al.*¹⁷, Everaert *et al.*¹⁸ et Kitayama *et al.*¹⁹ ont à titre d'exemple travaillé sur les mélanges poly(propylène)-(PP)/copolymère(éthylène-propylène)-(EPR) et PS/copolymère(styrène-butadiène)-(SBR), puis PP/(PS/poly(phenylène éther)-(PPE)) et polyamide 6-(PA6)/copolymère(styrène-acrylonitrile)-(SAN) respectivement. L'introduction d'un exposant et d'une pré-constante, combinée à l'acquisition de données expérimentales, ont conduit à l'ajustement des relations aux systèmes étudiés.¹⁷⁻¹⁹ Metelkin et Blekht²⁰ ont par ailleurs développé un modèle basé sur le concept d'instabilité capillaire, où les temps de destruction d'un filament de polymère dans un autre polymère sont égaux au point d'inversion de phase.

Une autre relation impliquant le rapport de viscosité des deux phases est celle de Steinmann, élaborée à partir de mélanges constitués de poly(méthacrylate de méthyle) et de PS ou PSAN.²¹

Le tracé des différentes modélisations est reporté sur la figure 4.1 en fonction du rapport de viscosité des constituants, compris entre 10^{-3} à 10^4 .

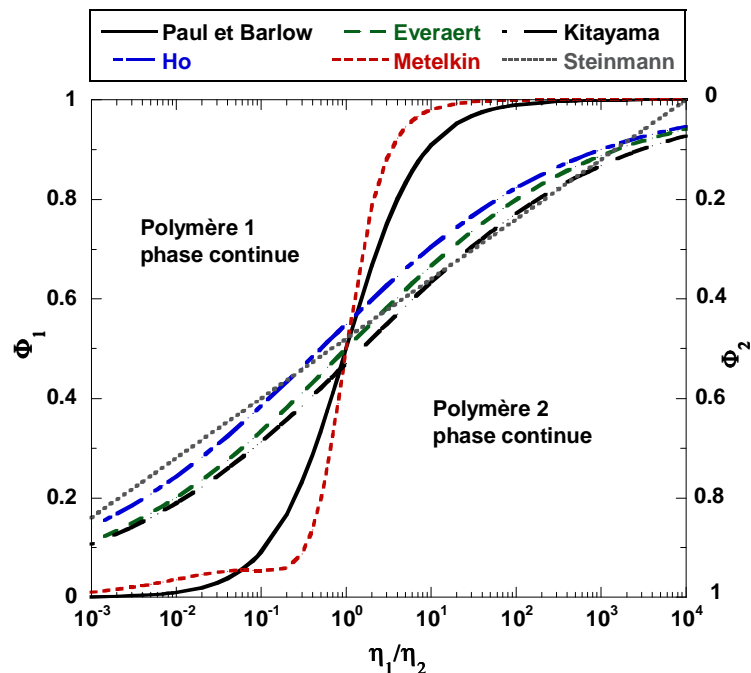


Figure 4.1 : Diagramme de phase prédisant la limite de co-continuité d'un mélange binaire de polymères selon le critère de viscosité.

Ces modèles constituent une approximation simple de prédiction d'inversion de phase dans un mélange binaire et prévoient que le polymère le moins visqueux aura tendance à constituer la phase continue du mélange. Ils ne sont néanmoins basés que sur le paramètre de viscosité ce qui peut rester approximatif pour décrire la limite de co-continuité d'un mélange, soumis notamment à une vitesse de cisaillement élevée.²³ Il apparaît que dans ce dernier cas les points expérimentaux ont tendance à s'éloigner de ces modèles théoriques. En intégrant les paramètres d'élasticité du mélange^{23,24} ou de tension interfaciale entre les deux phases,¹² il est, dans certains cas, possible d'affiner la modélisation.

La recherche menée par ces différentes approches met en évidence la complexité du phénomène d'inversion de phase et de l'élaboration d'un modèle universel.²⁵

Cette approche ne tenant compte que du critère de viscosité constitue cependant un moyen simple et rapide de pouvoir positionner les points d'un mélange de polymères sur le diagramme de phase en fonction du comportement rhéologique de ses constituants.

Des approches théoriques complémentaires ont été développées pour modéliser plus précisément la morphologie des mélanges de polymères.

1.3 Etude de la rupture de goutte

Le mécanisme de déformation et de rupture d'une goutte de polymère fondu a été décrit, dans un premier temps par Taylor, dans le cas d'un mélange de fluides newtoniens soumis à un champ de cisaillement simple.^{10,26}

Sous l'effet du cisaillement, la goutte prend la forme d'une ellipse dont l'axe majoritaire (x') est orienté selon un angle α par rapport à l'axe perpendiculaire (y) à la direction de l'écoulement du fluide (x), tel qu'il est schématisé sur la figure 4.2.

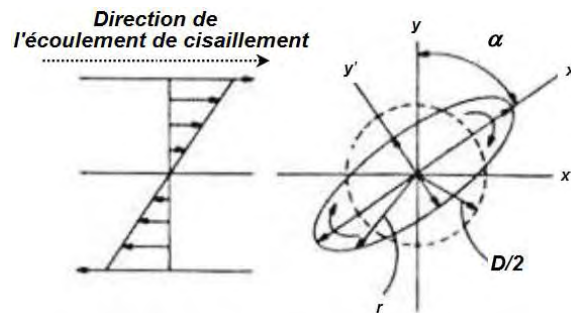


Figure 4.2 : Déformation et orientation d'une goutte dans un champ uniforme selon la théorie de Taylor.²⁷

La taille de la goutte est modélisée à partir du rapport de viscosité entre les deux phases de polymères, R_v

$$R_v = \frac{\eta_d}{\eta_m} \quad (4.1)$$

et du nombre capillaire Ca , correspondant au rapport des forces visqueuses sur la tension interfaciale.

$$Ca = \frac{\dot{\gamma} \eta_m D}{2\Gamma} \quad (4.2)$$

avec

- η_d , la viscosité de la phase dispersée, constituée des gouttes de polymères
- η_m , la viscosité de la matrice, correspondant à la phase continue du système
- $\dot{\gamma}$, la vitesse de cisaillement
- D , le diamètre de la goutte
- Γ , la tension interfaciale entre la phase dispersée et la phase continue

La force de cisaillement, notée δP_n , décrit la différence de contrainte normale entre la goutte et la phase continue ; elle est donnée par la relation :

$$\delta P_n = -4 \frac{\dot{\gamma} \eta_m}{f(R_v)} \sin(2\alpha) \quad (4.3)$$

avec

$$f(R_v) = \frac{16R_v + 16}{19R_v + 16} \quad (4.4)$$

et α l'angle d'orientation de l'ellipse (cf. figure 4.2).

L'augmentation de la force de cisaillement tend à allonger la goutte jusqu'à sa rupture. A l'inverse, la force interfaciale, notée δP_i et définie par la relation de Laplace (4.5) tend à résister à la déformation et à la rupture de la goutte.

$$\delta P_i = \Gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) \quad (4.5)$$

avec R_1 et R_2 les rayons de courbure de l'ellipse.

Ainsi les conditions de rupture de la goutte sont remplies lorsque la force de cisaillement prime sur la force interfaciale, c'est-à-dire lorsque :

$$-\delta P_n > \delta P_i \quad (4.6)$$

Pour des petites déformations, la morphologie de la goutte est quasiment sphérique et dans ce cas, $R_1 \sim R_2 \sim D/2$ et $\alpha \sim \Pi/4$ (sphère représentée en pointillé sur la figure 4.2). Dans ces conditions, la rupture de la goutte s'opère quand :

$$f(R_v) = \frac{16R_v + 16}{19R_v + 16} \leq \frac{D\dot{\gamma}\eta_m}{\Gamma} \quad (4.7)$$

Ainsi le diamètre minimal de la goutte avant sa rupture est défini par :

$$D = \frac{\Gamma(R_v + 1)}{\dot{\gamma}\eta_m \left(\frac{19}{16}R_v + 1 \right)} \quad (4.8)$$

L'équation (4.8) n'est valable que pour des fluides newtoniens dans les domaines de petites déformations.

Wu a proposé d'étendre en 1987 le modèle de Taylor à un système de fluides viscoélastiques.²⁷ Il a étudié expérimentalement l'effet du rapport de viscosité, η_d/η_m , sur la valeur du diamètre moyen de particules d'élastomères copolymère(éthylène/propylène) (EP rubber) mises en émulsion dans du PET ou du PA 6,6 (Nylon) par voie extrusion en milieu fondu (figure 4.3 (A)). Les essais ont été réalisés à l'aide d'une extrudeuse bi-vis co-rotative selon un gradient de cisaillement de 100 s^{-1} . Dans ces mélanges, la viscosité de la phase continue (η_m) a été maintenue constante alors que la viscosité de la phase dispersée EPR (η_d) a été modifiée en utilisant des élastomères EPR de masses molaires différentes. Il en résulte une augmentation du diamètre moyen (D) des particules de la phase dispersée avec le rapport de viscosité R_v , lorsque celui-ci est supérieur à 1, et une diminution de D pour un rapport de viscosité R_v inférieur à 1 (cf. figure 4.3 (A)). Favis *et al.* ont observé un comportement

similaire sur des mélanges polypropylène(PP)/polycarbonate où le diamètre moyen des particules de PP augmentait de 1 à 10 μm pour des rapports de viscosité compris entre 5 et 40.¹¹

L'évolution du nombre critique de Weber, We a également été étudiée par Wu.²⁷ (cf. figure 4.3 (B))

$$We = 2Ca = \frac{\dot{\gamma}\eta_m D}{\Gamma} \quad (4.9)$$

L'ensemble des points expérimentaux s'aligne selon une loi comportementale de type (cf. figure 4.3 (B)) :

$$We = 4R_v^{0,84} \text{ si } R_v > 1 \quad (4.10)$$

$$We = 4R_v^{-0,84} \text{ si } R_v < 1 \quad (4.11)$$

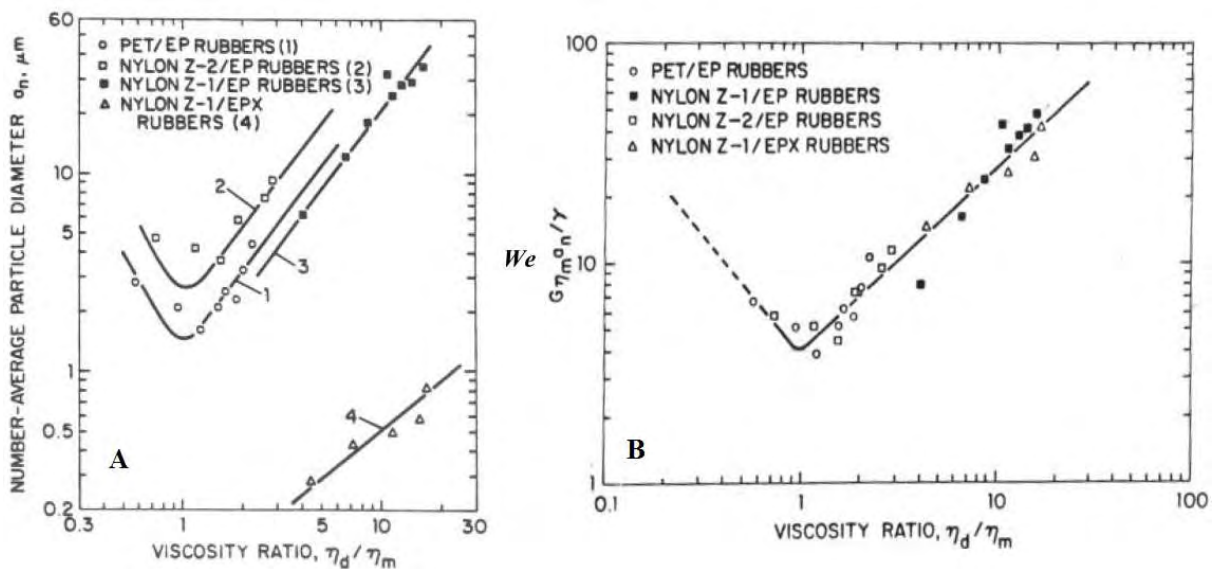


Figure 4.3 : Evolution du diamètre moyen des particules (A) et du nombre de Weber (B) avec le rapport de viscosité η_d/η_m pour des mélanges de polymère viscoélastiques.²⁷

Remarques à propos de la notation : $G = \dot{\gamma}$, le gradient de cisaillement ; $\gamma = \Gamma$, la tension interfaciale et $a_n = D$, le diamètre moyen des particules.

Les lois de Taylor et de Wu font apparaître que le rapport de viscosité et la tension interfaciale entre les deux phases de polymères constituent les deux paramètres majeurs régissant le contrôle de la taille des particules de la phase dispersée.

2. Etude expérimentale de la mise en forme de poudre de PBT

2.1 Paramètres d'étude

2.1.1 Matériels

- Le poly(butylène téréphtalate) - PBT

La PBT étudié est référencé DSM Arnite T06202 PBT. L'analyse enthalpique différentielle révèle son caractère semi-cristallin. Les grandeurs relatives aux phénomènes de transition vitreuse, fusion et cristallisation sont reportées dans le tableau 4.2. Notons que la fusion du PBT s'étale entre 200 et 225°C avec l'apparition de deux pics à 213 et 223°C.

Tableau 4.2 : Résultats de l'analyse enthalpique différentielle du PBT.

Transition vitreuse ^a	Fusion ^a	Cristallisation ^b
$T_g = 45^\circ\text{C}$	$T_{f1} = 213^\circ\text{C} ; T_{f2} = 223^\circ\text{C}$	$T_c = 171^\circ\text{C}$
$\Delta C_p = 0,179 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$	$\Delta H_f = 46 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$	$\Delta H_c = 47 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$

^a deuxième montée de température à 20°C/min, ^b refroidissement à 20°C/min

L'analyse thermogravimétrique confirme par ailleurs la stabilité de l'échantillon jusqu'à 320°C, température initiale de décomposition (cf. figure 4.4).

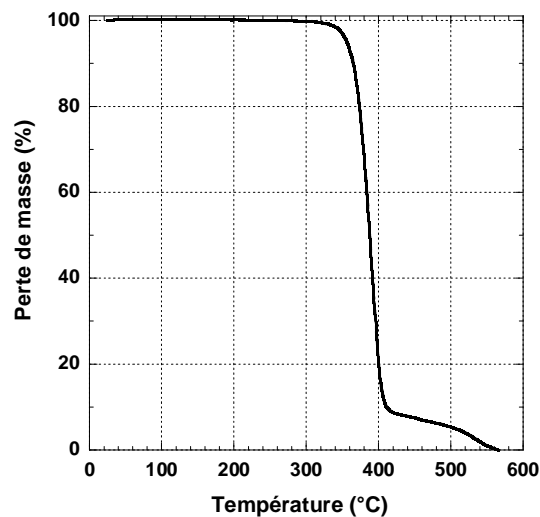


Figure 4.4 : Analyse thermogravimétrique du PBT DSM Arnite T06202 réalisée sous azote à une vitesse de 10°C/min.

Une analyse au Karl Fisher indique une teneur en eau de 0,05 % dans le PBT à la réception de celui-ci. Bien que la reprise en eau du PBT soit faible à température ambiante, la présence d'un faible pourcentage d'eau peut hydrolyser les chaînes du PBT lorsque celui-ci est porté à haute température.

▪ Les additifs copolymères amphiphiles

Les additifs testés dans la mise en forme de poudre de PBT sont regroupés dans le tableau 4.3. Ils ont été préparés selon les travaux présentés dans les chapitres 1 (pour les additifs A1 à A7) et 2 (pour l'additif A8).

Tableau 4.3 : Nomenclature utilisée pour les additifs testés dans la mise en forme de poudre de PBT.

Additif	Copolymère amphiphile	Fraction massique du bloc hydrophile
A1	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAM ₃₇₀₀	0,65
A2	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAM ₇₅₀₀	0,79
A3	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PDMAM ₁₅₀₀₀	0,88
A4	PBnA ₄₂₀₀ - <i>b</i> -PDMAM ₁₅₈₀₀	0,79
A5	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PPEGA ₇₃₀₀	0,78
A6	PBnA ₂₀₀₀ - <i>b</i> -PVP ₇₈₀₀	0,79
A7	PDMAM ₄₁₀₀ - <i>b</i> -PBnA ₁₇₀₀ - <i>b</i> -PDMAM ₄₁₀₀	0,83
A8	PDMAM ₆₂₅₀ - <i>b</i> -PBT ₂₉₅₀ - <i>b</i> -PDMAM ₆₂₅₀	0,81

Des analyses thermogravimétriques ont confirmé la stabilité en température des additifs A1 à A7 jusqu'à 310°C (cf. figure 1.14, chapitre 1).

Contre toute-attente, l'additif A8 (PDMAM₆₂₅₀-*b*-PBT₂₉₅₀-*b*-PDMAM₆₂₅₀) commence à se dégrader dès 100°C (cf. figure 4.5) et perd 20 % de sa masse à 300°C. Ce profil en température est très surprenant compte tenu de la stabilité thermique des blocs constitutifs de cet additif. Celui-ci comprend 80 % en masse de blocs PDMAM dont l'équivalent homopolymère de masse 10 000 g.mol⁻¹, préparé par polymérisation RAFT/MADIX en présence du Rhodixan A₁, est extrêmement stable en température jusqu'à 360°C (cf. figure 4.5). De plus, l'analyse thermogravimétrique du PBT dixanthate, utilisé en tant qu'amorceur de la polymérisation RAFT/MADIX du DMAM (cf. chapitre 2), présente une perte de masse de 6 % entre 235 et 290°C et une température initiale de décomposition de 320°C.

Une raison possible à cette dégradation précoce est la présence de résidus d'acide dans le tribloc A8, préparé en deux étapes de synthèse (cf. chapitre 2). La première étape consiste à former un PBT dixanthate à partir d'un procédé de polycondensation one-pot utilisant un limiteur de chaîne hydroxy-xanthate. Il n'a pas été possible d'introduire une base dans le milieu réactionnel, servant à piéger l'acide chlorhydrique libéré au cours de la polycondensation. Les fonctionnalités xanthates étant instables en milieu nucléophile, l'utilisation d'une base aurait perturbé considérablement le contrôle des fonctionnalités *O*-éthyle xanthates terminales du PBT. La présence d'acide ne vient cependant pas troubler le contrôle de la polymérisation du DMAM par l'agent de transfert de type PBT, tel que démontré dans le chapitre 2. Néanmoins, elle peut accélérer le processus de dégradation thermique de l'additif A8. Des analyses sont en cours pour approfondir ce point.

Mise en forme de poudre de PBT par extrusion en voie fondue

Celui-ci, de par son instabilité thermique, ne peut malheureusement aboutir à des résultats satisfaisants lors de son utilisation dans le processus de mise en forme de poudre de PBT qui se déroule à une température supérieure à 230°C.

Les données rhéologiques du PBT et des additifs A1-A7 seront précisées dans la suite du manuscrit.

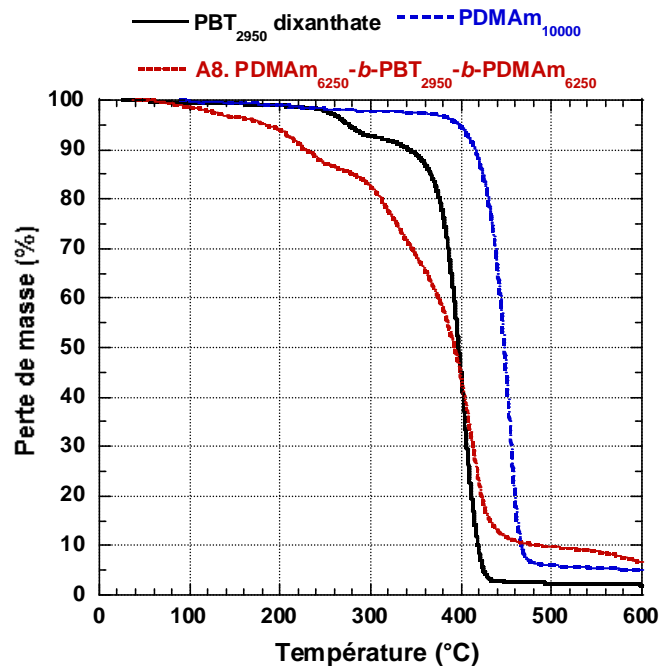


Figure 4.5 : Analyses thermogravimétriques du tribloc A8 PDMAm₆₂₅₀-b-PBT₂₉₅₀-b-PDMAm₆₂₅₀ et des homopolymères PBT₂₀₀₀ dixanthate et PDMAm₁₀₀₀₀. Analyses réalisées sous atmosphère inerte à une vitesse de montée de température de 10°C/min.

2.1.2 Paramètres expérimentaux

Tel que présentée dans la première partie, la morphologie des mélanges de polymères est gouvernée par de nombreux paramètres parmi lesquels, la composition du mélange, la vitesse de cisaillement ou la durée de mise en œuvre.

Les paramètres que nous avons choisis d'étudier sont :

- **La composition des mélanges**

L'influence des paramètres de structure de l'additif (la masse molaire du bloc hydrophile PDMAm (3700 g.mol^{-1} pour A1, 7500 g.mol^{-1} pour A2 et $15\,000 \text{ g.mol}^{-1}$ pour A3), la masse molaire du bloc hydrophobe PBnA (2000 g.mol^{-1} pour A3 et 4200 g.mol^{-1} pour A4), l'architecture (dibloc pour A2 et tribloc pour A7) ainsi que la nature du bloc hydrophile (PDMAm pour A2, PPEGA pour A5 et PVP pour A6) sera étudiée.

La fraction volumique du PBT a également modifiée. A l'échelle de l'application industrielle, le pourcentage massique de PBT ne doit pas être inférieur à 50 % pour des raisons de productivité et de rendement. La limite supérieure a été fixée à 70 %.

- **La température de transformation**

La mise en forme des mélanges ne peut avoir lieu qu'au-dessus de la zone de fusion du PBT, soit au-dessus de 225°C . Les tests de stabilité thermique des constituants du mélange montrent qu'il existe une plage de température comprise entre 230 et 300°C dans laquelle la mise en forme peut avoir lieu (cf. figure 1.14, chapitre 1). Les trois températures de transformation évaluées sont 240 , 260 et 280°C .

- **La durée de mise en œuvre** qui évoluera entre de 2 à 8 minutes.

Pour simplifier la compréhension de l'influence de ces différents paramètres dans le procédé de mise en forme de poudres, la vitesse de vis de l'outil de transformation a été maintenue constante, à 100 rpm, de manière à opérer selon un cisaillement identique. Tous les essais ont été réalisés avec le même outil de transformation, présenté ci-dessous, qui présente l'avantage de ne consommer qu'une faible quantité de matière.

2.2 Mise en œuvre des mélanges et obtention de poudres de PBT

2.2.1 Outil de transformation

L'outil de transformation, utilisé pour réaliser les mélanges en milieu fondu, est représenté schématiquement sur la figure 4.6. Il s'agit d'une micro-extrudeuse bi-vis co-rotative verticale, pouvant contenir environ dix grammes de matière. Le profil de vis est conique avec un pas large et profond à la zone d'injection et étroit et peu profond en bout de vis. Le mélange de polymère transite à l'intérieur d'un circuit fermé, via un canal de recirculation, grâce auquel le temps de séjour peut être maîtrisé. Il est possible d'opérer sous atmosphère inerte en faisant arriver un courant d'azote au niveau de la zone d'injection.

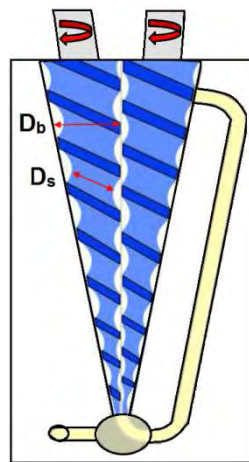


Figure 4.6 : Profil de vis de la micro-extrudeuse bi-vis verticale.

La vitesse de rotation des vis s'inscrit dans une fenêtre de 0 à 245 rpm. Le cisaillement de ces vis à 100 rpm est de 1570 s^{-1} ; conversion validée par le fournisseur DSM et déterminée à partir de la relation (4.12).

$$\dot{\gamma} = \frac{\pi D_b^2 N}{15(D_b^2 - D_s^2)} \quad (4.12)$$

avec

- N, la vitesse des vis (en rpm)
- D_b , le diamètre du corps de la vis
- D_s , le diamètre interne de la vis

Cette conversion reste néanmoins approximative puisqu'elle ne prend pas en compte le cisaillement à l'intérieur du canal de recirculation et fait l'hypothèse que le cisaillement est constant de long de l'axe z.

Pour une micro-extrudeuse de volume 15 mL, la dimension des vis est telle que²⁸ :

$$\dot{\gamma} = 15,7 N \quad (4.13)$$

2.2.2 Procédé de mise en forme de poudre de PBT

La mise en forme des poudres de PBT, illustrée dans la partie technique expérimentale, a été réalisée selon les trois étapes suivantes :

- Étape 1 : Réalisation des mélanges en milieu fondu

Le mélange de granulés de PBT (50, 60 ou 70 % en poids) et de poudre d'additif A_n ($1 < n < 7$) (50, 40 ou 30 % en poids) est introduit dans la micro-extrudeuse bi-vis verticale, sous azote. L'introduction se fait horizontalement en haut des vis à l'aide d'un piston muni d'un entonnoir (cf. technique expérimentale). La composition, le temps de mélange, la température et la vitesse de vis sont ajustés en fonction des essais. L'outil de transformation est rincé au préalable trois fois avec la composition du mélange étudié.

- Étape 2 : Dispersion de la poudre de PBT en milieu aqueux

Les joncs obtenus sont ensuite trempés en sortie de filière dans 200 mL d'eau déminéralisée puis dispersés dans l'eau à température ambiante pendant 48 heures par agitation magnétique. La dispersion obtenue est tamisée avec un tamis 200 μm pour éliminer les morceaux de jonc non dispersables. Le rendement pondéral de récupération du PBT est obtenu après tamisage en pesant la quantité de matière non transformée. La distribution granulométrique des particules contenues dans chaque dispersion est mesurée par voie humide à l'aide d'un granulomètre après tamisage de la dispersion et avant purification des poudres.

- Étape 3 : Purification de la poudre de PBT

Les poudres sont ensuite lavées deux fois à l'eau et une fois à l'éthanol pour éliminer totalement la quantité d'additif résiduelle, puis séchées à 40°C. L'étape de purification modifie très peu la distribution granulométrique de la poudre de PBT, telle que le montre la figure 4.7. Le diamètre moyen des particules et l'étendue de la distribution restent similaires.

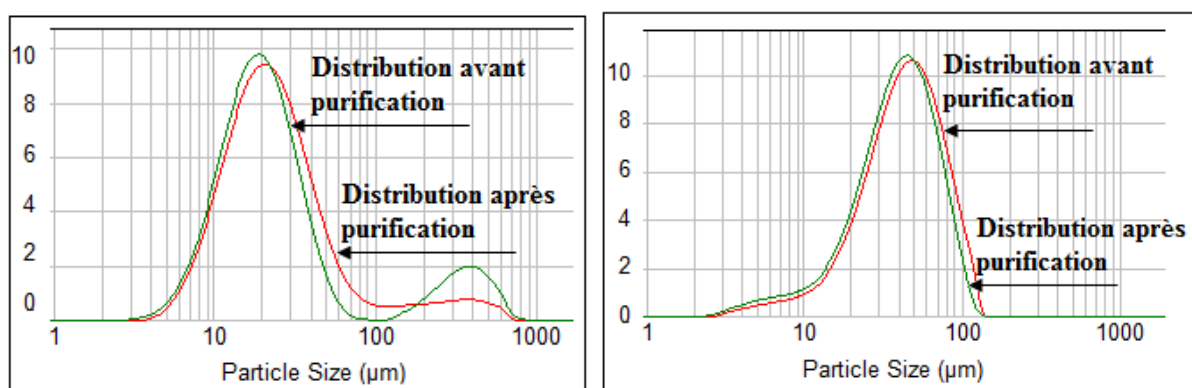


Figure 4.7 : Evolution de la distribution en volume de la taille de particules de PBT avant et après l'étape de purification sur deux échantillons de poudres de PBT obtenus après mise en œuvre en présence de l'additif A2 (à gauche) et de l'additif A3 (à droite).

Mise en forme de poudre de PBT par extrusion en voie fondue

Par ailleurs, la spectroscopie RMN permet de valider que l'étape de purification a permis d'éliminer l'additif dans sa totalité.

L'empreinte RMN ^1H d'une poudre de PBT obtenue après la mise en œuvre et la purification est identique à celle du granulé initial (cf. figure 4.8). Les signaux caractéristiques de l'additif (ici A2, entre 2,5 et 3,5, à 5 et 7 ppm notamment, cf. figure 1.13, pour le spectre RMN ^1H de A2) ont totalement disparu après la récupération finale de la poudre de PBT.

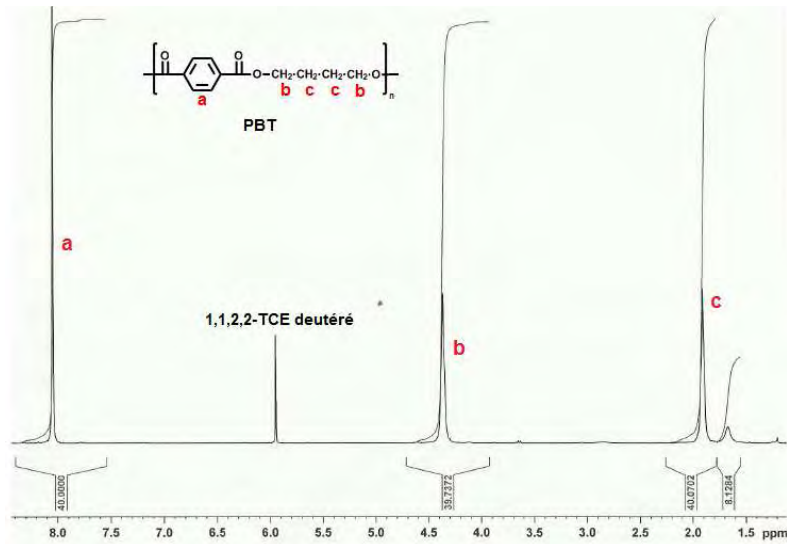


Figure 4.8 : Spectre RMN ^1H d'une poudre de PBT obtenue après transformation en présence de l'additif A2 et purification. Analyse réalisée dans $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$.

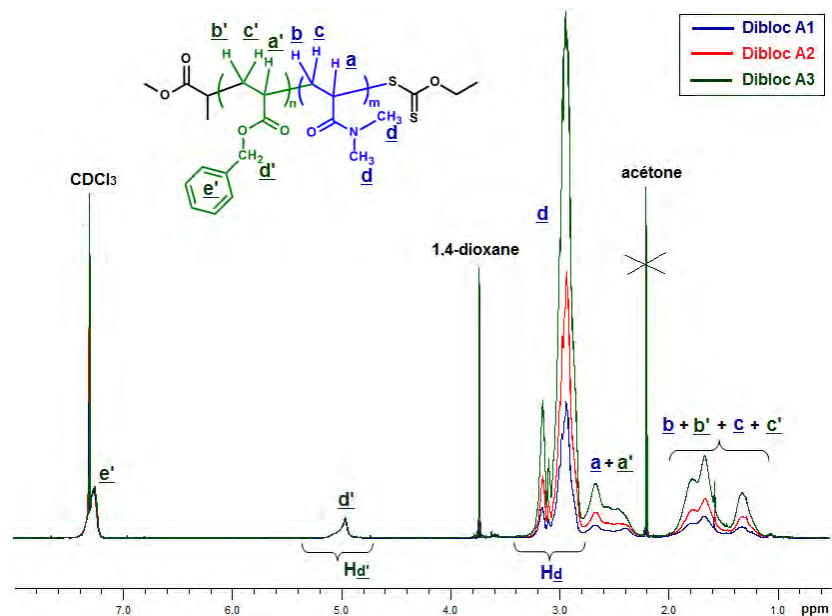


Figure 1.13 : Superposition des spectres RMN ^1H des additifs A1, A2 et A3, copolymères PBnA-*b*-PDMAm.

Les conditions de transformation et les caractéristiques des poudres obtenues de tous les essais expérimentaux sont reportées en annexe A10.

2.3 Comportement rhéologique des constituants du mélange

Un aspect particulièrement important lors de la mise en œuvre d'un mélange de polymère, est la connaissance du comportement rhéologique de ses constituants. Ces données prédisent l'inversion de phase et sont intégrées dans la modélisation de la morphologie du mélange (se reporter au § 1). Ainsi, la détermination du modèle rhéologique du PBT et des additifs mis en présence de celui-ci est indispensable à la compréhension de la mise en émulsion du PBT. L'acquisition de ces données se fait en analysant chacune des phases de manière indépendante.

2.3.1 Stabilité des phases en présence - évolution de la viscosité avec le temps

▪ Additifs copolymères amphiphiles

L'évolution de la viscosité des additifs en milieu fondu avec le temps a été déterminée à l'aide d'un rhéomètre cône/plan, à une fréquence angulaire de 50 rad.s^{-1} . Le principe des analyses est reporté dans la partie technique expérimentale. Les mesures ont été réalisées sur une durée de 8 minutes correspondant au temps de séjour maximal des mélanges dans l'outil de transformation. Les profils de viscosité associé aux additifs A1, A2, A3, A4, A6 et A7 à 260 et 280°C sont représentés sur la figure 4.9.

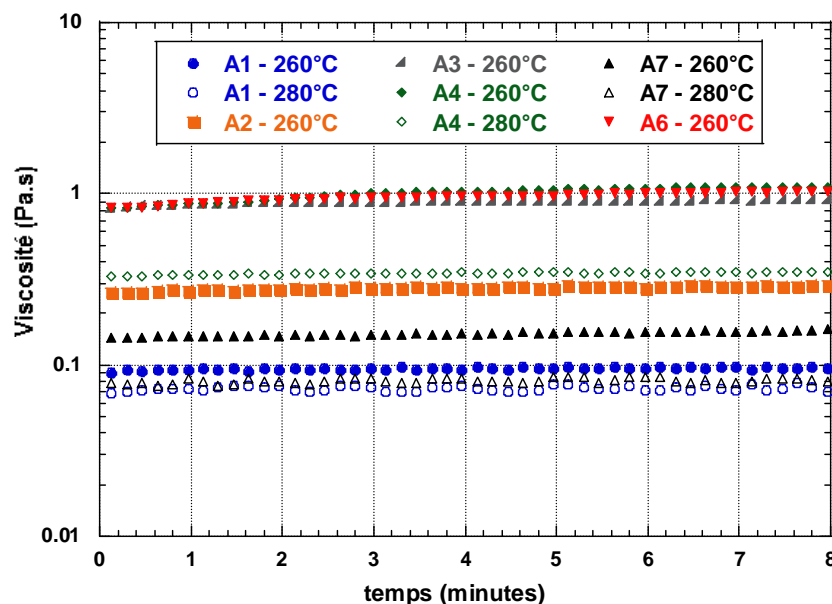


Figure 4.9 : Evolutions de la viscosité des additifs, mesurée à une fréquence angulaire de 50 rad.s^{-1} , sur une durée de 8 minutes.

Les valeurs de viscosité de ces additifs sont indépendantes du temps à 260 et 280°C (figure 4.9). Ceux-ci ne présentent ni dégradation thermique, ni rupture de chaîne, ni réorganisation du matériau sous l'effet d'un cisaillement aux températures de 260 et 280°C. Ce balayage en temps valide par ailleurs la stabilité des mesures expérimentales relatives aux additifs jusqu'à 280°C.

L'additif A5, copolymère amphiphile PBnA₂₀₀₀-*b*-PPEGA₇₃₀₀, se distingue des autres additifs par son aspect à température ambiante qui est liquide, car la fusion des chaîne pendantes poly(éthylène glycol) du bloc PPEGA apparaît à -20°C. Les mesures de viscosité réalisées avec le rhéomètre cône/plan conduisent à des valeurs oscillant entre 10⁻² et 10⁻³ Pa.s durant toute la durée de l'analyse. Il aurait fallu opter ici pour une géométrie de type couette plus appropriée à des mesures de viscosité comprises dans cette gamme de valeur.

▪ Le poly(butylène téréphtalate)

L'utilisation d'un rhéomètre capillaire, dont le principe de mesure est détaillé dans la partie technique expérimentale, nous a permis d'accéder aux valeurs de viscosités apparentes du PBT en milieu fondu à différentes températures.

Les corrections de Bagley sur les taux de cisaillement et de Weissenberg-Rabinowitsch sur la vitesse d'écoulement de la matière dans le capillaire n'ont pas été appliquées.²⁹ La composante de la viscosité élongationnelle a été négligée dans le capillaire par rapport à celle de la viscosité réelle en écoulement en utilisant un capillaire de longueur suffisamment élevée (de 30 mm).³⁰

L'évolution de la viscosité du PBT avec le temps est présentée sur la figure 4.10. Celle-ci met en avant une diminution de la viscosité du PBT avec le temps, d'autant plus grande que la température est élevée. Ces observations pourraient être à l'origine d'un phénomène de dégradation thermique, mais cette possibilité rentre en contradiction avec le profil thermique ATG du PBT, lorsque celui-ci est soumis à une montée de température de 10°C/min. Le thermogramme révèle que le PBT est effectivement stable en température jusqu'à 310°C (cf. figure 4.4). Des isothermes de 10 minutes ont été appliquées sur un même échantillon de PBT à 240, 260 et 280°C et les analyses thermogravimétriques correspondantes montrent qu'aucune perte de masse n'est observée.

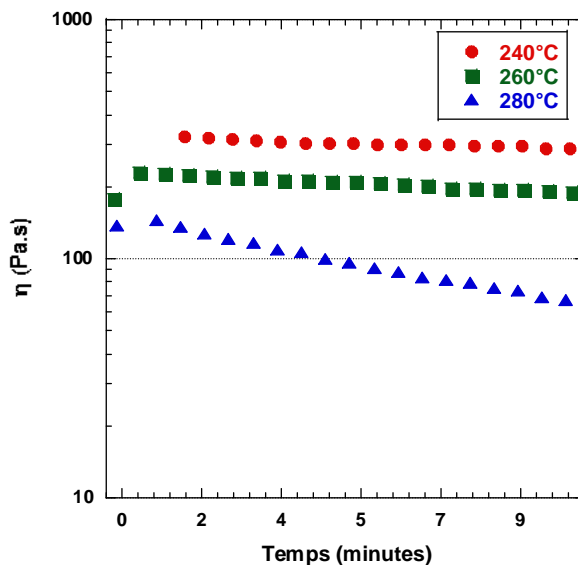


Figure 4.10 : Evolution de la viscosité du PBT, mesurée à un gradient de cisaillement de 200 s^{-1} sur une durée de 8 minutes à 240, 260 et 280°C.

Des analyses rhéologiques complémentaires ont montré que la teneur en eau avait également une influence sur la perte de viscosité du PBT. Lorsque celui-ci comprenait 0,19 % d'eau en masse, la perte de viscosité était de 66 % à 280°C après 10 minutes d'analyse, alors qu'avec un pourcentage massique de 0,04 %, la perte de viscosité était de 47 %. Bien que la quantité d'eau soit négligeable, des réactions d'hydrolyse sont susceptibles d'intervenir en température ayant pour conséquence de rompre les chaînes du PBT et de diminuer ainsi sa viscosité (cf. schéma 4.1).

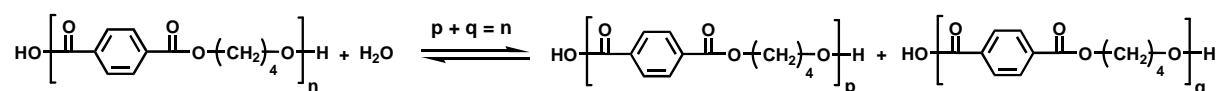


Schéma 4.1 : Réaction d'hydrolyse des chaînes de PBT.

Il sera important de réduire au maximum la teneur en eau présente dans le polymère afin de minimiser l'impact de ce phénomène.

2.3.2 Evolution de la viscosité avec le gradient de cisaillement à température donnée

2.3.2.1 Les additifs copolymères amphiphiles

Le profil de viscosité obtenu à différentes températures (240, 260 et 280°C), par rhéologie cône/plan, après balayage en fréquence est représenté sur la figure 4.11 selon une échelle bilogarithmique. La loi empirique de Cox-Merz³¹ a été appliquée en faisant correspondre les valeurs de viscosités, mesurées à une fréquence angulaire donnée, à celles associées à un gradient de cisaillement (l'unité rad.s^{-1} est équivalente à l'unité s^{-1}).

L'allure des courbes obtenues (cf. figure 4.11) est caractéristique d'un comportement de fluides newtoniens avec une évolution quasi-constante de la viscosité des additifs en fonction du gradient de cisaillement. Seul l'additif A6 (PBnA₂₀₀₀-*b*-PVP₇₈₀₀) déroge à cette règle et présente un comportement de fluide rhéofluidifiant, avec une décroissance de la viscosité à 260 et 280°C lorsque le gradient de cisaillement augmente. De manière surprenante, ce profil s'avère newtonien à une température de 240°C. Ce comportement rhéofluidifiant, non observé dans le cas des copolymères à base de PBnA et de PDMAm (A1, A2, A3, A4 et A7) provient vraisemblablement du bloc PVP.

La loi de puissance (4.14), usuellement utilisée pour des fluides rhéofluidifiants, a néanmoins été appliquée sur l'ensemble des points expérimentaux afin de déterminer précisément les valeurs de viscosité de chaque additif à différents gradients de cisaillement, compris entre 1 et 10000 rad.s^{-1} :

$$\eta = \eta_0 \dot{\gamma}^m \quad (4.14)$$

avec

- $\dot{\gamma}$, le gradient de cisaillement
- η_0 , la viscosité de l'additif extrapolée à un gradient de cisaillement de 1 rad.s^{-1}
- m , l'indice de l'écoulement qualifiant l'écart de la réponse du matériau par rapport à celui d'un fluide parfaitement newtonien pour lequel $m = 1$ et $\eta = \eta_0$ quel que soit le gradient de cisaillement.

Les valeurs des paramètres η_0 et m caractéristiques à chaque additif à 240, 260 et 280°C, sont reportées dans le tableau 4.4.

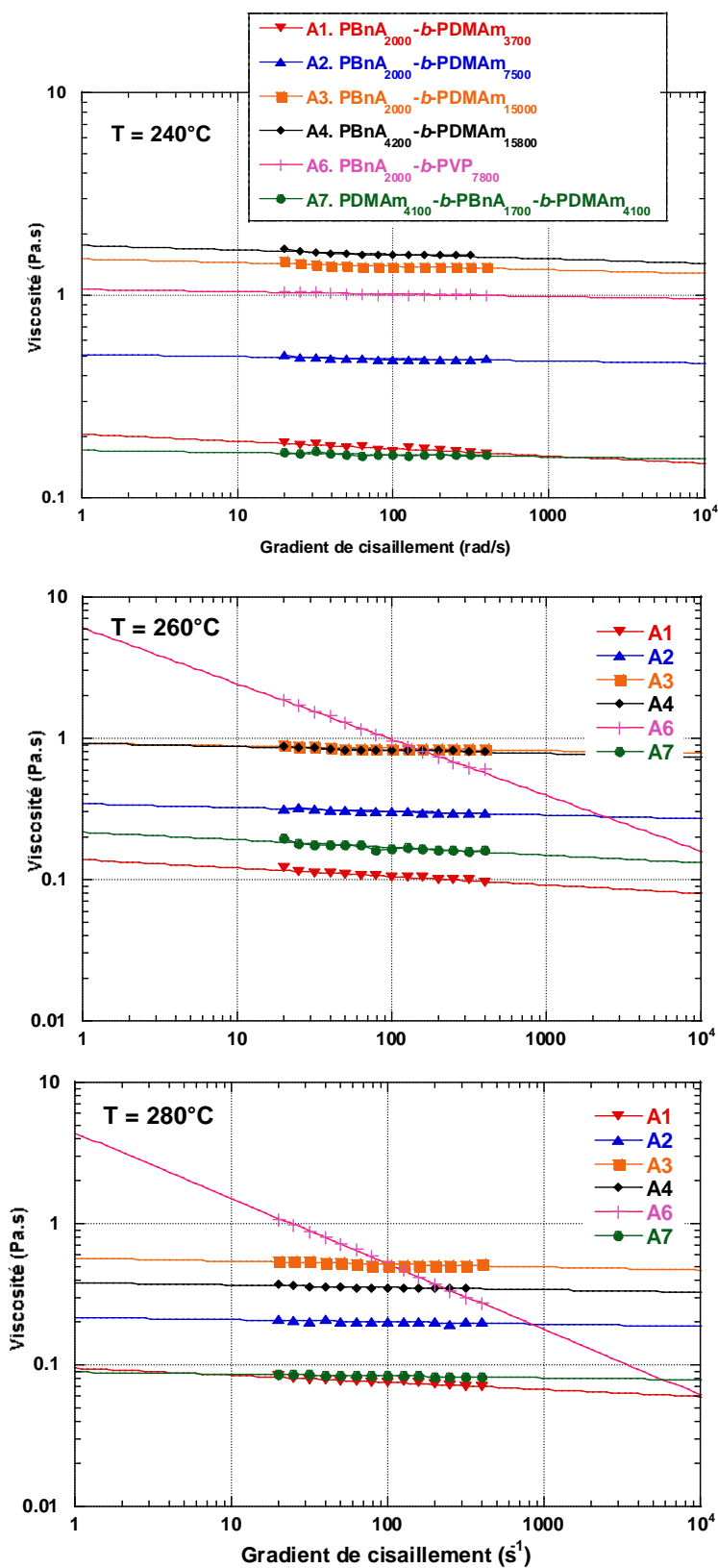


Figure 4.11 : Evolutions de la viscosité des additifs en fonction du gradient de cisaillement à 240, 260 et 280°C (points : mesures expérimentales, trait plein : loi de puissance).

Mise en forme de poudre de PBT par extrusion en voie fondue

Tableau 4.4 : Détermination des paramètres η_0 et m de la loi de puissance appliquée sur les additifs.

Additif	η_0 (Pa.s)			m		
	240°C	260°C	280°C	240°C	260°C	280°C
A1	0,260	0,139	0,095	-0,036	-0,059	-0,050
A2	0,509	0,344	0,217	-0,011	-0,026	-0,016
A3	1,151	0,921	0,571	-0,018	-0,017	-0,021
A4	1,759	0,923	0,382	-0,022	-0,024	-0,017
A6	1,069	6,041	4,388	-0,012	-0,394	-0,463
A7	0,171	0,217	0,089	-0,011	-0,054	-0,014

En ce qui concerne les copolymères à base de PBnA et de PDMAm (A1, A2, A3, A4 et A7), la valeur de m est comprise entre -0,06 et -0,01 aux trois températures, révélant un écart très peu marqué à la loi de comportement de fluide parfaitement newtonien. L'évolution de la viscosité de ces additifs étant également indépendante du temps (cf. figure 4.9), le comportement de ces copolymères en milieu fondu peut être assimilé à celui de fluides newtoniens. Les valeurs de viscosité à 100 s^{-1} et extrapolées à 1500 s^{-1} , à partir des lois de puissance sont reportées dans le tableau 4.5.

Tableau 4.5 : Valeurs de viscosité des additifs à 100 et 1500 s^{-1} .

Additif	$\eta_{100 \text{ s}^{-1}}$ (Pa.s)			$\eta_{1500 \text{ s}^{-1}}$ (Pa.s)		
	240°C	260°C	280°C	240°C	260°C	280°C
A1	0,220	0,105	0,075	0,199	0,090	0,065
A2	0,483	0,305	0,201	0,469	0,284	0,193
A3	1,059	0,851	0,518	1,009	0,813	0,489
A4	1,589	0,826	0,353	1,497	0,774	0,337
A6	1,011	0,984	0,520	0,979	0,346	0,148
A7	0,162	0,169	0,083	0,157	0,146	0,080

La viscosité diminue effectivement avec la température pour l'ensemble des additifs. Par ailleurs on peut constater une certaine cohérence de l'évolution de la viscosité des copolymères avec leur masse molaire respective. Une augmentation de la taille du bloc hydrophile PDMAm (A1, A2 et A3 (3 700, 7 500 et 15 000 g.mol^{-1} respectivement)) conduit à chacune des températures à une élévation de viscosité de plusieurs dixièmes de Pa.s. L'écart s'avère moins marqué pour les additifs A3 et A4 de masses molaires équivalentes (17 000 et 20 000 g.mol^{-1}).

L'additif tribloc A7 (PDMAm₄₁₀₀-*b*-PBnA₁₇₀₀-*b*-PDMAm₄₁₀₀), de masse molaire totale équivalente à celle de l'additif A2 dibloc (PBnA₂₀₀₀-*b*-PDMAm₇₅₀₀) présente un comportement rhéologique proche de celui de l'additif A1 dibloc (PBnA₂₀₀₀-*b*-PDMAm₃₇₀₀) dont la taille du bloc hydrophile est identique à celle de chaque bras hydrophile du tribloc. Ainsi la réponse, sous l'effet du cisaillement, du tribloc BAB est la même que celle d'un dibloc AB.

2.3.2.2 Le PBT

Les valeurs de viscosités apparentes du PBT en milieu fondu ont été obtenues par rhéologie capillaire à différentes températures en fonction du gradient de cisaillement sur une échelle comprise entre 50 et 3000 s^{-1} . Le profil des points expérimentaux est caractéristique d'un comportement newtonien puis rhéofluidifiant avec la présence d'un plateau à faible gradient de cisaillement et une diminution de la viscosité au-delà d'un gradient critique (cf. figure 4.12).

Le modèle de Carreau, couramment utilisé pour décrire des fluides au comportement newtonien puis rhéofluidifiant,³² a été appliqué sur les données expérimentales, afin de relier les points expérimentaux et d'extrapoler les données à un gradient de cisaillement nul.

$$\eta_{Carreau} = \frac{\eta_0}{[1 + (\lambda\dot{\gamma})^2]^{\frac{(1-m)}{2}}} \quad (4.15)$$

avec

- $\dot{\gamma}$, le gradient de cisaillement
- η_0 , la viscosité au plateau newtonien correspondant à la viscosité apparente du polymère extrapolée à un gradient de cisaillement nul.
- λ , le gradient de cisaillement critique qualifiant le seuil de rhéofluidification du polymère, dépendant du temps de relaxation caractéristique de la chaîne polymère
- m , l'indice de pseudo-plasticité.

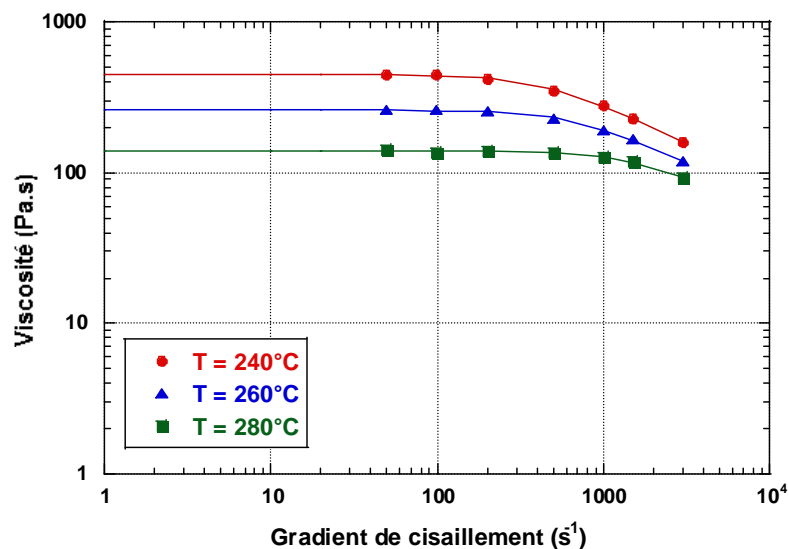


Figure 4.12 : Profils de la viscosité apparente du PBT à 240, 260 et 280°C en fonction du gradient de cisaillement (points : mesures expérimentales, trait plein : modèle de Carreau).

Mise en forme de poudre de PBT par extrusion en voie fondue

Les paramètres η_0 , λ et m ont été déterminés selon la méthode des moindres carrés, en réduisant l'écart de mesure entre les données expérimentales et les données issues du modèle de Carreau. Les points expérimentaux se superposent à la loi théorique confirmant la validité de la modélisation. Les valeurs des paramètres constants η_0 , λ et m sont reportés dans le tableau 4.6. Ceux-ci nous permettent d'accéder aux valeurs de viscosité du PBT à 240, 260 et 280°C pour un gradient de cisaillement compris entre 0 et 3000 s⁻¹, notamment à 100 et 1500 s⁻¹ (tableau 4.6).

Tableau 4.6 : Paramètres du modèle de Carreau, appliqué sur le PBT à différentes températures.

T (°C)	η_0 (Pa.s)	λ (s ⁻¹)	m	$\eta_{100 \text{ s}^{-1}}$ (Pa.s)	$\eta_{1500 \text{ s}^{-1}}$ (Pa.s)
240	445	448	0,47	439	228
260	259	663	0,49	256	164
280	138	1647	0,45	138	117

2.4 Application des modèles théoriques de prédiction d'inversion de phase

Les conditions de formation de poudre de PBT peuvent être prédites en se positionnant par rapport aux différents modèles théoriques, délimitant la zone de co-continuité d'un mélange binaire de polymères (cf. figure 4.1).

Nos investigations sont guidées par la règle stipulant que l'additif doit constituer la phase continue du mélange pour remplir la condition nécessaire de mise en émulsion du PBT, par extrusion en milieu fondu.

La détermination du comportement rhéologique des constituants du mélange (§ 2.3) nous permet d'accéder aux rapports de viscosité entre le PBT et chaque additif pour des mélanges soumis à un gradient de cisaillement compris entre 0 et 3000 s⁻¹. Afin de rendre possible le positionnement des points expérimentaux sur le diagramme de phase, il est nécessaire de connaître les fractions volumiques, ϕ , des constituants du mélange. Celles-ci se déterminent à partir de leur masse volumique (ρ) aux températures de transformation. La préparation des mélanges étant réalisée par pesée à température ambiante, les fractions volumiques sont calculées à partir des fractions massiques initiales du PBT (w_{PBT}) et de l'additif ($w_{additif}$) selon les relations (4.16) et (4.17) :

$$\phi_{PBT} + \phi_{additif} = 1 \quad (4.16)$$

$$\phi_{PBT} = \frac{w_{PBT}/\rho_{PBT}}{w_{PBT}/\rho_{PBT} + w_{additif}/\rho_{additif}} \quad (4.17)$$

La masse volumique des constituants en milieu fondu a été déterminée selon la méthode de la goutte sessile à l'aide d'un tensiomètre. Une goutte de polymère est formée à l'état fondu en déposant un granulé de PBT (cf. figure 4.13) ou de la poudre d'additif (cf. figure 4.14) sur une surface en téflon dans une cellule thermostatée. La mesure est réalisée sous azote, pour limiter le processus de dégradation du polymère. La goutte ainsi formée est captée par prise d'image et retranscrite sur un écran. Un témoin de diamètre connu, ici la sonde de température, permet de convertir la taille d'un pixel à une dimension connue. Le volume de la goutte est ensuite déterminé après reconnaissance du contour de la goutte, de type sessile. La matière déposée ayant été préalablement pesée, la mesure de la masse volumique est alors possible ($\rho = m/V_{\text{goutte}}$).

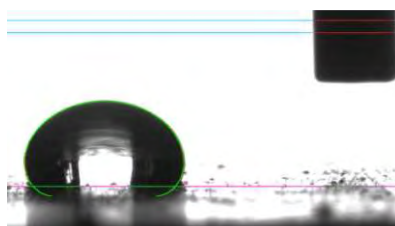


Figure 4.13 : Formation d'une goutte de PBT en milieu fondu à $T = 260^{\circ}\text{C}$ sur une surface en téflon.

Les valeurs de masse volumique du PBT mesurées à 240, 260 et 280°C sont reportées dans le tableau 4.7. Les mesures sont reproductibles et présentent un faible écart-type, sur une série de six mesures différentes. La masse volumique du PBT diminue avec une augmentation de la température.

Tableau 4.7 : Mesure de la masse volumique du PBT en milieu fondu.

Température ($^{\circ}\text{C}$)	ρ_{PBT} ($\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)
240	$1,232 \pm 0,042$
260	$1,072 \pm 0,064$
280	$0,983 \pm 0,034$

La détermination de la masse volumique des additifs a été plus délicate. De premier abord l'aspect poudre, moins dense que celui d'un granulé, crée un espacement d'air présent entre les différents grains. Pour pallier à ce problème, des pastilles de poudre d'additif sont préparées au préalable à la presse hydraulique (après application d'une pression de 10 tonnes). Cependant des bulles de gaz se forment lors de la fluidification de la pastille provenant de l'évaporation du solvant de polymérisation, présent en faible quantité dans l'additif. La formation de bulle de gaz perturbe considérablement les mesures étant donné qu'une partie de la goutte formée ne contient pas de matière.

Mise en forme de poudre de PBT par extrusion en voie fondue

Une alternative est de chauffer l'additif au-delà de la température d'ébullition du solvant, pour permettre à celui-ci de s'extraire des grains de polymères, et de récupérer un morceau refroidit ne comprenant pas de bulle de gaz pour former à nouveau une goutte telle que celle présentée sur la figure 4.14. Néanmoins, l'élimination totale de bulles s'avère très difficile ce qui conduit à des valeurs de masse volumique imprécises, oscillant entre 0,80 et 0,90 g.mL⁻¹ à 280°C. La valeur $0,85 \pm 0,5$ g.mL⁻¹ a été retenue pour l'ensemble des additifs à 280°C. Celle-ci n'est qu'une donnée approximative étant donnée l'imprécision de la mesure.

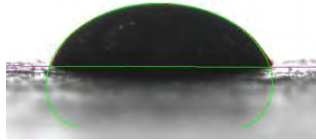


Figure 4.14 : Formation d'une goutte d'additif A4 en milieu fondu à $T = 280^\circ\text{C}$ sur une surface en téflon.

Les compositions relatives à l'ensemble des additifs à base de PBnA et de PDMAM (A1, A2, A3, A4, et A7) ou de PVP (A6) peuvent ainsi être positionnées sur le diagramme de phase (figure 4.15) à 280°C. Les rapports de viscosité ont été considérés à un gradient de cisaillement de 1500 s⁻¹ (tableaux 4.5 et 4.6), correspondant à une vitesse de vis de 100 rpm sur l'appareillage de micro-extrusion (cf. relation (4.13)). Les courbes théoriques de co-continuité servent de frontière entre deux domaines distincts : celui où le PBT occupe la phase continue du système (au-dessus de la frontière) et celui où l'additif constitue la phase continue du mélange (au-dessous de la frontière).

C'est dans ce dernier domaine que les points expérimentaux sont positionnés (cf. figure 4.15). Ils occupent ainsi l'espace où la condition nécessaire à la formation de poudre est remplie.

L'écart de viscosité entre les additifs et le PBT est tel que l'ensemble des compositions considérées est, sans ambiguïté, éloigné des différentes zones critiques de co-continuité.

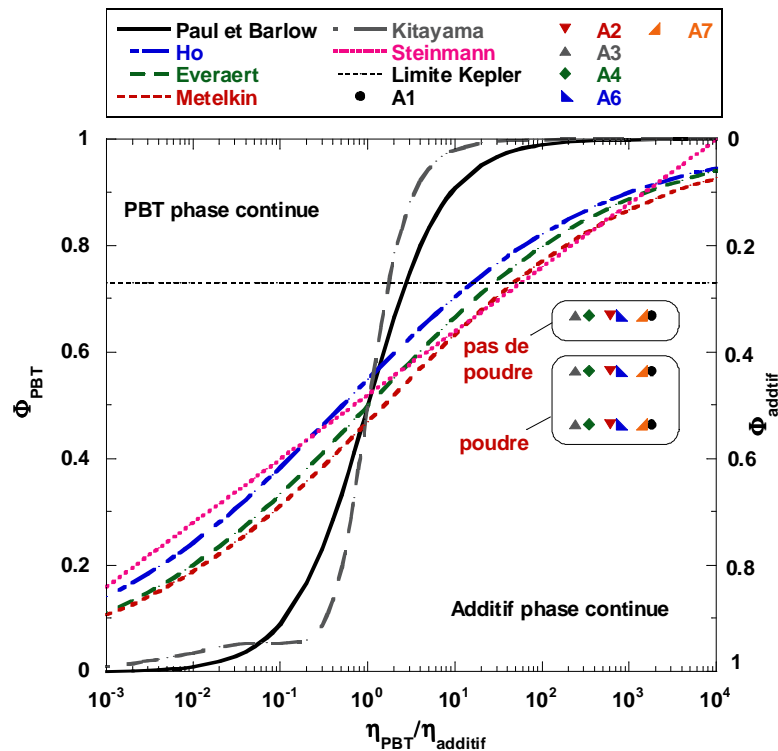


Figure 4.15 : Application des modèles de prédiction d'inversion de phase dans un mélange binaire de polymères (traits pleins) à la mise en émulsion du PBT (points à $T = 280^{\circ}\text{C}$ et $\dot{\gamma} = 1500 \text{ s}^{-1}$).

Lien à l'expérimentation

Les essais expérimentaux réalisés à 280°C (cf. annexe A11), confirment en partie ces prédictions. Ils conduisent à la formation de poudre lorsque la composition du mélange comprend 50 ou 60 % de PBT en proportion massique avec de très bons rendements quel que soit l'additif utilisé (hormis l'additif A5. PBnA₂₀₀₀-b-PPEGA₇₃₀₀, totalement immiscible avec le PBT).

Les essais mettant en présence 70 % massique de PBT conduisent à des rendements de procédé nuls (c'est-à-dire sans formation de poudre). A cette composition, les positions théoriques de nos mélanges s'approchent de la 'limite de Képler' qui définit un domaine dans lequel la formation de poudre est peu réaliste. La conjecture de Képler prévoit que pour avoir un empilement optimal d'une distribution monodisperse de particules sphériques, la matière ne peut qu'occuper que 74 % de l'espace accessible. Chaque sphère est entourée de 12 autres sphères quels que soient l'arrangement et la densité volumique vaut $\pi/2\sqrt{3}$, soit 0,74.

Une quantité minimale d'additif dans le mélange, estimée à environ 25 % en volume, est ainsi nécessaire pour rendre possible la formation de poudre de polymère.

Au bémol près, introduit par cet 'interdit' méthodologique, les résultats expérimentaux se révèlent en très bon accord avec l'approche théorique liée au critère de 'viscosité', utilisée pour prédire les domaines dispersés et de continuité de nos mélanges.

2.5 Morphologie des poudres de PBT

L'aspect des poudres de PBT, obtenues après l'étape de purification (cf. § 2.2.2), a été observé par microscopie électronique à balayage (MEB). Les clichés montrent que les particules sont majoritairement de type sphérique avec une répartition de taille relativement étroite (cf. figure 4.16).

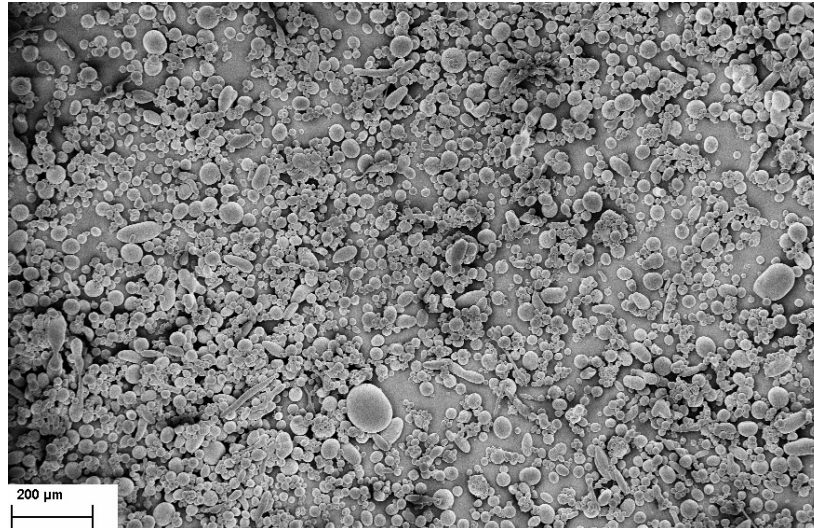


Figure 4.16 : Cliché MEB d'un échantillon de poudre de PBT obtenu après transformation à 260°C, pendant 5 minutes, selon une vitesse de vis de 100 rpm, en présence de 50 % d'additif A4.

La répartition en taille des différents grains d'un échantillon de poudre de PBT a été déterminée avec un granulomètre par diffraction laser. L'analyse a été réalisée sur un lot de particules en suspension dans l'eau obtenu après l'étape de dispersion du procédé (cf. § 2.2.2). On définit comme taille moyenne des particules le diamètre d_{50} pour lequel 50 % des particules ont une taille supérieure à cette valeur et 50 % des particules une taille inférieure à cette valeur.

L'étendue de la distribution est caractérisée par le coefficient de variation (CV) défini selon la relation (4.18) :

$$CV = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}} \quad (4.18)$$

La structure chimique de l'additif semble avoir une influence sur l'aspect des particules obtenues tels que le révèlent les clichés MEB de trois échantillons de poudre de PBT différents, mis en forme dans les mêmes conditions de transformation (à 280°C, pendant 5 minutes selon une vitesse de vis de 100 rpm et en présence de 50 % en proportion massique d'additif). Seule la nature chimique de l'additif diffère (A2, A4 et A6). La distribution granulométrique obtenue est associée à chaque cliché MEB (figure 4.17).

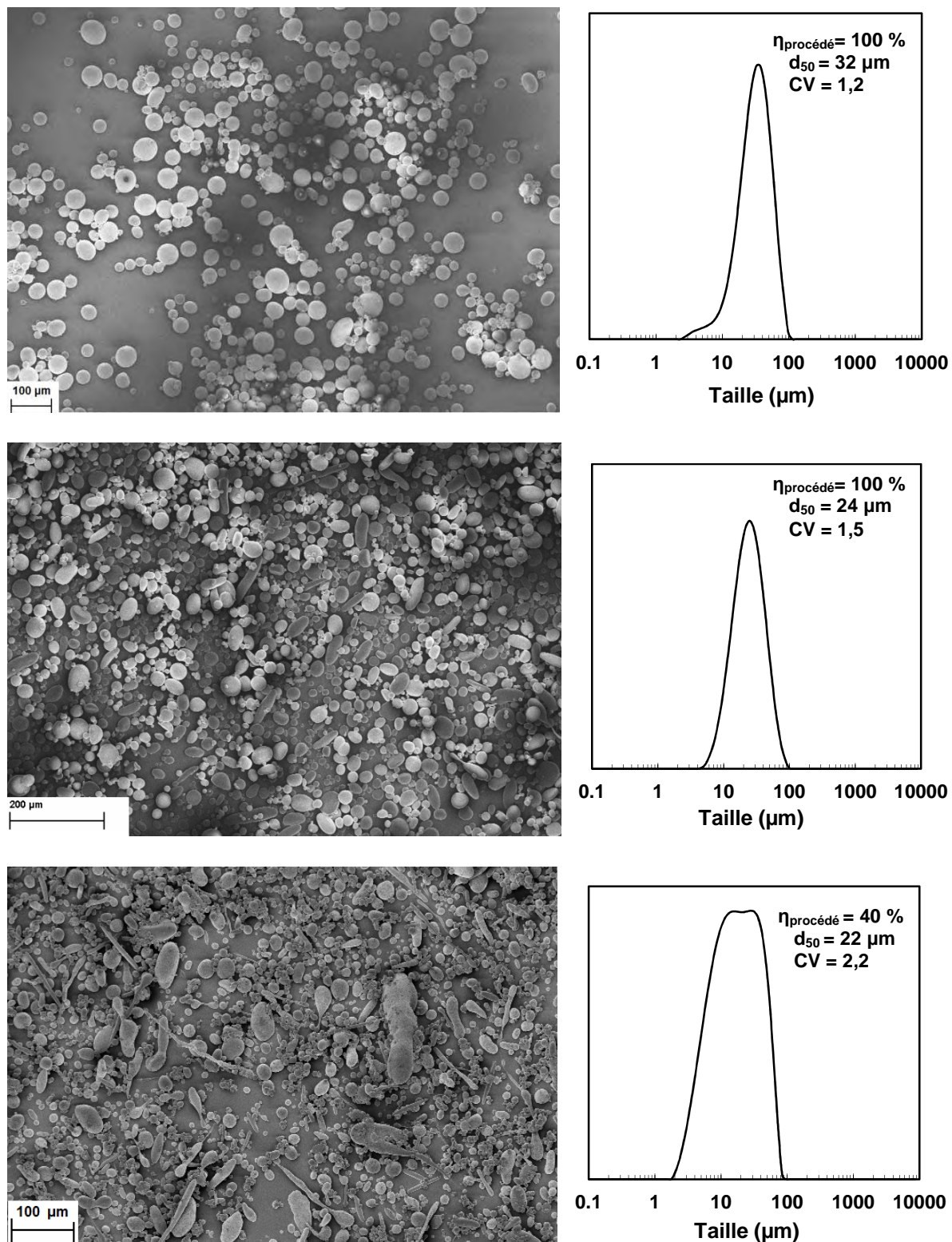


Figure 4.17 : Cliché MEB d'une poudre de PBT obtenue avec 50 % d'additif A2) (en haut), A4 (au milieu) et A6 (en bas) et distribution granulométrique en volume de la taille des particules correspondante. *Conditions de transformation* : $T = 280^{\circ}\text{C}$, $v = 100\ \text{rpm}$, $t = 5\ \text{minutes}$, 50 % d'additif.

Mise en forme de poudre de PBT par extrusion en voie fondue

La figure 4.17 fait apparaître une certaine concordance entre les analyses MEB et granulométriques. Le cliché MEB des poudres obtenues à partir de l'additif A2 révèle la présence de particules parfaitement sphériques de distribution de taille étroite, en adéquation avec la valeur du CV égale à 1,2. La distribution de taille de particules de poudres de PBT obtenues avec l'additif A4 est légèrement plus large (CV = 1,5) et les particules sont à la fois sphériques et un peu plus allongées.

Les analyses relatives à la caractérisation des poudres obtenues avec l'additif A6 révèlent la présence de différents objets de type sphérique, bâtonnet, fibreux et par conséquent une distribution de taille large (CV = 2,2). Notons que le rendement du procédé de mise en forme de poudre de PBT est totale dans les deux premiers cas (avec les additifs A2 et A4) alors qu'il n'est que partiel en présence de l'additif A6 ($\eta_{\text{procédé}} = 40\%$). Lorsque le rendement est partiel, une partie du jonc, extrait de la filière de l'outil de transformation, se présente sous forme solide, ou fibreuse. Certaines de ces fibres (de taille supérieure à 200 μm comme le révèle le cliché MEB) ont pu passer verticalement au travers du tamis 200 μm .

Si on s'en tient uniquement aux particules sphériques transformées, on peut constater que le diamètre moyen évolue peu d'un échantillon à un autre ($24\ \mu\text{m} < d_{50} < 32\ \mu\text{m}$) ; les trois additifs A2, A4 et A6 ayant une fraction massique hydrophile identique, de 0,79. L'étude de l'influence de ce paramètre de structure sur la taille des poudres obtenues est présentée dans le paragraphe suivant.

2.6 Contrôle de la taille des particules de PBT avec la composition du mélange

D'après les modélisations de la taille de gouttes de polymères, obtenues pour des mélanges en milieu fondu, il apparaît que les rapports de viscosité et la nature de l'interface ont une forte influence sur le contrôle de la taille de particules.

2.6.1 Evolution du diamètre moyen des particules de PBT avec le rapport de viscosité entre les deux phases

L'évolution du diamètre moyen des particules (d_{50}) avec le rapport de viscosité $R_v = \eta_{\text{PBT}}/\eta_{\text{additif}}$ est reportée sur la figure 4.18. Celui-ci a été considéré à 280°C à un gradient de cisaillement de 1500 s⁻¹ (cf. tableau 4.5 et 4.6 pour les valeurs de viscosité du PBT et des additifs). A même rapport de viscosité, les points expérimentaux se différencient par le temps de mélange (compris entre 2 et 8 minutes) et le pourcentage massique de l'additif dans le mélange (40 ou 50 %).

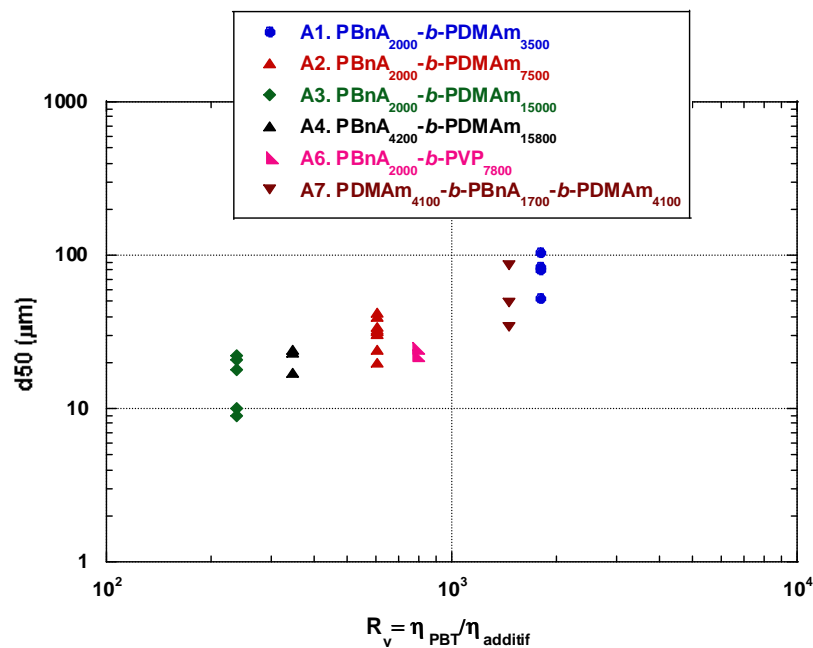


Figure 4.18 : Evolution du diamètre moyen des particules de PBT, d_{50} , avec le rapport de viscosité $\eta_{\text{PBT}}/\eta_{\text{additif}}$. $T = 280^\circ\text{C}$, $v = 100 \text{ rpm}$, $\dot{\gamma} = 1500 \text{ s}^{-1}$.

Le diamètre moyen des particules de PBT évolue sur une échelle de valeur comprise entre 10 et 100 μm . Quelque soit les paramètres temps de mélange et proportion d'additif ajoutée, le d_{50} des particules a tendance à augmenter avec le rapport R_v tel que le modèle de Wu le prédit pour des rapports de viscosité supérieurs à 1.²⁷

Cette évolution valide le fait que le rapport de viscosité entre le PBT et l'additif est un premier paramètre influant la taille des particules.

2.6.2 Contrôle de la taille moyenne des particules de PBT avec la balance hydrophile/hydrophobe des diblocs

Essayons de relier à présent la structure chimique de l'additif avec la taille moyenne des particules formées. La balance hydrophile/hydrophobe des additifs diblocs, ayant donné lieu à de la poudre, a été étudiée. L'évolution du d_{50} en fonction de la fraction massique du bloc hydrophile dans le copolymère et dans le mélange est représentée sur la figure 4.19.

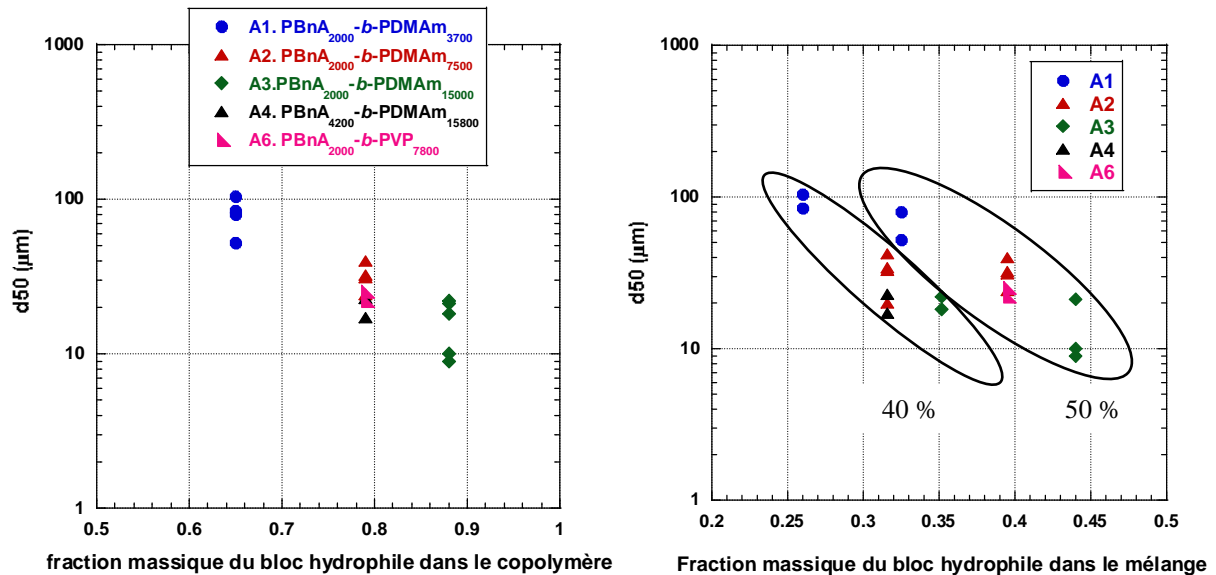


Figure 4.19 : Evolution du d_{50} avec la fraction massique du bloc hydrophile dans le copolymère (à gauche) et dans le mélange (à droite). $T = 280^{\circ}\text{C}$, $v = 100$ rpm.

Le diamètre moyen des particules de PBT a tendance à diminuer lorsque celui-ci est mis en présence d'un additif présentant une balance hydrophile/hydrophobe plus grande. Le fait de décorrélérer les essais réalisés à proportions massiques d'additifs différentes (cf. figure 1.19 à droite) montre que la composition initiale du mélange a peu d'influence sur la taille des particules obtenues. Le d_{50} est effectivement positionné sur une même échelle de taille que les essais aient été réalisés avec 40 ou 50 % en proportion massique d'additif.

Ces observations peuvent être reliées à la nature de l'interface PBT/additif. La tension interfaciale pourrait se mesurer expérimentalement avec la méthode de la goutte pendante en formant une goutte du polymère le plus dense (le PBT, $\rho = 0,983 \pm 0,034 \text{ g.mL}^{-1}$ à 280°C) dans le polymère le moins dense (l'additif, $\rho = 0,85 \pm 0,5 \text{ g.mL}^{-1}$ à 280°C). Cependant, l'interface entre le PBT et l'additif est réduite. Le bloc hydrophobe PBnA assure effectivement le rôle de compatibilisant entre le PBT et le bloc hydrophile de l'additif. Il a été choisi pour être le plus compatible possible avec le PBT (se reporter au chapitre 1, identification des additifs). Il présente des composantes polaires, dispersives et de liaison hydrogène quasiment identiques à celle du PBT. Il paraît alors difficilement concevable de pouvoir mesurer expérimentalement une quelconque tension interfaciale entre les deux phases.

Les modèles de Taylor²⁶ et de Wu²⁷ ont néanmoins été utilisés pour essayer de matérialiser l'interface entre le PBT et les différents additifs à partir des relations (4.8) pour Taylor, (4.9) et (4.10) pour Wu rappelées ci-dessous :

$$D = \frac{\Gamma(R_v + 1)}{\dot{\gamma}\eta_m \left(\frac{19}{16}R_v + 1\right)} \quad (4.8)$$

$$We = 2Ca = \frac{\dot{\gamma}\eta_m D}{\Gamma} \quad (4.9)$$

$$We = 4R_v^{0,84} \text{ si } R_v > 1 \quad (4.10)$$

Le modèle de Taylor étant valable pour des fluides newtoniens soumis à de petites déformations, nous nous sommes placés sur les plateaux newtoniens à 100 s⁻¹ pour accéder aux rapports de viscosité (cf. tableaux 4.5 et 4.6). Ceux-ci ont été considérés à 1500 s⁻¹ dans le cas de l'application du modèle de Wu, qui prend en compte l'élasticité des phases en présence.

L'évolution de la tension interfaciale, déterminée à partir des modélisations de Wu et de Taylor, avec la fraction massique du bloc hydrophile est reportée sur la figure 4.20.

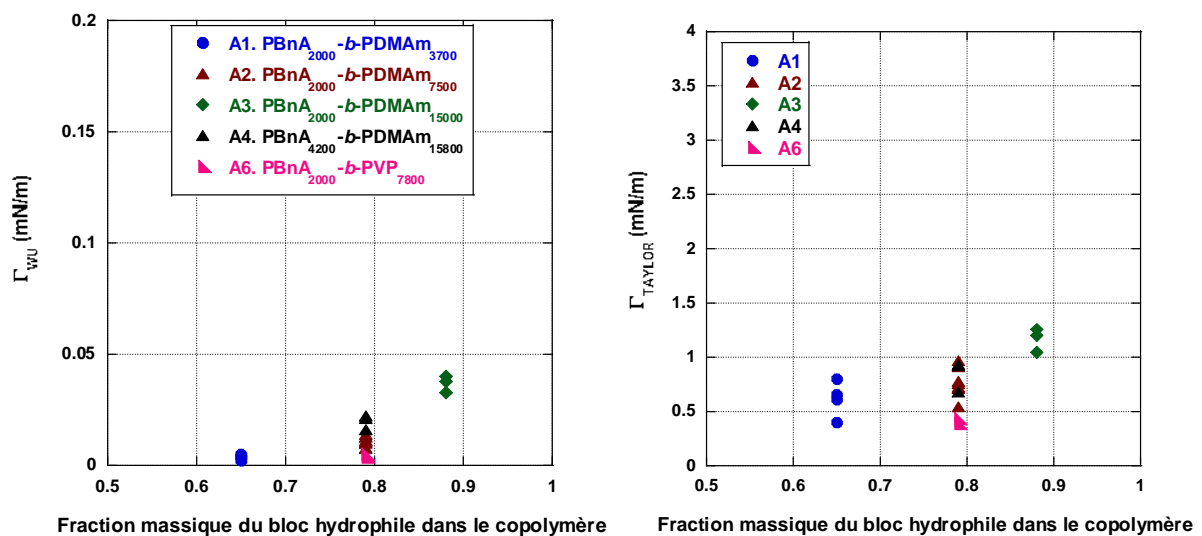


Figure 4.20 : Evolution de la tension interfaciale, Γ , calculée à partir des modélisations de Wu (à gauche) et de Taylor (à droite), avec la fraction massique du bloc hydrophile dans le copolymère. $T = 280^\circ\text{C}$, $v = 100 \text{ rpm}$.

Mise en forme de poudre de PBT par extrusion en voie fondue

Les valeurs de Γ sont extrêmement faibles (en-dessous de 0,05 mN/m pour le modèle de Wu et comprises entre 0,2 et 1,3 pour le modèle de Taylor). Il n'est pas étonnant de retrouver des valeurs aussi basses, étant donné la forte compatibilité existante entre le bloc PBnA et le PBT.

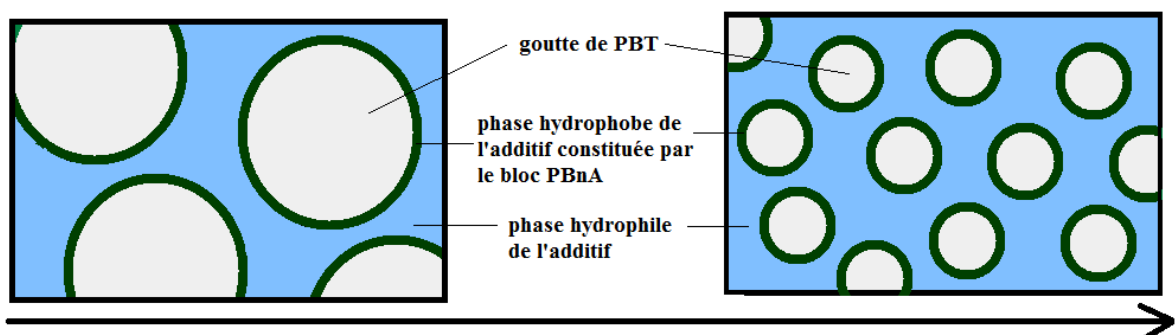
A titre de comparaison, quelques valeurs de tension interfaciale entre deux polymères immiscibles ont été relevées dans la littérature. $\Gamma(\text{PA6/PE} - 290^\circ\text{C}) = 10,6 \text{ mN/m}$,³³ $\Gamma(\text{PET/EP rubber} - 280^\circ\text{C}) = 6,2 \text{ mN/m}$,²⁷ ou $\Gamma(\text{PA66/PEG} - 275^\circ\text{C}) = 3,2 \text{ mN/m}$.²⁸ On peut remarquer une valeur proche de l'unité dans le cas du dernier mélange bien que celui-ci soit incompatible.

Les valeurs des tensions interfaciales Γ sont comprises dans une même gamme de valeurs, et évoluent très peu avec la fraction massique en bloc hydrophile dans le copolymère. En réalité l'interface PBT/additif, essentiellement assurée par le contact entre le PBT et le bloc PBnA, est quasiment identique pour l'ensemble des agents émulsifiants.

Ainsi, la diminution du diamètre moyen des particules avec la balance hydrophile/hydrophobe de l'additif ne peut être reliée aisément à la nature de l'interface entre le PBT et chaque additif.

La présence de deux zones de transition vitreuse pour les copolymères PBnA-*b*-PDMAm et PBnA-*b*-PVP, observée sur les thermogrammes d'analyse enthalpique différentielle (cf. chapitre 3), révèle une immiscibilité entre la phase constituée par le bloc hydrophobe PBnA, assurant l'interface PBT/additif, et le bloc hydrophile PDMAm ou PVP.

A même composition volumique en PBT et en additif, une augmentation de la fraction massique, et par conséquent volumique, du bloc hydrophile conduit à une réduction de la fraction volumique occupée par chaque particule de PBT (tel que représenté sur le schéma 4.2). Ceci à condition que le bloc PBnA assure à lui seul l'interface du contour d'une goutte de PBT. Par conséquent, la taille de celle-ci est alors diminuée, car le volume occupé par le bloc hydrophile dans le mélange est plus grand lorsque la taille du bloc hydrophile dans le copolymère est augmentée ce qui est en accord avec les observations expérimentales (cf. figure 4.19).



Evolution de la taille des gouttes de PBT avec l'augmentation de la fraction massique du bloc hydrophile dans le copolymère

Schéma 4.2 : Contrôle de la taille moyenne des particules de PBT avec la balance hydrophobe/hydrophile de l'additif.

Ces observations montrent qu'il devient alors possible de contrôler la taille des particules de PBT, en ajustant la balance hydrophile/hydrophobe de l'additif, sans modifier la nature de son bloc hydrophobe.

2.6.3 Influence de la nature chimique du bloc hydrophile sur la taille moyenne des particules de PBT

Concernant la nature chimique du bloc hydrophile, il y a peu de différence sur la taille des particules obtenues avec l'additif A2 comprenant un bloc PDMAm ($24 \mu\text{m} < d_{50,\text{PBT}} < 40 \mu\text{m}$) et l'additif A6 comprenant un bloc PVP ($22 \mu\text{m} < d_{50,\text{PBT}} < 25 \mu\text{m}$) (cf. figure 4.19). L'additif A2 conduit néanmoins à de meilleurs rendements de procédé.

L'additif A5 (PBnA₂₀₀₀-*b*-PPEGA₇₃₀₀) à base de PPEGA n'a pas donné lieu à de la formation de poudre de PBT. L'immiscibilité entre le bloc PPEGA et le PBT est telle que le bloc PBnA ne suffit à garantir la compatibilisation du mélange. L'interface entre le PBT et l'additif A5 a pu être révélée expérimentalement, en formant une goutte de PBT à 240°C dans l'additif A5 (cf. figure 4.21), ce qu'il était impossible d'envisager avec les additifs PBnA-PDMAm et PBnA-PVP. Bien qu'il n'a pas été possible de quantifier expérimentalement la tension interfaciale entre le PBT et l'additif A5, les observations montrent que celle-ci est probablement élevée.



Figure 4.21 : Interface entre une goutte de PBT et l'additif A5 à $T = 240^\circ\text{C}$.

3. Conclusion

Les prédictions portées sur la structure chimique d'agents d'interface, susceptibles de mettre en émulsion le PBT par voie extrusion en milieu fondu, se sont avérées justes. L'étude menée dans ce chapitre a montré que les copolymères à blocs comprenant un bloc hydrophobe PBnA et des blocs hydrophiles PDMAM ou PVP, étaient effectivement adaptés à la mise en forme de poudre de PBT, avec la possibilité d'atteindre des rendements quantitatifs. Seul le choix du PPEGA en tant que bloc hydrophile n'a pas abouti à des résultats concluants. D'autre part l'instabilité thermique inattendue de l'additif A8 PDMAM-*b*-PBT-*b*-PDMAM a malheureusement compromis son évaluation dans le processus de mise en forme de poudre de PBT.

Une étude approfondie du comportement rhéologique des constituants du mélange a par ailleurs été menée. L'application de lois rhéologiques sur les données expérimentales acquises, par rhéométrie capillaire et cône/plan, a permis de prédire les conditions d'obtention de poudre de PBT à différents gradients de cisaillement. Les résultats expérimentaux se sont révélés être en très bon accord avec les approches théoriques. Les essais, ayant donné lieu à la formation de poudre, se sont trouvés positionnés dans le domaine du diagramme de phase où la condition nécessaire à l'obtention de poudre était remplie.

La visualisation des particules de PBT par microscopie électronique à balayage, couplée aux analyses granulométriques a permis de révéler une morphologie de particules majoritairement sphérique et de distribution de taille monodisperse.

Il a été montré que le rapport de viscosité R_v entre les deux phases régissait en premier lieu la taille moyenne des gouttes de PBT dispersées dans la phase continue occupée par l'additif. Le diamètre moyen de particules de PBT, évoluant sur une échelle de valeur comprise entre 10 et 100 μm , augmente avec le rapport R_v tel que le modèle de Wu le prédit pour des rapports supérieurs à l'unité.

Enfin il a été possible de corrélérer en partie la taille des particules de PBT aux paramètres de structure de l'additif, et notamment à sa balance hydrophile/hydrophobe. Une augmentation de la fraction massique du bloc hydrophile PDMAM dans le copolymère PBnA-*b*-PDMAM permet de réduire la taille moyenne des particules de PBT.

Quelles que soient les tailles des blocs hydrophobes ou hydrophiles, l'interface entre le PBT et chaque additif s'est avérée être identique, en supposant que celle-ci soit assurée par le PBnA seul.

Références

1. Utracki, L. A., *Commercial Polymer Blends*, Chapman & Hall, London, UK, **1998**.
2. Grizzuti, N.; Buonocore, G.; Iorio, G., *J. Rheol.*, **2000**, *44*, 149-164.
3. Favis, B. D.; Chalifoux, J. P., *Polymer*, **1988**, *29*, 1761-1767.
4. Serpe, G.; Jarrin, J.; Dawans, F., *Polym. Eng. Sci.*, **1990**, *30*, 553-565.
5. Favis, B. D., *J. Appl. Polym. Sci.*, **1990**, *39*, 285-300.
6. Ghodgaonkar, P. G.; Sundararaj, U., *Polym. Eng. Sci.*, **1996**, *36*, 1656-1665.
7. Favis, B. D.; Therrien, D., *Polymer*, **1991**, *32*, 1474-1481.
8. Utracki, L. A., *Polym. Mater. Sci. Eng.*, **1991**, *65*, 50-51.
9. Potschke, P.; Paul, D. R., *J. Macromol. Sci., Polym. Rev.*, **2003**, *C43*, 87-141.
10. Taylor, G. I., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1932**, *138*, 41-48.
11. Favis, B. D.; Chalifoux, J. P., *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, *27*, 1591-1600.
12. Li, J.; Ma, P. L.; Favis, B. D., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 2005-2016.
13. Utracki, L. A., *Polymer Blends Handbook*, vol. 1, L.A. Utracki Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **2002**, 123-201.
14. Omonov, T. S.; Harrats, C.; Moldenaers, P.; Groeninckx, G., *Polymer*, **2007**, *48*, 5917-5927.
15. Paul, D. R.; Barlow, J. W., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, **1980**, *C18*, 109-168.
16. Miles, I. S.; Zurek, A., *Polym. Eng. Sci.*, **1988**, *28*, 796-805.
17. Ho, R. M.; Wu, C. H.; Su, A. C., *Polym. Eng. Sci.*, **1990**, *30*, 511-518.
18. Everaert, V.; Aerts, L.; Groeninckx, G., *Polymer*, **1999**, *40*, 6627-6644.
19. Kitayama, N.; Keskkula, H.; Paul, D. R., *Polymer*, **2000**, *41*, 8041-8052.
20. Metelkin, V. I.; Blekht, V. S., *Kolloidn. Zh.*, **1984**, *46*, 476-480.
21. Steinmann, S.; Gronski, W.; Friedrich, C., *Polymer*, **2001**, *42*, 6619-6629.
22. Avgeropoulos, G. N.; Weissert, F. C.; Biddison, P. H.; Boehm, G. G. A., *Rubber Chem. Technol.*, **1976**, *49*, 93-104.
23. Bourry, D.; Favis, B. D., *J. Polym. Sci., Part B Polym. Phys.*, **1998**, *36*, 1889-1899.
24. Willemse, R. C.; De Boer, A. P.; Van Dam, J.; Gotsis, A. D., *Polymer*, **1998**, *39*, 5879-5887.
25. Castro, M.; Carrot, C.; Prochazka, F., *Rhéologie*, **2003**, *4*, 32-39.
26. Taylor, G. I., *Proc. R. Soc. London, Ser. A*, **1934**, *146*, 501-523.
27. Wu, S., *Polym. Eng. Sci.*, **1987**, *27*, 335-343.
28. Leblanc, J.; Pla, F.; Mercier, M.; Pitiot, P., *Chem. Eng. Sci.*, **2009**, *64*, 1918-1926.
29. Watson, S. J.; Miller, R. L., *Annu. Tech. Conf. - Soc. Plast. Eng.*, **1996**, *54th*, 1100-1107.
30. Georges, L., *Rapport interne Rhodia CRTL, Corrections Bagley / Rabinowitsch pour des liquides ou fluides non newtoniens*, **2010**.
31. Cox, W. P.; Merz, E. H., *J. Polym. Sci.*, **1958**, *28*, 619-622.
32. Carreau, P. J.; De Kee, D. C. R.; Chhabra, R. P., *Rheology of Polymeric Systems: Principles and Applications*, New York, Hanser Publishers, **1997**.
33. Fabre-Argoud, A., *PhD Thesis*, University of Lyon, **2011**.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a permis de mettre en forme des poudres de PBT, de taille inférieure à 100 μm , par voie extrusion en milieu fondu, à partir d'une série de copolymères amphiphiles de masse molaire, de composition et d'architecture contrôlées par la technologie RAFT/MADIX.

Il a fallu dans un premier temps définir la nature chimique des agents d'interface, appropriée à la formation de poudre de PBT. A cette fin l'utilisation d'un modèle thermodynamique prédictif et des études de miscibilité nous ont conduit à sélectionner le PBnA en tant que bloc hydrophobe qui s'est avéré présenter une très bonne compatibilité avec le PBT et une excellente stabilité thermique. La polymérisation RAFT/MADIX a ensuite été utilisée pour préparer de nouveaux copolymères amphiphiles à blocs comprenant un bloc hydrophobe PBnA et des blocs hydrophiles PDMAm, PVP ou PPEGA de natures variées (aussi bien acrylique, acrylamide, que N-vinylque). Le contrôle des polymérisations/copolymérisations a été assuré selon des procédés batch et semi-batch avec un unique agent de contrôle de type xanthate, le Rhodixan A₁, tout en opérant selon un procédé de synthèse facile à mettre en œuvre, limité dans les étapes de purification et conduisant à des conversions en monomères et des rendements nets de synthèse très élevés. L'accès à l'architecture tribloc ABA comprenant un bloc central PBnA et des blocs externes PDMAm de tailles très bien contrôlées a également été démontré grâce à l'utilisation d'un agent dixanthate. D'autre part, l'extrapolation du procédé de polymérisation à une échelle de production de plusieurs centaines de grammes, étape souvent délicate et dépendante de la nature des monomères, a été réalisée avec succès sur la gamme de monomères considérés.

Une autre famille d'agent d'interface considéré pour la mise en forme de poudre de PBT fut le copolymère tribloc comprenant un bloc central PBT et des blocs externes PDMAm. L'accès à de tels polymères nécessite de combiner la polycondensation et la polymérisation RAFT/MADIX. L'étape clé a été de contrôler les fonctionnalités terminales *O*-éthyl xanthate du PBT, de faibles masses molaires (comprises entre 1 000 et 4 000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$), capables d'amorcer de contrôler une polymérisation RAFT/MADIX ultérieure. Deux stratégies de synthèse dont l'une reposant sur une chimie de transformation des bouts de chaîne et l'autre, plus innovante, consistant à utiliser un limiteur de chaîne portant la fonctionnalité xanthate dans le procédé de polycondensation, ont été explorées. Quelle que soit la méthode utilisée, les analyses par spectroscopie RMN et spectrométrie de masse MALDI-TOF ont permis de révéler l'existence majoritaire de chaînes PBT à double terminaison xanthate et la présence d'au moins une fonctionnalité terminale xanthate sur toutes les chaînes du PBT, constituant ainsi un bon agent de contrôle RAFT/MADIX de type PBT. L'aptitude de celui-ci à contrôler la polymérisation de monomères acrylates et acrylamides a été vérifiée en procédé batch et semi-batch. Ces résultats sont très prometteurs et ouvrent de nombreuses possibilités compte tenu de la large gamme de monomères que peut couvrir le procédé RAFT/MADIX, adapté non seulement aux monomères acrylates, acrylamides mais aussi aux esters vinyliques, lactames vinyliques ou diallyliques. D'autre part, le caractère 'universel' du limiteur de

Conclusion générale

chaîne hydroxy-xanthate est très intéressant, puisqu'il peut être réutilisable dans les réactions de polycondensation comprenant au moins un monomère dihydroxyle tel que dans la préparation des polyesters aliphatiques ou aromatiques, des polycarbonates, poly(éther sulfones), poly(éther éther cétones), ou polyuréthanes.

L'étude en solution aqueuse de l'ensemble des copolymères à blocs PBnA-PDMAM, PBnA-PVP, PBnA-PPEGA et PDMAM-PBT-PDMAM a montré que ceux-ci s'auto-assemblaient en solution aqueuse sous forme d'agrégats. Des mesures de tension de surface ont permis d'accéder aux valeurs de concentration d'agrégation critique, comprises entre 4.10^{-7} et 7.10^{-6} mol.L⁻¹. Ces copolymères présentent globalement une faible activité de surface, impactée majoritairement par la nature du bloc hydrophile et l'architecture du copolymère. L'étude par diffusion dynamique de la lumière a permis de révéler l'obtention d'agrégats de distribution de taille monodisperse et de diamètre hydrodynamique moyen dans l'eau compris entre 12 et 60 nm. Celui-ci évolue principalement avec la taille du bloc hydrophile, l'architecture du copolymère et la nature de bloc hydrophile. Des analyses de neutrons aux petits angles, en cours de traitement, nous laissent penser que les agrégats formés sont de type micellaire et sphérique. L'ajustement des modèles appliqués nous permettra d'affiner la caractérisation de ces objets en solution.

La dernière partie du travail a été la mise en application et l'utilisation des différents agents d'interface dans la mise en forme de poudre de PBT par extrusion entre 240 et 280°C. Les prédictions portées sur la structure chimique d'agents d'interface se sont avérées très justes. Les copolymères à blocs comprenant un bloc hydrophobe PBnA et des blocs hydrophiles PDMAM ou PVP, ont effectivement donné lieu à la formation de poudre de PBT, avec la possibilité d'atteindre des rendements de procédé quantitatifs. La visualisation des particules de PBT par microscopie électronique à balayage, couplée aux analyses granulométriques, a permis d'identifier une morphologie de particules majoritairement sphérique et de distribution de taille monodisperse. Les résultats expérimentaux se sont révélés être en très bon accord avec les approches théoriques rhéologiques, étant donné que les essais ayant donné lieu à la formation de poudre se sont trouvés positionnés dans le domaine du diagramme de phase où la condition nécessaire à l'obtention de poudre était remplie. Il a été montré que le rapport de viscosité entre les deux phases régissait la taille moyenne des gouttes de PBT dispersées dans la phase continue de l'additif. Le diamètre moyen de particules de PBT, évoluant sur une échelle de valeur comprise entre 10 et 100 µm, augmente avec ce rapport de viscosité. Enfin il a été possible de corréler en partie la taille des particules de PBT aux paramètres de structure de l'additif, et notamment à sa balance hydrophile/hydrophobe. Une augmentation de la fraction massique du bloc hydrophile PDMAM dans le copolymère PBnA-*b*-PDMAM permet de réduire la taille moyenne des particules de PBT.

Ces résultats très positifs dans la mise en forme de poudre de PBT mettent en lumière la possibilité que les agents considérés pourraient vraisemblablement être vecteurs de formation de poudres d'autres polymères haute performance à motifs aromatiques (polycarbonate, poly(phénylène éthylène) ou poly(sulfure de phénylène)).

Techniques expérimentales

Montages expérimentaux

- TE 1.** Spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire)
 - TE 2.** Chromatographie d'exclusion stérique (CES)
 - TE 3.** Réfractométrie
 - TE 4.** Spectrométrie de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice à un analyseur à temps de vol (MALDI-TOF)
 - TE 5.** Chromatographie préparative en phase liquide
 - TE 6.** Tensiométrie
 - TE 7.** Diffusion dynamique de la lumière (DDL)
 - TE 8.** Analyse enthalpique différentielle (AED)
 - TE 9.** Analyse thermogravimétrique (ATG)
 - TE 10.** Granulométrie
 - TE 11.** Rhéologie
 - TE 12.** Microscopie électronique à balayage (MEB)
-
- ME 1.** Montage expérimental d'un procédé de polymérisation semi-batch
 - ME 2.** Microcompounder

TE 1. Spectroscopie RMN (résonance magnétique nucléaire)

Services RMN LHFA et Rhodia CRTL

Les analyses RMN ont été réalisées en solution à 25°C avec un spectromètre Bruker Advance 300. Selon les échantillons, le solvant deutéré utilisé a été la plupart du temps le chloroforme deutéré (CDCl₃) ou le 1,1,2,2-tétrachloroéthane deutéré (C₂D₂Cl₄). Les conditions d'analyse sont mentionnées dans le texte ou les légendes. Les déplacements chimiques (δ) sont donnés en parties par million (ppm). La multiplicité des signaux est renseignée par s (singulet), d (doublet), dd (doublet dédoublé), t (triplet) et m (multiplet).

Les spectres RMN ont été enregistrés à 300 MHz pour ¹H et 75 MHz pour ¹³C. Les déplacements chimiques sont exprimés en ppm par rapport au tétraméthylsilane SiMe₄.

TE 2. Chromatographie d'exclusion stérique (CES)

Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique ont été réalisées à l'aide de trois chaînes différentes.

▪ **CES chloroforme – Laboratoire LHFA**

La chaîne est équipée d'une colonne Shodex K-805L (8 mm * 300 mm, 10 μ m) et d'une pré-colonne Shodex K-G (4,6 mm * 10 mm, 8 μ m), maintenues à 35°C dans un four. Selon la nature des échantillons, l'éluant utilisé est le chloroforme de grade HPLC ou un mélange chloroforme/acide dichloroacétique (93/7 % vol.), préalablement placé sous ultra-sons pendant 2 heures. L'éluant est dégazé en continu à l'hélium avec un débit d'analyse maintenu à 1 mL.min⁻¹ grâce à une pompe Waters 600 E. Chaque échantillon est passé sur filtre PTFE 0,45 μ m avant injection. Les analyses sont réalisées grâce à un injecteur automatique Waters 717 et un détecteur réfractomètre différentiel RI Waters 2410. Des étalons de polystyrène (PS) dont la masse molaire au pic est comprise entre 970 et 117 000 g.mol⁻¹ ont été utilisés pour construire la courbe d'étalonnage.

▪ **CES THF – Laboratoire LHFA**

La chaîne est équipée d'un jeu de colonnes Shodex K-804 (8 mm * 300 mm, 7 μ m) et K-802.5 (8 mm * 300 mm, 6 μ m) et d'une pré-colonne KF-G (4,6 mm * 10 mm, 8 μ m) maintenus à 35°C dans un four. L'éluant utilisé est le tétrahydrofurane à un débit de 1 mL.min⁻¹. L'échantillon, de concentration comprise entre 5 et 10 mg.mL⁻¹, est passé sur filtre PTFE 0,45 μ m avant injection. La chaîne comprend un injecteur automatique Waters e2695 Alliance, un détecteur réfractomètre différentiel RI Waters 2414, un détecteur viscosimétrique Visco Star-II et un détecteur MALS Wyatt à 3 angles. L'étalonnage conventionnel a été réalisé avec des étalons de PS dont la masse au pic est comprise entre 1 050 et 117 000 g.mol⁻¹. Des étalons poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA) de masse au pic

comprise entre 875 et 138 600 ont été ajoutés à ceux du PS pour la construction de la courbe d'étalonnage universel. La détermination des masses molaires par diffusion statique de la lumière et par étalonnage universel nécessite de connaître l'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) de l'échantillon. Celui-ci a été déterminé par réfractométrie selon le protocole TE 3 décrit par la suite.

▪ CES DMF – *Laboratoire IMRCP*

La chaîne est équipée de deux colonnes Shodex K-805L (8 mm * 300 mm, 10 μ m) et d'une pré-colonne Shodex K-G (4,6 mm * 10 mm, 8 μ m) thermostatées à 55°C dans un four. L'éluant utilisé est le DMF de grade HPLC contenant 10 mM de sel LiBr avec un débit d'analyse maintenu à 1 mL.min⁻¹. L'injection se fait manuellement grâce à une boucle d'injection de 100 μ L. Le toluène est utilisé en tant que flow marqueur. Chaque échantillon, concentré à 10 mg.mL⁻¹, est filtré sur filtre Nylon 0,45 μ m avant injection. Les analyses ont été réalisées grâce à un détecteur réfractomètre différentiel RI Waters 410. L'étalonnage a été réalisé avec des étalons de PMMA dont la masse molaire au pic est comprise entre 950 et 138 600 g.mol⁻¹.

Il est précisé dans le texte ou les légendes le type de chaîne et d'étalonnage utilisés en fonction de la nature des polymères à éluer.

TE 3. Réfractométrie

Laboratoire IMRCP

L'incrément d'indice de réfraction (dn/dc) a été mesuré à l'aide d'un détecteur réfractomètre DnDC 2012 PPS thermostaté à 35°C, à une longueur d'onde de 620 nm. L'appareil a été préalablement calibré avec des solutions de KCl dans l'eau pure à des concentrations comprises entre 0,5 et 10 mg.mL⁻¹. Les mesures ont été réalisées dans le solvant de référence constituant l'éluant utilisé lors des analyses CES. Six solutions de concentrations comprises entre 1 et 10 mg.mL⁻¹ sont préparées et injectées dans la cuve de mesure. Deux exemples de mesure sont présentés sur la figure T1.

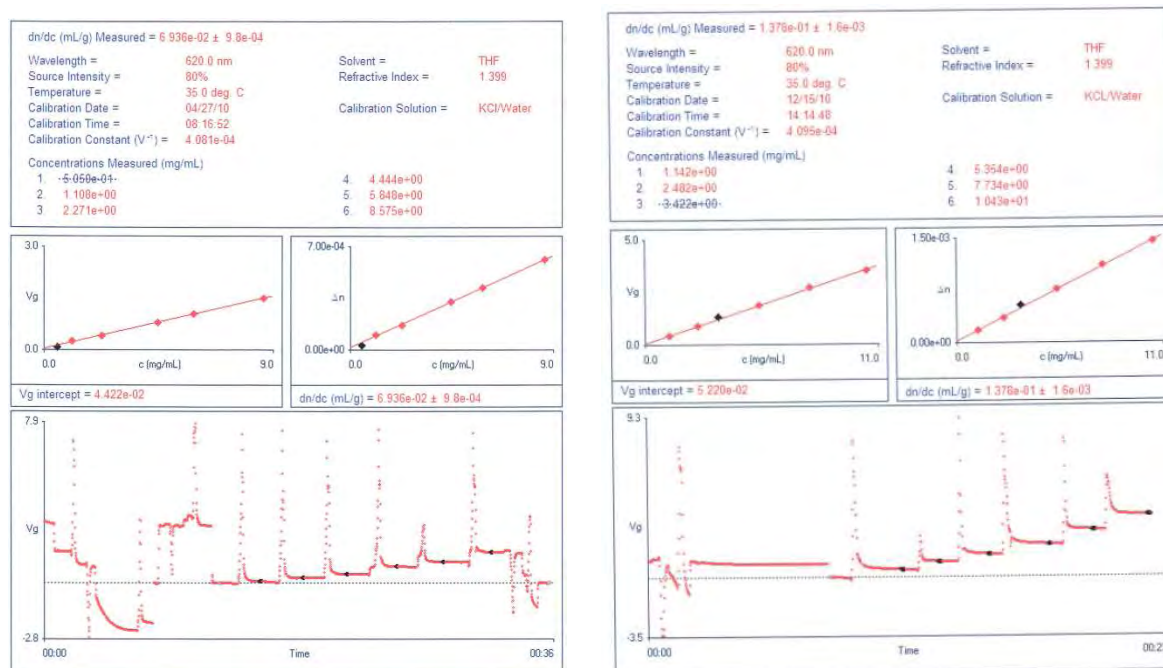


Figure T1 : Mesure du dn/dc d'un échantillon de PPEGA_{10k} (à gauche) et de PBnA_{2k} dixanthate (à droite).

TE 4. Spectrométrie de masse couplant une source d'ionisation laser assistée par une matrice à un analyseur à temps de vol (MALDI-TOF)

Laboratoire SPCMIB

Les analyses spectrométrie de masse MALDI-TOF ont été réalisées avec un appareil MALDI Micro MW Waters équipé d'un laser N₂ de longueur d'onde 337 nm. La tension d'accélération du temps de vol est de 12 kV. La préparation des échantillons PBTs a été optimisée à partir de travaux issus de la littérature. Deux matrices ont été testées : le dithranol (1,8,9 trihydroanthracène), et la matrice HABA (acide 2-(4-Hydroxyphenylazo)benzoïque) ; les quantités relatives entre l'échantillon et la matrice ont été modifiées et l'ajout d'un agent cationisant a été étudié. Les conditions de préparation d'échantillon conduisant aux spectres les plus résolus sont les suivantes : la matrice dithranol est dissoute dans le chloroforme à une concentration de 10 mg.mL⁻¹. Un agent cationisant, le trifluoroacétate de potassium a été ajouté pour favoriser l'ionisation. Les homopolymères PBTs ont été solubilisés à température ambiante dans l'HFIP (1,1,1,3,3,3-hexafluoropropanol) à une concentration de 10 mg.mL⁻¹. Les solutions de polymère, dithranol et agent cationisant ont été mélangées avec un rapport volumique de 1:2:0.25. 2 µL de solution ont été déposés sur le support d'échantillon puis lentement évaporées pour assurer une bonne cristallisation de la matrice. La gamme de masse étudiée étant inférieure à 5 000 g.mol⁻¹, les spectres en ion positif ont été acquis en mode réflectron afin d'avoir une distribution isotopique plus résolutive qu'en mode linéaire. Un programme déisotopique (contenu dans le logiciel Polymerix) a été appliqué sur les spectres afin de faciliter le processus d'affectation de chaque distribution isotopique. Le programme

consiste à ne garder que le pic monoisotopique en éliminant les contributions des autres pics isotopiques P +1, P + 2 etc.

TE 5. Chromatographie préparative en phase liquide

Laboratoire SPCMIB

La séparation par chromatographie préparative en phase liquide a été réalisée sur une colonne Prochrom de diamètre 50 mm à compression axiale haute performance comprenant 250 g de silice 10 μm . 15 g de produit brut sont injectés et purifiés grâce à un détecteur UV préparatif et un collecteur de fractions. Les analyses se sont déroulées à une longueur d'onde de 254 nm. L'éluant utilisé est un mélange éther de pétrole/acétate d'éthyle (65/35 % vol.) à un débit maintenu à 70 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ grâce à une pompe Waters 600. Les fractions ont été contrôlées par HPLC analytique avec une colonne Novapack Si et un détecteur UV à barrette de diodes 2996.

TE 6. Tensiométrie

▪ Tensiométrie de surface à température ambiante - *Laboratoire IMRCP*

Méthode de la goutte pendante

Les mesures ont été réalisées à température ambiante grâce à un tensiomètre à goutte pendante Krüss DSA10. La valeur de la tension superficielle de l'eau pure (72,8 mN/m à 20°C), purifiée sur filtre et résine échangeuse d'ions, et utilisée dans la préparation des solutions a été vérifiée au préalable afin de s'assurer de la propreté du matériel et des bonnes conditions d'analyses. Celles-ci sont effectuées par ordre croissant de concentration d'échantillon. Chaque solution est analysée six fois pour vérifier la répétabilité des mesures expérimentales.

Cette méthode est basée sur l'analyse d'image de la forme d'une goutte (figure T2), suspendue à un capillaire vertical, à l'équilibre.

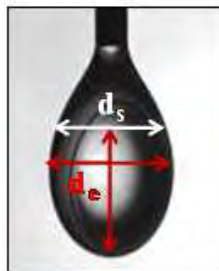


Figure T2. : Forme d'une goutte pendante à l'équilibre.

La tension de surface du liquide, γ , est liée aux dimensions de la goutte formée selon l'équation (T.1).

$$\gamma = \frac{\rho g d_e^2}{H} \quad (\text{T.1})$$

avec ρ la densité du liquide, g la constante de gravité universelle, d_e le diamètre équatorial et H le facteur de forme, dépendant du rapport d_s/d_e , avec d_s le diamètre de la goutte mesuré à une distance d_e du bas de la goutte (cf. figure T2).

Méthode de la lame de Wilhelmy

Les mesures ont été réalisées à l'aide d'un tensiomètre Wilhelmy Krüss K20 Easy Dyne. Une lame de platine de géométrie connue est plongée dans une solution de polymère, thermostatée à 25°C. La valeur de la tension superficielle de l'eau pure (72,8 mN/m à 20°C), utilisée dans la préparation des solutions a été vérifiée au préalable. Trois mesures sont réalisées par échantillon. La lame de platine est minutieusement rincée à l'eau puis brulée pour éliminer tout résidu.

Le principe de la méthode repose sur la mesure du poids apparent de la lame, F , qui à l'équilibre est égal à la composante verticale de la tension de surface ($\gamma \cos\theta$), multipliée par le périmètre de la lame, soit :

$$F = \gamma P \cos\theta \quad (\text{T.2})$$

avec γ la tension de surface, θ l'angle de contact entre la lame et le ménisque et P le périmètre de la lame. La mesure est réalisée lorsque le mouillage est total, à $\theta = 0$.

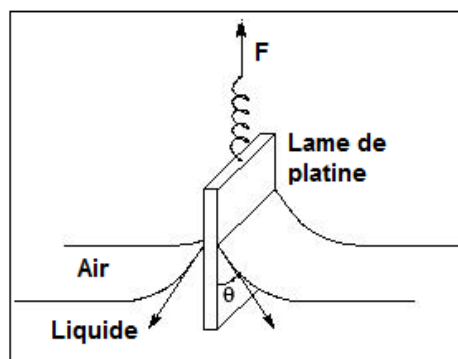


Figure T3 : Principe de la mesure de la tension de surface par la méthode de lame de Wilhelmy.

▪ **Tensiométrie de surface en milieu fondu – Laboratoire LPMA Rhodia CRTL**

Les mesures de tensiométrie en température sont réalisables grâce au tensiomètre Krüss DSA100. Celui-ci est équipé d'une seringue se déplaçant horizontalement et d'une cellule pouvant être dirigée selon les axes x , y et z , résistant à des températures allant jusqu'à 400°C. Il est également possible de travailler sous flux d'azote pour limiter le processus de dégradation des matériaux.

En réalisant une goutte de polymère fondu dans l'air ou dans un autre polymère fondu, il est possible d'accéder à des valeurs de tension superficielle et interfaciale à partir de la méthode de la goutte pendante. La méthode de la goutte sessile est également utilisée pour des mesures de densité et d'angle de contact. Chaque mesure est réalisée six fois pour une bonne précision des valeurs expérimentales. Un ajustement précis de la netteté de l'image et du contraste s'avère très important dans la reconnaissance de la géométrie de la goutte.

Les mesures ont été réalisées entre 240 et 280°C à l'aide d'une seringue de diamètre 2 mm.

TE 7. Diffusion dynamique de la lumière (DDL)

Laboratoire IMRCP

L'appareil utilisé est un Malvern Zetasizer Nano ZS, équipé d'un laser He-Ne de longueur d'onde 633 nm. Les mesures sont réalisées à 25°C dans des cuves en quartz, pour les solvants organiques tels que le THF ou l'HFIP, et en polypropylène pour les solutions aqueuses. Les solvants, dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau T1, sont passés au préalable sur filtre de porosité 0,45 µm. La mesure est répétée cinq fois.

Tableau T1 : Caractéristiques des solvants utilisés dans les analyses DDL.

Solvant	Indice de réfraction, n	Viscosité à 25°C (cP)	Densité
Eau	1,33	1,00	1,00
THF	1,41	0,45	0,89
HFIP	1,28	1,65	1,60

Un équilibrage en température de 5 minutes précède chaque analyse. La fonction de corrélation a été analysée avec la méthode General Purpose (normal resolution) pour accéder au coefficient de diffusion (D) des solutés. Celui-ci est relié au diamètre hydrodynamique (D_h) du polymère en solution selon l'équation de Stokes-Einstein (T.3).

$$D_h = \frac{kT}{3\pi\eta_0 D} \quad (\text{T.3})$$

avec k la constante de Boltzmann, T la température et η_0 la viscosité du solvant.

TE 8. Analyse enthalpique différentielle (AED)

Les analyses enthalpiques différentielles ont été réalisées au *laboratoire IMRCP* avec un appareil Mettler-Toledo et au *laboratoire LPMA de Rhodia* avec un appareil TA Instrument Q2000. 5 à 15 mg d'échantillon ont été introduits dans des creusets en aluminium munis d'un couvercle perforé et placés dans la cellule de mesure alimentée en azote. Le programme de température appliqué pour chaque échantillon est précisé dans le texte ou les légendes.

TE 9. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Laboratoire LSPP Rhodia CRTL

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées avec un appareil Perkin Elmer TGA7. Un creuset d'aluminium comprenant 5 à 10 mg d'échantillon est déposé sur une nacelle en platine. La vitesse de montée de température utilisée pour l'ensemble des échantillons est de $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. Les analyses se sont déroulées sous azote.

TE 10. Granulométrie

Laboratoire diphénols Rhodia CRTL

Les mesures de granulométrie ont été effectuées grâce à un analyseur Malvern Mastersizer 2000. Les mesures ont été réalisées en solution dans l'eau distillée à température ambiante. Une mesure de l'eau seule précède chaque analyse afin de soustraire le bruit de fond. L'échantillon en solution dans l'eau déminéralisée est ensuite introduit à une concentration suffisante pour une bonne obscurité du laser. Les mesures ont été réalisées deux fois par échantillon.

TE 11. Rhéologie

Laboratoire EPM Rhodia CRTL

Les mesures de viscosité en milieu fondu ont été réalisées à l'aide de deux méthodes d'analyses : la rhéologie capillaire, adaptée à des gradients de cisaillement élevés (entre 50 et 10000 s⁻¹) et la rhéologie cône-plan, plus précise dans le domaine de faibles fréquences angulaires, comprises entre 10⁻² et 100 rad.s⁻¹. Les mesures au rhéomètre cône/plan ne nécessitent que quelques grammes de matière contrairement au rhéomètre capillaire qui requiert plusieurs dizaines de grammes.

- **Rhéologie capillaire**

L'appareil rhéomètre 2002 Göttfert permet de mesurer la viscosité des produits à l'état fondu en fonction des cisaillements qui leur sont imposés lors de leur écoulement à travers une filière (un capillaire). Pour ce faire, un piston se déplaçant à des vitesses programmées pousse le polymère fondu à travers un capillaire de longueur L et de rayon r. Le débit correspondant est noté Q. Un capteur de pression permet de mesurer la pression P à l'entrée du capillaire. La viscosité apparente à la paroi η_{app} est mesurée à l'aide de la relation suivante :

$$\eta_{app} = \frac{t}{\dot{\gamma}} \quad (\text{T.4})$$

avec la constante apparente

$$t = \frac{rP}{2L} \quad (\text{T.5})$$

et le gradient de cisaillement apparent à la paroi, $\dot{\gamma} = \frac{4Q}{Pr^3}$ (T.6)

La stabilité des mesures est vérifiée au préalable en suivant l'évolution des valeurs de viscosité pendant 10 minutes à un taux de cisaillement de 200 s⁻¹. Le capillaire utilisé a un diamètre de 1 mm et une longueur de 30 mm.

Les viscosités obtenues sont des viscosités apparentes, pour des vitesses d'écoulement apparentes. En effet, lorsque la matière est étirée à son entrée dans le capillaire, elle présente une viscosité élongationnelle supérieure à sa viscosité d'écoulement dans le capillaire. Pour obtenir une viscosité réelle en écoulement du produit, les corrections de Bagley doivent être appliquées sur les valeurs de taux de cisaillement et les corrections de Weissenberg-Rabinowitsch doivent être apportées aux valeurs de vitesse d'écoulement. Celles-ci peuvent être déterminées en réalisant des mesures sur des filières de même diamètre et de longueurs différentes.

▪ Rhéologie cône-plan

Le rhéomètre RDA III (Rheometrics Dynamic Analyser) a été utilisé pour réaliser les essais cône-plan. Dans cette géométrie, le polymère fondu est cisailé entre un cône mobile caractérisé par son rayon r et son angle α et un plan fixe de rayon r (figure T4). Le cône utilisé dans de cadre de notre étude présente un diamètre de 25 mm et un angle de 0,1 rad.

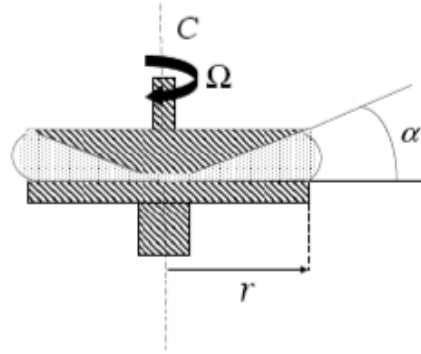


Figure T4 : géométrie cône/plan.

Le plateau inférieur impose à l'échantillon une déformation sinusoïdale par l'intermédiaire d'un moteur et le capteur de force du cône supérieur permet la mesure des contraintes de cisaillement résultantes. Les grandeurs rhéologiques sont données par les expressions suivantes :

$$\dot{\gamma} = \frac{\Omega}{\alpha} \quad (\text{T.7})$$

$$\tau = \frac{3C}{2\pi r^3} \quad (\text{T.8})$$

avec $\dot{\gamma}$ et τ le gradient et la contrainte de cisaillement respectivement, Ω la vitesse de rotation et C le couple transmis.

Le gradient de cisaillement est indépendant du rayon r . Le cisaillement est uniforme et constant dans l'entrefer entre le cône et le plan, ce qui engendre une déformation homogène du fluide. L'appareil permet ainsi de réaliser des mesures à déformation imposée.

Les plateaux sont introduits dans une chambre, dont la température est contrôlée à l'aide d'une résistance chauffante et d'un flux d'azote liquide. Le thermocouple mesurant la température est directement en contact avec le plateau inférieur, sur lequel vient se placer l'échantillon. Pour l'ensemble des échantillons, un balayage en déformation à une fréquence imposée de 50 rad.s⁻¹ a été réalisé afin de se placer dans le domaine linéaire de viscoélasticité de l'échantillon. Les déformations imposées à l'échantillon sont comprises entre 30 et 50 %.

TE 12. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Service de microscopie Rhodia CRTL

La morphologie des poudres a été observée par microscopie électronique à balayage avec un microscope Ultra 55 de Zeiss. L'émission se fait par une cathode chaude à effet de champ (pointe tungstène + oxyde de zirconium). Les électrons et photons émis par l'échantillon sont de différentes natures telles que présentées dans la figure T5. Le microscope possède un détecteur spécifique à l'analyse de chaque type d'électrons ou de photons.

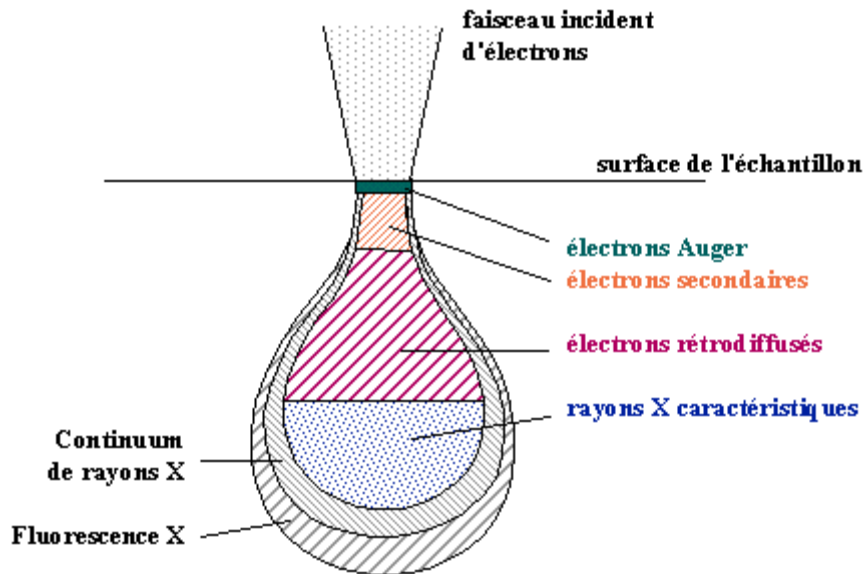


Figure T5 : Poire de diffusion.

Afin de recueillir des informations de surface de poudre, l'analyse des électrons secondaires a été la plus appropriée. Le détecteur InLens a été utilisé pour observer la morphologie des poudres de PBT.

Les échantillons ont été préparés en déposant une petite quantité de poudre sur un disque en noir de carbone collé à une toupie. L'échantillon, placé dans la chambre du microscope, reçoit un flux d'électrons très important, pouvant donner lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. L'observation d'échantillons électriquement isolants se fait grâce à un dépôt préalable d'une fine couche de platine par l'intermédiaire d'un métalliseur.

ME 1. Montage expérimental d'un procédé de polymérisation semi-batch

Laboratoire LHFA

Le montage expérimental est équipé d'un réacteur en verre double enveloppe de 1 L muni d'une vanne de fond. La circulation continue du fluide caloporteur dans la double enveloppe à la température désirée est assurée par un cryothermostat. Le système est doté d'un réfrigérant et d'une agitation mécanique avec un mobile d'agitation type ancre. Une pompe doseuse STEPDOS à débit réglable (entre 0,08 et 80 mL.min⁻¹) assure l'introduction semi-continue du réactif dans le réacteur au travers de tuyaux en PTFE. Deux sondes de température reliées à un enregistreur Kistock KIMO permettent de contrôler la température du milieu réactionnel et du fluide caloporteur. Le montage est inerté par une circulation continue d'argon. Le dégazage à l'argon s'effectue grâce à des canules en PTFE immergées dans le mélange initial.



Figure T6 : Montage expérimental – procédé semi-batch.

ME 2. Microcompounder

Atelier de transformation Rhodia CRTL

L'outil de transformation des mélanges est une micro-extrudeuse bi-vis verticale « DSM Research Midi 2000 » munie d'un canal de recirculation. Celle-ci permet de fondre et de mélanger des polymères avec des additifs afin d'en réaliser un jonc. Le micro-compounder possède un profil de vis conique à entraînement de matière avec un pas large et profond à la zone d'injection et étroit et peu profond en bout de vis. La rotation des vis s'inscrit dans une fenêtre de 0 à 245 rpm. Le cisaillement de ces vis à 100 rpm est de 1570 s^{-1} . Le volume est de 15 cm^3 ce qui correspond à environ 10 g de matière. L'introduction de la matière est assurée manuellement à l'aide d'un piston constitué d'un réservoir de matière conique. Le système est fermé après l'introduction du mélange. Le polymère transite à l'intérieur du circuit fermé, grâce auquel le temps de séjour peut être maîtrisé. Le mélange est inerté par une arrivée d'azote. Une vis de purge permet d'évacuer la matière. Les mélanges sont passés trois fois dans le micro-compounder avant chaque essai. Les joncs obtenus sont trempés en sortie de filière dans 200 mL d'eau déminéralisée puis dispersés dans l'eau à température ambiante pendant 48 heures par simple agitation magnétique.

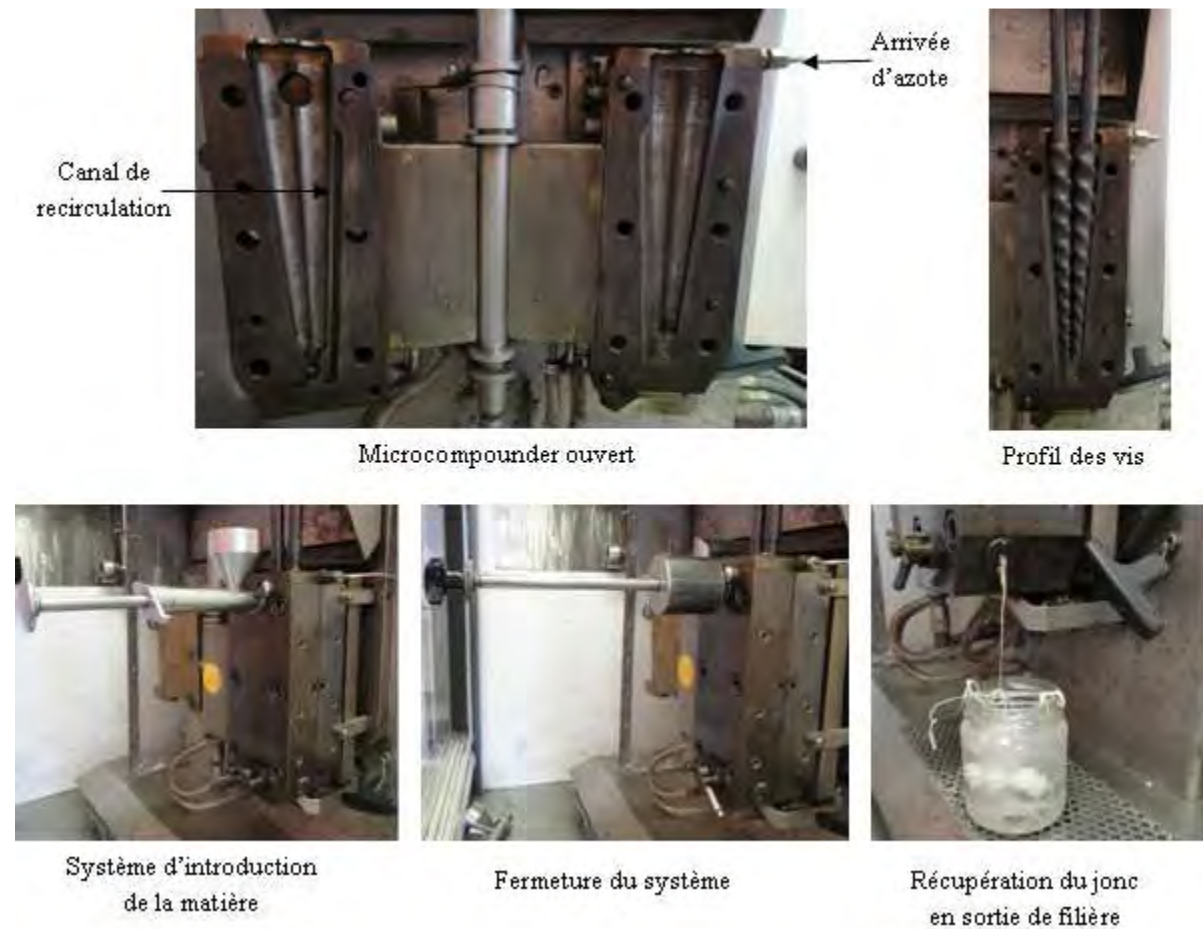


Figure T7 : Déroulement des essais de préparation de poudres de PBT au micro-compounder.

Annexes

- Annexe A1.** Détermination des paramètres de solubilité selon la méthode de contribution des groupes
- Annexe A2.** Thermogrammes en AED classique des polymères amorphes PBnA, PPEA, PVBn, et semi-cristallin PBT et en AED modulée du polymère amorphe P(*p*-ASt)
- Annexe A3.** Thermogrammes en AED classique des mélanges PBT/PBnA, et PBT/PPEA
- Annexe A4.** Etude cinétique de l'homopolymérisation du PEGA en présence du Rhodixan A₁
- Annexe A5.** Spectroscopie RMN de l'agent dixanthate diXA₁
- Annexe A6.** Profil de température dans la synthèse des additifs A1 à A7
- Annexe A7.** Spectres de masse MALDI-TOF des homopolymères PBT
- Annexe A8.** Spectroscopie RMN du 2-bromopropanoate de 4-hydroxybutyle (4) et de l'*O*-éthyl-S-((4-hydroxybutyl)-2-propanoyl) dithiocarbonate (5)
- Annexe A9.** Spectroscopie RMN du PBT dixanthate préparé selon la méthode B
- Annexe A10.** Profil du coefficient de corrélation en fonction du temps de relaxation dans les analyses DDL des copolymères amphiphiles
- Annexe A11.** Récapitulatif des essais de mise en forme de poudre de PBT

Annexe A1. Détermination des paramètres de solubilité selon la méthode de contribution des groupes

Les paramètres de solubilité δ_d (dispersive), δ_p (polaire) et δ_h (liaison hydrogène) peuvent être prédits selon les équations suivantes :

$$\delta_d = \frac{\sum F_{di}}{V}, \quad \delta_p = \frac{\sqrt{\sum F_{pi}^2}}{V}, \quad \delta_h = \frac{\sqrt{\sum E_{hi}}}{V} \quad \text{avec} \quad V = \sum V_i$$

V correspond au volume molaire. Les contributions F_{di} , F_{pi}^2 , E_{hi} et V_i pour chaque groupement constituant l'unité répétitive des homopolymères hydrophobes PBT, PBnA, PVBn, P(*p*-Ast), PS, P(*n*-BA) et hydrophiles PPEGA, PVP, PDMAm sont reportées dans le tableau ci-dessous. Ces données sont issues du livre 'Properties of Polymers' de D.W Van Krevelen.¹

Polymère	Groupement	F_{di} ($\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{3/2} \cdot \text{mol}^{-1}$)	F_{pi}^2 ($\text{J} \cdot \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-2}$)	E_{hi} ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)	V_i ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)
PBT	1*C ₆ H ₄ (o,m,p)	1270	110 ²	0	65,5
	2*COO	2*390	2*490 ²	2*7000	2*23
	4*CH ₂	4*270	0	4*0	4*15,9
	Somme	3130	492300	14000	174,9
PBnA	2*CH ₂	2*270	0	0	15,9
	1*CH	80	0	0	9,5
	1*COO	390	490 ²	7000	18,3
	1*C ₆ H ₅	1430	110 ²	0	72,7
	Somme	2440	252200	7000	132,1
PVBn	1*CH ₂	270	0	0	15,9
	1*CH	80	0	0	9,5
	1*COO	390	490 ²	7000	18,3
	1*C ₆ H ₅	1430	110 ²	0	72,7
	Somme	2170	252200	7000	132,1
P(<i>p</i>-Ast)	1*CH ₂	270	0	0	15,9
	1*CH	80	0	0	9,5
	1*COO	390	490 ²	7000	23
	1*C ₆ H ₄	1270	110 ²	0	65,5
	1*CH ₃	420	0	0	23,9
	Somme	2430	252200	7000	137,7
PS	1*CH ₂	270	0	0	15,9
	1*CH	80	0	0	9,5
	1*C ₆ H ₅	1430	110 ²	0	72,7
	Somme	1780	12100	0	98
P(<i>n</i>-BA)	4*CH ₂	4*270	0	0	4*15,9
	1*CH	80	0	0	9,5
	1*COO	390	490 ²	7000	18,3
	Somme	1970	240100	7000	115

Polymère	Groupe ment	F_{di} ($J^{1/2} \cdot cm^{3/2} \cdot mol^{-1}$)	F_{pi}^2 ($J \cdot cm^3 \cdot mol^{-2}$)	E_{hi} ($J \cdot mol^{-1}$)	V_i ($cm^3 \cdot mol^{-1}$)
PPEGA	17*CH ₂	17*270	0	0	17*15,9
	CH	80	0	0	9,5
	COO	390	490 ²	7000	18,3
	CH ₃	420	0	0	23,9
	8*O	8*100	8*400 ²	8*3000	8*10
	Somme	6280	1520100	31000	401,0
PVP	4*CH ₂	4*270	0	0	4*15,9
	1*CH	80	0	0	9,5
	1*N	20	800 ²	5000	0
	1*CO	290	770 ²	2000	13,4
	Somme	1470	1232900	7000	86,3
PDMAm	1*CH ₂	270	0	0	15,9
	1*CH	80	0	0	9,5
	1*N	20	800 ²	5000	0
	1*CO	290	770 ²	2000	13,4
	2*CH ₃	2*420	0	0	2*23,9
	Somme	1500	1232900	7000	86,5

1. Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers. 2nd Ed*, Elsevier, Amsterdam, **1976**, 129-160.

Annexe A2. Thermogrammes en AED classique des polymères amorphes PBnA, PPEA, PVBn, et semi-cristallin PBT et en AED modulée du polymère amorphe P(*p*-ASt)

Pour les analyses AED classique, une première montée de température a été appliquée à une vitesse de 10°C/min suivie d'une isotherme maintenue pendant 5 minutes au delà de la zone de transition vitreuse du polymère visant à effacer l'histoire thermique de l'échantillon. Celui-ci a ensuite subi un refroidissement suivi d'une seconde montée de température à des vitesses de 10°C/min. La reproductibilité des mesures, réalisées sur la seconde montée de température, a été contrôlée sur chaque échantillon en réalisant 2 à 3 mesures.

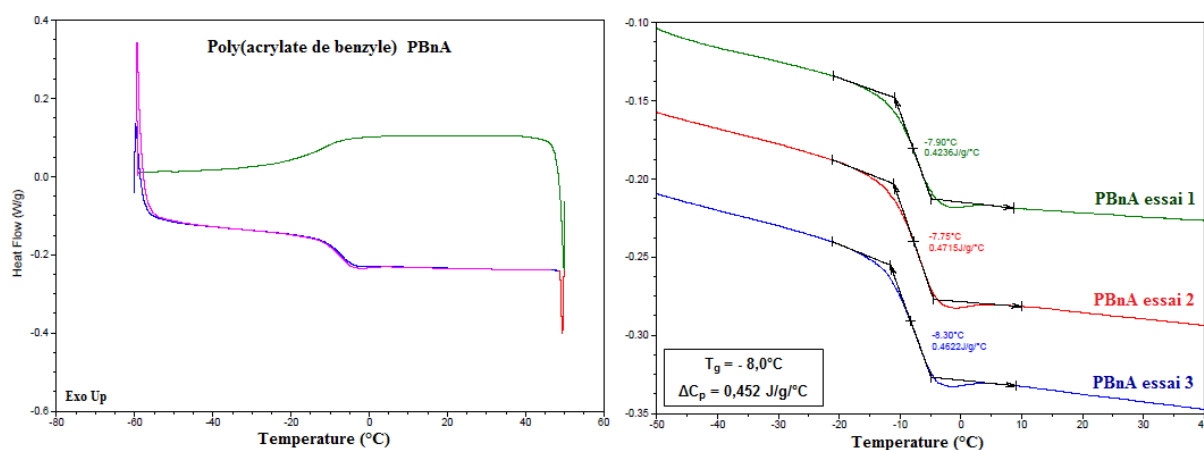


Figure A2.1 : Réponse globale du PBnA (à gauche) – agrandissement du thermogramme sur la deuxième montée de température dans la zone de transition vitreuse du PBnA pour 3 mesures différentes (à droite).

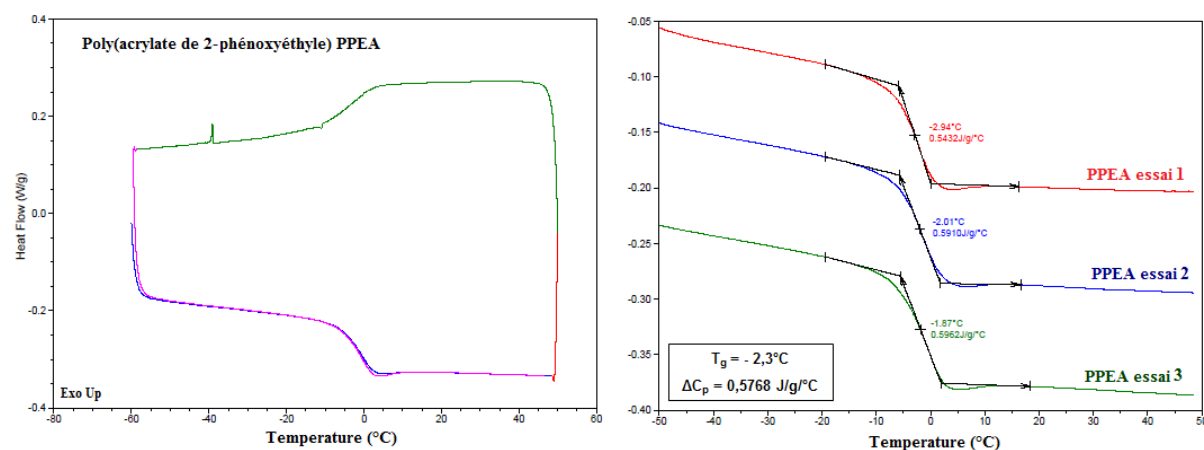


Figure A2.2 : Réponse globale du PPEA (à gauche) – agrandissement du thermogramme sur la deuxième montée de température dans la zone de transition vitreuse du PPEA pour 3 mesures différentes (à droite).

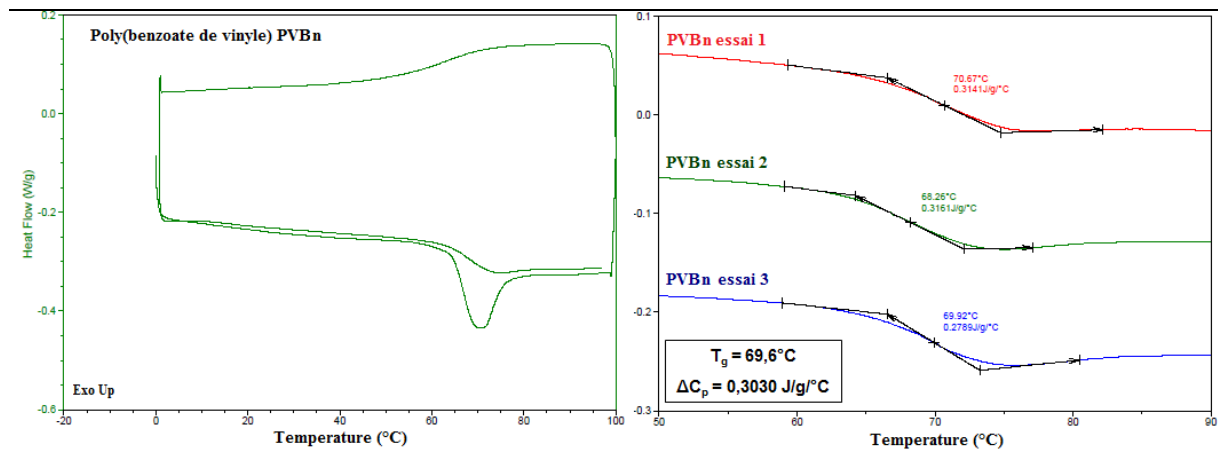


Figure A2.3 : Réponse globale du PVBn (à gauche) – agrandissement du thermogramme sur la deuxième montée de température dans la zone de transition vitreuse du PVBn pour 3 mesures différentes (à droite).

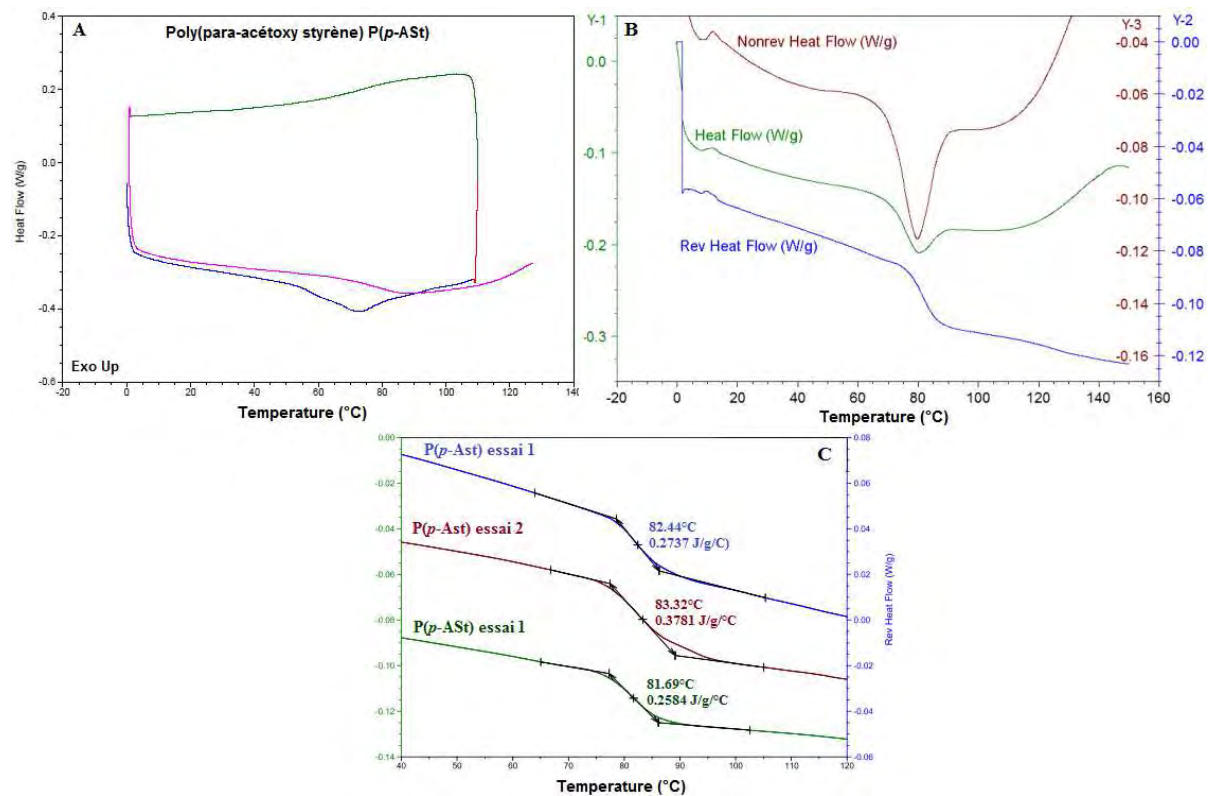


Figure A2.4 : Réponse globale du P(p-ASt) en AED classique (A) et modulée (B). Agrandissement du thermogramme sur le signal réversible de l'AED modulée dans la zone de transition vitreuse du P(p-ASt) pour 3 mesures différentes (C). ($v_{\text{linéaire}} = 5^\circ\text{C}/\text{min}$, $v_{\text{modulée}} = \pm 2^\circ\text{C}/60\text{s}$).

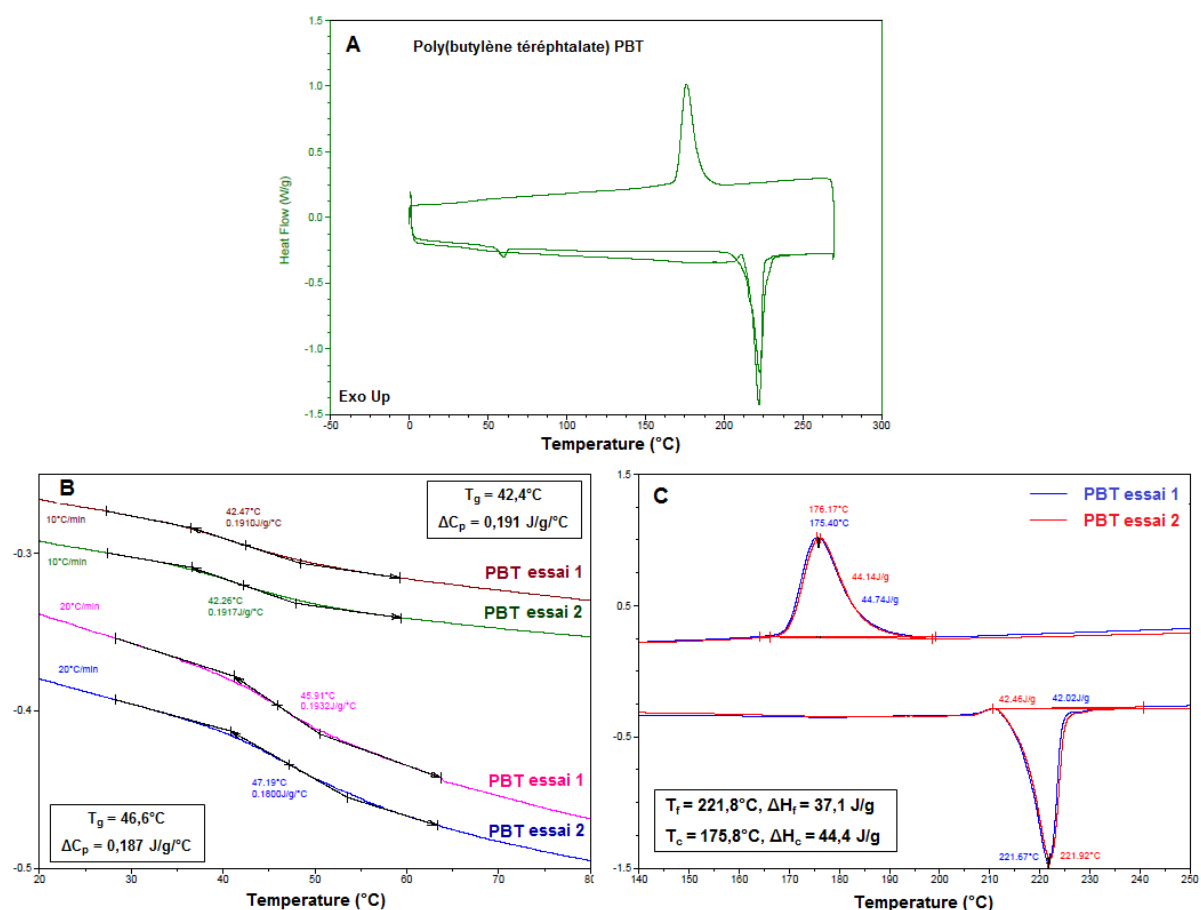


Figure A2.5 : Réponse globale du PBT (A) – agrandissement du thermogramme sur la deuxième montée de température pour 2 mesures différentes dans la zone de transition vitreuse (rampe 10°C/min et 20°C/min) (B) et dans la zone de fusion/cristallisation (rampe de 10°C/min) (C).

Commentaires : Notons la présence d'un pic endothermique superposé à la transition vitreuse du PVBn (annexe A2.3) et du PBT (annexe A2.5) lors de la première montée de température, dû à un phénomène de vieillissement physique des deux polymères car ceux-ci ont été conservés à une température située en dessous de leur T_g . Ce phénomène étant réversible, il disparaît à la seconde montée de température.

Annexe A3. Thermogrammes en AED classique des mélanges PBT/PBnA, et PBT/PPEA

Les conditions d'analyse sont identiques à celles précisées en annexe A2.

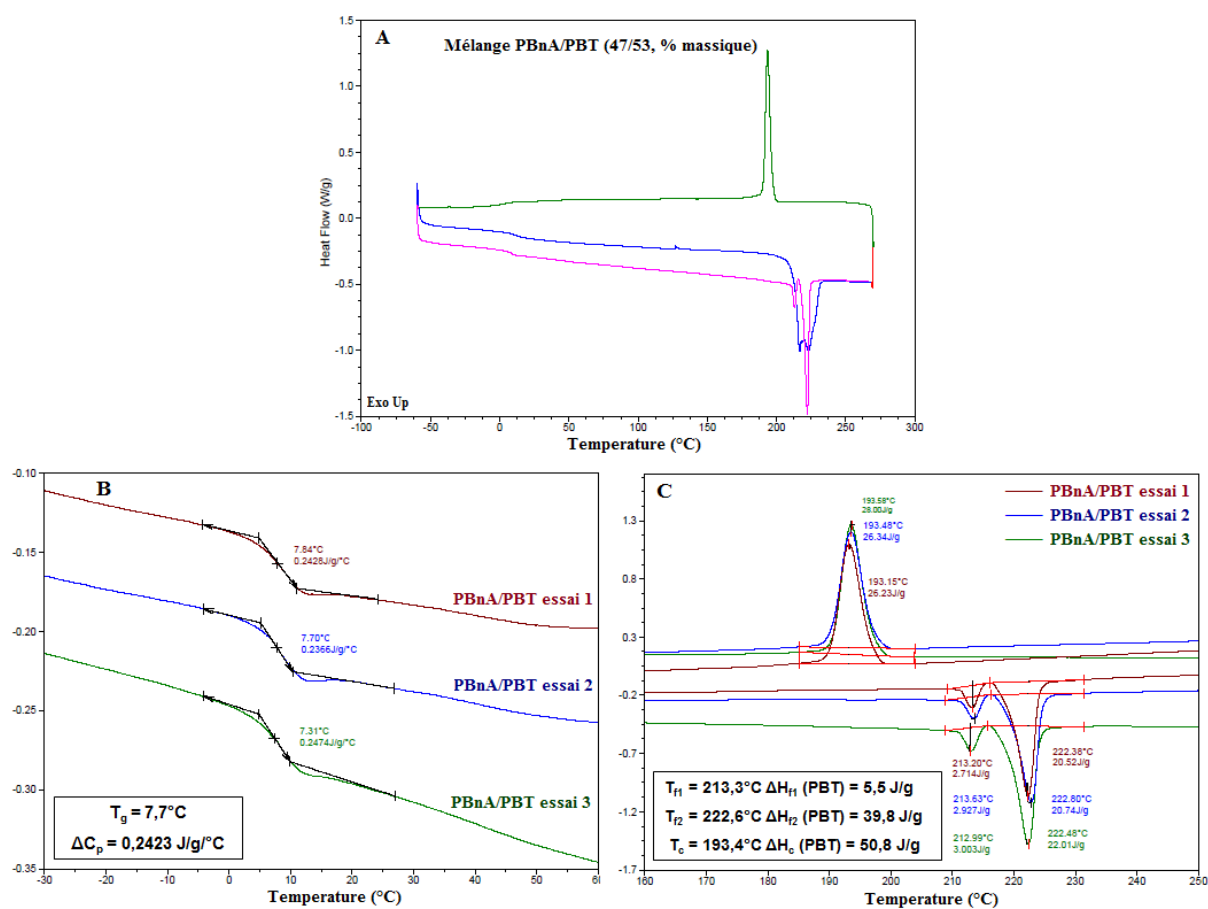


Figure A3.1 : Réponse globale du mélange PBnA/PBT (47/53, % massique) (A) – agrandissement du thermogramme sur la deuxième montée de température pour 3 mesures différentes dans la zone de transition vitreuse du mélange (B) et dans la zone de fusion/cristallisation (C).

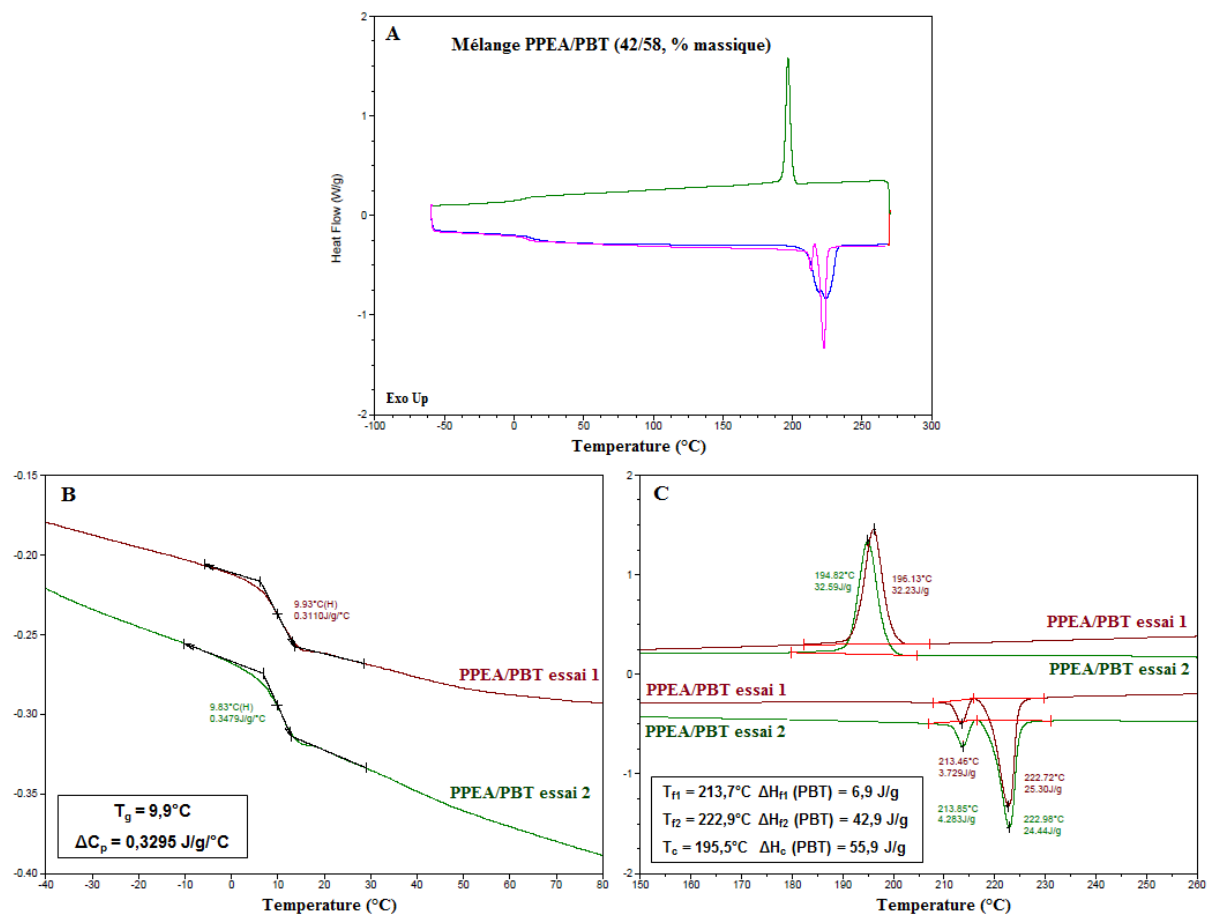


Figure A3.2 : Réponse globale du mélange PPEA/PBT (42/58, % massique) (A) – agrandissement du thermogramme sur la deuxième montée de température pour 2 mesures différentes dans la zone de transition vitreuse du mélange (B) et dans la zone de fusion/cristallisation (C).

Annexe A4. Etude cinétique de l'homopolymérisation du PEGA en présence du Rhodixan A₁

L'allure bimodale des chromatogrammes des diblocs PBnA-*b*-PPEGA, élués dans le THF (cf. chapitre 1 figure 1.10 (C)) et les valeurs de dispersités associées à ces diblocs ($1,79 < \mathcal{D} < 1,91$), anormalement élevées pour la polymérisation d'un bloc acrylique en présence du Rhodixan A₁ nous ont conduit à mener une étude plus approfondie.

Une étude cinétique de l'homopolymérisation RAFT/MADIX du PEGA en présence du Rhodixan A₁ à 70°C a été menée en visant plusieurs degrés de polymérisation. L'évolution des grandeurs macromoléculaires, et les chromatogrammes associés aux différents points de prélèvements sont représentés sur les figures A4.1 et A4.2.

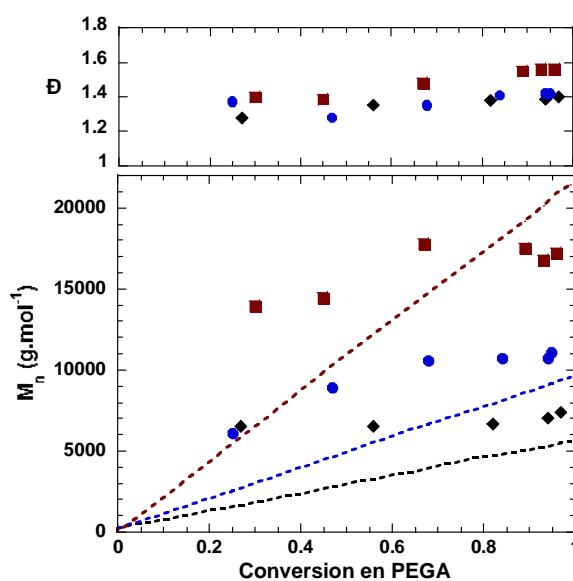


Figure A4.1 : Polymérisation RAFT/MADIX du PEGA dans le toluène en présence du Rhodixan A₁. Evolution des M_n et \mathcal{D} avec la conversion en PEGA. Trait : évolution théorique. Points : mesures expérimentales, déterminées par CES dans le THF (étalonnage universel avec des étalons PS et PMMA), $(dn/dc)_{\text{PPEGA},10k} = 0,069 \text{ mL.g}^{-1}$. $T = 70^\circ\text{C}$, $ES = 50 \%$, $M_{n,th} = 5\,500, 9\,200 \text{ et } 21\,000 \text{ g.mol}^{-1}$, $[AIBN]_0/[BnA]_0 = 0,0080$.

Le profil de masse molaire observé, quel que soit le degré de polymérisation visé (cf. figure A4.1), est typiquement celui prédit par le modèle de Müller pour une constante de transfert à l'agent proche de l'unité, quand celui-ci n'est consommé totalement qu'en fin de polymérisation. Ces données sont en accord avec les données cinétiques d'un monomère acrylique dont la polymérisation est contrôlée par le Rhodixan A₁ où $0,9 < C_{tr,X} < 1,9$ (cf. chapitre 1 §1.2.4).

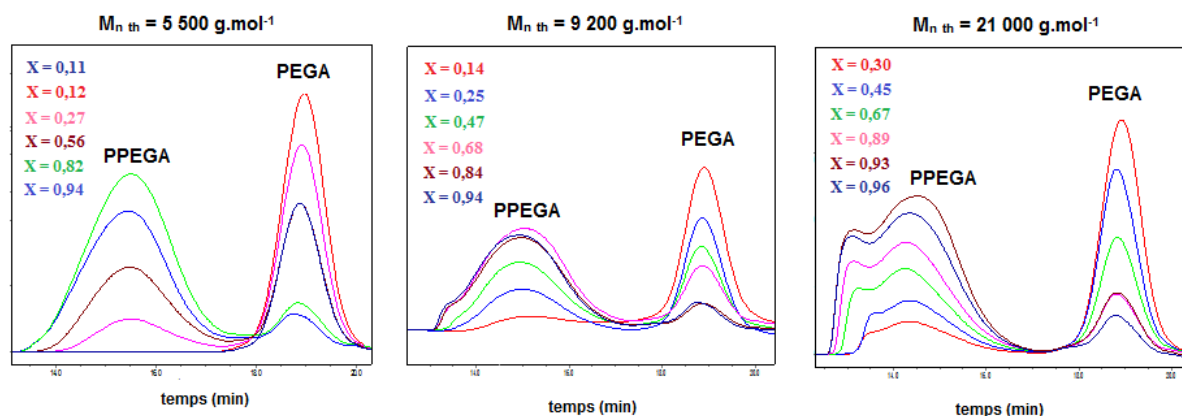


Figure A4.2 : Evolution des chromatogrammes RI des homopolymères PPEGA avec la conversion en PEGA pour différentes valeurs de $M_{n, th}$.

Bien que la distribution des masses molaires varie peu (cf. figure A4.1), l'allure des chromatogrammes évolue avec la conversion et la taille du polymère PPEGA.

Alors que l'allure des chromatogrammes est monomodale quelle que soit la conversion pour une valeur de M_n visée de 5 000 g.mol^{-1} , elle est bimodale dès les premiers instants de la polymérisation (conversion = 0,25) pour une valeur de M_n visée de 20 000 g.mol^{-1} (cf. figure A4.2). Pour un degré de polymérisation intermédiaire visé ($M_n = 9\,200\ \text{g.mol}^{-1}$), l'allure bimodale apparaît plus tard en cours de réaction, à partir d'une masse molaire voisine de 10 000 g.mol^{-1} .

Ces observations nous laissent penser qu'à partir un seuil critique de masse molaire, des réactions de ramification sont susceptibles d'intervenir. En effet, le monomère de départ acrylate de méthoxy-poly(éthylèneglycol) peut contenir une faible quantité (<1%) d'impureté diacrylate pouvant être en partie responsable de ce phénomène. La probabilité d'engendrer ces réactions parasites est favorisée lorsque la taille du polymère visée est plus élevée.^{1,2} Une autre explication possible réside dans l'existence de réactions de transfert au monomère et/ou au polymère, la chaîne de poly(éthylène glycol) latérale possédant des hydrogènes labiles.^{3,4}

Par ailleurs, il a été montré que les réactions de branchements au polymère pouvaient être minimisées en réduisant le temps de vie du radical propageant.⁵ L'utilisation d'un agent de transfert plus réactif avec le radical propageant PPEGA permettrait ainsi de diminuer ces phénomènes. Les agents trithiocarbonates permettent de contrôler la polymérisation du PEGA jusqu'à 40 000 g.mol^{-1} avec des valeurs de dispersités faibles ($\mathcal{D} < 1,4$) et les allures des chromatogrammes associées sont monomodales.^{6,7} La polymérisation RAFT dans l'eau du PEGA à température ambiante en présence d'un agent trithiocarbonate avec un amorçage UV permet d'atteindre des M_n encore plus élevées (jusqu'à 60 000 g.mol^{-1}) avec un très bon contrôle des masses molaires, des faibles dispersités ($\mathcal{D} < 1,2$) et l'absence de ces phénomènes de branchement voire de réticulation.⁸

Dans le cadre de notre étude, la nature de l'agent xanthate ne pouvant être changée, la réduction du temps de vie du radical propageant PPEGA et la minimisation des phénomènes de ramification ont été réalisées en opérant selon un procédé semi-batch.

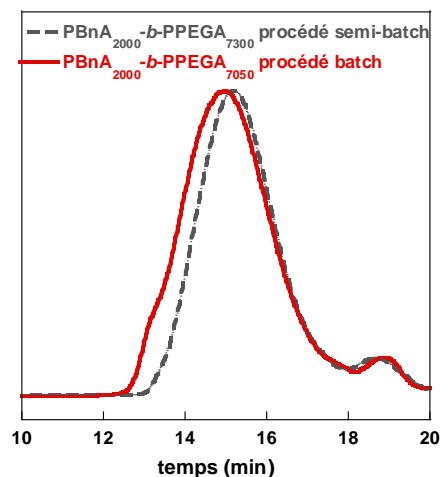
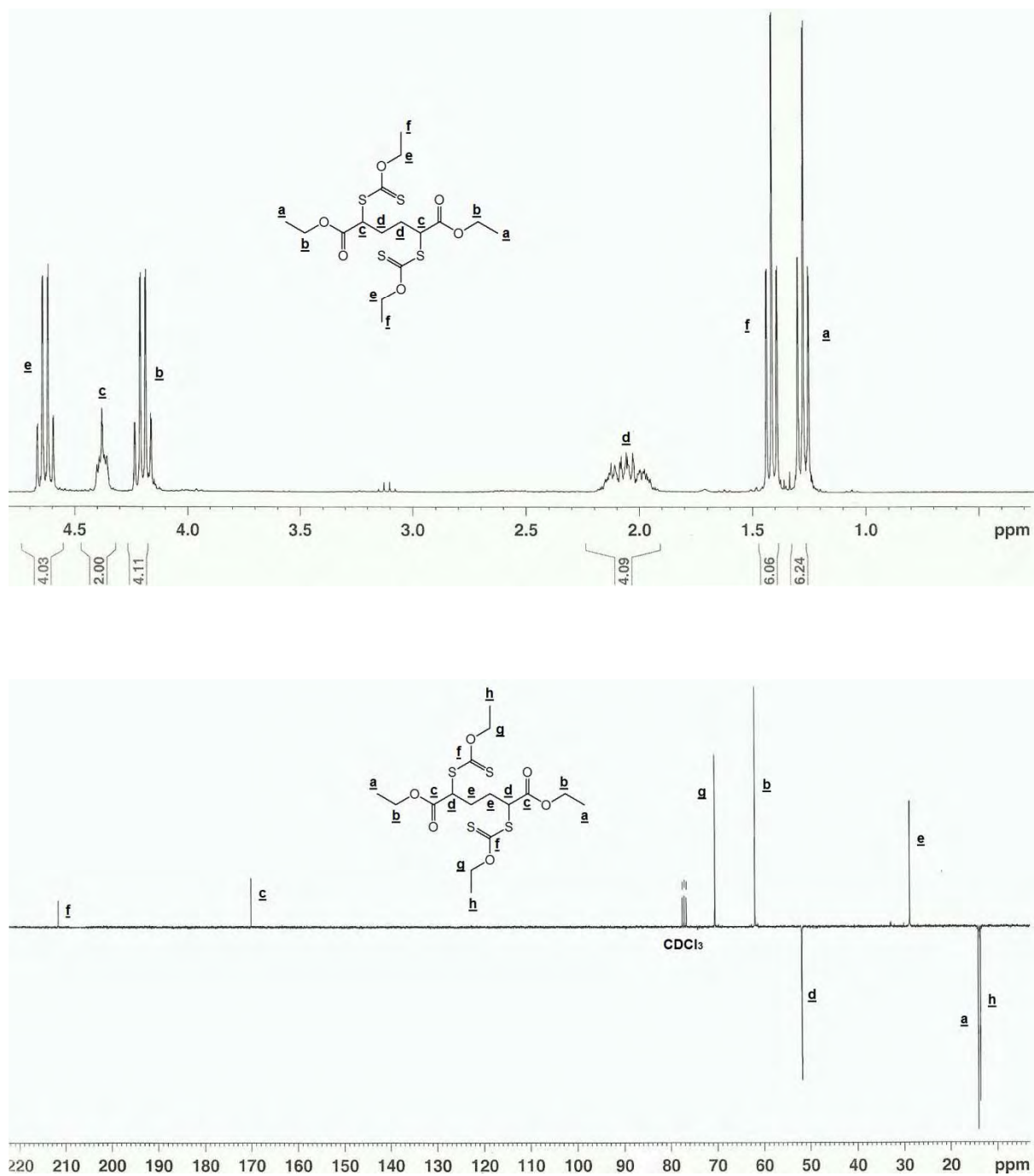


Figure A4.3 : Chromatogrammes RI des copolymères à blocs PBnA_{2k}-b-PPEGA_{7k} dans le THF préparés selon un procédé batch (trait plein) et semi-batch (pointillé).

La figure A4.3 montre que l'épaulement observé sur le chromatogramme du dibloc préparé en mode batch disparaît lorsque celui-ci est issu d'un mode semi-batch. Le basculement au procédé semi-batch a permis de minimiser les phénomènes de ramification lors de la polymérisation du PEGA en présence de l'agent PBnA à simple terminaison xanthate. La distribution des masses molaires est également plus étroite.

1. Landin, D. T.; Macosko, C. W., *Macromolecules*, **1988**, *21*, 846-851.
2. Li, W. H.; Hamielec, A. E.; Crowe, C. M., *Polymer*, **1989**, *30*, 1518-1523.
3. Frere, Y.; Guilbert, Y.; Gramain, P., *New Polym. Mater.*, **1992**, *3*, 175-186.
4. Hourdet, D.; L'Alloret, F.; Audebert, R., *Polymer*, **1997**, *38*, 2535-2547.
5. Ahmad, N. M.; Charleux, B.; Farcet, C.; Ferguson, C. J.; Gaynor, S. G.; Hawket, B. S.; Heatley, F.; Klumperman, B.; Konkolewicz, D.; Lovell, P. A.; Matyjaszewski, K.; Venkatesh, R., *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 2002-2021.
6. Bays, E.; Tao, L.; Chang, C.-W.; Maynard, H. D., *Biomacromolecules*, **2009**, *10*, 1777-1781.
7. Heredia, K. L.; Nguyen, T. H.; Chang, C.-W.; Bulmus, V.; Davis, T. P.; Maynard, H. D., *Chem. Commun.*, **2008**, 3245-3247.
8. Shi, Y.; Gao, H.; Lu, L.; Cai, Y., *Chem. Commun.*, **2009**, 1368-1370.

Annexe A5. Spectroscopie RMN de l'agent dixanthate diXA₁**Figure A5 :** Spectres RMN ¹H (en haut) et ¹³C (en bas) de l'agent de contrôle dixanthate diXA₁.

Annexe A6. Profil de température dans la synthèse des additifs A1 à A7

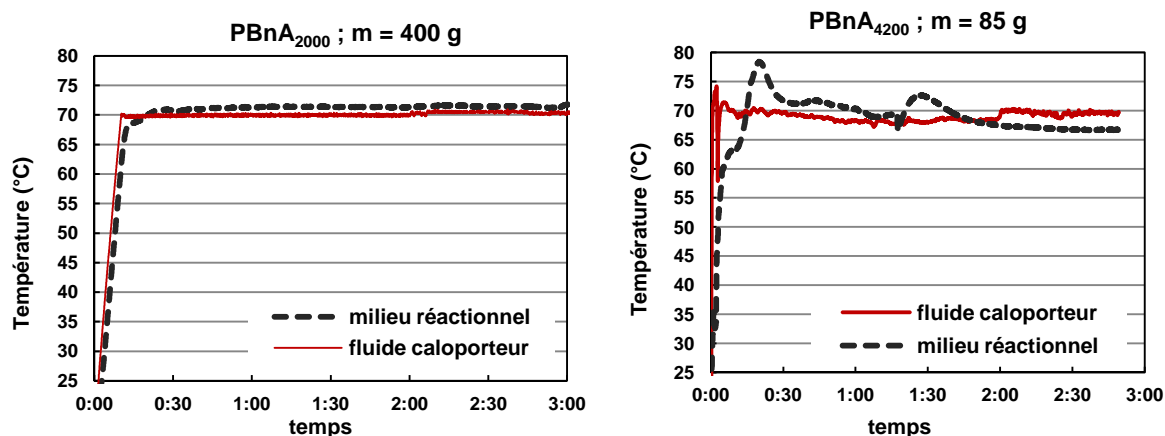


Figure A6.1 : Profils de température dans la synthèse des homopolymères PBnA monoxanthate en procédé semi-batch.

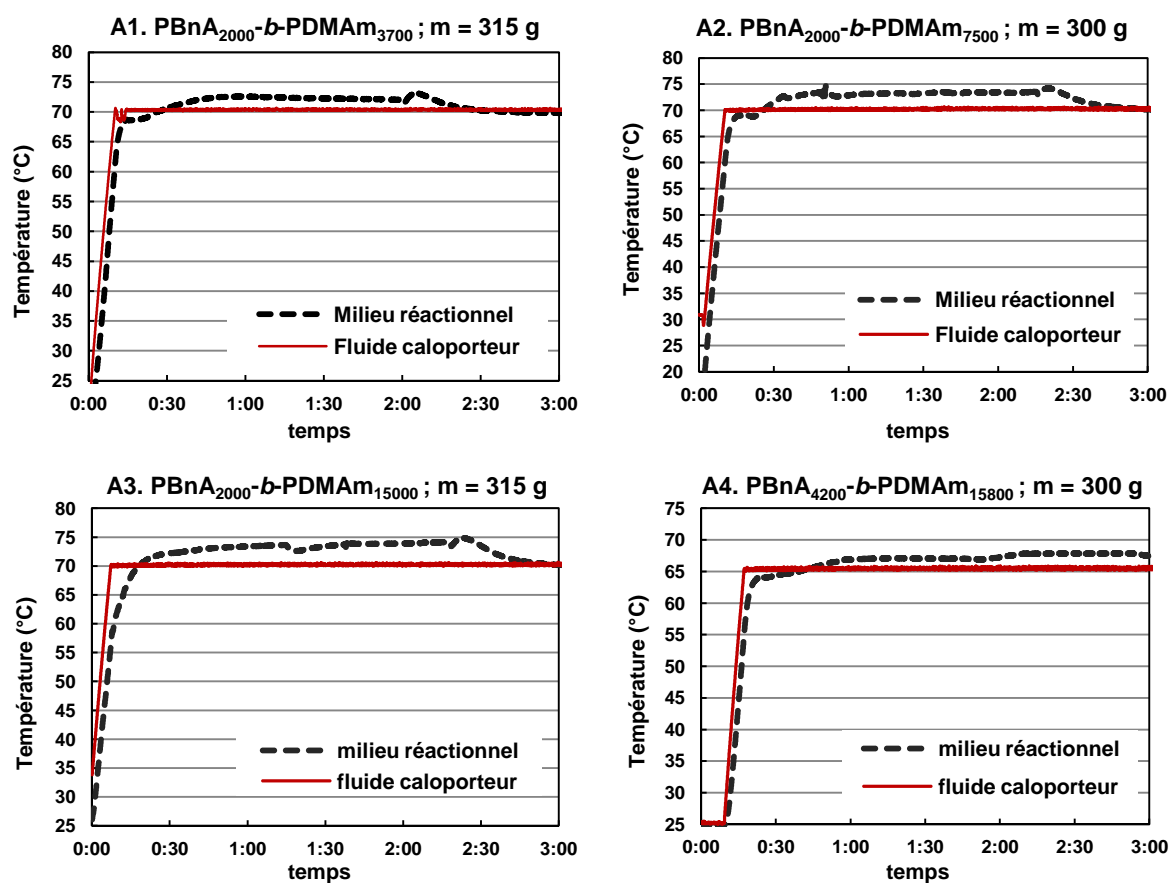


Figure A6.2 : Profils de température dans la synthèse des additifs A1 à A4 en procédé semi-batch.

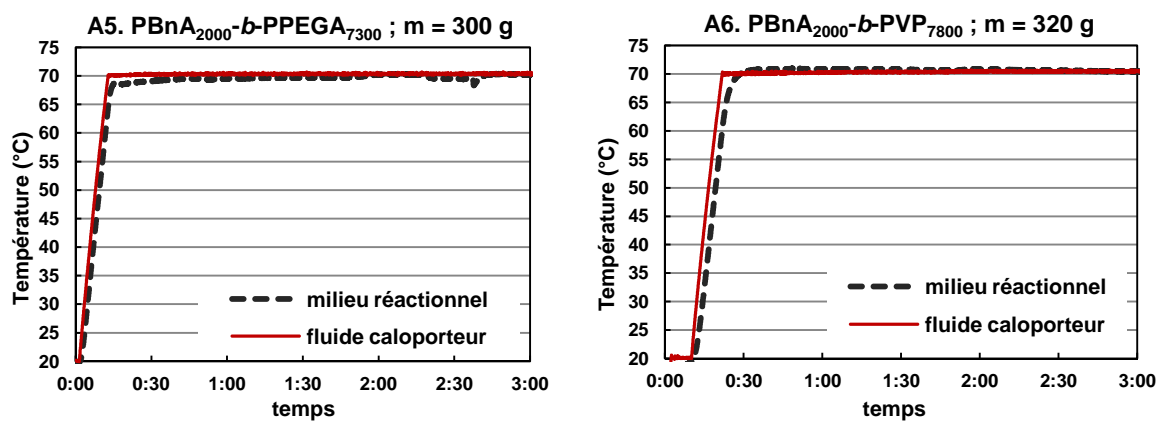


Figure A6.3 : Profils de température dans la synthèse des additifs A5 en procédé semi-batch et A6 en procédé batch.

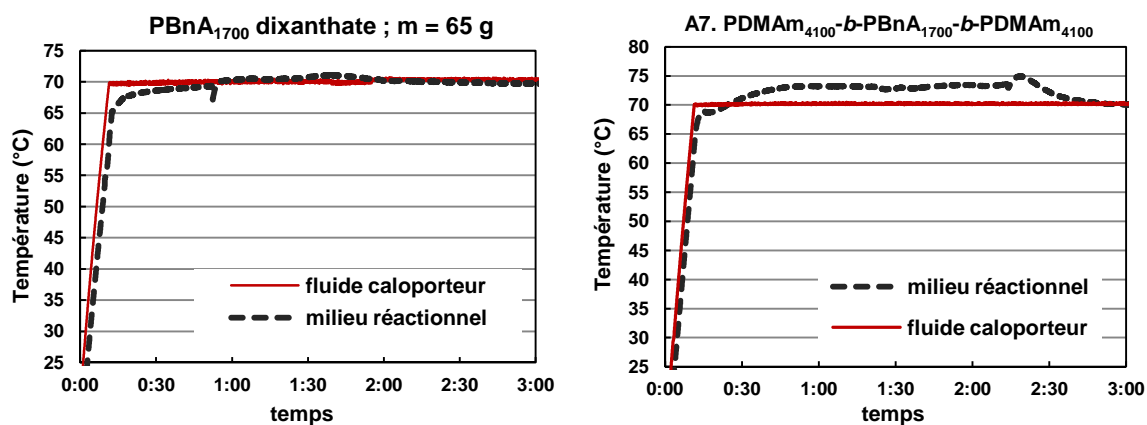


Figure A6.4 : Profils de température dans la synthèse du PBnA₂₀₀₀ dixanthate et de l'additif A7 en procédé semi-batch.

Annexe A7. Spectres de masse MALDI-TOF des homopolymères PBT

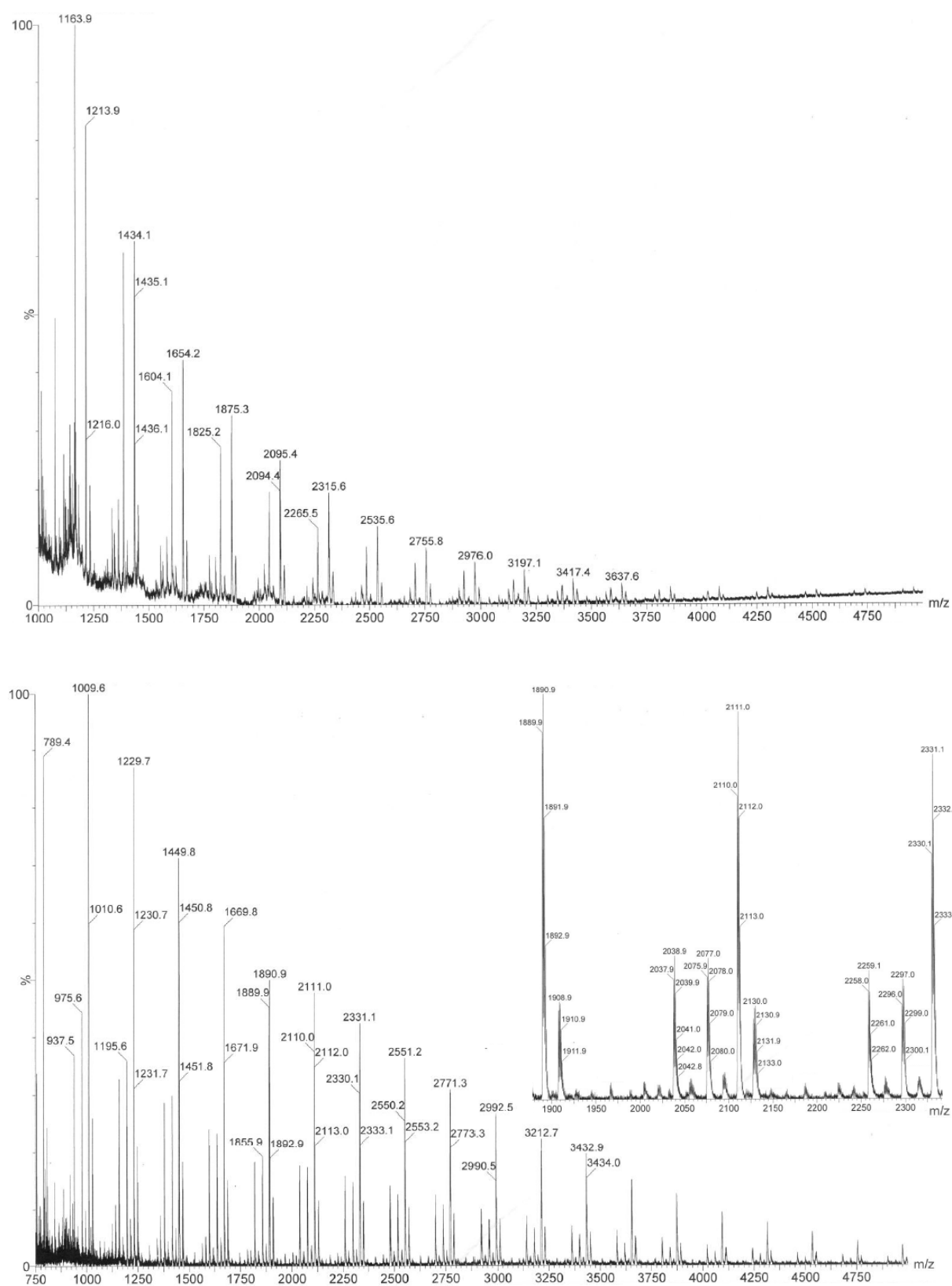


Figure A7.1 : Spectres de masse MALDI-TOF en mode réflectron du PBT dihydroxyle 1. Matrice HABA seule (en haut). Matrice dithranol + sel TFAK (en bas), 1 (10 mg/mL HFIP)/dithranol (10 mg/mL CHCl₃)/TFAK = 2/4/0,5.

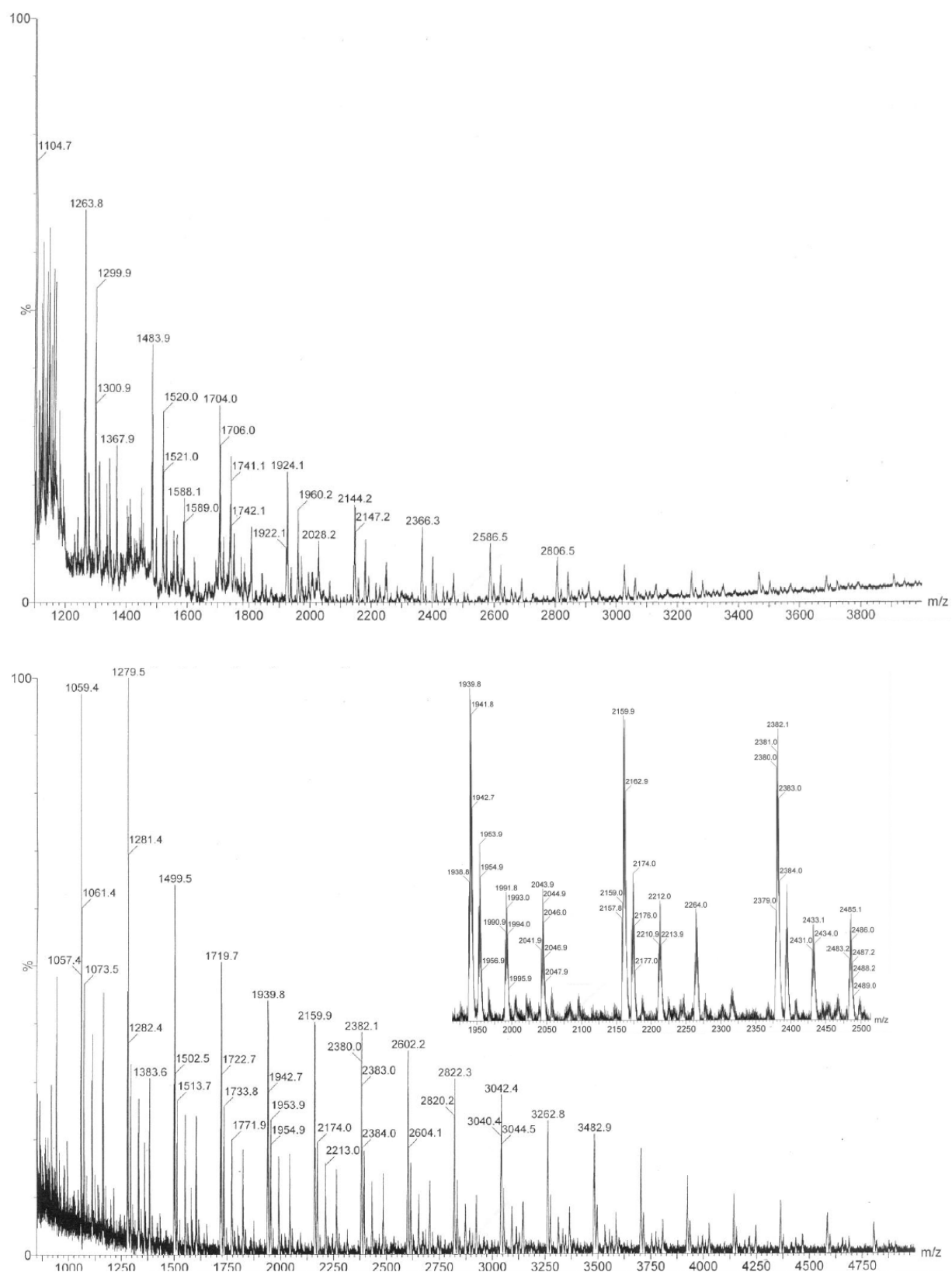


Figure A7.2 : Spectres de masse MALDI-TOF en mode réflectron du PBT dibromopropanoate 2. Matrice HABA seule (en haut). Matrice dithranol + sel TFAK (en bas), 2 (10 mg/mL HFIP)/dithranol (10 mg/mL CHCl₃)/TFAK = 2/4/0,5.

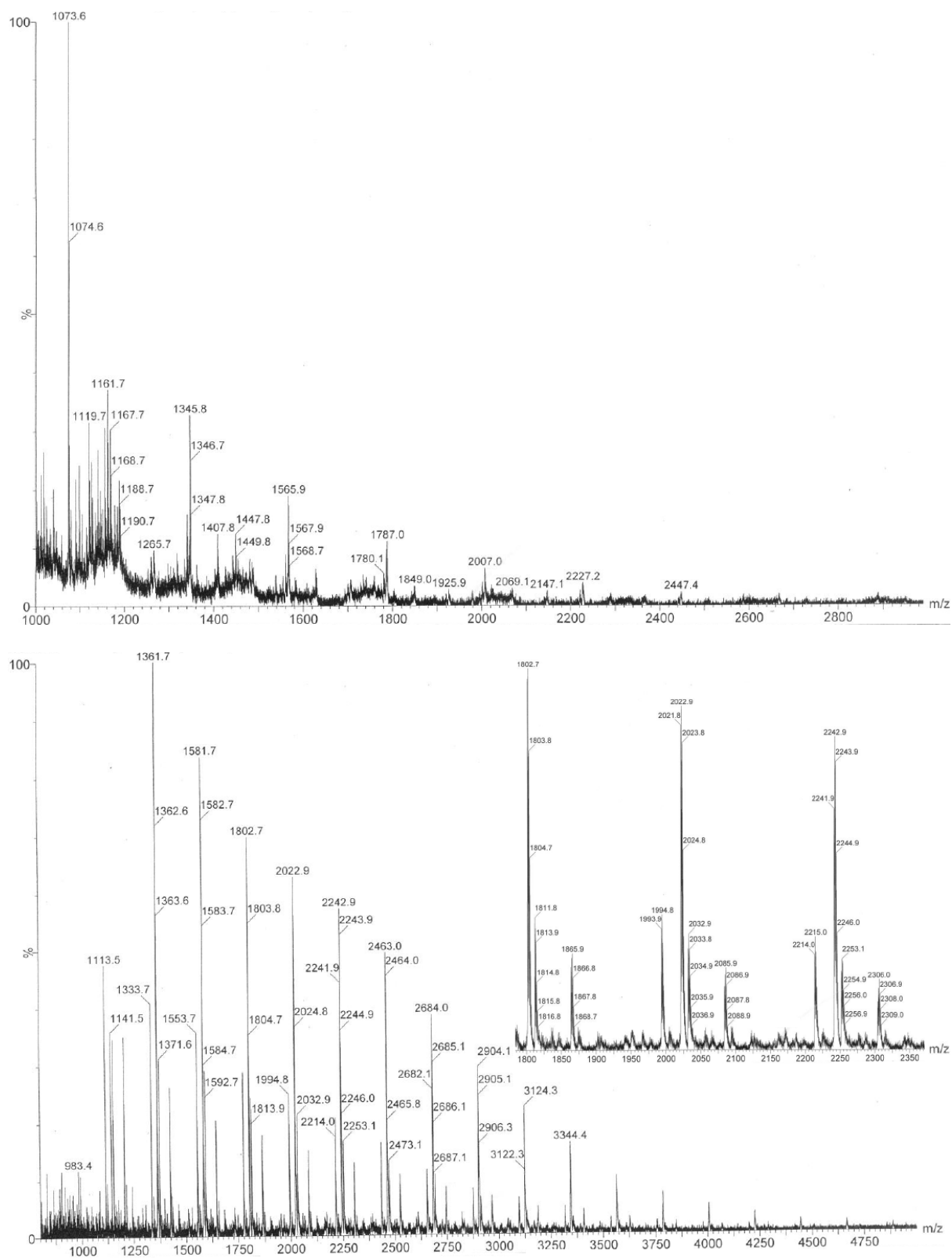
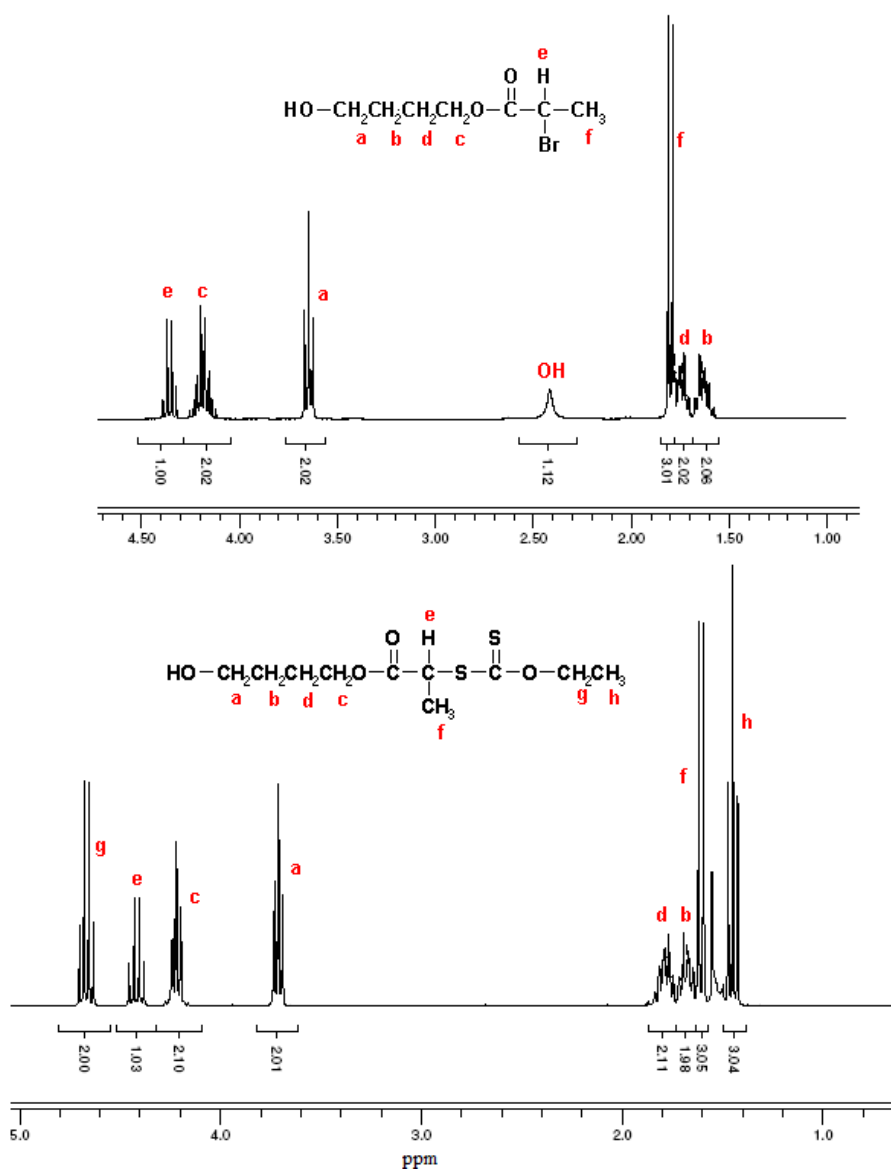


Figure A7.3 : Spectres de masse MALDI-TOF en mode réflectron du PBT dioxanthate **3**. Matrice HABA seule (en haut). Matrice dithranol + sel TFAK (en bas), **3** (10 mg/mL HFIP)/dithranol (10 mg/mL CHCl₃)/TFAK = 2/4/0,5.

Annexe A8. Spectroscopie RMN du 2-bromopropanoate de 4-hydroxybutyle (**4**) et de l'O-éthyl-S-((4-hydroxybutyl)-2-propanoyl) dithiocarbonate (**5**)**Figure A8 :** Spectres RMN ^1H des composés **4** (au-dessus) et **5** (au-dessous).

Annexe A9. Spectroscopie RMN du PBT dixanthate préparé selon la méthode B

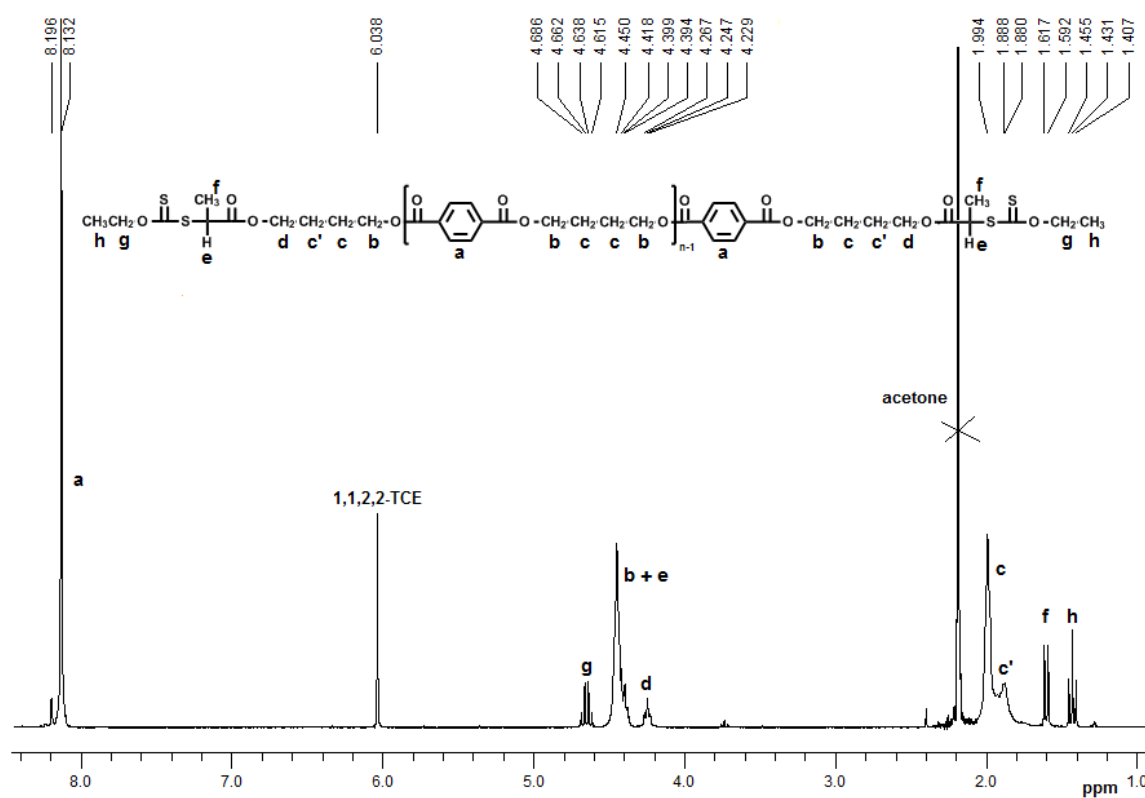


Figure A9.1 : Spectre RMN ^1H d'un PBT dixanthate préparé selon la méthode B.

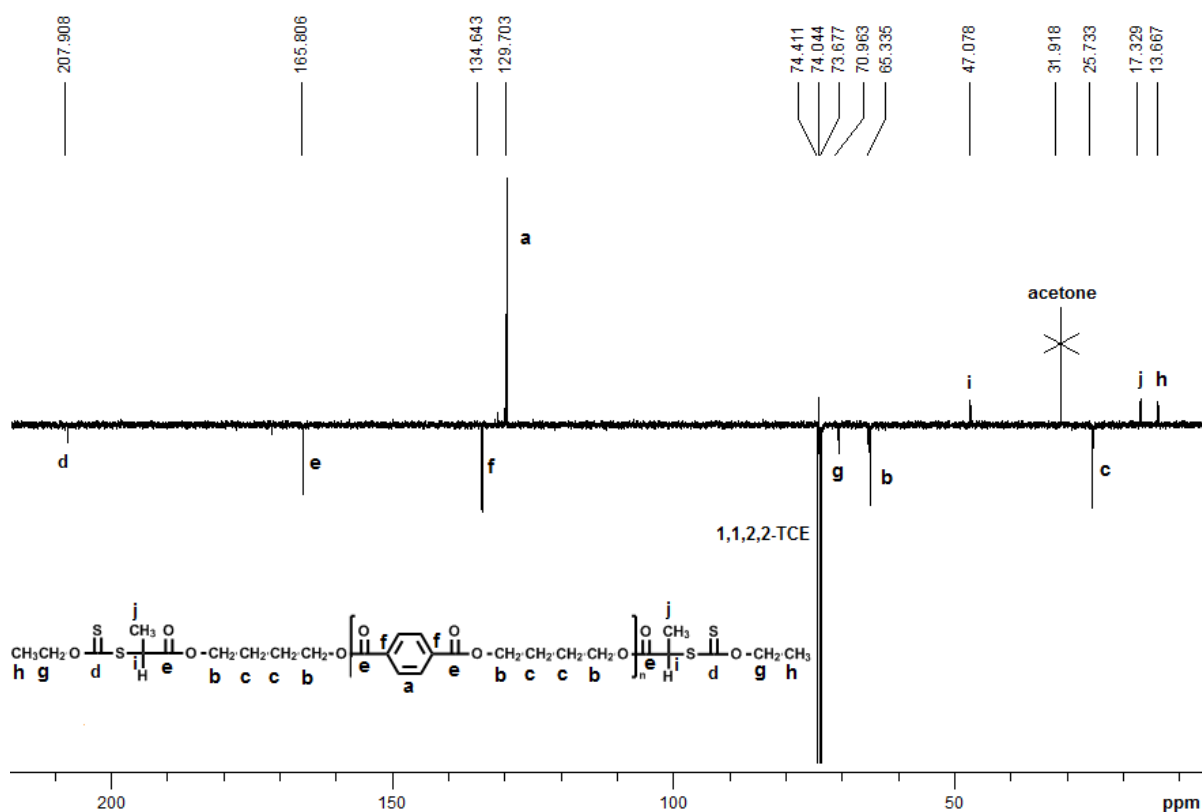
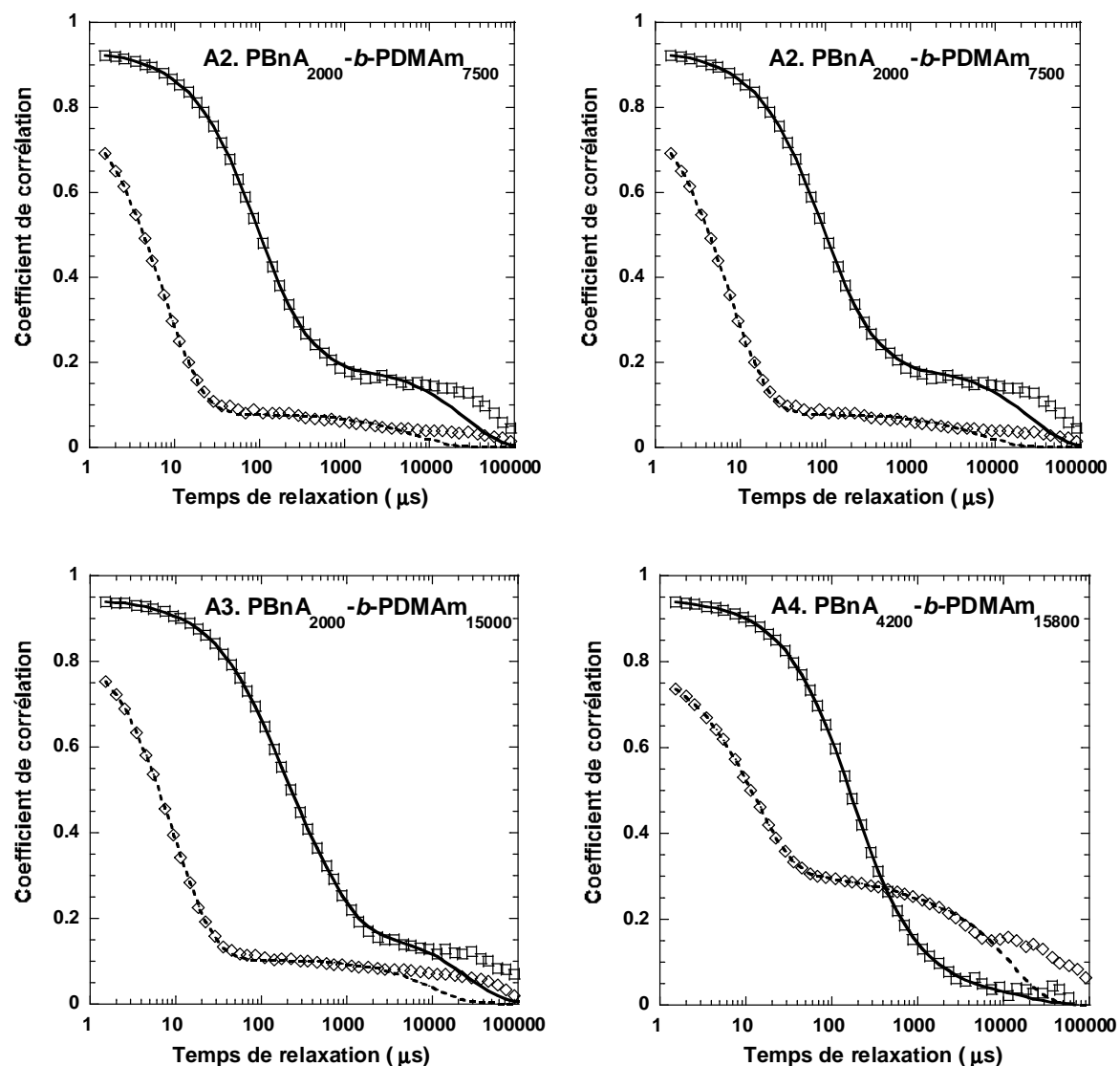
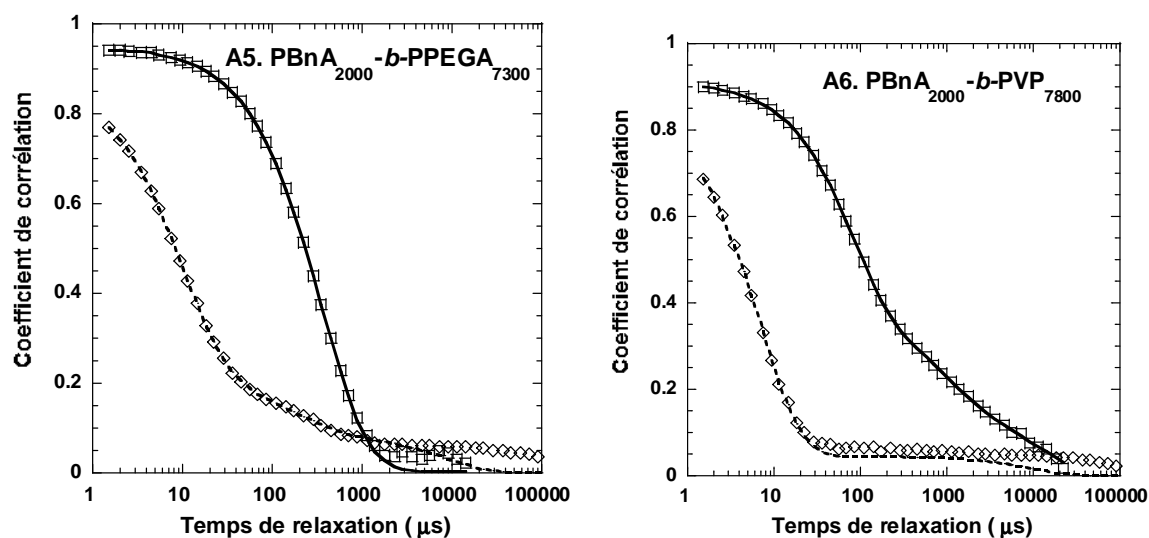


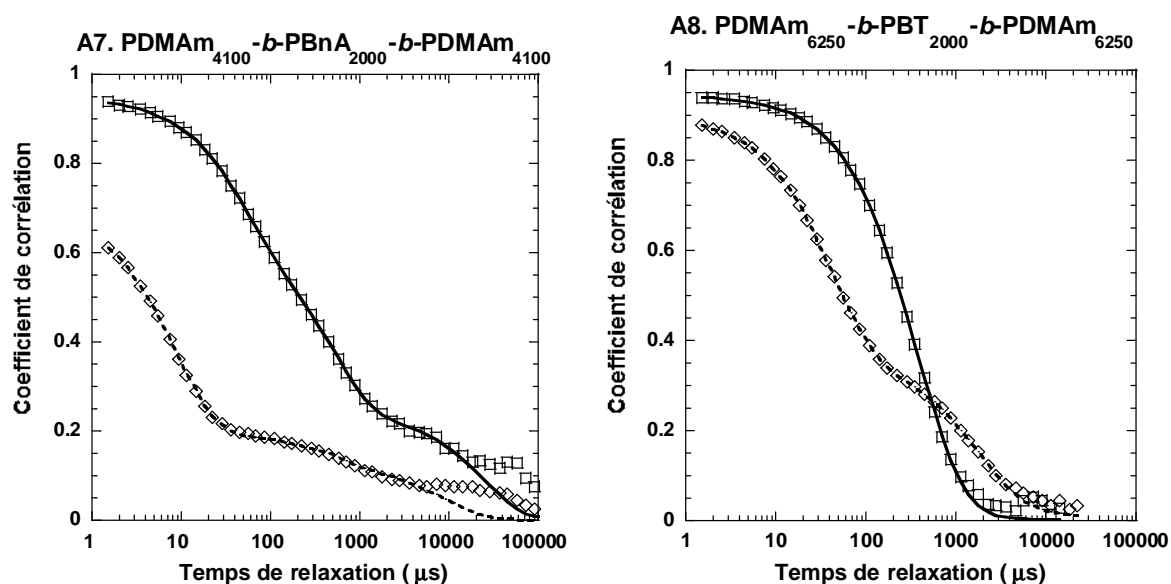
Figure A9.2 : Spectre RMN ^{13}C d'un PBT dixanthate préparé selon la méthode B.

Annexe A10. Profil du coefficient de corrélation en fonction du temps de relaxation dans les analyses DDL des copolymères amphiphiles

Annexe A10.1 : Evolution du coefficient de corrélation en fonction du temps de relaxation des copolymères PBnA-*b*-PDMAM dans le THF (pointillé à gauche) et dans l'eau (trait plein à droite). Points : mesures expérimentales. Trait : fonction d'auto-corrélation.



Annexe A10.2 : Evolution du coefficient de corrélation en fonction du temps de relaxation des additifs A5 et A6 dans le THF (pointillé à gauche) et dans l'eau (trait plein à droite). Points : mesures expérimentales. Trait : fonction d'auto-corrélation.



Annexe A10.3 : Evolution du coefficient de corrélation en fonction du temps de relaxation des triblocs A7 dans le THF (pointillé à gauche), A8 dans l'HFIP (pointillé à gauche) et A7 et A8 dans l'eau (trait plein à droite). Points : mesures expérimentales. Trait : fonction d'auto-corrélation.

Annexe A11. Récapitulatif des essais de mise en forme de poudre de PBT▪ **Mélanges PBT/additif A1**

Annexe A11.1 : Conditions de mélanges PBT/A1 et caractéristiques des poudres obtenues.

Essai	t (min)	T (°C)	A1 (% en poids)	vitesse (rpm)	rendement (%)	d50 (µm)	CV
1	4	260			45	97	2,0
2	2	260	50	100	51	86	2,0
3	4	280			32	52	4,0
4	8	280			63	80	3,0
5	4	280			40	100	29
6	8	280	34	85			1,9

▪ **Mélanges PBT/additif A2**

Annexe A11.2 : Conditions de mélanges PBT/A2 et caractéristiques des poudres obtenues.

Essai	t (min)	T (°C)	A2 (% en poids)	vitesse (rpm)	rendement (%)	d50 (µm)	CV
7	8			100	100	24	1,4
8	4	280	50	100	100	40	1,5
9	10			100	99	31	1,5
10	5			100	100	32	1,4
11	8			100	88	33	2,2
12	4	280	40	200	43	34	2,6
13	10			200	17	42	2,4
14	4			100	89	20	1,1
15	2	300	30	100	0	*	*
16				200	0	*	*

▪ **Mélanges PBT/additif A3**

Annexe A11.3 : Conditions de mélange PBT/A3 et caractéristiques des poudres obtenues.

Essai	t (min)	T (°C)	A3 (% en poids)	vitesse (rpm)	rendement (%)	d50 (µm)	CV
17	3			100	99	21	2,4
18	8	280	50	100	99	9	2,2
19	8			200	87	10	2,4
20	2	280		40	100	44	28
21	5		200		54	22	2,1
22	8	280			0	*	*
23	2	300	30	100	0	*	*
24	8	300			5	52	2,3

▪ **Mélanges PBT/additif A4**

Annexe A11.4 : Conditions de mélanges PBT/A4 et caractéristiques des poudres obtenues.

Essai	t (min)	T (°C)	A4 (% en poids)	vitesse (rpm)	rendement (%)	d50 (µm)	CV
25	2	260		100	89	52	2,4
26	5	260		100	95	39	2,2
27	5	260	50	200	71	53	2,4
28	5	240		100	84	41	2,3
29	5	280		100	99	24	1,5
30	2	260		100	23	27	2,0
31	5	260		100	28	15	3,6
32	8	260	40	100	34	23	2,1
33	4	280		100	72	23	3,2
34	8	280		100	97	23	1,7
35	4	280		200	71	17	1,5
36	8	280			0	*	*
37	8	300	30	100	16	20	2,5
38	4	300			4	41	3,7

▪ **Mélanges PBT/additif A5**

Annexe A11.5 : Conditions de mélanges PBT/A5.

Essai	t (min)	T (°C)	A5 (% en poids)	vitesse (rpm)	rendement (%)
39	2				0
40	6	260	50	100	0
41	4	260	40	100	0

▪ **Mélanges PBT/additif A6**

Annexe A11.6 : Conditions de mélanges PBT/A6 et caractéristiques des poudres obtenues.

Essai	t (min)	T (°C)	A6 (% en poids)	vitesse (rpm)	rendement (%)	d50 (µm)	CV
42	2	280			33	25	2,0
42	5	280			41	22	2,2
43	5	260	50	100	45	12	1,9
44	2	260			48	16	2,0
45	5	280	40	100	0	*	*

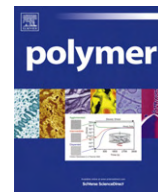
▪ **Mélanges PBT/additif A7**

Annexe A11.7 : Conditions de mélanges PBT/A7 et caractéristiques des poudres obtenues.

Essai	t (min)	T (°C)	A7 (% en poids)	vitesse (rpm)	rendement (%)	d50 (µm)	CV
46	4	280	50	100	51	34	3,2
47	8	280			97	86	1,7
48	8	280	40	100	40	49	3,3

Contents lists available at [SciVerse ScienceDirect](http://www.sciencedirect.com)

Polymer

journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer

Feature article

Well-defined macromolecular architectures through consecutive condensation and reversible-deactivation radical polymerizations

Aurélien Sandeau^{a,b}, Stéphane Mazières^{a,b}, Mathias Destarac^{a,b,*}^a Université de Toulouse, UPS, LHFA, 118 Route de Narbonne, F-31062 Toulouse, France^b CNRS, LHFA UMR 5069, F-31062 Toulouse, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 June 2012

Received in revised form

24 July 2012

Accepted 31 July 2012

Available online xxx

Keywords:

Condensation polymerization

Reversible-deactivation radical

polymerization

Macromolecular engineering

ABSTRACT

This article highlights progress over the past decade in research on the preparation of controlled macromolecular architectures by means of sequential condensation and reversible-deactivation radical polymerizations. Such a dual approach for macromolecular engineering has become a subfield in itself over the years and is of great challenge for the development of advanced functional materials for targeted applications. Provided that conditions for adequate transformation chemistries and subsequent controlled polymerizations could be identified, physicochemical, mechanical, thermal and electrical properties of these complex macromolecules can be finely tuned by choosing and controlling the nature and length of the different polymer sequences together with molecular weight, composition and architecture of the copolymer.

© 2012 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the field of macromolecular engineering, most of the past research effort has been devoted to the production of block copolymers and more complex architectures from single or combined living/controlled polymerization methods [1,2]. Among the offered possibilities, reversible-deactivation radical polymerization (RDRP) [3], also known as controlled radical polymerization (CRP), could be originally combined with other types of controlled chain-growth processes, including living anionic [4–6] or cationic polymerizations [7] and ring-opening metathesis polymerization [8], thereby yielding well-defined polymer architectures with specific properties.

The access to well-defined copolymers comprising both polycondensate and polyvinyl segments (Fig. 1) is a technical challenge of another kind with numerous applicative stakes. Firstly, there is a recurring demand for engineering plastics with enhanced mechanical, thermal and surface properties. In particular, step-growth polymers like polyesters (PE), polycarbonates (PC), polyamides (PA), poly(ether ether ketone) (PEEK), poly(ether sulfone) (PES) and others possess better mechanical properties and thermal resistance than most of the addition polymers. In this field where

polymers are often blended in order to adjust their end-use properties, novel block or graft copolymers with polycondensate segments may be needed as blend compatibilizers. Also, membrane technologies for fuel cell or filtration applications often use step-growth polymeric materials whose surface may benefit from specific hydrophilization or protein-repellent treatments. In order to address this issue, surface-initiated RDRP strategies have been proposed and will be described in a dedicated section. From the chemistry standpoint, the synthesis of complex polymer architectures like block and graft copolymers and polymer brushes from step-growth [9] and radical polymerization processes is rather difficult due to the very different nature of the respective polymerization mechanisms. Such combination requires the control of terminal, lateral or in-chain functionality of the polycondensate which can further activate a RDRP process.

The combination in one single macromolecule of rigid, sometimes poorly soluble and processable semi-conducting polymers synthesized by modern polycondensation routes and more flexible segments obtained by RDRP has been the subject of many recent studies. In this manner, various rod-coil copolymers [10] with excellent film-forming abilities and prone to microphase-separate have been obtained, together with tunable electronic, optoelectronic or fluorescent properties. In this approach, semi-conducting functional poly(*p*-phenylene vinylene) (PPV) [11] of controlled lengths, synthesized by Siegrist polycondensation [12] were considered. In the same way, tailor-made semi-conducting regioregular poly(3-hexylthiophenes) (rrP3HT) [13], polyfluorenes

* Corresponding author. CNRS, LHFA UMR 5069, F-31062 Toulouse, France. Tel.: +33 5 61 55 63 54; fax: +33 5 61 55 82 04.

E-mail address: destarac@chimie.ups-tlse.fr (M. Destarac).

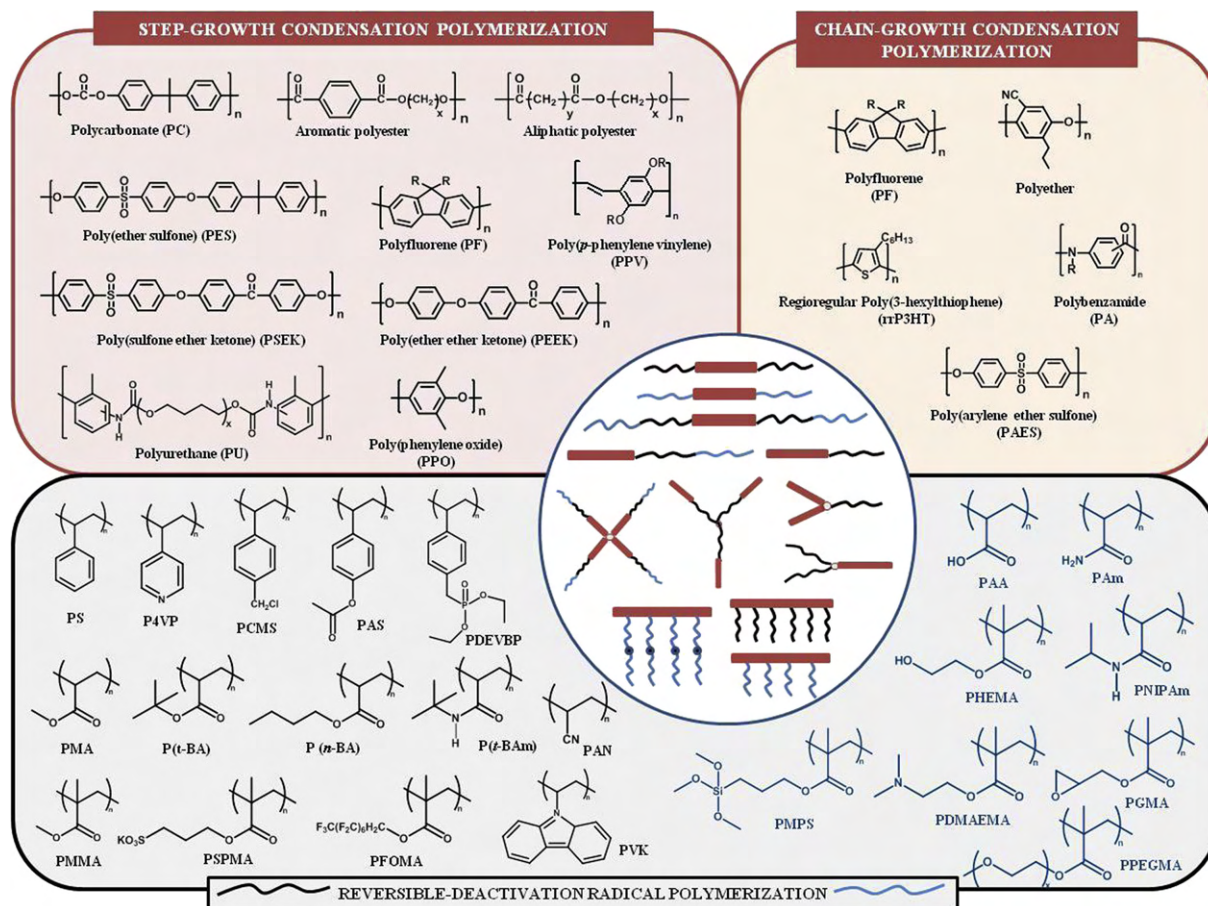


Fig. 1. General structures and macromolecular architectures obtained by the combination between condensation polymerization and RDRP.

(PF) [14] and poly(phenylene oxides) (PPO) [15] have rapidly emerged with the recent advent of chain-growth condensation polymerization [16]. Different strategies based on RDRP have been proposed to synthesize these rod-coil copolymers. Their synthesis and self-assembling properties in solution or in the bulk state will be illustrated.

In summary, a myriad of synthetic possibilities including either step- or chain-growth condensation and reversible-deactivation radical polymerizations were developed to obtain novel generations of well-defined copolymers. An exhaustive gallery of the different polymer building blocks and macromolecular architectures involved in this article is depicted in Fig. 1, and will be detailed in the following sections.

2. From step-growth condensation polymerization to RDRP

Throughout this article, 'traditional' step-growth condensation polymerization (SGCP) is used to define the condensation reactions implying two difunctional monomers AA and BB. Other step-growth condensation mechanisms, such as Siegrist polycondensation, enzymatic self-condensation polymerization, transition metal coupling reactions, or depolymerization will be considered as 'non-traditional' SGCPs [9].




















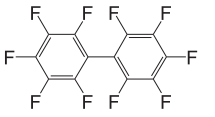
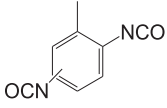
2.1. Preparation of ABA triblock copolymers with mid-block B derived from a traditional step-growth condensation polymerization

The monomer structures associated to the different traditional classes of SGCP involved in this section are reported in Table 1.

The crucial point for synthesizing well-defined triblock copolymers comprising a traditional step-growth condensation polymer as the mid-block is the controlled incorporation of RDRP functional groups at both chain ends of the polycondensate, which is essential for the success of the following RDRP step. Two different synthetic pathways presented in Scheme 1 proved their efficiency for preparing α,ω -telechelic macroinitiators. Method 1 represents the most often used approach through the chemical modification of end-groups. The polycondensate end-functionalities, mostly hydroxyl, were transformed into RDRP functional groups according to a one or two-step nucleophilic substitution mechanism. The second synthetic strategy (method 2 in Scheme 1) employs a functional chain stopper bearing both hydroxyl group and a functionality capable of activating RDRP such as a bromoisobutyryloxy [21] group for atom transfer radical polymerization [32] (ATRP) or a xanthate [19] for reversible addition fragmentation chain transfer polymerization [33,34]/macromolecular design by interchange of xanthates [35] (RAFT/MADIX) strategies. The chain stopper is directly incorporated in the step-growth polymerization process yielding the α,ω -telechelic macroinitiator in one single step [19,21].

Surprisingly, in contrast to the numerous reports on ATRP approaches, RAFT polymerization from polycondensate precursors bearing thiocarbonylthio end-groups was never communicated before one recent contribution of our group. In this study we investigated both strategies for preparing a poly(butylene terephthalate) (PBT) macro-RAFT/MADIX agent [19]. The dioxanthate-terminated PBT was successfully synthesized through both methods but it appeared to us that the use of a hydroxy-xanthate

Table 1
Chemical structure of difunctional monomers yielding α - ω -telechelic polymers by traditional step-growth condensation polymerization.

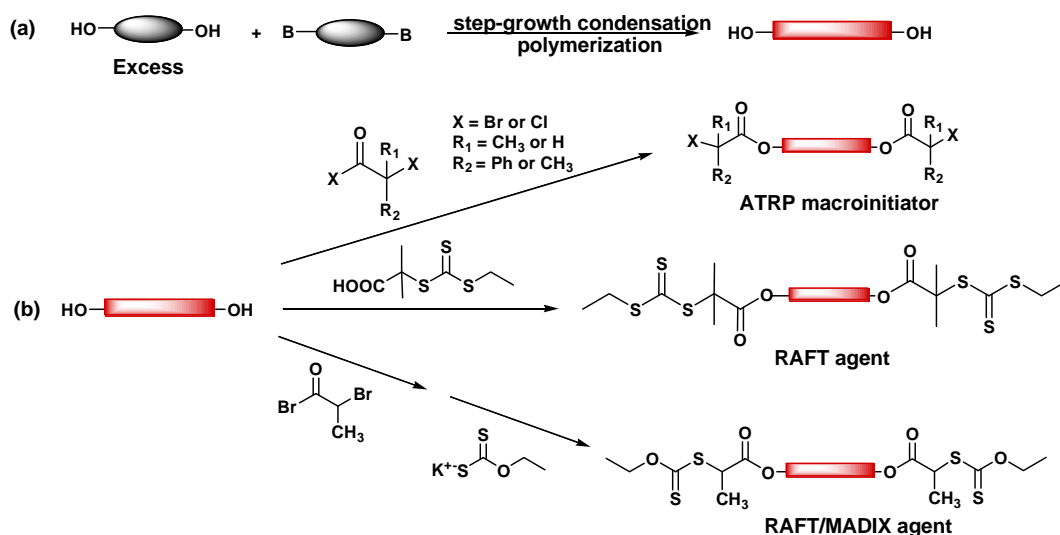
Entry	AA monomer HO—  —OH	BB monomer B—  —B	Step-growth condensation polymer	Reference
1	HO—(CH ₂) _y —OH	RO—C(=O)—(CH ₂) _x —C(=O)—OR	Aliphatic polyester R = H or CH ₃	[17,18]
2	HO—(CH ₂) _y —OH	Cl—C(=O)—  —C(=O)—Cl	Aromatic polyester	[19]
3	HO—  —OH	 —O—C(=O)—O— 	Polycarbonate	[20,21]
4	HO—  —OH	F—  —C(=O)—  —F	Poly(ether ether ketone)	[22]
5	HO—  —OH	X—  —S(=O) ₂ —  —X	Poly(ether sulfone) X = F or Cl	[17,23–25]
6	HO—  —OH	F—  —S(=O) ₂ —  —F	Poly(ether sulfone)	[26]
7	HO—  —OH	F—  —S(=O) ₂ —  —F	Poly(sulfone ether ketone)	[27]
8	HO—  —OH		Fluorinated poly(arylene ether) (PAE)	[28]
9	HO—(CH ₂) _n —OH		Polyurethane	[29–31]

chain stopper was in that case the most suitable way. In contrast to the first method, the transformation chemistry of hydroxyl into xanthate groups was accomplished directly on the 1,4-butanediol monomer which was more environment-friendly in terms of reaction conditions. Indeed, the transformation reactions were operated at room temperature in tetrahydrofuran and acetone while the first method required the use of 1,1,2,2-tetrachloroethane at 65 °C due to the insolubility of PBT in conventional solvents at room temperature. More generally, the use of a chain stopper is an efficient way for combining two different types of polymerization without performing end-group transformation chemistry.

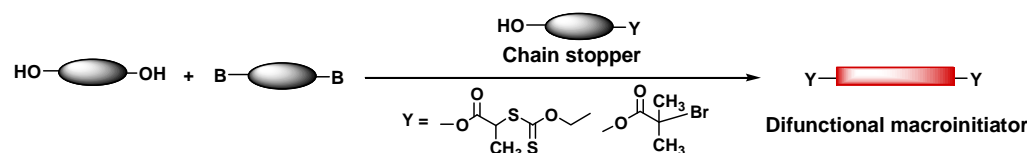
The controlled incorporation of RDRP functional end-groups at both chain ends of the polycondensate in method 1 is principally governed by step (a) in Scheme 1. In a traditional condensation polymerization, the nature of hydroxyl end-groups can be adjusted by introducing an appropriate excess of the diol monomer. Due to the difference in stoichiometry between AA and BB monomers, the targeted number-average molar mass M_n of the polycondensate block is limited according to the Carothers equation [36]. Difference between theoretical and experimental M_n values can also be imposed by the presence of transesterification or cyclization side

reactions or by the high viscosity of the reaction mixture when step-growth polymerization is performed under melt-phase conditions [20]. Low M_n values (between 1000 and 8000 g mol⁻¹) were obtained for most classes of α , ω -telechelic step-growth condensation polymers reported in Table 1. The average number of hydroxyl end-groups can be determined by ¹H NMR spectroscopy provided that the corresponding signals can be distinguished from the rest of the spectrum [20]. Otherwise, Matrix-assisted laser desorption and ionization-time of flight (MALDI-TOF) mass spectrometry is a more sensitive method for revealing polymer end-groups [19]. The transformation of hydroxyl end-groups into ATRP functionalities was then readily accomplished mostly by a single nucleophilic substitution reaction. The reaction was performed in solution at room temperature for polycarbonate (PC) [20], poly(ether ether ketone) (PEEK) [22], poly(ether sulfone) (PES) [24] and poly(sulfone ether ketone) (PSEK) [27] segments with an appropriate excess of acyl halide derivative (approximately 3:1 relative to hydroxyl functionalities). ¹H NMR analyses confirmed the quantitative transformation of end-groups. Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy can also be used for revealing as example the absorption peak at 1740 cm⁻¹ attributed to the C=O

Method 1: End-group transformation chemistry



Method 2: Use of a chain stopper in a single step-growth polymerization process



Scheme 1. Step-growth condensation polymerization strategies for the preparation of difunctional RDRP macroinitiators.

stretching vibration of the ester group and the extinction of the peak absorption of the phenolic end-groups at 3440 cm^{-1} [25]. Hydroxyl end-groups of the polycondensate were also converted into RAFT functionalities by esterification with a carboxy-functional trithiocarbonate-RAFT agent, namely *S*-ethyl-*S'*(α,α' -dimethyl- α'' -acetic acid)trithiocarbonate [26]. More advantageously, two simple nucleophilic substitution reactions from commercially available reagents were necessary to convert the hydroxyl functionalities of PBT into *O*-ethyl xanthate (Scheme 1). The combination of NMR spectroscopy and MALDI-TOF spectrometry confirmed the quantitative yield of the two steps [19].

In method 2 depicted in Scheme 1, the nature of the polycondensate end-groups and the number-average degree of polymerization were governed by the stoichiometric ratio between the difunctional monomers and the chain stopper according to the Carothers equation [36]. Equality between the A and B functionalities concentrations was required to obtain a polycondensate with RDRP functional groups at both ends. The terminal incorporation of xanthate functionalities was ensured for different RAFT/MADIX-difunctional PBTs with molar masses values between 2000 and 6000 g mol^{-1} and low dispersities (\mathcal{D}) [37] values ($1.27 < \mathcal{D} < 1.64$) for a step-growth condensation process [19].

Examples of ABA triblock copolymers obtained from α,ω -telechelic polycondensate macroinitiators are reported in Table 2. Among all classes of conventional SGCPs, the employed RDRP technique for the incorporation of the radical segment such as polystyrene (PS) or polymethacrylates was mainly ATRP.

The efficiency of the ATRP macroinitiator in the controlled polymerization of the radical segment was largely illustrated. The controlled nature of ATRP of methyl methacrylate (MMA) and styrene (S) in diphenyl ether/*m*-xylene with a bifunctional chloro-telechelic polycarbonate macroinitiator was demonstrated by

kinetic studies [20]. The nature of CuCl/ligand catalytic system and the temperature were optimized for each monomer. Triblock copolymers with high M_n values (until $100300 \text{ g mol}^{-1}$ for PS-*b*-PC-*b*-PS by using tris(dimethylaminoethyl)amine (Me₆TREN) as ligand) and relatively low dispersities ($1.28 < \mathcal{D} < 1.61$) were obtained. In addition, the quantitative consumption of the

Table 2

ABA triblock copolymers comprising a traditional step-growth condensation polymer as mid-block B and hydrophobic (entries 1–10, 14–15 and 17–18) or hydrophilic (entries 11–13 and 16) outer blocks A produced by RDRP.

Entry	Step-growth condensation mid-block B	Macroinitiator preparation method	RDRP technique	Outer block A	Reference
1	Aliphatic Polyester	Method 1	ATRP	PS	[17]
2	PBT	Methods 1 and 2	RAFT/MADIX	P(<i>n</i> -BA)	[19]
3				P(<i>t</i> -BA)	[19]
4				P(<i>t</i> -BA _m)	[19]
5	PC	Method 1	ATRP	PMMA	[20]
6				PS	[20]
7		Method 2	ATRP	PS	[21]
8	PEEK	Method 1	ATRP	PDEVBP	[22]
9	PES	Method 1	ATRP	P(<i>n</i> -BA)	[17,23,24]
10				PS	[17,23]
11				PPEGMA	[25]
12				PMAIpG	[25]
13		Method 1	RAFT	PPEGMA	[26]
14	PSEK	Method 1	ATRP	PS- <i>co</i> -PAN	[27]
15	Fluorinated PAE	Method 1	ARGET-ATRP	PSSA- <i>co</i> -PAN	[28]
16	PU	Method 1	ATRP	PDMAEMA	[29]
17				PS	[29,31]
18				PMMA	[30]

macroinitiator was also confirmed by size exclusion chromatography [20]. Pentamethyl diethylenetriamine (PMDETA) and Me₆TREN appeared to be the most suitable ligands for the controlled polymerization of S and MMA under mild conditions, respectively [20]. Besides, a difunctional poly(ether sulfone) ATRP macroinitiator was capable of controlling the chain length of the poly(*n*-butyl acrylate) (P(*n*-BA)) outer blocks from 10000 to 75000 g mol⁻¹ in the presence of the CuBr/CuBr₂/PMDETA catalytic system [24]. The triblock structure comprising a stiff central block incompatible with the outer blocks was investigated by small-angle X-ray scattering and mechanical spectroscopy. It was shown that the P(*n*-BA) block length had an important effect on the segmental, middle and terminal relaxations and can modify the properties of the super-soft state observed [24]. ATRP was also successfully applied for the controlled incorporation of poly(diethyl *p*-vinylbenzyl phosphonate) (PDEVBP) outer blocks from a α,ω -telechelic PEEK ATRP macroinitiator. The M_n and dispersities values of the obtained triblock copolymer were strongly dependent on the type of the ligand used to form a catalytic complex with CuBr. The system CuBr/PMDETA gave the best control of the DEVBP polymerization. The deprotection of the ethylphosphonate groups of PDEVBP into phosphonic acids led to very interesting electrolyte properties in the field of proton exchange membrane fuel cells [22].

The first example of the preparation of well-defined triblock copolymers comprising central block obtained by SGCP and various hydrophobic outer blocks grown through RAFT/MADIX polymerization was recently reported by our group [19]. The feasibility of the approach was shown with the preparation of a dioxanthate-terminated PBT capable of controlling RAFT/MADIX polymerization of acrylates and acrylamido monomers [19]. These results undoubtedly open many synthetic possibilities considering the very large choice of monomer combinations offered by the RAFT/MADIX process mediated by *O*-ethyl xanthates [35].

In contrast, a moderate control of the RAFT polymerization of poly(ethylene glycol) methyl ether methacrylate (PEGMA) from a trithiocarbonate-functionalized PES was obtained, leading to large molecular weight distribution and bimodal traces in the size exclusion chromatography (SEC) response of the triblocks. It may be due to possible transfer reactions to PEG side chains or to the insufficient difference in stoichiometry between AA and BB monomers used during the preparation of the dihydroxy-

terminated PES [26]. In that case, the hydroxyl functionality of PES can decrease significantly and give rise to a non negligible proportion of unreactive end-groups for the RAFT step [26]. More generally, low targeted M_n value of the polycondensate block, i.e. large excess of the AA monomer is required to prepare well-defined triblock copolymers with mid-block derived from a traditional SGCP.

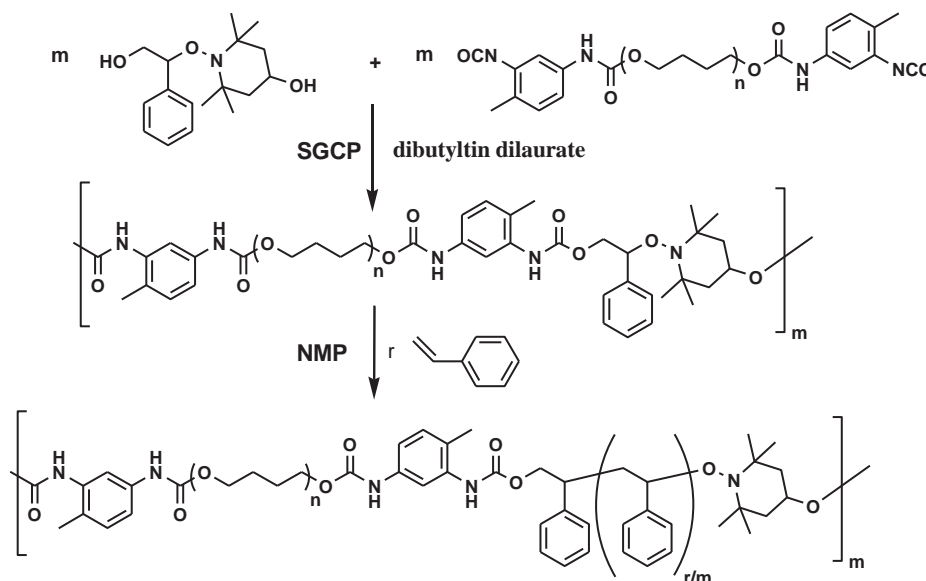
2.2. Preparation of multiblock copolymers comprising sequences resulting from a traditional step-growth condensation polymerization

An original approach, which is different from strategies presented in Scheme 1, was used to prepare multiblock copolymers comprising both polycondensates and controlled free-radical polymers. It consists in a SGCP between two difunctional monomers implying a monomer bearing the RDRP-active site as shown in Scheme 2. Alkoxyamine groups were incorporated in the polyurethane (PU) backbone by step-growth condensation reaction between tolylene-2,4-diisocyanate terminated poly(-tetramethylene oxide) (PTMO) and an alkoxyamine-based diol in the presence of dibutyltin dilaurate as catalyst [38]. The structure of the PU macroinitiator was confirmed by NMR and IR measurements. Well-defined polystyrene blocks were then incorporated by nitroxide mediated polymerization [39] (NMP) of S in a controlled manner in the PU segment leading to multiblock copolymers of PTMO and PS [38].

2.3. Preparation of block copolymers comprising a block derived from a non-traditional step-growth condensation polymerization

2.3.1. Polyesters

An alternative approach for controlling the terminal functionalities of polycondensates is to chemically degrade their main chain in a controlled fashion. For example, by adjusting the glycolysis conditions of poly(ethylene terephthalate) (PET), dihydroxy-terminated oligo(ethylene terephthalate glycol) (oligo(ETG)) ($M_n = 700$ g mol⁻¹) could be obtained [40,41]. The polymerization of S and a mixture of S/glycidyl methacrylate (90/10 and 80/20) was well-controlled by the derived dibromo-oligo(ETG) macroinitiator in anisole at 100 °C with the CuBr/(1,1,4,7,10,10)-



Scheme 2. Synthetic strategy for the preparation of multiblock copolymers made of PS and PU through consecutive SGCP and NMP of S [38].

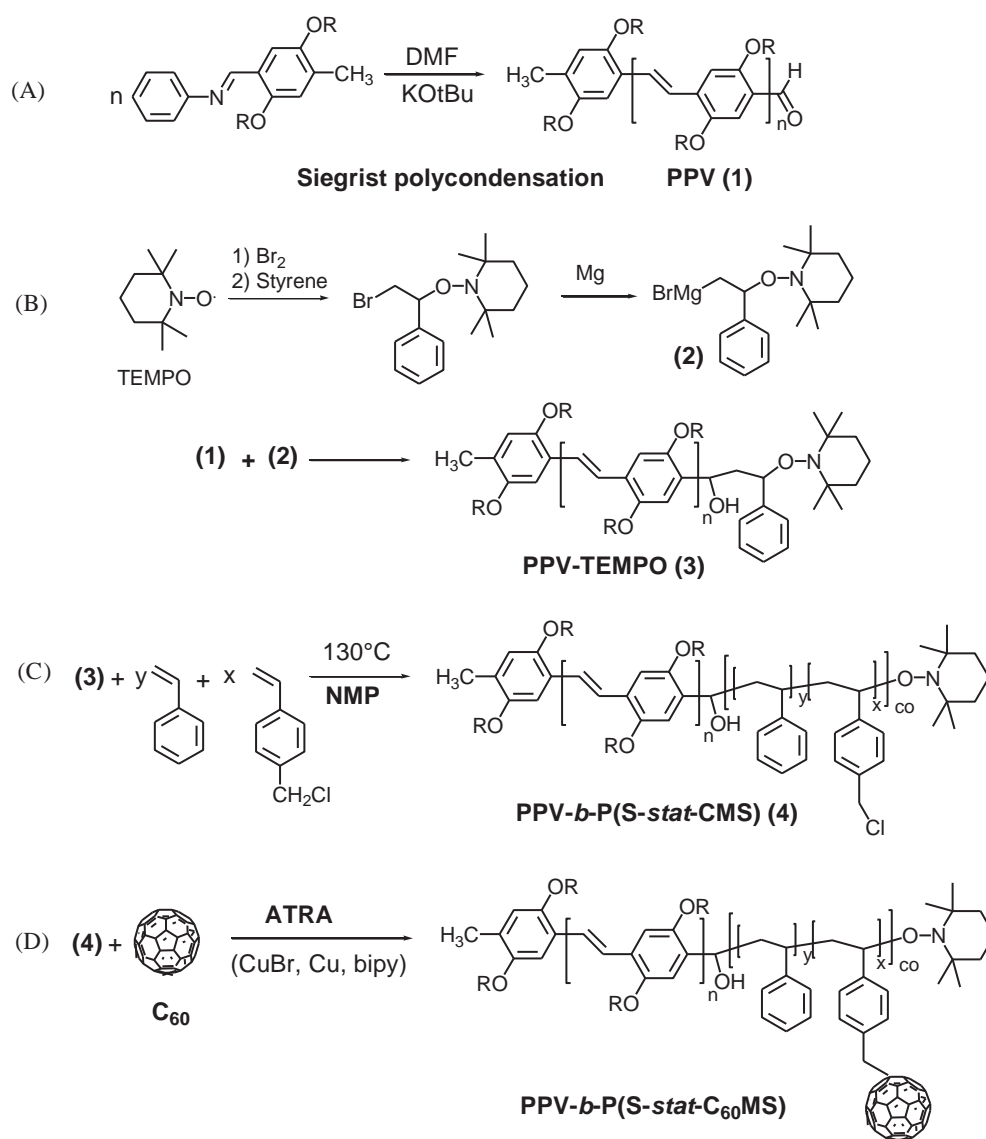
hexamethyltriethylenetetramine (HMTETA) catalyst. Experimental M_n was close to the theoretical values and the dispersities decreased during the polymerization [40]. The enzymatic self-condensation polymerization of a hydroxy-acid monomer was used to prepare aliphatic polyesters bearing an hydroxyl functionality at one end and a carboxyl acid group at the other end. By combining this mechanism with a RDRP process, diblock copolymers comprising polyester could be obtained. Poly(10-hydroxydecanoic acid)-*b*-Polystyrene (P(HDA)-*b*-PS) was prepared by performing a self-condensation polymerization of HDA in presence of Novozyme-435 following by the chemical transformation of hydroxyl functionality into bromopropionate, with ATRP of S as the final step [42,43]. Beforehand, this approach requires the protection of the carboxylic end-group in order to avoid any detrimental interaction with the Cu(II) species.

2.3.2. Poly(paraphenylene vinylene)

Poly(paraphenylene vinylene) (PPV) and its derivatives are an important class of conjugated materials which exhibit excellent conducting and electroluminescent properties, thereby making

them good candidates for light-emitting diodes or photovoltaic cells [11]. Such applications require dual electron-donating and -accepting ability. Hadziioannou et al. worked on the optimization of the photovoltaic efficiency of PPV by incorporating both donor and acceptor components such as C₆₀ [44] in the polymer. They synthesized a series of rod-coil block copolymers using a combination between Siegrist polycondensation and NMP [45–51] or ATRP [52].

Monoaldehyde-functionalized poly(2,5-dioctyloxy-1,4-phenylene vinylene) (DOOPPV) selected as the rigid part in the copolymer was first prepared by Siegrist polycondensation [12,53]. The condensation of *para*-substituted methylbenzaldimines was realized under basic conditions (Scheme 3) leading to oligo-PPV with narrow dispersities. The aldehyde function was then transformed into the appropriate alkoxyamine functionality (e.g. TEMPO or TIPNO) suitable for controlling the polymerization of S [46] or *n*-BA [49] respectively. Experimental M_n values of DOOPPV, DOOPPV-*b*-PS and DOOPPV-*b*-P(*n*-BA) copolymers were determined by UV/vis absorption and NMR spectroscopies [46,49]. Kinetic studies confirmed the increase of experimental M_n values of the diblocks



Scheme 3. (A) Synthesis of PPV via Siegrist polycondensation. (B) Functionalization of PPV with TEMPO capping agent. (C) NMP of S and 4-CMS. (D) Acceptor-functionalization of the block copolymer. Adapted from the literature [48].

during the NMP of both S and *n*-BA monomers. The incompatibility between the rod and coil blocks, which is necessary for their microphase separation, was then confirmed by transmission electron microscopy (TEM) [49]. The honeycomb structure of drop-casted solutions of the light-emitting DOOPPV-*b*-PS on glass slide after complete evaporation of the solvent was demonstrated by optical, fluorescence, atomic force (AFM) and scanning electron (SEM) microscopies [45,47] as shown in Fig. 2. These block copolymers spontaneously form micro-porous honeycomb structures with a regular geometry (Fig. 2A). The surface was then exposed to photo-oxidation (Fig. 2B) and aluminum vapor-deposition processes (Fig. 2C). Subsequently, a Scotch-tape was put on the aluminum-coated top layer (Fig. 2D) and removed (Fig. 2E). The unexposed polymer layer was then washed with chloroform revealing a hexagonally packed and very regular array of aluminum cups (Fig. 2G). These materials find their application in optoelectronics and photolithography.

Random copolymers with different ratios of S to 4-chloromethylstyrene (CMS) were also synthesized using the TEMPO-monofunctionalized DOOPPV as shown in Scheme 3. The incorporation of C₆₀ was then achieved by employing atom-transfer

radical addition (ATRA) of C₆₀ to poly(4-CMS) [46]. The content of C₆₀ grafted onto the flexible sequence of the block copolymer was governed by the feed ratio of CMS to S during the NMP process. Luminescence measurements confirmed the efficient electron transfer to C₆₀ by the strong quenching of the luminescence from PPV block by C₆₀ [46].

A similar approach was applied for preparing a series of novel fullerene-grafted donor-acceptor rod-coil diblock copolymers of PPV. The fullerene was grafted onto chloromethyl functionalities of the P(S-*stat*-CMS) [50] and P(*n*-BA-*stat*-CMS) [51] coil blocks through azidation which was monitored by IR and ¹H NMR spectroscopies.

2.3.3. Polyfluorene

Polyfluorene (PF) can be prepared by the condensation of bis-brominated monomers in the presence of the Ni(COD)₂ (COD = cyclooctadiene) catalyst through an intermolecular Yamamoto cross-coupling reaction. Hydroxyl-terminal groups of polyfluorene were incorporated by using an end-capper, such as 4-bromobenzyl alcohol (Scheme 4) [54–56]. This procedure corresponds to a step-growth mechanism where all end-groups of

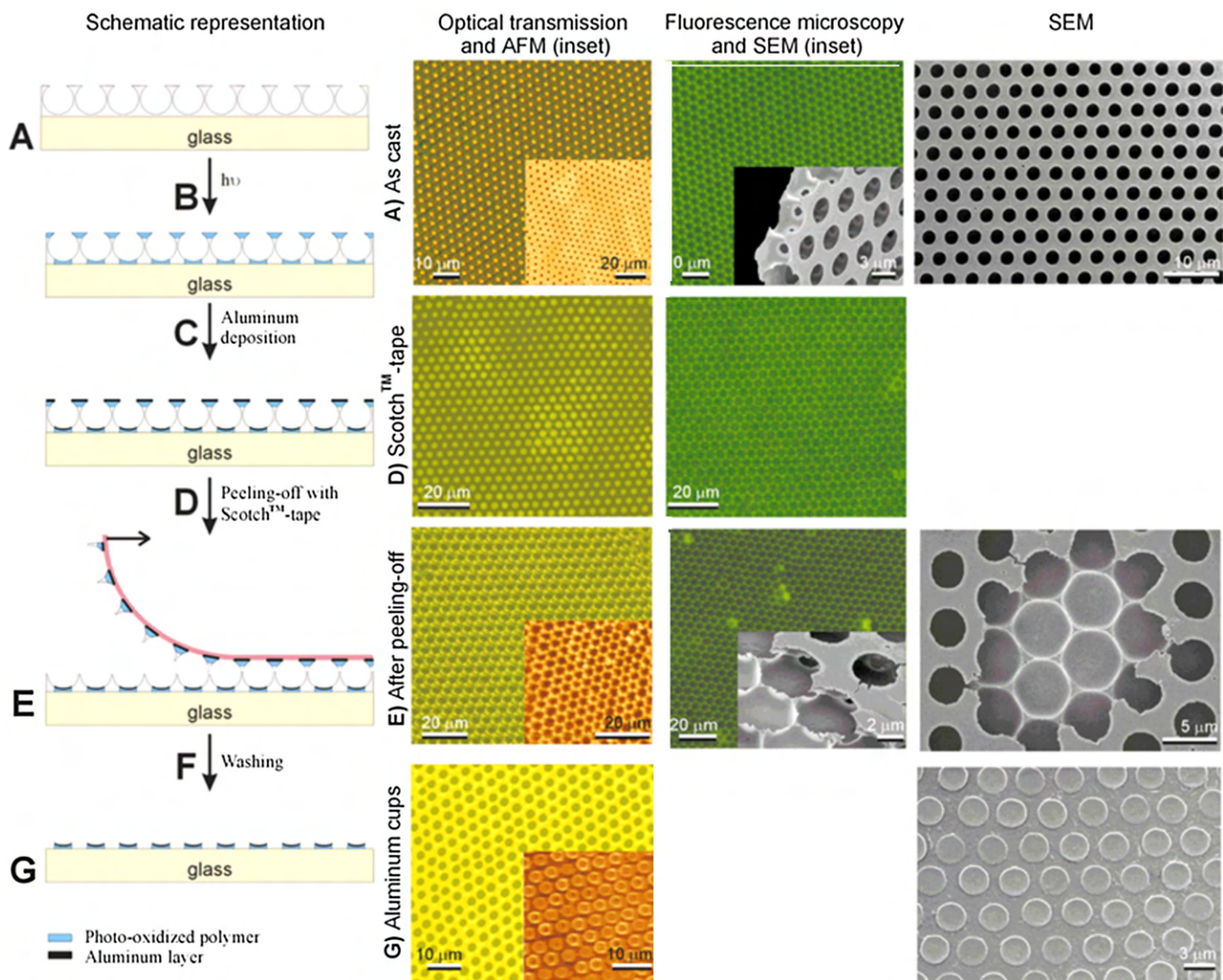
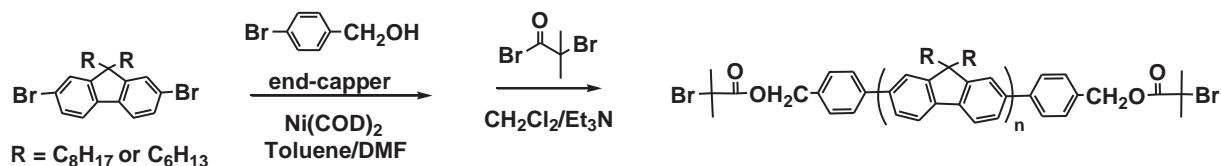


Fig. 2. Schematic representation, optical transmission microscopy, AFM, fluorescence microscopy and SEM images of DOOPPV-*b*-PS onto a glass slide (A) and after a specific chemical treatment (from B to G). Reproduced with permission from the literature [45].



Scheme 4. Synthetic approach to a polyfluorene-difunctional ATRP macroinitiator.

monomers and oligomers react together with the same probability, leading to a relative broad molecular weight distribution ($D = 1.6$) and limited M_n (around 4000 g mol^{-1}) [56]. The esterification of the dihydroxyl-terminated PF with 2-bromoisobutyryl bromide leads to the formation of dibromide-functionalized PF as shown in Scheme 4. The structure of the difunctional PFs was confirmed by ^1H NMR, ^{13}C NMR and FT-IR spectroscopies [56–59].

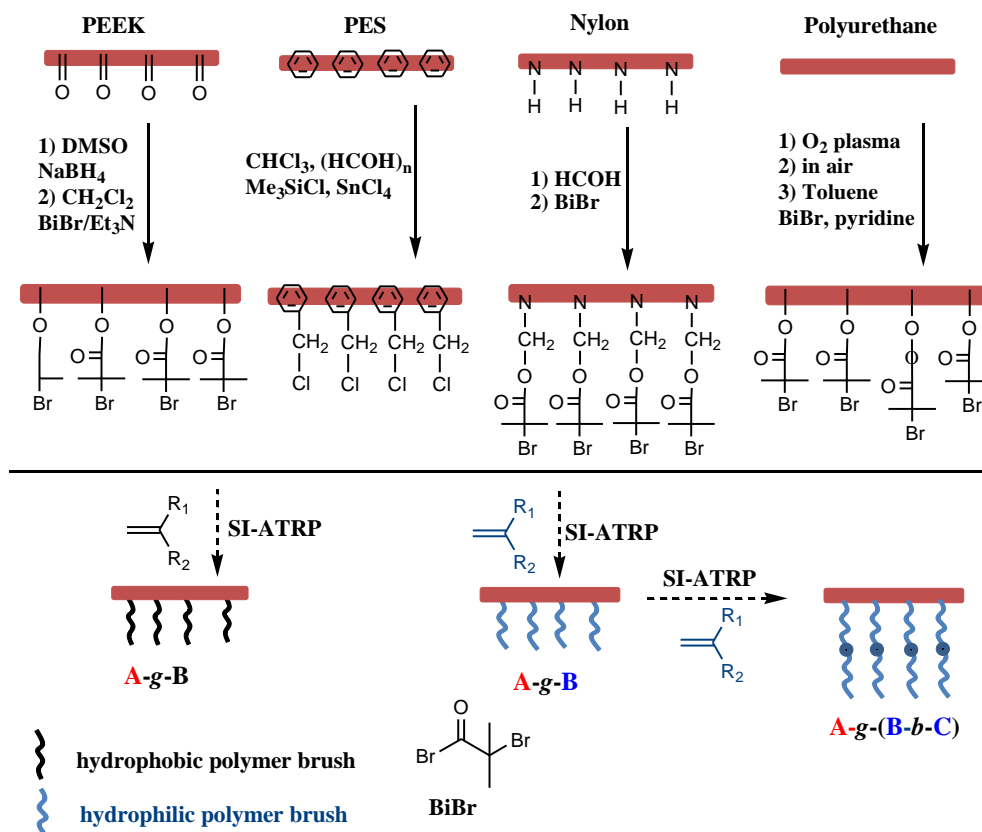
The controlled polymerization of several vinyl monomers was then conducted in the presence of the PF ATRP macroinitiator for preparing a series of well-defined coil-rod-coil triblock copolymers comprising PF as the rod segment and PDMAEMA (poly(2-dimethylamino)ethyl methacrylate) [56], PTHPMA (poly(2-tetrahydropyranyl methacrylate)) [57], PCzEMA (poly(2-(9-carbazoyl)ether methacrylate)) [58], PHEATMS (poly(2-triethylsiloxyethyl acrylate)) [59] or PNIPAM (poly(N-isopropylacrylamide)) [60] as coil segments. The efficiency of the PF macroinitiator in the ATRP process and the formation of well-defined triblock structures were confirmed by SEC, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR and elemental analyses. The linear first-order kinetic plots, linear dependence of M_n with monomer conversion during triblock copolymer synthesis and the low dispersity values obtained revealed the controlled nature of the polymerization [56,57]. Thermolysis following by hydrolysis of the PTHPMA segments and reaction of the

PDMAEMA block with methyl iodide allowed the formation of amphiphilic triblock copolymers comprising a poly(methylacrylic acid) and a quaternized segment as coil blocks, respectively [56,57]. Aggregation of the PF segment occurred in aqueous solution as revealed by spectroscopic studies. The PHEATMS segment was also transformed into poly(cinnamoyloxyethyl acrylate) (PCEA) for photolithographic applications [59].

RAFT polymerization of NIPAM using a terfluorene-based dithioester was also used for the preparation of luminescent triblock copolymers comprising the water-soluble thermoresponsive PNIPAM as flexible outer blocks [61].

2.4. Preparation of polymer brushes from polycondensate surfaces

The grafting of polymer brushes from polycondensate surfaces is of great interest for tailoring the surface properties such as antifouling or stimuli-response properties. To this end, surface-initiated ATRP (SI-ATRP) [62] was used to prepare free-radical hydrophobic or hydrophilic polymer brushes from PEEK, PES, Nylon or PU surfaces. Prior to the SI-ATRP, ATRP initiation sites, such as chloromethyl or 2-bromoisobutyrate moieties, were introduced on the polycondensate backbone through different chemical reactions as shown in Scheme 5. Attachment of 2-



Scheme 5. Preparation of polymer brushes from polycondensate surfaces by SI-ATRP.

bromoisobutyrate initiating groups on PEEK-surface was performed by the sodium borohydride-assisted reduction of the PEEK keto to hydroxyl groups [63] followed by the esterification of the hydroxyl groups with 2-bromoisobutyryl bromide (BiBr) [64,65]. FT-IR [64,65] and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) [65] analyses confirmed the successful incorporation of the ATRP initiator. Chloromethylation was used to introduce $-\text{CH}_2\text{Cl}$ groups on the PES surface [66–70]. The reaction was mainly performed in chloroform by addition of paraformaldehyde, chlorotrimethylsilane and tin(IV) chloride and was controlled by FT-IR and ^1H NMR analyses [66,69]. The degree of substitution can be determined by comparison of the ^1H NMR signals of the two methylene protons of $-\text{CH}_2\text{Cl}$ related to the four aromatic protons next to the sulfonyl group [66]. Activation of amide surface groups with formaldehyde followed by the reaction between the resulting N-methylol polyamide and BiBr allowed the incorporation of ATRP initiators on the nylon membrane [71]. 2-bromoisobutyrate moieties were fixed to PU segments by oxygen plasma treatment of the surface followed by reaction with BiBr [72]. Another approach for anchoring reactive ATRP sites was recently proposed by Yameen et al. by depositing polyallylamine through pulse plasma polymerization on various types of polycondensate substrates (PEEK, PET and polyimide (PI)), which was then modified with BiBr to yield the ATRP surface initiators [73].

The polycondensate membrane was then prepared via a phase inversion process before processing the SI-ATRP. The chemical nature of the free-radical polymer brushes grafted via SI-ATRP from the different polycondensate surfaces is reported in Table 3. Most of them are hydrophilic to improve the hydrophilicity of the membranes. Poly(poly(ethylene glycol)monomethacrylate) (PPEGMA) was extensively studied due to its good antifouling effect. It was shown that the benzyl chloride groups of the PES afforded effective ATRP macroinitiators to grow well-defined polymer brushes [66]. XPS analyses were used to confirm the presence of grafted polymers [64,66,67,73]. Morphology changes of polycondensate surfaces were observed by AFM or SEM after the SI-ATRP step.

Hydrophilic brushes of poly(2-hydroxyethyl methacrylate) (PHEMA) and PPEGMA were grafted from 2-bromoisobutyrate moieties of nylon membranes in a controlled manner with observation of a linear increase in graft yields with polymerization time [71]. The dormant chain ends of the PHEMA and PPEGMA could be

reactivated for SI-ATRP of both monomers PEGMA and HEMA respectively [71].

This kind of chemistry represents a stimulating field of investigation for the surface modification of membranes. In particular, improvement of hydrophilicity of PEEK, PES, PU or Nylon membranes can be realized through incorporation of PNIPAm, PPEGMA or PGMA brushes [64,66,67,71]. Water contact angle (CA) measurements were used to characterize the hydrophilicity of polycondensate surfaces as shown in Fig. 3C. Measurements of water CAs on the PEEK-g-PNIPAm surface revealed modification of water CAs from 42 to 87° by changing the temperature from 0 to 40 °C, i.e. above the lower critical solution temperature (LCST) of PNIPAm [64]. Due to the hydrophilic and thermosensitive nature of PNIPAm brushes grafted on PEEK surfaces, hydrophilicity of the polycondensate surface can be controlled by changing the temperature (Fig. 3C). Electrostatic interactions in the PEEK surface can also be tailored after grafting negatively charged polymer brushes such as poly(3-(methacryloxy)propane-1-sulfonate) (PMPS). The PEEK-g-PMPS surface interacted with the positively charged Rhodamine 6G dye. Change of coloration between initial PEEK segment/Rhodamine 6G and PEEK-g-PMPS/Rhodamine 6G was observed in aqueous solution (Fig. 3A) [64]. Surface antifouling properties of PPEGMA were demonstrated by comparing SEM images of pure PEEK (pristine PEEK) and PEEK-g-PPEGMA surfaces previously exposed to a culture of *Escherichia coli* bacteria. Presence of bacteria was observed on the PEEK surface whereas no bacteria were attached to the PEEK-g-PPEGMA surface (Fig. 3B) [64]. These results are of great promise for biomedical applications.

2.5. Preparation of graft copolymers by the combination of step-growth condensation and reversible-deactivation radical polymerizations

Graft copolymers comprising a polycondensate backbone and RDRP-derived side chains can be prepared through different strategies as shown in Scheme 6. One of them consists in the incorporation of lateral RDRP-functionalities in the polycondensate segment for subsequent RDRP grafting (*grafting from methodology*) [21,74–76]. To this end, chloromethylation or electrophilic Friedel–Crafts substitution reaction were used to introduce $-\text{CH}_2\text{Cl}$ active groups on the PES [74,75] and poly(ether sulfone ether ether ketone) (PESEEK) [76] segment respectively. Another possibility is to perform SGCP in the presence of a difunctional monomer bearing the lateral RDRP functionality [21] (Scheme 6) or another functionality which can be transformed into a RDRP functionality [77]. The degree of substitution can be controlled from peak integrations of ^1H NMR spectra and elemental analysis [21,74–76].

The functional polycondensates were then used as macroinitiators for the controlled polymerization of different radical monomers. The grafting density and backbone/side chain balance can be determined from the combination of different analyses and controlled by the reaction time of the ATRP of the selected monomer [74–76]. In particular the controlled character of NIPAm polymerization from chloromethylated PES backbone by using the $\text{CuCl}/2,2'$ -dipyridyl catalyst was demonstrated by a linear increase of the PNIPAm amount in PES-g-PNIPAm with the polymerization time [75]. Graft copolymerizations of MMA, methyl acrylate (MA) and *n*-BA catalyzed by FeCl_2 /isophthalic acid were also successfully performed in DMF. M_n values increased with the monomer conversion and monomodal SEC traces of the different graft copolymers suggested the absence of side reactions in the ATRP process [74]. The copolymerization of sulfopropyl methacrylate (SPMA) was carried out from chloromethyl groups attached to

Table 3
Polymer brushes B and C grafted via SI-ATRP from the surface of polycondensate A.

Entry	Architecture	Polycondensate A	Block B and C	Reference
1	A-g-B (B hydrophobic)	PES	P4VP	[69]
2	A-g-B (B hydrophilic)	Nylon	PHEMA	[71]
3			PPEGMA	[71]
4		PEEK	PMPS	[64]
5			PNIPAm	[64]
6			PPEGMA	[64,65,73]
7		PES	PHEMA	[67]
8			PPEGMA	[66,67]
9			PGMA	[66]
10			PAm	[68]
11			PGAMA	[70]
12		PU	PPEGMA	[72]
13		PET	PPEGMA	[73]
14		PI	PPEGMA	[73]
15	A-g-(B-b-C)	Nylon	PHEMA- <i>b</i> -PPEGMA	[71]
16	(B-b-C hydrophilic)		PPEGMA- <i>b</i> -PHEMA	[71]
17		PES	PHEMA- <i>b</i> -PPEGMA	[67]
18			PPEGMA- <i>b</i> -PHEMA	[67]

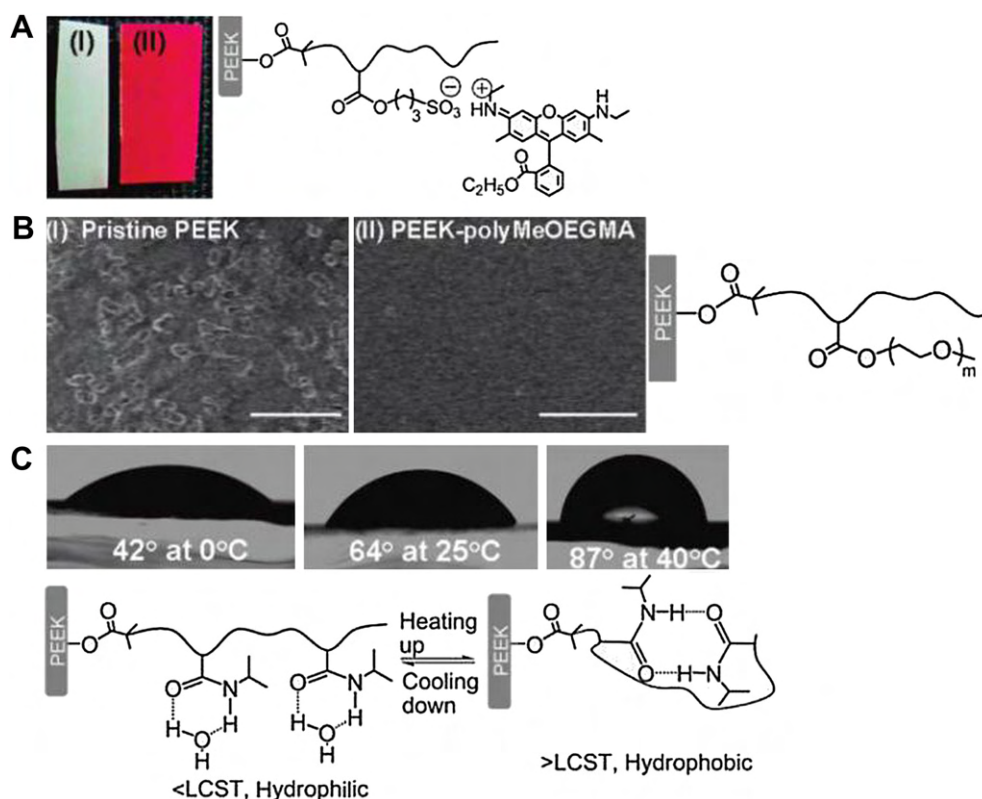
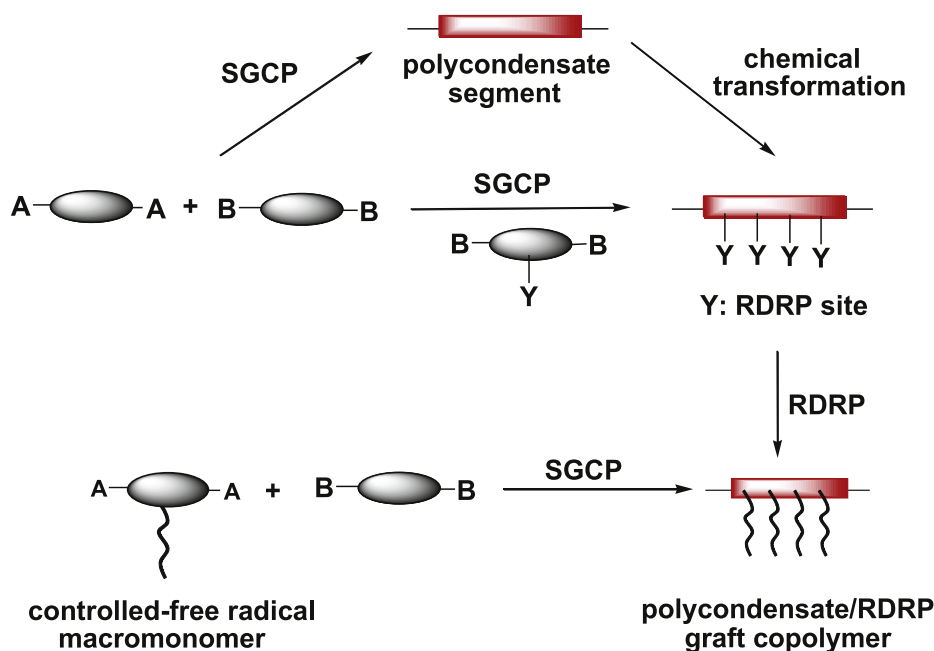


Fig. 3. Changes of PEEK surface properties by grafting polymer brushes via SI-ATRP. (A) Electrostatic interaction of pristine PEEK (I) and PEEK-*b*-PMPs (II) with Rhodamine 6G in aqueous solution. (B) SEM images of pristine PEEK and PEEK-*b*-PPEGMA surfaces previously exposed to an *E. coli* bacteria culture. Scale bars: 10 μm . (C) Water droplet profiles on the PEEK-*b*-PNIPAm surface at 0, 25 and 40 °C. Reproduced with permission from the literature [64].

PESEK segment in DMSO with CuBr and HMTETA. The water uptake, proton conductivity and ion exchange capacity of the resulting PESEK-*g*-PSPMA copolymers were modulated by the grafting polymerization time [76]. A PES macro-RAFT agent bearing trithiocarbonate-functionalities as lateral groups was used to control the polymerization of NIPAm and DMAEMA [77].

Cramail and co-workers proposed an original approach –whose general principle is presented in Scheme 6 for preparing PU-*g*-P(*n*-BA) copolymers. They synthesized a dihydroxy-P(*n*-BA) macromonomer via ATRP which was used as a reactive stabilizer in the SGCP between ethylene glycol and tolylene-2,4-diisocyanate in organic dispersed medium [78].



Scheme 6. Strategies for the preparation of graft copolymers comprising a polycondensate backbone and side chains derived from RDRP.

3. From chain-growth condensation polymerization to RDRP

The recent development of chain-growth condensation polymerization (CGCP) [16,79,80] has allowed the access to condensation polymers with well-controlled high molecular weights and narrow dispersities, in contrast to SGCP. This new concept consists in the enhancement of the reactivity of the polymer end-group compared with the one of the monomer AB so that the M_n values increased in proportion with the monomer conversion and that the functionalities should be controlled. Yokozawa and Yokoyama have demonstrated that this living polycondensation process can be achieved by activation of the polymer end-group through resonance or inductive effects for *para*- or *meta*-substituted aromatic monomer respectively and by intramolecular catalyst transfers for Π -conjugated polymers [16,79,80].

The control of functionalities during the CGCP process combined with RDRP technologies enables the preparation of well-defined rod-coil block copolymers comprising condensation and vinyl polymers with various targeted architectures such as linear, graft and star-block copolymers. By choosing the appropriate chemical structure of the monomer and by controlling the rod-to-coil ratio, the mechanical, optical or electrical properties can be adjusted leading to various advanced functional materials. Besides, the self-assemblies of such rod-coil block copolymers constitute an emerging field in supramolecular chemistry since they provide novel nanostructures [10].

3.1. Synthesis of linear block copolymers

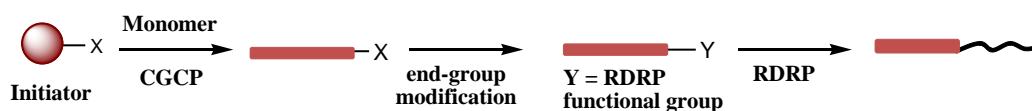
3.1.1. *Para*- and *meta*-substituted aromatic polymers as chain-growth condensation blocks

Due to their high selectivity, the *p*- and *m*-substituted aromatic monomers used in the CGCP preferentially react with the polymer end-groups compared to the other monomers, which confers a linear increase of the M_n values with monomer conversion and a living character to the CGCP.

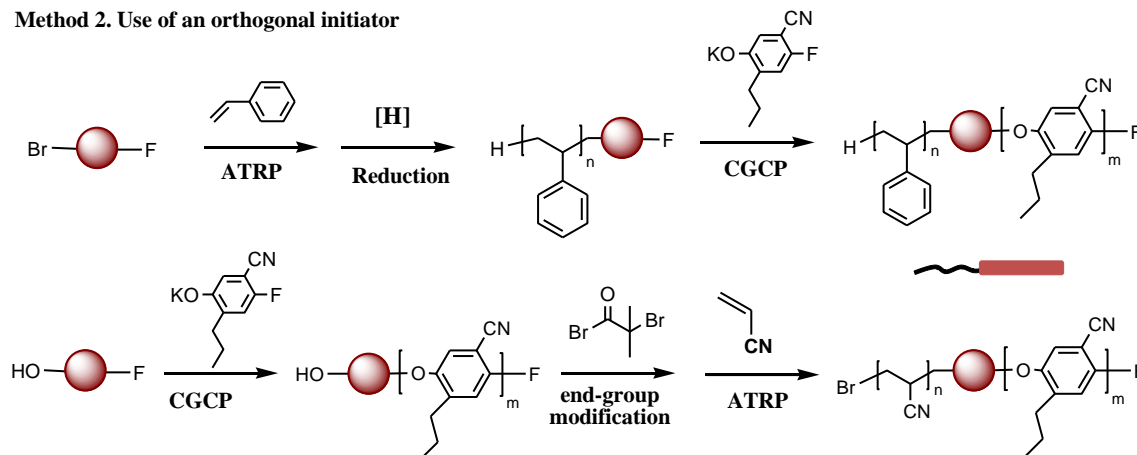
Several approaches were used to prepare linear block copolymers comprising an aromatic block derived from CGCP like polyether or polybenzamide and polyvinyl blocks as presented in Scheme 7. A first approach is to perform the CGCP process followed by an appropriate end-group transformation chemistry to obtain the aromatic condensation polymer bearing the RDRP functionality. This strategy requires several steps between the two polymerization processes due to numerous chemical transformations. A more convenient strategy is the use of an orthogonal initiator bearing the functionalities for each kind of polymerization. A judicious choice of the chemical structure of the orthogonal initiator is required to avoid side reactions during the CGCP process such as transesterifications [81].

3.1.1.1. Polybenzamide. Yokozawa and co-workers have developed the synthesis of well-defined poly(*N*-octyl-*para*-benzamide) [82] and poly(*N*-octyl-*meta*-benzamide) [83] by CGCP with very low dispersities. They proved the controlled nature of the polymerization with a linear increase of the M_n values with the monomer conversion and the chain end control [82,83]. The combination of these CGCP mechanisms with RAFT [84,85], ATRP [86], or atom transfer radical coupling (ATRC) [87] of S has allowed the access to rod-coil block copolymers comprising the polybenzamide as the rod segment and the PS as the coil segment. The ATRP approach was investigated through the use of an end-capper bearing the ATRP functionality in the CGCP process [86]. Unfortunately, the reaction between the aminyl anion of the monomer generated during the CGCP process and the halogen atom of the initiator was observed and led to undesirable side reactions. In order to solve this problem, a different initiator bearing the protecting *tert*-butyldimethylsilyl (TBS) group was used in the CGCP of a series of *N*-octyl *m*- and *p*-benzoate monomer leading to the successful formation of TBS-functionalized polybenzamide. Deprotection of the TBS group followed by a reaction with BiBr led to the polybenzamide ATRP macroinitiator [86]. A dithiobenzoate chain transfer agent comprising a polybenzamide segment as the radical leaving group

Method 1. CGCP - end-group transformation chemistry - RDRP



Method 2. Use of an orthogonal initiator



Scheme 7. Synthetic methods used for the preparation of diblock copolymers by the combination of CGCP and RDRP.

R was prepared by performing firstly the CGCP of ethyl 3-(octylamino) benzoate monomer followed by a three- step modification procedure comprising deprotection, bromination and substitution reactions [84,85]. The obtained polybenzamide macro-RAFT agent proved his efficiency in the RAFT polymerization of S leading to diblock copolymers with controlled M_n and low dispersities ($\bar{D} < 1.30$) [84,85].

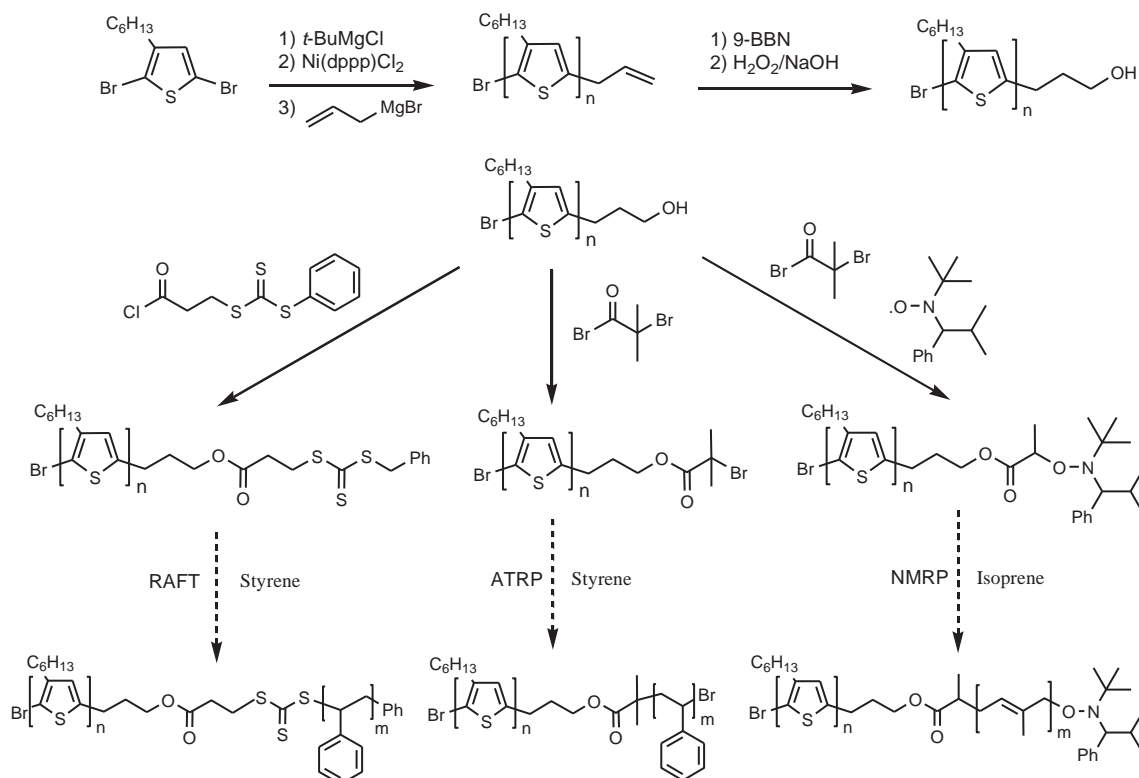
3.1.1.2. Polyether. The first method in Scheme 7 was employed for the synthesis of block copolymers containing trifluoromethylated poly(phenylene oxide) [88]. CGCP of the 4-fluoro-4-(trifluoromethyl) phenolate monomer in the presence of the appropriate initiator was firstly performed followed by the introduction of the ATRP moiety at chain ends and the controlled homopolymerization of S and MMA [88]. The preparation of well-defined diblock copolymers comprising PS as the radical segment and poly(1-cyano-4-propyl-2,5 phenylene oxide) as the polyether segment was successfully accomplished by using the orthogonal initiator approach [81]. The 4-(1-bromoethyl)-4'-fluorobenzophenone firstly initiated the ATRP of S in presence of CuCl/4,4'-dinonyl-2,2'-bipyridyl (bpy 9) catalytic system, leading to the formation of the PS block. The reduction of the C–Br bond was then performed before carrying out the CGCP of the potassium 5-cyano-4-fluoro-2-propylphenolate monomer (M) [81]. This approach was not suitable for the synthesis of poly(acrylonitrile)-*b*-polyether copolymer due to the decomposition of the PAN backbone at the CGCP temperature ($T = 120\text{ }^\circ\text{C}$) [89]. In order to circumvent this limitation, the order of polymerization was reversed, i.e. CGCP of monomer M was followed by the ATRP of AN [89]. The hydroxy group of the orthogonal initiator remained stable during the CGCP process and could be converted later into an ATRP initiator group after reaction with BiBr (Scheme 7) [89].

3.1.2. Π -conjugated polymers as chain-growth condensation blocks

3.1.2.1. Polythiophene. Due to their excellent electrical conductivities, light-emitting abilities and high-field effect mobilities, regioregular poly(3-hexylthiophenes) (rrP3HT) have received much attention in recent years for the conception of solar cells, light-emitting diodes or field effect transistors [13]. However, this polymer has poor mechanical and processing properties in comparison to flexible polymers. These properties can be tuned by the incorporation of appropriate polymer blocks into the polythiophene chain through RDRP techniques such as ATRP, NMP and RAFT. Optical and electrical properties of block copolymers comprising rrP3HT can also be adjusted by changing the ratio between the conducting and non-conducting segments.

The synthesis of rrP3HTs was developed by McCullough and co-workers through the Grignard Methathesis (GRIM) method [90–92]. McCullough's [93,94] and Yokozawa's groups [79,95] demonstrated that catalyst transfer condensation polymerization followed a CGCP mechanism with living characteristics. They proved that the M_n can be predicted by the molar ratio of monomer to the Ni(dppp)Cl₂ nickel initiator (dppp = 1,3-bis(diphenylphosphino)propane). The living character of GRIM polymerizations allows the synthesis of various end-functionalized rrP3HT through the *in situ* addition of allyl magnesium bromide to the nickel-terminated rrP3HT [96,97] as shown in Scheme 8. The allyl end-group can be converted into hydroxypropyl by hydroboration/oxidation which can be readily transformed into RDRP-functionalities (Scheme 8), leading to different possibilities for the preparation of block copolymers comprising rrP3HT segments. A detailed review dealing with the synthesis of such block copolymers was published during the preparation of our article [98].

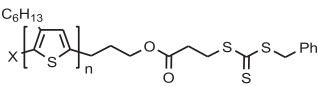
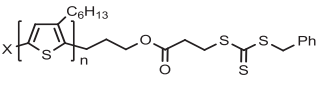
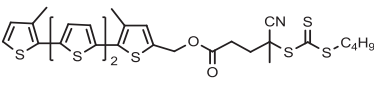
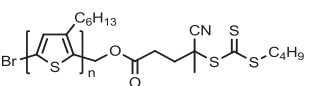
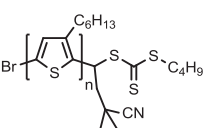
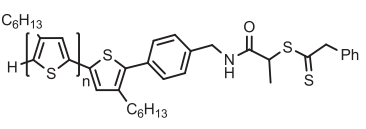
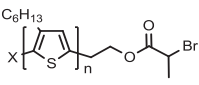
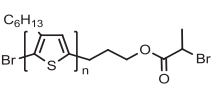
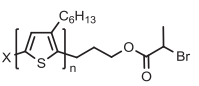
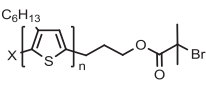
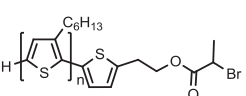
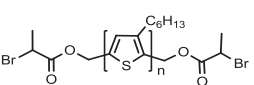
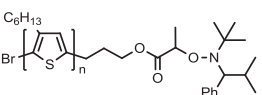
The polythiophene macro-RAFT, -NMP and -ATRP agents used for the incorporation of the radical block are presented in Table 4.



Scheme 8. Preparation of regioregular poly(3-hexylthiophene) RDRP macroinitiators.

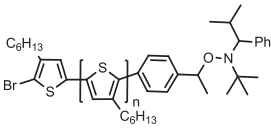
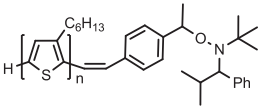
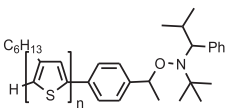
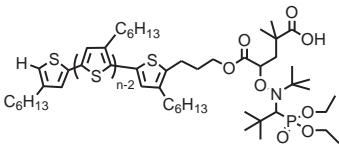
Table 4

Polythiophene macro-RAFT (entries 1–11), ATRP (entries 12–22) and NMP (entries 23–26) agents used for the preparation of rrP3HT-polyvinyl block copolymers.

Entry	Macro-RDRP agent (X = Br or H)	Monomer	Reference
1		S (X = Br)	[99]
2		S + acrylate (X = H)	[100]
3		NVK	[101]
4		4VP	[102]
5		S	[103]
6		AA	[103]
7		MA	[103]
8		MMA	[103]
9		S	[103]
10		S	[103]
11		Perylene diimide acrylate	[104]
12		MA (X = H or Br)	[105]
13		<i>t</i> -BuA (X = H or Br)	[105]
14		FOMA (X = Br)	[106]
15		<i>t</i> -BA	[107]
16		MA (X = H or Br)	[108]
17		S (X = Br)	[109]
18		MMA + HEMA (X = H)	[110]
19		MA	[111]
20		S	[111]
21		MA	[111]
22		S	[111]
23		I	[99]

(continued on next page)

Table 4 (continued)

Entry	Macro-RDRP agent (X = Br or H)	Monomer	Reference
24		<i>n</i> -BA + CMS	[112]
25		Perylene diimide acrylate	[113]
26		S	[114]
27		S 4VP MA MMA MA + 4VP I	[115]

Among the examples of RAFT copolymerization, 'Z'-connected rrP3HT block copolymers were prepared using trithiocarbonate-RAFT agents (entries 1–4) and 'R'-connected rrP3HT block copolymers were prepared using trithiocarbonate- (entries 5–10) or dithioester- (entry 11) RAFT agents. Bromoester terminated-rrP3HTs were employed as ATRP macroinitiators. rrP3HTs functionalized with a TIPNO alkoxyamine end-group were prepared and used in the NMP of S derivatives, acrylates and isoprene (entries 23–26).

The incorporation of coil blocks such as PS [99,109,111], polyisoprene [99], PMA [105,108,111], poly(*tert*-butyl acrylate) [105] or poly(fluorooctyl methacrylate) [106] from the polythiophene macro-RDRP agents resulted in the formation of block copolymers soluble in many organic solvents and having film-forming properties. The solid state morphology of thin films of these materials, prepared by drop-casting from organic solution followed by the evaporation of the solvent, was investigated by tapping mode atomic force microscopy (TMAFM) or by TEM. The analyses revealed the formation of a nanofibrillar morphology [99,106,108,109,111]. The conductivity of such diblock copolymers was adjusted by the molar ratio of the conducting P3HT block to the non-conducting block [99,105,109,111].

Donor-acceptor polythiophene block copolymers were obtained according different approaches. One of them is the linkage of a fullerene-group like C₆₀ to chloromethylstyrene units [112] or a carboxylic acid-functionalized fullerene to HEMA units [110]. On the other hand, the direct RDRP of a monomer containing electron acceptor groups such as the perylene diimide acrylate [104,113] or N-vinylcarbazole (NVK) [101] may lead to interesting properties for solar cells and organic light-emitting diode applications, respectively.

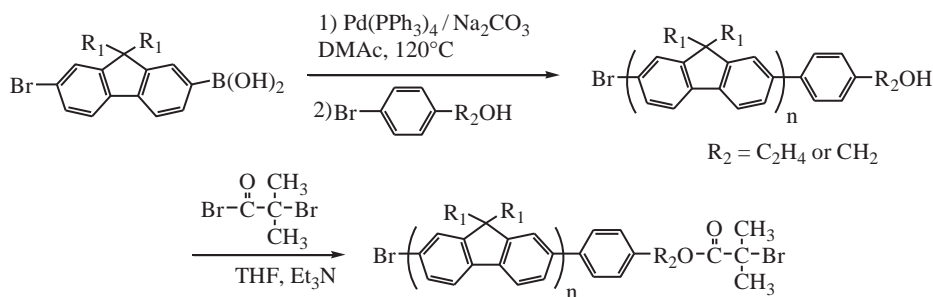
The preparation of rrP3HT-based graft copolymers was recently successfully accomplished by Hadziioannou and co-workers [116]. ω -acrylate- and methacrylate-P3HT were first obtained from the

ω -hydroxyl-terminated P3HT [105] by reaction with (meth)acryloyl chloride. The NMP of the P3HT macromonomers was then performed in the presence of *n*-butyl acrylate as comonomer and the Blocbuilder alkoxyamine. The preparation of graft copolymers of P3HT and P(*n*-BA) was shown by NMR and SEC analyses. Although 29% of the P3HT macromonomer wasn't incorporated in the graft copolymer, this original approach promises very interesting results to obtain well-defined graft copolymers based on P3HT [116].

3.1.2.2. Polyfluorene. Monohydroxy-functional polyfluorenes can be prepared through the Suzuki-Miyaura coupling polymerization in the presence of tetrakis(triphenylphosphine)palladium(0) and an end-capper as shown in Scheme 9. Yokozawa et al. also confirmed the existence of a CGCP mechanism for the Suzuki-Miyaura cross coupling polymerization [16]. The esterification of the obtained polymer with the dibrominated compound (BiBr) afforded the final ATRP macroinitiator (Scheme 9).

PF-containing rod-coil block copolymers show a great interest due to their high thermal/chemical stability and excellent fluorescence quantum yields. Examples of rod-coil block copolymers derived from the polyfluorene ATRP macroinitiator are reported in Table 5.

Such block copolymers provide novel multifunctional sensory materials due to their very interesting self-assembling properties. Different nanostructures depending on the temperature, solvent composition or pH-solution [10,117,119,120] were obtained and characterized. Morphological transformation in solution was observed for the first time for a fluorene-based rod-coil block copolymers with amphiphilic PF-*b*-PAA (poly(acrylic acid)) [117]. The study was performed in a mixture of dichloromethane, a common solvent for both blocks, and methanol chosen as the selective solvent for PAA block. By changing the methanol content and PAA block length, different morphologies were observed by TEM, like lamellae, spheres, micelles, vesicles or cylinders due to



Scheme 9. Synthetic approach to a mono-functional polyfluorene ATRP macroinitiator.

the modification of the interfacial tension between the PF core and PAA corona [117]. Similar modifications of the polymer morphology through the coil selective solvent were observed with PF-*b*-PTMSPMA (poly(3-trimethoxysilyl)propyl methacrylate) [120] and PF-*b*-PDMAEMA [119]. The PDMAEMA block is both temperature- and pH-responsive. It was shown that the LCST of the PF-*b*-PDMAEMA decreased by increasing the pH-solution. The PDMAEMA chains in the corona were almost deprotonated and aggregated at higher pH.

As presented in Fig. 4, the photoluminescence intensity of 0.1 wt% PF7-*b*-PDMAEMA₄₅ in water strongly varies with pH value and temperature, suggesting that these copolymers behave as on/off fluorescence indicators of temperature and pH.

3.2. Synthesis of non-linear block copolymers

Non-linear block copolymer such as miktoarm star and star-block copolymers exhibit interesting self-assembling properties, which can be different from the corresponding diblock copolymers depending on the chosen solvent.

The orthogonal initiator approach used for preparing linear diblock copolymers (Scheme 7) was investigated in the synthesis of miktoarm star copolymers (Scheme 10a). Depending on the structure of the trifunctional orthogonal initiator, different architectures were targeted. AB₂ and A₂B and (AB)₃ star copolymers of aromatic polyether (B) and PS (A) were successfully synthesized [125,126]. ATRP of S was firstly accomplished by initiation with brominated moieties and was followed by the CGCP of the potassium 5-cyano-4-fluoro-2-propylphenolate monomer on the fluorinated end of the preformed PS to obtain AB₂ and A₂B structures [125] (Scheme 10a). A tribromo-initiator was used to prepare (AB)₃ star-block copolymers (Scheme 10b) [126]. ATRP of S with CuBr/bpy₉ was first performed, followed by the transformation of bromide functionalities into azido groups. At this stage, two synthetic strategies were evaluated. A click reaction was used in the presence of 4-[(3-butyn-1-yloxy)-methyl]-4'-fluorobenzophenone to prepare the macro-monomer bearing a fluorinated end which was allowed to activate

the CGCP process. However due to the partial efficiency of the initiation sites, this strategy generated a small amount of one- and/or two-arm star polymers. At the other end, the click chemistry performed between the azide-terminated PS and the alkyne-terminated aromatic polyether led to the corresponding 3-arm star diblock copolymers of polyether and PS without by-products as shown in Scheme 10b [126]. The self-assembling properties of this kind of star copolymers were compared to those of their linear counterparts. Whereas the polymer structure had no effect on the aggregates morphology in THF, the self-assembled structures were different in a mixture of THF and methanol. A₂B type miktoarm star copolymer afforded spherical aggregates similar to those obtained from THF solution. In contrast, the AB diblock and (AB)₃ star-block copolymers self-assembled to both give disordered aggregates and AB₂ type miktoarm star copolymer showed a fiber-like structure [125,126].

Amphiphilic star-shaped rod-coil diblock copolymers composed of PAES units in the core and poly(2-(methoxyethoxy)ethyl methacrylate-co-oligo(ethylene glycol)methacrylate) (poly poly(-MeO₂MA-co-PPEGMA)) units in the shell were synthesized through a similar strategy in the presence of a 4-arm initiator (Scheme 10(c)). Their micellar properties in aqueous solution were evaluated. Fluorescence spectroscopy confirmed the unimolecular behavior in the encapsulation of Nile Red [127].

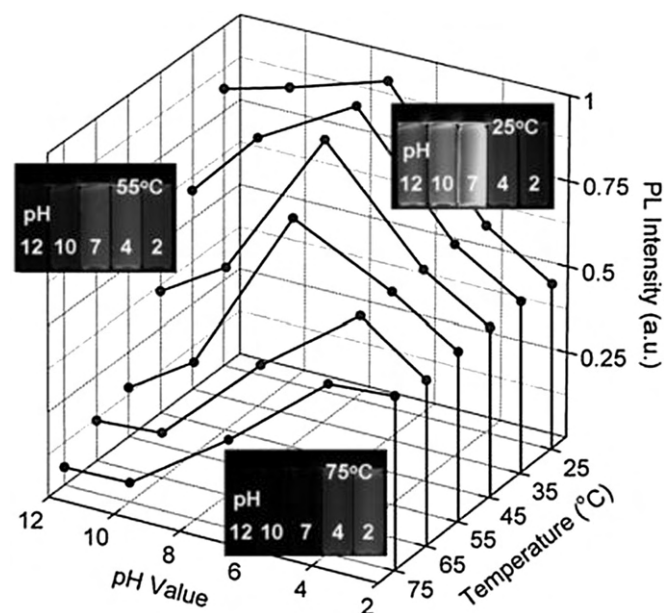
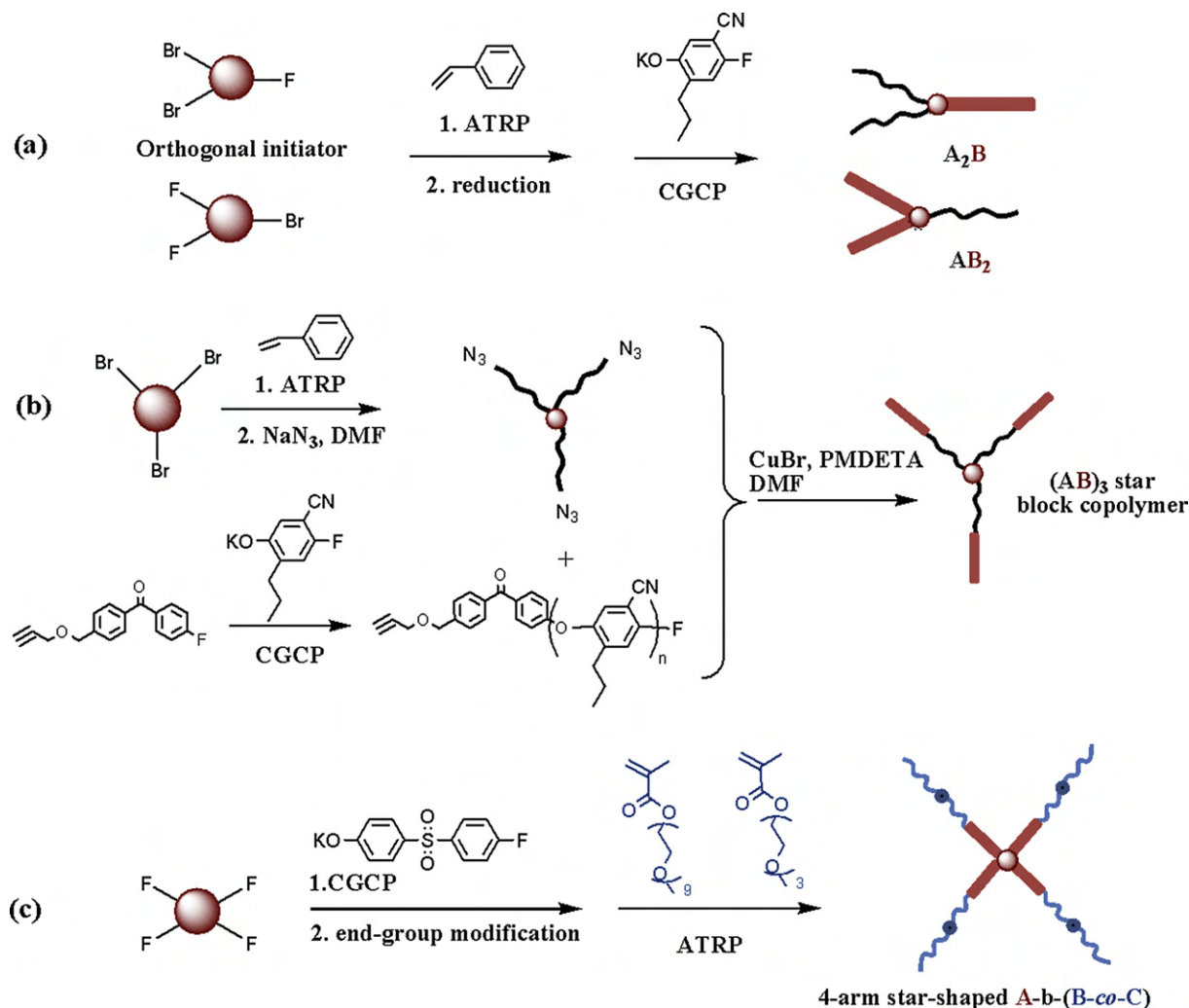


Fig. 4. Three-dimensional plot of the variation of photoluminescence intensity (PL intensity) with temperature and pH. Reproduced with permission from the literature [119].

Table 5

AB and ABC di- and triblock copolymers comprising a PF rod block A and B and C coil blocks derived from ATRP.

Block A – R ₁	Polymer B	Polymer C	Ref.
C ₆ H ₁₃	PAA		[117]
	PNIPAm		[118]
	PDMAEMA		[119]
	PTMSPMA		[120]
C ₆ H ₁₃	PPEGMA	POPS	[121]
	PMPSMA		[122]
C ₈ H ₁₇	PNIPAm		[123]
C ₃ H ₆ NC ₂ H ₉	PMMA		[124]



Scheme 10. Strategies for the preparation of non-linear block copolymers. (a) Preparation of AB_2 and A_2B miktoarm star copolymers of aromatic polyether and PS [125]. (b) 3-arm star-shaped diblock copolymers of polyether and PS [126]. (c) 4-arm star-shaped diblock copolymers of PAES and poly(MeO₂MA-co-PPEGMA) [127].

4. Conclusion and future outlooks

At the dawn of the 21st century, it has become possible to synthesize a wide array of copolymers with controlled architectures like di- and triblock copolymers, graft, mikto-arm and star-block copolymers, and polymer brushes by means of reaction protocols involving consecutive steps of condensation and reversible-deactivation radical polymerizations. Numerous examples of ABA triblock copolymers with a polycondensate B block, like for instance PBT, PC, PU, PEEK, PSEK or PF, were obtained. ATRP was by far the most frequently used RDRP to grow blocks A from α,ω -telechelic polycondensate macroinitiators, and only two reported examples used either RAFT or MADIX approaches. Surface-initiated ATRP of various monomers has been often considered to grow polymer brushes from PA, PU, PES and PEEK surfaces in order to tailor their interfacial properties. Specific functionalization for antifouling or stimuli-responsive properties and control of the hydrophilic/hydrophobic character were achieved through efficient grafting and activation of ATRP initiating sites at surfaces. An important breadth of knowledge was recently brought on the controlled synthesis of rigid semi-conducting polymers like PPV and rrP3HT, PF and PPO by either non-traditional SGCP or CGCP, respectively. By performing RDRP

(namely ATRP, NMP and RAFT) from the aforementioned polymers after efficient end-group modification, rod-coil block copolymers could be obtained with various microphase separated morphologies in the solid state. Hence, the control of the macromolecular characteristics of the copolymer allows the tuning of the electronic and optoelectronic properties of the materials. In solution, the behavior of different rod-coil block copolymer aggregates was also investigated.

In the future, it can be anticipated that a significant effort will be devoted to the development of next generations of semi-conducting copolymers with processability and conducting properties compatible with their integration in commercial organic electronic devices. Novel opportunities for macromolecular engineering between condensation and vinyl polymers synthesized by RDRP may be found through a more systematic implementation of “click” reactions [128] in condensation polymerizations and polycondensate-RDRP polymer coupling. For instance, recent methodologies like copper(I)-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition step-growth polymerization of difunctional azides and alkynes [129] or step-growth thiol-ene (photo)polymerization [130] should be advantageously envisioned and combined with RDRP strategies, including chain extension experiments or end-coupling reactions.

References

- [1] Yagci Y, Tasdelen MA. *Prog Polym Sci* 2006;31(12):1133–70.
- [2] Tasdelen MA, Yagci Y. Segmented copolymers by mechanistic transformations. In: Matyjaszewski K, Gnanou Y, Liebler L, editors. *Macromolecular engineering: precise synthesis, materials properties, applications*, vol. 1. Weinheim: Wiley-VCH; 2007. p. 541–604.
- [3] Jenkins AD, Jones RG, Moad G. *Pure Appl Chem* 2010;82(2):483–91.
- [4] Acar MH, Matyjaszewski K. *Macromol Chem Phys* 1999;200(5):1094–100.
- [5] Morgan AM, Pollack SK, Beshah K. *Macromolecules* 2002;35(11):4238–46.
- [6] Nasser-Eddine M, Delaite C, Hurtrez G, Dumas P. *Eur Polym J* 2005;41(2):313–8.
- [7] Gao LC, Zhang CL, Liu X, Fan XH, Wu YX, Chen XF, et al. *Soft Matter* 2008;4(6):1230–6.
- [8] Mahanthappa MK, Bates FS, Hillmyer MA. *Macromolecules* 2005;38(19):7890–4.
- [9] Rogers ME, Long TE. *Synthetic methods in step-growth polymers*. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; 2003.
- [10] Liu C-L, Lin C-H, Kuo C-C, Lin S-T, Chen W-C. *Prog Polym Sci* 2011;36(5):603–37.
- [11] Hadziioannou G, van Hutten PF. *Semiconducting polymers: chemistry, physics and engineering*. Weinheim: Wiley-VCH; 2000.
- [12] Kretzschmann H, Meier H. *Tetrahedron Lett* 1991;32(38):5059–62.
- [13] Perepichka IF, Perepichka DF. *Handbook of thiophene-based materials: applications in organic electronics and photonics*, vol. 1. John Wiley & Sons; 2009.
- [14] Chua L-L, Zaumseil J, Chang J-F, Ou ECW, Ho PKH, Sirringhaus H, et al. *Nature* 2005;434(7030):194–9.
- [15] Hay AS. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 1998;36(4):505–17.
- [16] Yokozawa T, Yokoyama A. *Chem Rev* 2009;109(11):5595–619.
- [17] Gaynor SG, Edelman SZ, Matyjaszewski K. *Polym Prepr* 1997;38(1):703–4.
- [18] Yoshida E, Nakamura M. *Polym J* 1998;30(11):915–20.
- [19] Sandeau A, Mazieres S, Vergelati C, Corriol C, Destarac M. *Polym Chem* 2011;2(11):2490–9.
- [20] Mennicken M, Nagelsdiek R, Keul H, Hoecker H. *Macromol Chem Phys* 2004;205(2):143–53.
- [21] Shen D, Shi Y, Fu Z, Yang W, Cai X, Lin R, et al. *Polym Bull* 2003;49(5):321–8.
- [22] Markova D, Kumar A, Klapper M, Muellen K. *Polymer* 2009;50(15):3411–21.
- [23] Gaynor SG, Matyjaszewski K. *Macromolecules* 1997;30(14):4241–3.
- [24] Zhang Y, Chung IS, Huang J, Matyjaszewski K, Pakula T. *Macromol Chem Phys* 2005;206(1):33–42.
- [25] Wang J, Xu Y, Zhu L, Li J, Zhu B. *Polymer* 2008;49(15):3256–64.
- [26] Yi Z, Zhu L-P, Zhao Y-F, Zhu B-K, Xu Y-Y. *J Memb Sci* 2012;390–391:48–57.
- [27] Kim TA, Jo WH. *Chem Mater* 2010;22(12):3646–52.
- [28] Oh DY, Lee JU, Jo WH. *J Mater Chem* 2012;22(15):7187–93.
- [29] Nayak S, Verma H, Kannan T. *Colloid Polym Sci* 2010;288(2):181–8.
- [30] Tharanikkarasu K, Verma H, Jang W, Lee SK, Seo J, Baek S, et al. *Appl Polym Sci* 2008;108(3):1538–44.
- [31] Verma H, Tharanikkarasu K. *Polym Int* 2008;57(2):226–32.
- [32] Matyjaszewski K, Xia J. *Chem Rev* 2001;101(9):2921–90.
- [33] Barner-Kowollik C. *Handbook of RAFT polymerization*. Weinheim: Wiley-VCH; 2008.
- [34] Perrier S, Destarac M, Thurecht KJ, Blinco JP, Barner-Kowollik C. *Reversible addition fragmentation chain transfer (RAFT) polymerization: mechanism, process and applications*. In: *Encyclopedia of radicals in chemistry, biology and materials*. Chichester, UK: John Wiley & Sons Ltd; 2012. p. 1895–930.
- [35] Taton D, Destarac M, Zard SZ. *Macromolecular design by interchange of xanthates: background, design, scope and applications*. In: Barner-Kowollik C, editor. *Handbook of RAFT polymerization*. Weinheim: Wiley-VCH; 2008. p. 373–421.
- [36] Carothers WH. *J Am Chem Soc* 1929;51:2548–59.
- [37] Gilbert RG, Hess M, Jenkins AD, Jones RG, Kratochvil P, Stepto RFT, et al. *Pure Appl Chem* 2009;81(2):351–3.
- [38] Higaki Y, Otsuka H, Takahara A. *Polymer* 2006;47(11):3784–91.
- [39] Hawker CJ, Bosman AW, Harth E. *Chem Rev* 2001;101(12):3661–88.
- [40] Colomines G, Otazaghine B, Boyer C, Monge S, Robin J-J. *J Polym Sci. Part A Polym Chem* 2007;46(2):433–43.
- [41] Colomines G, Robin J-J, Tersac G. *Polymer* 2005;46(10):3230–47.
- [42] Li D, Sha K, Li Y, Liu X, Wang W, Wang S, et al. *Polym Bull* 2006;56(2–3):111–7.
- [43] Sha K, Li D, Li Y, Ai P, Liu X, Wang W, et al. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2006;44(10):3393–9.
- [44] Echegoyen L, Echegoyen LE. *Acc Chem Res* 1998;31(9):593–601.
- [45] de Boer B, Stalmach U, Nijland H, Hadziioannou G. *Adv Mater* 2000;12(21):1581–3.
- [46] Stalmach U, de Boer B, Videlat C, van Hutten PF, Hadziioannou GJ. *Am Chem Soc* 2000;122(23):5464–72.
- [47] de Boer B, Stalmach U, Melzer C, Hadziioannou G. *Synth Met* 2001;121(1–3):1541–2.
- [48] de Boer B, Stalmach U, van Hutten PF, Melzer C, Krasnikov VV, Hadziioannou G. *Polymer* 2001;42(21):9097–109.
- [49] Stalmach U, De Boer B, Post AD, Van Hutten PF, Hadziioannou G. *Angew Chem Int Ed* 2001;40(2):428–30.
- [50] Van der Veen MH, De Boer B, Stalmach U, Van de Wetering KJ, Hadziioannou G. *Macromolecules* 2004;37(10):3673–84.
- [51] Barrau S, Heiser T, Richard F, Brochon C, Ngov C, van de Wetering K, et al. *Macromolecules* 2008;41(7):2701–10.
- [52] Brochon C, Sary N, Mezzenga R, Ngov C, Richard F, May M, et al. *Appl Polym Sci* 2008;110(6):3664–70.
- [53] Kretzschmann H, Meier H. *J Prakt Chem/Chem-Ztg* 1994;336(3):247–54.
- [54] Klaerner G, Lee JJ, Lee VY, Chan E, Chen JP, Nelson A, et al. *Chem Mater* 1999;11(7):1800–5.
- [55] Lee J-I, Klaerner G, Miller RD. *Chem Mater* 1999;11(4):1083–8.
- [56] Lu S, Fan Q-L, Chua S-J, Huang W. *Macromolecules* 2003;36(2):304–10.
- [57] Lu S, Fan Q-L, Liu S-Y, Chua S-J, Huang W. *Macromolecules* 2002;35(27):9875–81.
- [58] Lu S, Liu T, Ke L, Ma D-G, Chua S-J, Huang W. *Macromolecules* 2005;38(20):8494–502.
- [59] Qiang L, Ma Z, Zheng Z, Yin R, Huang W. *Macromol Rapid Commun* 2006;27(20):1779–86.
- [60] Ma Z, Qiang L, Zheng Z, Wang Y, Zhang Z, Huang W. *J Appl Polym Sci* 2008;110(1):18–22.
- [61] Xiao X, Fu Y-Q, Zhou J-J, Bo Z-S, Li L, Chan C-M. *Macromol Rapid Commun* 2007;28(9):1003–9.
- [62] Edmondson S, Osborne VL, Huck WTS. *Chem Soc Rev* 2004;33(1):14–22.
- [63] Noiset O, Henneuse C, Schneider Y-J, Marchand-Brynaert J. *Macromolecules* 1997;30(3):540–8.
- [64] Yameen B, Alvarez M, Azzaroni O, Jonas U, Knoll W. *Langmuir* 2009;25(11):6214–20.
- [65] Frisstrup CJ, Jankova K, Hvilsted S. *Polym Chem* 2010;1(10):1696–701.
- [66] Dong H-B, Xu Y-Y, Yi Z, Shi J-L. *Appl Surf Sci* 2009;255(21):8860–6.
- [67] Li L, Yan G, Wu JJ. *Appl Polym Sci* 2009;111(4):1942–6.
- [68] Qiu J, Zhang Y, Shen Y, Zhang Y, Zhang H, Liu J. *Appl Surf Sci* 2010;256(10):3274–80.
- [69] Qiu J-H, Zhang Y-W, Zhang Y-T, Zhang H-Q, Liu J-D. *J Colloid Interface Sci* 2011;354(1):152–9.
- [70] Meng J, Yuan J, Kang Y, Zhang Y, Du QJ. *Colloid Interface Sci* 2012;368(1):197–207.
- [71] Xu FJ, Zhao JP, Kang ET, Neoh KG, Li J. *Langmuir* 2007;23(16):8585–92.
- [72] Jin Z, Feng W, Zhu S, Sheardown H, Brash JL. *J Biomed Mater Res Part A* 2009;91A(4):1189–201.
- [73] Yameen B, Khan HU, Knoll W, Foerch R, Jonas U. *Macromol Rapid Commun* 2011;32(21):1735–40.
- [74] Zhu S, Xiao G, Yan D. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2001;39(17):2943–50.
- [75] Liu Y-L, Lin G-C, Wu C-S. *J Polym Sci. Part A Polym Chem* 2008;46(14):4756–65.
- [76] Zeng R, Chen Y, Zhou W, Xiao S, Xiao J, Song C. *J Mater Sci* 2010;45(6):1610–6.
- [77] Yi Z, Zhu L, Cheng L, Zhu B, Xu Y. *Polymer* 2012;53(2):350–8.
- [78] Radhakrishnan B, Chambon P, Cloutet E, Cramail H. *Colloid Polym Sci* 2003;281(6):516–30.
- [79] Yokoyama A, Miyakoshi R, Yokozawa T. *Macromolecules* 2004;37(4):1169–71.
- [80] Yokoyama A, Yokozawa T. *Macromolecules* 2007;40(12):4093–101.
- [81] Ajioka N, Suzuki Y, Yokoyama A, Yokozawa T. *Macromolecules* 2007;40(15):5294–300.
- [82] Yokozawa T, Asai T, Sugi R, Ishigooka S, Hiraoka S. *J Am Chem Soc* 2000;122(34):8313–4.
- [83] Sugi R, Yokoyama A, Furuyama T, Uchiyama M, Yokozawa T. *J Am Chem Soc* 2005;127(29):10172–3.
- [84] Masukawa T, Yokoyama A, Yokozawa T. *Macromol Rapid Commun* 2009;30(16):1413–8.
- [85] Masukawa T, Fujii S, Yokoyama A, Yokozawa T. *Polym Prepr* 2008;49(2):351–2.
- [86] Huang C-F, Yokoyama A, Yokozawa T. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2010;48(13):2948–54.
- [87] Huang C-F, Ohta Y, Yokoyama A, Yokozawa T. *Macromolecules* 2011;44(11):4140–8.
- [88] Kim YJ, Seo M, Kim SY. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2010;48(5):1049–57.
- [89] Ajioka N, Yokoyama A, Yokozawa T. *Macromol Rapid Commun* 2008;29(8):665–71.
- [90] Loewe RS, Khersonsky SM, McCullough RD. *Adv Mater* 1999;11(3):250–3.
- [91] Loewe RS, Ewbank PC, Liu J, Zhai L, McCullough RD. *Macromolecules* 2001;34(13):4324–33.
- [92] Osaka I, McCullough RD. *Acc Chem Res* 2008;41(9):1202–14.
- [93] Sheina EE, Liu J, Iovu MC, Laird DW, McCullough RD. *Macromolecules* 2004;37(10):3526–8.
- [94] Iovu MC, Sheina EE, Gil RR, McCullough RD. *Macromolecules* 2005;38(21):8649–56.
- [95] Miyakoshi R, Yokoyama A, Yokozawa T. *Macromol Rapid Commun* 2004;25(19):1663–6.
- [96] Jeffries-El M, Sauve G, McCullough RD. *Adv Mater* 2004;16(12):1017–9.
- [97] Jeffries-El M, Sauve G, McCullough RD. *Macromolecules* 2005;38(25):10346–52.
- [98] Stefan MC, Bhatt MP, Sista P, Magurudeniya HD. *Polym Chem* 2012;3(7):1693–701.
- [99] Iovu MC, Craley CR, Jeffries-El M, Krankowski AB, Zhang R, Kowalewski T, et al. *Macromolecules* 2007;40(14):4733–5.
- [100] Yang C, Lee JK, Heeger AJ, Wudl F. *J Mater Chem* 2009;19(30):5416–23.
- [101] Heo M, Kim J, Kim JY, Yang C. *Macromol Rapid Commun* 2010;31(23):2047–52.
- [102] Palaniappan K, Hundt N, Sista P, Nguyen H, Hao J, Bhatt MP, et al. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2011;49(8):1802–8.

- [103] Chen M, Moad G, Rizzardo E, Evans RA, and Haeussler M. 2009. WO 2009/155657.
- [104] Rajaram S, Armstrong PB, Kim BJ, Frechet JM. *J Chem Mater* 2009;21(9):1775–7.
- [105] Iovu MC, Jeffries-El M, Sheina EE, Cooper JR, McCullough RD. *Polymer* 2005;46(19):8582–6.
- [106] Rashid MH-O, Seo M, Kim SY, Gal Y-S, Park JM, Kim EY, et al. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2011;49(21):4680–6.
- [107] Craley CR, Zhang R, Kowalewski T, McCullough RD, Stefan MC. *Macromol Rapid Commun* 2009;30(1):11–6.
- [108] Sauve G, McCullough RD. *Adv Mater* 2007;19(14):1822–5.
- [109] Iovu MC, Jeffries-El M, Zhang R, Kowalewski T, McCullough RD. *J Macromol Sci Part A Pure Appl Chem* 2006;43(12):1991–2000.
- [110] Lee JU, Cirpan A, Emrick T, Russell TP, Jo WH. *J Mater Chem* 2009;19(10):1483–9.
- [111] Liu J, Sheina E, Kowalewski T, McCullough RD. *Angew Chem Int Ed* 2002;41(2):329–32.
- [112] Richard F, Brochon C, Leclerc N, Eckhardt D, Heiser T, Hadziioannou G. *Macromol Rapid Commun* 2008;29(11):885–91.
- [113] Zhang Q, Cirpan A, Russell TP, Emrick T. *Macromolecules* 2009;42(4):1079–82.
- [114] Kaul E, Senkovskyy V, Tkachov R, Bocharova V, Komber H, Stamm M, et al. *Macromolecules* 2010;43(1):77–81.
- [115] Mognier S-J, Brochon C, Cloutet E, Magnet S, Navarro C, Hadziioannou G. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2012;50(12):2463–70.
- [116] Mognier S-J, Brochon C, Cloutet E, Fleury G, Cramail H, Hadziioannou G. *Macromol Rapid Commun* 2012;33(8):703–9.
- [117] Tung Y-C, Wu W-C, Chen W-C. *Macromol Rapid Commun* 2006;27(21):1838–44.
- [118] Tian Y, Chen C-Y, Yip H-L, Wu W-C, Chen W-C, Jen AKY. *Macromolecules* 2010;43(1):282–91.
- [119] Lin S-T, Tung Y-C, Chen W-C. *J Mater Chem* 2008;18(33):3985–92.
- [120] Tung Y-C, Chen W-C. *React Funct Polym* 2009;69(7):507–18.
- [121] Wu W-C, Tian Y, Chen C-Y, Lee C-S, Sheng Y-J, Chen W-C, et al. *Langmuir* 2007;23(5):2805–14.
- [122] Wang R, Wang W-Z, Lu S, Liu T. *Macromolecules* 2009;42(14):4993–5000.
- [123] Wang W, Wang R, Zhang C, Lu S, T Liu. *Polymer* 2009;50(5):1236–45.
- [124] Kuo C-C, Tung Y-C, Lin C-H, Chen W-C. *Macromol Rapid Commun* 2008;29(21):1711–5.
- [125] Yamazaki Y, Ajioka N, Yokoyama A, Yokozawa T. *Macromolecules* 2009;42(3):606–11.
- [126] Yamazaki Y, Yokoyama A, Yokozawa T. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2012. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.26155>.
- [127] Park J, Moon M, Seo M, Choi H, Kim SY. *Macromolecules* 2010;43(19):8304–13.
- [128] Kolb HC, Finn MG, Sharpless KB. *Angew Chem Int Ed* 2001;40(11):2004–21.
- [129] Binauld S, Boisson F, Hamaide T, Pascault J-P, Drockenmuller E, Fleury E. *J Polym Sci Part A Polym Chem* 2008;46(16):5506–17.
- [130] Lluch C, Ronda JC, Galia M, Lligadas G, Cadiz V. *Biomacromolecules* 2010;11(6):1646–53.



Aurélie Sandeau (center) received in 2008 an engineering diploma from the Ecole Nationale Supérieure des Industries Chimiques de Nancy, France in the field of chemical and process engineering and obtained a Master's degree from the University of Stuttgart at the Institute of Polymer Technology. In 2012, she completed her PhD for Rhodia-Solvay and CNRS in macromolecular chemistry at Paul Sabatier University of Toulouse under the supervision of Prof. Mathias Destarac. Her research topics were focused on the synthesis and design of novel amphiphilic block copolymers from step-growth and RAFT/MADIX polymerizations and their evaluation as additives in the polymers blends transformation.

Stéphane Mazières (right) received his Ph.D. degree in 1994 from Paul Sabatier University of Toulouse, for works on germanium chemistry performed in Professor Jacques Satgé's Laboratory. In 1995 he carried out postdoctoral research at University of Colorado at Boulder with Pr. Josef Michl, working mainly on polysilanes. In 1997 he joined Pr. Guy Bertrand's group at the LCC in Toulouse, as a postdoctoral research associate and studied some particular aspects of carbene chemistry. Since 1998 he has been Assistant Professor at the Laboratory of Fundamental and Applied Heterochemistry (LHFA) in Toulouse. In 2007 he joined Pr Mathias Destarac when he started his group at LHFA. His current research interests include hetero-atom chemistry and RAFT/MADIX polymerization.

Mathias Destarac (left) is Professor of Chemistry at Paul Sabatier University of Toulouse. He received his PhD in 1997 from the University of Montpellier for his studies on controlled radical polymerization. He then got a postdoctoral fellow position in Pr. Matyjaszewski's group at Carnegie Mellon University in Pittsburgh, USA, where he focused his research work on atom transfer radical polymerization. He moved to Rhodia France in late 1998 to undertake the challenge of industrial research. His Rhodia research has mainly focused on developing the RAFT/MADIX polymerization. He left industry for academia in 2007 when he was appointed Professor of Chemistry at Paul Sabatier University of Toulouse. He started his own research group (Free-Radical Polymerization: Macromolecular Engineering and Architectures) in the Laboratory of Fundamental and Applied Heterochemistry (LHFA). His research interests are mostly related to RAFT/MADIX controlled radical polymerization, including the synthesis of controlled polymer architectures with specific properties (e.g. thermoresponsive, CO₂-philic, double hydrophilic, amphiphilic (co)polymers and polymeric precursors for core-shell nanohybrid materials). He published seventy scientific articles, contributed seven book chapters and was co-inventor for more than sixty patents.

Résumé : La mise en forme de poudre de PBT par voie extrusion en milieu fondu, de taille inférieure à 100 μm , est fondée sur l'utilisation d'un agent d'interface dont la typologie est sans conteste le paramètre principal du procédé d'obtention. Dans ce contexte, la polymérisation RAFT / MADIX a été utilisée pour accéder à de nouveaux agents d'interface de type copolymères amphiphiles à blocs de masse molaire, d'architecture et de composition contrôlées. Ces additifs originaux comprenant un bloc hydrophobe PBnA et différents blocs hydrophiles de type PVP, PDMAM ou PPEGA ont été préparés à une échelle de plusieurs centaines de grammes, avec pour vecteur de contrôle un unique agent de transfert de type xanthate. D'autre part, il a été démontré que l'association de mécanismes de polymérisation RAFT/MADIX et de polycondensation permettait d'accéder à des copolymères triblocs comprenant un bloc central PBT et des blocs externes polyacrylates ou polyacrylamides. L'auto-organisation de ces systèmes amphiphiles en milieu aqueux a été corrélée à leur structure macromoléculaire. Enfin, il a été établi que le comportement rhéologique et la structure chimique des agents retenus étaient les deux principaux leviers de contrôle de la morphologie des particules de PBT finalement obtenues.

Mots-clés : RAFT, MADIX, xanthate, copolymères à blocs, auto-assemblage, PBT, polycondensation, extrusion, mélange de polymères, poudre

Abstract: The preparation by melt-extrusion of PBT powder, smaller than 100 microns, is based on the use of an interface agent whose structure is undoubtedly the main parameter of the process. In this context, RAFT/MADIX polymerization was used to obtain new interface agents, defined as amphiphilic block copolymers, with well-controlled molecular weight, architecture and composition. These original additives comprising a PBnA hydrophobic block and different hydrophilic blocks such as PVP, PDMAM or PPEGA, were synthesized by using the same xanthate transfer agent at a hundred-gram-scale. Moreover, it was demonstrated that the combination of step-growth condensation and RAFT/MADIX polymerizations allowed to access to triblock copolymers comprising a PBT mid-block and polyacrylate or polyacrylamido outer blocks. The self-assembling properties of these amphiphilic systems in aqueous solution were correlated to their macromolecular structure. Finally, it was established that the rheological behavior and chemical structure of the selected agents were the main levers for controlling the obtained PBT particle morphology.

Keywords: RAFT, MADIX, xanthate, block copolymers, self-assemblies, PBT, step-growth condensation polymerization, extrusion, polymer blends, powder

Résumé : La mise en forme de poudre de PBT par voie extrusion en milieu fondu, de taille inférieure à 100 μm , est fondée sur l'utilisation d'un agent d'interface dont la typologie est sans conteste le paramètre principal du procédé d'obtention. Dans ce contexte, la polymérisation RAFT / MADIX a été utilisée pour accéder à de nouveaux agents d'interface de type copolymères amphiphiles à blocs de masse molaire, d'architecture et de composition contrôlées. Ces additifs originaux comprenant un bloc hydrophobe PBnA et différents blocs hydrophiles de type PVP, PDMAM ou PPEGA ont été préparés à une échelle de plusieurs centaines de grammes, avec pour vecteur de contrôle un unique agent de transfert de type xanthate. D'autre part, il a été démontré que l'association de mécanismes de polymérisation RAFT/MADIX et de polycondensation permettait d'accéder à des copolymères triblocs comprenant un bloc central PBT et des blocs externes polyacrylates ou polyacrylamides. L'auto-organisation de ces systèmes amphiphiles en milieu aqueux a été corrélée à leur structure macromoléculaire. Enfin, il a été établi que le comportement rhéologique et la structure chimique des agents retenus étaient les deux principaux leviers de contrôle de la morphologie des particules de PBT finalement obtenues.

Mots-clés : RAFT, MADIX, xanthate, copolymères à blocs, auto-assemblage, PBT, polycondensation, extrusion, mélange de polymères, poudre

Abstract: The preparation by melt-extrusion of PBT powder, smaller than 100 microns, is based on the use of an interface agent whose structure is undoubtedly the main parameter of the process. In this context, RAFT/MADIX polymerization was used to obtain new interface agents, defined as amphiphilic block copolymers, with well-controlled molecular weight, architecture and composition. These original additives comprising a PBnA hydrophobic block and different hydrophilic blocks such as PVP, PDMAM or PPEGA, were synthesized by using the same xanthate transfer agent at a hundred-gram-scale. Moreover, it was demonstrated that the combination of step-growth condensation and RAFT/MADIX polymerizations allowed to access to triblock copolymers comprising a PBT mid-block and polyacrylate or polyacrylamido outer blocks. The self-assembling properties of these amphiphilic systems in aqueous solution were correlated to their macromolecular structure. Finally, it was established that the rheological behavior and chemical structure of the selected agents were the main levers for controlling the obtained PBT particle morphology.

Keywords: RAFT, MADIX, xanthate, block copolymers, self-assemblies, PBT, step-growth condensation polymerization, extrusion, polymer blends, powder
