

N° d'ordre : 3650



THÈSE

PRÉSENTÉE A

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par Julien POLY

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : POLYMERES

Copolymérisation radicalaire réticulante contrôlée
Application à la synthèse de nanogels en présence de xanthates et modélisation

Directeur de thèse : Daniel Taton

Soutenue le : 17 novembre 2008

Devant la commission d'examen formée de :

M. Bernard BOUTEVIN	Professeur, Université de Montpellier - ENSCM	Rapporteur
M. Henri CRAMAIL	Professeur, Université Bordeaux 1	Président du jury
M. Dominique HOURDET	Professeur, Université Paris VI - ESPCI	Rapporteur
M. Jean-Pierre PASCAULT	Professeur Emérite, INSA de Lyon	Examineur
M. Daniel TATON	Professeur, Université Bordeaux 1	Examineur
M. James WILSON	Ingénieur, Rhodia	Examineur

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit ont été réalisés au Laboratoire de Chimie des Polymères Organiques (LCPO). Ils ont été cofinancés par Rhodia et l'Association Nationale de la Recherche et de la Technologie (ANRT). Je remercie tout d'abord Mathias Destarac de m'avoir proposé ce sujet de thèse. Je remercie ensuite Yves Gnanou, ex-directeur du LCPO, d'avoir accepté de m'accueillir dans son laboratoire. J'ai pleinement conscience d'y avoir bénéficié pendant 3 ans de conditions de travail d'une rare qualité. Je remercie à ce titre Henri Cramail, directeur actuel du LCPO, pour son attachement à assurer cet environnement épanouissant et enrichissant à chaque membre du laboratoire.

Je le remercie également pour l'intérêt qu'il a témoigné pour mon travail, notamment en présidant mon jury de thèse. Je tiens à remercier Dominique Hourdet, Professeur à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielle et Bernard Boutevin, Professeur à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, pour leur lecture attentive de ce manuscrit en qualité de rapporteurs. Merci à Jean-Pierre Pascault, Professeur Emérite à l'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, de m'avoir fait l'honneur d'examiner ce travail. Merci aussi à (D. ?) James Wilson, Ingénieur chez Rhodia, pour sa présence lors de ma soutenance et pour son suivi régulier et efficace de mes travaux.

Je tiens également à remercier celles et ceux avec qui j'ai eu l'occasion de collaborer durant ma thèse : Katerina Karagianni, Inigo Gonzalez, Nicolas Sanson et tout particulièrement Virginie Ponsinet, qui a toujours participé activement aux avancées de ce sujet.

Un immense merci à mon directeur de thèse, Daniel Taton, auprès de qui j'ai beaucoup appris au cours de ces trois années. Si nos caractères respectifs ont fait que nous avons un peu tâtonné (!) pour nous jauger au commencement de cette thèse, nous avons vite abouti ensuite à une relation de confiance et de respect mutuels, base des discussions constructives et des échanges fructueux que nous avons pu avoir ensemble. Daniel, merci pour ta disponibilité, ton enthousiasme et ton soutien. Merci aussi de m'avoir fait découvrir et laissé apprécier toutes les facettes du métier d'enseignant-chercheur. Si je souhaite aujourd'hui devenir maître de conférences, c'est en grande partie grâce à toi : en ce sens aussi tu es un « architecte » ! Reçois ici le témoignage de ma profonde gratitude et de mon amitié.

J'adresse mes remerciements les plus chaleureux à tous les membres du LCPO, qui contribuent, de part la diversité de leurs formations et de leurs origines géographiques et culturelles, au dynamisme, à la richesse et à l'émulation qui règnent dans le laboratoire. Plus

particulièrement et pour tous ces bons moments passés avec eux, au LCPO ou ailleurs, j'adresse mes remerciements amicaux :

- *aux « anciens du NI-18 » : Olivier, Maude, Cheng, Charles (en fait, il n'était pas parti : il se cachait juste au 2^e étage) puis Virginie, la végétarienne sanguinaire !*
- *aux « nouveaux du NI-18 » : Mr Pistoche et Miss Pistache, alias Matthieu (Yop !) et Chantal, la danseuse orientale*
- *à Nico, ou « Guitounet chéri » en libanais...*
- *à Flu : Du wirst immer ein Berliner in meinem Herzen !*
- *à Anne-Claire, le cordon-bleu bigouden, et à Cédric, le seul Breton qui n'aime ni le poisson ni l'alcool...*
- *à Antoine, le skieur jamaïcain, et à Marie-Hélène, la stroumpfette volubile, partis en Australie pour adopter un wombat, et plus si affinités...*
- *à Willy, le Capsylvain « qui ne laisse pas que des pièces » mais aussi plein de bons souvenirs !*
- *à Romain, un Jurassien parti se réchauffer au Canada*
- *aux autres « J » de l'équipe DT : Jian (JH), Jean Raynaud (JR), la star des carbènes qui réalise toutes ses synthèses sans doublure, et Jérôme (JL), l'Alsacien qui parle plus volontiers du « bas du dos » que du Bas-Rhin !*
- *à tous les autres thésards, post-docs et stagiaires que j'ai eu plaisir à côtoyer : Fumi, Géraldine, Anne, Ben, Maryline, Mumtaz, Kari, Bertrand, Stéphanie, Hari, Julien, Aurélie, Dakshina, Stéphane, Aurélien, Matthieu G., Valentine, Morgane, Anne-Laure...*

Un merci particulier à Eric Papon pour m'avoir donné l'opportunité de prolonger mon séjour au LCPO et de découvrir ainsi de nouveaux aspects de la chimie des polymères, même si cela implique de travailler avec Manu !

Merci aux enseignants exceptionnels qui ont suscité et entretenu ma passion pour la chimie et ma vocation pour l'enseignement : M. Rivière, M. Martin, M. Brébec et M. Lalande.

Je remercie enfin ma famille et mes proches pour leur soutien continu et inconditionnel. Je mesure chaque jour la chance qui a été la mienne d'avoir évolué dans un environnement familial où la curiosité n'était pas un « vilain défaut » ! A mes parents : merci de m'avoir toujours donné les moyens de m'accomplir, y compris dans une voie qui peut parfois vous paraître obscure. Pourtant, je vous le répète : tout est de la chimie, y compris l'affection infinie que j'ai pour vous !

A mes parents,

A mon frère.

*« Les abeilles pilotent deçà delà les fleurs, mais elles
en font après le miel, qui est tout leur.»*

Montaigne

Sommaire

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS	14
INTRODUCTION GENERALE	20
CHAPITRE I	22
ANALYSE BIBLIOGRAPHIQUE : DU CONCEPT DE RAMIFICATION AU DEVELOPPEMENT DE LA COPOLYMERISATION RADICALAIRE RETICULANTE CONTROLEE	
INTRODUCTION	24
1 – TERMINOLOGIE ET NOMENCLATURE	25
1 – 1 – RAMIFICATIONS.....	25
1 – 2 – RESEAUX.....	25
1 – 3 – GELS.....	26
1 – 4 – RETICULATIONS.....	27
1 – 5 – NOMENCLATURE.....	28
2 – POLYMERISATIONS RAMIFIANTES	30
2 – 1 – POLYMERISATIONS RAMIFIANTES PAR ETAPES.....	32
2 – 1 – 1 - Polymérisation de type AB_x	32
2 – 1 – 2 - Copolymérisation de type $AB_x + AB$	33
2 – 1 – 3 - Copolymérisation de type $A_x + B_y$	34
2 – 2 – POLYMERISATIONS RAMIFIANTES PAR REACTION EN CHAINE.....	36
2 – 2 – 1 – Ramifications par transfert au polymère.....	36
2 – 2 – 2 – Ramifications par amorçage de chaînes latérales.....	39
2 – 2 – 3 – Copolymérisation réticulante.....	44
3 – SYNTHÈSE DE MICRORESEAUX PAR COPOLYMERISATION RETICULANTE	49
3 – 1 – LIMITATION DU NOMBRE DE CHAINES CONSTITUTIVES.....	51
3 – 1 – 1 – Effet de la concentration en réticulant.....	51
3 – 1 – 2 – Effet de la concentration des chaînes primaires.....	52
3 – 1 – 3 – Synthèses en émulsion.....	55
3 – 2 – LIMITATION DES RETICULATIONS INTERMOLECULAIRES.....	55
3 – 2 – 1 – Effet de la dilution.....	56
3 – 2 – 2 – Effet de la solvation.....	57
3 – 2 – 3 – Synthèses par précipitation.....	58
4 – COPOLYMERISATIONS RETICULANTES « VIVANTES/CONTROLEES »	60
4 – 1 – COPOLYMERISATIONS RETICULANTES IONIQUES « VIVANTES/CONTROLEES ».....	61
4 – 2 – COPOLYMERISATIONS RADICALAIRES RETICULANTES CONTROLEES.....	63
4 – 2 – 1 – NMP.....	63
4 – 2 – 2 – RAFT.....	64
4 – 2 – 3 – ATRP.....	67
CONCLUSION	72

CHAPITRE II	74
COPOLYMERISATION RADICALEIRE RETICULANTE CONTROLEE EN PRESENCE DE XANTHATE : APPLICATION A LA SYNTHESE DE NANOGELS « MODELES »	
INTRODUCTION	76
1 – NANOGELS DE POLYACRYLAMIDE	78
1 – 1 – EFFETS DES PARAMETRES DE COMPOSITION	81
1 – 1 – 1 – <i>Masses molaires</i>	81
1 – 1 – 2 – <i>Dimensions</i>	83
1 – 2 – SUIVI CINETIQUE	85
1 – 3 – EXTENSION DE CHAINES	91
2 – NANOGELS/MICROGELS DE POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE)	94
3 – NANOGELS DE POLY(ACETATE DE VINYLE)	100
3 – 1 – EFFETS DES PARAMETRES DE COMPOSITION	102
3 – 2 – SUIVI CINETIQUE	104
3 – 3 – CLIVAGE DES NŒUDS DE RETICULATION	109
3 – 4 – EXTENSION DE CHAINES	110
CONCLUSION	112
CHAPITRE III	114
SYNTHESE DE MACROMOLECULES RAMIFIEES A BASE DE POLY(ALCOOL VINYLIQUE) ET DE POLY(N-VINYLPYRROLIDONE) VIA MADIX	
INTRODUCTION	116
1 – SYNTHESE DE POLY(ALCOOL VINYLIQUE)S RAMIFIES EN REACTEUR FERME	118
2 – SYNTHESE DE POLY(ALCOOL VINYLIQUE)S RAMIFIES PAR UN PROCEDE SEMI-CONTINU	130
3 – SYNTHESE DE POLY(N-VINYLPYRROLIDONE)S RAMIFIES	136
CONCLUSION	139
CHAPITRE IV	140
ETUDE MECANISTIQUE DES COPOLYMERISATIONS RETICULANTES « VIVANTES/CONTROLEES » : MODELISATION, VALIDATION EXPERIMENTALE ET APPLICATIONS	
INTRODUCTION	142
1 – MODELISATION DES COPOLYMERISATIONS RETICULANTES « VIVANTES/CONTROLEES »	144
2 – EXPLOITATION	154
2 – 1 – EXPERIENCES PRELIMINAIRES	154
2 – 2 – MODELISATION DES EFFETS DES PARAMETRES DE COMPOSITION	155
2 – 3 – MODELISATION DES EFFETS DES CONSTANTES DE VITESSE	157
2 – 4 – APPLICATIONS	158
2 – 4 – 1 – <i>Composition et structure de nanogels de PAm</i>	158
2 – 4 – 2 – <i>Comparaison solution / miniémulsion</i>	160
2 – 4 – 3 – <i>Modulation de la densité de réticulation</i>	161

3 - POLYMOLECULARITE	164
3 – 1 – AMPLIFICATION DE LA POLYMOLECULARITE DES CHAINES	164
3 – 2 – DISTRIBUTION SPATIALE DES NŒUDS DE RETICULATION	165
3 – 3 – MULTIMODALITE D'ORIGINE MECANISTIQUE	166
CONCLUSION	169
CONCLUSION GENERALE	170
ANNEXES	174
PROCOLES EXPERIMENTAUX, TECHNIQUES DE CARACTERISATION ET CONDITIONS OPERATOIRES	174
1 – POLYMERISATIONS	176
1 – 1 – SYNTHÈSE DE POLY(AM-MBA)	176
1 – 2 – SYNTHÈSE DE POLY(NIPAM-MBA)	177
1 – 3 – SYNTHÈSE DE POLY(VAC-DVA)	178
1 – 4 – SYNTHÈSE DE POLY(VAC-TAT)	179
1 – 5 – SYNTHÈSE DE POLY(VAC-TTT)	179
1 – 6 – SYNTHÈSE DE POLY(VAC-DEGDVE)	179
1 – 7 – SYNTHÈSE DE POLY(VAC-TEGDVE)	180
1 – 8 – SYNTHÈSE DE POLY(NVP-TEGDVE)	180
1 – 8 – 1 – <i>Addition discontinue</i>	180
1 – 8 – 2 – <i>Addition semi-continue</i>	181
1 – 9 – EXPERIENCES D'EXTENSION	181
2 – SYNTHÈSES DE RETICULANTS	182
2 – 1 – 3,3'-(1,2-ETHANEDIYL)-BIS-(1-VINYLPYRROLIDIN-2-ONE)	182
2 – 2 – DIACETATE D'HEXA-1,5-DIEN-3,4-DIYLE	182
2 – 3 – DIVINYLDIPAMIDE	182
2 – 4 – DIALLYLDIPAMIDE	182
2 – 5 – 1,3,5-TRIALLYLOXYBENZÈNE	183
2 – 6 – « BISPHENOL A DIALLYLEETHER »	183
3 – SYNTHÈSES DE PVA	184
3 – 1 – METHANOLYSE DE POLY(VAC-DVA)	184
3 – 2 – METHANOLYSE DE POLY(VAC-TAT)	184
3 – 3 – HYDROLYSE HOMOGENE DE POLY(VAC-TTT)	184
3 – 4 – METHANOLYSE DE POLY(VAC-DEGDVE) ET POLY(VAC-TEGDVE)	184
4 – SUIVIS CINÉTIQUES	185
4 – 1 – SYNTHÈSE DE POLY(AM-MBA)	185
4 – 1 – 1 – <i>Dosage par CLHP</i>	185
4 – 1 – 2 – <i>Dosage par RMN ¹H</i>	186
4 – 2 – SYNTHÈSE DE POLY(VAC-DVA)	187
4 – 3 – METHANOLYSE DE POLY(VAC-DVA)	187
5 – CARACTÉRISATIONS	188
5 – 1 – RMN ¹ H	188
5 – 2 – CES AQUEUSE	188
5 – 3 – CES DANS LE THF	188
5 – 4 – CES DANS LE DMF	189
5 – 5 – CLHP	189
5 – 6 – DDL	189

Liste des abréviations

Liste des abréviations employées

AA : *acide acrylique*

ACP : *4,4'-azobis(acide 4-cyanopentanoïque)*

AIBN : *4,4'-azobis(isobutyronitrile)*

Am : *acrylamide*

AM : *acrylate de méthyle*

ATRP : *polymérisation radicalaire par transfert d'atome (« atom transfer radical polymerization »)*

CES : *chromatographie d'exclusion stérique*

CR : *copolymérisation réticulante*

CRR : *copolymérisation radicalaire réticulante*

CRRC : *copolymérisation radicalaire réticulante contrôlée*

CRVC : *copolymérisation réticulante « vivante/contrôlée »*

CLHP : *chromatographie liquide haute performance*

DDL : *diffusion dynamique de la lumière*

DEGDVE : *3,6,9-trioxaundéc-1,10-diène (« diéthylèneglycol divinyléther »)*

D_h : *diamètre hydrodynamique*

DLP : *double liaison pendante*

DMF : *diméthylformamide*

DNPA : *diffusion de neutrons aux petits angles*

DP : *degré de polymérisation*

DVA : *adipate de divinyle (« divinyl adipate »)*

DVB : *divinylbenzène*

DXPA : *diffusion de rayons X aux petits angles*

EGDA : *bisacrylate d'éthan-1,2-diyle (« éthylèneglycol diacrylate »)*

EGDMA : *bisméthacrylate d'éthan-1,2-diyle (« éthylèneglycol diméthacrylate »)*

GTP : *polymérisation par transfert de groupe (« group transfer polymerization »)*

HMPA : *méthacrylate de 2-hydroxypropyle (« hydroxypropyl methacrylate »)*

LCST : *température critique inférieure de démixtion (« low critical solution temperature »)*

MADIX : *« macromolecular design by interchange of xanthate »*

MBA : *N,N'-méthylènebisacrylamide*

MBROP : « *multibranching ring-opening polymerization* »

MMA : *méthacrylate de méthyle* (« *methyl methacrylate* »)

M_n : *masse molaire moyenne en nombre*

M_w : *masse molaire moyenne en masse*

NIPAm : *N-isopropylacrylamide*

NMP : *polymérisation contrôlée par les nitroxydes* (« *nitroxyde mediated polymerization* »)

NVP : *N-vinylpyrrolidone*

PAm : *polyacrylamide*

PE : *polyéthylène*

PNIPAm : *poly(N-isopropylacrylamide)*

PNVP : *poly(N-vinylpyrrolidone)*

POE : *poly(oxyde d'éthylène)*

PRC : *polymérisation radicalaire contrôlée*

PVA : *poly(alcool vinylique)* (« *poly(vinyl alcohol)* »)

PVAc : *poly(acétate de vinyle)* (« *poly(vinyl acetate)* »)

RAFT : *transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation* (« *reversible addition-fragmentation chain transfer* »)

RI : *indice de réfraction* (« *refractive index* »)

R_g : *rayon de giration*

RMN : *résonance magnétique nucléaire*

ROP : *polymérisation par ouverture de cycle* (« *ring opening polymerization* »)

SCVC : « *self-condensing vinyl copolymerization* »

SCVP : « *self-condensing vinyl polymerization* »

TAT : *2,4,6-tris(allyloxy)-1,3,5-triazine*

TEGDVE : *3,6,9,12-tétraoxatétradéc-1,13-diène* (« *triéthylèneglycol divinyléther* »)

TEMPO : *1-oxy-2,2,6,6-tétraméthylpiperidine* (« *2,2,6,6-tetramethylpiperidine 1-oxyl* »)

THF: *tétrahydrofurane*

TTT : *1,3,5-triallyl-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione*

UV: *ultraviolet*

VAc : *acétate de vinyle* (« *vinyl acetate* »)

Xa : *xanthate*

Introduction générale

Introduction générale

Avant que Staudinger ne propose le concept de macromolécule en 1925, de nombreux matériaux polymères avaient déjà été produits à l'échelle industrielle : le « celluloïd », développé par les frères Hyatt en 1870, la « galalithe », élaborée par Trillat en 1897 ou encore la « bakélite », créée par Baekeland en 1907. A l'époque, on ne savait pas que ces matériaux devaient principalement leurs propriétés de résistance mécanique ou thermique à leur structure en réseau. Aujourd'hui, c'est en connaissance de cause que la formation de telles structures est recherchée et nous pouvons mentionner, entre autres exemples d'applications, les « mousses polyuréthanes », les « résines époxydes » ou encore les « mastics silicones ».

La formation de structures en réseau implique la création de points de ramification. C'est au cours des années 1940-1950 que les chimistes ont véritablement pris conscience de l'importance des ramifications, en constatant qu'elles étaient susceptibles de modifier notablement les propriétés physiques des polymères. Ceci est illustré notamment par les travaux de Ziegler, qui mit au point en 1953 le procédé de synthèse du polyéthylène « haute densité », pratiquement exempt de ramifications.

Si des architectures polymères ramifiées en étoile ou en peigne ont ensuite été synthétisées dès les années 1960, il faut en réalité attendre les années 1970 et les travaux précurseurs de synthèse des premiers dendrimères pour qu'apparaisse le concept de « ramification contrôlée ».

Les architectures de type microgel se situent à la frontière entre les réseaux polymères et les macromolécules ramifiées solubles. Bien que le terme apparaisse dès 1934 dans les travaux de Staudinger et que la synthèse de microgels ait été intensivement étudiée depuis, le mécanisme de leur formation et le rôle des principaux paramètres réactionnels sont encore loin d'être parfaitement élucidés.

L'application récente des méthodologies de polymérisation « vivante/contrôlée » (ionique ou radicalaire) a révélé des possibilités nouvelles pour la synthèse de ce type d'architecture, notamment en permettant d'atteindre des dimensions de quelques nanomètres seulement. Dans ses recommandations de terminologie, l'IUPAC vient d'introduire le terme nanogel pour désigner cette nouvelle classe de macromolécules.

Des travaux précurseurs de synthèse de nanogels/microgels par copolymérisation radicalaire réticulante contrôlée, utilisant les xanthates comme agents de transfert réversibles, avaient été réalisés dès 2003 dans la cadre d'une collaboration entre le Centre de Recherches et de Technologies d'Aubervillers (CRTA) de Rhodia et le Laboratoire de Chimie des

Polymères Organiques (LCPO). Ces travaux visaient à développer une méthodologie alternative de synthèse de macromolécules en étoile par une voie divergente, consistant en l'extension de « cœurs réticulés » de type nanogels/microgels. Cette étude a rapidement fait ressortir l'intérêt que représentait à part entière l'accès par voie radicalaire contrôlée à cette dernière classe d'architectures polymères. Cette thèse a été motivée par la volonté d'accéder à une meilleure compréhension du mécanisme de formation des structures de type nanogels/microgels par voie radicalaire contrôlée en présence de xanthate. Un autre objectif a été d'appliquer ensuite cette méthodologie à la synthèse de différentes familles de nanogels « fonctionnels ».

Après quelques précisions terminologiques et discussions sémantiques, le **chapitre I** présente les principales voies d'accès aux architectures polymères ramifiées. Pour chacune, l'accent est mis sur les spécificités topologiques des produits obtenus. Une attention particulière est portée aux copolymérisations réticulantes, pour lesquelles le rôle des différents paramètres-clés est expliqué à partir d'exemples tirés de la littérature. Cette étude met notamment en lumière les avantages de la voie radicalaire contrôlée, outil méthodologique employé pour ce travail de thèse, pour la synthèse de structures de type nanogel/microgel.

A travers l'étude de systèmes modèles contrôlés en présence de xanthate, à base d'acrylamide, de N-isopropylacrylamide et d'acétate de vinyle, le **chapitre II** illustre et complète les discussions menées au cours de l'analyse bibliographique. Les effets des principaux paramètres réactionnels y sont étudiés, permettant d'établir les conditions expérimentales nécessaires à l'obtention de structures de type nanogel et validant l'intérêt du contrôle de la réaction quant à la régularité des structures formées.

Le **chapitre III** est dédié à une étude plus appliquée portant sur le développement d'une voie de synthèse originale de nanogels/microgels de poly(alcool vinylique), issus de la méthanolyse de précurseurs nanogels/microgels de poly(acétate de vinyle) synthétisés par copolymérisation radicalaire réticulante contrôlée en présence de xanthate. Le protocole mis en œuvre est également adapté à la synthèse de nanogels/microgels de poly(N-vinylpyrrolidone).

Dans le **chapitre IV**, nous développons une modélisation cinétique des copolymérisations réticulantes « vivantes/contrôlées », destinée à rendre compte des tendances dégagées expérimentalement mais aussi à prévoir la structure interne des produits synthétisés.

Les protocoles expérimentaux, les techniques de caractérisation et les conditions opératoires sont présentés en **annexe**.

Chapitre I

***Analyse bibliographique : du concept
de ramification au développement de la
copolymérisation radicalaire réticulante
contrôlée***

Introduction

Le comportement macroscopique des matériaux polymères dépend foncièrement des propriétés physico-chimiques des macromolécules qui les constituent à l'échelle microscopique. Pour moduler ces propriétés, le chimiste dispose de deux alternatives.

La première consiste à modifier la **composition** des macromolécules, en jouant sur la nature, le nombre et l'agencement des unités monomères le long des chaînes. Le caractère hydrophile ou hydrophobe, la température de transition vitreuse, la conductivité électrique, la dégradabilité, les propriétés complexantes etc. sont autant de caractéristiques qui pourront ainsi être adaptées.

La seconde consiste à modifier l'**architecture** des macromolécules. Entre autres exemples, on peut rappeler que les propriétés mécaniques d'un élastomère sont affectées par sa densité de réticulation ou encore que, à masses molaires et concentrations identiques, la viscosité d'une solution de macromolécules est plus faible pour des espèces ramifiées que pour des homologues linéaires. La maîtrise de l'architecture générale des édifices macromoléculaires constitue donc assurément l'un des enjeux majeurs en science des polymères.

Après quelques rappels et précisions sémantiques, nous présenterons dans ce chapitre les différentes stratégies d'incorporation de points de ramification dans les chaînes polymères. Nous nous attacherons en particulier à décrire les topologies des architectures accessibles par chacune de ces méthodes, que nous illustrerons par des exemples tirés de publications significatives. Nous nous attarderons plus en détail sur les copolymérisations réticulantes radicalaires effectuées en présence d'un agent de contrôle, cette approche ayant fait précisément l'objet de ce travail de thèse.

1 – Terminologie et nomenclature

1 – 1 – Ramifications

A l'exception des macrocycles, toutes les architectures autres que linéaires sont caractérisées par la présence de **points de ramification**¹ dans le squelette macromoléculaire. Selon l'IUPAC,^{2,3} un point de ramification est défini comme étant un « *point d'une chaîne sur lequel est fixée une branche* », ⁴ c'est-à-dire un « *substituant oligomère ou polymère* ». ⁴ Soulignons dès à présent que cette définition est purement topologique, le mot « point » pouvant tout aussi bien désigner un atome qu'un groupe d'atomes. Comme nous le verrons plus loin, une telle définition ne permet pas toujours de décrire la structure des macromolécules ramifiées de manière univoque.

La figure 1 regroupe quelques architectures usuelles de macromolécules ramifiées, telles que les macromolécules « **en étoile** » (ou étoiles polymères) qui ne comportent qu'un seul point de ramification. A partir de ces illustrations, nous pouvons introduire le **degré de ramification** comme étant le nombre de branches émergeant d'un point de ramification. Une structure « **en peigne** » sera par exemple caractérisée par la présence de plusieurs points de ramification de degré 3 le long d'une chaîne principale. La figure I-1 fait également apparaître une sous-classe topologique que nous qualifierons de macromolécules « **en réseau** » et dont la structure comporte des cycles. En d'autres termes, ces composés se caractérisent par l'existence d'au moins deux unités constitutives reliées par au moins deux trajets différents à travers la structure de la macromolécule.

1 – 2 – Réseaux

A notre connaissance, il n'a pas encore été proposé de terme général officiel pour désigner les macromolécules en réseau, bien que l'IUPAC^{2,3} définisse à différentes échelles des catégories particulières de structures polymères comportant des cycles. Un **réseau**⁵ est ainsi défini comme une « *macromolécule très ramifiée dans laquelle chaque unité constitutive est connectée à chacune des autres unités et aux limites de la phase macroscopique par plusieurs trajets à travers la macromolécule* ». ⁴ Un « *polymère composé d'un ou plusieurs*

¹ *Branch point* en anglais.

² IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2287-2311.

³ IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **2007**, 79, 1801-1829.

⁴ Traductions proposées en 2004 par la commission enseignement du GFP d'après la référence n°2.

⁵ *Network* en anglais.

réseaux »⁴ est qualifié de **réseau polymère**.⁶ Le terme **microréseau**⁷ est également introduit² et a récemment été redéfini³ comme un « *réseau polymère ayant des dimensions comprises entre 1 nm et 1 µm* ». ⁸ Signalons enfin qu'un « *point de ramification dans un réseau* » peut aussi être appelé **point de jonction**.^{4,8}

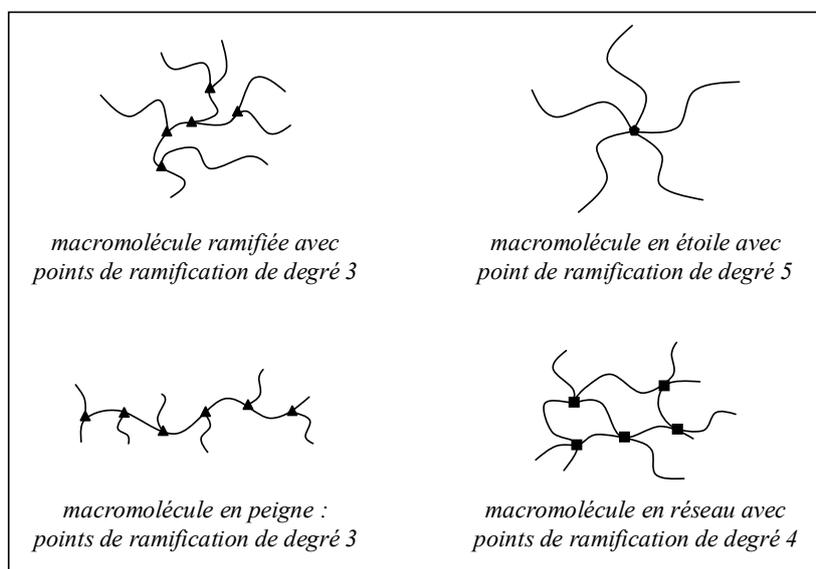


Figure I-1. Exemples de macromolécules ramifiées.

1 – 3 – Gels⁹

Un **gel** est défini, en fonction de ses caractéristiques structurales, comme « *un réseau polymère, entièrement gonflé par un liquide* ». ⁸ Par analogie, le terme **microgel** avait été introduit comme étant un « *microréseau gonflé par un liquide* ». ⁴ Une nouvelle définition, plus générale, a récemment été énoncée⁸ : « *particule de gel de morphologie quelconque ayant un diamètre équivalent compris approximativement entre 0,1 µm et 100 µm* ». Une particule de gel de taille inférieure est qualifiée de **nanogel**, terme dorénavant recommandé par l'IUPAC pour désigner une « *particule de gel de morphologie quelconque ayant un diamètre équivalent compris approximativement entre 1 nm et 100 nm* ». ⁸

La définition récente du terme nanogel et la distinction faite avec le terme microgel sont pleinement justifiées si l'on garde à l'esprit qu'un écart d'un facteur 10 en diamètre correspond à un écart d'un facteur 1000 en volume. En termes statistiques, les conséquences sont alors évidentes quant à la polymolécularité apparente de la population de

⁶ Synonyme : polymère réticulé ; *polymer network* ou *network polymer* en anglais.

⁷ *Micronetwork* en anglais.

⁸ Traductions proposées d'après la référence n°3.

⁹ Hourdet, D. *Initiation à la Chimie et à la Physico-Chimie Macromoléculaires*, Vol.12 **2001**; GFP; Chap. 6.

macromolécules considérée : le fait qu'une macromolécule possède un point de ramification (ou une chaîne) de plus ou de moins n'aura pas les mêmes répercussions selon que le nombre moyen de points de ramification (ou de chaînes) par objet vaut 5 ou 5000 ! Des nanogels/microgels de dimensions très dissemblables devront être distingués pour les mêmes raisons. Cette terminologie a donc le mérite d'attirer l'attention sur la dépendance des dispersités de tailles et de morphologies à l'égard de l'échelle des macromolécules considérées.

1 – 4 – Réticulations

Les définitions données jusqu'ici font exclusivement référence à la structure finale des produits, indépendamment de leur mécanisme de formation. L'usage du terme **réticulation**¹⁰ doit être réservé quant à lui à la désignation d'une « *réaction sur des sites ou des groupes appartenant à des macromolécules existantes ou [une] interaction entre macromolécules existantes, résultant en la formation d'une petite région d'une macromolécule d'où partent au moins quatre chaînes* » (voir note I-1).^{4,8} La petite région ainsi formée est qualifiée de **pont**^{4,11} et peut être « *un atome, un groupe d'atomes ou un nombre de points de ramification reliés par des liaisons, des groupes d'atomes ou des chaînes oligomères* ». ^{4,8} L'expression « **nœud de réticulation** » est aussi fréquemment rencontrée¹² et nous la préférons au terme commun « pont », notamment parce qu'elle contribue à former une terminologie cohérente, par analogie avec les termes anglophones.^{10,11} Des termes complémentaires seront introduits dans le paragraphe 2-2-3.

Une lecture stricte de la définition énoncée pourrait restreindre l'usage du terme réticulation à des réactions de pontage entre espèces préalablement synthétisées, excluant notamment les (co)polymérisations par réaction en chaîne faisant intervenir un monomère multiéthylénique. Néanmoins, celles-ci procèdent également par pontage, via la consommation de doubles liaisons pendantes entre espèces propageantes, jouant le rôle des « macromolécules existantes » évoquées dans la définition. Nous entendons donc le terme dans une acception plus large que celui de pontage entre espèces préformées pour y inclure celui de pontage entre espèces en formation. L'usage assez répandu du terme « post-réticulation » pour désigner le premier cas nous conforte dans ce choix.

Le concept de réticulation implique des considérations mécanistiques et la formation de structures ramifiées, mais pas nécessairement en réseau. Pourtant, l'expression « polymère réticulé » est étrangement synonyme de « réseau polymère »,^{4,6} alors que la formation de telles structures n'implique pas nécessairement des réactions de réticulation. Un remaniement de ces terminologies serait donc souhaitable.

Note I-1. Concept de réticulation : interprétation de la définition et commentaires.

¹⁰ Crosslinking en anglais.

¹¹ Crosslink en anglais.

¹² Fontanille, M.; Gnanou, Y. *Chimie et Physico-chimie des Polymères* **2005**; Dunod ; Chap. 3.

1 – 5 – Nomenclature

Deux systèmes de nomenclature coexistent pour décrire les macromolécules : celle basée sur la constitution des produits et celle basée sur les réactifs utilisés.^{13,14} L'IUPAC a publié en 1997 des recommandations de nomenclature pour les macromolécules non linéaires relative à la deuxième approche.¹⁵ Elle préconise d'utiliser les abréviations « *branch* », « *net* » ou « *μ-net* », respectivement, pour les molécules polymères ramifiées, pour les réseaux ou pour les microréseaux, soit comme préfixe, soit comme connecteur logique. Les noms des monomères introduisant des unités de ramification ou des nœuds de réticulation sont introduits par le connecteur « *ν* » ; néanmoins, cette précision peut être omise si la fraction molaire correspondante est « suffisamment faible ». Par analogie avec la distinction entre nanogels et microgels, il serait souhaitable de restreindre la gamme de dimensions désignées par le terme microréseau en introduisant celui de « nanoréseau ». L'introduction d'une abréviation supplémentaire serait alors nécessaire.

Exemples en utilisant les abréviations anglophones (figure I-2) :

- Exemple 1 : ***branch-polystyrène-ν-divinylbenzène*** : macromolécule ramifiée à base de styrène et de divinylbenzène (DVB), contenant une fraction molaire « importante » de DVB.
- Exemple 2 : ***net-polyacrylamide*** : réseau polymère à base d'acrylamide contenant une fraction molaire « faible » de réticulant.
- Exemple 3 : ***μ-net-polyacrylamide-ν(N,N'-méthylènebisacrylamide)*** : microréseau polymère à base d'acrylamide et de N,N'-méthylènebisacrylamide (MBA), contenant une fraction molaire « importante » de MBA.

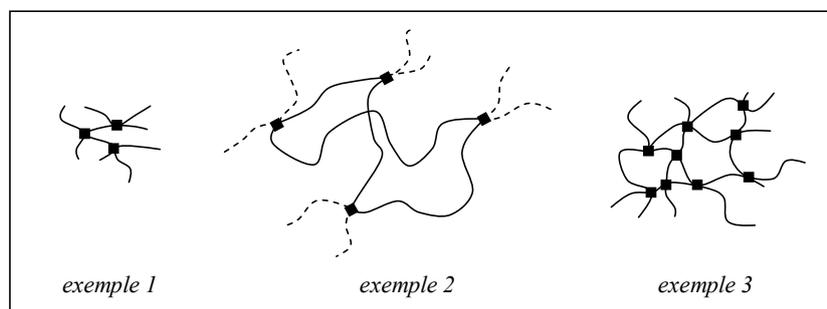


Figure I-2. Exemples de nomenclatures de macromolécules ou polymères ramifiés : illustrations.

¹³ Un exemple classique : poly(éthylèneglycol) = poly(oxyde d'éthylène).

¹⁴ Wilks, E. S. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, 25, 9-100.

¹⁵ IUPAC, *Pure Appl. Chem.* **1997**, 69, 2511-2521.

Signalons dès à présent qu'aucun des articles que nous citerons dans ce chapitre n'utilise ces recommandations ! Cela est certainement dû au fait qu'elles peuvent être redondantes avec l'emploi de termes renseignant déjà sur la structure des produits (ex. : nanogel, macromolécule hyperramifiée, polymère réticulé...). Nous pensons en effet qu'elles ne sont pas nécessaires dès lors que la structure des macromolécules considérées est précisée ; nous préférons ainsi « microgel de polystyrène » à « μ -*net*-polystyrène- ν -divinylbenzène solvato » !

L'évocation des réactions de réticulation a permis d'entrevoir quelques-unes des réactions permettant d'accéder à des architectures ramifiées. Ces réactions vont être exposées en détail dans la partie suivante.

2 – Polymérisations ramifiantes

La formation de structures polymères ramifiées peut être obtenue par deux approches distinctes. La première implique les **post-réticulations**, réactions entre macromolécules ou polymères préalablement synthétisés, contribuant à la formation d'espèces de plus hautes masses molaires ou à la formation de structures en réseau.¹⁶ Nous n'étudierons pas ici ces réactions. Dans la seconde méthodologie, les points de ramification sont créés par des réactions de polymérisation, que nous proposons de regrouper sous le terme générique de **polymérisations ramifiantes**.¹⁷ Cette partie présente les différentes voies permettant d'introduire ce caractère ramifiant à partir d'un schéma de « polymérisation linéaire ».

Il existe deux catégories de polymérisations : les **polymérisations par étapes** et les **polymérisations en chaîne**. Une polymérisation par étapes est une « *polymérisation dans laquelle la croissance des chaînes polymères procède par des réactions de condensation [respectivement d'addition] entre molécules de tous degrés de polymérisation* »⁴ ; on parle alors de polycondensation (respectivement de polyaddition). La figure I-3 présente les deux types de polymérisations par étapes conduisant à des macromolécules linéaires, A et B désignant ici des fonctions chimiques antagonistes réagissant par condensation (respectivement par addition). Elle présente également les réactions analogues permettant de former des points de ramification. Celles-ci impliquent nécessairement l'emploi d'un (co)monomère de valence¹⁸ strictement supérieure à 2.¹⁹ Nous qualifierons ces réactions de **(co)polymérisations ramifiantes par étapes**.

Une polymérisation en chaîne est définie comme étant une « *réaction en chaîne dans laquelle la croissance d'une chaîne polymère procède exclusivement par réaction entre le monomère et le site réactif de la chaîne polymère avec régénération d'un site réactif de même nature que le précédent à la fin de chaque étape de croissance* ».⁴ La figure I-4 présente les quatre voies possibles de modification du schéma « classique » de polymérisation en chaîne pour que des points de ramification soient générés au cours de celle-ci : (1) transfert au polymère ; (2) amorçage de chaînes latérales ; (3) polymérisation de macromonomères et (4) consommation d'un groupe polymérisable pendant porté par une autre chaîne.

¹⁶ La vulcanisation est un exemple de post-réticulation.

¹⁷ L'expression « *branching polymerization* » peut être rencontrée dans plusieurs publications.

¹⁸ La valence d'un monomère est le nombre de liaisons qu'il peut créer par polymérisation (voir note I-2 p. 39).

¹⁹ Une unité monomère créée par la consommation d'un monomère de valence strictement supérieure à 2 est qualifiée d'**unité de ramification** si elle contribue à la formation d'un point de ramification. Le degré de ramification maximal d'une unité de ramification est donc égal à la valence du monomère dont celle-ci est issue (voir note I-2 p. 39).

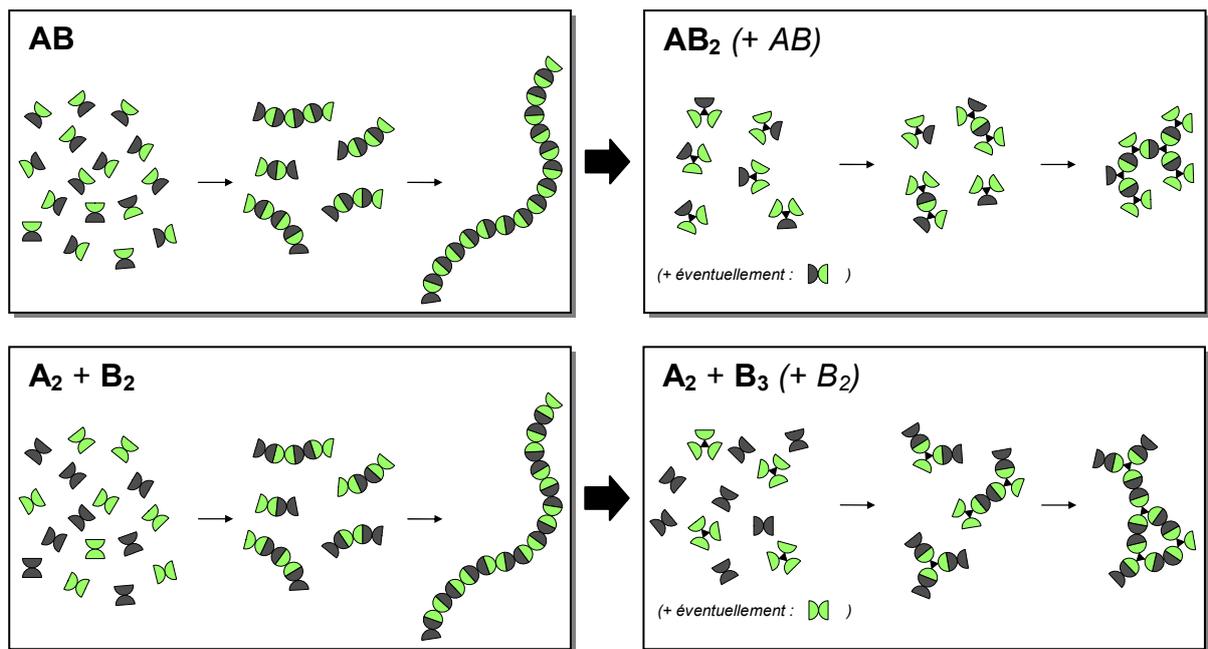


Figure I-3. (Co)polymérisations par étapes et (co)polymérisations ramifiantes par étapes.

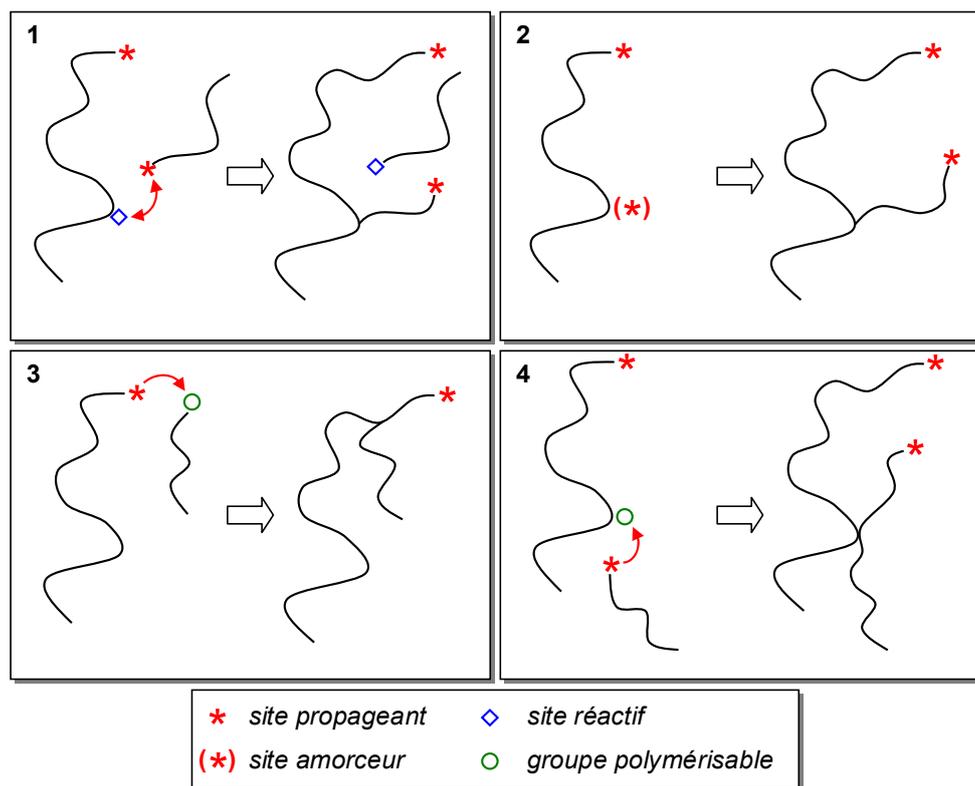


Figure I-4. Introductions de ramifications dans un schéma de polymérisation en chaîne.

Il est à noter que les mécanismes décrits par les schémas (1), (2) et (4) ne répondent plus à la définition de polymérisation en chaîne donnée plus haut, soit parce que la croissance des chaînes ne procède pas exclusivement par consommation du monomère, soit parce qu'une

chaîne possède plusieurs centres actifs. Il ne serait donc pas approprié de parler de polymérisation en chaîne ramifiante pour chacune de ces approches, mais plutôt de **polymérisation ramifiante par réaction en chaîne**. Quant à l'approche (3), il s'agit formellement d'une extension du concept de polymérisation en chaîne à la polymérisation de macromonomères.²⁰ Nous ne développerons pas cette approche dans ce chapitre. Signalons néanmoins qu'il s'agit d'une méthode de choix pour la synthèse de macromolécules « en peigne » ou greffées *via* la méthode dite « grafting through ».²¹ Couplée à l'approche (4), il s'agit également de l'une des voies d'accès à la synthèse d'architectures en étoile.²² La synthèse précise de telles architectures nécessite celle préalable de macromonomères de structure bien définie, *via* des polymérisations « vivantes/contrôlées ».²³

Plus généralement, nous verrons que les mécanismes des réactions traitées dans le paragraphe 2-2, traitant des polymérisations ramifiantes par réaction en chaîne, se ramènent tous à l'un de ces 4 schémas ou à une combinaison de plusieurs d'entre eux.

2 – 1 – Polymérisations ramifiantes par étapes

2 – 1 – 1 - Polymérisation de type AB_x

AB_x désigne ici un comonomère possédant x fonctions de type B, avec $x \geq 2$. Dans ce cas, il n'est pas possible d'obtenir des macromolécules en réseau. En effet, la topologie des macromolécules synthétisées est strictement divergente (le nombre de bouts de chaînes augmente à chaque unité de ramification créée) et les structures formées ne peuvent contenir au plus qu'un cycle, qui impliquerait une réaction entre l'unique fonction A appelée « point focal » et l'une des fonctions B terminales (figure I-5). Les molécules polymères hautement ramifiées ainsi obtenues, qui peuvent être considérées d'un point de vue topologique comme des dendrimères²⁴ très irréguliers, sont qualifiées de **macromolécules hyperramifiées**.^{25,26,27,28,29}

²⁰ Ito, K. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *4*, 581-620.

²¹ Sumerlin, B. S.; Matyjaszewski, K. *Macromolecular Engineering, Vol. 2* **2007**; Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., Eds.; Wiley; Chap. 10.

²² Taton, D. *Macromolecular Engineering, Vol. 2* **2007**; Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., Eds.; Wiley; Chap. 8.

²³ Boutevin, B.; Boyer, C.; David, G.; Lutz, P. *Macromolecular Engineering, Vol. 2* **2007**; Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., Eds.; Wiley; Chap. 2.

²⁴ Matthews, O. A.; Shipway, A. N.; Stoddart J. F. *Prog. Polym. Sci.* **1998**, *23*, 1-56.

²⁵ *Hyperbranched polymers* en anglais.

²⁶ Kim, Y. H. *J. Polym. Sci. Part A* **1998**, *36*, 1685-1698.

²⁷ Jikei, M.; Kakimoto, M. *Prog. Polym. Sci.* **2001**, *26*, 1233-1285.

²⁸ Gao, C.; Yan, D. *Prog. Polym. Sci.* **2004**, *29*, 183-275.

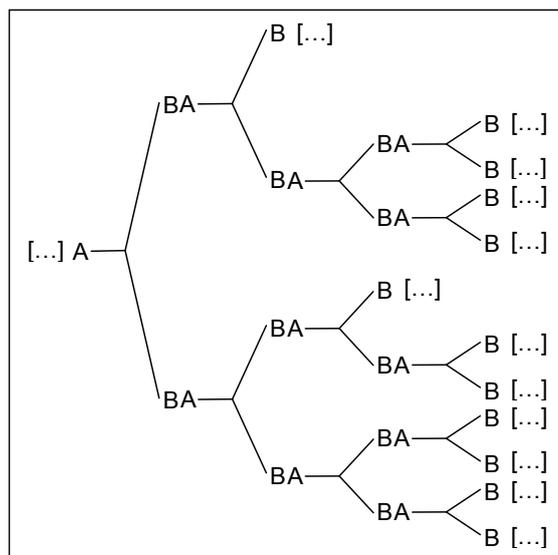


Figure I-5. Macromolécule hyperramifiée obtenue par polymérisation de type AB_2 .

Signalons ici que bien que Flory ait prédit dès 1952 la possibilité de préparer des macromolécules hyperramifiées par cette voie,³⁰ ce n'est qu'en 1987 que Kim a décrit le premier véritable exemple de synthèse.^{31,32}

2 – 1 – 2 - Copolymérisation de type $AB_x + AB$

Des structures « hautement » ramifiées peuvent également être obtenues en copolymérisant un monomère de type AB_x avec un comonomère divalent de type AB . Les macromolécules ainsi obtenues sont là encore qualifiées d'hyperramifiées,²⁵⁻²⁹ mais il serait utile d'introduire une distinction sémantique avec les molécules décrites précédemment, pour lesquelles chaque unité monomère était une unité de ramification effective ou potentielle puisque la densité de ramification des structures obtenues ici est nécessairement plus faible (figure I-6).

²⁹ Voit, B. *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 2679-2699.

³⁰ Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2718-2723.

³¹ Kim, Y. H. *U.S. Pat.* 4857630 **1987**.

³² Kim, Y. H.; Webster, O. W. *Polym. Prepr.* **1988**, *29*, 310-311.

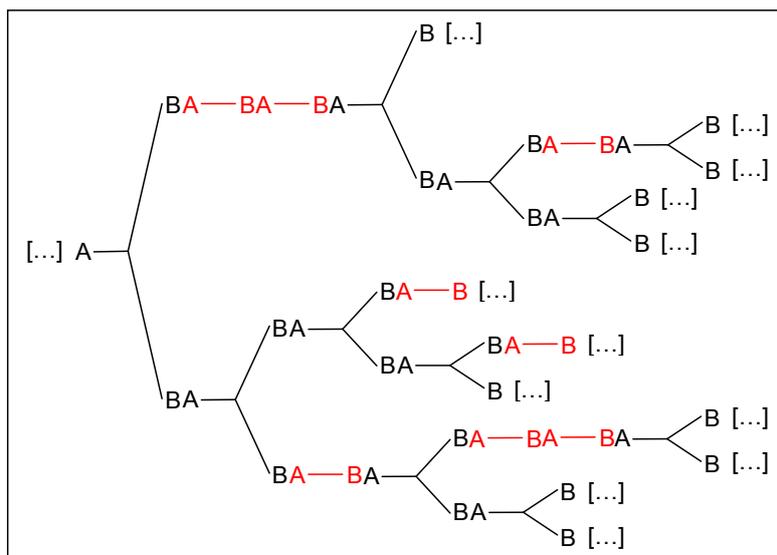


Figure I-6. Macromolécule ramifiée obtenue par copolymérisation de type $AB_2 + AB$.

2 – 1 – 3 - Copolymérisation de type $A_x + B_y$

Dans le cadre de cette voie de synthèse, les valences des 2 monomères sont supérieures à 2, dont l'une strictement. La formation de structures ramifiées en réseau est ici permise, de par la possibilité de créer des cycles (figures I-3 et I-7).

Etrangement, cette voie d'accès aux macromolécules ramifiées a été relativement peu explorée par rapport aux voies AB_x et $AB_x + AB$ décrites précédemment, alors que le système était également décrit par les théories de Flory^{33,34,35} et Stockmayer.^{36,37} On peut penser que cette méthodologie de synthèse de macromolécules ramifiées a été écartée dans un premier temps à cause de la possibilité de former des macrogels. Rappelons en outre que la théorie de Flory-Stockmayer ne prend pas en compte les réactions de cyclisations, ce qui rend le modèle peu prédictif pour ce type de réactions.

L'intérêt pour les réactions de type $A_x + B_y$ (essentiellement de type $A_2 + B_3$) s'est néanmoins accru ces dernières années.^{38,39,40,41,42,43,44} Plusieurs avantages sont avancés pour

³³ Flory, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3083-3090.

³⁴ Flory, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3091-3095.

³⁵ Flory, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 3096-3100.

³⁶ Stockmayer W. H. *J. Chem. Phys.* **1943**, *11*, 45-55.

³⁷ Stockmayer W. H. *J. Chem. Phys.* **1944**, *12*, 125-131.

³⁸ Emrick, T.; Chang, H. T.; Fréchet, J. M. J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 6380-6382.

³⁹ Jikei, M.; Chon, S. H.; Kakimoto, M.; Kawauchi, S.; Imase, T.; Watanebe, J. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2061-2064.

⁴⁰ Fang, J.; Kita, H.; Okamoto, K. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4639-4646.

⁴¹ Yan, D.; Gao, C. *Macromolecules* **2000**, *33*, 7693-7699.

⁴² Komber, H.; Voit, B.; Monticelli, O.; Russo, S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 5487-5493.

⁴³ Kricheldorf, H. R.; Vakhtangishvili, L.; Fritsch, D. *J. Polym. Sci. Part A* **2002**, *40*, 2967-2978.

⁴⁴ Lin, Q.; Long, T. E. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9809-9816.

justifier la pertinence de ces études, entre autres le fait que les fonctions antagonistes A et B ne sont pas présentes simultanément dans la même molécule de monomère. Cela exclut toute réaction prématurée des réactifs. Cette raison explique le manque de disponibilité commerciale de molécules de type AB_x , tandis que de nombreuses molécules commerciales constituent des couples de type $A_x + B_y$ potentiels. Le fait d'identifier ces polymérisations comme une voie de synthèse possible de macromolécules en réseau *via* la contribution des réactions de cyclisations a sans doute également contribué à cet essor, de nouveaux modèles ayant récemment été proposés afin de prédire les effets de ces réactions pour les systèmes de type $A_x + B_y$.⁴⁵

L'utilisation du qualificatif « hyperramifié » pour désigner les structures macromoléculaires obtenues par cette voie peut être discutable car si chaque unité de répétition est aussi une unité de ramification effective ou potentielle, leur topologie finale est néanmoins différente dès lors que des structures cycliques sont formées (figures I-7 et I-8). Des termes plus spécifiques tels que microréseaux ou microgels/nanogels, tenant compte d'autres caractéristiques des composés, peuvent donc être plus appropriés.

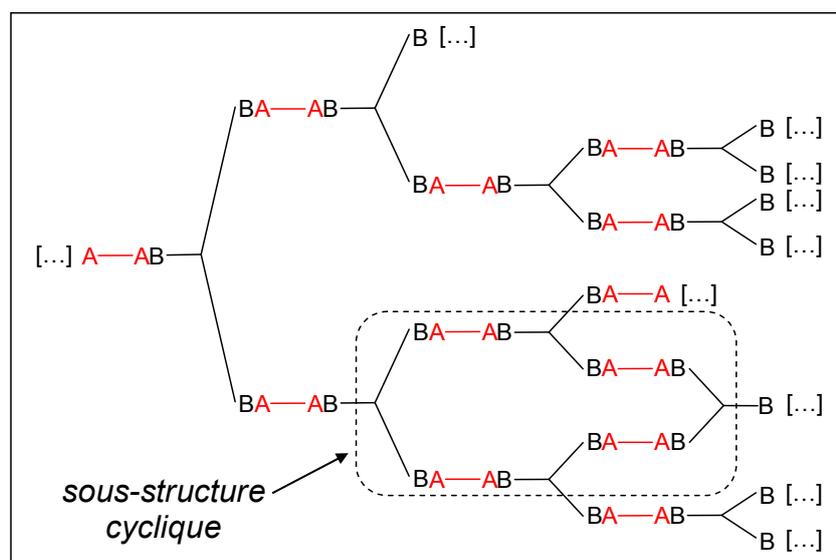


Figure I-7. Macromolécule ramifiée obtenue par copolymérisation de type $A_2 + B_3$: possibilité de former des cycles et donc des structures en réseau.

⁴⁵ Cail, J. I.; Stepto, R. F. T. *Polym. Bull.* **2007**, *58*, 15-25.

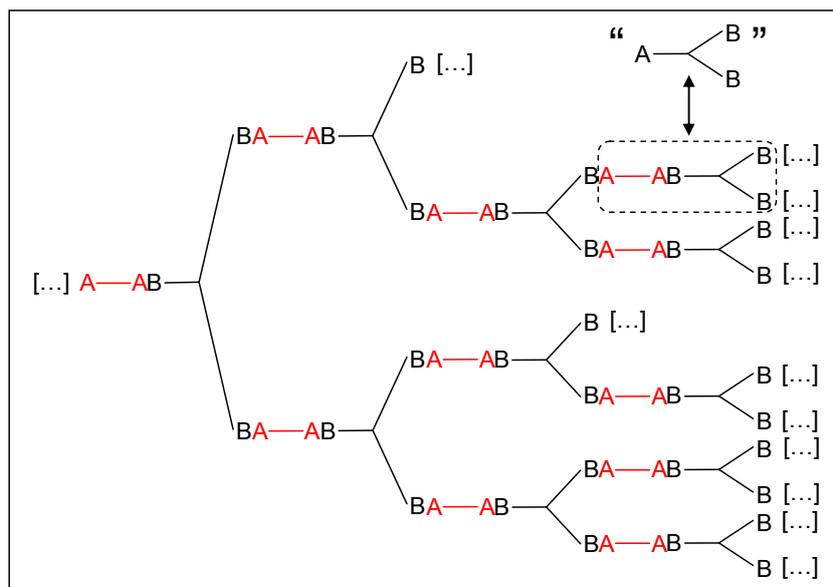


Figure I-8. Macromolécule hyperramifiée obtenue par copolymérisation de type $A_2 + B_3$ en l'absence de réactions de cyclisation.

Nous avons montré qu'une copolymérisation de monomères de type AB_x et AB permettait d'obtenir des structures moins densément ramifiées que l'homopolymérisation de AB_x . Par analogie, il est envisageable ici d'introduire un termonomère divalent pour moduler le nombre d'unités de ramification et donc la propension à former des cycles et des structures en réseau (exemple : $A_2 + B_3 + B_2$).

Il est également possible de copolymériser par étapes des molécules oligomères ou polymères linéaires possédant des fonctions réactives à leurs extrémités $A-P-A$ avec des comonomères B_y de valence supérieure ou égale à 3. Cette voie de synthèse offre l'avantage de donner accès à des réseaux réguliers.⁴⁶

2 – 2 – Polymérisations ramifiantes par réaction en chaîne

2 – 2 – 1 – Ramifications par transfert au polymère

Les ramifications créées lors de réactions de transfert au polymère, illustrées par le schéma 1 de la figure I-4, sont généralement considérées comme indésirables, notamment à cause de leur impact potentiel sur les propriétés mécaniques des matériaux polymères. Cependant, elles peuvent aussi être mises judicieusement à profit pour synthétiser des macromolécules ramifiées, ce qu'illustrent les deux exemples suivants.

⁴⁶ Oguz, C.; Unal, S.; Long, T. E.; Gallivan, M. A. *Macromolecules* **2007**, *40*, 6529-6534.

a) Polymérisation de l'éthylène⁴⁷

Le phénomène de transfert au polymère est bien connu dans le cadre de la polymérisation de l'éthylène sous haute pression.^{12,48} Il est dû à des réactions successives d'abstraction d'atomes d'hydrogène par des radicaux primaires, très réactifs, formant des espèces radicalaires secondaires, plus stables. Ces dernières génèrent ensuite des chaînes latérales, aussi appelées branches,⁴ qui peuvent à leur tour réaliser des réactions de transfert (figure I-9).

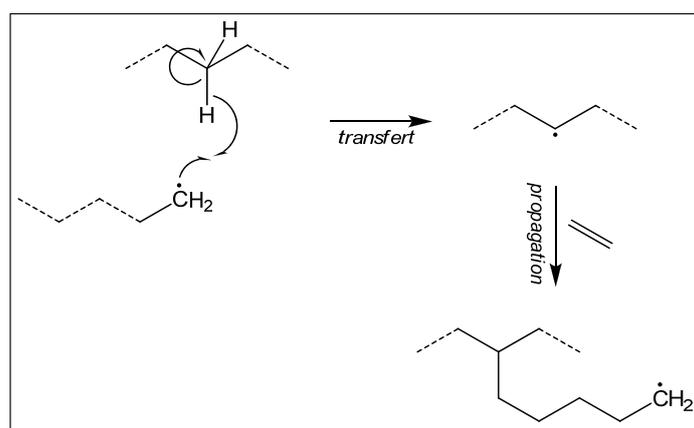


Figure I-9. Création de ramifications par transfert au polymère dans le cadre de la polymérisation de l'éthylène.

Un mécanisme analogue est mis à contribution pour synthétiser le « polystyrène choc ». Il ne s'agit plus dans ce cas de macromolécules ramifiées mais d'espèces greffées (chaîne principale de polybutadiène et greffons de polystyrène).¹²

b) Synthèse de macromolécules ramifiées à base d'acétate de vinyle

Bien que plus anecdotique, ce second exemple mérite d'être signalé puisqu'il s'agit de l'un des rares exemples décrits de synthèses de macromolécules ramifiées à base d'acétate de vinyle (VAc), comme nous le verrons dans le chapitre II. Cette approche, développée par Rimmer en 2005,⁴⁹ consiste à copolymériser par voie radicalaire le VAc avec un second monomère monofonctionnel,⁵⁰ possédant un groupe pendent isopropyle induisant des réactions de transfert au polymère *via* la création d'un radical tertiaire (figure I-10).

⁴⁷ L'IUPAC recommande l'utilisation du terme « éthène » pour désigner la molécule H₂C=CH₂.

⁴⁸ Ittel, S. D.; Johnson, L. K.; Brookhart, M. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1169-1203.

⁴⁹ Rimmer, S.; Collins, S.; Sarker, P. *Chem. Commun.* **2005**, 6029-6031.

⁵⁰ La fonctionnalité d'un monomère est le nombre de groupes polymérisables qu'il possède (voir note I-2 p. 39).

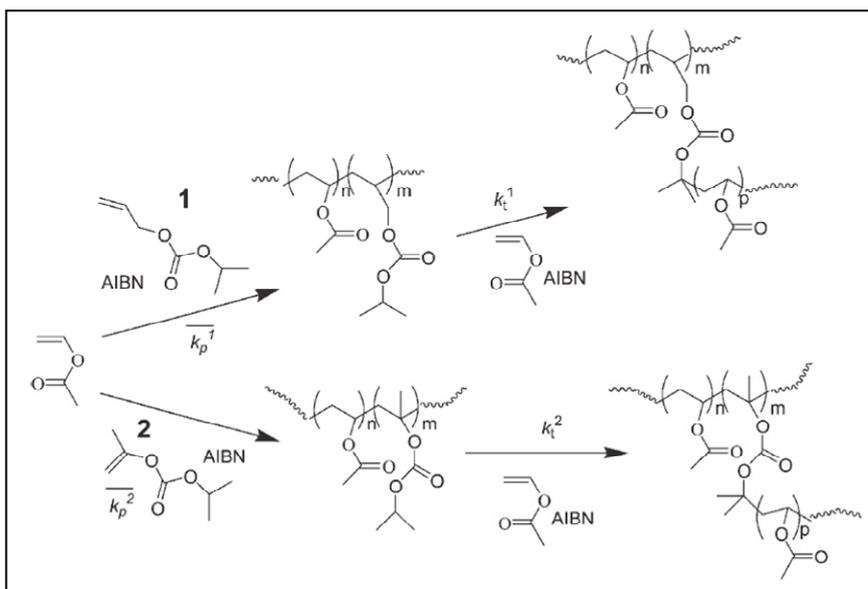


Figure I-10. Synthèse de macromolécules ramifiées à base de poly(acétate de vinyle) par copolymérisation avec ramification par transfert au polymère.⁴⁹

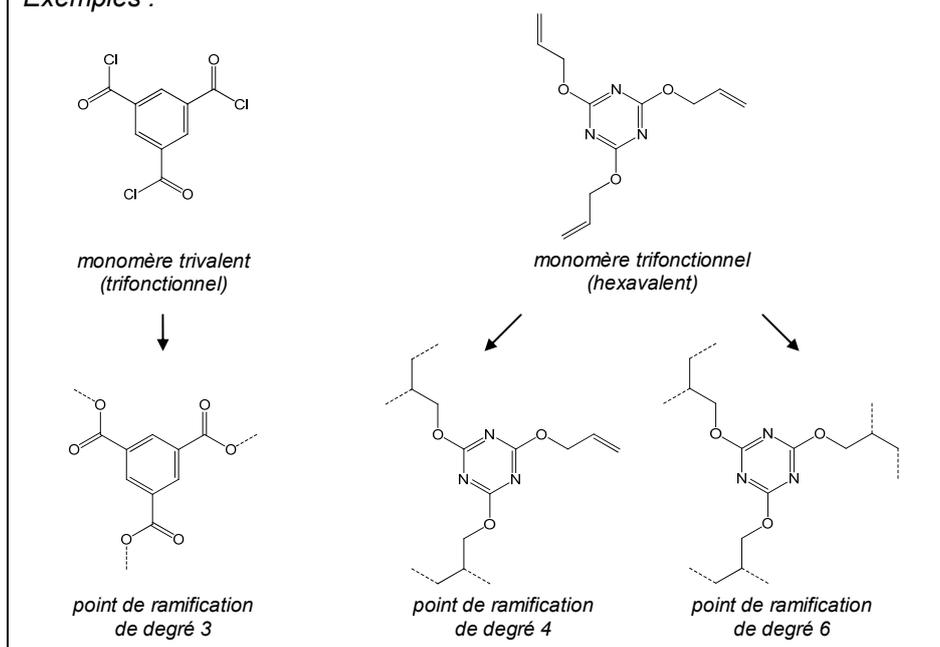
Les points de ramification formés par transfert au polymère sont nécessairement trivalents : la topologie des macromolécules synthétisées s'apparente donc à celle obtenue lors de la copolymérisation ramifiante par étapes d'un système du type $AB_x + AB$ et la formation de structures cycliques n'est pas possible par cette méthode. Des structures cycliques ont néanmoins récemment été obtenues par *Zhu et al.* qui ont combiné cette approche de transfert au polymère avec celle de la copolymérisation réticulante (cas 4 de la figure I-4) que nous développerons plus loin, dans le cadre de la polymérisation ramifiante de l'éthylène en présence d'un comonomère diacrylique.⁵¹

⁵¹ Ye, J.; Ye, Z.; Zhu, S. *Polymer* **2008**, *49*, 3382-3392.

L'usage des termes « valence » et « fonctionnalité » définis précédemment est déconseillé par le GFP afin d'éviter toute confusion du fait de l'antériorité de leur usage en chimie générale et en chimie organique.⁴ Il nous paraît toutefois indispensable de distinguer le degré de ramification effectif d'une unité de ramification de celui pouvant potentiellement être atteint par polymérisation « complète » du monomère dont cette unité est issue.

Nous utiliserons donc malgré tout ces deux termes par la suite pour renseigner sur ce degré de ramification potentiel maximal, en réservant néanmoins le terme « valence » aux polymérisations par étapes et le terme « fonctionnalité » aux polymérisations par réaction en chaîne, cet usage étant généralement constaté dans les publications.

Exemples :



Note I-2. Valence et/ou fonctionnalité ?

2 – 2 – 2 – Ramifications par amorçage de chaînes latérales

Dans ce cas, des sites amorceurs sont présents le long des chaînes en croissance et créent des chaînes latérales (cas 2 de la figure I-4).

a) « Self-condensing vinyl polymerization »

La « self-condensing vinyl polymerization » (SCVP) a été proposée par Fréchet en 1995 dans un contexte de polymérisation cationique vivante.⁵² Le schéma réactionnel général (figure I-11) fait intervenir un « inimer »,⁵³ espèce possédant à la fois un groupe amorceur (noté B*) et un groupe vinylique ou éthylénique polymérisable (noté A).

⁵² Fréchet, J. M. J.; Henmi, M.; Gitsov, I.; Aoshima, S.; Leduc, M. R.; Grubbs, R. B. *Science* **1995**, 269, 1080-1083.

⁵³ Contraction d'*initiator* et de *monomer*.

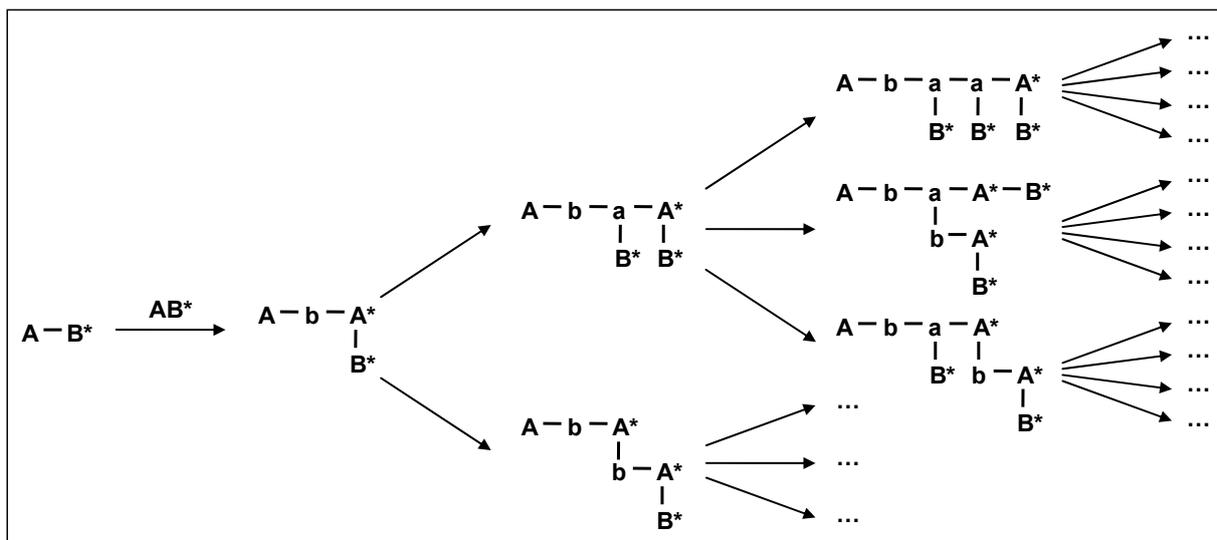


Figure I-11. Schéma général de la SCVP.

La présence d'une fonction polymérisable A sur chaque espèce en croissance leur confère un caractère de macromonomère : d'un point de vue mécanistique, la SCVP est donc une combinaison des approches 2 et 3 de la figure I-4. Topologiquement, les architectures accessibles par SCVP sont similaires à celles de la polymérisation par étapes de type AB_x : il n'est pas possible d'obtenir de macromolécules en réseau par cette voie et les produits obtenus sont des macromolécules hyperramifiées.

En avril 2008, une recherche sur ScienceFinder recensait 120 articles publiés sur la SCVP (figure I-12). Bien qu'il ne semble pas y avoir un essor particulier de ce sujet, il reste néanmoins d'actualité et différentes catégories de réactions en chaîne intervenant dans les polymérisations ioniques, radicalaires ou assimilées ont été transposées à la SCVP (figure I-13).⁵⁴

En 1995, les travaux originaux de Fréchet concernaient la SCVP par voie cationique du 3-(1-chloroéthyl)styrène (**1**).⁵² La même année, il a également participé avec Hawker au développement de la SCVP *via* la méthode NMP^{55,56} en utilisant l'« inimer » **3**.⁵⁷ Müller et Matyjaszewski ont proposé une étude statistique de la SCVP en 1997, qui détaillait l'évolution de la distribution des masses molaires⁵⁸ et celle des degrés de ramification.⁵⁹ Ces publications présentent notamment les structures intermédiaires formées et les proportions

⁵⁴ Mori, H.; Müller, A. H. E.; Simon, P. F. W. *Macromolecular Engineering*, Vol. 2 **2007**; Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., Eds.; Wiley; Chap. 7.

⁵⁵ NMP : *Nitroxyde Mediated Polymerization* : polymérisation contrôlée par les nitroxydes.

⁵⁶ Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3661-3688.

⁵⁷ Hawker, C. J.; Fréchet, J. M. J.; Grubbs, R. B.; Dao, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 10763-10764.

⁵⁸ Müller, A. H. E.; Yan, D.; Wulkow, M. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7015-7023.

⁵⁹ Yan, D.; Müller, A. H. E.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7024-7033.

respectives des espèces linéaires ou ramifiées en fonction de la conversion du monomère. Elles mettent en évidence des évolutions différentes de celles prédites par la théorie de Flory-Stockmayer³³⁻³⁷ pour la polymérisation de composés de type AB₂.

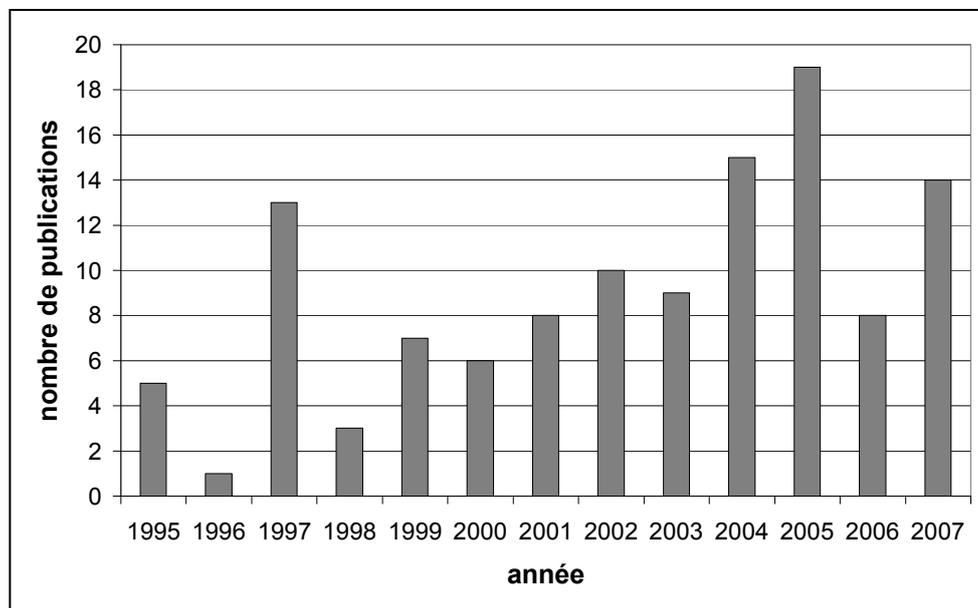


Figure I-12. Evolution du nombre de publications sur la SCVP.

(Source : Science Finder ; avril 2008)

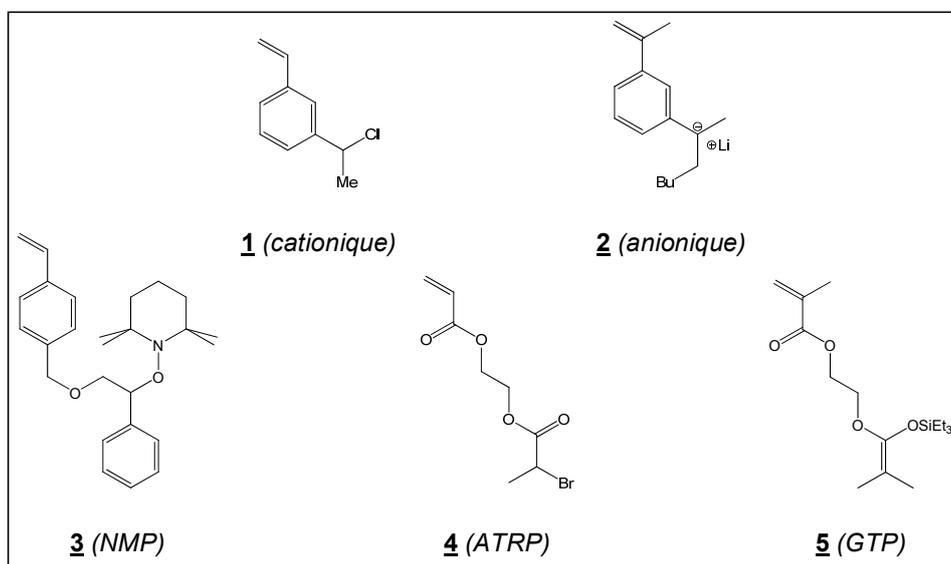


Figure I-13. Exemples d'« inimers » utilisés en SCVP.⁵⁴

Ils ont également décrit la SCVP par ATRP^{60,61,62} de l'acrylate de 2-((2-bromopropionyl)oxy)éthyle (**4**).^{63,64} L'étude de la cinétique de la réaction avait mis en évidence un contrôle médiocre puisque plusieurs unités monomères par centre actif étaient converties à chaque étape d'activation.

En 1998, Müller *et coll.* ont complété le traitement théorique de la SCVP en étudiant les effets de l'ajout d'un amorceur multifonctionnel et du procédé d'addition de l'« inimer » sur la polymolécularité des produits obtenus.^{65,66} Ils ont ensuite étendu ces travaux à la « **self-condensing vinyl copolymerization** » (SCVC), qui consiste à copolymériser un « inimer » avec un monomère vinylique. Les cas de doubles liaisons équiréactives⁶⁷ et de réactivités différentes⁶⁸ ont été successivement étudiés, ainsi que l'effet d'un amorceur multifonctionnel.⁶⁹ Cheng a complété ce dernier point en envisageant des amorceurs multifonctionnels de différentes réactivités.⁷⁰

Pan *et coll.* ont également décrit la synthèse de polymères hyperramifiés *via* ATRP par SCVP du méthacrylate de 2-((2-bromobutyryl)oxy)éthyle, en présence d'un amorceur multifonctionnel⁷¹ et par SCVC de l'« inimer » **4** avec l'acrylate de méthyle.⁷²

En 2001, Baskaran a quant à lui annoncé la synthèse de macromolécules ramifiées par SCVC anionique du styrène avec le 1,3-diisopropénylbenzène, générant l'« inimer » **2** après action du butyllithium.⁷³

La première synthèse de macromolécules ramifiées par SCVP *via* GTP^{74,75} a été décrite par Müller *et coll.* en 2004. Le composé **5** avait alors été utilisé. Un écart notable entre masses molaires théoriques et expérimentales avait alors été constaté et interprété par la présence de réactions de cyclisation, c'est-à-dire dans ce cas par la consommation intramoléculaire d'un groupe vinylique par une fonction énolate.⁷⁶

⁶⁰ ATRP : *Atom Transfer Radical Polymerization* : polymérisation radicalaire par transfert d'atome.

⁶¹ Kamigaito, M.; Ando, T.; Sawamoto, M. *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 3689-3745.

⁶² Matyjaszewski, K.; Xia, J. *Chem. Rev.* **2001**, *9*, 2921-2990.

⁶³ Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7034-7041.

⁶⁴ Matyjaszewski, K.; Gaynor, S. G. *Macromolecules* **1997**, *30*, 7042-7049.

⁶⁵ Radke, W.; Litvinenko, G. I.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **1998**, *31*, 239-248.

⁶⁶ Yan, D.; Zhou, Z.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 245-250.

⁶⁷ Litvinenko, G. I.; Simon, P. F. W.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2410-2419.

⁶⁸ Litvinenko, G. I.; Simon, P. F. W.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2001**, *34*, 2418-2426.

⁶⁹ Litvinenko, G. I.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2002**, *35*, 4577-4583.

⁷⁰ Cheng, K. *Polymer* **2003**, *44*, 877-882.

⁷¹ Hong, C.; Pan, C.; Huang, Y.; Xu, Z. *Polymer* **2001**, *42*, 6733-6740.

⁷² Hong, C.; Pan, C. *Polym. Int.* **2002**, *51*, 785-791.

⁷³ Baskaran, D. *Macromol. Chem. Phys.* **2001**, *202*, 1569-1575.

⁷⁴ GTP : *Group Transfer Polymerization* : polymérisation par transfert de groupe.

⁷⁵ Webster, O. W. *Adv. Polym. Sci.* **2004**, *167*, 1-34.

⁷⁶ Simon, P. F. W.; Müller, A. H. E. *Macromolecules* **2004**, *37*, 7548-7558.

Cette étude bibliographique, non exhaustive, peut être complétée à l'aide d'articles dont certains couvrent à la fois la SCVP et d'autres stratégies de synthèse de macromolécules ramifiées.^{25-29,77,78} La partie suivante présente une extension du concept de SCVP, pour laquelle la propagation est assurée par une réaction en chaîne par ouverture de cycle.

b) « Multibranching ring-opening polymerization »

La « multibranching ring-opening polymerization »⁷⁹ (MBROP) est une autre stratégie de synthèse de macromolécules ramifiées. Elle utilise des monomères dits à « valence latente » de type AB_x ne possédant pas de point de ramification, les ramifications étant créées lors de la réaction de propagation qui procède dans ce cas par ouverture de cycle. Chaque unité monomère convertie devient une unité de ramification potentielle et les réactions de cyclisation sont exclues : les macromolécules synthétisées par cette voie sont donc hyperramifiées.

A l'heure actuelle, seules des réactions faisant intervenir des monomères de type « AB_2 latent » ont été utilisés. Un exemple classique concerne la polymérisation du glycidol en milieu basique^{80,81,82,83} (figure I-14). Notons également la contribution de Suzuki, qui a décrit la synthèse de polyamines ramifiées par MBROP de carbamates cycliques, catalysée par un complexe à base de palladium.⁸⁴

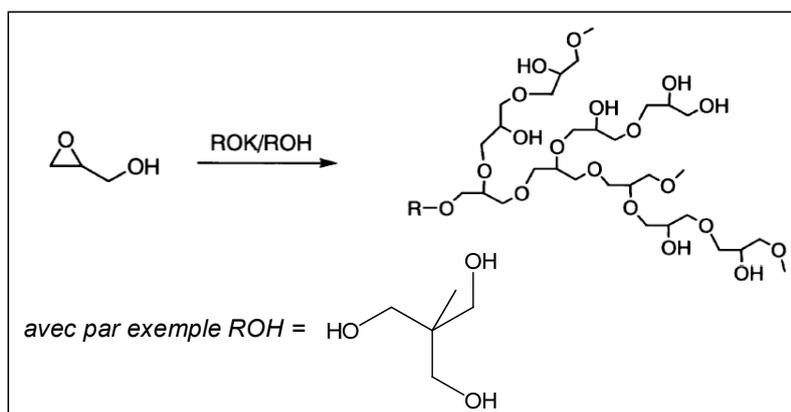


Figure I-14. MBROP du glycidol en milieu basique.²⁷

⁷⁷ Ambade, A. V.; Kumar, A. *Prog. Polym. Sci.* **2000**, *25*, 1141-1170.

⁷⁸ Mori, H.; Müller, A. H. E. *Top. Curr. Chem.* **2003**, *228*, 1-37.

⁷⁹ Traduction proposée : « polymérisation ramifiante par ouverture de cycle ».

⁸⁰ Sandler, S. R.; Berg, F. R. *J Polym. Sci., Part A 1* **1966**, *4*, 1253-1259.

⁸¹ Vandenberg, E. J. *Polymer Science and Technology, Vol. 19* **1983**; Price, C. C.; Vandenberg, E. J., Eds.; Plenum Press; 11.

⁸² Sunder, A.; Hanselmann, R.; Frey, H.; Mülhaupt, R. *Macromolecules* **1999**, *32*, 4240-4246.

⁸³ Sunder, A.; Frey, H.; Mülhaupt, R. *Macromol. Symp.* **2000**, *153*, 187-196.

⁸⁴ Suzuki, M.; Ii, A.; Saegusa, T. *Macromolecules* **1992**, *25*, 7071-7072.

Le mécanisme est en réalité analogue à celui d'une SCVP, la réaction en chaîne assurant la propagation procédant ici par ouverture de cycle : un monomère pour la MBROP peut en effet être considéré comme un monomère de type AB₂ latent ou comme un « inimer » A-B* (dans l'exemple de la figure I-14, la fonction alcool serait la fonction B* et l'époxyde la fonction A).

Nous pouvons enfin relever la synthèse de macromolécules ramifiées proposée par Hedrick *et coll.* en 1999, qui peut être considérée comme une approche « hybride » entre SCVP et MBROP.⁸⁵ Les auteurs ont en effet décrit la copolymérisation par ATRP et ROP⁸⁶ de deux monomères, le premier (respectivement le second) possédant un site amorceur par ATRP (respectivement par ROP) et une fonction polymérisable par ROP (respectivement par ATRP) (figure I-15). Dans ce cas, la structure du produit comporte à la fois des chaînes formées par ATRP et des chaînes formées par ROP : il s'agit donc d'une extension à la synthèse d'espèces greffées du concept de polymérisation ramifiante par réaction en chaîne.

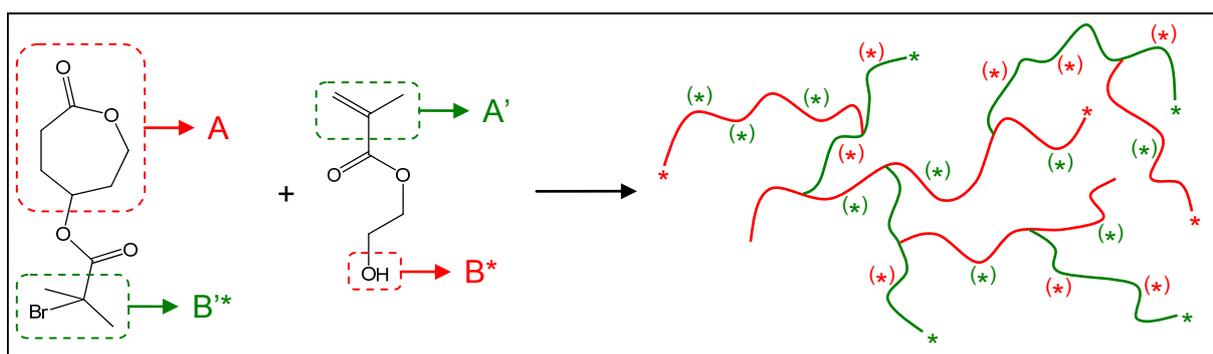


Figure I-15. Synthèse « hybride » SCVP/MBROP.⁸⁵

2 – 2 – 3 – Copolymérisation réticulante

La **copolymérisation réticulante** (CR) est la seconde méthode permettant la formation de structures en réseaux (cas 4 de la figure 1-4). Elle consiste à copolymériser un monomère éthylénique monofonctionnel avec un comonomère multiéthylénique *f*-fonctionnel,⁸⁷ plus couramment appelé « **agent de réticulation** » ou « réticulant ». La consommation d'une première double liaison d'une molécule de réticulant entraîne la formation d'une unité monomère portant *f*-1 **double liaisons pendantes** (DLP). Ces DLP peuvent être à leur tour polymérisées, contribuant alors à la formation de nœuds de

⁸⁵ Mecerreyes, D.; Trollsas, M.; Hedrick, J. L. *Macromolecules* **1999**, *32*, 8753-8759.

⁸⁶ ROP : *Ring-Opening Polymerization* : polymérisation par ouverture de cycle.

⁸⁷ Par extension, les copolymérisations analogues propageant par ouverture de cycle sont aussi des CR.

réticulation (figure I-16). Les unités de ramifications ainsi formées ont donc un degré de ramification au plus égal à f (voir note I-3). Des exemples de réticulants usuels sont donnés dans la partie suivante. La polymérisation directe d'un agent de réticulation, c'est-à-dire sans comonomère monofonctionnel, sera qualifiée de **polymérisation réticulante**.

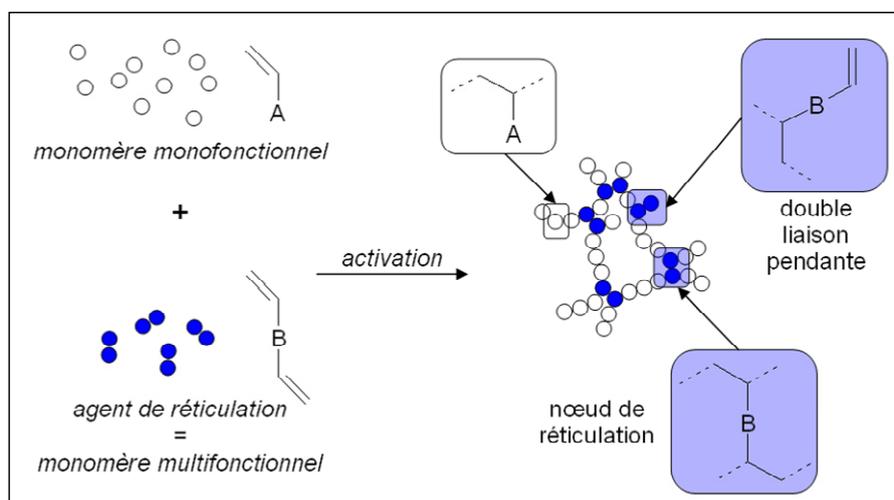
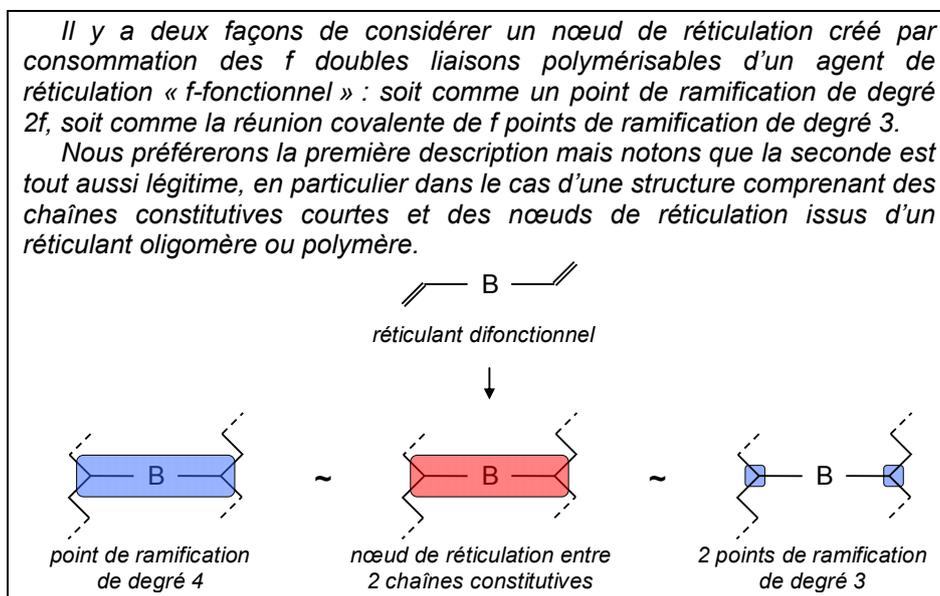


Figure I-16. Copolymérisation réticulante utilisant des monomères vinyliques et un agent de réticulation difonctionnel.



Note I-3. Nœuds de réticulation : descriptions équivalentes.

Les structures formées par CR peuvent donc être décrites comme un ensemble de **chaînes constitutives** (appelées aussi chaînes primaires) reliées deux-à-deux par un ou

plusieurs nœuds de réticulations. La formation d'une structure ramifiée macroscopique⁸⁸ par CR est donc théoriquement possible dès lors que le nombre de nœuds de réticulation formés excède le nombre de chaînes constitutives :

Condition nécessaire à la formation d'une structure ramifiée macroscopique par CR :

$$r = \frac{\text{nœuds de réticulation}}{\text{chaînes constitutives}} > 1$$

Néanmoins, le ratio r peut aussi être significativement supérieur à 1 sans que la formation d'espèces ramifiées macroscopiques ne soit observée, ce qui implique donc l'existence d'une fraction de nœuds de réticulation apparemment « inutiles ». Cette constatation peut être justifiée par des considérations mécanistiques.

Il est en effet nécessaire de différencier deux types de réticulations lors des CR, selon que la DLP et le centre actif considérés appartiennent à des macromolécules distinctes ou à la même macromolécule. Nous parlerons alors respectivement de **réticulations intermoléculaires** ou **intramoléculaires** (figure I-17). Les premières tendent à former des espèces ramifiées macroscopiques en contribuant à l'augmentation des masses molaires. Les secondes contribuent à la formation de structures covalentes tridimensionnelles *via* la création de cycles (elles sont aussi qualifiées de **cyclisations** pour cette raison).

Nous pouvons également distinguer les cyclisations primaires et les cyclisations secondaires selon que la DLP et le centre actif considérés appartiennent ou non à la même chaîne constitutive.

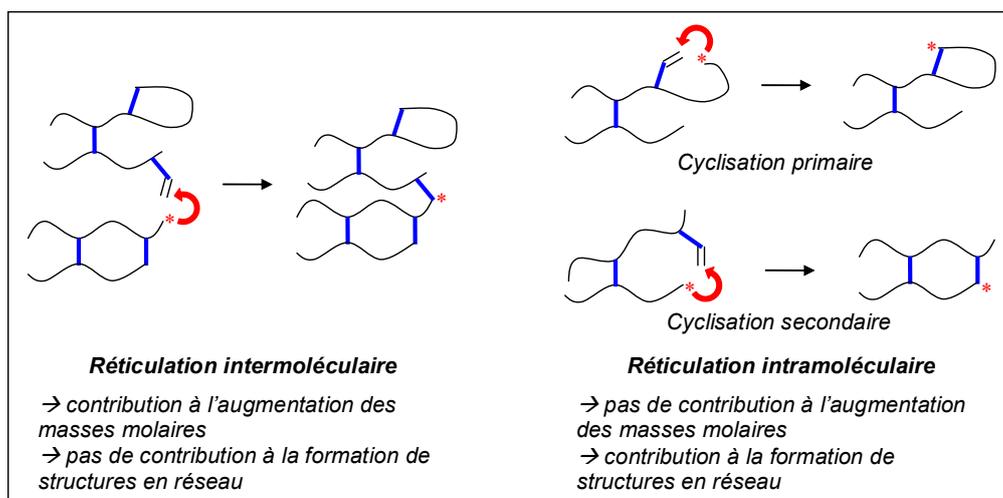


Figure I-17. Réticulations intermoléculaires et intramoléculaires.

⁸⁸ C'est-à-dire pour laquelle le nombre de chaînes constitutives « tend vers l'infini ».

Nous pouvons donc reformuler la condition énoncée précédemment :

Condition suffisante à la formation d'une structure ramifiée macroscopique par CR :

$$r' = \frac{\text{nœuds de réticulation intermoléculaires}}{\text{chaînes constitutives}} > 1$$

La topologie des produits synthétisés par CR (structure en réseau ou non) dépend donc exclusivement des proportions entre réticulations intra- et intermoléculaires, tandis que la propension à former des produits macroscopiques est fonction du rapport r' et dépend donc des concentrations respectives en réticulant et en chaînes primaires. La figure I-18 illustre ces effets pour $r = 1$. La synthèse de macromolécules possédant une architecture particulière, tels les microréseaux, nécessitera donc une maîtrise fine de ces différents paramètres.

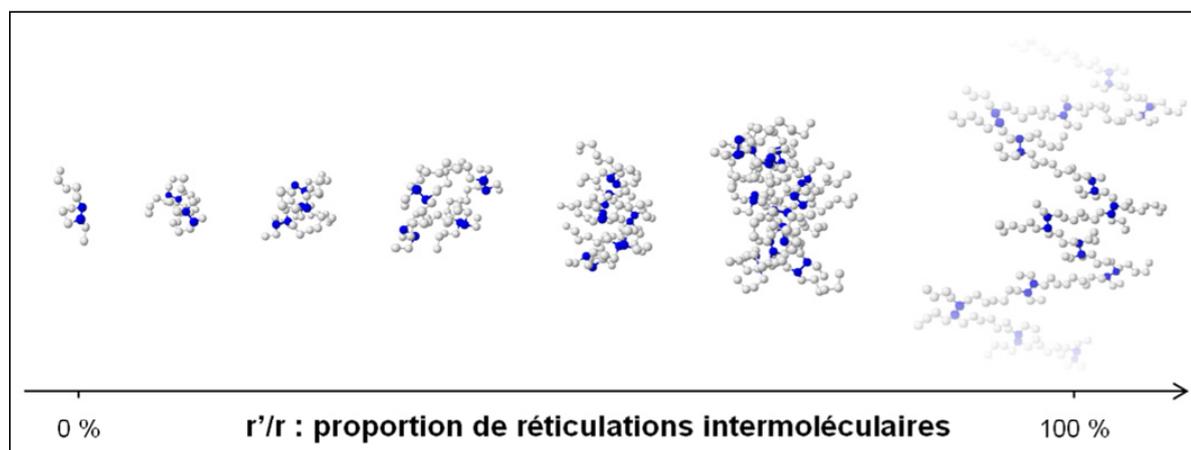


Figure I-18. Influence de la proportion de réticulations intermoléculaires sur la topologie des produits de CR pour un ratio $r = 1$.

La morphologie (globulaire ou « en étoile ») des macromolécules ramifiées solubles synthétisables par CR sera fonction quant à elle des réactivités respectives des doubles liaisons du monomère et de l'agent de réticulation, mais aussi du procédé adopté pour l'addition des réactifs. En effet, pour une synthèse en réacteur fermé (« one-pot »), trois cas peuvent être envisagés (figure I-19)⁸⁹ :

1. Les doubles liaisons du réticulant sont plus réactives. Elles sont alors préférentiellement consommées en début de réaction pour former un « cœur réticulé » à partir duquel émergent des « bras », conduisant à une morphologie en étoile « core-first ».

⁸⁹ Qiao, G.; Solomon, D.; Gurr, P.; Mills., M. *Int. Pat. WO 048429 2004*.

2. Les doubles liaisons du monomère et du réticulant sont équiréactives. La distribution des unités de répétition issues du réticulant le long des chaînes est alors homogène et la morphologie résultante des produits est globulaire.
3. Les doubles liaisons du monomère sont plus réactives. Des « bras » précurseurs sont alors formés puis tardivement réticulés pour conduire à une morphologie en étoile « arm-first ».

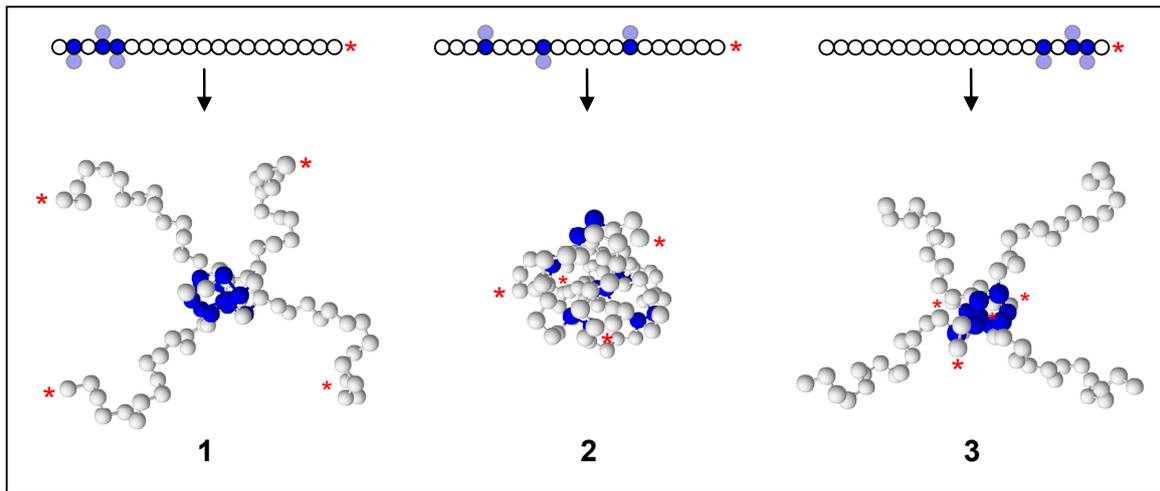


Figure I-19. Influence des réactivités respectives des doubles liaisons du monomère et du réticulant sur la morphologie des produits obtenus par CR.

Il est possible d'obtenir des morphologies en étoile y compris si les doubles liaisons ont des réactivités similaires.²² Des étoiles de type « arm-first » peuvent par exemple être synthétisées par voie convergente *via* l'addition de réticulant dans un milieu réactionnel contenant des bras préalablement synthétisés. Ces produits offrent ensuite une voie d'accès à des étoiles de type « miktoarm » *via* l'extension des chaînes par polymérisation d'un autre monomère. Des étoiles de type « core-first » peuvent par ailleurs être obtenues par voie divergente, consistant en l'extension des chaînes constitutives de nanogels/microgels précurseurs.

Dans la partie suivante, nous traiterons exclusivement des synthèses par CR en réacteur fermé, pour lesquelles les morphologies des produits sont gouvernées par les réactivités respectives des doubles liaisons.

3 – Synthèse de microréseaux par copolymérisation réticulante

Il est impossible de réaliser ici une bibliographie exhaustive du fait de l'engouement que suscite cette thématique (voir la figure I-20 pour les seuls termes microgels/nanogels). La synthèse de microgels/nanogels par CR et leurs applications ont cependant déjà été traités dans plusieurs articles de revue et chapitres de livres particulièrement complets.^{22,90,91,92,93,94} La figure I-21 regroupe les formules des agents de réticulation les plus couramment utilisés dans les études de CR.

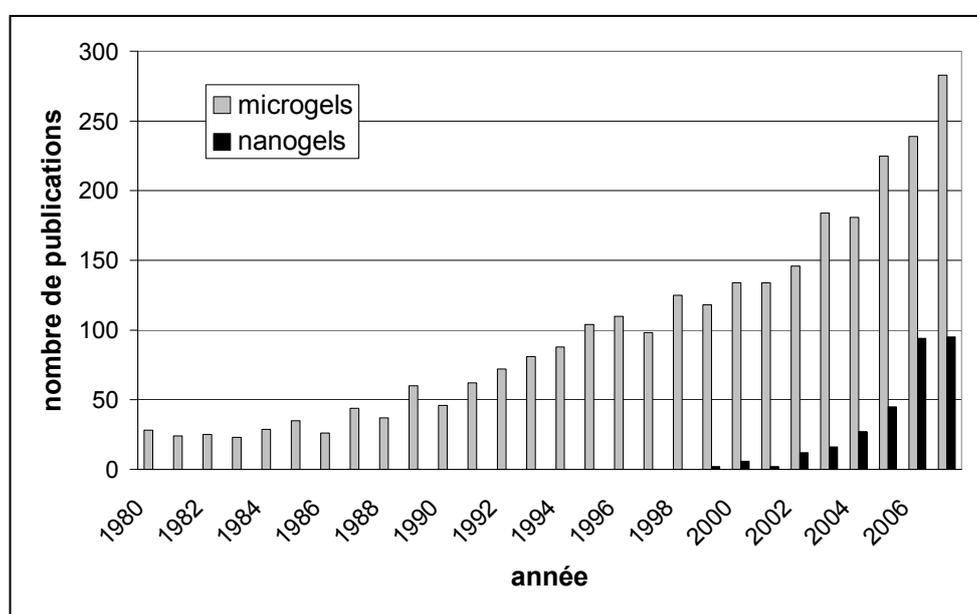


Figure I-20. Evolution du nombre de publications traitant de microgels/nanogels.

(Source : Science Finder ; avril 2008)

Les méthodes employées impliquent deux stratégies complémentaires :

1. La limitation du nombre de chaînes constitutives par molécule par un rapport r' suffisamment inférieur à 1.
2. La limitation significative des réticulations intermoléculaires par un rapport r'/r suffisamment inférieur à 1.

⁹⁰ Funke, W.; Okay, O.; Joos-Müller, B. *Adv. Polym. Sci.* **1998**, *136*, 139-234.

⁹¹ Pelton, R. *Adv. Coll. Int. Sci.* **2000**, *85*, 1-33.

⁹² Ulanski, P.; Rosiak, J. M. *Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, Vol. 8 **2004**; Nalwa, H. S., Ed.; ASP; 845-871.

⁹³ Nayak, S.; Lyon, L. A. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7686-7708.

⁹⁴ Oh, J. K.; Drumright, R.; Siegwart, D. J.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2008**, *33*, 448-477.

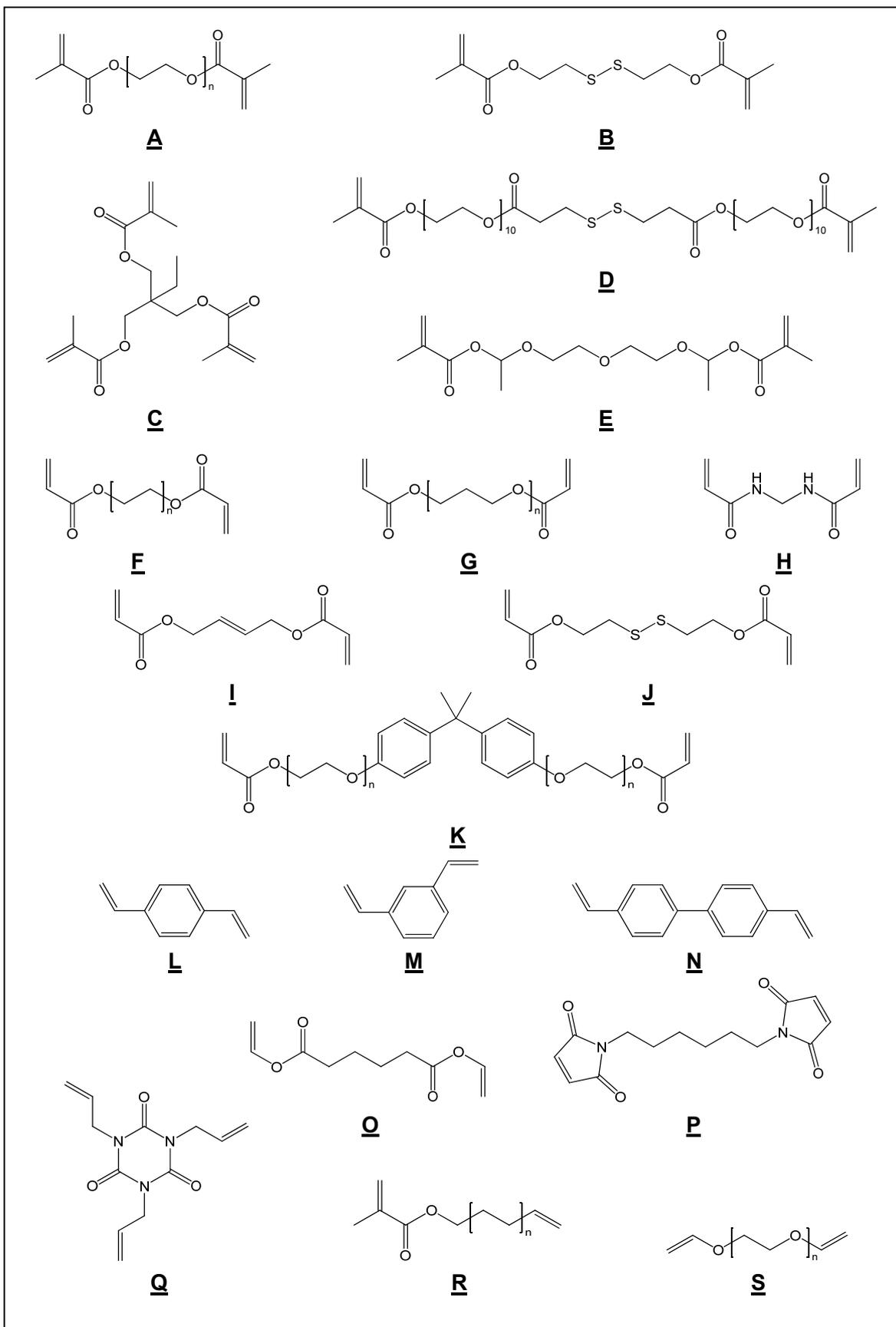


Figure I-21. Réticulants utilisés dans les travaux mentionnés dans ce chapitre.

3 – 1 – Limitation du nombre de chaînes constitutives

Le rapport r' , qui traduit la propension à former des espèces macroscopiques, peut être diminué en abaissant le nombre de réticulations intermoléculaires ou en augmentant le nombre de chaînes primaires. Ces tendances s'appliquent aussi bien aux CR ioniques que radicalaires. Cependant, les réactions de **terminaison par recombinaison** susceptibles de se produire en CR radicalaire peuvent également contribuer à la formation inopinée ou prématurée d'espèces macroscopiques, par rapport au **point de gel**⁹⁵ qui serait observé en leur absence, en concourant tout comme les réticulations intermoléculaires à l'augmentation de la masse molaire moyenne des espèces en croissance (figure I-22). En abaissant le nombre de chaînes primaires, ces réactions de terminaison engendrent effectivement une augmentation de r' .

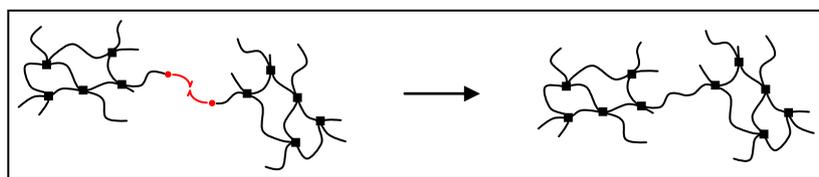


Figure I-22. Terminaison par recombinaison au cours d'une CR radicalaire.

3 – 1 – 1 – Effet de la concentration en réticulant

Augmenter la concentration en réticulant permet de former davantage de DLP et donc d'augmenter les probabilités de réticulations, intramoléculaires ou intermoléculaires. Au-dessus d'une valeur critique, ces dernières provoquent la formation d'espèces macroscopiques. La gélification du milieu réactionnel ou la formation d'un « coagulum » sont alors observées selon que les synthèses sont menées en solution ou en milieu dispersé.

Qiao *et al.* se sont ainsi intéressés aux effets de la concentration en réticulant sur la frontière entre gels et espèces solubles dans le cadre des CR radicalaires de l'acrylate de méthyle (AM) ou du méthacrylate de méthyle (MMA) avec le bisméthacrylate d'éthan-1,2-diyle, ou « éthylèneglycol diméthacrylate » (EGDMA – figure I-20 : $\underline{\mathbf{A}} / n = 1$).⁹⁶ Les auteurs ont vérifié que la formation d'un gel est d'autant plus probable que le taux de réticulant employé est important (figure I-23). L'effet de la dilution sera commenté dans le paragraphe 3-2-1 a).

⁹⁵ Dans des réactions susceptibles de former des gels, le point de gel est la conversion en fonctions réactives pour laquelle la masse molaire des espèces formées diverge.

⁹⁶ Ho, A. K.; Iin, I.; Gurr, P. A.; Mills, M. F.; Qiao, G. G. *Polymer* **2005**, *46*, 6727-6735.

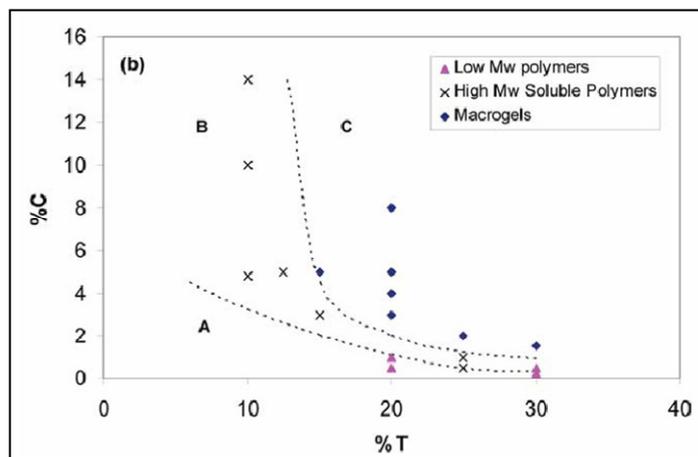


Figure I-23. Frontière entre gels et espèces solubles dans le cadre de la CR radicalaire du MMA avec l'EGDMA en solution⁹⁶ ; %T : fraction massique totale en monomères ; %C : fraction massique en réticulant.

3 – 1 – 2 – Effet de la concentration des chaînes primaires

Comme évoqué précédemment, l'augmentation de la concentration des chaînes primaires permet de limiter le nombre moyen de chaînes constitutives par macromolécule *via* l'abaissement de r' . Deux stratégies distinctes peuvent alors être mises en œuvre pour générer davantage de chaînes : l'augmentation de la quantité d'amorceur ou l'utilisation d'un agent de transfert.

a) Augmentation de la quantité d'amorceur

L'équipe de Sato a récemment développé la méthode appelée « initiator-fragment incorporation radical polymerization » (IFIRP), qui consiste à utiliser simultanément des concentrations élevées en amorceur et en réticulant, au cours d'une CR (ou CP) radicalaire. Les produits ainsi générés contiennent d'importantes proportions d'unités de ramification et de fragments d'amorceur. Plusieurs agents de réticulation difonctionnels ont été utilisés, seuls ou avec un comonomère divalent : adipate de divinyle (DVA – **Q**)^{97,98} divinylbenzène (DVB – **L**)^{99,100,101,102} et EGDMA.¹⁰³ Un réticulant triméthacrylique (**C**) a également été employé.¹⁰⁴

⁹⁷ Sato, T.; Arima, Y.; Seno, M.; Hirano, T. *Polym. Int.* **2004**, *53*, 1138-1144.

⁹⁸ Sato, T.; Arima, Y.; Seno, M.; Hirano, T. *Macromolecules* **2005**, *38*, 1627-1632.

⁹⁹ Sato, T.; Higashida, N.; Hirano, T.; Seno, M. *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 1609-1617.

¹⁰⁰ Hirano, T.; Tanaka, K.; Wang, H.; Seno, M.; Sato, T. *Polymer* **2005**, *46*, 8964-8972.

¹⁰¹ Hirano, T.; Higashida, N.; Wang, H.; Arima, Y.; Seno, M.; Sato, T. *J. Appl. Polym. Sci.* **2006**, *100*, 664-670.

¹⁰² Sato, T.; Nobutane, H.; Hirano, T.; Seno, M. *Macromol. Mater. Eng.* **2006**, *291*, 162-172.

¹⁰³ Hirano, T.; Ihara, H.; Miyagi, T.; Wang, H.; Seno, M.; Sato, T. *Macromol. Chem. Phys.* **2005**, *206*, 860-868.

¹⁰⁴ Sato, T.; Nakamura, T.; Seno, M.; Hirano, T. *Polymer* **2006**, *47*, 4630-4637.

La génération d'espèces radicalaires en concentration élevée s'accompagne néanmoins de nombreuses terminaisons par recombinaison, contribuant à la formation d'espèces de masses molaires plus élevées, comme nous l'avons indiqué précédemment. Ces recombinaisons sont responsables par ailleurs des conversions incomplètes des monomères, une fraction importante de l'agent de réticulation ne participant pas à la création de nœuds de réticulation (nombreuses doubles liaisons pendantes résiduelles). Cette approche est donc peu appropriée à la synthèse de macromolécules ramifiées de structure bien définie. Signalons cependant que l'extension de cette méthodologie à l'utilisation du polybutadiène comme « macroréticulant » a permis selon les auteurs de préparer des microparticules réticulées « calibrées ».¹⁰⁵

b) Utilisation d'un agent de transfert

En diminuant la longueur de chaîne cinétique, l'utilisation d'agents de transfert permet de multiplier le nombre de chaînes créées sans augmenter la probabilité des recombinaisons, le nombre d'espèces propageantes générées restant imposé par la quantité d'amorceur utilisée.

L'utilisation d'agents de transfert en CR radicalaire (CRR) a été rapportée dès les années 80 par Ishizu *et al.*^{106,107,108,109} qui avaient employé CBr₄ en solution diluée. Cependant, l'essor de cette méthodologie est essentiellement attribuable aux travaux plus récents de Sherrington,¹¹⁰⁻¹¹⁵ qui a proposé l'utilisation de thiols comme agents de transfert de chaîne lors de CRR pour inhiber ces réactions. Il a par exemple rapporté la copolymérisation de MMA avec du bisacrylate de but-2-ène-1,4-diyle (**I**) en présence de dodécane-thiol.¹¹⁰ Le clivage par ozonolyse des points de ramification créés a confirmé la minimisation des réactions de recombinaison entre chaînes. Cette méthode, qualifiée de « Strathclyde methodology » du nom de l'université de ses auteurs (figure I-24), a ensuite été appliquée à la synthèse de macromolécules ramifiées à base de MMA et de « tripropylène-glycol diacrylate » (**G** / n = 3).¹¹¹ Sherrington *et coll.* ont également étudié l'effet de la longueur du « **fragment espaceur** »¹¹² compris entre les deux fonctions polymérisables de l'agent de réticulation¹¹³ en copolymérisant du MMA avec des agents de réticulation diméthacryliques présentant un

¹⁰⁵ Sato, T.; Ono, A.; Hirano, T.; Seno, M. *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 2328-2337.

¹⁰⁶ Chen, H.; Ishizu, K.; Fukutomi, T.; Kakurai, T. *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.* **1984**, *22*, 2123-2130.

¹⁰⁷ Ishizu, K.; Kuwabara, S.; Chen, H.; Mizuno, H.; Fukutomi, T. *J. Polym. Sci. Part A* **1986**, *24*, 1735-1746.

¹⁰⁸ Ishizu, K.; Nunomura, M.; Fukutomi, T. *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.* **1986**, *24*, 607-612.

¹⁰⁹ Ishizu, K.; Nunomura, M.; Fukutomi, T. *J. Polym. Sci. Part A* **1987**, *25*, 1163-1175.

¹¹⁰ O'Brien, N.; McKee, A.; Sherrington, D. C.; Slark, A. T.; Titterton, A. *Polymer* **2000**, *41*, 6027-6031.

¹¹¹ Costello, P. A.; Martin, I. K.; Slark, A. T.; Sherrington, D. C.; Titterton, A. *Polymer* **2002**, *43*, 245-254.

¹¹² Qui sera désigné par le terme « espaceur » dans l'ensemble de ce manuscrit.

¹¹³ Isaure, F.; Cormack, P. A. G.; Sherrington, D. C. *Macromolecules* **2004**, *37*, 2096-2105.

espaceur de type $-O-(CH_2-CH_2-O)_n$ (\underline{A} / $n = 1 ; \dots ; 4$). Bien qu'aucune tendance n'ait été clairement dégagée, l'idée que la longueur de l'espaceur puisse intervenir sur la topologie des produits synthétisés a ensuite été reprise par d'autres groupes, et nous évoquerons ce point dans la partie 3-2-1 b).

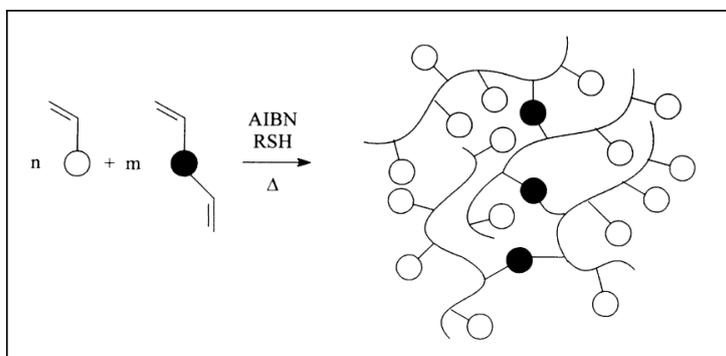


Figure I-24. Schéma de la méthodologie utilisée par Sherrington et coll.¹¹⁰

En 2005, la même équipe a détaillé la synthèse de macromolécules ramifiées à base d'acide méthacrylique et de DVB en revendiquant la « suppression de l'effet polyélectrolyte » des produits obtenus,¹¹⁴ expression quelque peu exagérée car les répulsions électrostatiques entre les carboxylates sont toujours présentes : l'effet polyélectrolyte n'est donc pas supprimé *stricto sensu*. Les taux de gonflement des produits ramifiés sont néanmoins effectivement inférieurs à ceux de leurs homologues linéaires du fait de l'existence de points de ramification limitant les possibilités d'expansion volumique.

Plus récemment, une autre contribution de cette équipe a fait état de la synthèse en solution de molécules copolymères ramifiées à base de VAc et de 1,3,5-triallyl-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione (TTT - \underline{Q}), agent de réticulation trifonctionnel. Les produits ont ensuite été hydrolysés pour conduire, d'après les auteurs, à des macromolécules ramifiées de poly(alcool vinylique).¹¹⁵ Nous verrons néanmoins dans le chapitre III que cet article comporte quelques contradictions. Cette approche a également été adaptée aux milieux dispersés, à travers la synthèse en émulsion de copolymères à base de MMA et de DVB.¹¹⁶

L'effet de la longueur de chaîne cinétique sur la propension à la macrogélification a clairement été mis en évidence dans une étude quantitative récente de Rouzeau *et al.* de la CRR en solution de monomères (méth)acryliques en présence de thiols.¹¹⁷

¹¹⁴ Graham, S.; Cormack, P. A. G.; Sherrington, D. C. *Macromolecules* **2005**, *38*, 86-90.

¹¹⁵ Baudry, R.; Sherrington, D. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5230-5237.

¹¹⁶ Baudry, R.; Sherrington, D. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 1455-1460.

¹¹⁷ Rouzeau, S.; Méchin, F.; Pascault, J.-P.; Magny, B. *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 4398-4414.

3 – 1 – 3 – Synthèses en émulsion

Le nombre de chaînes primaires incorporées par macromolécule peut également être modulé *via* le procédé de synthèse. C'est le cas des (co)polymérisations réalisées en émulsion, les dimensions des particules obtenues étant alors déterminées par celles des « micelles » de la phase dispersée dans lesquelles les espèces en croissance sont confinées. Ces méthodes sont couramment utilisées pour synthétiser des microgels ou des microparticules isométriques.^{22,92}

Nous pouvons mentionner, entre autres, les travaux de Tobita *et al.*, qui ont décrit une CRR en émulsion du styrène avec le DVB¹¹⁸ ou encore ceux plus récents d'Armes *et al.*, concernant la synthèse en émulsion de microgels sensibles au pH, à base de 2-vinylpyridine et de DVB.^{119,120,121} Armes a également collaboré à la synthèse de microparticules à base de méthacrylate de 2-(diéthylamino)éthyle, impliquant un réticulant oligomère diacrylique (**G**) ainsi qu'un macromonomère stabilisant de type poly(oxyde d'éthylène) (POE).¹²² Asua *et coll.* se sont quant à eux intéressés à la CRR en émulsion de l'acrylate de butyle avec différents agents de réticulation de type diacrylate (**F** / n = 1 ; 2 ; 3 ; 6).¹²³ Ils ont notamment mis en évidence l'effet de la structure du réticulant sur la compétition entre réticulations intra- et intermoléculaires (voir 3-2-1 b)).

Nous avons exposé dans cette partie les trois principales méthodes permettant de limiter le nombre de chaînes constitutives des macromolécules ramifiées synthétisées par CR. Dans la partie suivante, nous nous intéresserons aux moyens de former des structures en réseau, indispensables en vue de la synthèse de nanogels/microgels.

3 – 2 – Limitation des réticulations intermoléculaires

Nous avons montré précédemment que les réticulations intramoléculaires doivent se produire en proportion significative pour induire la formation de structures en réseau. Les principales stratégies permettant de favoriser ces réactions au détriment des réticulations intermoléculaires seront décrites dans cette partie.

¹¹⁸ Tobita, H.; Kumagai, M.; Aoyagi, N. *Polymer* **2000**, *41*, 481-487.

¹¹⁹ Fujii, S.; Armes, S. P.; Araki, T.; Ade, H. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 16808-16809.

¹²⁰ Dupin, D.; Fujii, S.; Armes, S. P.; Reeve, P.; Baxter, S. M. *Langmuir* **2006**, *22*, 3381-3387.

¹²¹ Dupin, D.; Rosselgong, J.; Armes, S. P.; Routh, A. F. *Langmuir* **2007**, *23*, 4035-4041.

¹²² Palioura, D.; Armes, S. P.; Anastasiadis, S. H.; Vamvakaki, M. *Langmuir* **2007**, *23*, 5761-5768.

¹²³ Bouvier-Fontes, L.; Pirri, R.; Magnet, S.; Asua, J. M.; Leiza, J. R. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2722-2728.

3 – 2 – 1 – Effet de la dilution

a) Dilution globale

De manière générale, dès qu'une réaction intramoléculaire est en compétition avec une réaction intermoléculaire, la dilution du milieu réactionnel défavorise statistiquement cette dernière. Qiao *et al.* ont ainsi montré que la formation d'un macrogel et donc les réticulations intermoléculaires sont d'autant plus probables que le milieu réactionnel est concentré (figure I-23).⁹⁶ Cet effet est également illustré plus loin par les travaux de De Groot *et al.* (figure I-26).¹²⁴ Ce paramètre sera pris en compte dans notre propre travail : nous déterminerons l'évolution des proportions respectives des réticulations intra- et intermoléculaires avec la concentration du milieu réactionnel, pour une composition visée donnée (chapitre IV). Notons que la dilution du milieu réactionnel permet également de diminuer la fréquence des terminaisons par recombinaison dans le cas de CRR.

b) Dilution locale

Les réticulations intramoléculaires sont d'autant plus favorisées que les DLP et les centres actifs appartenant à une même molécule sont proches. Il est possible de rendre les DLP plus ou moins disponibles vis-à-vis d'un centre actif donné en modulant la longueur du fragment espaceur de l'agent de réticulation. Un espaceur plus long permet d'augmenter le recouvrement entre macromolécules distinctes et donc la probabilité des réticulations intermoléculaires (figure I-25).

Cette tendance a été montrée notamment dans les travaux d'Asua *et coll.* évoqués plus haut, *via* la mise en évidence de l'évolution des propriétés mécaniques de films préparés à partir de latex synthétisés dans les mêmes conditions, mais avec des réticulants différents.¹²³ S'agissant de synthèses en émulsion, les auteurs n'avaient pas observé de dépendance du point de gel à la longueur de l'espaceur comme nous pouvons l'attendre pour des synthèses en solution. Dans le chapitre III, nous illustrerons par un exemple cet effet de l'espaceur pour des synthèses en solution, avant d'en proposer dans le chapitre IV une modélisation simple, *via* la prise en compte de phénomènes de concentrations locales et de leur incidence sur la compétition entre réticulations intra- et intermoléculaires.

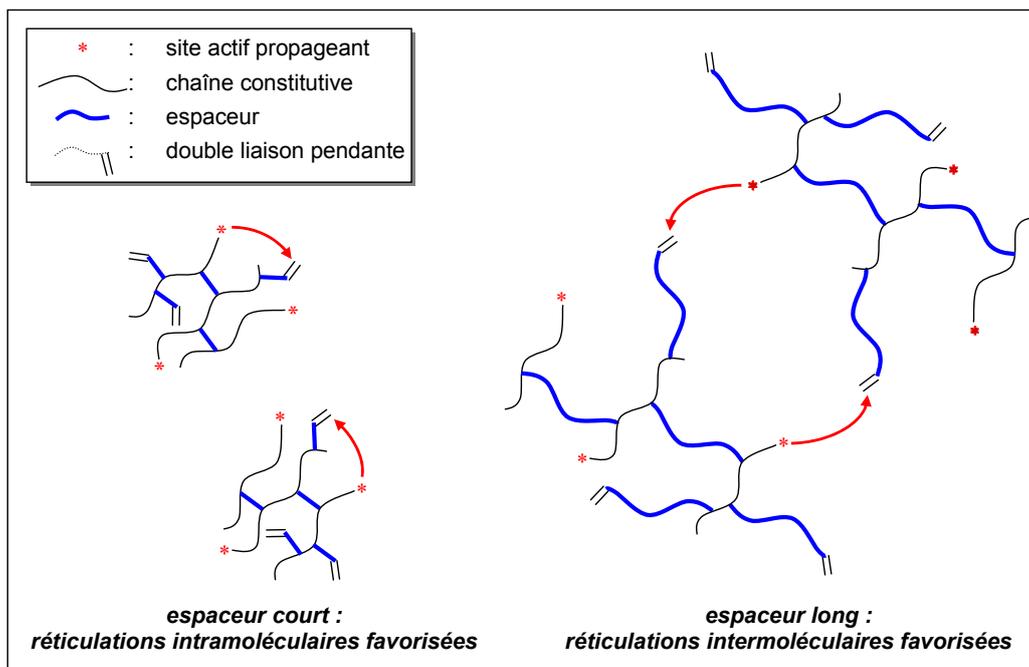


Figure I-25. Effet de la longueur du fragment espaceur sur le caractère intra- ou intermoléculaire des réticulations.

3 – 2 – 2 – Effet de la solvation

Pour des raisons similaires, un bon solvant sera favorable au gonflement des macromolécules et aux réticulations intermoléculaires, tendant à la formation d'un gel, par un recouvrement accru entre chaînes de macromolécules distinctes. De Groot a ainsi démontré l'influence du paramètre de solubilité¹²⁴ sur la fraction massique maximale en réactifs pouvant être utilisée sans former de macrogel, à conversion totale des monomères, dans le cas de la terpolymérisation radicalaire réticulante de la N-vinylpyrrolidone (NVP) et du VAc avec le « diéthylèneglycol divinyléther »¹²⁵ (DEGDVE – $\underline{\mathbf{S}}$ / $n = 2$) (figure I-26). Ces études permettent de conclure que les réticulations intermoléculaires sont favorisées en bon solvant du fait de meilleurs recouvrements entre chaînes, mais aussi en mauvais solvant en raison de la démixtion du mélange réactionnel. La formation de structures en réseau, permise par les réticulations intramoléculaires, requiert donc une solvation « moyenne » des macromolécules.

¹²⁴ De Groot, J. H.; Zurutuza, A.; Moran, C. R.; Graham, N. B.; Hodd, K. A.; Norrby, S. *Colloid Polym. Sci.* **2001**, 279, 1219-1224.

¹²⁵ Les éthers ne sont plus considérés comme des fonctions dans le cadre de la nomenclature systématique recommandée par l'IUPAC. Ils sont maintenant nommés soit en considérant qu'une chaîne principale est porteuse de substituants alkoxy, soit en considérant que des atomes de carbone de cette chaîne sont remplacés par des atomes d'oxygène. En utilisant la 2^e possibilité, un nom plus rigoureux de DEGDVE serait : 3,6,9-trioxaundéc-1,10-diène.

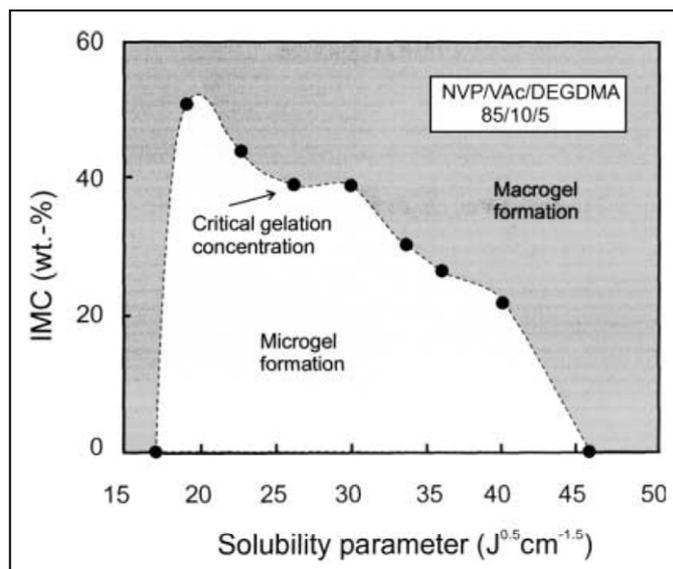


Figure I-26. Effet de la solvation : formation de gels ou d'espèces solubles en fonction du paramètre de solubilité (*solubility parameter*) et de la concentration du milieu réactionnel (*IMC* : fraction massique initiale en réactifs).¹²⁴

3 – 2 – 3 – Synthèses par précipitation

La solubilité d'un polymère dans un solvant donné peut dépendre des masses molaires des macromolécules qui le constituent. Les synthèses par précipitation¹² mettent à profit ce phénomène en exploitant des couples polymère/solvant pour lesquels la solubilité des macromolécules en croissance diminue avec l'augmentation de leur masse molaire M . Au-dessus d'une valeur critique de M , il y a précipitation du polymère, les molécules monomères restant solubles.

Si l'on considère des CR par précipitation, on peut escompter une diminution progressive de la fréquence des réticulations intermoléculaires au profit des réactions de cyclisation. En effet, en contribuant avec les réactions de propagation à l'augmentation des masses molaires des espèces en croissance, les réticulations intermoléculaires engendrent progressivement une diminution de leur solubilité. Il en résulte une contraction volumique de plus en plus marquée, favorisant alors davantage les réticulations intramoléculaires. Ce processus d'autorégulation permet de synthétiser ainsi des particules polymères de dimensions bien définies.

Il convient de mentionner dans ce paragraphe les travaux de Pelton, qui a grandement contribué à l'essor la CRR par précipitation en milieu aqueux en proposant en 1986 une voie de synthèse originale de microgels à base de N-isopropylacrylamide (NIPAm) et de N,N'-

méthylènebisacrylamide (MBA – **H**).^{126,127,128} Les macromolécules de poly(NIPAm) présentent dans l'eau une température critique inférieure de démixtion (LCST) aux alentours de 32°C et l'on comprend donc l'intérêt que peut susciter la synthèse de nanogels/microgels fonctionnels possédant de telles propriétés, notamment dans le cadre d'études physico-chimiques et en vue d'applications en encapsulation et relargage de substances actives.

Wu *et al.* se sont inspirés de ces travaux pour proposer une synthèse par précipitation de microgels thermosensibles à base de N-vinylcaprolactame.¹²⁹ Nous pouvons également évoquer les synthèses par précipitation par CRR du 4-méthylstyrène avec le DVB réalisées par Stöver *et coll.*,¹³⁰ qui ont établi une « carte » des différentes topologies pouvant être obtenues en faisant varier la concentration de DVB et la polarité du solvant (mélange heptane/butan-2-one).¹³¹

Cette méthodologie a ensuite été utilisée par Valette *et al.*, qui ont copolymérisé ainsi plusieurs monomères (méth)acryliques avec le bisacrylate d'hexan-1,2-diyle (**F** / n = 3) dans des mélanges heptane/propan-2-ol.¹³² Choe *et coll.* ont réalisé des synthèses similaires en copolymérisant du DVB avec du MMA¹³³ ou du styrène¹³⁴, respectivement dans l'eau et dans l'acétonitrile. Huang *et coll.* ont présenté quant à eux une approche originale pour la synthèse de microparticules isométriques de poly(styrène-co-DVB), en provoquant la précipitation des macromolécules par évaporation du solvant (acétonitrile).¹³⁵

Nous pouvons conclure que le rapport entre réticulations inter- et intramoléculaires sera modulé de manière générale par les conditions de solvation des espèces en croissance, à savoir la concentration du milieu réactionnel mais aussi la solubilité des macromolécules.

¹²⁶ Pelton, R. H.; Chibante, P. *Colloids and Surfaces* **1986**, *20*, 247-256.

¹²⁷ Hoare, T.; Pelton, R. *Polymer* **2005**, *46*, 1139-1150.

¹²⁸ Hoare, T.; Pelton, R. *Macromolecules* **2007**, *40*, 670-678.

¹²⁹ Gao, Y.; Au-Yeung, S. C. F.; Wu, C. *Macromolecules* **1999**, *32*, 3674-3677.

¹³⁰ Downey, J. S.; Frank, R. S.; Li, W. H.; Stöver, H. D. H. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2838-2844.

¹³¹ Downey, J. S.; McIsaac, G.; Frank, R. S.; Stöver, H. D. H. *Macromolecules* **2001**, *34*, 4534-4541.

¹³² Valette, L.; Pascault, J.-P.; Magny, B. *Macromol. Mater. Eng.* **2002**, *287*, 31-40.

¹³³ Yang, S.; Shim, S. E.; Choe, S. *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 1309-1311.

¹³⁴ Shim, S. E.; Yang, S.; Choe, S. *J. Polym. Sci. Part A* **2004**, *42*, 3967-3974.

¹³⁵ Bai, F.; Yang, X.; Huang, W. *Macromolecules* **2004**, *37*, 9746-9752.

4 – Copolymérisations réticulantes « vivantes/contrôlées »

La transposition aux CR de spécificités propres aux polymérisations vivantes ou contrôlées,¹³⁶ telles l'absence ou la minimisation des réactions de transferts et de terminaisons irréversibles, ou la génération quasi-simultanée de la totalité des chaînes propageantes, permet la modulation fine de plusieurs paramètres déterminants définis dans la partie précédente et tout particulièrement la maîtrise du nombre de chaînes primaires. Les CR « vivantes/contrôlées » présentent ainsi plusieurs avantages sur les CR « conventionnelles » pour la synthèse de nanogels/microgels bien définis :

1. La contribution des recombinaisons à l'augmentation des masses molaires étant négligeable, il est possible de réaliser les synthèses en **milieu réactionnel plus concentré** sans que la formation d'un macrogel ne soit observée.
2. Les espèces propageantes étant générées quasi-simultanément, leur composition ne dépend pas de l'évolution éventuelle de la composition du mélange réactionnel. Conjuguée à la maîtrise du DP des chaînes, cette caractéristique assure une **meilleure homogénéité des structures formées**.

Plus spécifiquement, les CRR contrôlées (CRRC) apportent deux avantages supplémentaires :

3. Le fait que la majorité des chaînes primaires en croissance sont sous forme « dormante » limite la fréquence des réticulations intermoléculaires, ce qui permet d'incorporer **davantage d'agent de réticulation** sans que la formation d'un macrogel ne soit observée.
4. Les produits sont constitués de chaînes dormantes qui possèdent à leur extrémité des fonctions réactives permettant leur **extension ultérieure pour former des morphologies en étoile « core-first » ou de type « cœur-écorce »**.²²

L'ensemble de ces avantages font des CRRC des techniques de choix non seulement pour la synthèse de macromolécules ramifiées solubles ou de nano/microparticules bien définies, mais aussi pour la synthèse de réseaux polymères réguliers. Nous évoquerons donc également dans cette partie les synthèses de gels par CRRC.

¹³⁶ Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K. *Prog. Polym. Sci.* **2007**, *32*, 93-146.

4 – 1 – Copolymérisations réticulantes ioniques

« vivantes/contrôlées »

Etrangement, peu d'exemples de synthèses de nanogels/microgels par CR par voie anionique ont été rapportés, alors que la méthode a été employée dès les années 60 pour la synthèse d'étoiles de type « arm-first ».²²

En 1999, le groupe de Solomon a décrit la synthèse de « microgels » à base de *tert*-butylstyrène et de DVB¹³⁷ en discutant notamment du rôle du solvant sur la densité de réticulation *via* la compétition entre réactions intramoléculaires et intermoléculaires. Notons que les rayons hydrodynamiques mesurés, de l'ordre de 10 nm, nécessiteraient plutôt aujourd'hui l'emploi du terme « nanogels ».

En 2005, Armes a rapporté la synthèse par voie anionique de macromolécules ramifiées à base de méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle et d'EGDMA, amorcée par un alcoolate (figure I-27).¹³⁸ Des taux d'agent de réticulation¹³⁹ particulièrement élevés (jusqu'à 25 %) ont été utilisés sans former de macrogel. Pour expliquer cette observation, les auteurs ont suggéré que certaines unités EGDMA subissaient des réactions de cyclisation sans participer à la création de nœuds de réticulation (figure I-27).

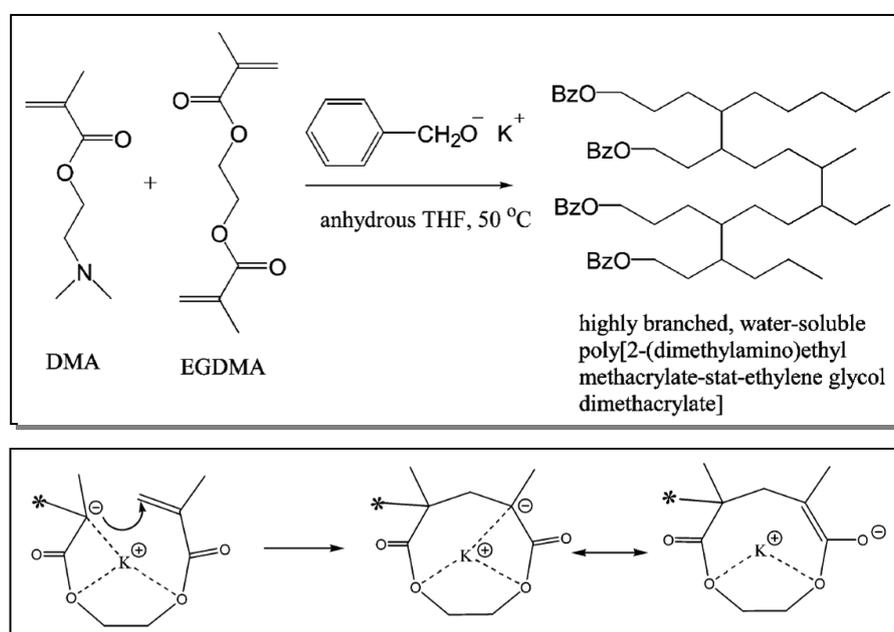


Figure I-27. Synthèse de macromolécules ramifiées par CR anionique et cyclisation supposée d'une unité EGDMA.¹³⁸

¹³⁷ Abrol, S.; Solomon, D. H. *Polymer* **1999**, *40*, 6583-6589.

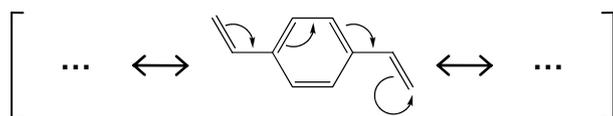
¹³⁸ Li, Y.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5002-5009.

¹³⁹ Taux d'agent de réticulation : fraction molaire visée en réticulant dans le produit final à conversion totale des monomères.

Nous pensons néanmoins que cette hypothèse est peu probable car la formation d'un cycle à neuf chaînons est entropiquement défavorable. Une explication plus plausible et confortée par le fait que ces synthèses ont été réalisées dans un milieu réactionnel relativement dilué, serait la prédominance des réactions de réticulations intramoléculaires par rapport aux réactions intermoléculaires.

Sherrington *et coll.* ont proposé en 2006 une voie de synthèse de copolymères ramifiés à base de styrène et de divinylbenzène (DVB) par CR cationique contrôlée, amorcée par le tétrachlorure d'étain.¹⁴⁰ D'après les auteurs, le contrôle est ici assuré par le transfert au monomère, qui limite la longueur des chaînes, compensant ainsi l'effet des réticulations intermoléculaires. Le carbocation issu du DVB serait ici plus stabilisé que celui généré par déprotonation du styrène ; il en résulterait une consommation préférentielle de la première double liaison du DVB en début de synthèse, la seconde double liaison -de réactivité analogue à celle du styrène mais en concentration moindre- étant consommée tardivement (voir note I-4). Les macromolécules ainsi obtenues, bien que ramifiées, tendraient donc à adopter une morphologie linéaire plutôt que globulaire.

Remarquons que le 1,4-divinylbenzène (**L**) possède deux doubles liaisons polymérisables qui présentent la spécificité d'être conjuguées par délocalisation électronique des électrons du système π . Une fois la première double liaison convertie, la délocalisation électronique devient moins étendue et il en résulte une réactivité différente pour la seconde double liaison, en polymérisation ionique comme en polymérisation radicalaire.



La réactivité de la seconde double liaison de 1,3-divinylbenzène (**M**), non conjuguée avec la première, ne sera quant à elle que peu affectée par sa consommation.²² Sauf précision, nous désignerons par DVB l'isomère 1,4.

Note I-4. Réactivité(s) du DVB.

¹⁴⁰ Camerlynck, S.; Cormack, P. A. G.; Sherrington, D. C. *European Polymer Journal* **2006**, *42*, 3286-3293.

4 – 2 – Copolymérisations radicalaires réticulantes contrôlées

Outre les avantages propres aux CRRC énoncés précédemment, rappelons que les polymérisations radicalaires se distinguent aussi des polymérisations ioniques par leur plus grande facilité de mise en œuvre, ce qui les rend particulièrement intéressantes pour des synthèses à l'échelle industrielle.

4 – 2 – 1 – NMP

En 1997, Fukuda¹⁴¹ et Solomon¹⁴² ont annoncé simultanément la synthèse de macromolécules ramifiées par CRRC de type NMP. Solomon *et coll.* ont revendiqué la synthèse des premiers « microgels » par CRRC, à base de *tert*-butylstyrène et de DVB en présence d'une alkoxyamine.¹⁴³ L'équipe de Fukuda les avait en fait devancé de quelques mois, en synthétisant des macromolécules ramifiées par copolymérisation du styrène et du 4,4'-divinylbiphényle (**N**) en présence d'un adduit oligomère de polystyrène-TEMPO¹⁴⁴ dans le but d'obtenir des macrogels de structure plus homogène.¹⁴⁵

En 2005, Okubo a rapporté la synthèse par CRRC par NMP de macromolécules ramifiées à base de styrène et de DVB en miniémulsion^{146,147} en utilisant un macroamorceur de type polystyrène-TEMPO (voir note I-5). Les auteurs ont constaté que de nombreux paramètres du procédé interviennent non seulement dans les vitesses de consommations respectives des monomères mais aussi dans la taille finale des macromolécules synthétisées. Ils ont vérifié en particulier que le diamètre des gouttes de la phase dispersée est un paramètre déterminant. Plus récemment, Kakuchi a décrit la synthèse par NMP de « microgels » à base de DVB et de styrène substitué par un oligosaccharide.^{148,149} Le nombre restreint de descriptions de CR *via* NMP est attribuable au fait que cette technique se limite à la polymérisation de monomères styréniques.

¹⁴¹ Ide, N.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1997**, *30*, 4268-4271.

¹⁴² Abrol, S.; Kambouris, P. A.; Looney, M. G.; Solomon, D. H. *Macromol. Rapid Commun.* **1997**, *18*, 755-760.

¹⁴³ Abrol, S.; Caulfield, M. J.; Qiao, G. G.; Solomon, D. H. *Polymer* **2001**, *42*, 5987-5991.

¹⁴⁴ TEMPO : 1-oxyl-2,2,6,6-tétraméthylpipéridine.

¹⁴⁵ Ide, N.; Fukuda, T. *Macromolecules* **1999**, *32*, 95-99.

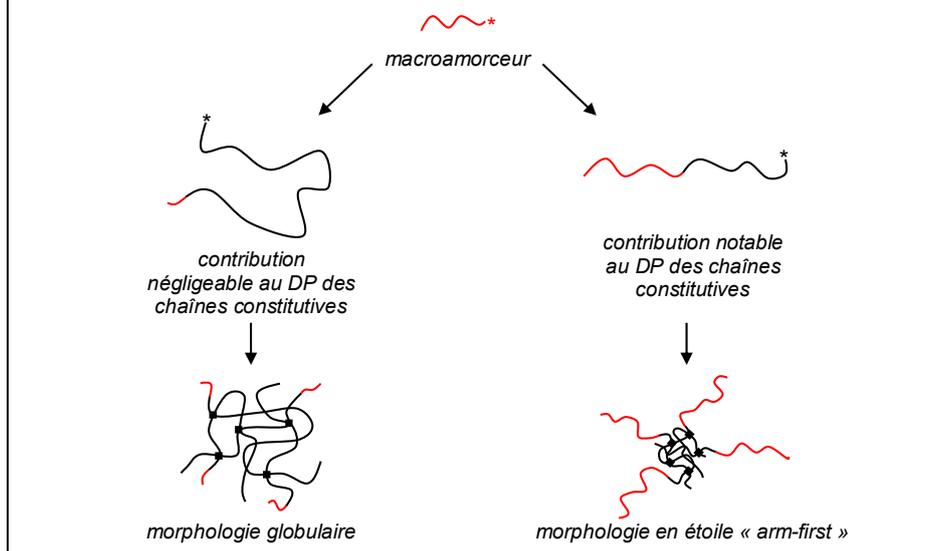
¹⁴⁶ Zetterlund, P. B.; Alam, M. N.; Minami, H.; Okubo, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 955-960.

¹⁴⁷ Alam, M. N.; Zetterlund, P. B.; Okubo, M. *Macromol. Chem. Phys.* **2006**, *207*, 1732-1741.

¹⁴⁸ Narumi, A.; Kaga, H.; Miura, Y.; Satoh, T.; Kaneko, N.; Kakuchi, T. *Polymer* **2006**, *47*, 2269-2273.

¹⁴⁹ Narumi, A.; Kaga, H.; Miura, Y.; Otsuka, I.; Satoh, T.; Kaneko, N.; Kakuchi, T. *Biomacromolecules* **2006**, *7*, 1496-1501.

Il convient d'être vigilant quant à la terminologie à employer pour décrire la morphologie de produits ramifiés synthétisés par CR lorsqu'un macroamorceur est utilisé. En effet, dès lors qu'il apporte une contribution notable au nombre d'unités de répétition des chaînes constitutives, il peut être plus approprié de considérer que les morphologies sont de type étoile « arm-first » plutôt que globulaires :



Note I-5. Macroamorceur et/ou « bras » ?

4 – 2 – 2 – RAFT^{150,151,152,153,154}

Rhodia a publié en 2004 un brevet international couvrant l'ensemble des CRRC utilisant les procédés de type RAFT (voir note I-6) ou ATRP.¹⁵⁵ Ce brevet faisait suite à des travaux précurseurs de synthèses *via* le procédé MADIX¹⁵⁶ (voir note I-6) de « microgels » à base d'acide acrylique (AA) et de MBA ou bien à base de styrène et de DVB, réalisés en 2003 au CRTA et au LCPO.¹⁵⁷ La compréhension des mécanismes impliqués dans la CRRC *via* MADIX et l'application de cette méthodologie à la synthèse de nanogels variés ont fait l'objet de ce travail de thèse, et seront décrites dans les chapitres II à IV de ce manuscrit.^{158,159}

¹⁵⁰ RAFT: *Reversible Addition-Fragmentation chain Transfer*: transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation.

¹⁵¹ Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 379-410.

¹⁵² Perrier, S.; Takolpuckdee, P. *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 5347-5393.

¹⁵³ Favier, A.; Charreyre, M.-T. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 653-692.

¹⁵⁴ Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 669-692.

¹⁵⁵ Destarac, M.; Bavouzet, B.; Taton, D. *Int. Pat. WO 014535* **2004**.

¹⁵⁶ Taton, D.; Destarac, M.; Zard, S. Z. *Handbook of RAFT Polymerization* **2008**; Barner-Kowollik, C., Ed.; Wiley; Chap. 10.

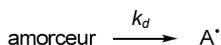
¹⁵⁷ Taton, D.; Baussard, J.-F.; Dupayage, L.; Gnanou, Y.; Destarac, M.; Mignaud, C.; Pitois, C. *Controlled/Living Radical Polymerization* **2006**, Chap. 39; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS.

¹⁵⁸ Taton, D.; Baussard, J.-F.; Dupayage, L.; Poly, J.; Gnanou, Y.; Ponsinet, V.; Destarac, M.; Mignaud, C.; Pitois, C. *Chem. Commun.* **2006**, 1953-1955.

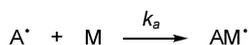
¹⁵⁹ Poly, J.; Wilson, J.; Destarac, M.; Taton, D. *Macromol. Rapid Commun.* **2008**, DOI: 10.1002/marc.200800542.

Le mécanisme de type RAFT se distingue de celui des polymérisations radicalaires « conventionnelles » par l'utilisation d'un agent de transfert réversible de type dithioester, induisant des étapes supplémentaires de transfert réversible par addition-fragmentation qui assurent le « contrôle » de la polymérisation :

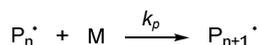
Décomposition de l'amorceur :



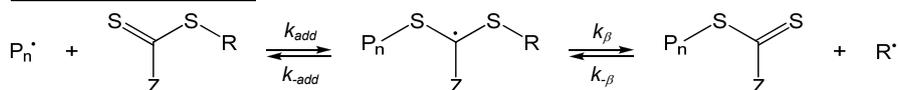
Amorçage :



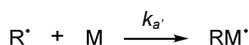
Propagation :



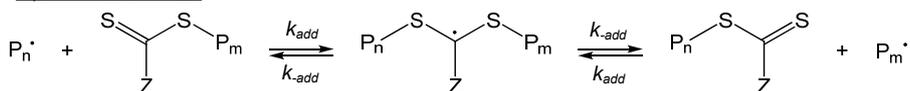
Transfert réversible de chaîne :



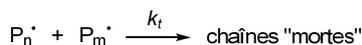
Réamorçage :



Equilibre inter-chaînes :



Terminaison :



Le « contrôle » est d'autant plus efficace que le transfert est rapide par rapport à la propagation. Cette efficacité peut être évaluée en déterminant la constante de transfert¹⁶⁰ :

$$C_{tr} = \frac{k_{tr}}{k_p} \quad \text{avec} \quad k_{tr} = k_{add} \frac{k_\beta}{k_{-add} + k_\beta}$$

Les polymérisations radicalaires contrôlées (PRC) de type MADIX (MACromolecular Design by Interchange of Xanthate) s'apparentent aux PRC de type RAFT. Cette dénomination désigne les PRC faisant intervenir un xanthate (ou dithiocarbonate) comme agent de transfert réversible (groupe Z de type alkoxy). Bien que le mécanisme réactionnel soit rigoureusement le même, la distinction MADIX/RAFT est souvent constatée dans les publications. Elle est due au fait que les dithioesters et les xanthates ont simultanément été identifiés comme agents de transfert réversible de chaîne en PRC, respectivement par le CSIRO en collaboration avec Dupont de Nemours¹⁶¹ et par Zard et al. en collaboration avec Rhodia.¹⁶²

Note I-6. RAFT/MADIX.

¹⁶⁰ Moad, G.; Barner-Kowollik, C. *Handbook of RAFT Polymerization* **2008**; Barner-Kowollik, C., Ed.; Wiley; Chap. 3.

¹⁶¹ Le, T. P.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H. *Int. Pat. WO 9801478* **1998** [*Chem. Abstr.* **1998**, 128, 115390].

¹⁶² Corpart, P.; Charmot, D.; Biadatti, T.; Zard, S. Z.; Michelet, D. *Int. Pat. WO 9858974* **1998** [*Chem. Abstr.* **1999**, 130, 82018].

Perrier *et coll.* ont décrit en 2005 des synthèses par CRRC *via* RAFT de polymères ramifiés à base de MMA et d'EGDMA en présence du dithiobenzoate de cyanoisopropyle.¹⁶³ Des conversions quasi totales en monomères ont pu être atteintes avec des concentrations importantes (20 % en masse) et des taux de réticulant élevés sans que la formation d'un gel ne soit observée. Les auteurs ont également étudié les influences respectives des taux d'agent de transfert et d'agent de réticulation.¹⁶⁴ Nous discuterons en détail des influences de ces paramètres dans le chapitre II.

La même année, l'équipe de Fukuda s'est intéressée à l'étude comparée des formations de gels de poly(styrène-*co*-DVB) obtenus par copolymérisation radicalaire classique et par CRRC par RAFT.¹⁶⁵ Ils en ont déduit la formation d'un réseau plus homogène par RAFT, dû à davantage de réactions de réticulations inter-chaînes et moins de cyclisations avant le point de gel (figure I-28).

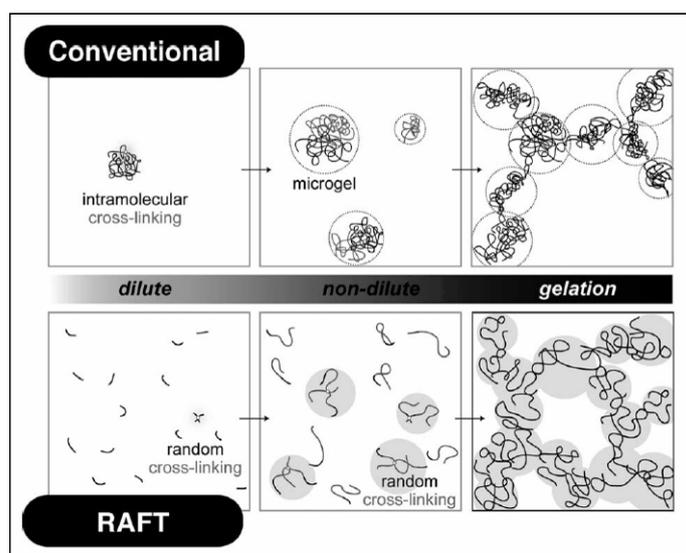


Figure I-28. Proposition de mécanismes comparés pour les gélifications par CRR « classique » et par CRRC *via* RAFT.¹⁶⁵

En 2006, des gels thermosensibles à base de NIPAm et de MBA ont également été synthétisés par CRRC par RAFT par l'équipe de Lu.¹⁶⁶ Là encore, les auteurs ont conclu à une meilleure homogénéité par rapport à des gels homologues synthétisés par voie radicalaire « classique » (non contrôlée). Ils ont par ailleurs constaté une cinétique de contraction plus

¹⁶³ Liu, B.; Kazlauciusas, A.; Guthrie, J. T.; Perrier, S. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2131-2136.

¹⁶⁴ Liu, B.; Kazlauciusas, A.; Guthrie, J. T.; Perrier, S. *Polymer* **2005**, *46*, 6293-6299.

¹⁶⁵ Norisuye, T.; Morinaga, T.; Tran-Cong-Miyata, Q.; Goto, A.; Fukuda, T.; Shibayama, M. *Polymer* **2005**, *46*, 1982-1994.

¹⁶⁶ Liu, Q.; Zhang, P.; Qing, A.; Lan, Y.; Lu, M. *Polymer* **2006**, *47*, 2330-2336.

rapide pour les gels synthétisés par voie contrôlée placés au-dessus de leur température critique.

Récemment, Lin *et al.* ont décrit une voie de synthèse de macromolécules ramifiées par polymérisation réticulante radicalaire contrôlée *via* RAFT d'agents de réticulation dissymétriques (**R** / n = 0 ; 4), comportant une fonction ester méthacrylique à une extrémité et une fonction éther allylique à l'autre.¹⁶⁷ Les rapports de réactivité des deux types de fonctions étant différents, les doubles liaisons des fonctions ester sont converties dans un premier temps et la consommation des doubles liaisons pendants des fonctions éther allylique intervient dans un second temps, contribuant à la formation d'une structure en réseau.

La même année, Armes *et coll.* ont réalisé des synthèses de macromolécules ramifiées hydrophiles par RAFT à base d'acrylate de 2-hydroxypropyle et trois réticulants diacryliques (**F** / n = 1, **J** et **K**).¹⁶⁸ Bien que les agents de réticulation utilisés ne soient pas directement comparables du fait de leurs différences notables de structure, les auteurs ont tenté de corrélérer le taux maximum de réticulant utilisable sans formation d'un gel à la longueur et à la rigidité de l'espaceur. Nous avons déjà évoqué précédemment le rôle de l'espaceur et nous verrons dans le paragraphe suivant que Matyjaszewski *et coll.* ont mené une étude similaire plus complète par CRRC *via* ATRP visant à confirmer l'influence de l'espaceur sur le point de gel.

4 – 2 – 3 – ATRP

Armes avait auparavant participé avec Sherrington à la synthèse de macromolécules ramifiées à base de MMA et d'EGDMA par GTP et par ATRP.¹⁶⁹ Armes *et coll.* ont ensuite réalisé des CRRC *via* la méthode ATRP du méthacrylate de 2-hydroxypropyle (HMPA) avec un réticulant de type diméthacrylate comportant une liaison disulfure (**B**),^{170,171} dont la réduction provoque le clivage des points de jonction entre chaînes constitutives (figure I-29). Les polymolécularités et les masses molaires des chaînes ainsi obtenues sont comparables à celles des macromolécules linéaires qui seraient synthétisées par ATRP dans les mêmes conditions. Une étude plus complète a ensuite été publiée sur la CRRC par ATRP du HMPA avec l'EGDMA.¹⁷² Dans cet article, les compositions des échantillons conduisant à la

¹⁶⁷ Lin, Y.; Liu, X.; Li, X.; Zhan, J.; Li, Y. *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, *45*, 26-40.

¹⁶⁸ Vo, C.-D.; Rosselgong, J.; Armes, S. P.; Billingham, N. C. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7119-7125.

¹⁶⁹ Isaure, F.; Cormack, P. A. G.; Graham, S.; Sherrington, D. C.; Armes, S. P.; Bütün, V. *Chem. Commun.* **2004**, 1138-1139.

¹⁷⁰ Li, Y.; Armes, S. P. *Macromolecules* **2005**, *38*, 8155-8162.

¹⁷¹ Wang, L.; Li, C.; Ryan, A. J.; Armes, S. P. *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 1566-1570.

¹⁷² Bannister, I.; Billingham, N. C.; Armes, S. P.; Rannard, S. P.; Findlay, P. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7483-7492.

formation d'un gel concordant d'après les auteurs avec la théorie de Flory-Stockmayer,³³⁻³⁷ ce qui signifie en fait que les macromolécules synthétisées sont ramifiées mais sans posséder de structure en réseau (pas de cyclisation). Nous reviendrons plus en détail dans le chapitre IV sur la pertinence de se référer à cette théorie dans le cadre de CR.

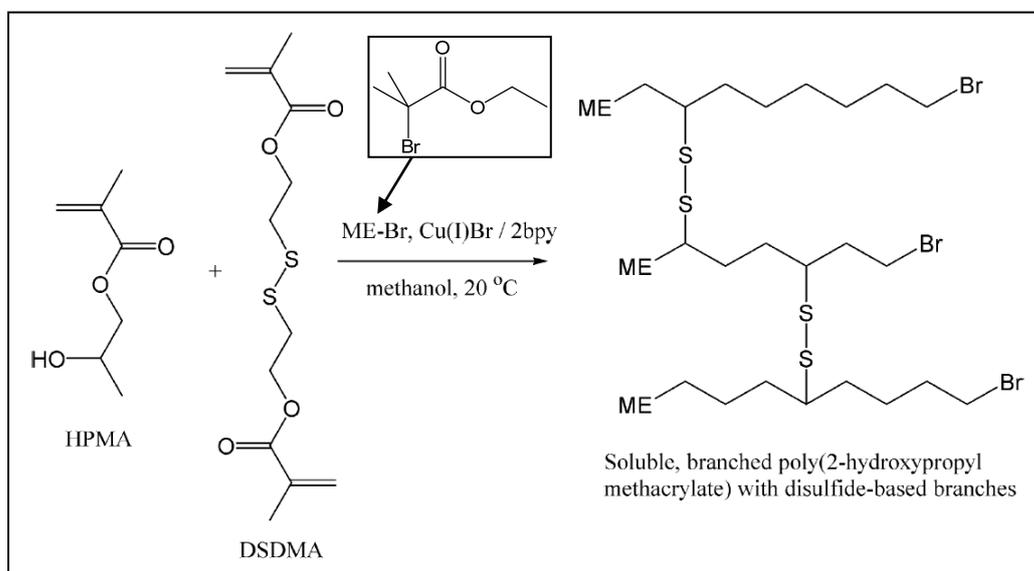


Figure I-29. Synthèses de macromolécules ramifiées à base de monomères méthacryliques par ATRP – travaux d'Armes *et coll.*^{170,171}

Chen *et coll.* avaient décrit plus tôt l'utilisation de la méthode ATRP pour synthétiser en solution « one-pot » des macromolécules possédant une morphologie en étoile « core-first » *via* la copolymérisation du styrène avec un réticulant de type « bismaléimide » (**P**), possédant des doubles liaisons plus réactives.¹⁷³

Récemment, l'équipe de Matyjaszewski a proposé une synthèse de « nanogels » par CRRC *via* ATRP en milieu dispersé,¹⁷⁴ également basée sur l'utilisation d'un agent de réticulation clivable comportant un pont disulfure (**D**; figure I-30). Les « nanogels » synthétisés lors d'une première étape ont pu être ensuite étendus en macromolécules en étoile. La réduction des ponts disulfure a permis d'accéder aux chaînes constitutives et de vérifier ainsi leur extension au cours de la seconde étape. Notons que les diamètres hydrodynamiques mesurés sont supérieurs à 100 nm : il serait donc plus approprié de désigner les macromolécules ramifiées synthétisées par le terme « microgels ». Les produits obtenus ont

¹⁷³ Deng, G.; Cao, M.; Huang, J.; He, L.; Chen, Y. *Polymer* **2005**, *46*, 5698-5701.

¹⁷⁴ Oh, J. K.; Tang, C.; Gao, H.; Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 5578-5584.

été valorisés pour leurs propriétés en termes d'encapsulation et de relargage de substances actives.^{175,176}

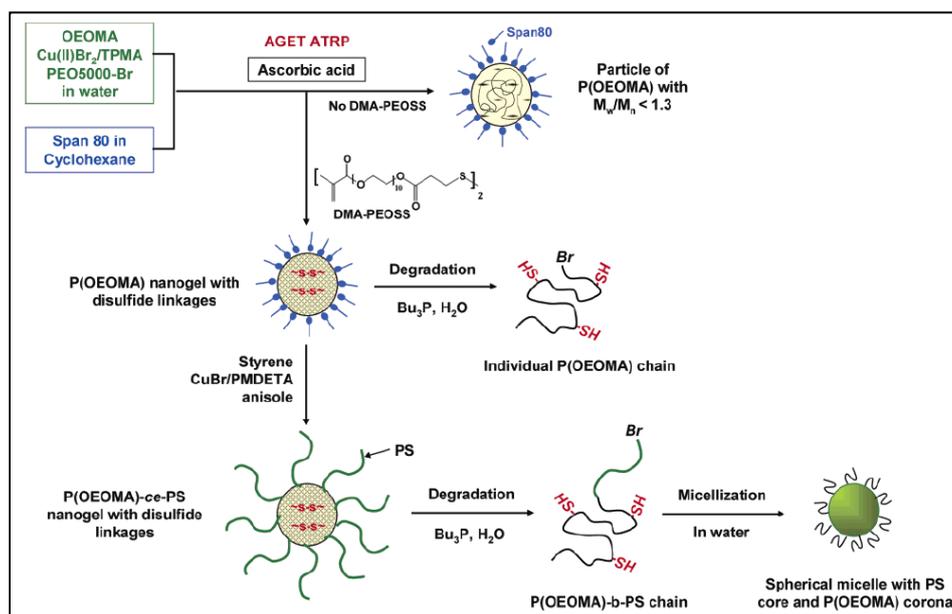


Figure I-30. Synthèses en miniémulsion de « nanogels » à base de monomères méthacryliques par ATRP et extension des chaînes constitutives par polymérisation de styrène – travaux de Matyjaszewski *et coll.*

Ils ont également utilisé ce concept d'extension de chaînes propre à la synthèse d'étoiles de type « core-first » en réalisant *via* la méthode ATRP des additions continues de monomères acryliques après formation de « nanogels » précurseurs par homopolymérisation du bisacrylate d'éthan-1,2-diyle, ou « éthylèneglycol diacrylate » (EGDA – $\underline{F} / n = 1$).¹⁷⁷

Ils ont par ailleurs proposé une étude complète de la CRRC par ATRP en solution de l'acrylate de méthyle (AM) avec l'EGDA.¹⁷⁸ Les conversions mesurées expérimentalement sont en accord avec une modélisation cinétique réalisée à l'aide du logiciel PREDICI.¹⁷⁹ Les effets des concentrations en chaînes primaires et en agent de réticulation sur le point de gel y sont discutés.

Ces travaux ont été complétés par un second article dédié spécifiquement à l'étude des paramètres-clés présentés dans la partie 3 : ratio entre les concentrations en réticulant et en

¹⁷⁵ Oh, J. K.; Siegwart, D. J.; Lee, H. I.; Sherwood, G.; Peteanu, L.; Hollinger, J. O.; Kataoka, K.; Matyjaszewski, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5939-5945.

¹⁷⁶ Oh, J. K.; Siegwart, D. J.; Matyjaszewski, K. *Biomacromolecules* **2007**, *8*, 3326-3331.

¹⁷⁷ Gao, H.; Min, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 1118-1125.

¹⁷⁸ Gao, H.; Min, K.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2007**, *40*, 7763-7770.

¹⁷⁹ Wulkow, M. *Macromol. React. Eng.* **2008**, *2*, 461-494.

amorceur, concentration en réactifs et fragment espaceur.¹⁸⁰ L'effet de ce dernier a été étudié en copolymérisant avec l'AM trois réticulants homologues dans les mêmes conditions : l'EGDA, le bisacrylate de butan-1,2-diyle et le bisacrylate d'hexan-1,2-diyle ($\underline{\mathbf{F}}$ / $n = 1 ; 2 ; 3$). Les auteurs ont conclu, de manière *a priori* surprenante, que le point de gel était indépendant de la longueur de l'espaceur, toutes choses égales par ailleurs. Ces observations sont en fait certainement attribuables aux concentrations élevées utilisées par les auteurs ($[\text{AM}]_0 = 6,0 \text{ mol/L}$). Ils ont en effet constaté un bon accord avec la théorie de Flory-Stockmayer³³⁻³⁷ à ces concentrations, c'est-à-dire la formation de gels à conversions totales pour des ratios [réticulant]/[amorceur] supérieurs à 1. Ceci signifie que les réticulations procèdent quasi-exclusivement par réactions intermoléculaires. La diminution de la probabilité des cyclisations par allongement de l'espaceur ne pouvait donc pas être appréciée dans ces conditions.

En 2001, le groupe de Zhu a été le premier à s'intéresser à la formation de réseaux polymères par ATRP en homopolymérisant un agent de réticulation oligomère de type « poly(éthylène glycol) diméthacrylate » ($\underline{\mathbf{A}}$).¹⁸¹ Un suivi des conversions couplé à une étude par résonance paramagnétique électronique a mis en évidence une diminution du caractère contrôlé de la polymérisation à l'approche du point de gel, certainement due à une diffusion d'autant plus lente du catalyseur que la viscosité du milieu réactionnel augmente. La synthèse de réseaux polymères par copolymérisation du méthacrylate de 2-(*N,N*-diméthylamino)éthyle avec l'EGDMA a été rapportée dans un second article.¹⁸² Les auteurs y vérifient notamment que le taux de gonflement des gels synthétisés est d'autant plus faible que la fraction molaire en agent de réticulation utilisée est élevée. Bien que la densité de réticulation augmente *a priori* avec le taux de réticulant, il aurait été plus précis de corrélérer ce taux de gonflement à la fraction molaire en unités de répétition impliquées dans des nœuds de réticulation. Les auteurs n'avaient cependant pas distingué alors les conversions des différents types de doubles liaisons.

Afin de mettre en évidence l'efficacité du contrôle de la réaction lors de la formation des gels, le même groupe a employé une méthodologie analogue à celle utilisée par le groupe d'Armes pour accéder aux chaînes constitutives. Des réseaux polymères ont ainsi été synthétisés par CRRC par ATRP du MMA avec un agent de réticulation diméthacrylique dont

¹⁸⁰ Gao, H.; Li, W.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2008**, *41*, 2335-2340.

¹⁸¹ Yu, Q.; Zeng, F.; Zhu, S. *Macromolecules* **2001**, *34*, 1612-1618.

¹⁸² Jiang, C.; Shen, Y.; Zhu, S.; Hunkeler, D. *J. Polym. Sci. Part A* **2001**, *39*, 3780-3788.

l'espaceur comporte des fonctions acétal clivables par hydrolyse acide (**E**).¹⁸³ Les indices de polymolécularité des chaînes constitutives obtenues (compris entre 1,2 et 1,3) ont confirmé le contrôle de la réaction.

Plus récemment, Zhu *et coll.* ont publié un article sur la synthèse de gels par polymérisation réticulante radicalaire contrôlée d'un agent de réticulation par ATRP, sans comonomère monofonctionnel.¹⁸⁴ L'effet de l'espaceur sur l'homogénéité du réseau a également été étudié et les auteurs ont conclu à un réseau d'autant plus homogène que sa longueur est importante, en invoquant le fait que les réactions de cyclisations sont alors moins favorisées. Cette interprétation est en accord avec le schéma proposé par Fukuda *et al.* pour la formation de réseaux par CRRC et présenté dans la section précédente (figure I-28).¹⁶⁵

Ainsi, la synthèse de macromolécules ramifiées par CRRC a connu un réel développement au cours de ces trois dernières années, tout particulièrement *via* les voies RAFT et ATRP, qui présentent, comme nous l'avons vu, de nombreux avantages. Nous verrons dans les chapitres suivants qu'il s'agit de techniques particulièrement prometteuses, pour lesquelles de nombreuses possibilités restent à explorer.

¹⁸³ Wang, A. R.; Zhu, S. *J. Polym. Sci. Part A* **2005**, *43*, 5710-5714.

¹⁸⁴ Yu, Q.; Zhou, M.; Ding, Y.; Jiang, B.; Zhu S. *Polymer* **2007**, *48*, 7058-7064.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les principales méthodes de synthèse d'architectures polymères ramifiées, avant de nous intéresser plus spécifiquement aux copolymérisations radicalaires réticulantes contrôlées. Nous avons montré les avantages notables qu'apporte cette approche par rapport à celles des CR ioniques ou des CRR « conventionnelles » pour la synthèse de macromolécules ramifiées d'architecture bien définie, grâce à une maîtrise accrue de l'ensemble des différents paramètres structuraux.

Ces avantages nombreux, en particulier *via* les voies RAFT et ATRP, sont très certainement à l'origine de l'émergence rapide que connaît actuellement cette thématique de recherche. En effet, on compte déjà plusieurs dizaines d'articles publiés sur ce sujet, dont l'éclosion précède pourtant tout juste le début des présents travaux de thèse.¹⁵⁵

Nous explorerons davantage le potentiel de la méthodologie des CRRC dans les chapitres suivants à travers :

- Une étude expérimentale préalable, sur des systèmes modèles, de l'influence des principaux paramètres.
- Une étude appliquée à la synthèse de nanogels hydrophiles spécifiques.
- Une étude théorique reposant notamment sur le développement d'une modélisation cinétique.

Chapitre II

***Copolymérisation radicalaire
réticulante contrôlée en présence de
xanthate : application à la synthèse de
nanogels « modèles »***

Introduction

Nous nous intéressons dans ce chapitre aux CRRC *via* MADIX, dont le schéma général est présenté figure II-1. Cette figure donne également la structure du *O*-éthyl-*S*-1-(méthoxy-carbonyl)éthylxanthate,¹⁸⁵ agent de transfert réversible utilisé pour l'ensemble des synthèses réalisées. Conformément à la structure générale des agents RAFT/MADIX décrite précédemment (note I-6), nous pouvons identifier : le fragment réamorçeur ou « groupe R », en rouge, et le fragment xanthate (ou dithiocarbonate), en jaune, dont le « groupe Z » activant est ici un groupe éthoxy.

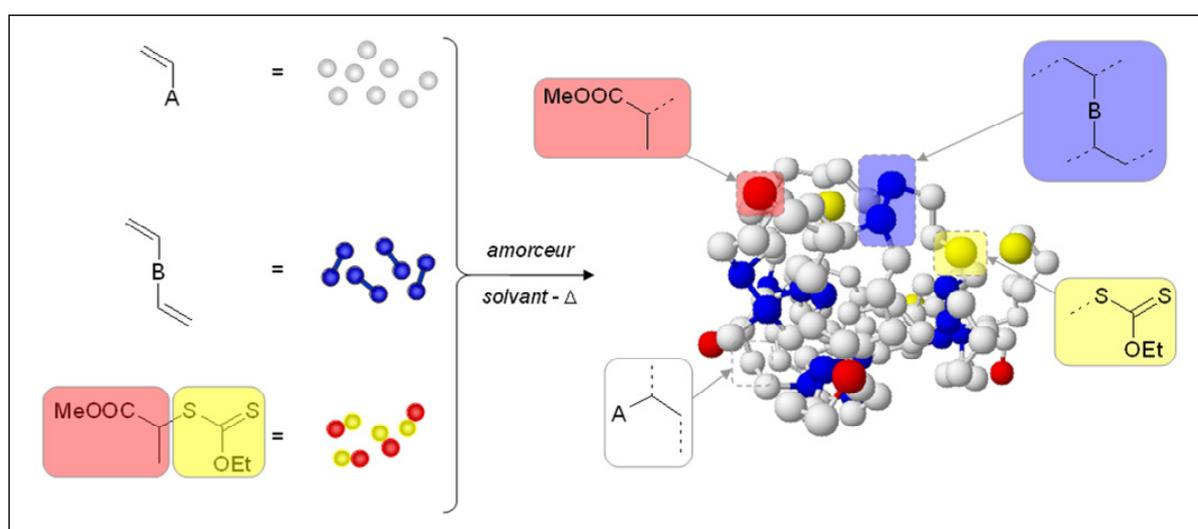


Figure II-1. Synthèse de nanogels par CRRC en présence de xanthate.

La composition des échantillons synthétisés peut être décrite simplement à l'aide de leurs fractions molaires visées (ou « taux ») en monomère x_M , en agent de réticulation x_R et en agent de transfert x_{Xa} . La relation $x_M + x_R + x_{Xa} = 1$ est alors vérifiée en faisant l'hypothèse que la fraction d'amorceur entrant dans la composition des produits est négligeable et donc que la majorité des chaînes primaires est amorcée par le fragment R du xanthate (Xa). En fonction de ces valeurs, les points représentatifs des échantillons synthétisés peuvent alors être placés dans un diagramme ternaire (figure II-2).

Les premières synthèses par CRRC *via* MADIX à base d'AA et de MBA, réalisées au CRTA de Rhodia, ont exploré la totalité du diagramme.¹⁸⁶ Nous avons évoqué précédemment la dépendance de la topologie et des dimensions des échantillons synthétisés par CR aux

¹⁸⁵ Il s'agit ici d'un nom trivial mais qui a le mérite de faire apparaître clairement les groupes R et Z. Le nom systématique de cette molécule serait en fait : 3-[(éthoxycarbonothioyl)sulfanyl]butanoate de méthyle.

¹⁸⁶ Période 2004-2005 ; résultats non publiés.

concentrations en réticulant et en chaînes primaires. Nous verrons dans cette étude que la synthèse de nanogels implique de se restreindre à un domaine de compositions bien défini. Ce domaine est d'autant moins étendu que le milieu réactionnel est concentré, les réticulations intermoléculaires étant alors favorisées.

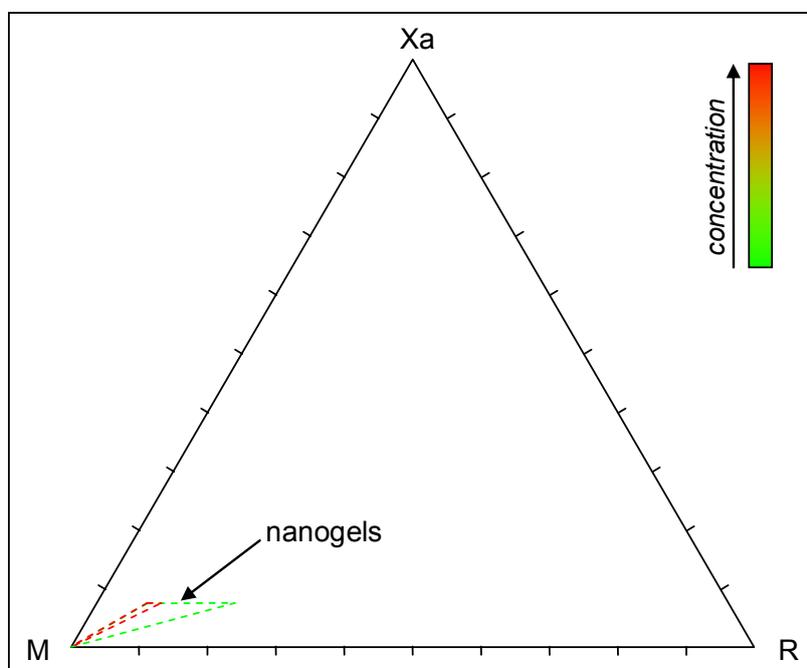


Figure II-2. Diagramme ternaire monomère (M) / réticulant (R) / xanthate (Xa) : domaine de formation de nanogels et influence de la concentration.

Nous avons évoqué dans le chapitre précédent l'importance de la concentration du milieu réactionnel sur la compétition entre réticulations intra- et intermoléculaires. La concentration est couramment exprimée chez Rhodia en termes d'« extrait sec » (ES), paramètre facilement utilisable à l'échelle industrielle. Il s'agit de la fraction massique totale en réactifs fixée dans le mélange réactionnel :

$$ES = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i m_i + m_s}$$

où m_i et m_s désignent respectivement les masses des réactifs et celle du solvant.

Dans ce chapitre, les synthèses seront décrites à l'aide des paramètres $\{(x_M, x_R, x_{Xa}) ; ES\}$. Nous verrons cependant que l'introduction d'un nouveau jeu de paramètres s'est avéré nécessaire pour une description plus précise du système, notamment dans le cadre d'une approche mécanistique de la CRRC.

1 – Nanogels de polyacrylamide¹⁵⁸

La polymérisation radicalaire contrôlée de l'acrylamide (Am) *via* MADIX a déjà été décrite dans le cadre de la synthèse de copolymères di- et triblocs.¹⁸⁷ Pour synthétiser des nanogels à base de polyacrylamide (PAm), l'Am est copolymérisé avec le MBA, réticulant dont la structure présente a priori des fonctions polymérisables de même réactivité que celles du monomère (figure II-3).

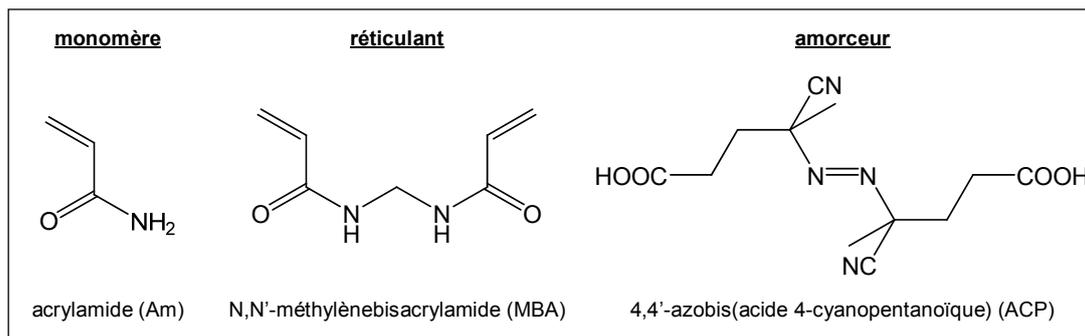


Figure II-3. Synthèse de nanogels de polyacrylamide par CRRC *via* MADIX : réactifs utilisés.

Les monomères étant hydrophiles, un des objectifs était de réaliser ces synthèses en milieu aqueux. Néanmoins, le xanthate est hydrophobe, aussi est-il nécessaire d'ajouter un cosolvant organique miscible à l'eau. Des tests préalables de miscibilité avec l'éthanol et avec le propan-2-ol (ou « isopropanol ») ont été réalisés à différentes températures et l'isopropanol s'est avéré être un meilleur solvant. Afin de minimiser la fraction volumique de cosolvant ajouté, nous avons établi un mode opératoire pour lequel il y a miscibilité à la température de polymérisation (70°C), mais pas nécessairement à température ambiante. Une proportion d'isopropanol de 20 % s'est avérée optimale.

L'amorçeur, le 4,4'-azobis(acide 4-cyanopentanoïque) (ACP), a été choisi pour sa solubilité en phase aqueuse. Plusieurs séries de synthèses ont ainsi été réalisées, pour des taux de xanthate compris entre 1,0 % et 4,0 % et pour des taux de MBA compris entre 0 % et 8,0 %. L'extrait sec a été fixé à 10 % et la quantité d'ACP ajoutée est égale à 10 % de la quantité de xanthate. Nous pourrions donc négliger, en première approximation, la fraction des chaînes amorcées par un fragment d'ACP. Le mode opératoire est décrit en annexe.

¹⁸⁷ Taton, D.; Wilczewska, A.-Z.; Destarac, M. *Macromol. Rapid Commun.* **2001**, 22, 1497-1503.

La conversion¹⁸⁸ des fonctions acryliques peut être déterminée avec précision par RMN ¹H dans le D₂O, après évaporation du solvant de polymérisation. La figure II-4 présente des spectres de RMN ¹H types d'un produit brut et du même produit purifié par précipitation dans l'éthanol. L'intégration des signaux relatifs aux protons éthyléniques permet de conclure que la conversion des fonctions acryliques est quasi-totale en fin de réaction (entre 0 et 1 % de doubles liaisons résiduelles). Une étude cinétique décrite plus loin a par ailleurs révélé que les temps de réaction utilisés (5 h) permettent non seulement la conversion quasi-totale des monomères, mais aussi celle des doubles liaisons pendantes assurant la formation d'espèces ramifiées.

¹⁸⁸ La conversion d'une espèce X est donnée par la relation $\alpha_X = 1 - [X]/[X]_0$ où [X] et [X]₀ désignent respectivement les concentrations instantanée et initiale en X.

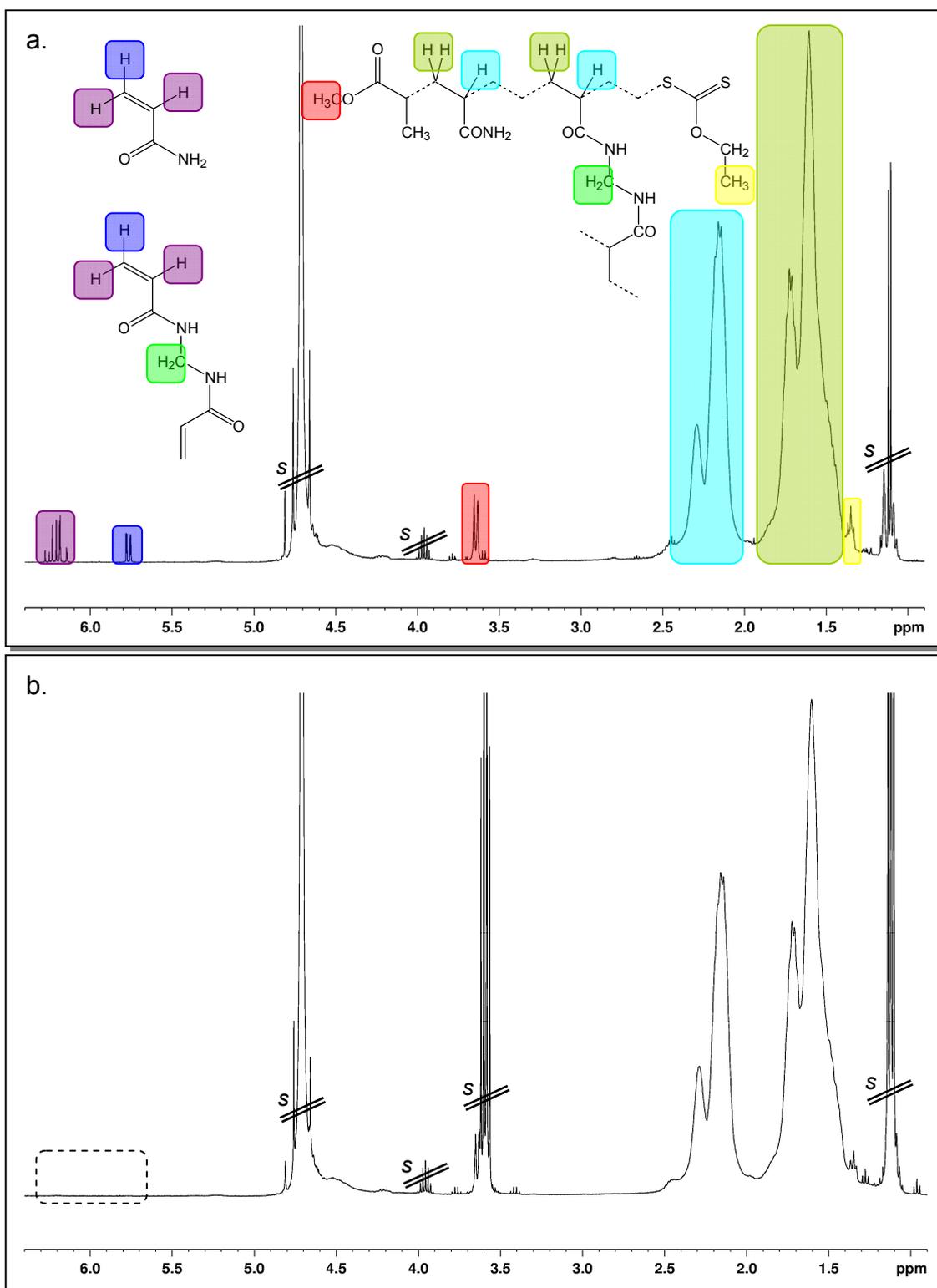


Figure II-4. Spectres de RMN ^1H (D_2O) pour une synthèse de composition initiale
 $\text{Am}/\text{MBA}/\text{Xa} = 95,0/4,0/1,0$.

a. avant précipitation / **b.** après précipitation dans l'éthanol ; s : pics de solvants résiduels.

1 – 1 – Effets des paramètres de composition

1 – 1 – 1 – Masses molaires

Après purification, les produits ont été analysés par chromatographie d'exclusion stérique (CES) en phase aqueuse, en utilisant deux détecteurs montés en série : absorption dans le domaine UV-visible (UV) et différence d'indice de réfraction (RI). Les spécificités techniques sont données en annexe. La détection UV a été réalisée à 290 nm, longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption des fonctions xanthate. Cette longueur d'onde est également ici caractéristique de ces fonctions. La superposition des signaux UV et RI permet ainsi de rendre compte de la présence des fonctions xanthate en bouts de chaînes, et donc de vérifier le caractère contrôlé de la polymérisation. La figure II-5 présente les effets respectifs de x_{MBA} et x_{Xa} sur l'allure des chromatogrammes.

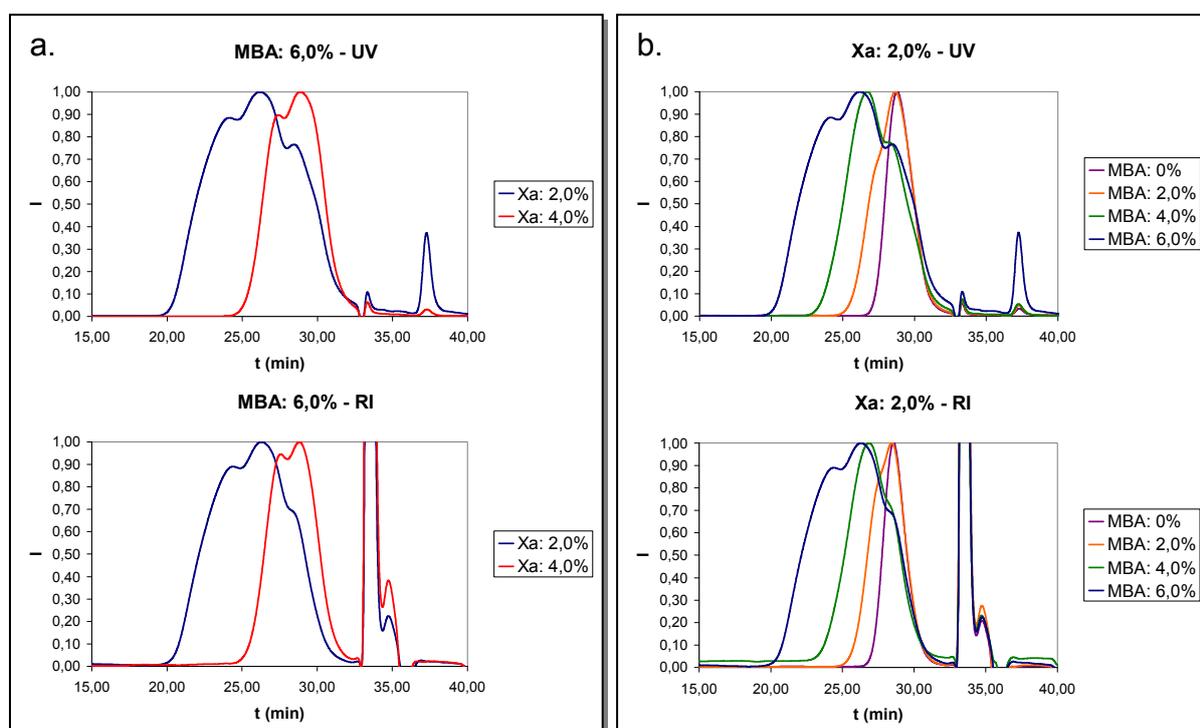


Figure II-5. CES en phase aqueuse de nanogels de PAm.

a. effet de x_{Xa} / b. effet de x_{MBA} .

On constate que les masses molaires apparentes augmentent avec l'augmentation du taux de réticulant pour un taux fixe de xanthate ou avec la diminution du taux de xanthate pour un taux donné de réticulant.

La première observation est expliquée par une probabilité accrue de former des macromolécules de masses molaires de plus en plus élevées par des réactions de réticulation intermoléculaire. La seconde observation s'explique par une augmentation de la longueur de chaîne cinétique conduisant à des chaînes de degrés de polymérisation plus élevés. Il en résulte également une diminution de la concentration des chaînes primaires, tendant à augmenter le rapport r' défini dans le chapitre I.

Nous constatons également l'effet de ces paramètres sur l'indice de polymolécularité des nanogels. Tout d'abord, et comme pour les macromolécules linéaires synthétisées par RAFT,^{151,154} la distribution des masses molaires est d'autant plus étroite que la concentration en agent de transfert est importante, un meilleur contrôle étant garanti par davantage d'échanges entre espèces dormantes et espèces actives. On observe par ailleurs une distribution des masses molaires d'autant plus large que le taux d'agent de réticulation augmente. Une discussion approfondie de cette observation sera proposée dans le chapitre IV.

Les valeurs des compositions visées des échantillons, des conversions des doubles liaisons obtenues par RMN ¹H et des masses molaires apparentes obtenues par CES sont résumées dans le tableau II-1.

Synthèse n°	Composition ^(a)			Conversion des fonctions acryliques ^(b)	Masses molaires apparentes ^(c)		
	X _{Xa}	X _{MBA}	X _{Am}		M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _w /M _n
1	1,0 %	4,0 %	95,0 %	99,0 %	7,4×10 ²	4,2×10 ⁴	5,7
2	1,0 %	5,0 %	94,0 %	gel	gel		
3	1,0 %	6,0 %	93,0 %	gel	gel		
4	1,0 %	7,0 %	92,0 %	gel	gel		
5	1,0 %	8,0 %	91,0 %	gel	gel		
6	2,0 %	0 %	98,0 %	99,1 %	1,4×10 ³	2,8×10 ³	2,0
7	2,0 %	2,0 %	96,0 %	99,2 %	1,9×10 ³	5,2×10 ³	2,7
8	2,0 %	4,0 %	94,0 %	98,6 %	3,5×10 ³	1,3×10 ⁴	3,8
9	2,0 %	6,0 %	98,0 %	99,2 %	4,4×10 ³	5,3×10 ⁴	12
10	2,0 %	8,0 %	90,0 %	98,9 %	non filtrable à 0,4 μm		
11	4,0 %	0 %	96,0 %	99,3 %	7,8×10 ²	1,4×10 ³	1,8
12	4,0 %	2,0 %	94,0 %	99,3 %	9,2×10 ²	2,0×10 ³	2,1
13	4,0 %	4,0 %	92,0 %	98,9 %	9,9×10 ²	2,7×10 ³	2,8
14	4,0 %	6,0 %	90,0 %	99,2 %	1,3×10 ³	3,4×10 ³	2,7
15	4,0 %	8,0 %	88,0 %	99,1 %	1,6×10 ³	7,1×10 ³	4,4

Tableau II-1. Synthèses de PAm par CRRC *via* MADIX.

a. du mélange initial / **b.** par RMN ¹H (dans D₂O) / **c.** par CES aqueuse (étalonnage POE).

Il est important de noter que des ratios X_{MBA}/X_{Xa} nettement supérieurs à 1 peuvent être utilisés sans observer la formation de macrogels. Nous pouvons en déduire qu'une fraction significative des nœuds de réticulation ont été formés par des réactions intramoléculaires : les macromolécules ramifiées formées possèdent donc ici une structure en réseau.

1 – 1 – 2 – Dimensions

Les dimensions des PAm obtenus par CRRC ont été déterminées par diffusion dynamique de la lumière (DDL). Dans un premier temps, des mesures ont été réalisées à un angle de 90° afin d'en déduire les ordres de grandeurs des diamètres hydrodynamiques (D_h) des échantillons synthétisés, à l'exception de quelques-uns pour lesquels le taux de réticulant était trop faible pour conduire à des objets suffisamment volumineux et donc diffusants (figure II-6).

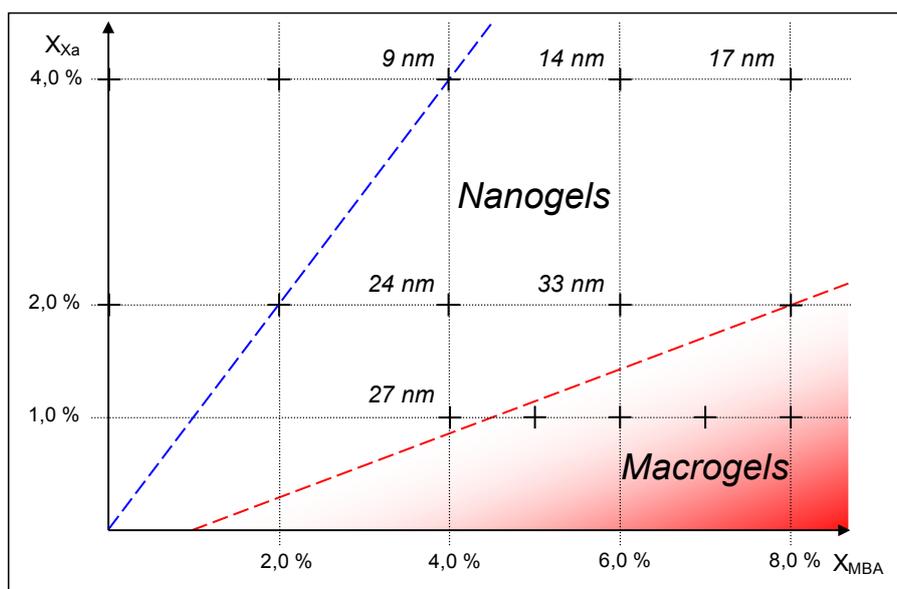


Figure II-6. Nanogels de PAm : effets de X_{Xa} et de X_{MBA} sur les diamètres hydrodynamiques.

En bleu, frontière de macrogélification théorique si toutes les réticulations sont intermoléculaires. En rouge, frontière de macrogélification observée expérimentalement.

Des valeurs plus précises de D_h ont ensuite été déterminées pour les échantillons 8, 13 et 15 (tableau II-1), pour lesquels des mesures des fluctuations de l'intensité diffusée ont été réalisées à différents angles. Les valeurs obtenues, respectivement 32 nm, 9 nm et 15 nm, sont en bon accord avec les valeurs précédentes. La figure II-7 illustre la détermination du diamètre hydrodynamique D_h de l'échantillon 15 *via* la relation :

$$\frac{1}{\tau} = \frac{k.T}{3\pi.\eta.D_h}.q^2$$

où τ est le temps caractéristique de corrélation, η la viscosité du milieu, T la température, k la constante de Boltzmann et q la norme du vecteur d'onde. Les valeurs de τ sont déterminées à partir des courbes de corrélation.

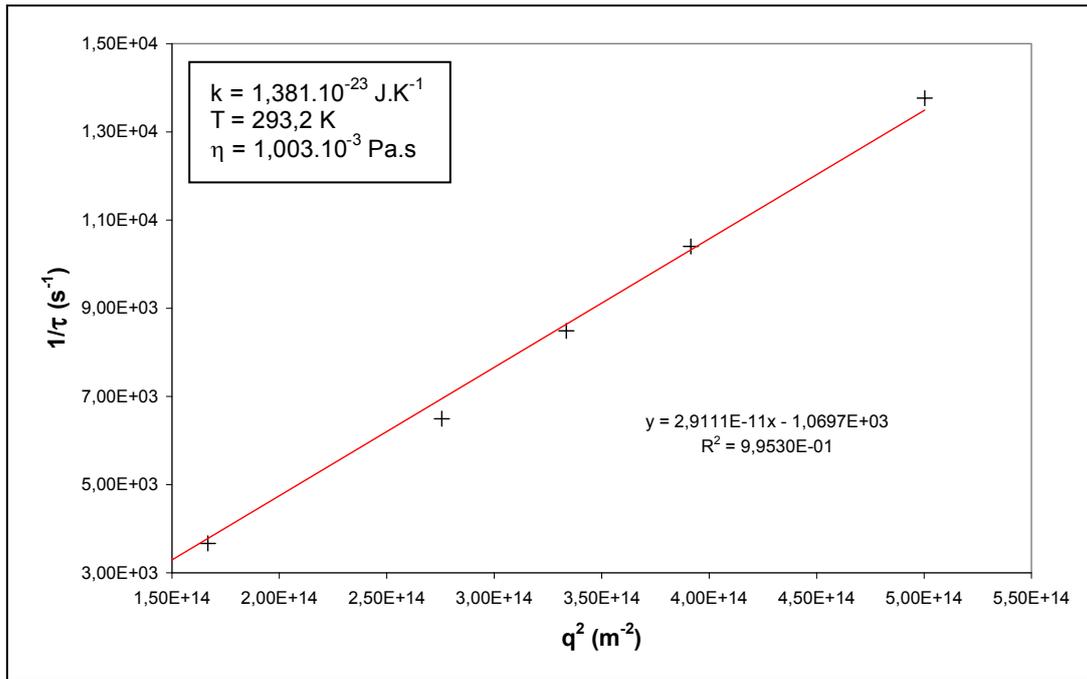


Figure II-7. Détermination du diamètre hydrodynamique de l'échantillon 15.

Les diamètres hydrodynamiques mesurés sont tous de l'ordre de quelques dizaines de nm : les macromolécules synthétisées entrent donc bien dans la catégorie des nanogels tels que définis dans le chapitre I, dès lors que la relation $x_{MBA}/x_{Xa} \geq 1$, condition suffisante à la formation de structures en réseau, est vérifiée. Nous vérifions également les tendances précédemment établies par CES : les valeurs de D_h augmentent avec le taux de réticulant (contribution des réticulations intermoléculaires) et diminuent avec le taux de xanthate (augmentation de la longueur des chaînes constitutives, en plus grand nombre par macromolécule).

Des études par diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) et par diffusion de rayons X aux petits angles (DXPA) ont été entreprises en collaboration avec Virginie Ponsinet et Nicolas Sanson (Centre de Recherches Paul Pascal, Pessac). Le but était de caractériser la

structure des produits synthétisés en mettant notamment en évidence l'existence de deux tailles caractéristiques : l'une externe, correspondant à leur rayon de giration R_g , et l'autre interne, correspondant à une distance moyenne ξ entre nœuds de réticulation. Nous retrouvons pour les variations de R_g les mêmes tendances que celles obtenues précédemment par CES et DDL (figure II-8). En revanche, il n'a pas été possible de mettre en évidence une seconde taille caractéristique dans la majorité des cas. La modélisation qui sera décrite dans le chapitre IV permettra de justifier ces observations.

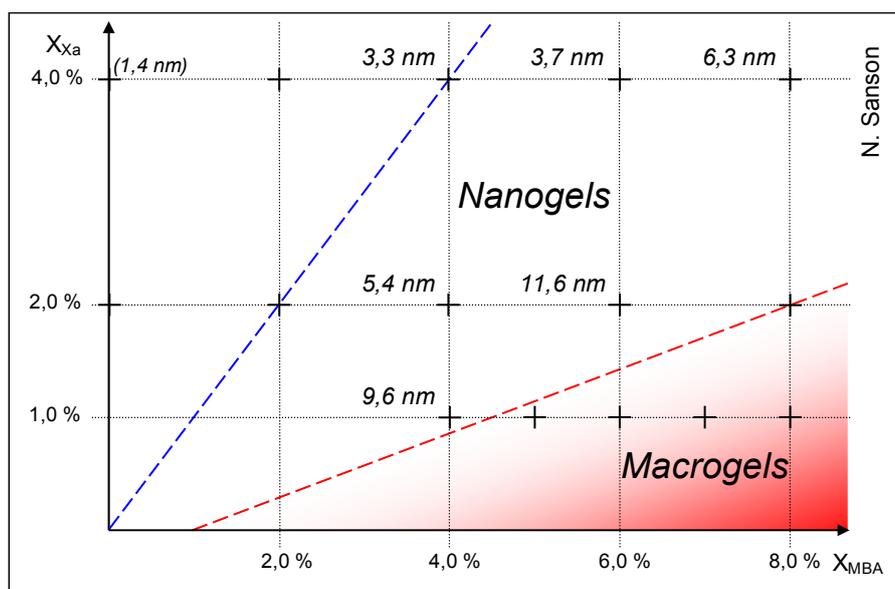


Figure II-8. Nanogels de PAm : effets de x_{Xa} et de x_{MBA} sur les rayons de giration.

1 – 2 – Suivi cinétique

Le suivi des consommations du monomère et de l'agent de réticulation ainsi que celui de la conversion globale des fonctions acryliques nous renseignent, d'une part, sur la répartition des unités Am et MBA le long des chaînes constitutives et, d'autre part, nous permettent d'accéder à la concentration en doubles liaisons pendantes (DLP). On peut alors en tirer des informations précieuses quant à la morphologie des macromolécules synthétisées par CRRC en présence de xanthate.

Ces suivis reposent sur deux expériences réalisées en parallèle (figure II-9). La première expérience permet de déterminer les évolutions des concentrations en Am et en MBA, notées $[Am]$ et $[MBA]$, via des dosages par chromatographie liquide haute performance (CLHP). La seconde expérience consiste à suivre la même synthèse en solvants

deutérés et permet de déterminer l'évolution de la concentration globale en fonctions acryliques, notée C. Il est alors possible d'en déduire la concentration en DLP :

$$[DLP] = C - ([Am] + 2.[MBA])$$

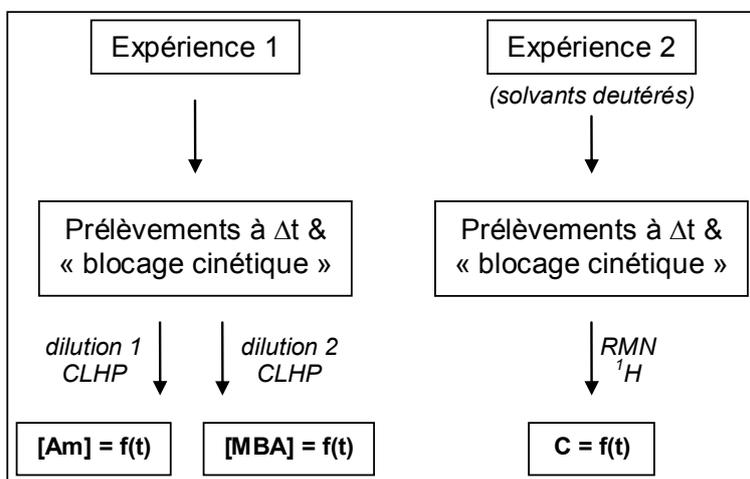


Figure II-9. Suivis cinétiques lors de la synthèse d'un nanogel de PAm : méthodologie expérimentale adoptée.

La figure II-10 donne les évolutions des concentrations en fonction du temps. Du fait de la valeur faible de [MBA] et donc de la proximité des valeurs relatives à [Am] et à C, il n'est pas possible de déduire point par point la concentration en DLP *via* l'équation précédente en tenant compte des incertitudes sur les valeurs des concentrations. Il est néanmoins possible d'estimer [DLP] (courbe en pointillés) en modélisant les évolutions de C, [Am] et [MBA] (courbes en traits pleins).

Dans le cadre de cette modélisation, qui sera présentée en détail dans le chapitre IV, [Am] et [MBA] peuvent être considérées en première approximation comme des fonctions exponentielles décroissantes :

$$[Am] = [Am]_0.e^{-k.t}$$

$$[MBA] = [MBA]_0.e^{-k'.t}$$

où k et k' désignent respectivement les constantes de vitesse apparentes des consommations de Am et de MBA. Ces valeurs peuvent être déterminées expérimentalement en vérifiant que les fonctions $\ln([Am]_0/[Am])$ et $\ln([MBA]_0/[MBA])$ sont des fonctions linéaires du temps, si l'on fait abstraction de la phase d'amorçage (figure II-11).

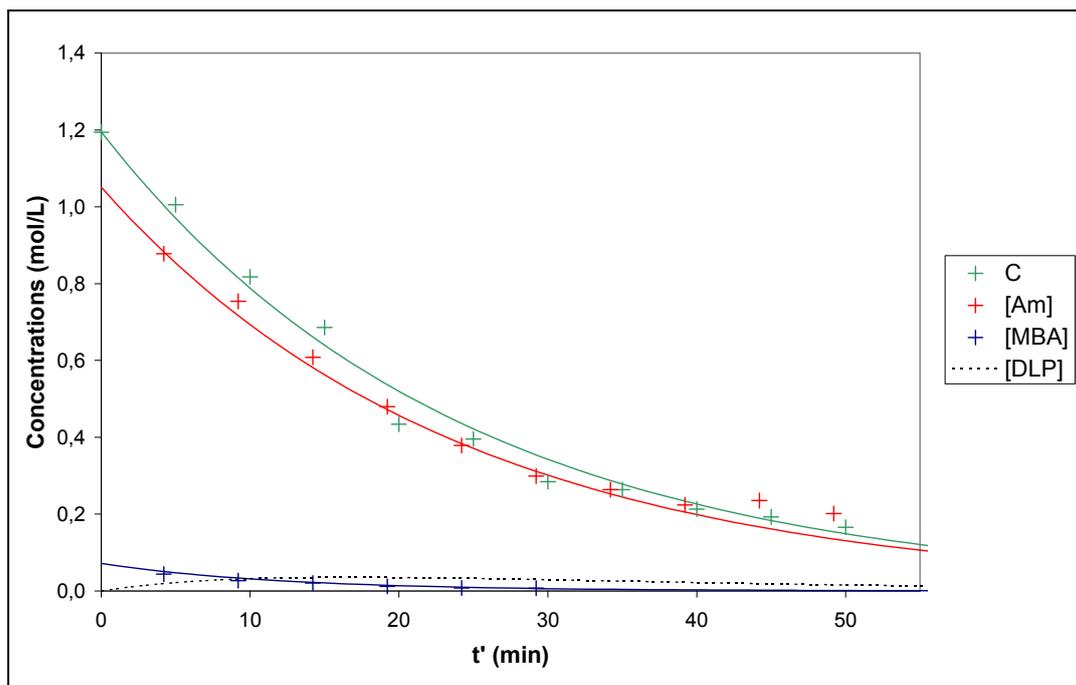


Figure II-10. Evolutions des concentrations mesurées lors de la synthèse d'un nanogel de PAm (*l'origine des temps a été décalée : $t' = t - 10$ min*).

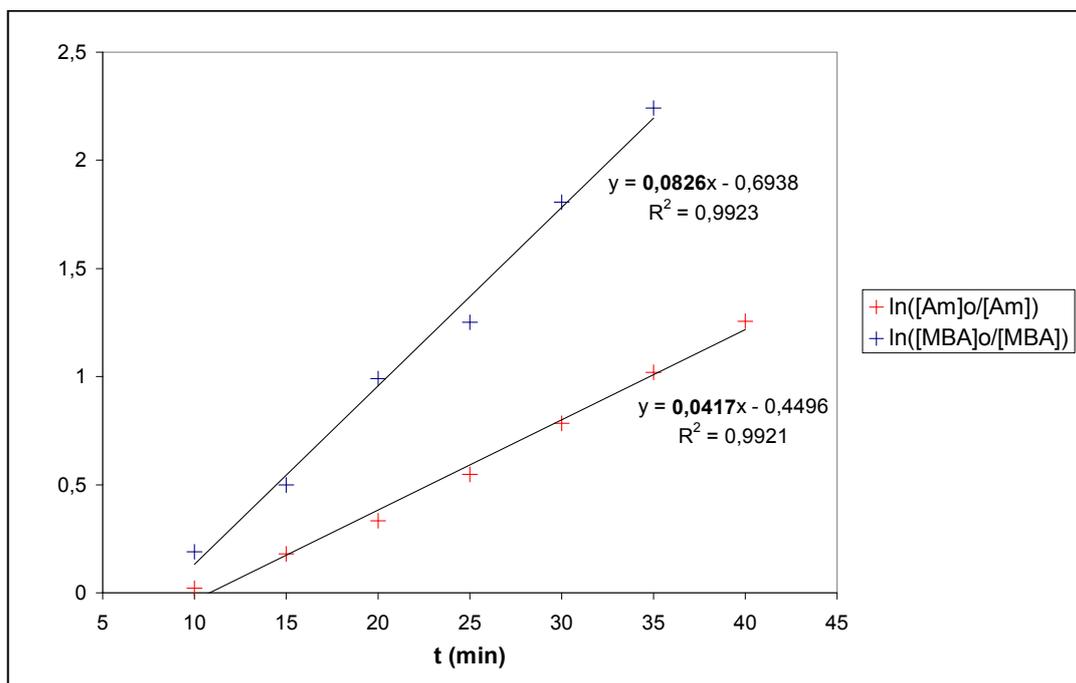


Figure II-11. Détermination des constantes de vitesse apparentes k et k' des consommations respectives de l'Am et du MBA lors de la synthèse d'un nanogel de PAm.

Les valeurs des constantes cinétiques apparentes ainsi déterminées sont égales à :

$$k = 4,2 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1} \quad \text{et} \quad k' = 8,3 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

Nous constatons que $k' \approx 2.k$, ce qui signifie comme supposé que le MBA est consommé 2 fois plus rapidement que l'Am. Le MBA possédant 2 doubles liaisons polymérisables, on peut donc conclure à l'équiréactivité des doubles liaisons de l'Am et du MBA. En revanche, nous ne savons pas si les doubles liaisons pendantes possèdent la même réactivité intrinsèque.

C'est cependant l'hypothèse que nous avons faite dans le cadre de la modélisation utilisée. Cette hypothèse est justifiée par le fait que les 2 doubles liaisons équivalentes du MBA ne sont pas conjuguées par délocalisation électronique : la consommation de la première double liaison n'affecte donc pas *a priori* la réactivité de la seconde.¹⁸⁹ Sachant qu'une unité MBA résulte soit de la conversion d'une double liaison d'une molécule de MBA libre (« DL-MBA_l »), soit de la conversion d'une double liaison pendante (« DL-MBA_p »), et en considérant que les probabilités de ces deux événements sont régies en première approximation par les concentrations respectives de ces deux types de doubles liaisons, il est alors possible de déterminer la distribution des unités MBA le long des chaînes constitutives (figure II-12).

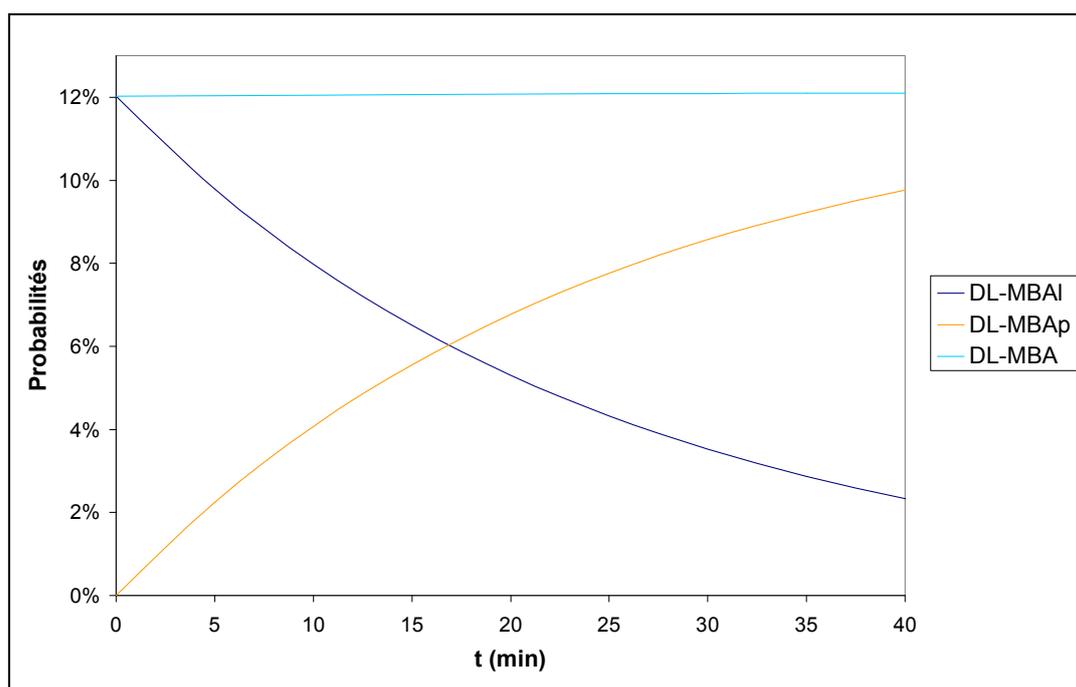
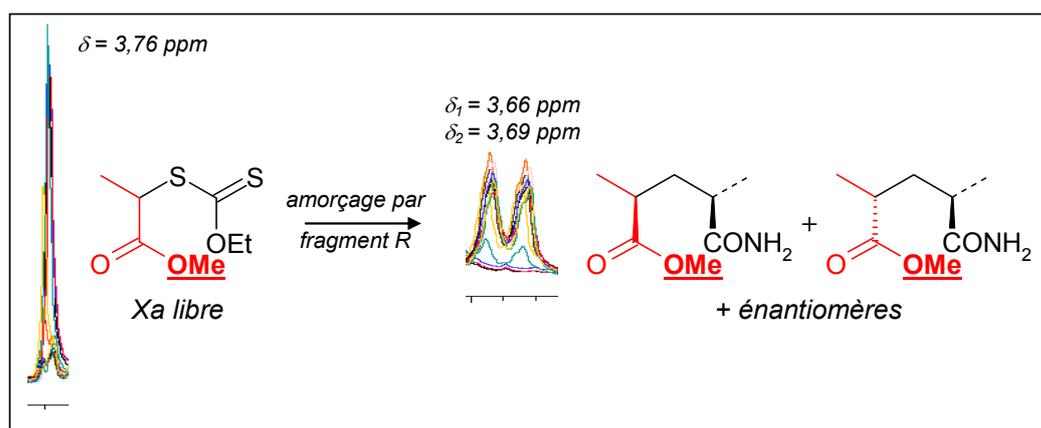


Figure II-12. Evolution de la probabilité de création d'une unité MBA (DL-MBA), soit par consommation d'une double liaison d'une molécule de MBA libre (DL-MBA_l), soit par consommation d'une double liaison pendante (DL-MBA_p), lors de la synthèse d'un nanogel de PAm.

¹⁸⁹ Comme cela serait le cas pour le DVB ; cf. note I-4.

Si la consommation plus rapide des molécules de MBA par rapport à celles d'Am pouvait suggérer une morphologie en étoile, la génération concomitante de doubles liaisons pendantes ayant la même réactivité que l'Am et plus tardivement consommées, assure en réalité une distribution homogène des unités MBA le long des chaînes constitutives. On peut donc conclure que les macromolécules synthétisées ont ici une morphologie globulaire (voir aussi figure I-19).

Le suivi par RMN ^1H nous donne accès de plus à la consommation du xanthate à travers l'évolution du signal dû à la résonance des atomes ^1H du groupe méthyloxy-carbonyle du fragment R. Le réamorçage est mis en évidence par le déplacement chimique de ce signal et par son dédoublement attribuable à la formation équiprobable de formes *cis* et *trans* (figure II-13).



On constate que la conversion des doubles liaisons est déjà importante (environ 40 %) avant que l'agent de transfert ne soit totalement consommé (figure II-14) : l'amorçage n'est donc pas sélectif. Deux raisons mécanistiques peuvent être invoquées : la réaction de propagation est trop rapide, soit par rapport à la réaction de transfert, soit par rapport à l'étape de réamorçage par le fragment R. Dans la première situation, plusieurs unités monomères sont converties à chaque cycle d'activité d'une chaîne et dans la seconde, une fraction des chaînes est amorcée tardivement. La qualité du contrôle s'en trouve affectée dans les 2 cas, avec notamment une polymolécularité accrue, et l'on parlera de CRRC « hybride », par opposition avec une CRRC « idéale ». ^{156,190}

¹⁹⁰ Pound, G.; McLeary, J. B.; McKenzie, J. M.; Lange, R. F. M.; Klumperman, B. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7796-7797.

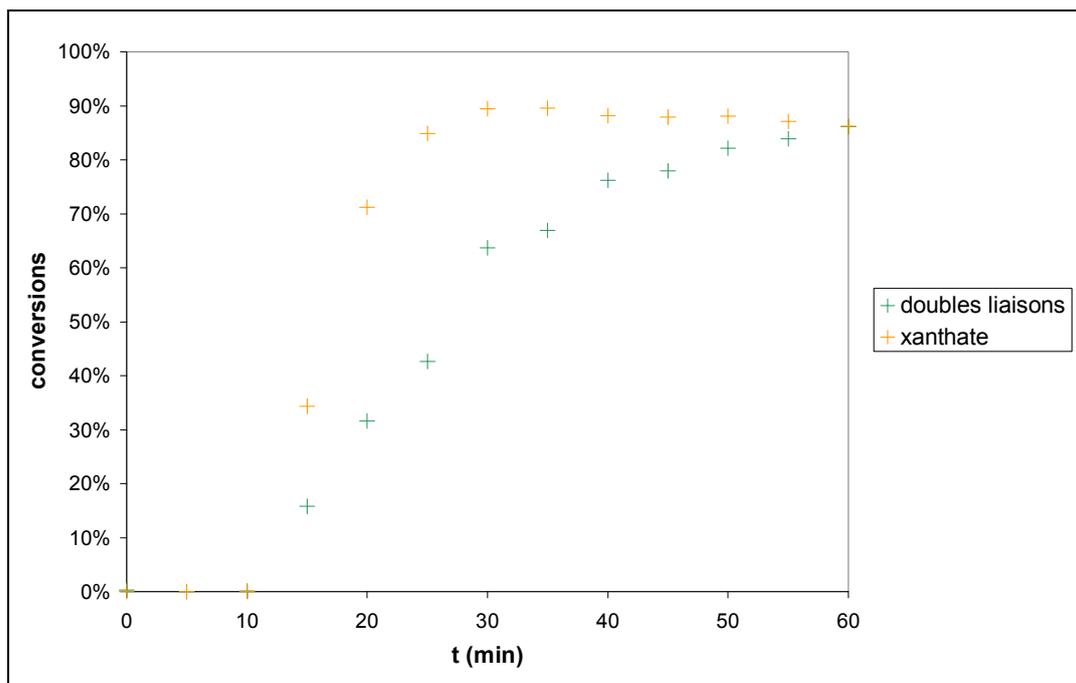


Figure II-14. Consommation du xanthate et caractère contrôlé.

Nous constatons également une légère décroissance de la conversion apparente en xanthate après que celle-ci ait atteint un maximum (environ 90 %). Cette observation peut être attribuée à une hydrolyse lente de la fonction ester considérée.

Il est possible en théorie de déterminer la constante de transfert C_{RX} à un agent de transfert irréversible RX en comparant sa vitesse de consommation à celle des fonctions polymérisables (concentration C) par la méthode de Mayo¹⁹¹ :

$$\ln\left(\frac{[RX]_0}{[RX]}\right) = C_{RX} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)$$

Le mécanisme de transfert réversible par addition-fragmentation fait intervenir deux constantes de transfert différentes. En effet, une distinction est nécessaire entre transfert au xanthate et transfert inter-chaînes (note I-6).¹⁶⁰ Si la méthode de Mayo ne peut donc pas être appliquée *stricto sensu*, elle permet néanmoins d'estimer ici la constante apparente de transfert au xanthate C_{Xa} dès lors que l'on se restreint à des conversions suffisamment faibles après la phase d'amorçage :

¹⁹¹ Gregg, R. A.; Alderman, D. M.; Mayo, F. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 3740-3743.

$$\ln\left(\frac{[\text{Xa}]_0}{[\text{Xa}]}\right)_{[\text{Xa}] \approx [\text{Xa}]_0} \approx C_{\text{Xa}} \cdot \ln\left(\frac{C_0}{C}\right)_{C \approx C_0}$$

Nous obtenons ainsi $C_{\text{Xa}} \approx 3,3$, valeur qui vient corroborer la discussion précédente sur la qualité modérée du contrôle de la CRR de l'Am en présence de Xa. Cette valeur peut en effet être comparée à celles obtenues pour des systèmes « bien contrôlés » :

- PRC du styrène en présence de *S,S*-dibenzyltrithiocarbonate à 110°C¹⁹² : $C_{\text{tr,app}} = 18$
- PRC du VAc en présence de Xa à 80°C¹⁹³ : $C_{\text{tr,app}} = 14$

1 – 3 – Extension de chaînes

Parmi les avantages des CRRC, nous avons déjà évoqué la possibilité d'étendre les chaînes constitutives d'un nanogel précurseur, dit de « 1^{ère} génération », grâce à leurs extrémités réactives. Les fonctions xanthate permettent ici cette nouvelle polymérisation. Si l'on polymérise uniquement un monomère monofonctionnel, des architectures en étoile de type « core-first »²² sont alors obtenues (figure II-15 et note II-1). Il est également possible de former des nanogels de « 2^{nde} génération » en réalisant une seconde CRRC (voir paragraphe 3-4). Le nanogel 14 (tableau II-1) a ainsi été étendu *via* l'approche « core-first », en suivant un mode opératoire analogue à celui décrit pour la synthèse des nanogels. On observe bien une augmentation des masses molaires apparentes, attestant de l'efficacité de l'extension (figure II-16). Cette augmentation consiste en un déplacement du signal vers les plus hautes masses molaires, et non en l'apparition d'un signal supplémentaire qui traduirait la formation d'espèces de masses molaires élevées. Nous pouvons donc conclure ici à l'absence de couplages entre étoiles lors de la phase d'extension, phénomène qui peut être observé pour les polymérisations mettant en jeu des monomères moins réactifs, tel le styrène, pour lesquels le rapport k_p/k_t est plus faible.¹⁵⁷

L'augmentation de la masse molaire est par ailleurs susceptible de nous renseigner sur le nombre moyen $\overline{n_c}$ de chaînes constitutives par macromolécule, connaissant l'augmentation de leur DP :

$$\Delta \overline{M} = \Delta \overline{DP} \cdot \overline{n_c} \cdot M_0$$

(où M_0 désigne la masse molaire d'un monomère)

¹⁹² 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.

¹⁹³ Theis, A.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C. *Polymer* **2006**, *47*, 999-1010.

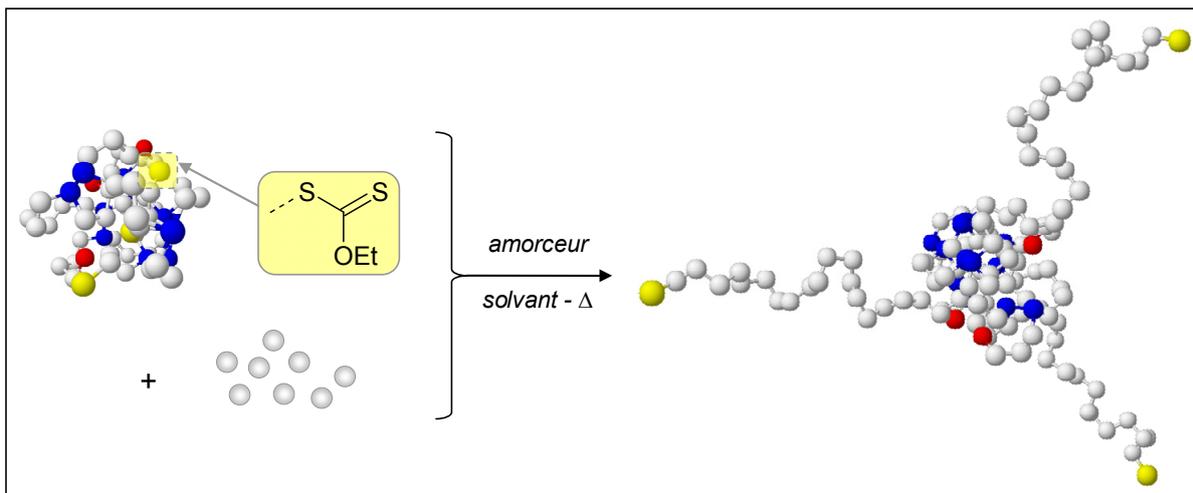


Figure II-15. Extension de chaînes : formation de macromolécules en étoile par voie divergente.

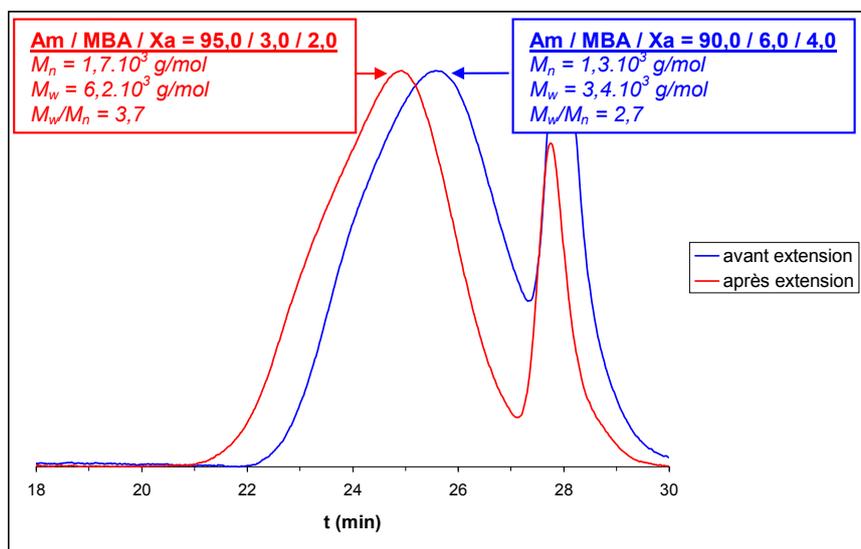
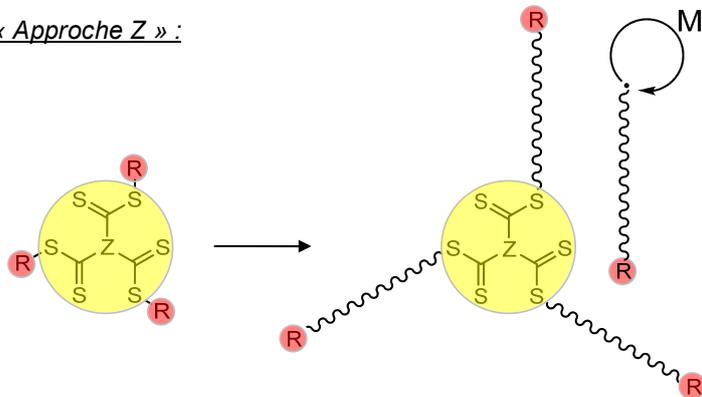


Figure II-16. CES d'un nanogel de PAm avant et après extension de chaînes.

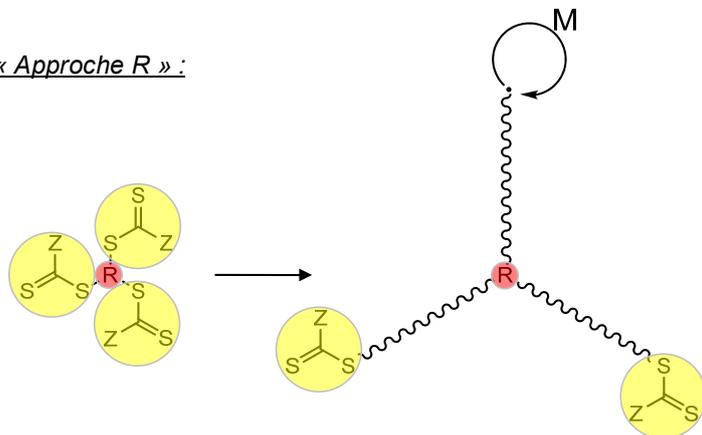
En dépit d'un contrôle modéré de la polymérisation de l'Am par le Xa, des nanogels hydrophiles neutres à base de PAm ont pu être synthétisés par CRRC *via* MADIX en mettant à profit les différents avantages de cette méthodologie. Les tendances escomptées, à savoir l'augmentation des masses molaires avec l'augmentation de la concentration en MBA ou avec la diminution de la concentration en Xa, ont été vérifiées par CES et DDL. Des rapports x_{MBA}/x_{Xa} significativement supérieurs à 1 ont pu être utilisés sans conduire à la formation de macrogels, ce qui prouve la formation de structures en réseau. Enfin, une étude cinétique a permis de conclure à une répartition homogène des unités MBA le long des chaînes constitutives.

Si l'on s'intéresse spécifiquement au mécanisme RAFT/MADIX, des macromolécules en étoile peuvent également être obtenues en utilisant des agents de transfert multifonctionnels. On distingue alors l'« approche R », divergente, de l'« approche Z », convergente.^{22,194}

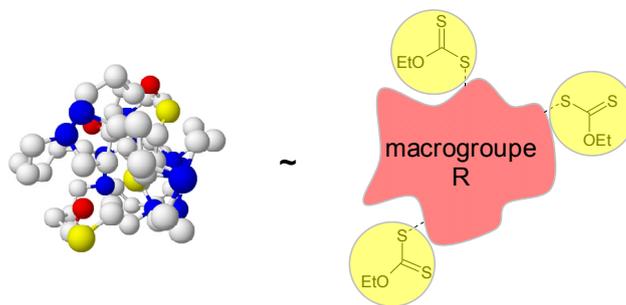
« Approche Z » :



« Approche R » :



Remarquons que la synthèse d'étoiles de type « core-first » via le procédé RAFT suit en fait un schéma analogue à celui de l'« approche R », le nanogel précurseur pouvant en effet être considéré comme un « macro-agent de transfert multifonctionnel » constitué d'un groupe R polymère lié à plusieurs fonctions xanthate¹⁹⁵ :



Note II-1. Agents RAFT multifonctionnels.

¹⁹⁴ Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H. *Aust. J. Chem.* **2006**, *59*, 719-727.

¹⁹⁵ Taton, D.; *Poly. J.*; Dupayage, L. Gonzalez, I.; Destarac, M.; Wilson, J. *Synthetic Methodologies to Star-like Polymers by MADIX* **2007**; 29th Australian Polymer Symposium.

2 – Nanogels/microgels de poly(N-isopropylacrylamide)

Le poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAm) est un des polymères les plus étudiés pour ses propriétés thermosensibles. Les macromolécules de PNIPAm présentent en effet la particularité de posséder dans l'eau une température critique de démixtion, dite « LCST »,¹⁹⁶ au-dessus de laquelle on observe la transition d'un état solvaté (solution) à un état dispersé (dispersion colloïdale ou suspension). Comme signalé dans la partie bibliographique, la majorité des PNIPAm sont synthétisés soit en émulsion soit par précipitation en milieu aqueux. Afin de transposer la méthode de synthèse appliquée aux nanogels de PAm présentée précédemment, nous avons opté pour un mode opératoire en solution, détaillé en annexe, en choisissant un solvant dans lequel les PNIPAm ne présentent pas de LCST : le 1,4-dioxane.¹⁹⁷ L'amorceur est le 4,4'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) et le réticulant est à nouveau le MBA (figure II-17).

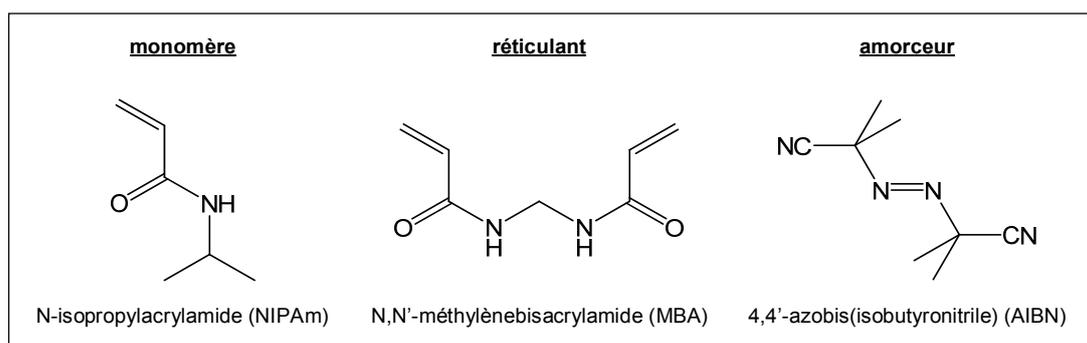


Figure II-17. Synthèse de nanogels de poly(N-isopropylacrylamide) par CRRC *via* MADIX : réactifs utilisés.

Après évaporation du solvant, la conversion des fonctions acryliques peut être déterminée par RMN ¹H. Le pic correspondant au dioxane résiduel se superposant avec le signal relatif au groupe méthyloxy-carbonyle du xanthate, il a été nécessaire de purifier les produits par précipitation dans le « diéthyléther » afin de mettre en évidence l'efficacité de l'agent de transfert (figure II-18). Il est également possible de calculer la conversion en prenant ce signal comme référence et en considérant que le xanthate est totalement consommé. Les conversions mesurées sont comprises entre 95 % et 99 %.

¹⁹⁶ LCST : Low Critical Solution Temperature = température critique inférieure de démixtion.

¹⁹⁷ Cette étude a été menée dans le cadre du stage de licence de Morgane Le Millier en mai-juin 2006.

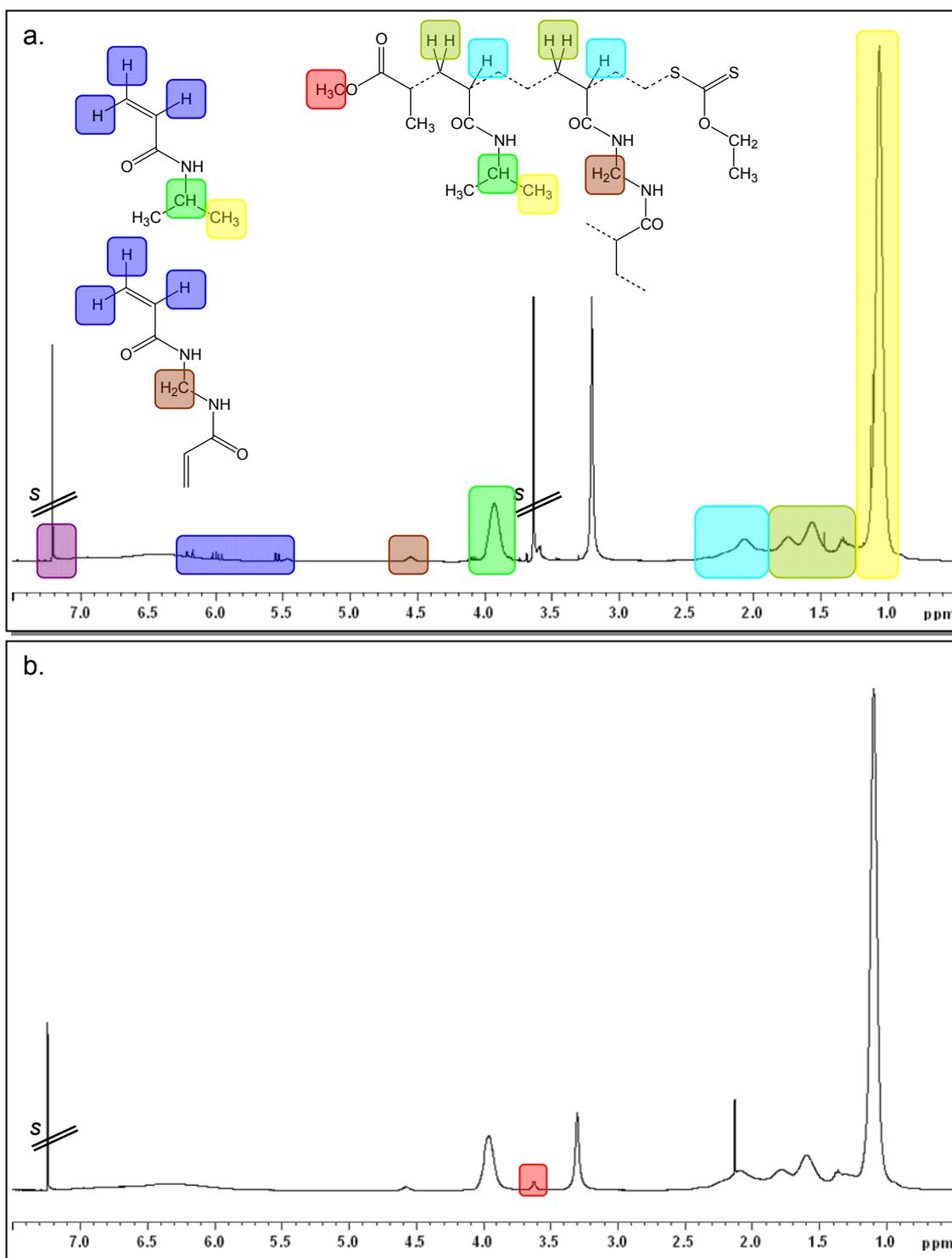


Figure II-18. Spectres de RMN ^1H (CDCl_3) pour une synthèse de composition initiale NIPAm/MBA/Xa = 96,0/2,0/2,0.

a. avant précipitation / **b.** après précipitation dans le diéthyléther ; s : pics de solvants résiduels.

Les produits purifiés par précipitation ont ensuite été analysés par CES dans le diméthylformamide (DMF). Nous avons vérifié là aussi la superposition des chromatogrammes obtenus avec les détecteurs RI et UV à 290 nm, témoignant de la présence des fonctions xanthate en bouts de chaînes. Ceci a été confirmé par l'extension de l'un des produits synthétisés.

Les mêmes tendances que celles obtenues pour la série des nanogels de PAm ont été observées : augmentation des masses molaires, d'une part avec l'augmentation de la concentration en réticulant à taux de xanthate fixé et, d'autre part, avec la diminution de la concentration en xanthate à taux de réticulant fixé (figure II-19). On constate ici un élargissement de la distribution des masses molaires apparentes, et donc des volumes hydrodynamiques, à la fois vers des valeurs plus élevées et plus basses, quand on augmente le taux de réticulant. Ces effets peuvent être attribués respectivement aux réticulations intermoléculaires et intramoléculaires.

Nous constatons également pour cette série de synthèses la coexistence de plusieurs populations de macromolécules, d'autant plus nombreuses que le taux de réticulant est élevé. Le tableau II-2 regroupe les compositions visées et les masses molaires apparentes des échantillons de PNIPAm synthétisés.

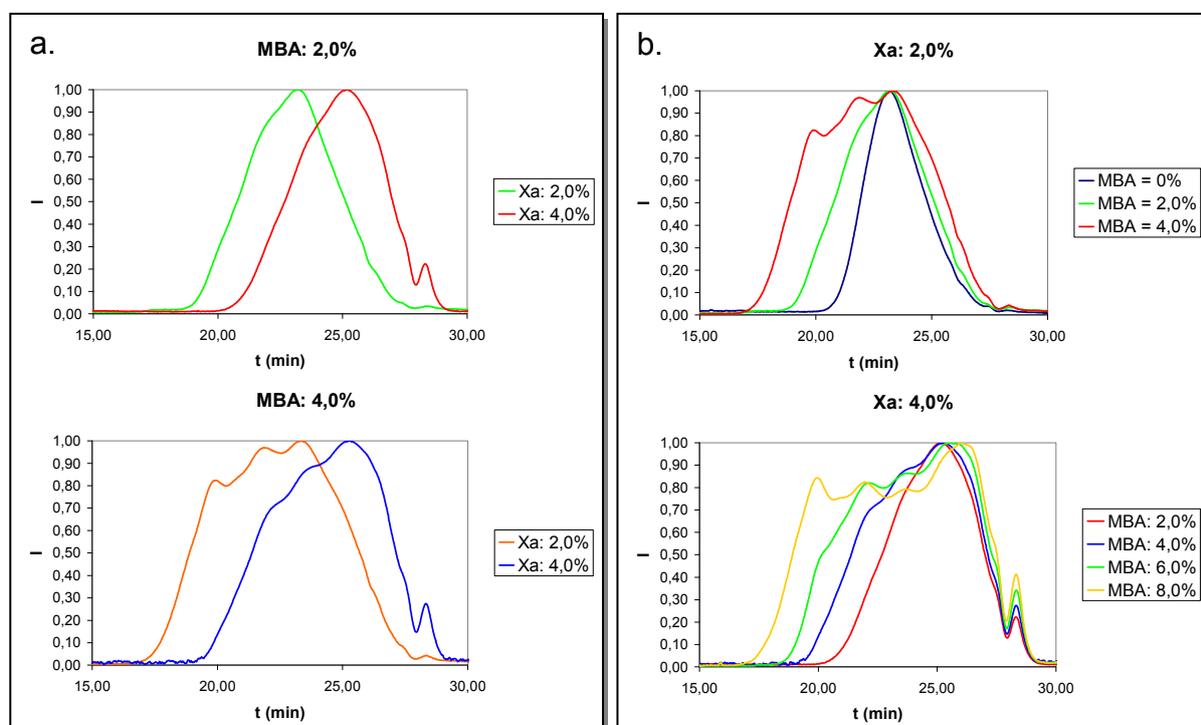


Figure II-19. CES dans le DMF de nanogels/microgels de PNIPAm.

a. effet de x_{Xa} / **b.** effet de x_{MBA} .

Synthèse n°	Composition ^(a)			Masses molaires apparentes ^(b)		
	X _{Xa}	X _{MBA}	X _{PNIPAm}	M _n (g/mol)	M _w (g/mol)	M _w /M _n
1	1,0 %	0 %	99,0 %	2,0×10 ⁴	3,2×10 ⁴	1,6
2	1,0 %	2,0 %	97,0 %	2,6×10 ⁴	8,3×10 ⁴	3,3
3	1,0 %	4,0 %	95,0 %	non filtrable à 0,4 µm		
4	1,0 %	6,0 %	93,0 %	gel		
5	2,0 %	0 %	98,0 %	1,5×10 ⁴	2,0×10 ⁴	1,4
6	2,0 %	2,0 %	96,0 %	1,8×10 ⁴	3,2×10 ⁴	1,8
7	2,0 %	4,0 %	94,0 %	2,1×10 ⁴	5,8×10 ⁴	2,8
8	2,0 %	6,0 %	90,0 %	non filtrable à 0,4 µm		
9	4,0 %	2,0 %	94,0 %	7,5×10 ³	1,2×10 ⁴	1,6
10	4,0 %	4,0 %	92,0 %	8,5×10 ³	1,6×10 ⁴	2,1
11	4,0 %	6,0 %	90,0 %	9,4×10 ³	2,5×10 ⁴	2,7
12	4,0 %	8,0 %	88,0 %	1,0×10 ⁴	4,3×10 ⁴	4,2

Tableau II-2. Synthèses de PNIPAm par CRRC *via* MADIX.

a. du mélange initial / **b.** par CES dans le DMF (étalonnage polystyrène).

Des mesures de diamètres hydrodynamiques ont également été réalisées sur certains échantillons et nous nous sommes intéressés à l'effet de la température sur les valeurs obtenues. Pour déterminer si les macromolécules synthétisées doivent être qualifiés de nanogels ou de microgels, le diamètre hydrodynamique doit être mesuré à des températures inférieures à la LCST, c'est-à-dire lorsque celles-ci sont gonflées par le solvant.

Trois compositions ont été étudiées en effectuant plusieurs séries de mesures à un angle de 90° et à différentes températures (incrément de ± 1,0°C au voisinage de la LCST). Les ordres de grandeur des diamètres hydrodynamiques mesurés situent ces échantillons à la frontière entre nanogels et microgels, d'après les définitions données dans la partie bibliographique (tableau II-3).

X _{MBA}	X _{Xa}	T (°C)	D _h (90°) (nm)	Dispersité
2,0 %	2,0 %	28	97	0,648
2,0 %	2,0 %	29	255	0,077
4,0 %	2,0 %	27	42	0,545
4,0 %	2,0 %	29	260	0,071
4,0 %	4,0 %	25	129	0,619
4,0 %	4,0 %	27	443	0,218

Tableau II-3. Nanogels/microgels de PNIPAm : diamètres hydrodynamiques et LCST.

Les valeurs des LCST mesurées sont notablement plus faibles que celles usuellement rapportées pour les PNIPAm ($\sim 32^\circ\text{C}$). L'élévation de la fraction en xanthate dans la composition des macromolécules synthétisées contribue certainement à accroître leur caractère hydrophobe. Il en résulte une diminution de l'entropie de réaction de solvation et donc de la LCST.

L'augmentation du taux de MBA semble également contribuer à l'abaissement de la LCST. La transition solution/dispersion est moins nette pour les nanogels/microgels comportant un taux de MBA plus élevé (ΔT plus large pour la LCST). Cette observation peut être attribuée à la coexistence de plusieurs populations de nanogels/microgels pour des taux élevés de réticulant, susceptibles de posséder des températures de démixtion sensiblement différentes.

On observe également une tendance allant *a priori* à l'encontre des résultats généralement publiés sur les macromolécules de PNIPAm puisque nous observons au-dessus de la température de démixtion, une augmentation du diamètre hydrodynamique apparent des particules (figure II-20).

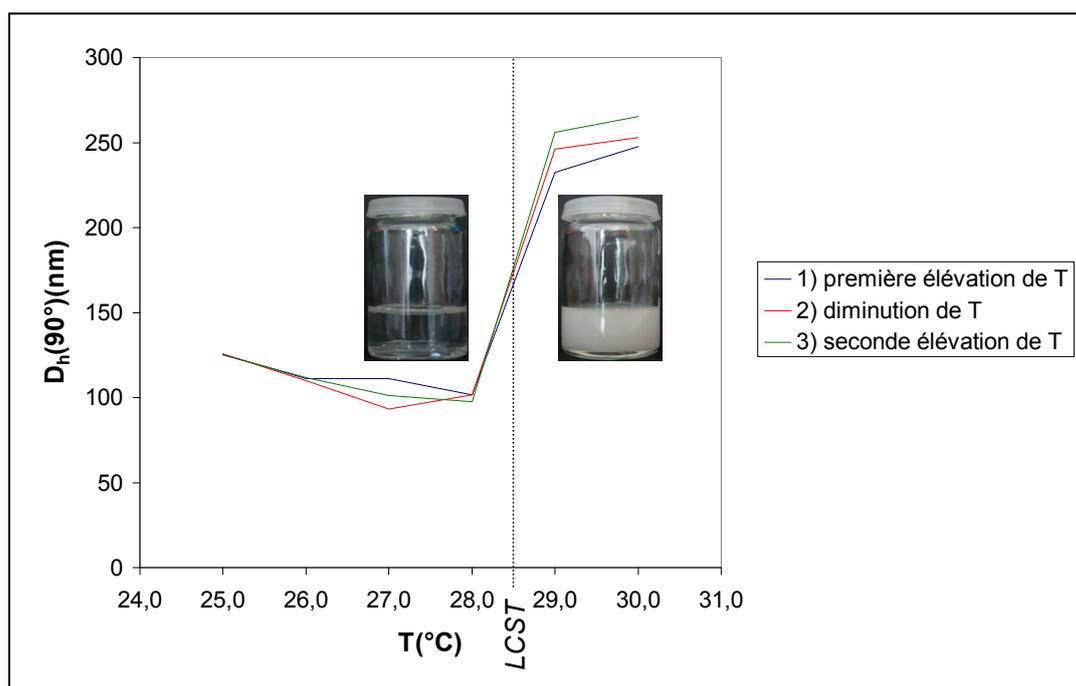


Figure II-20. Nanogel de PNIPAm de composition NIPAm/MBA/Xa = 96,0/2,0/2,0 : réversibilité du phénomène associatif observé.

Des résultats analogues ont néanmoins été décrits par l'équipe de Winnik sur des molécules linéaires de PNIPAm préparées par RAFT et comportant des bouts de chaînes de

type dithioester.¹⁹⁸ Les auteurs avaient conclu à la formation de mésoglobules au-dessus de la LCST, provoquée par un comportement associatif de ces bouts de chaînes hydrophobes. Nous observons manifestement un effet analogue, probablement lié à la présence des fonctions xanthate en bouts de chaînes. La réversibilité du phénomène observé est vérifiée en réalisant des cycles d'élévation et d'abaissement de la température (figure II-20).

Ces résultats mettent en évidence l'incidence que peut avoir la présence de fonctions xanthate dans la composition des macromolécules synthétisées. Bien qu'offrant de nombreux avantages en termes de contrôle, elles sont également susceptibles de modifier leurs propriétés physico-chimiques. La « défonctionnalisation » des produits synthétisés par RAFT/MADIX peut donc s'avérer nécessaire avant d'étudier leurs applications potentielles.^{199,200}

Des nanogels/microgels thermosensibles à base de NIPAm ont été synthétisés par CRRC en présence de xanthate. Là encore, les tendances attendues ont été vérifiées, confirmant l'efficacité du contrôle de la réaction. Néanmoins, les fonctions Xa introduisent ici une différence de comportement notable par rapport à des produits homologues synthétisés par PR « classique » : modification sensible de la LCST et comportement associatif.

¹⁹⁸ Kujawa, P.; Segui, F.; Shaban, S.; Diab, C.; Okada, Y.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 341-348.

Kujawa, P.; Tanaka, F.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 3048-3055.

Kujawa, P.; Aseyev, V.; Tenhu, H.; Winnik, F. M. *Macromolecules* **2006**, *39*, 7686-7693.

¹⁹⁹ Perrier, S.; Takolpuckdee, P.; Mars, C. A. *Macromolecules* **2005**, *38*, 2033-2036.

²⁰⁰ Destarac, M.; Kalai, C.; Wilczewska, A.; Petit, L.; Van Gramberen, E.; Zard, S. Z. *Controlled/Living Radical Polymerization* **2006**; Matyjaszewski, K., Ed.; ACS; Chap. 38.

3 – Nanogels de poly(acétate de vinyle)¹⁵⁹

Le poly(acétate de vinyle) (PVAc) est utilisé dans de nombreuses applications (colles, adhésifs, peintures, additifs...) et il s'agit également du principal précurseur du poly(alcool vinylique) (PVA). Néanmoins, l'acétate de vinyle (VAc) ne peut être polymérisé que par voie radicalaire, et l'on comprend donc l'intérêt de développer des méthodes de polymérisation radicalaire contrôlée de ce monomère. A ce jour, différentes méthodes ont permis d'atteindre cet objectif : l'utilisation de xanthates¹⁶² et de dithiocarbamates,^{201,202} l'utilisation de catalyseurs à base de fer,²⁰³ l'utilisation d'agents de transfert iodés,^{204,205,206} l'utilisation de complexes à base de cobalt²⁰⁷ et l'utilisation de composés organométalliques à base d'antimoine ou de tellure.²⁰⁸

Les premiers exemples de contrôle de la polymérisation du VAc ont été décrits par Rhodia *via* la méthode MADIX, qui a également permis de contrôler plus tard la polymérisation de monomères de réactivité similaire, telle la *N*-vinylpyrrolidone (NVP),²⁰⁹ comme nous le verrons plus loin.

Il était donc judicieux, d'un point de vue mécanistique, d'étudier la CRRC de ces monomères dans le cadre de cette thèse. Par ailleurs, peu d'exemples de synthèses de PVAc ramifiés ont été décrites à ce jour.^{49,159,210,211,212,213} Cette étude a été également motivée par l'intérêt de Rhodia d'obtenir des nanogels de PVA, ce qui a nécessité l'emploi de réticulants particuliers comme nous le verrons dans le chapitre III.

Le solvant choisi est ici l'acétate d'éthyle, très bon solvant du PVAc,²¹⁴ dans lequel la polymérisation du VAc en présence de xanthate a déjà été étudiée.¹⁹³ L'amorceur utilisé est ici aussi l'AIBN et l'agent de réticulation est l'adipate de divinyle (DVA), choisi pour sa similarité en termes de structure avec le VAc, suggérant a priori des rapports de réactivité équivalents proches de 1 (figure II-21).

²⁰¹ Destarac, M.; Charmot, D.; Franck, X.; Zard, S.Z. *Macromol. Rapid Commun.* **2000**, *21*, 1035-1039.

²⁰² Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Mayadunne, R. T. A.; Moad, G.; Thang, S. H. *ACS Symp. Ser.* **2000**, *768*, 278-296.

²⁰³ Wakioka, M.; Baek, K.-Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M. *Macromolecules* **2002**, *35*, 330-333.

²⁰⁴ Iovu, M. C.; Matyjaszewski, K. *Macromolecules* **2003**, *36*, 9346-9354.

²⁰⁵ David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 3936-3962.

²⁰⁶ Tonnar, J.; Pouget, E.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 318-328.

²⁰⁷ Debuigne, A.; Caille, J.-R.; Jérôme, R. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1101-1104.

²⁰⁸ Yamago, S. *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 1-12.

²⁰⁹ Wan, D.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y. *Macromolecules* **2005**, *38*, 10397-10405.

²¹⁰ Fukutomi T., Asakawa K., Kihara N. *Chemistry Letters* **1997**, 783-784.

²¹¹ Stenzel, M. H.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C. *Chem. Commun.* **2004**, 1546-1547.

²¹² Bernard, J.; Favier, A.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. *Polymer* **2006**, *47*, 1073-1080.

²¹³ Baudry, R.; Sherrington, D. C. *Macromolecules* **2006**, *39*, 5230-5237.

²¹⁴ Grulke, E. A. *Polymer Handbook*, 4th ed. **1999**; Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Eds.; Wiley; VII-675.

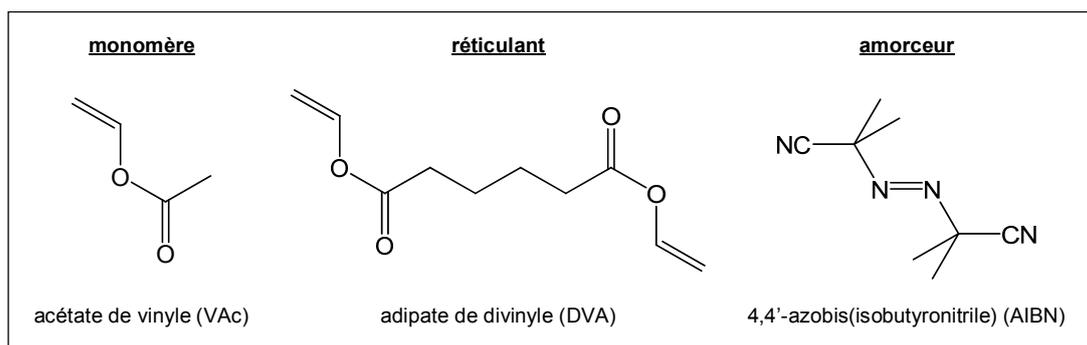


Figure II-21. Synthèse de nanogels de poly(acétate de vinyle) par CRRC *via* MADIX : réactifs utilisés.

L'extrait sec a été fixé à 20,0 % et la concentration en AIBN est égale à 0,50 % de la concentration en doubles liaisons polymérisables. Plusieurs séries de synthèses ont été réalisées, pour des taux de xanthate compris entre 1,0 % et 4,0 % et pour des taux de DVA compris entre 0 % et 8,0 % (tableau II-4).

La valeur de la concentration en amorçeur utilisée ici peut sembler relativement élevée par rapport à celle de la concentration en xanthate. Elle est en fait justifiée par des considérations d'ordre cinétique. En effet, il a été montré que la vitesse de dissociation de l'AIBN est particulièrement faible dans l'acétate d'éthyle à la température de la réaction ($80^{\circ}\text{C} / k_d = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$).¹⁹³ Ainsi, quand l'agent de transfert est totalement converti (en moins de 20 min d'après des suivis réalisés par RMN ^1H), la conversion en AIBN ne sera que de 12 %. Si l'on tient compte par ailleurs du coefficient d'efficacité de l'amorçeur, considéré comme faible du fait de la dilution du milieu réactionnel, la fraction des chaînes amorcée par l'AIBN pourra être ici négligée en première approximation. Les radicaux générés ensuite n'auront que très peu d'importance, la vitesse de l'étape de propagation étant plus de 60 fois supérieure à celle de l'étape d'amorçage.¹⁹³ On peut cependant leur attribuer la formation de quelques chaînes oligomères, observables sur les chromatogrammes des produits bruts. La synthèse dans les mêmes conditions d'échantillons linéaires de référence avec des indices de polymolécularité réduits ($M_w/M_n \approx 1,2$) permet de conclure à l'efficacité du contrôle de la réaction.

La figure II-22 montre un spectre de RMN ^1H type d'un produit après évaporation du VAc résiduel, avec l'attribution des signaux. La conversion globale ρ des groupes vinyle peut être calculée en prenant comme référence le signal des protons du groupe méthoxy-carbonyl du xanthate :

$$\rho = \frac{\left(\frac{X_{VAc} + 2 \cdot X_{DVA}}{X_{Xa}} \right)_{exp}}{\left(\frac{X_{VAc} + 2 \cdot X_{DVA}}{X_{Xa}} \right)_{th}}$$

avec

$$\left(\frac{X_{VAc} + 2 \cdot X_{DVA}}{X_{Xa}} \right)_{exp} = \frac{I - \frac{2}{3} \cdot I'}{\frac{1}{3} \cdot I'}$$

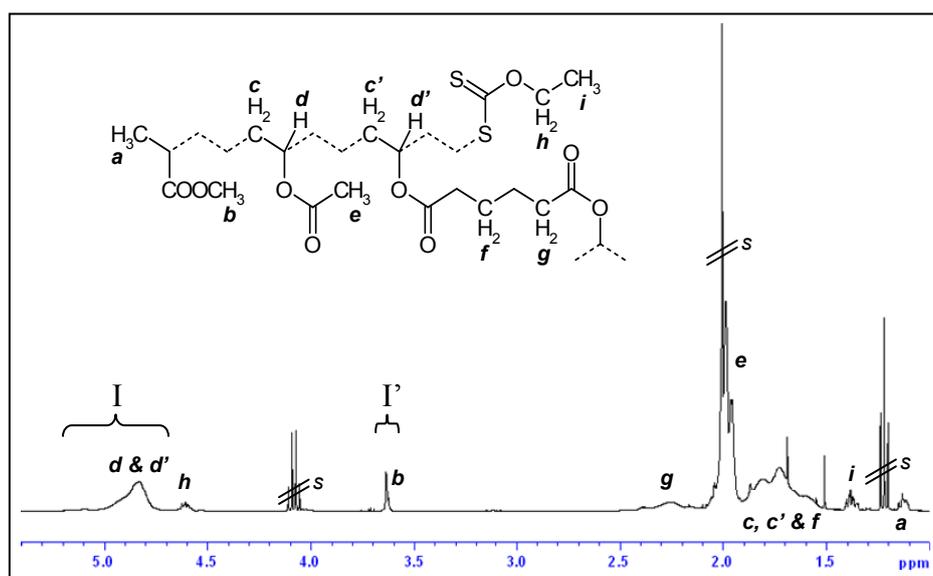


Figure II-22. Spectres de RMN ^1H (CDCl_3) pour une synthèse de composition initiale $\text{VAc/DVA/Xa} = 90,0/6,0/4,0$.

3 – 1 – Effets des paramètres de composition

La présence de fonctions xanthate dans la composition des produits synthétisés est ici à nouveau confirmée par la superposition des chromatogrammes RI et UV. Des tendances similaires à celles obtenues pour les séries précédentes, en fonction des évolutions des taux de xanthate et de réticulant, sont également observées (figure II-23). Les valeurs des compositions théoriques des échantillons, des conversions calculées et des masses molaires apparentes obtenues par CES sont résumées dans le tableau II-4.

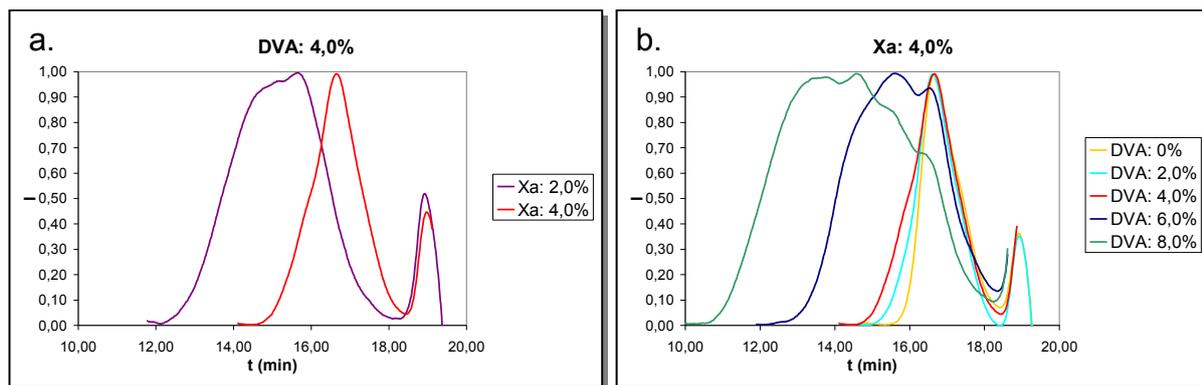


Figure II-23. CES dans le THF de nanogels de PVAc.

a. effet de x_{Xa} / b. effet de x_{MBA} .

Synthèse n°	Composition ^(a)			Conversions		Masses molaires apparentes ^(d)		
	x_{Xa}	x_{DVA}	x_{VAc}	groupes vinyle ^(b)	VAc ^(c)	M_n (g/mol)	M_w (g/mol)	M_w/M_n
1	1,0 %	0 %	99,0 %	100 %	100 %	$2,6 \times 10^4$	$3,0 \times 10^4$	1,2
2	1,0 %	2,0 %	97,0 %	96 %	96 %	$2,8 \times 10^4$	$8,6 \times 10^4$	3,1
3	1,0 %	4,0 %	95,0 %	97 %	97 %	non filtrable à 0,4 μ m		
4	1,0 %	6,0 %	93,0 %	gel		gel		
5	1,0 %	8,0 %	91,0 %	gel		gel		
6	2,0 %	0 %	98,0 %	92 %	92 %	$3,5 \times 10^3$	$4,6 \times 10^3$	1,3
7	2,0 %	2,0 %	96,0 %	98 %	98 %	$6,6 \times 10^3$	$1,2 \times 10^4$	1,8
8	2,0 %	4,0 %	94,0 %	93 %	92 %	$9,1 \times 10^3$	$2,3 \times 10^4$	2,5
9	2,0 %	6,0 %	98,0 %	98 %	98 %	non filtrable à 0,4 μ m		
10	2,0 %	8,0 %	90,0 %	gel		gel		
11	4,0 %	0 %	96,0 %	91 %	91 %	$2,6 \times 10^3$	$3,2 \times 10^3$	1,2
12	4,0 %	2,0 %	94,0 %	92 %	91 %	$3,0 \times 10^3$	$4,0 \times 10^3$	1,3
13	4,0 %	4,0 %	92,0 %	91 %	90 %	$3,3 \times 10^3$	$4,8 \times 10^3$	1,5
14	4,0 %	6,0 %	90,0 %	94 %	93 %	$6,5 \times 10^3$	$1,6 \times 10^4$	2,4
15	4,0 %	8,0 %	88,0 %	100 %	100 %	$2,5 \times 10^4$	$1,4 \times 10^5$	5,4

Tableau II-4. Synthèses de PVAc par CRRC *via* MADIX.

a. du mélange initial / b. par RMN ^1H (dans CDCl_3) / c. par gravimétrie / d. par CES dans le THF (étalonnage polystyrène).

Il n'a pas été possible d'obtenir de signaux suffisamment intenses par CES munie d'un détecteur MALLS²¹⁵ pour pouvoir déterminer les masses molaires absolues des échantillons synthétisés. Ceci peut s'expliquer par la conjonction de petits diamètres hydrodynamiques avec des coefficients dn/dc trop faibles. Rappelons qu'à un rapport 10 en diamètre correspond

²¹⁵ MALLS : *Multi Angle LASER Light Scattering* = diffusion multi-angle d'un faisceau LASER.

un rapport 10^6 pour l'intensité diffusée : la diminution d'un ordre de grandeur de la taille des macromolécules peut donc suffire à les rendre indétectables par cette technique.

C'est typiquement une des raisons pour lesquelles il est indispensable de distinguer les microgels des nanogels et, plus généralement, les macromolécules ramifiées de dimensions dissemblables. Quant au coefficient dn/dc , il intervient au carré dans le rapport de Rayleigh et joue donc aussi ici un rôle important. Nous avons mesuré ces coefficients pour les différents échantillons synthétisés. Les valeurs obtenues étaient comprises entre 0,0454 ml/g et 0,0554 mL/g (THF ; $\lambda = 546$ nm ; $T = 30^\circ\text{C}$), soit près de 4 fois moins que les coefficients d'échantillons de polystyrène dans les mêmes conditions.

Cette technique n'est donc pas adaptée à la détermination de masses molaires absolues de nanogels de PVAc. Nous verrons néanmoins dans le chapitre III que les masses molaires absolues d'autres séries de nanogels/microgels de PVAc, synthétisés en utilisant d'autres réticulants, peuvent être indirectement accessibles *via* leur conversion en nanogels/microgels de PVA, plus diffusants. Nous proposerons par ailleurs dans le chapitre IV deux méthodes semi-empiriques pour estimer les masses molaires de ces échantillons.

Pour les mêmes raisons, il n'a pas été possible de déterminer les diamètres hydrodynamiques des produits par DDL : la préparation d'échantillons suffisamment concentrés pour donner une intensité diffusée satisfaisante engendrait la formation d'agrégats. Néanmoins, la plus faible valeur mesurée (33 nm) correspondait paradoxalement à l'échantillon ayant la masse molaire apparente la plus élevée, et donc le diamètre hydrodynamique le plus important. Nous pouvons donc raisonnablement penser qu'il n'y a pas formation d'agrégats pour cet échantillon et conclure en tout état de cause que les diamètres hydrodynamiques des échantillons synthétisés sont inférieurs à 100 nm, ce qui permet de les qualifier de nanogels.

3 – 2 – Suivi cinétique

Un suivi cinétique a là aussi été réalisé pour une composition type. Nous n'avons néanmoins pas pu adopter un mode opératoire analogue à celui décrit pour la série de PAm en réalisant des prélèvements : les espèces radicalaires étant ici plus réactives, on mesurait alors de faibles conversions, suggérant la présence de réactions de terminaison, par exemple à cause de traces de dioxygène.²¹⁶ Plusieurs synthèses ont donc été réalisées en parallèle à partir d'un même mélange initial, et arrêtées à différents temps de réaction. La conversion en VAc a été

²¹⁶ Favier, A.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H. *Macromol. Chem. Phys.* **2004**, *205*, 925-936.

déterminée par gravimétrie sur une fraction du brut réactionnel. Le spectre de RMN ^1H d'un tel produit nous a permis de déterminer la conversion globale des groupes vinyliques. Les macromolécules synthétisées ont ensuite été précipitées à deux reprises dans du cyclohexane : les signaux relatifs aux groupes vinyliques résiduels peuvent alors être attribués aux doubles liaisons pendants. La figure II-24 schématise la méthodologie utilisée pour cette étude cinétique.

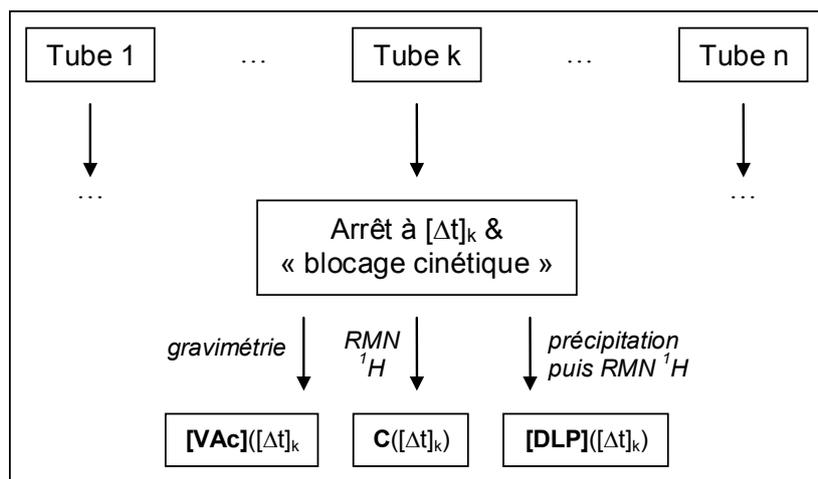


Figure II-24. Suivis cinétiques lors de la synthèse d'un nanogel de PVAc : méthodologie expérimentale adoptée.

Les protons vinyliques du VAc et du DVA étant isochrones, il n'est pas possible de distinguer les signaux de leurs groupes vinyle respectifs et l'intégration des signaux correspondants ne nous donne accès qu'à la concentration globale en doubles liaisons polymérisables. On peut cependant distinguer la consommation des doubles liaisons du VAc et du DVA en suivant l'évolution des intégrations relatives aux signaux des protons en α des fonctions ester (figure II-25). Cette méthode permet également de déterminer aisément la conversion en VAc. Elle est en revanche moins intéressante pour le DVA car le signal des H en α devient rapidement trop peu intense pour être exploité avec précision. Par ailleurs, ce signal ne donne accès qu'aux doubles liaisons du DVA, sans distinction entre DVA libre et DLP, d'où le choix de la méthode présentée précédemment. Nous avons néanmoins vérifié le bon accord entre les conversions déterminées par les deux méthodes.

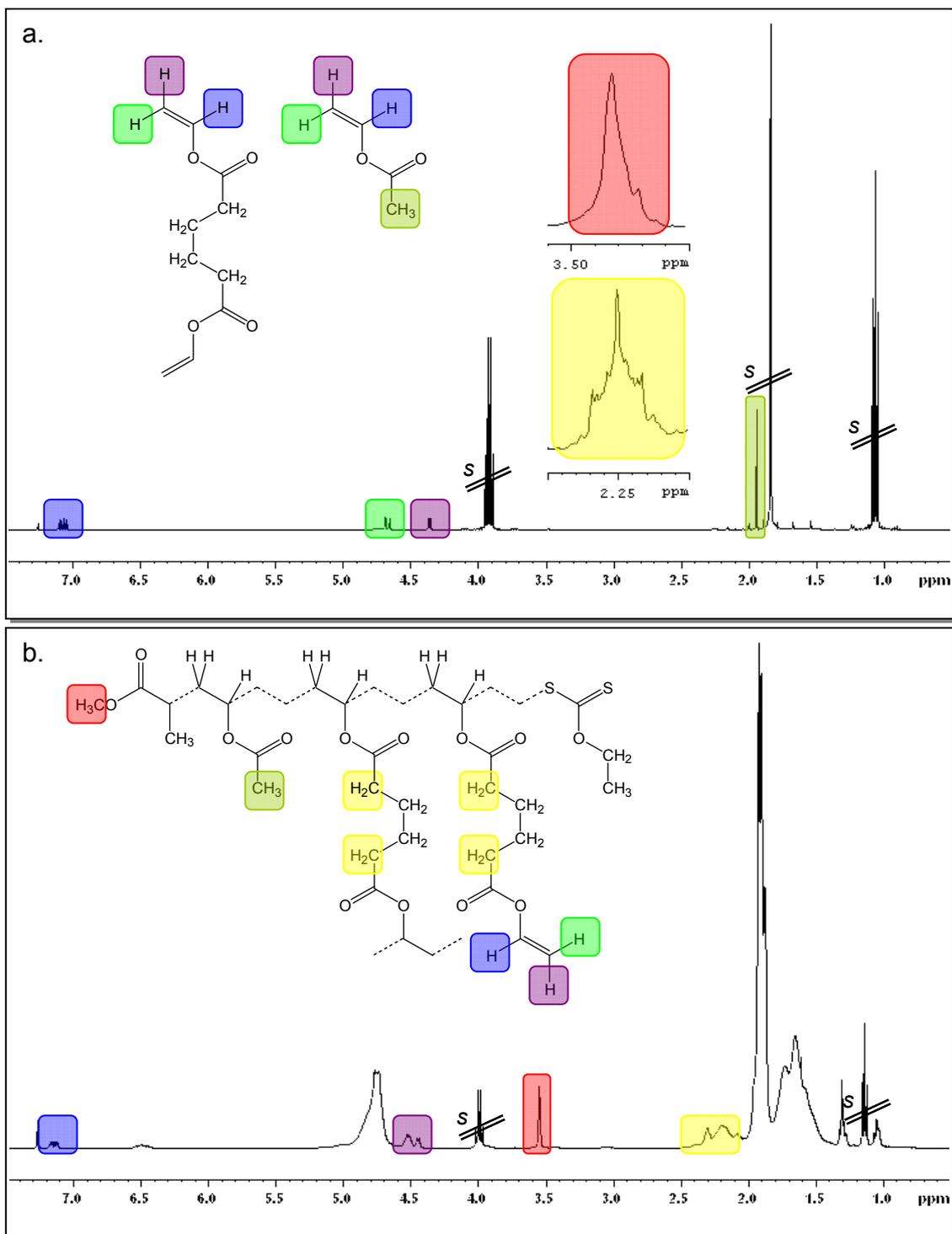


Figure II-25. Suivi cinétique : spectres de RMN ^1H (CDCl_3) types de nanogels de PVAc.
a. avant précipitation / **b.** après précipitation dans le cyclohexane ; s : pics de solvants résiduels.

Après exploitation de l'ensemble des données de RMN, il est possible de représenter graphiquement les évolutions des différentes concentrations considérées en fonction du temps (figure II-26).

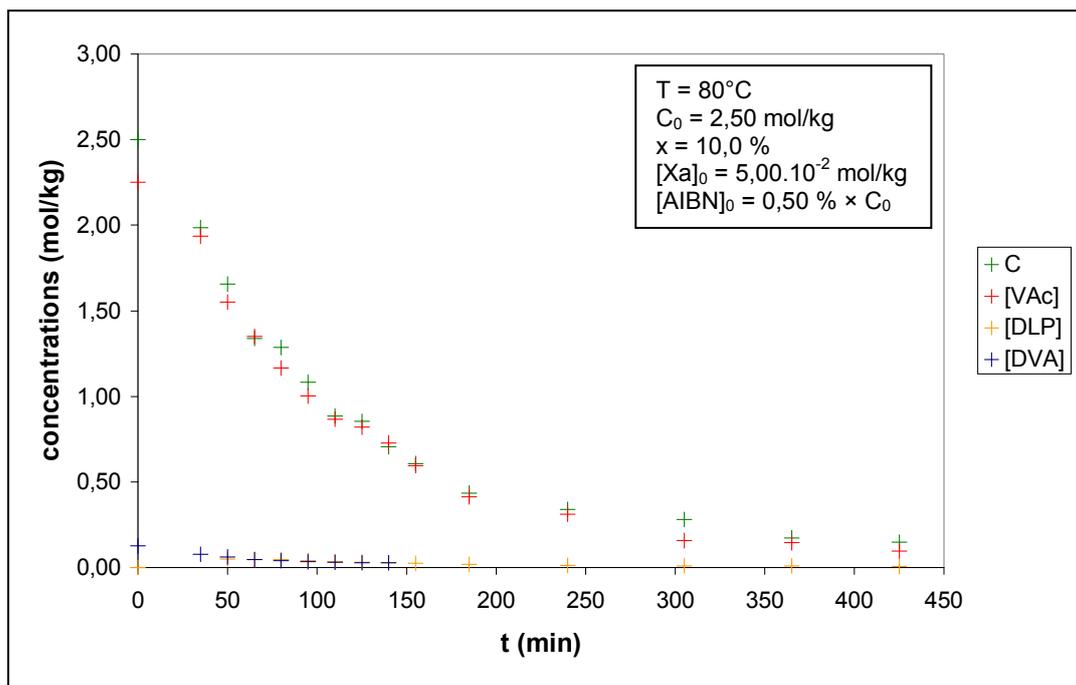


Figure II-26. Evolutions des concentrations mesurées lors de la synthèse d'un nanogel de PVAc *via* MADIX ($[DVA]_0 = x \cdot C_0/2$).

Pareillement à la copolymérisation Am/MBA, nous avons vérifié que les doubles liaisons du VAc et du DVA présentent des réactivités très proches (figure II-27), avec une constante de vitesse apparente moyenne de consommation égale à $k = 9,0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

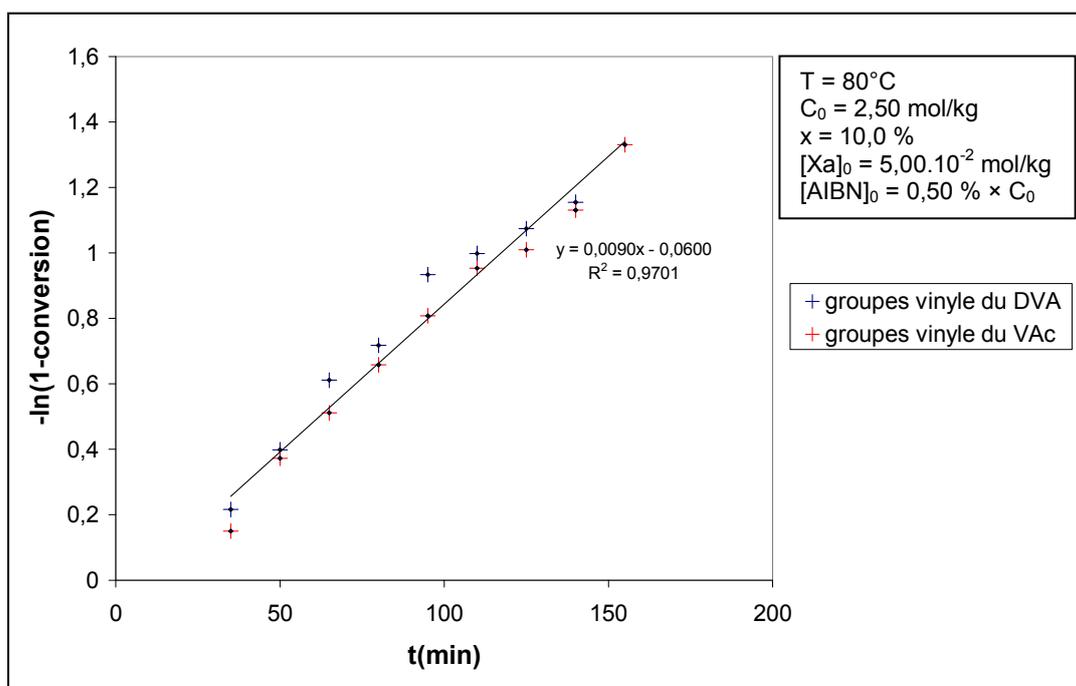


Figure II-27. Réactivités comparées des groupes vinyle du VAc et du DVA lors de la synthèse d'un nanogel de PVAc *via* MADIX ($[DVA]_0 = x \cdot C_0/2$).

Il est plus délicat de déterminer la réactivité des doubles liaisons pendantes puisqu'il s'agit d'un point de vue cinétique d'intermédiaires réactionnels. Néanmoins, la fonction $[DLP](t)$ peut être modélisée aux « temps longs » par une exponentielle décroissante, ce qui permet d'estimer leur vitesse de consommation. Nous obtenons ainsi une constante de vitesse apparente de consommation des doubles liaisons pendantes de $7,6 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.

Sur la base de cette approximation, nous pouvons alors conclure à l'équiréactivité des différentes doubles liaisons, ce qui conduit, comme dans le cas des nanogels de PAm, à une distribution homogène des unités DVA le long des chaînes constitutives.

La consommation rapide du xanthate peut être vérifiée à travers le déplacement du signal relatif aux protons du groupe méthyloxycarbone, permettant de conclure à un réamorçage total dès les premiers pourcentages de conversion des groupes vinyle (figure II-28). Dans leurs travaux déjà mentionnés précédemment, Theis *et al.* ont corroboré cette efficacité du xanthate pour la polymérisation du VAc dans ces conditions en déterminant une constante de transfert apparente élevée : $C_{tr,app} = 14$.¹⁹³

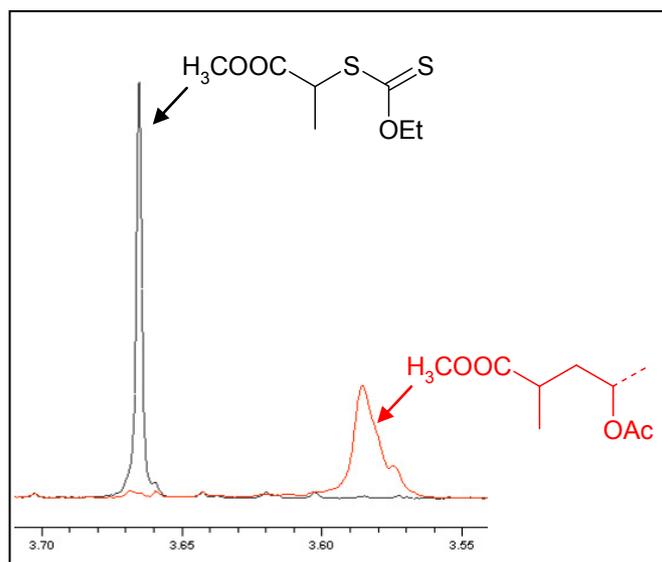


Figure II-28. Mise en évidence par RMN ^1H (CDCl_3) de l'efficacité du réamorçage par le groupe R du xanthate *via* l'évolution du signal relatif à la résonance des protons du groupe méthyloxycarbone : avant le début de la réaction (noir) et à 20 % de conversion des groupes vinyle (rouge).

3 – 3 – Clivage des nœuds de réticulation

L'hydrolyse ou plus généralement certaines solvolyses du PVAc conduit au PVA.²¹⁷ Les mécanismes des réactions d'hydrolyse et de méthanolyse du PVAc, procédant par addition-élimination sur les fonctions ester seront détaillés dans le chapitre suivant. Les unités DVA contiennent également des fonctions ester susceptibles de subir ces réactions. La méthanolyse des nanogels de poly(VAc-DVA) conduit ainsi à des PVA linéaires, possédant le même squelette que les chaînes constitutives des nanogels précurseurs (figure II-29). La synthèse de PVA ramifiés nécessitera d'utiliser des réticulants résistants à ces réactions (chapitre III).

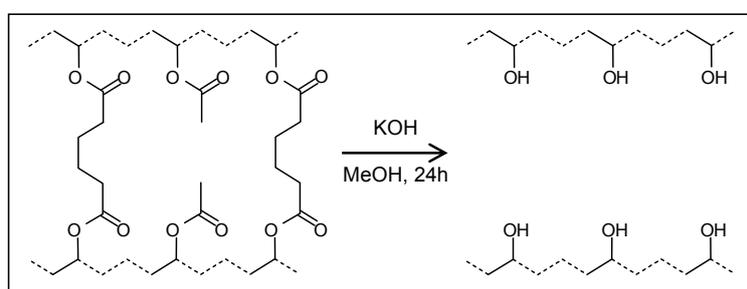


Figure II-29. Méthanolyse de nanogels à base de VAc et de DVA.

La comparaison des distributions des masses molaires des nanogels de PVAc et des PVA linéaires obtenus par méthanolyse, analysés par CES respectivement dans le THF et dans l'eau, a permis d'étudier l'effet sur la longueur des chaînes constitutives du taux de DVA à taux de xanthate fixé (figure II-30), et inversement (figure II-31).

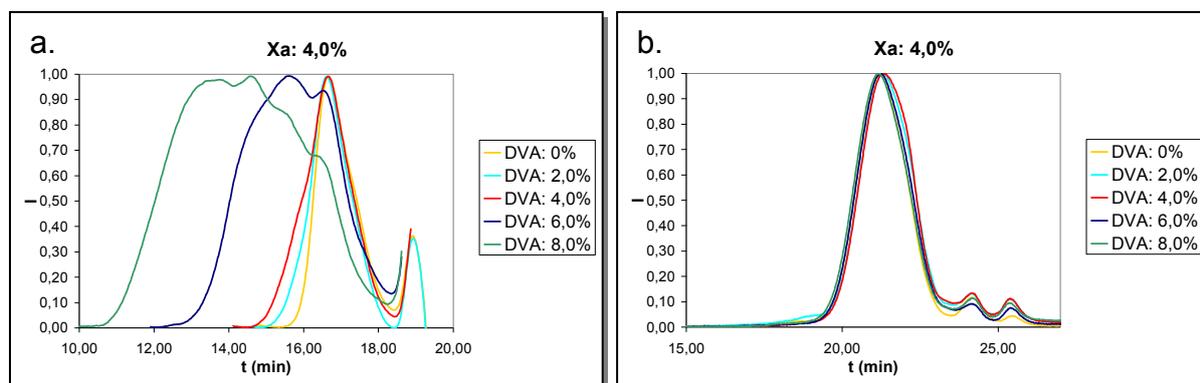


Figure II-30. CES dans le THF de nanogels de PVAc ; effet du taux de DVA à taux de Xa fixé : **a.** avant méthanolyse / **b.** après méthanolyse.

²¹⁷ Marten, F. L., Zvanut, C. W. *Polyvinyl Alcohol - Developments*, 2nd ed. 1992; Finch, C. A., Ed.; Wiley; Chap. 3.

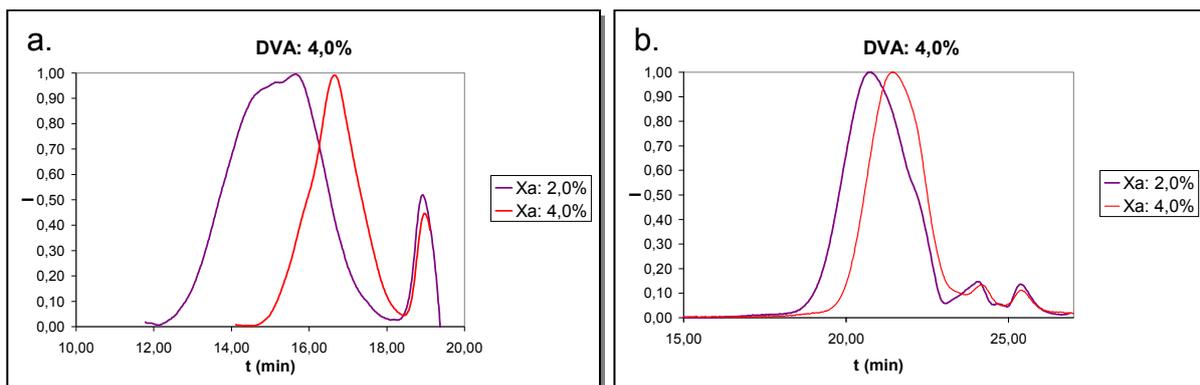


Figure II-31. CES dans le THF de nanogels de PVAc ; effet du taux de Xa à taux de DVA fixé : **a.** avant méthanolyse / **b.** après méthanolyse.

On constate ainsi que la longueur des chaînes constitutives est indépendante du taux de réticulant et qu'elle ne dépend que du taux de xanthate. Cette observation permet de conclure que le xanthate joue effectivement son rôle d'agent de transfert réversible, en imposant la longueur de chaîne cinétique. L'agent de réticulation ne perturbe en rien le contrôle et les unités DVA sont converties au même titre que les unités VAc.

3 – 4 – Extension de chaînes

Nous avons évoqué au paragraphe 1-3 les différentes architectures accessibles par une étape d'extension de chaînes. Nous avons réalisé ici une extension en présence de réticulant, conduisant à des nanogels de « 2nde génération » (figure II-32).

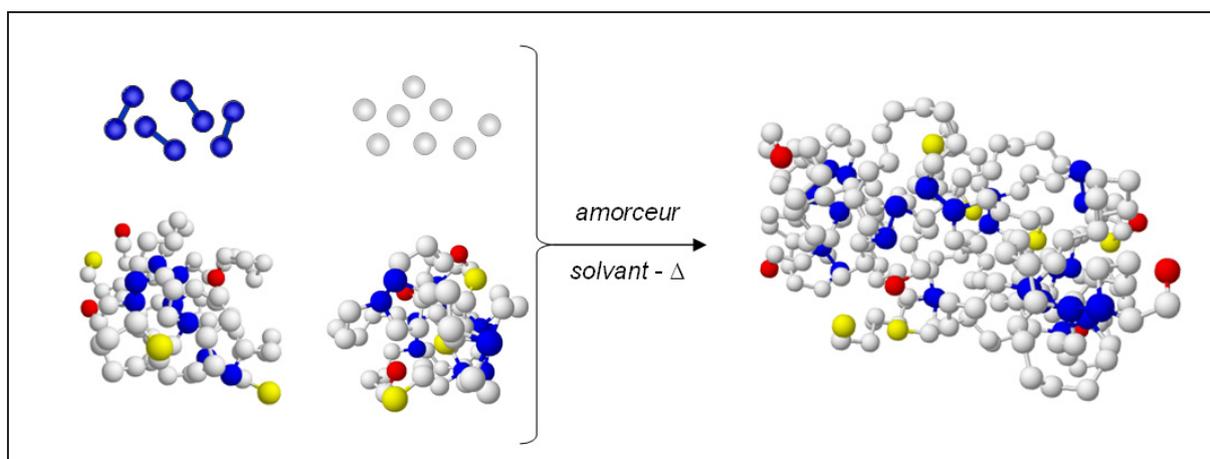


Figure II-32. Extension de chaînes : formation de nanogels de « 2nde génération » par voie divergente.

Les produits possèdent une structure de type « cœur-écorce » puisque le taux de DVA utilisé pour cette étape est plus élevé que celui utilisé pour la synthèse des nanogels précurseurs (5,8 % contre 4,0 %). L'augmentation de la masse molaire des chaînes obtenues après méthanolyse confirme l'efficacité du contrôle par le xanthate tout au long de l'extension de chaîne (figure II-33).

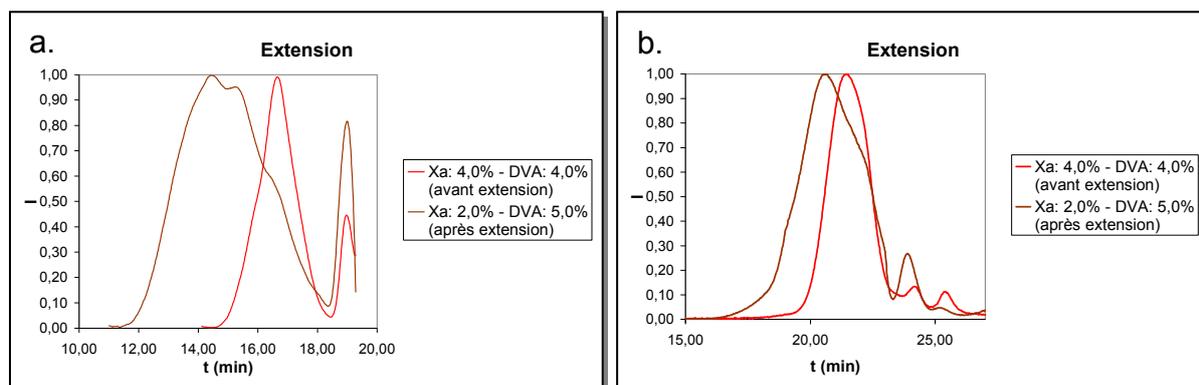


Figure II-33. CES dans le THF de nanogels de PVAc ; extension de chaînes :
a. avant méthanolyse / **b.** après méthanolyse.

Des nanogels à base de VAc et de DVA ont été synthétisés par CRRC *via* MADIX. Les effets des concentrations en réticulant et en xanthate ont là encore été vérifiés. Une étude cinétique a permis de conclure à la répartition homogène des unités DVA le long des chaînes constitutives, ainsi qu'à l'efficacité du contrôle par le xanthate. Celle-ci a par ailleurs été confirmée par la méthanolyse des produits synthétisés, mettant en évidence le contrôle de la longueur des chaînes constitutives.

Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre les effets conjugués des concentrations en agent de transfert et en agent de réticulation sur les distributions des masses molaires des macromolécules synthétisées : les masses molaires moyennes et les indices de polymolécularité sont d'autant plus élevés que la concentration en réticulant est élevée (augmentation du nombre de chaînes constitutives) et que la concentration en agent MADIX est faible (augmentation du nombre et de la longueur des chaînes constitutives).

Des rapports [réticulant]/[xanthate] supérieurs à 1 ont pu être utilisés sans que la formation d'un macrogel ne soit observé à conversion totale, ce qui prouve la formation de structures en réseau. Des suivis cinétiques réalisés sur les systèmes modèles Am/MBA et VAc/DVA ont mis en évidence une répartition homogène des unités de ramification le long des chaînes constitutives, assurant des morphologies globulaires. Les diamètres hydrodynamiques mesurés ont finalement permis de conclure à la formation d'architectures polymères de type nanogel.

Par ailleurs, des expériences d'extension de chaînes ont montré la conservation des extrémités xanthate fonctionnelles, offrant une voie d'accès à des architectures plus complexes : étoiles « core-first », nanogels/microgels de 2nde génération, structures de type « cœur-écorce »...

La CRRC est idéalement contrôlée pour le système VAc/DVA, pour lequel nous avons observé une consommation rapide du xanthate. Ceci assure le contrôle précis de la longueur des chaînes constitutives, comme nous l'avons mis en évidence en réalisant le clivage des nœuds de réticulation par méthanolyse.

Dans le chapitre suivant, nous mettrons à profit l'efficacité du contrôle de la polymérisation du VAc par le xanthate en utilisant de nouveaux réticulants pour synthétiser des nanogels de PVAc possédant une structure résistante à l'hydrolyse et aux réactions assimilées. Ces produits constituent des précurseurs de nanogels de poly(alcool vinylique), produits directement valorisables pour certaines applications industrielles.

Chapitre III

***Synthèse de macromolécules ramifiées
à base de poly(alcool vinylique) et de
poly(N-vinylpyrrolidone) via MADIX***

Introduction

Le poly(alcool vinylique) (PVA) est un polymère très employé industriellement, notamment pour le renforcement des fibres textiles et papetières.²¹⁸ Il présente également le grand avantage d'être l'un des rares polymères totalement biodégradables et biocompatibles.^{219,220} Malheureusement, les solutions préparées à base de ce polymère sont généralement très visqueuses, ce qui restreint leurs applications potentielles. Ce comportement est attribuable à la création de liaisons hydrogène entre chaînes, accentuée par un effet coopératif (figure III-1).

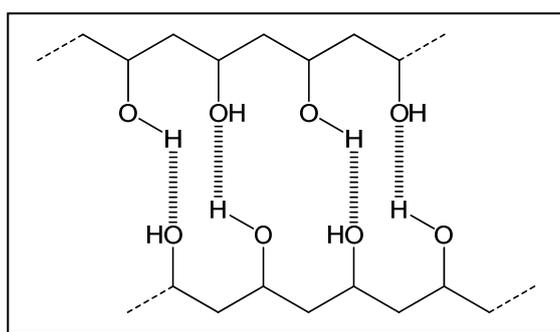


Figure III-1. Effet coopératif des liaisons hydrogène entre chaînes de poly(alcool vinylique).

Cet inconvénient majeur, lié à la composition de ces macromolécules, peut néanmoins être contrebalancé par des modifications structurales : la synthèse de macromolécules de PVA possédant une structure ramifiée constitue ainsi une alternative en vue de nouvelles applications. Entre autres exemples, il est possible d'envisager l'utilisation *in vivo* de PVA ramifiés pour la délivrance de substances actives.^{219,220}

Contrairement aux autres polymères vinyliques, le PVA ne peut pas être obtenu directement par polymérisation d'un monomère qui correspondrait formellement à ses unités de répétition. Rappelons en effet que l'équilibre de tautomérisation céto-énolique entre l'alcool vinylique et l'éthanal est totalement déplacé vers ce dernier. En pratique, le PVA est donc synthétisé par hydrolyse (ou solvolysse assimilée)²¹⁷ du poly(acétate de vinyle) ou plus rarement d'autres poly(ester vinylique)s.²²¹

²¹⁸ Lennart Marten, F. *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 17 **1989**; Mark, H. F.; Bikales, N. M.; Overberger, C. G.; Menges, G.; Kroschwitz, J. I., Eds.; Wiley; 167-198.

²¹⁹ Orienti, I.; Di Pietra, A.; Luppi, B.; Zecchi, V. *Arch. Pharm. Pharm. Med. Chem.* **2000**, 333, 421-424.

²²⁰ Li, H.; Zhang, Y.; Chen, X.; Shi, K.; Yuan, Z.; Liu, B.; Shen, B.; He, B. *React. Funct. Polym.* **2004**, 58, 53-63.

²²¹ Uyen Nguyen, T. L.; Farrugia, B.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. H. *J. Polym. Sci. Part A* **2007**, 45, 3256-3272.

Deux stratégies peuvent donc être envisagées pour synthétiser des PVA ramifiés, selon que la formation de structures ramifiées suit ou précède la conversion des fonctions ester en fonctions alcool. La première stratégie est déjà utilisée industriellement pour préparer des microgels de PVA par post-réticulation de PVA linéaires par du glutaraldéhyde (figure III-2).²²²

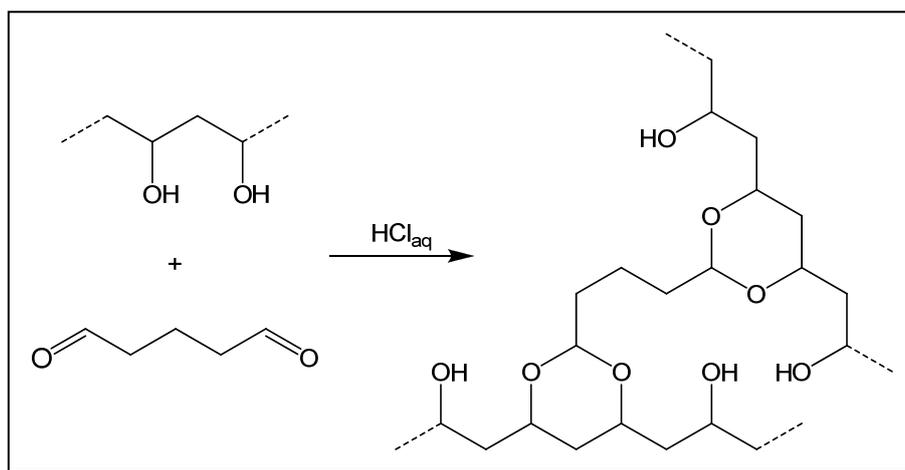


Figure III-2. Post-réticulation de PVA linéaires par le glutaraldéhyde.

La seconde stratégie consiste quant à elle à synthétiser au préalable des macromolécules ramifiées à base d'acétate de vinyle dont les points de ramification devront résister à l'étape de conversion des fonctions ester en fonctions alcool. La synthèse de tels précurseurs n'a été que très peu explorée jusqu'ici.²¹⁰⁻²¹³ Elle fait l'objet de ce chapitre, qui présente également des synthèses similaires de macromolécules hydrophiles ramifiées à base de N-vinylpyrrolidone (NVP).

²²² Brasch, U.; Burchard, W. *Macromol. Chem. Phys.* **1996**, *197*, 223-235.

1 – Synthèse de poly(alcool vinylique)s ramifiés en réacteur fermé

Nous avons montré dans le chapitre précédent que la CRRC en solution du VAc et du DVA en présence de xanthate permettait de former des nanogels, la répartition régulière des unités DVA le long des chaînes primaires étant assurée par l'équiréactivité des doubles liaisons. Nous avons donc souhaité adapter ici ce mode opératoire en remplaçant le DVA par un réticulant répondant à deux critères :

1. Si le réticulant comporte des fonctions susceptibles de subir des réactions de substitutions ou d'additions-éliminations, elles doivent être peu réactives ou ne pas faire partie du squelette de l'espaceur (leur dégradation n'engendre pas alors le clivage des nœuds de réticulation).
2. La réactivité équivalente de ses doubles liaisons doit être proche de celle des doubles liaisons du VAc.

A ces critères chimiques s'ajoutent des contraintes économiques, le mode opératoire devant être transposable à l'échelle industrielle :

3. Le réticulant doit être commercial ou facilement synthétisable.

Pour répondre au second critère, nous pouvons tout d'abord identifier les monomères se copolymérisant avec le VAc avec des rapports de réactivité voisins ($r_1 \approx r_2 \approx 1$) : esters vinyliques, esters allyliques, vinylamides et par extension allylamides.²²³

En appliquant le premier critère à des homologues multifonctionnels, nous pouvons d'emblée écarter les esters vinyliques, dont le groupe carbonyle présenterait une réactivité analogue à celui du VAc. Comme nous l'avons illustré dans le chapitre précédent par la méthanolyse des nanogels à base de VAc et de DVA, les points de ramification sont en effet détruits dans ce cas.²²⁴ Il en est de même des esters allyliques, bien que nous puissions espérer une réactivité similaire pour une structure dans laquelle l'espaceur interviendrait entre la double liaison polymérisable et la fonction ester, et donc non clivable (figure III-3 - **3**).

²²³ Greenley, R. Z. *Polymer Handbook*, 4th ed. 1999; Brandrup, J., Immergut, E. H., Grulke, E. A., Eds.; Wiley; II-181.

²²⁴ Des exemples de réductions sélectives de fonctions ester selon l'encombrement stérique au voisinage du groupe carbonyle ont néanmoins été décrites. Elles font intervenir des hydrures d'aluminium plus ou moins substitués. Cette méthodologie, qui relève de la chimie organique avancée, n'aurait pas été pertinente ici puisque les fonctions non touchées par une réduction sélective resteraient potentiellement hydrolysables.

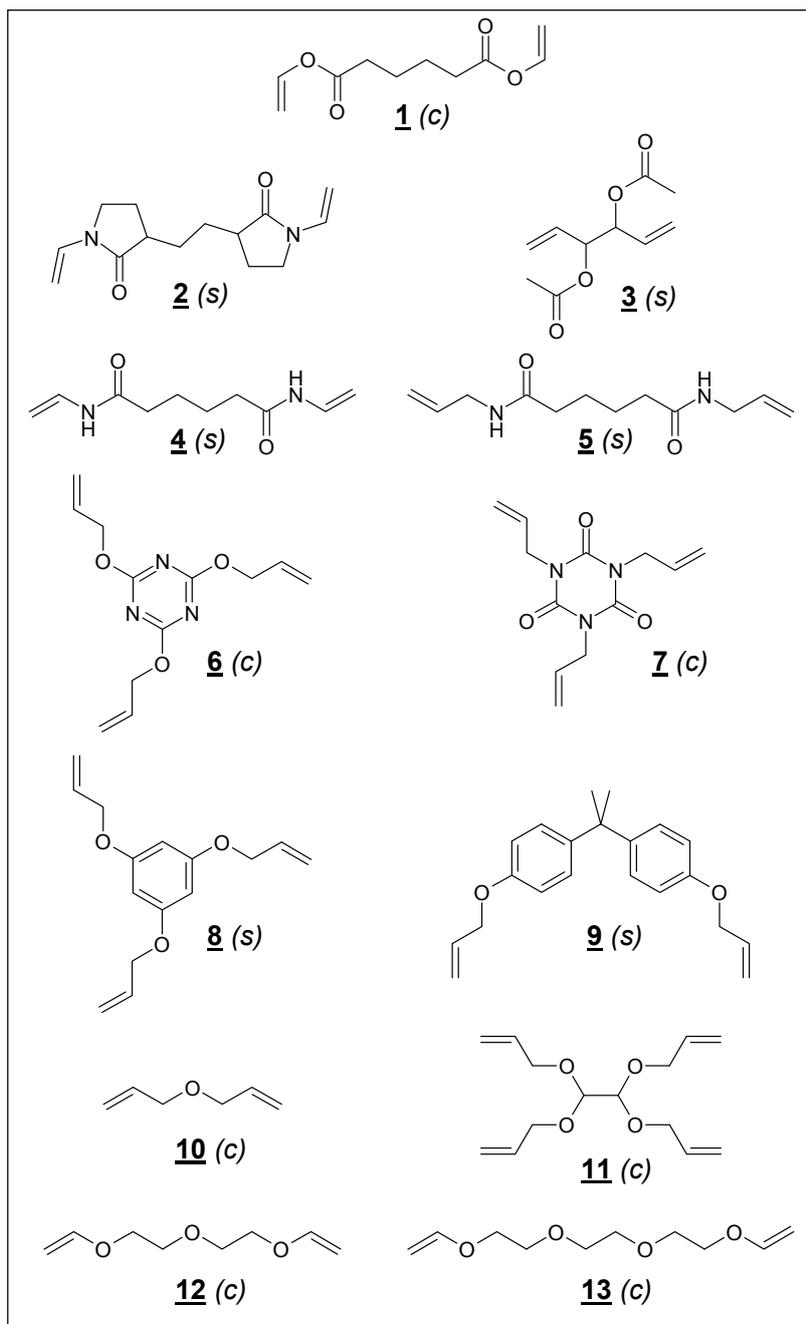


Figure III-3. Agents de réticulation synthésisés (s) ou commerciaux (c), envisagés dans le cadre de cette étude comme comonomères du VAc en CRRC par le xanthate en solution dans l'acétate d'éthyle.

Nous pouvons en revanche sélectionner les multivinylamides (ex. : **2** et **4**) et multiacrylamides (ex. : **5**) comme de bons réticulants potentiels, les amides ne pouvant être hydrolysés que dans des conditions dures (milieu acide concentré, à chaud). Une alternative consisterait à réduire ces fonctions par LiAlH_4 , ce qui conduirait à des fonctions amine, avec conservation des nœuds de réticulation.

Les composés **2** et **4** n'ont pu purifiés de manière satisfaisante pour passer à l'étape de copolymérisation avec le VAc (réactifs résiduels). On constate une inhibition de la polymérisation du VAc en présence du composé **3**, attribuable à la présence de groupes hydroxyle (traces du composé monoacétylé). Quant au composé **5**, il reste « spectateur » de la polymérisation du VAc, ce qui suggère des rapports de réactivité trop éloignés pour permettre une copolymérisation efficace...

Nous avons évoqué précédemment l'article de Baudry et Sherrington décrivant la synthèse de macromolécules ramifiées de PVA par méthanolyse de précurseurs à base de VAc et de 1,3,5-triallyl-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione (TTT - **7**).²¹³ Nous avons donc testé ce réticulant commercial comme comonomère du VAc, ainsi qu'un réticulant isomère, la 2,4,6-tris(allyloxy)-1,3,5-triazine (TAT - **6**). Les deux composés copolymérisent efficacement avec le VAc selon un mode opératoire analogue à celui utilisé pour les nanogels à base de DVA. La RMN ¹H confirme en effet une consommation totale des doubles liaisons de ces réticulants. L'analyse par CES des produits synthétisés met ici aussi en évidence une augmentation des masses molaires apparentes avec l'augmentation du taux de réticulant (figure III-4). L'allure des chromatogrammes suggère par ailleurs des réactivités similaires pour les 2 réticulants vis-à-vis du VAc. Les macromolécules obtenues constituent donc des précurseurs potentiels de nanogels/microgels de PVA.

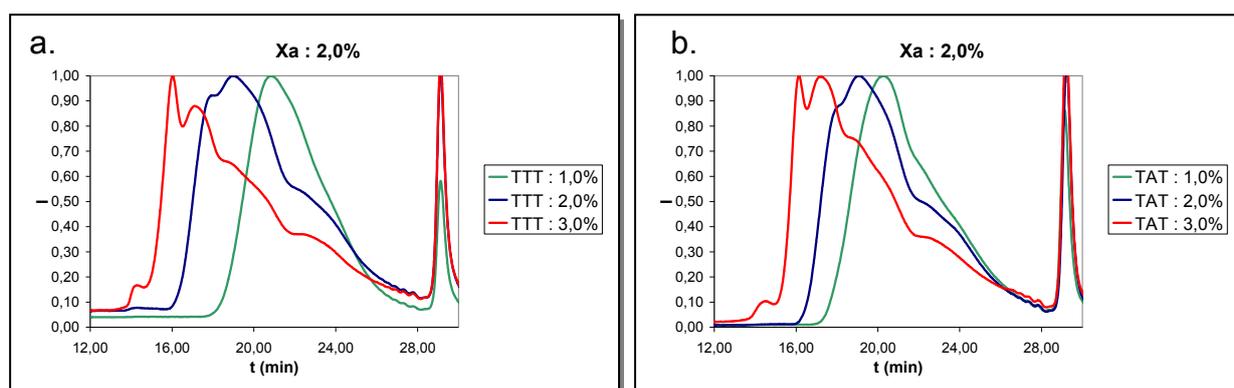


Figure III-4. CES dans le THF de PVAc ramifiés synthétisés en utilisant pour réticulant :
a. le TTT / **b.** le TAT.

A l'échelle industrielle, le procédé le plus employé pour la conversion de PVAc en PVA est la transestérification.²¹⁷ Nous avons adopté un mode opératoire de méthanolyse basique qui présente deux avantages notables par rapport à l'hydrolyse :

- 1) Il s'agit d'un processus catalytique (figure III-5).
- 2) Le milieu réactionnel initial est homogène (solution) et devient progressivement hétérogène (dispersion colloïdale puis suspension) au fur-et-à-mesure de la conversion des unités acétate de vinyle en unités alcool vinylique (figure III-6).²²⁵

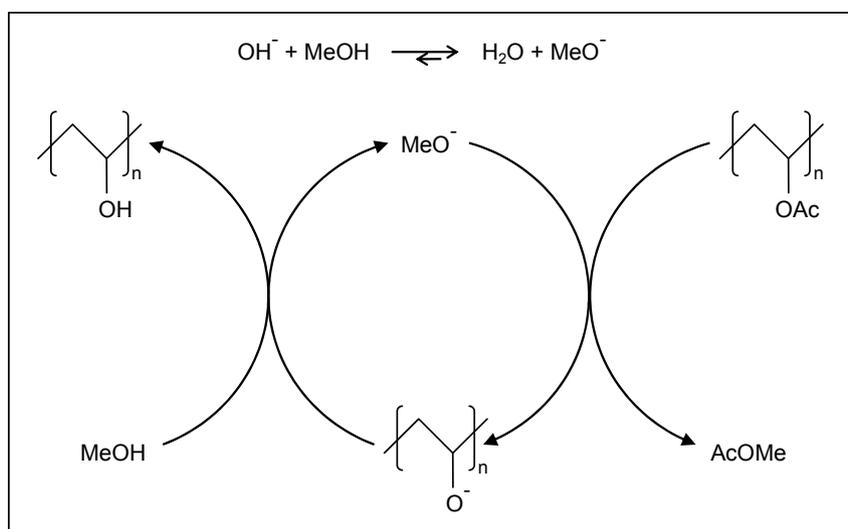


Figure III-5. Conversion de PVAc en PVA par méthanolyse : cycle catalytique.

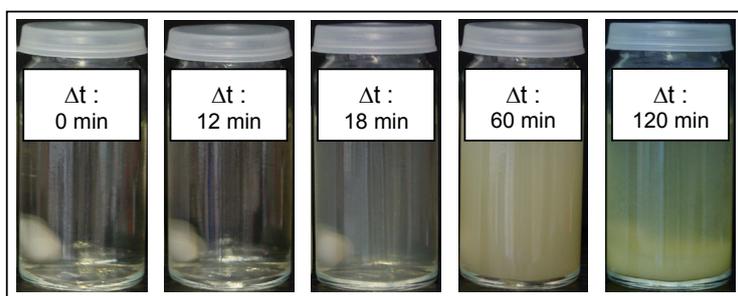


Figure III-6. Méthanolyse de PVAc : évolution de l'aspect du mélange réactionnel.

Pour la conversion des polymères à base de VAc et de TTT et à base de VAc et de TAT, nous avons employé le même mode opératoire que celui utilisé au chapitre précédent pour la méthanolyse des poly(VAc-DVA) et détaillé en annexe.

Nous avons ainsi constaté que les unités de ramification de type TAT ne résistaient pas à cette étape de méthanolyse, alors que leur structure ne suggérait pas, *a priori*, de clivage possible. Nous avons en fait appris que le caractère aromatique des cycles de type triazine

²²⁵ Pour une saponification, il faut réaliser une suspension préalable de PVAc, dispersée dans une phase aqueuse basique.

était peu prononcé,²²⁶ ce qui autorise alors le clivage des unités de ramification par des réactions de substitution nucléophile aromatique (figure III-7).

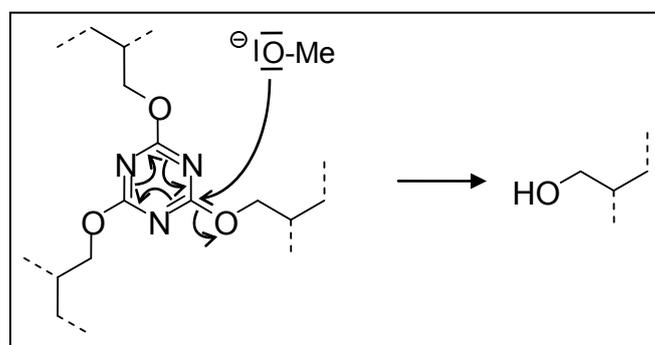


Figure III-7. Clivage des unités de ramification de type TAT par substitution nucléophile aromatique ($S_N Ar$).

Par ailleurs, nous avons vérifié le contrôle de la réaction, en nous intéressant à la longueur des chaînes constitutives, selon la méthodologie déjà présentée dans le chapitre précédent. Il s'avère que le degré de polymérisation ne dépend que du taux de xanthate, indépendamment de la fonctionnalité du réticulant (figure III-8).

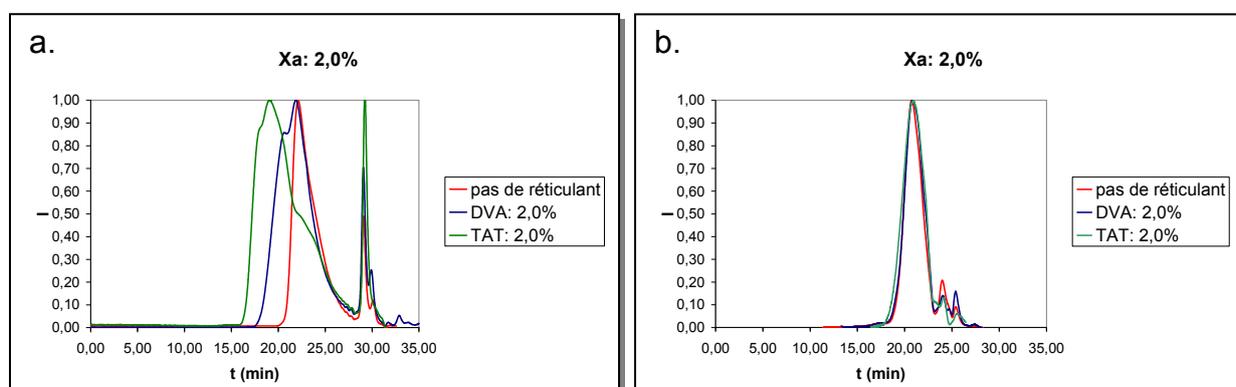


Figure III-8. Effet de la fonctionnalité du réticulant :
a. PVAc avant méthanolyse / **b.** PVA après méthanolyse.

On peut attribuer le léger écart constaté pour la distribution relative au TAT sur la figure III-8-b à la présence de fonctions alcool primaire (cf. figure III-7) issues de la méthanolyse des unités TAT et non plus seulement de fonctions alcool secondaire comme celles issues des unités VAc ou DVA.

²²⁶ Lai, L.-L.; Wang, L.-Y.; Lee, C.-H.; Lin, Y.-C.; Cheng, K.-L. *Org. Lett.* **2006**, *8*, 1541-1544.

Quant aux échantillons à base de TTT, ils présentent un comportement différent des séries à base de DVA ou de TAT, puisque l'on n'observe pas la formation d'un précipité en cours de méthanolyse, mais celle d'une seconde phase ayant l'aspect d'un gel. En outre, il n'a pas été possible de dissoudre le produit obtenu dans l'eau ou dans d'autres solvants très polaires (DMF, DMSO), y compris dans des conditions dures (chauffage à reflux pendant 72h). Ces observations suggèrent l'occurrence de réactions secondaires pour lesquelles nous proposerons plus loin un mécanisme.

A ce stade, nous avons entrepris d'étudier plus en détail le mécanisme de méthanolyse des échantillons à base de VAc et de TTT (ou de TAT) afin de déterminer si une conversion cinétiquement sélective des unités VAc, *i.e.* avec conservation des nœuds de réticulation, était possible. Nous avons étudié, au préalable, la cinétique de méthanolyse de nanogels à base de VAc et de DVA. La figure III-9 présente le schéma réactionnel proposé pour la méthanolyse du PVAc.

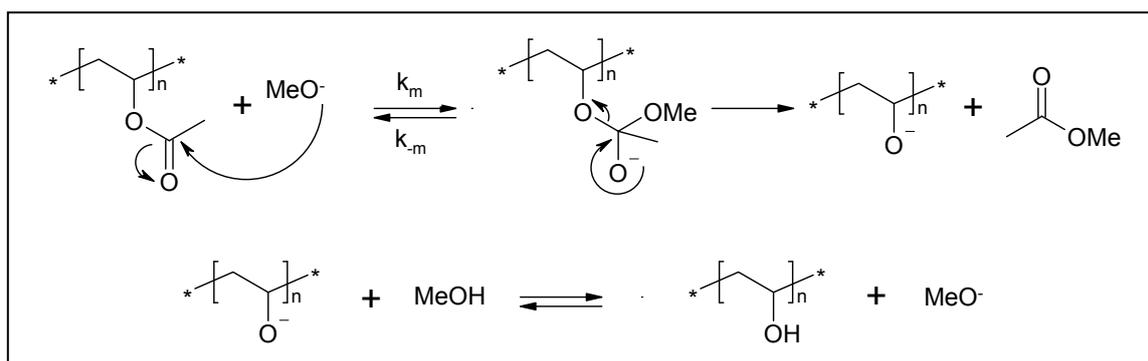


Figure III-9. Méthanolyse de PVAc : schéma réactionnel.

Nous pouvons donc proposer pour ce schéma la mise en équations suivante :

$$v = k_m \cdot [\text{MeO}^-] \cdot [\text{ROAc}]$$

$$\Leftrightarrow -d[\text{ROAc}]/dt = k_{app} \cdot [\text{ROAc}]$$

avec $k_{app} = k_m \cdot [\text{MeO}^-] = k_m \cdot [\text{MeO}^-]_0 = \text{constante}$

$$d'où [\text{ROAc}] = [\text{ROAc}]_0 \cdot \exp(-k_{app} \cdot t)$$

$$\Leftrightarrow x = 1 - \exp(-k_{app} \cdot t)$$

où $x = [\text{ROH}]/[\text{ROAc}]_0$ est la conversion des fonctions ester

$$d'où \ln(1/(1-x)) = k_{app} \cdot t$$

Nous constatons que $\ln(1/(1-x))$ est une fonction linéaire du temps pour la méthanolyse d'échantillons à base de VAc et de DVA, ce qui traduit l'équiréactivité des 2 types de fonctions ester (figure III-10). Cette étude a par ailleurs permis de mettre en évidence une corrélation entre la dimension d'un nanogel et la vitesse de conversion de ses fonctions ester, attribuable à la diffusion plus ou moins aisée des ions méthanolate catalysant la réaction vers les fonctions réactives.²²⁷ Le protocole expérimental utilisé pour cette étude est présenté en annexe. Le suivi cinétique de la méthanolyse d'échantillons à base de TAT et de VAc a montré un comportement similaire pour la conversion des fonctions ester (figure III-11).

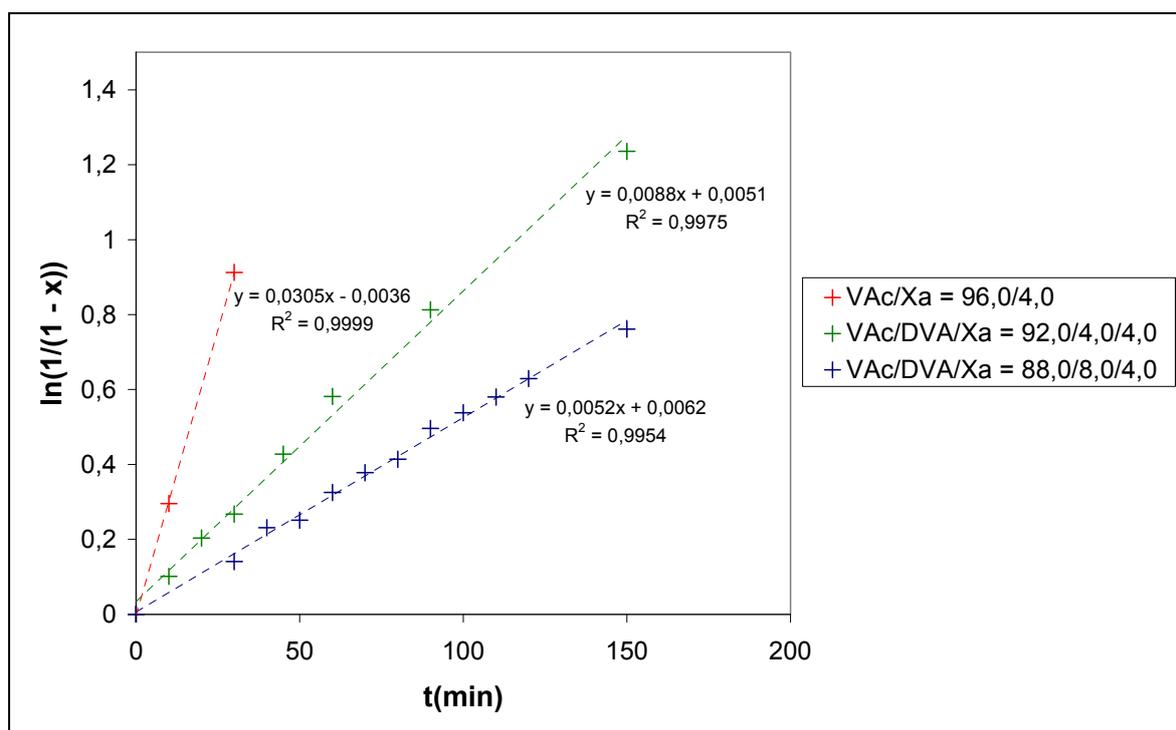


Figure III-10. Suivi cinétique de la méthanolyse de nanogels à base de VAc et de DVA : équiréactivité des fonctions ester et corrélation entre dimensions relatives et vitesses de conversion.

Pour les échantillons à base de DVA, il n'a pas été possible d'isoler un produit hydrosoluble possédant encore des nœuds de réticulation. On obtient en effet un produit dont le chromatogramme est superposable avec celui d'un PVA linéaire de même DP que celui visé pour les chaînes constitutives du nanogel méthanolysé.

²²⁷ Il serait intéressant de développer à partir de cette approche expérimentale une méthode plus générale de détermination des dimensions de macromolécules ramifiées en réseau.

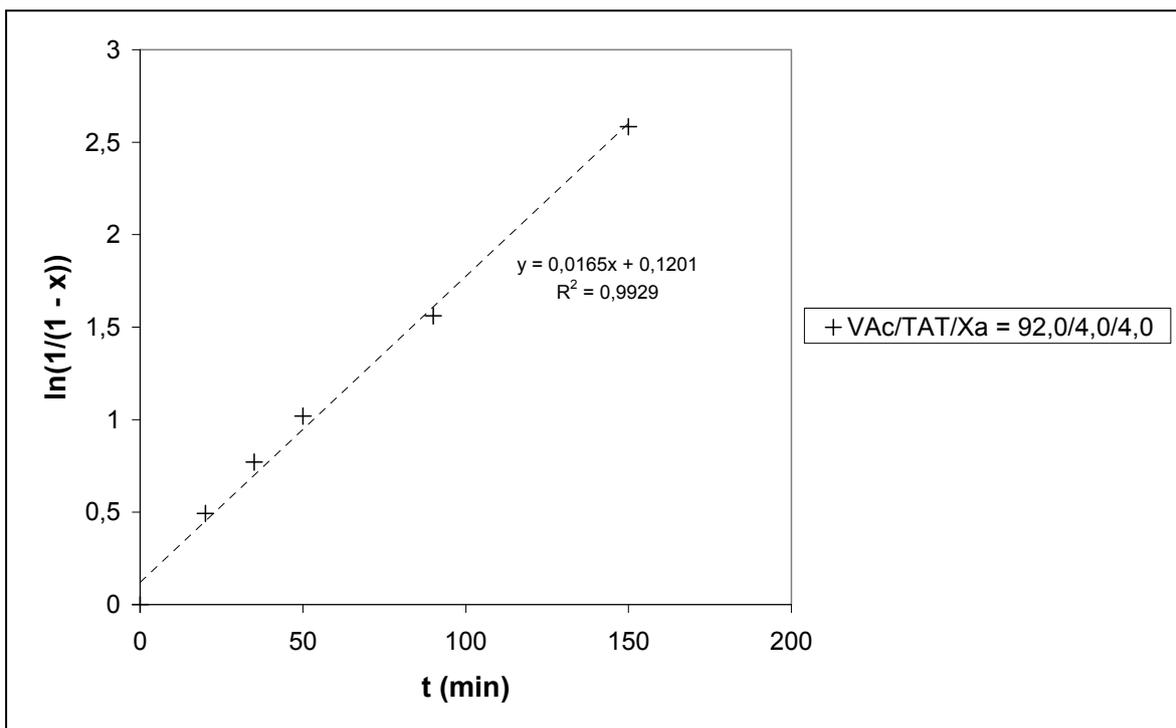


Figure III-11. Suivi cinétique de la méthanolyse de nanogels à base de VAc et de TAT.

Les échantillons à base de TAT ont conduit aux mêmes observations. Une expérience de méthanolyse menée sur un composé modèle des unités TAT montre que la vitesse de réaction est rapide et du même ordre de grandeur que celle de la méthanolyse de fonctions ester (figure III-12) : une méthanolyse préférentielle de ces dernières n'est donc pas envisageable.

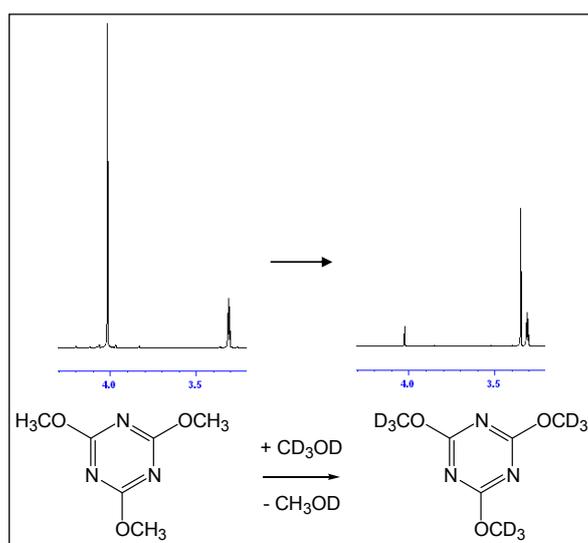


Figure III-12. Estimation de la vitesse de conversion du TAT à l'aide d'un composé modèle : substitution des groupes méthoxy par des groupes méthoxy deutérés à 85 % en 10 min.

Pour les nanogels à base de TTT, nous avons constaté une diminution progressive de la vitesse de conversion des fonctions ester, indiquant une consommation du catalyseur. Nous pouvons proposer un mécanisme d'addition-élimination sur les groupes carbonyle du TTT, contribuant à former des fonctions amine primaire (figure III-13). Ces fonctions peuvent donner lieu, de part leur caractère nucléophile, à des réactions de substitution nucléophile sur les atomes de carbone porteurs de fonctions alcool. Il en résulte :

1. des réactions de post-réticulation, expliquant l'insolubilité constatée pour ces produits.
2. une consommation des ions méthanolate par déplacement d'équilibre dû à la formation de molécules d'eau issue de cette condensation, expliquant le ralentissement de la conversion des fonctions ester observé.

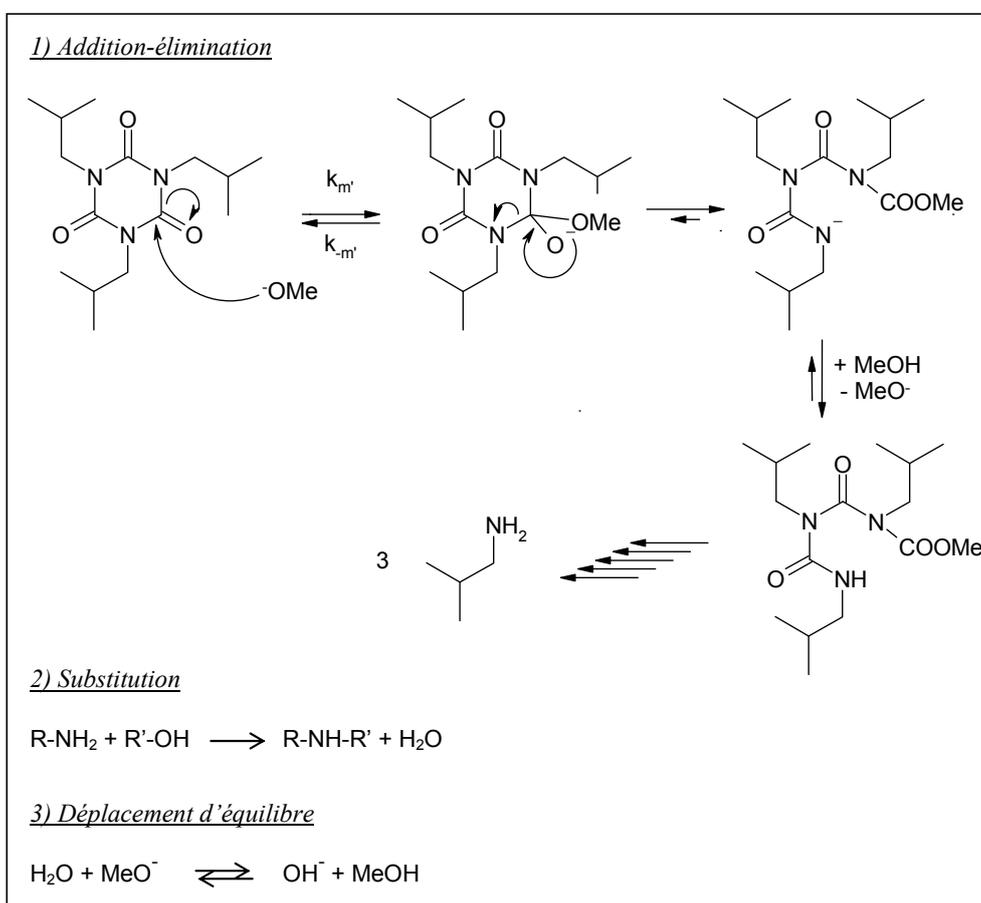


Figure III-13. Mécanisme proposé pour une méthanolyse des unités TTT, justifiant le ralentissement observé de la cinétique de la réaction.

Ces constatations contredisent les résultats annoncés par Baudry et Sherrington évoqués plus haut, ce qui nous a poussés à mener une analyse critique de leurs travaux. Tout d'abord, il est fait état de plusieurs PVA insolubles, obtenus par méthanolyse de polymères

ramifiés précurseurs à base de TTT et de VAc pourtant solubles dans le THF (notons que les auteurs utilisent improprement et à plusieurs reprises la terminologie « microgel » pour désigner les produits insolubles obtenus). Leur argument pour justifier la résistance des points de réticulation à l'étape de méthanolyse est la conservation de la bande d'absorption relative à l'élongation des doubles liaisons C=O des unités TTT dans le spectre d'absorption infrarouge (IR) du produit final, pour lequel la conversion des fonctions ester est censée être totale. Celle-ci a été déterminée par RMN ^1H : le spectre présenté ne montre plus en effet de signal relatif aux protons des fonctions ester. En revanche, une bande d'absorption relative aux groupes carbonyle des fonctions ester est toujours présente sur le spectre IR et son intensité suggère une conversion très faible de ces fonctions. De toute évidence, il ne s'agit pas des mêmes produits...

Pour les échantillons à base de VAc et de TTT, nous avons également expérimenté un processus d'hydrolyse homogène en milieu dilué, de façon à défavoriser les réactions de post-réticulation dues aux fonctions amine susceptibles de se former parallèlement à la conversion des fonctions ester. Le mode opératoire mis en œuvre et décrit en annexe permet d'ajuster la polarité du solvant à l'évolution du caractère hydrophobe/hydrophile des macromolécules au fur-et-à-mesure de la conversion des fonctions ester (figure III-14).

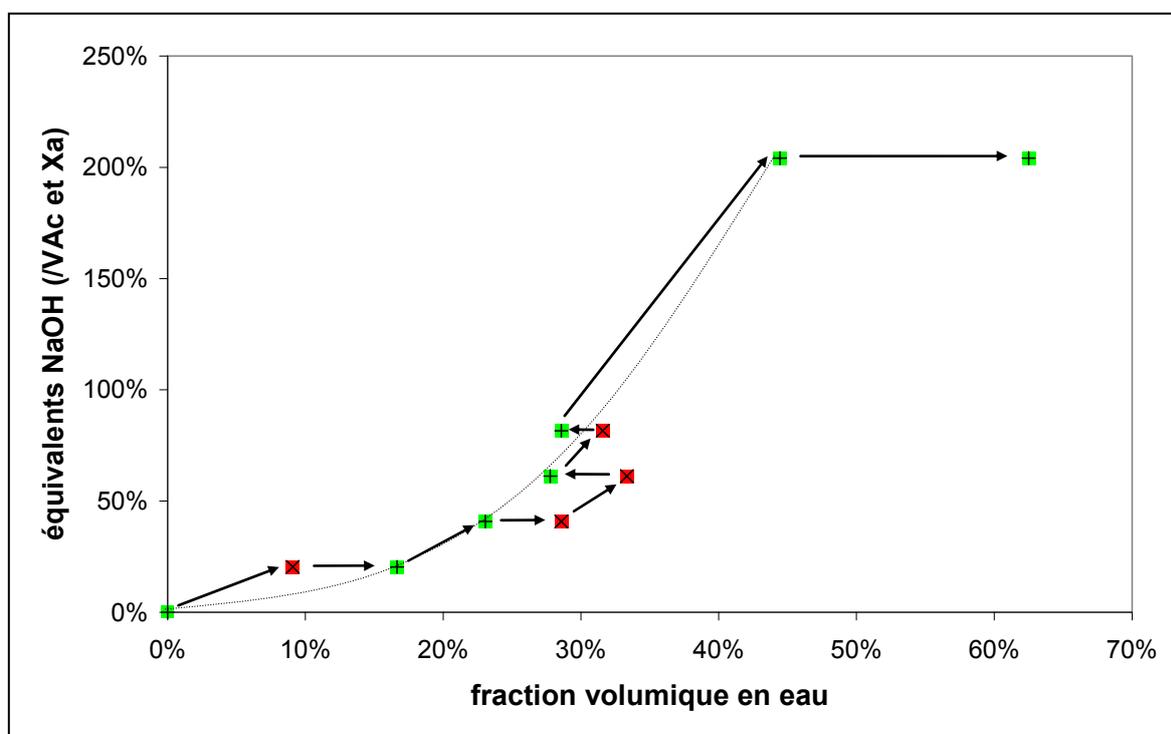


Figure III-14. Hydrolyse homogène dans un mélange eau/acétone de nanogels à base de VAc et de TTT : échantillons solubles (en vert) et insolubles (en rouge).

S'agissant d'un mécanisme non plus catalytique mais stœchiométrique et en considérant une électrophilie plus importante pour les fonctions ester que pour les groupes carbonyle des unités TTT, nous pouvions donc espérer conserver une fraction des unités de ramification à conversion quasi-totale des unités VAc.

Un produit hydrosoluble a ainsi pu être isolé puis analysé par CES munie d'un détecteur MALLS au CRTA de Rhodia. Le chromatogramme révèle des masses molaires plus importantes que celle d'un PVA linéaire de même DP que celui visé pour les chaînes constitutives (figure III-15) : il s'agit donc bien d'un PVA ramifié.

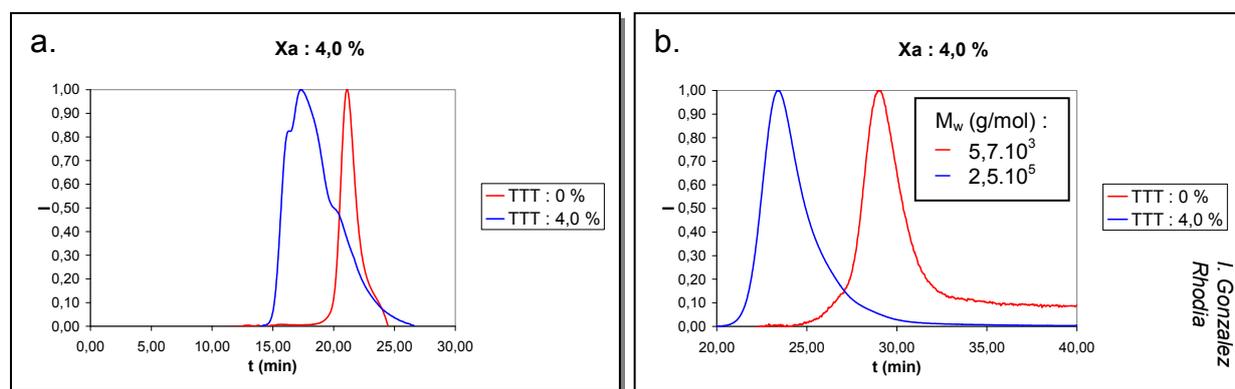


Figure III-15. Mise en évidence de l'obtention d'un PVA ramifié, issu de l'hydrolyse d'un PVAc ramifié par des unités TTT : **a.** CES dans le THF avant hydrolyse (signal RI) / **b.** CES aqueuse après hydrolyse (signal MALLS).

Ce procédé est néanmoins peu intéressant pour être transposé à l'échelle industrielle puisqu'il implique un milieu dilué (il n'a pas été possible d'isoler un échantillon hydrosoluble en suivant la même méthodologie avec un milieu réactionnel plus concentré). Il nécessiterait par ailleurs d'être appliqué au cas-par-cas (maintien de la solubilité par ajustement de la polarité du solvant vis-à-vis de l'hydrophilie du polymère). En outre, les unités TTT resteraient, en tout état de cause, significativement sensibles à une hydrolyse ultérieure comme nous l'avons mis en évidence par RMN ^1H (figure III-16).

Le DVA, le TAT et le TTT ne constituent donc pas des agents de réticulation pertinents pour synthétiser, par un procédé simple, des nanogels/microgels de PVA résistants à une hydrolyse ultérieure. Nous avons néanmoins entrepris de synthétiser un agent de réticulation homologue au TAT, présentant un caractère aromatique plus marqué afin d'éviter les $\text{S}_{\text{N}} \text{Ar}$, par allylation du phloroglucinol (**8**). Cependant, sa copolymérisation avec le VAc n'a pu être effectuée, le produit obtenu contenant une fraction notable de produit diallylé. La

synthèse du réticulant **9** a été motivée par un mode opératoire décrit dans un article de chimie organique mais qu'il n'a pas été possible de reproduire de manière satisfaisante.²²⁸ Nous avons également testé les composés commerciaux **10** et **11**. Nous avons observé dans les deux cas une mauvaise conversion du VAc.

Il n'a donc pas été possible d'élaborer des nanogels/microgels de PVA selon un procédé de synthèse répondant aux critères énoncés initialement, que nous avons donc été amenés à élargir.

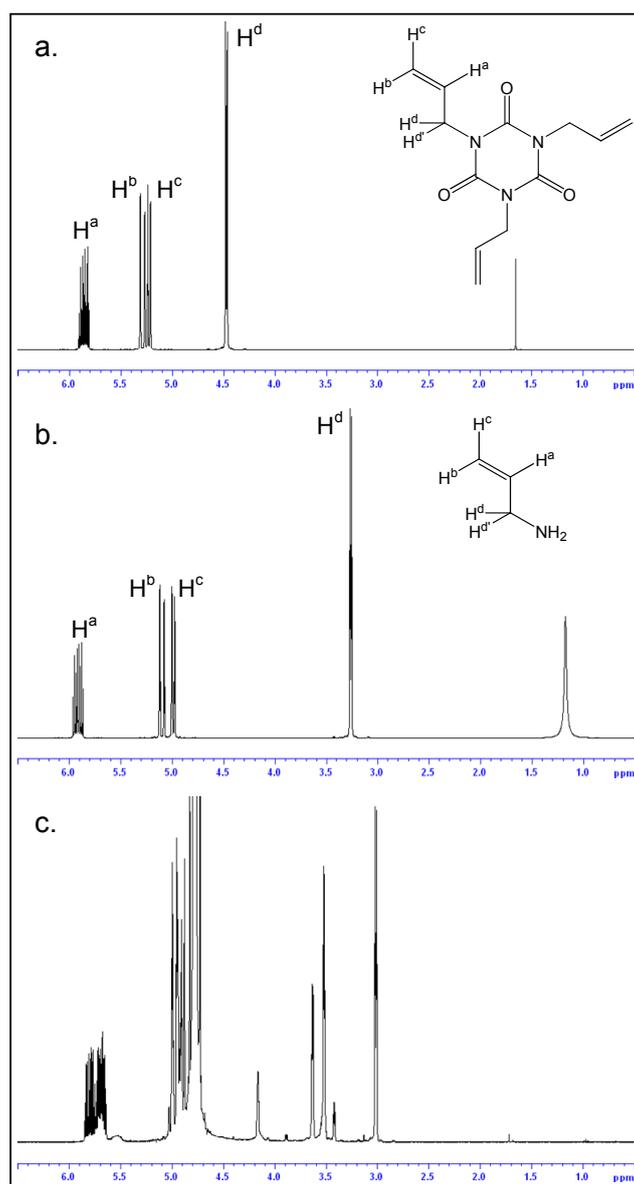


Figure III-16. Spectres de RMN ¹H mettant en évidence l'hydrolyse du TTT :
a. TTT dans (CDCl₃) / **b.** allylamine (CDCl₃) / **c.** produits de l'hydrolyse après 48 h (D₂O).

²²⁸ Wang, M.-L.; Lee, Z.-F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 80-87.

2 – Synthèse de poly(alcool vinylique)s ramifiés par un procédé semi-continu

Le deuxième critère énoncé est en fait le moins contraignant d'un point de vue industriel. Comme nous l'avons illustré dans le chapitre précédent, une synthèse en système fermé de macromolécules ramifiées ayant une structure de type nanogel/microgel implique que les doubles liaisons du monomère et du réticulant aient des réactivités similaires.

Si nous envisageons une synthèse non plus en régime discontinu mais en régime semi-continu, une plus large gamme de réticulants potentiels devient accessible. En effet, des rapports de réactivité *a priori* défavorables peuvent être compensés *via* le procédé, notamment par une addition semi-continue du monomère le moins réactif. Les multivinyléthers, exclus dans un premier temps, deviennent alors de bons candidats à cette fin :

1. Plusieurs composés de ce type sont commercialement disponibles.
2. Leur structure les rend particulièrement résistants aux hydrolyses et aux réactions assimilées (éthers sensibles uniquement en milieu acide en présence de « bons nucléophiles »).
3. Les ordres de grandeur tabulés des rapports de réactivité avec le VAc, bien qu'éloignés, sont néanmoins suffisamment proches pour être compensés en jouant sur les concentrations instantanées respectives du monomère et de l'agent de réticulation.²²⁹

Nous avons dans un premier temps expérimenté la possibilité d'utiliser le « diéthylèneglycol divinyléther »²³⁰ (DEGDVE – **12**) comme réticulant. Une première série de synthèses basées sur un mode opératoire analogue à ceux des séries à base de VAc décrites précédemment a été réalisée. Des conversions quasi-totales ont été obtenues pour le VAc (gravimétrie et RMN ¹H) tandis que les doubles liaisons du DEGDVE ne sont que partiellement consommées, conduisant à une fraction notable de doubles liaisons pendantes et de DEGDVE libre en fin de réaction. La figure III-17 présente deux spectres types de RMN ¹H d'un même produit, avant et après purification par précipitation dans le cyclohexane.

²²⁹ Exemple tiré du *Polymer Handbook* (réf. 223) : acétate de vinyle / éthylvinyléther : $r_1 = 3,42$ / $r_2 = 0,26$.

²³⁰ 3,6,9-trioxaundéc-1,10-diène.

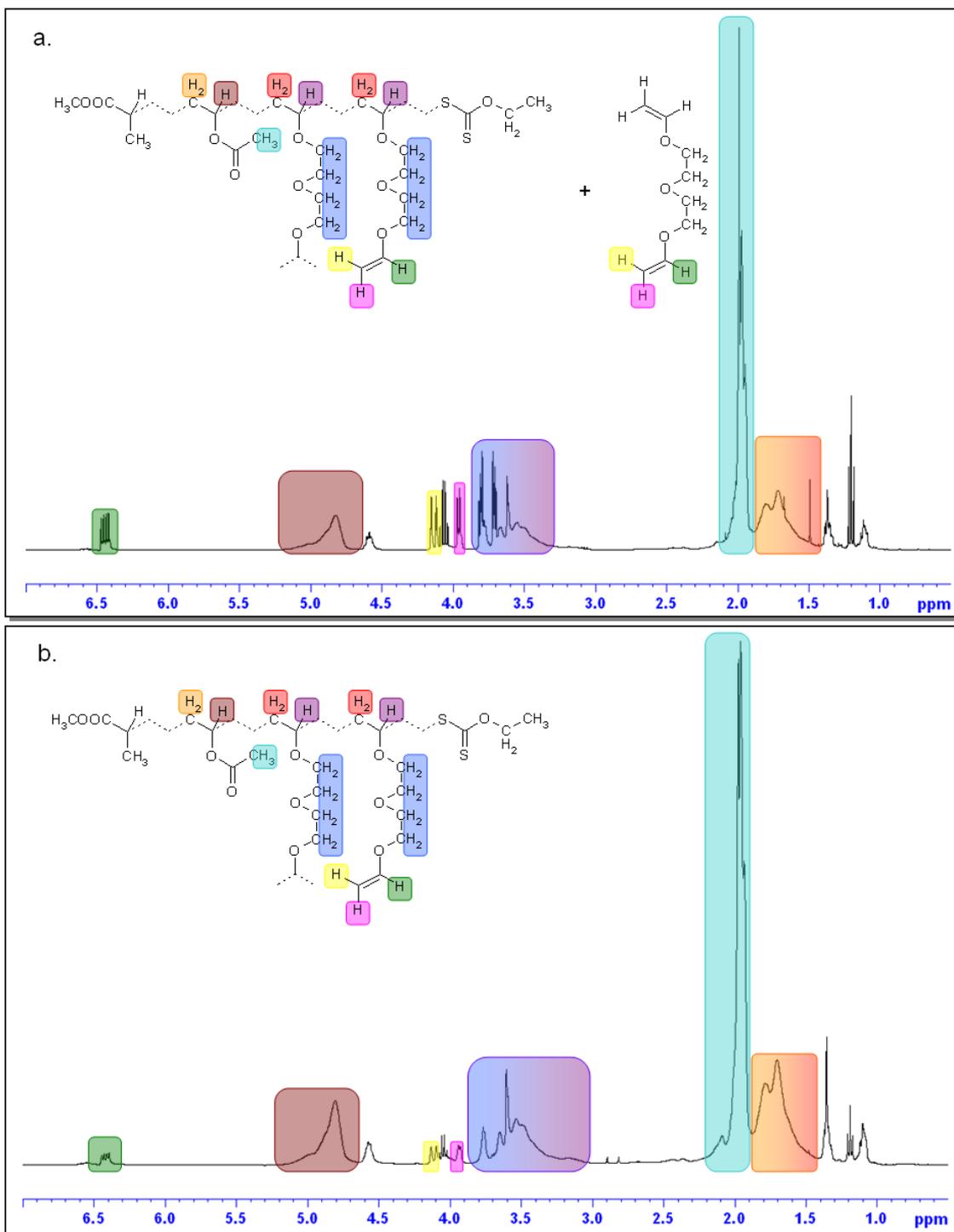


Figure III-17. Spectres de RMN ^1H pour une synthèse en réacteur fermé de composition visée VAc/DEGDVE/ X_a = 85,1/10,6/4,3; **a.** avant précipitation / **b.** après précipitation dans le cyclohexane ; s : pics de solvants résiduels.

Pour cet échantillon, la composition visée était :

$$x_{\text{VAc}} / x_{\text{DEGDVE}} / x_{X_a} = 85,1 \% / 10,6 \% / 4,3 \%$$

En considérant que les signaux relatifs aux doubles liaisons résiduelles après purification du produit (précipitation dans le cyclohexane) correspondent aux doubles liaisons pendantes, il est possible d'estimer les proportions de DEGDVE n'ayant pas réagi (DEGDVE(0)), des unités dont une seule double liaison a réagi (DEGDVE(1)) et celles ayant donné lieu à la création d'un nœud de réticulation (DEGDVE(2)). Nous obtenons :

$$x_{\text{DEGDVE}(0)} / x_{\text{DEGDVE}(1)} / x_{\text{DEGDVE}(2)} = 38,3 \% / 34,6 \% / 27,1 \%$$

On constate qu'un peu plus d'un quart seulement du DEGDVE contribue à la formation de nœuds de réticulation. On peut alors en déduire la composition réelle du produit synthétisé :

$$x_{\text{VAc}} / x_{\text{DEGDVE}(1)} / x_{\text{DEGDVE}(2)} / x_{\text{Xa}} = 88,7 \% / 3,8 \% / 3,0 \% / 4,5 \%$$

Le produit contient donc à la fois des nœuds de réticulation et des doubles liaisons pendantes (DLP) en proportions notables. Il est possible d'augmenter simplement la proportion des unités de ramification des chaînes constitutives en augmentant la concentration initiale de DEGDVE. Cependant, cette stratégie s'accompagne nécessairement de la création d'une quantité accrue de DLP. Si l'on souhaite s'affranchir de la formation de DLP, la synthèse de produits très ramifiés nécessitera donc de recourir à un autre procédé.

Une étude par CES de cet échantillon a révélé une distribution des masses molaires plus large que celle d'un PVAc linéaire de même DP que celui visé pour les chaînes constitutives, la présence d'un épaulement suggérant la présence de réticulations intermoléculaires, comme discuté en détail dans le chapitre précédent (figure III-18). La superposition des signaux RI et UV mettent en évidence la présence des fonctions xanthate et leur contribution au contrôle de la réaction.

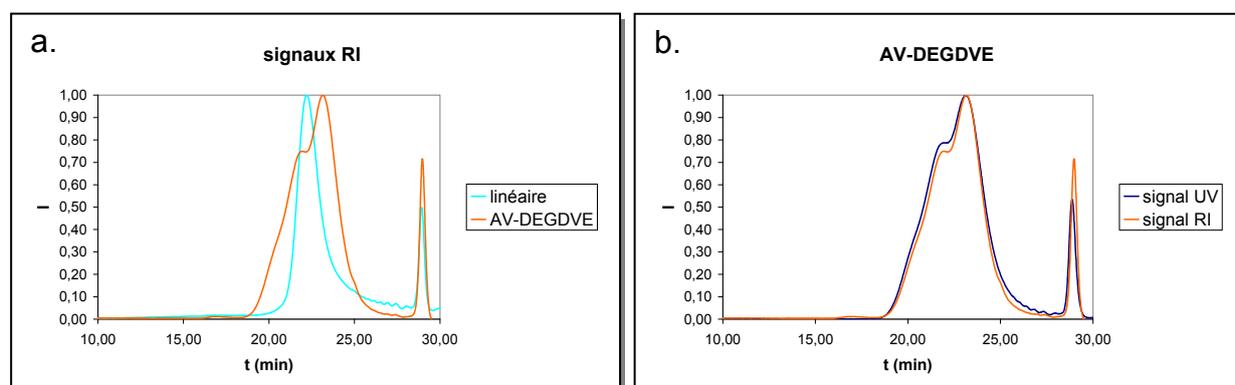


Figure III-18. CES pour une synthèse de composition VAc/DEGDVE/Xa = 85,1/10,6/4,3 en réacteur fermé ; **a.** comparaison avec un linéaire de même DP que celui visé pour les chaînes constitutives / **b.** superposition des signaux RI et UV.

Afin de confirmer la possibilité de former une structure en réseau avec le DEGDVE, nous avons réalisé une synthèse en milieu concentré et comportant une fraction élevée de DEGDVE ; un macrogel a ainsi été obtenu. Ce macrogel a ensuite été placé pendant une semaine dans une solution concentrée d'hydroxyde de sodium dans le méthanol (1,0 mol/L). L'absence de dégradation du gel a permis de mettre en évidence la résistance des unités de ramification de type DEGDVE en milieu basique.

Il ressort de cette série d'expériences préliminaires que le DEGDVE est effectivement un bon agent de réticulation pour une CRRC avec le VAc, à condition d'augmenter la conversion de ses doubles liaisons.

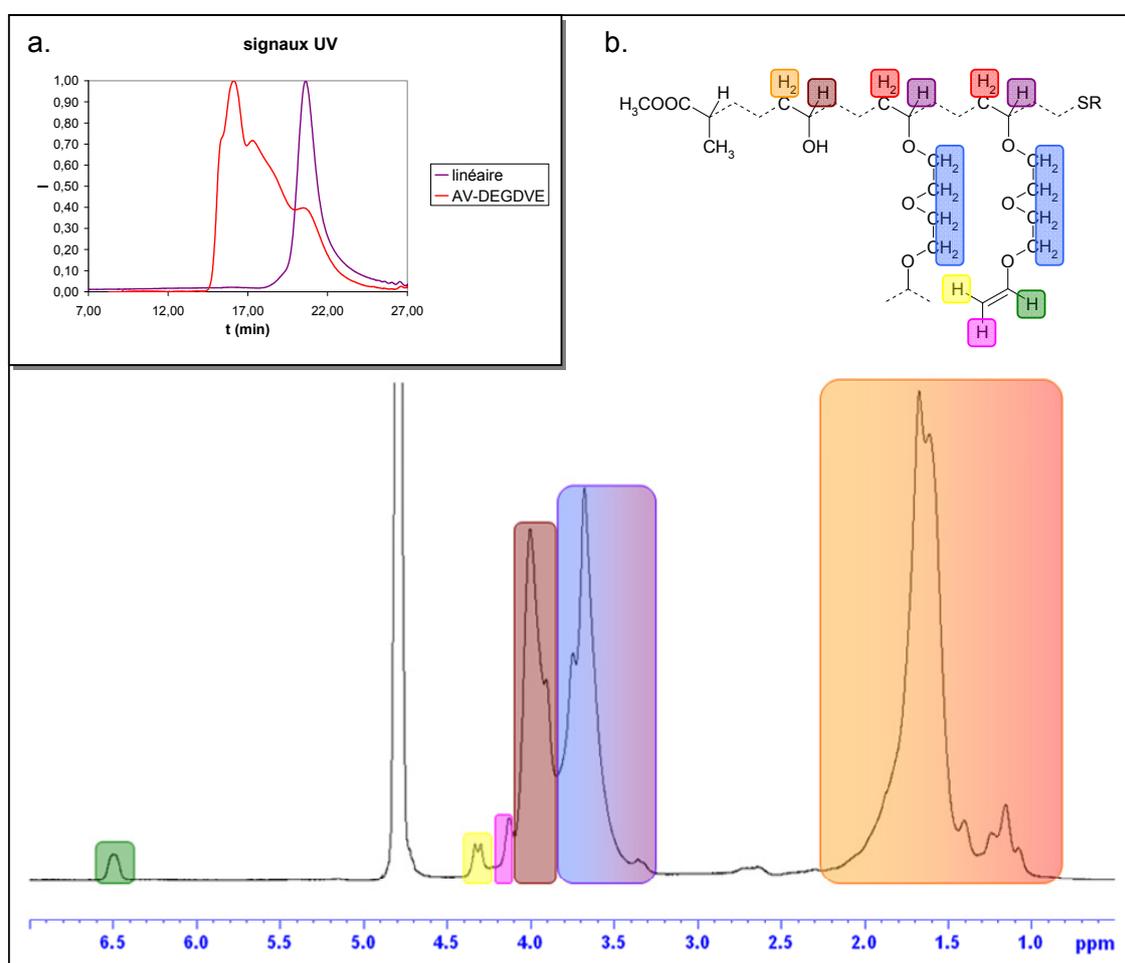


Figure III-19. Synthèse de macromolécules ramifiées de poly(VA-DEGDVE) ; **a.** mise en évidence par CES de la structure ramifiée des macromolécules de PVAc précurseurs / **b.** mise en évidence par RMN ^1H de la conservation des nœuds de réticulation dans les macromolécules de PVA obtenues après méthanolyse.

Après plusieurs essais préalables, un mode opératoire basé sur une addition semi-continue du VAc dans un réacteur contenant le xanthate et le DEGDVE a permis de porter à 73 % la conversion des doubles liaisons du DEGDVE (RMN ^1H). La conversion du VAc était alors de 85 % (gravimétrie). Bien que non optimisée, cette synthèse nous a pourtant permis de conclure à la faisabilité de la synthèse de macromolécules ramifiées de PVA à partir de précurseurs à base de DEGDVE et de VAc. En effet, après confirmation de la structure ramifiée du produit par CES (figure III-19-a), ce dernier a été méthanolysé et purifié par dialyse.²³¹ La conservation des réticulations dans le PVA obtenu a été mise en évidence en RMN ^1H par l'observation des signaux caractéristiques de l'espaceur du DEGDVE et de ceux de doubles liaisons pendantes (figure III-19-b).

Le procédé a progressivement été amélioré pour atteindre une conversion quasi-totale pour l'ensemble des doubles liaisons. La figure III-20 prouve que la faible fraction de doubles liaisons résiduelles correspond quasi-exclusivement à du DEGDVE n'ayant pas réagi, la proportion de doubles liaisons pendantes étant négligeable. La figure III-21 illustre quant à elle quelques modifications ou variations de paramètres expérimentaux et la conformité des résultats obtenus avec les tendances escomptées.

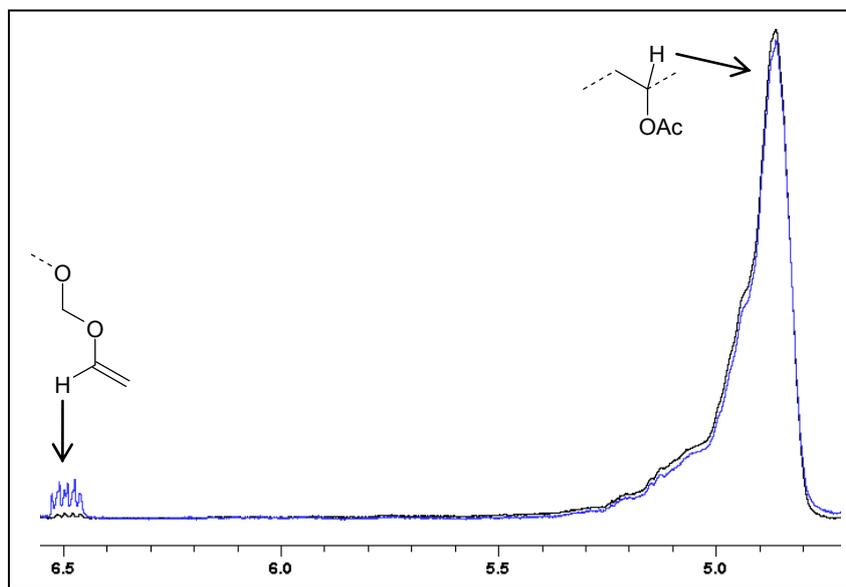


Figure III-20. Mise en évidence par RMN ^1H de la quasi-absence de doubles liaisons pendantes ; spectres du produit brut (bleu) et du produit purifié (noir).

²³¹ Les produits sont ici purifiés par dialyse car ils ne précipitent pas lors du processus de méthanolysé. Les unités DEGDVE introduisent donc une différence notable de propriétés par rapport au comportement usuellement observé pour le PVAc dans ces conditions.

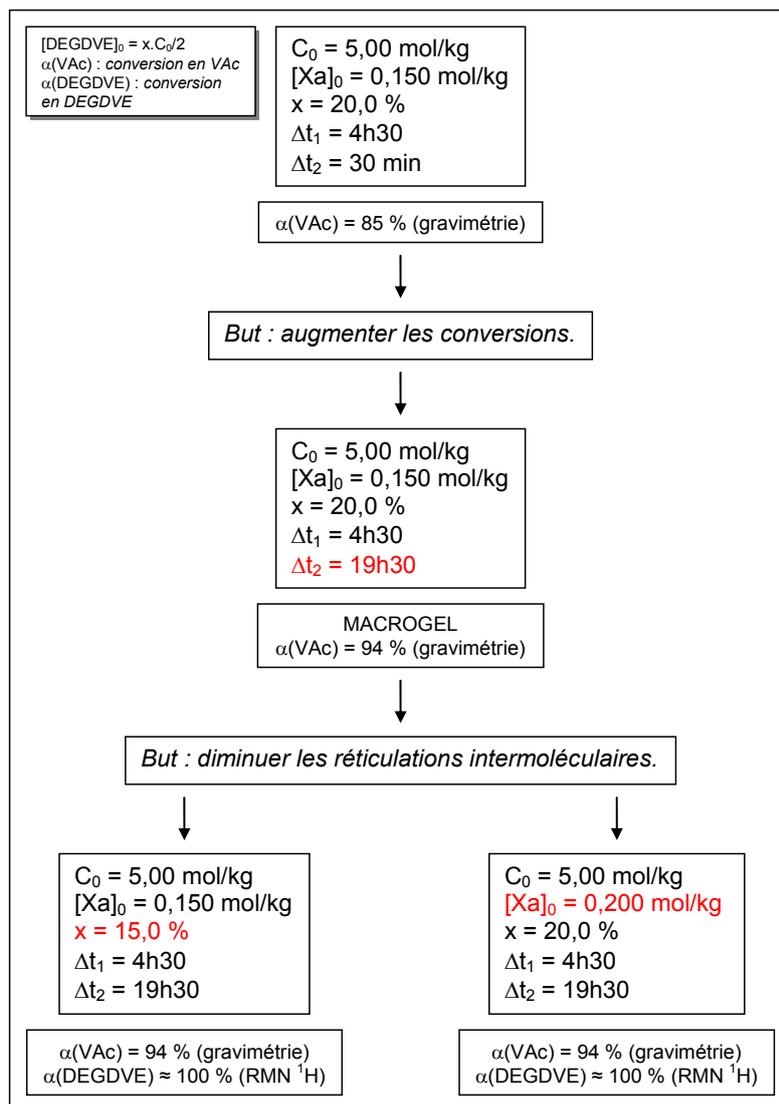


Figure III-21. Amélioration du procédé de synthèse de précurseurs de nanogels/microgels de PVA : variations de paramètres expérimentaux, tendances escomptées et résultats obtenus.

Ce mode opératoire a finalement été décliné en remplaçant le DEGDVE par un réticulant homologue, le « triéthylèneglycol divinyléther »²³² (TEGDVE – **13**), qui présente l'avantage d'être plus de 20 fois moins cher pour une même quantité. Des résultats similaires ont été obtenus, avec cependant la mise en évidence d'une plus grande propension à former des nœuds de réticulation par des réactions intermoléculaires. A procédé identique et à compositions équivalentes, des gels ont en effet été formés avec le TEGDVE alors que le DEGDVE avait conduit à des produits solubles. Cet effet est attribuable à la longueur accrue de l'espaceur, rendant les doubles liaisons pendantes plus disponibles pour des centres actifs appartenant à d'autres molécules (figure I-25).

²³² 3,6,9,12-tétraoxatétradéc-1,13-diène.

3 – Synthèse de poly(N-vinylpyrrolidone)s ramifiés

Les résultats précédents nous ont incités à adapter ce protocole expérimental à d'autres monomères présentant une réactivité proche de celle du VAc en polymérisation radicalaire, telle la N-vinylpyrrolidone (NVP). Des macromolécules ramifiées à base de NVP présenteraient certainement un intérêt industriel, les poly(N-vinylpyrrolidone) (PNVP) étant des polymères hydrophiles très fréquemment employés pour des applications cosmétiques ou biomédicales.^{233,234} La NVP a pu être polymérisée efficacement par voie radicalaire contrôlée en utilisant des composés organométalliques à base d'antimoine^{235,208} ou *via* le procédé RAFT/MADIX en utilisant des xanthates^{209,236} ou des dithiocarbamates²³⁷ comme agents de transfert. Un article très récent de Klumperman *et coll.* signale cependant un certain nombre de réactions secondaires possibles lorsqu'un xanthate est utilisé, en particulier pour une polymérisation en masse ou en milieu aqueux.²³⁸

Nous avons dans un premier temps directement transposé ce protocole d'addition semi-continue en remplaçant le VAc par la NVP et en adaptant les conditions opératoires, détaillées en annexe, à la polymérisation de ce monomère, en nous inspirant notamment de travaux antérieurs décrivant la PRC par RAFT de la NVP.²³⁷ Des macromolécules ramifiées solubles à base de NVP et de TEGDVE ont ainsi été obtenues.

Cependant un article décrivant la synthèse de microgels à base de NVP et de DEGDVE (et comportant également une petite fraction de VAc) en CRR « conventionnelle » a attiré notre attention.¹²⁴ Les auteurs de ces travaux n'ont en effet pas eu recours à un procédé d'addition semi-continue. Nous sommes donc revenus à un protocole plus classique en réacteur fermé. Plusieurs synthèses ont ainsi pu être réalisées en faisant varier, à concentration totale en doubles liaisons polymérisables fixée, soit la concentration en xanthate, soit la concentration en réticulant. Deux spectres types de RMN ¹H sont donnés figure III-22. Nous observons par CES les mêmes tendances que celles décrites pour les précédentes séries de nanogels : augmentation des masses molaires apparentes avec

²³³ Ujjayasekarom, S.; Chirila, T. V.; Hong, Y.; Tahija, S. G.; Dalton, P. D.; Constable, I. J.; McAllister, I. L. *J. Biomater. Sci. Polym. Ed.* **1996**, *7*, 685-696.

²³⁴ Yoo, S. H.; Kim, J. H.; Jho, J. Y.; Won, J.; Kang, Y. S. *J. Membr. Sci.* **2004**, *236*, 203-207.

²³⁵ Yamago, S.; Ray, B.; Iida, K.; Yoshida, J.; Tada, T.; Yoshizawa, K.; Kwak, Y.; Goto, A.; Fukuda, T. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 13908-13909.

²³⁶ Uyen Nguyen, T. L.; Eagles, K.; Davis, T. P.; Barner-Kowollik, C.; Stenzel, M. *J. Polym. Sci. Part A* **2006**, *44*, 4372-4383.

²³⁷ Devasia, R.; Bindu, R. L.; Borsali, R.; Mougin, N.; Gnanou, Y. *Macromol. Symp.* **2005**, *229*, 8-17.

²³⁸ Pound, G.; Eksteen, Z.; Pfukwa, R.; McKenzie, J. M.; Lange, R. F. M.; Klumperman, B. *J. Polym. Sci. Part A* **2008**, *46*, 6575-6593.

l'augmentation de la concentration en réticulant ou avec la diminution de la concentration en xanthate (figure III-23).

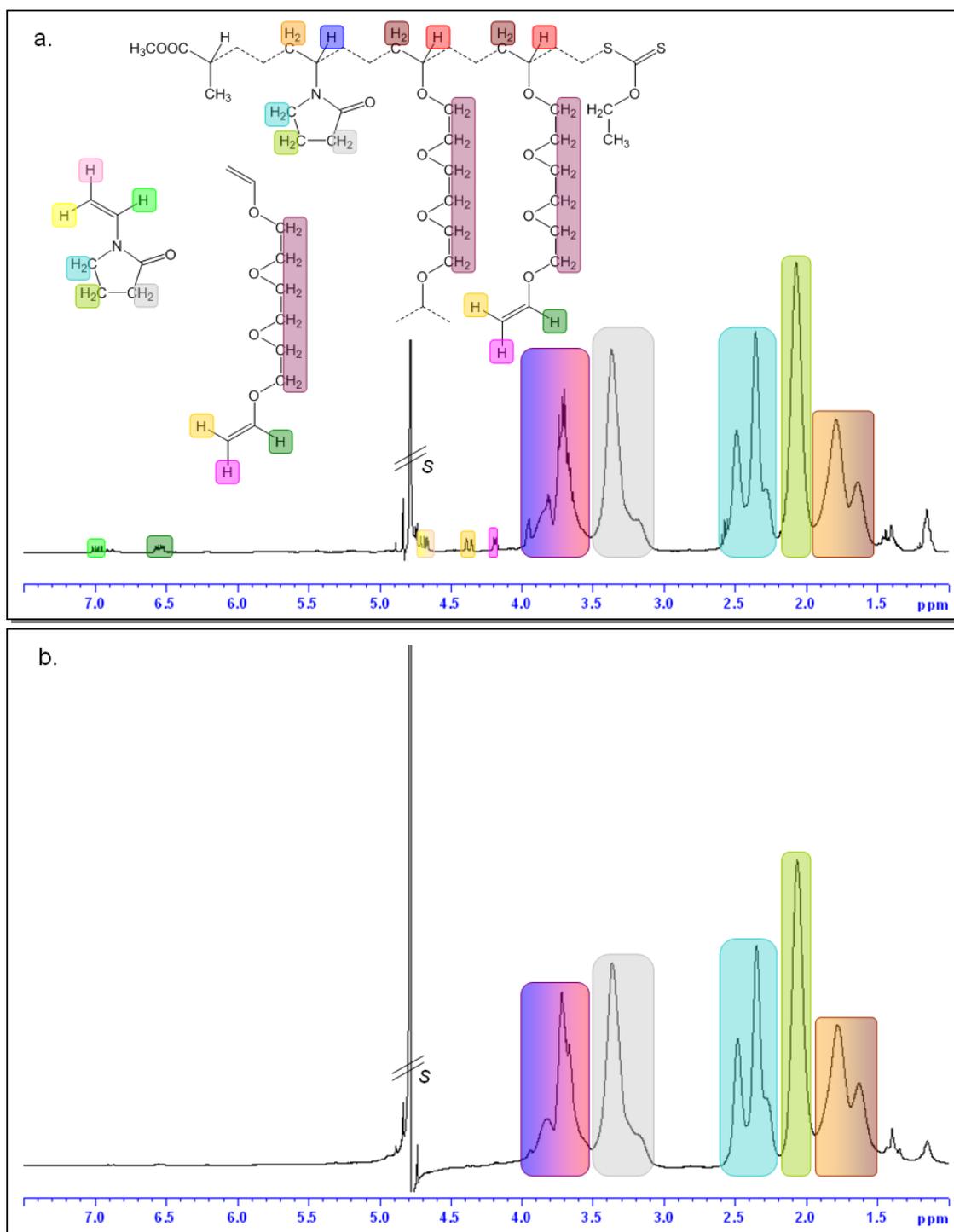


Figure III-22. Spectres de RMN ¹H pour une synthèse en réacteur fermé de composition visée NVP/TEGDVE/Xa = 85,1/10,6/4,3 ; **a.** produit brut / **b.** après purification par dialyse ; s : pics de solvants résiduels.

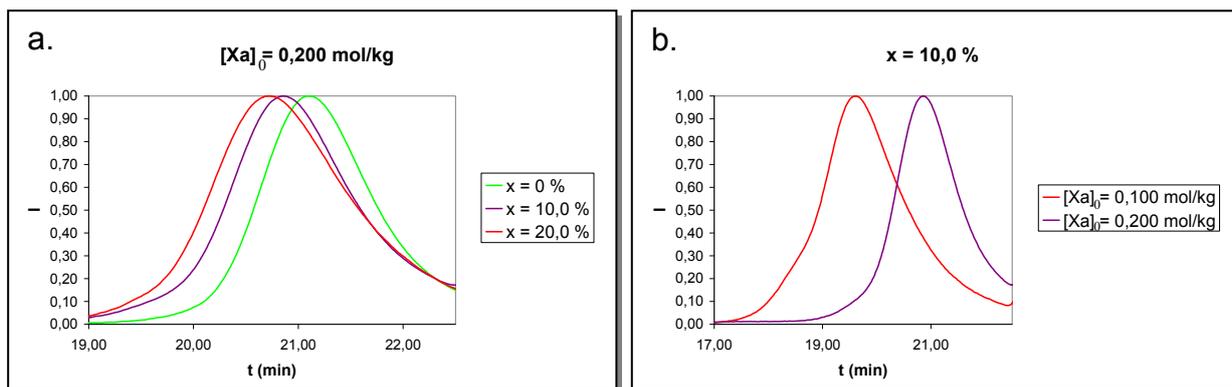


Figure III-23. CES dans le DMF de PNVP synthétisés par CRRC par le xanthate :
a. effet de x / **b.** effet de [Xa].

Néanmoins, on constate une diminution de la conversion des doubles liaisons du TEGDVE lorsque l'on augmente la concentration en réticulant. Cet effet est attribuable aux rapports de réactivité, défavorables à la polymérisation par une chaîne de deux unités de type éther vinylique successives : une proportion trop importante des doubles liaisons appartenant au TEGDVE induit donc une conversion incomplète de celles-ci, la proportion de NVP devenant en effet trop faible pour assurer l'alternance nécessaire à la copolymérisation. Pour atteindre des compositions comportant une fraction notable de TEGDVE, le recours à un procédé d'addition semi-continue de la NVP sera donc nécessaire afin de compenser cet effet.

Nous avons mis en évidence l'influence du procédé sur la distribution des unités TEGDVE le long des chaînes constitutives et son incidence sur la morphologie escomptée des produits en comparant deux synthèses visant une même composition, l'une en système fermé et l'autre utilisant un procédé d'addition semi-continue. L'étude par CES des produits obtenus montre en effet un écart important en termes de masses molaires apparentes, traduisant des morphologies différentes (figure III-24).

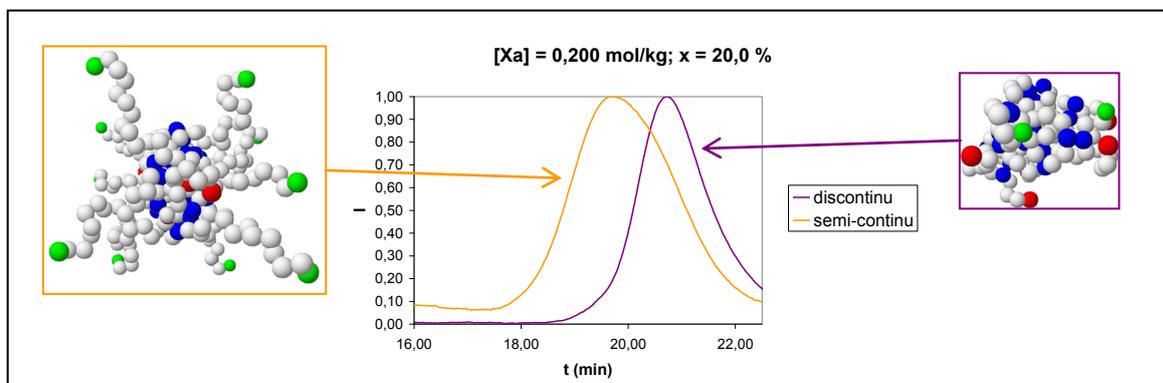


Figure III-24. Poly(NVP-TEGDVE) : influence du procédé de synthèse sur la morphologie supposée des produits.

Conclusion

Plusieurs agents de réticulation se sont révélés efficaces pour synthétiser des nanogels/microgels à base de PVAc selon un procédé en système fermé : DVA, TAT et TTT. Néanmoins, aucun des échantillons ainsi synthétisés n'a été retenu comme précurseur de nanogels/microgels de PVA, soit à cause de la fragilité des nœuds de réticulation, soit à cause d'un procédé de conversion en PVA trop complexe.

La reconsidération des critères initialement retenus nous a permis d'élaborer un procédé de synthèse de PVAc, précurseurs de PVA ramifiés, par addition semi-continue du VAc avec des éthers diallyliques (DEGDVE et TEGDVE) comme réticulants. Le xanthate joue toujours pleinement son rôle d'agent de transfert réversible et l'excellente résistance des nœuds de réticulation de type DEGDVE ou TEGDVE à la méthanolyse permet de convertir totalement les fonctions ester en fonctions alcool, ce qui fait de ces échantillons des précurseurs de PVA ramifiés particulièrement intéressants. Le mode opératoire établi, facilement transposable à l'échelle industrielle, devrait donc permettre à Rhodia de développer ces produits innovants.

La seconde série de macromolécules ramifiées décrite dans ce chapitre, à base de NVP et de TEGDVE constitue également des échantillons intéressants en termes d'applicabilité. En particulier, l'utilisation d'un « poly(éthylèneglycol) divinyléther » comme réticulant serait à expérimenter car les produits ramifiés obtenus combinerait alors intelligemment des caractéristiques des POE et des PNVP, qui figurent parmi les polymères les plus utilisés pour des applications biomédicales ou cosmétiques.

Pour une composition visée donnée, l'effet du procédé, mis en évidence pour les synthèses à bases de NVP et de TEGDVE, laisse entrevoir de nouvelles possibilités de maîtrise de l'architecture des macromolécules synthétisées. Afin d'exploiter pleinement ces outils supplémentaires non seulement qualitativement mais aussi quantitativement, nous avons entrepris de développer un modèle prédictif de la CRRC, qui fait l'objet du chapitre suivant.

Chapitre IV

***Etude mécanistique des
copolymérisations réticulantes
« vivantes/contrôlées » : modélisation,
validation expérimentale et
applications***

Introduction

La théorie de Flory-Stockmayer^{33-37,30} est incontestablement le modèle le plus connu pour décrire les polymérisations ramifiantes et les phénomènes de gélification et encore le plus utilisé par la communauté scientifique. Ces travaux sont en effet souvent cités dès lors qu'il s'agit d'étayer des résultats expérimentaux par des considérations théoriques.

La mention à ce modèle n'est cependant pas toujours appropriée, en particulier pour décrire les CR. En effet, cette théorie ne prend pas en compte les réactions de réticulations intramoléculaires, dont nous avons évoqué l'importance dans les chapitres précédents.

La modélisation des polymérisations ramifiantes et des phénomènes de gélification ont pourtant fait l'objet au cours des dernières décennies de nombreuses études, que nous ne pourrions pas exposer ici de manière exhaustive.

Le tableau IV-1 recense les principales contributions (articles originaux ou de revue), qui peuvent être classées en trois catégories :

1. Les modèles statistiques qui considèrent la formation de structures ramifiées, en réseau ou non, à partir des sous-structures correspondant à différents degrés d'avancement de la (co)polymérisation.
2. Les modèles cinétiques, basés sur un système d'équations différentielles décrivant l'évolution des concentrations des réactifs et des produits.
3. Les simulations de dynamique moléculaire.

Parmi ces travaux, plusieurs traitements théoriques spécifiques des CR ont été décrits,^{239,240,241,242} mais la plupart d'entre eux néglige les réticulations intramoléculaires. Soulignons cependant la contribution de Tobita,^{240,242} qui a proposé une modélisation détaillée applicable aux CRR « classiques », prenant notamment en compte les réactions de terminaisons irréversibles ainsi que l'évolution de la probabilité de réticulation en fonction de l'instant de génération des radicaux amorceurs.

Néanmoins, étendre ce modèle aux CRRC impliquerait de compléter un schéma cinétique déjà dense en y ajoutant de nombreuses réactions propres à la technique de contrôle employée (terminaisons ou transferts réversibles, réamorçage...). Le modèle obtenu, bien qu'exhaustif, serait beaucoup trop complexe et coûteux en termes de calculs pour être facilement accessible et surtout applicable, par exemple à un système transposable à l'échelle

²³⁹ Dusek, K.; Somvarsky, J. *Polym. Int.* **1997**, *44*, 225-236.

²⁴⁰ Tobita, H. *Macromol. Theory Simul.* **1998**, *7*, 675-684.

²⁴¹ Okay, O. *Macromol. Theory Simul.* **2000**, *9*, 354-361.

²⁴² Tobita, H.; Tani, N.; Sakai, T. *J. Polym. Sci., Part B* **2000**, *38*, 2342-2350.

industrielle. C'est certainement la raison pour laquelle il n'a pas encore été élaboré, à notre connaissance, de modèle propre aux CR « vivantes/contrôlées ».

Modèles statistiques	Modèles cinétiques	Simulations
<i>Flory & Stockmayer</i> ^{33-37,30}	<i>Bamford & Tompa</i> ²⁴³	<i>Stauffer, Hermann & coll.</i> ²⁴⁴
<i>Gordon</i> ²⁴⁵	<i>Saidel & Katz</i> ²⁴⁶	<i>Manneville & De Seze</i> ²⁴⁷
<i>Macosko & Miller</i> ²⁴⁸	<i>Nagasubramanian & Graessley</i> ²⁴⁹	<i>Boots & coll.</i> ²⁵⁰
<i>Dusek & coll.</i> ²⁵¹	<i>Tobita & Hamielec</i> ²⁵²	<i>Dusek & coll.</i> ²⁵¹
<i>Peppas & coll.</i> ²⁵³	<i>Charmot & Guillot</i> ²⁵⁴	<i>Bowman, Peppas, Anseth & coll.</i> ²⁵⁵
<i>Ahmed, Rolfes & Stepto</i> ²⁵⁶	<i>Teymour, Campbell & coll.</i> ²⁵⁷	
	<i>Dusek & coll.</i> ²⁵¹	
	<i>Okay</i> ²⁵⁸	
	<i>Li & McCoy</i> ²⁵⁹	
	<i>Costa & Dias</i> ²⁶⁰	

Tableau IV-1. Polymérisations ramifiantes et gélification : principales théories et simulations.

Ainsi proposons-nous dans ce chapitre une stratégie de modélisation alternative, exploitant le caractère vivant et/ou contrôlé de la réaction de copolymérisation, pour aboutir à un schéma cinétique équivalent simplifié et aisément exploitable. Le modèle obtenu, distinguant réticulations inter- et intramoléculaires, permet de déterminer *via* une méthode semi-empirique les grandeurs caractéristiques moyennes des échantillons synthétisés. La prise en compte d'effets de concentrations locales en fait un modèle prédictif, qui rend alors compte de toutes les tendances décrites dans les chapitres précédents.

²⁴³ Bamford, C. H.; Tompa, H. *Trans. Faraday. Soc.* **1954**, *50*, 1097-1115.

²⁴⁴ Herrmann, H. J.; Landau, D. P.; Stauffer, D. *Phys. Rev. Lett.* **1982**, *49*, 412-415.

²⁴⁵ Gordon, M. *Proc. R. Soc. London.* **1962**, *268*, 240-256.

²⁴⁶ Saidel, G. M.; Katz, S. *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* **1968**, *6*, 1149-1160.

²⁴⁷ Manneville, P.; de Seze, L. *Numerical Methods in the Study of Critical Phenomena* **1981**; Della Dora, J.; Demongeot, J.; Lacolle, B., Eds.; Springer.

²⁴⁸ Macosko, C. W.; Miller, D. R. *Macromolecules* **1976**, *9*, 199-206.

²⁴⁹ Nagasubramanian, K.; Graessley, W. W. *Chem. Eng. Sci.* **1970**, *25*, 1549-1558.

²⁵⁰ Boots, H. M. J.; Pandey, R. B. *Polym. Bull.* **1984**, *11*, 415-420.

²⁵¹ Dusek, K.; Duskova-Smrckova, M. *Macromolecular Engineering, Vol. 3* **2007**; Matyjaszewski, K.; Gnanou, Y.; Leibler, L., Eds.; Wiley; Chap. 8.

²⁵² Tobita, H.; Hamielec, A. E. *Macromolecules* **1989**, *22*, 3098-3105.

²⁵³ Scranton, A. B.; Peppas, N. A. *J. Polym. Sci., Part A* **1990**, *28*, 39-57.

²⁵⁴ Charmot, D.; Guillot, J. *Polymer* **1992**, *33*, 352-360.

²⁵⁵ Bowman, C. N.; Peppas, N. A. *Chem. Eng. Sci.* **1992**, *47*, 1411-1419.

²⁵⁶ Cail, J. I.; Stepto, R. F. T. *Polym. Bull.* **2007**, *58*, 15-25.

²⁵⁷ Teymour, F.; Campbell, J. D. *Macromolecules* **1994**, *27*, 2460-2469.

²⁵⁸ Okay, O. *Polymer* **1999**, *40*, 4117-4129.

²⁵⁹ Li, R.; McCoy, B. J. *Macromol. Theory Simul.* **2004**, *13*, 203-218.

²⁶⁰ Costa, M. R. P. F. N.; Dias, R. C. S. *Chem. Eng. Sci.* **2005**, *60*, 423-446.

1 – Modélisation des copolymérisations réticulantes

« vivantes/contrôlées »

Nous modéliserons exclusivement les CR en solution présentant des caractères vivants et contrôlés « idéaux » (CRVC), satisfaisant aux **hypothèses** suivantes :

1. Les temps caractéristiques de diffusion et de relaxation des espèces et ceux des réactions assurant le contrôle de la réaction (terminaisons ou transferts réversibles) sont négligeables devant le temps caractéristique des réactions de propagation.
2. Tous les centres actifs sont générés instantanément à l'instant initial.
3. Toute possibilité de terminaison ou de transfert irréversible est écartée.
4. La réactivité des espèces propageantes est indépendante du degré de polymérisation.

L'hypothèse suivante introduit des limitations supplémentaires qui permettent de simplifier encore le schéma cinétique :

5. Le réticulant considéré est difonctionnel et possède une structure symétrique (ex. : MBA, DVB, DVA ...).

Les hypothèses **1** à **4** permettent de remplacer le schéma cinétique propre aux polymérisations « vivantes/contrôlées » par un schéma équivalent simplifié. L'exemple des polymérisations radicalaires contrôlées par terminaison réversible (ATRP, NMP...) est illustré par la figure IV-1 : en fonction des hypothèses validées, plusieurs niveaux de simplification sont accessibles.

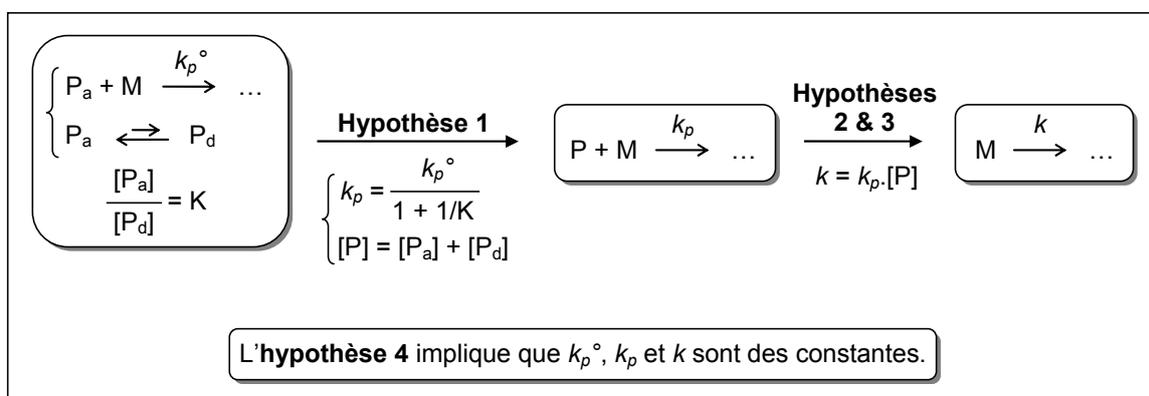


Figure IV-1. Schémas cinétiques équivalents pour une polymérisation radicalaire contrôlée par terminaison réversible. P_a : espèces actives ; P_d : espèces dormantes ; M : monomère ; k_p° : constante de vitesse de la réaction de propagation.

Le tableau IV-2 introduit l'ensemble des notations utilisées par la suite pour désigner les différentes espèces et leurs concentrations. Pour une concentration K , les notations K_0 et K_∞ désignent respectivement la valeur de K à l'instant initial $t = 0$ et sa limite aux temps longs ($t \rightarrow \infty$).

Notation	Description
M	<i>Monomère</i>
M_1	<i>Unité monomère issue de M</i>
$[M]$	<i>Concentration instantanée en M</i>
$[M_1]$	<i>Concentration instantanée en M_1</i>
X	<i>Réticulant</i>
X_1	<i>Unité de répétition issue de la consommation de la 1^{ère} double liaison de X</i>
X'	<i>Double liaison pendante (DLP)</i>
X_2	<i>Unité monomère issue de X'</i>
$[X]$	<i>Concentration instantanée en X</i>
$[X_1]$	<i>Concentration instantanée en X_1</i>
$[X']$	<i>Concentration instantanée en X'</i>
$[X_2]$	<i>Concentration instantanée en X_2</i>
C	<i>Concentration instantanée totale en doubles liaisons polymérisables (DL)</i>
x	<i>Fraction molaire des DL appartenant à des molécules X à l'instant initial</i>
$[P]$	<i>Concentration instantanée en macromolécules</i>

Tableau IV-2. Notations utilisées pour la modélisation des CRVC.

D'après les hypothèses 2 et 3, $[P]_0$ désignera donc la concentration initiale en centres actifs mais aussi la concentration des chaînes primaires en croissance (constante). Il s'agirait par exemple de la concentration initiale en amorceur halogéné pour un système de type ATRP ou bien de celle en agent de transfert pour une polymérisation de type RAFT (en négligeant la proportion des chaînes générées par l'amorceur). La connaissance des différentes concentrations donne accès à l'ensemble des grandeurs caractéristiques des produits synthétisés par CRVC (tableau IV-3).

Les expressions analytiques des concentrations en monomères, en unités monomères et en DLP peuvent être déterminées directement à partir du schéma cinétique, qui se limite ici à trois étapes (figure IV-2). Nous avons vu dans le chapitre II que l'on pouvait accéder expérimentalement à ces grandeurs.

Par macromolecule:	instant t	t → ∞
Degré de polymérisation (DP)	$\frac{[M_1] + [X_1] + [X_2]}{[P]} = \frac{C_0 - C}{[P]}$	$\frac{[M]_0 + 2 \cdot [X]_0}{[P]_\infty} = \frac{C_0}{[P]_\infty}$
Nombre de chaînes constitutives	$\frac{[P]_0}{[P]}$	$\frac{[P]_0}{[P]_\infty}$
DP des chaînes constitutives	$\frac{[M_1] + [X_1] + [X_2]}{[P]_0} = \frac{C_0 - C}{[P]_0}$	$\frac{[M]_0 + 2 \cdot [X]_0}{[P]_0} = \frac{C_0}{[P]_0}$
Nombre de doubles liaisons pendantes	$\frac{[X']}{[P]}$	0
Nombre de nœuds de réticulation (NR)	$\frac{[X_2]}{[P]}$	$\frac{[X]_0}{[P]_\infty} = \frac{C_0 \cdot x}{2 \cdot [P]_\infty}$
Nombre de NR intermoléculaires	$\frac{[P]_0}{[P]} - 1$	$\frac{[P]_0}{[P]_\infty} - 1$
Nombre de NR intramoléculaires	$\frac{[X_2] - [P]_0}{[P]} + 1$	$\frac{[X]_0 - [P]_0}{[P]_\infty} + 1$

Tableau IV-3. Expressions des grandeurs caractéristiques en fonction des concentrations.

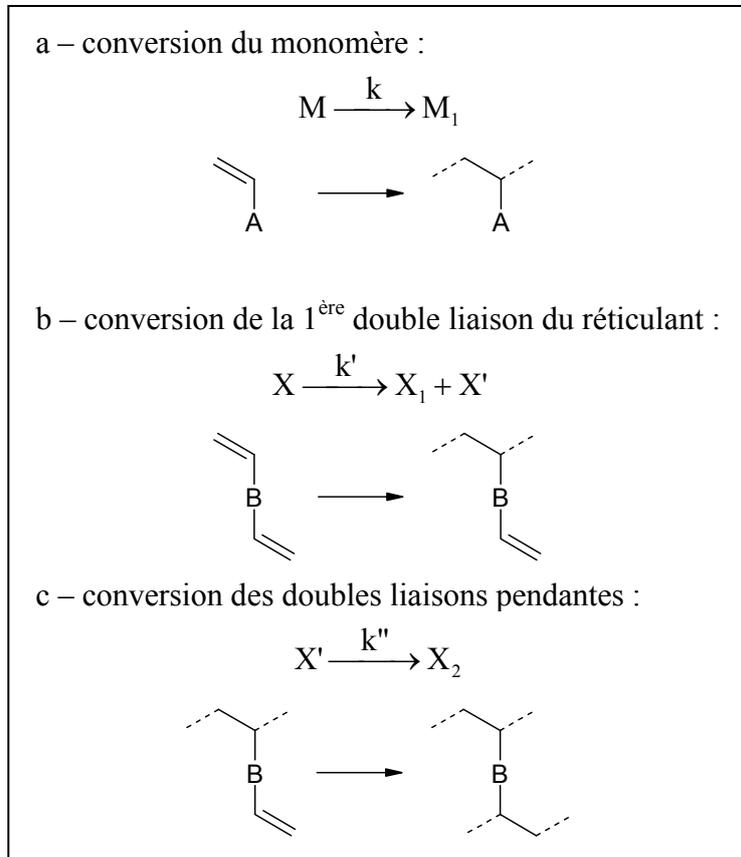


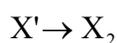
Figure IV-2. Schéma cinétique utilisé.

Un système de 6 équations différentielles peut être établi à partir du schéma cinétique. Nous en déduisons les expressions analytiques des concentrations impliquées en introduisant 6 conditions initiales (tableau IV-4). Nous vérifions que les expressions obtenues sont en accord avec la loi de conservation de la matière : $[X]_0 = [X] + [X'] + [X_2]$.

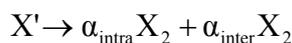
Equations	Conditions initiales	Solutions
$\begin{cases} -\frac{d[M]}{dt} = k.[M] \\ \frac{d[M_1]}{dt} = k.[M] \\ -\frac{d[X]}{dt} = k'.[X] \\ \frac{d[X_1]}{dt} = k'.[X] \\ \frac{d[X']}{dt} = k'.[X] - k''.[X'] \\ \frac{d[X_2]}{dt} = k''.[X'] \end{cases}$	$\begin{cases} [M]_0 \\ [M_1]_0 = 0 \\ [X]_0 \\ [X']_0 = 0 \\ [X_1]_0 = 0 \\ [X_2]_0 = 0 \end{cases}$	$\begin{cases} [M] = [M]_0 \cdot e^{-kt} \\ [M_1] = [M]_0 \cdot (1 - e^{-kt}) \\ [X] = [X]_0 \cdot e^{-k't} \\ [X_1] = [X]_0 \cdot (1 - e^{-k't}) \\ [X'] = [X]_0 \frac{k'}{k' - k''} \cdot (e^{-k''t} - e^{-k't}) \\ [X_2] = [X]_0 \frac{1}{k' - k''} \cdot [k' \cdot (1 - e^{-k''t}) - k'' \cdot (1 - e^{-k't})] \end{cases}$

Tableau IV-4. Etablissement et résolution du système d'équations différentielles.

La détermination de [P] est moins évidente et nécessite d'introduire dans le schéma cinétique une distinction entre réticulations intra- et intermoléculaires. Cette distinction peut être introduite formellement en remplaçant l'équation :



par



avec

$$\alpha_{\text{intra}} + \alpha_{\text{inter}} = 1$$

où α_{intra} et α_{inter} sont des coefficients stœchiométriques dépendant du temps, qui peuvent être considérés comme les probabilités instantanées respectives des réticulations intra- et intermoléculaires. D'après l'hypothèse 3, seules ces dernières contribuent à la diminution de [P]. Nous pouvons donc en déduire l'équation différentielle régissant l'évolution de [P] :

$$-\frac{d[P]}{dt} = \alpha_{\text{inter}}(t) \cdot \frac{d[X_2]}{dt}$$

que l'on peut réécrire :

$$-\frac{d[P]}{dt} = \alpha_{\text{inter}}(t) \cdot k'' \cdot [X']$$

Deux exploitations de cette équation peuvent être envisagées. Il est tout d'abord possible de l'intégrer. Une expression de $[P]_{\infty}$ en fonction de grandeurs déterminables expérimentalement est alors obtenue, conduisant donc à une méthode semi-empirique de détermination des grandeurs caractéristiques.

On peut aussi proposer une expression explicite de $\alpha_{\text{inter}}(t)$, ce qui permet alors d'estimer $[P]$ à chaque instant. Cette seconde approche nécessite une « modélisation locale » de la compétition entre réticulations inter- et intramoléculaires.

1^{ère} exploitation : intégration

La fraction des nœuds de réticulation créés par réaction intermoléculaire vaut :

$$X_{\text{inter}} = \frac{1}{[X_2]} \cdot \int_0^t \alpha_{\text{inter}} \cdot d[X_2]$$

A conversion totale, cette proportion tend donc vers :

$$X_{\text{inter},\infty} = \lim_{t \rightarrow \infty} X_{\text{inter}} = \frac{1}{[X]_0} \cdot \int_0^{\infty} \alpha_{\text{inter}} \cdot d[X_2]$$

$X_{\text{inter},\infty}$ peut être déterminée graphiquement dans un diagramme $([X]_0, [P]_0)_{C_0}$ où sont placés les points représentatifs d'échantillons pour lesquels les conversions sont totales. En effet, l'excès de nœuds de réticulation entre la frontière de gélification obtenue expérimentalement et celle qui serait observée si toutes les réticulations étaient intermoléculaires est attribuable aux seules réactions de cyclisation (Figure IV-3). Nous avons montré dans les chapitres précédents qu'il était effectivement possible expérimentalement d'utiliser des rapports $[X]_0/[P]_0$ significativement supérieurs à 1 sans que la formation d'un macrogel ne soit observée à conversion totale des doubles liaisons.

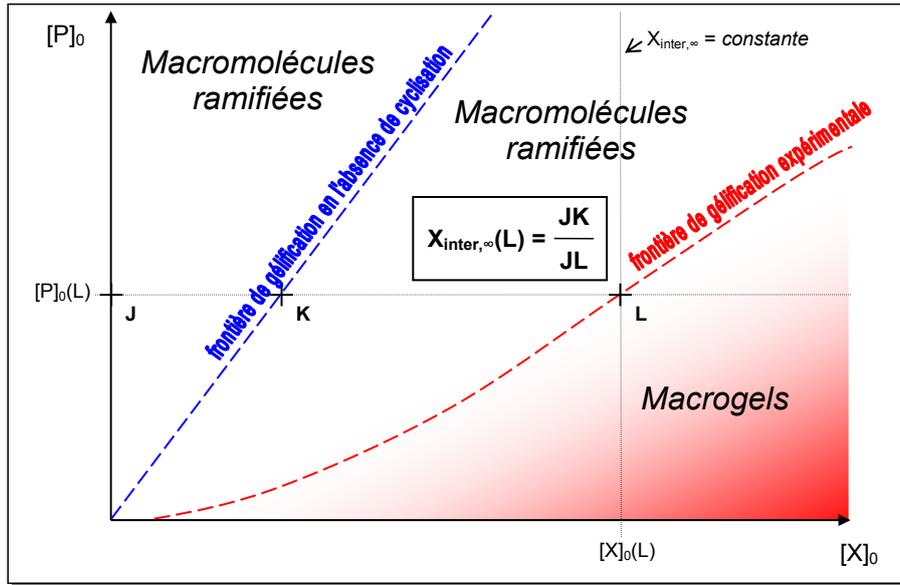


Figure IV-3. Détermination expérimentale de la proportion de réticulations intermoléculaires $X_{inter,\infty}$ pour des conversions totales des doubles liaisons.

Ce diagramme peut alors être utilisé comme un abaque : sachant que $X_{inter,\infty}$ ne dépend que de $[X]_0$ à C_0 donnée,²⁶¹ des demi-droites « iso- $X_{inter,\infty}$ » peuvent être tracées à partir de la frontière expérimentale de gélification. On peut alors en déduire $[P]_\infty$ sachant que :

$$-\frac{d[P]}{dt} = \alpha_{inter}(t) \cdot \frac{d[X_2]}{dt}$$

et

$$X_{inter,\infty} = \frac{1}{[X]_0} \cdot \int_0^\infty \alpha_{inter} \cdot d[X_2]$$

impliquent que

$$X_{inter,\infty} = \frac{[P]_0 - [P]_\infty}{[X]_0}$$

La détermination expérimentale de $[P]_\infty$ permet d'en déduire toutes les grandeurs caractéristiques présentées précédemment (tableau IV-3).

²⁶¹ Démonstration :

$$\left(\frac{dX_{inter}}{d[P]_0} \right)_{C_0} = \left(\frac{dX_{inter}}{d[X_2]} \right)_{C_0} \times \left(\frac{d[X_2]}{d[P]_0} \right)_{C_0}$$

avec $\left(\frac{dX_{inter}}{d[X_2]} \right)_{C_0} = \frac{1}{[X_2]} \cdot (\alpha_{inter} - X_{inter}) \xrightarrow{t \rightarrow \infty} \text{valeur finie}$

et $\left(\frac{d[X_2]}{d[P]_0} \right)_{C_0} = 0$

donc $\left(\frac{dX_{inter,\infty}}{d[P]_0} \right)_{C_0} = \lim_{t \rightarrow \infty} \left(\frac{dX_{inter}}{d[P]_0} \right)_{C_0} = 0$

2^{nde} exploitation : modélisation de α_{inter}

La modélisation du mécanisme de CRVC depuis l'instant initial jusqu'à la conversion totale des doubles liaisons nécessite d'explicitier α_{inter} . L'hypothèse 1 implique que les conversions des différentes doubles liaisons sont gouvernées statistiquement par les valeurs de leurs concentrations respectives, en respect des valeurs relatives des constantes de vitesse.

Cependant, il n'est pas possible d'appliquer cette hypothèse de manière aussi directe pour déterminer les probabilités des réticulations inter- et intramoléculaires. En effet, la quantité de doubles liaisons pendantes (DLP) appartenant à une macromolécule donnée est nécessairement négligeable devant la quantité totale de DLP appartenant à l'ensemble des autres macromolécules : les réticulations seraient alors systématiquement intermoléculaires.

Dans les chapitres précédents, nous avons pourtant montré que la contribution des cyclisations pouvait être significative, voire majoritaire. C'est la raison pour laquelle nous proposons d'appliquer cette hypothèse à l'échelle locale afin de modéliser plus fidèlement la compétition entre réticulations intra- et intermoléculaires. Si l'on considère en effet un centre actif, nous pouvons supposer que la concentration en DLP appartenant à la même macromolécule est en réalité localement plus élevée que celle des DLP appartenant aux autres macromolécules (figure IV-4). Ceci est d'autant plus vrai que le milieu réactionnel est dilué.

Cette considération d'effets locaux permet de rendre compte notamment de la prédominance des réticulations intermoléculaires en milieu concentré, ainsi que de l'effet de la longueur de l'espaceur décrit précédemment. La probabilité instantanée qu'une réticulation soit intermoléculaire peut être exprimée en fonction de ces concentrations :

$$\alpha_{inter} = \frac{[X']_{ext}}{[X']_{int} + [X']_{ext}}$$

où $[X']_{int}$ est la concentration locale en DLP appartenant à la même macromolécule et $[X']_{ext}$ -que nous pouvons considérer comme égale à $[X']$ - est la concentration des DLP appartenant aux autres macromolécules (figure IV-4).

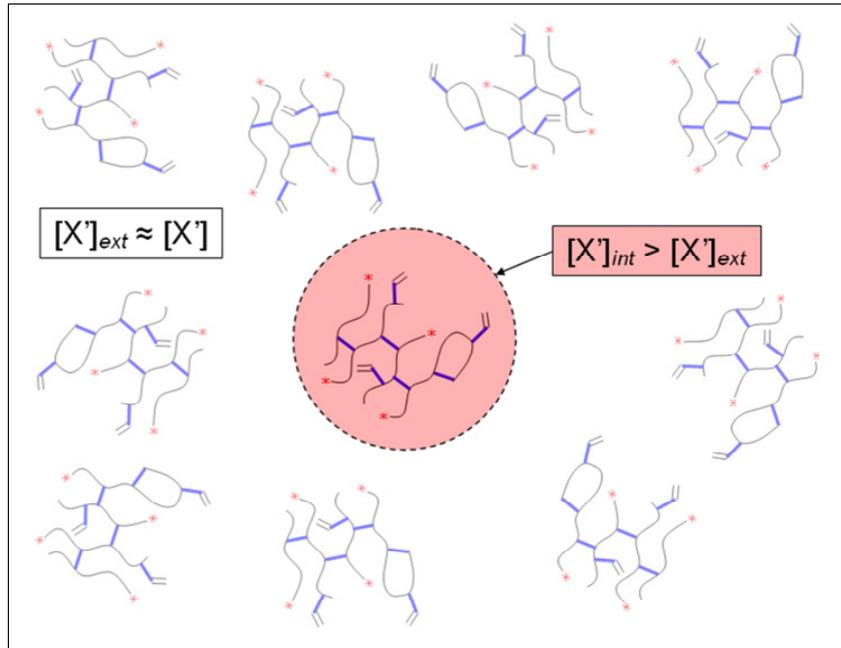


Figure IV-4. Effet des concentrations locales sur la compétition entre réticulations inter- et intramoléculeaires.

$[X']_{int}$ est égale à la quantité $n_{X'}$ de DLP par macromolécule divisée par son volume V . Cette dernière grandeur peut être considérée comme étant proportionnelle à la somme des volumes des unités monomères, supposés égaux à ceux des monomères correspondants :

$$n_{X'} = \frac{1}{Na} \frac{[X']}{[P]}$$

(Na est la constante d'Avogadro)

$$V = \beta \cdot (n_{M_1} \cdot v_M + n_{X_1} \cdot v_X)$$

où n_{M_1} et n_{X_1} désignent respectivement les quantités d'unités M et X par macromolécule et v_M et v_X leurs volumes molaires respectifs :

$$n_{M_1} = \frac{1}{Na} \frac{[M_1]}{[P]} \text{ et } n_{X_1} = \frac{1}{Na} \frac{[X_1]}{[P]}$$

Nous en déduisons :

$$[X']_{int} = \frac{1}{Na} \frac{[X']}{[P]} \times \frac{1}{\beta \cdot (n_{M_1} \cdot v_M + n_{X_1} \cdot v_X)} = \frac{[X']}{\beta \cdot ([M_1] \cdot v_M + [X_1] \cdot v_X)}$$

et finalement :

$$\alpha_{\text{inter}} = \frac{[X']}{[X']_{\text{int}} + [X']} = \frac{\beta \cdot ([M_1] \cdot v_M + [X_1] \cdot v_X)}{1 + \beta \cdot ([M_1] \cdot v_M + [X_1] \cdot v_X)}$$

L'évolution de la concentration en macromolécules est donc régie par l'équation différentielle :

$$-\frac{d[P]}{dt} = k'' \cdot \frac{\beta \cdot ([M_1] \cdot v_M + [X_1] \cdot v_X)}{1 + \beta \cdot ([M_1] \cdot v_M + [X_1] \cdot v_X)} \cdot [X']$$

dans laquelle les différentes concentrations peuvent être remplacées par leurs expressions analytiques respectives :

$$-\frac{d[P]}{dt} = \frac{k' \cdot k''}{k' - k''} \cdot \frac{\beta \cdot ([M]_0 \cdot v_M \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) + [X]_0 \cdot v_X \cdot (1 - e^{-k' \cdot t}))}{1 + \beta \cdot ([M]_0 \cdot v_M \cdot (1 - e^{-k \cdot t}) + [X]_0 \cdot v_X \cdot (1 - e^{-k' \cdot t}))} \cdot (e^{-k'' \cdot t} - e^{-k' \cdot t}) \quad (E)$$

La résolution numérique de cette équation donne accès à [P] à chaque instant en formulant des hypothèses complémentaires concernant le coefficient β . Ce coefficient dépend en effet des conditions de solvation des macromolécules, permettant un gonflement plus ou moins prononcé, mais aussi de leur densité de réticulation, susceptible de restreindre cette aptitude au gonflement (figure IV-5). β dépend également *a priori* du temps à travers l'évolution de la densité de réticulation ou *via* l'évolution de la solubilité des espèces.

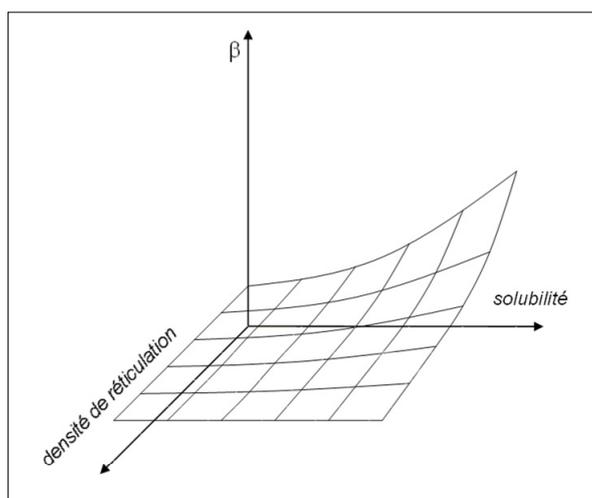


Figure IV-5. Dépendance qualitative de β avec la solubilité des espèces et leur densité de réticulation.

Plusieurs approches peuvent donc être adoptées en fonction des spécificités de la synthèse considérée et du degré de précision souhaité :

- En mauvais solvant, β peut être traité comme une constante. Les macromolécules étant dans un état contracté, l'effet de la densité de réticulation est alors négligeable.
- Une valeur moyenne de β peut être déterminée en assimilant le coefficient au taux de gonflement des macromolécules synthétisées, déterminé expérimentalement.²⁶²
- La détermination semi-empirique de l'ordre de grandeur de β est également possible en ajustant sa valeur dans l'équation (E) jusqu'à faire coïncider la frontière de gélification prédite par ce modèle²⁶³ avec celle déterminée expérimentalement.

²⁶² Cette méthodologie est facilement applicable dans le cas de macromolécules possédant une température critique de démixtion.

²⁶³ La constatation d'une divergence des masses molaires est interprétée comme une gélification.

2 – Exploitation

2 – 1 – Expériences préliminaires

Dans les chapitres I et II, nous avons déjà évoqué les influences respectives des paramètres de composition sur la tendance à la gélification. Celle-ci est favorisée par :

1. La concentration du milieu réactionnel (augmentation du rapport r' ; r fixé).
2. L'augmentation de la concentration en réticulant (augmentation de r et r').
3. La diminution de la concentration en chaînes primaires (augmentation de r et r').

Nous avons ainsi étudié ces effets dans le cadre de la CRRC du VAc avec le DVA en présence de xanthate. Nous avons déterminé les frontières expérimentales de gélification à conversion totale des doubles liaisons dans un diagramme $([X]_0, [P]_0)$ pour trois valeurs de C_0 (figure IV-6).

Nous constatons que la frontière de gélification est d'autant plus proche de la droite d'équation $[X]_0/[P]_0 = 1$ (correspondant à 100 % de réticulations intermoléculaires) que la valeur de la concentration C_0 est élevée, ce qui traduit bien la limitation des réticulations intramoléculaires. En effet, pour une composition $([X]_0, [P]_0)$ donnée et donc pour des concentrations fixées en chaînes primaires et en nœuds de réticulation, l'augmentation de la concentration en doubles liaisons C_0 s'accompagne d'une augmentation de la longueur des chaînes constitutives. Les structures formées sont alors plus « lâches », ce qui favorise les recouvrements intermoléculaires. Les effets de $[X]_0$ et $[P]_0$ sont également vérifiés et discutés dans le paragraphe suivant.

La topologie des structures obtenues (en réseau ou non) dépend foncièrement de C_0 . Notons que des structures de type nanogel/microgel, qui nécessitent une fraction notable de réticulations intramoléculaires, pourront donc ici être obtenues idéalement pour des valeurs de C_0 comprises entre 2,50 mol/kg et 5,00 mol/kg.

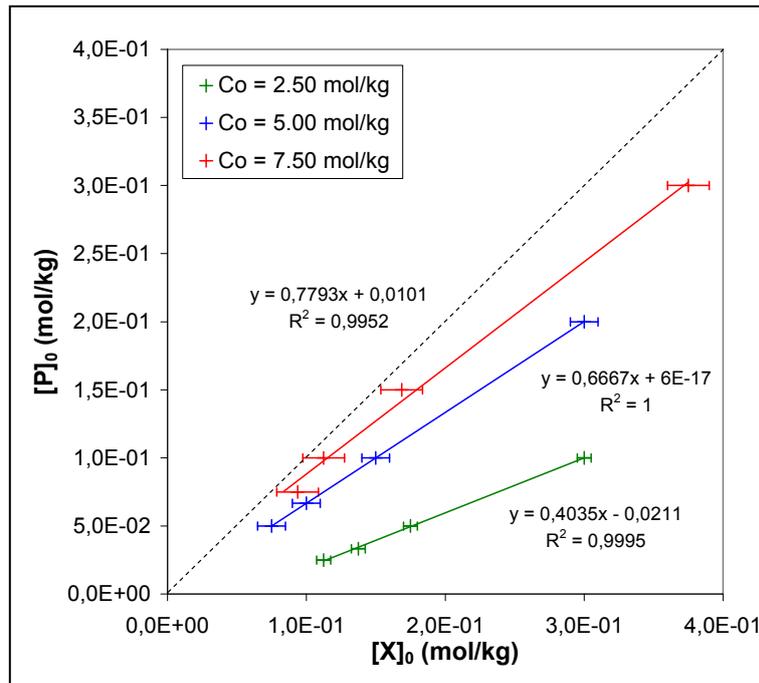


Figure IV-6. Frontière de gélification expérimentale en fonction de $[X]_0$, $[P]_0$ et C_0 . La pente peut varier entre 0 (100 % de réticulations intramoléculaires) et 1 (100 % de réticulations intermoléculaires).

2 – 2 – Modélisation des effets des paramètres de composition

Pour modéliser les effets respectifs de $[X]_0$ et $[P]_0$, des valeurs moyennes de β sont déterminées à partir de la figure IV-6 et utilisées pour déterminer numériquement $[P]$ en étant traitées comme des constantes.

Pour des valeurs données de C_0 et de $[P]_0$, l'augmentation de $[X]_0$ engendre davantage de nœuds de réticulation, ce qui accroît la tendance à former un macrogel. Les résultats de la modélisation de l'évolution du nombre de chaînes constitutives par macromolécule en fonction de la conversion et de $[X]_0$ sont donnés dans la figure IV-7. On constate une divergence du nombre de chaînes, interprétée comme la formation d'un macrogel, au-dessus d'une valeur critique de $[X]_0$.

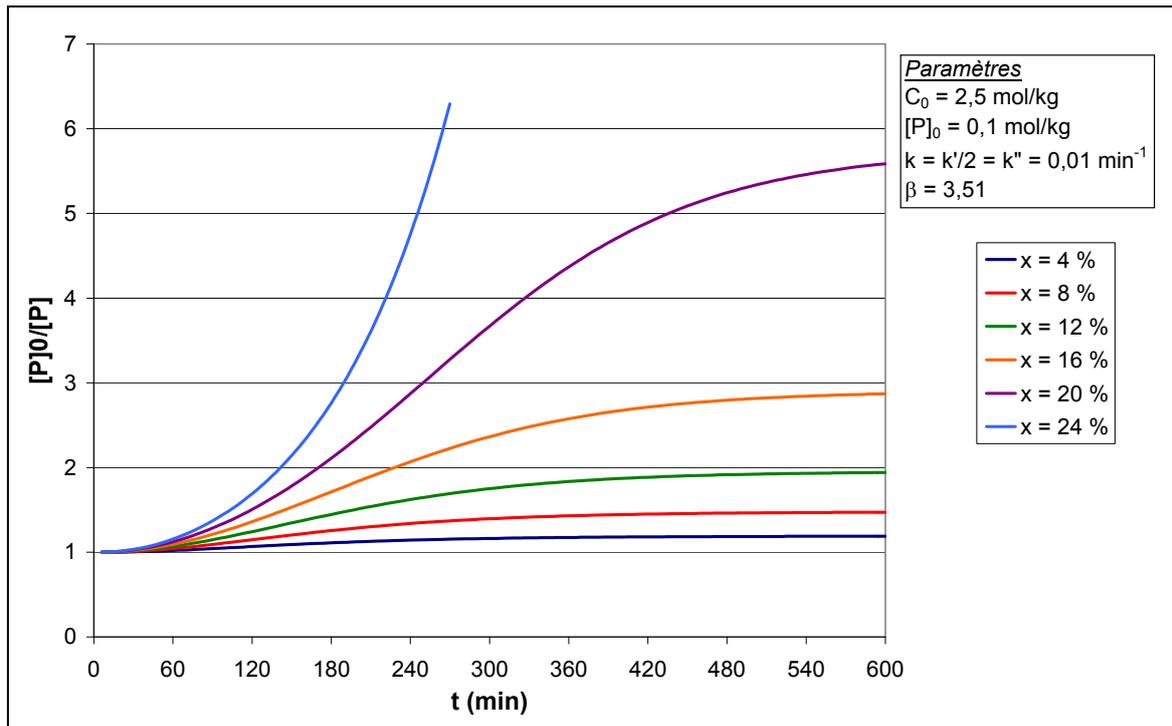


Figure IV-7. Modélisation de l'effet de $[X]_0$ sur le nombre de chaînes par macromolécule.

Nous avons montré que la concentration finale en nœuds de réticulation créés lors de réactions intermoléculaires était indépendante de $[P]_0$, pour des valeurs fixées de C_0 et $[X]_0$. Nous pouvons en déduire que la diminution de $[P]_0$ engendre nécessairement une augmentation du nombre de chaînes constitutives par macromolécule (figure IV-8), ce que nous pouvons mettre simplement en évidence en réécrivant :

$$X_{\text{inter},\infty} = \frac{[P]_0 - [P]_\infty}{[X]_0}$$

en

$$X_{\text{inter},\infty} [X]_0 = [P]_0 - [P]_\infty$$

ou encore

$$\frac{[P]_0}{[P]_\infty} = \frac{1}{1 - \frac{X_{\text{inter},\infty} [X]_0}{[P]_0}}$$

Nous vérifions donc bien ici que la diminution de $[P]_0$ participe doublement à l'augmentation des masses molaires, *via* l'augmentation du degré de polymérisation des chaînes primaires et *via* l'augmentation du nombre de chaînes constitutives par macromolécule.

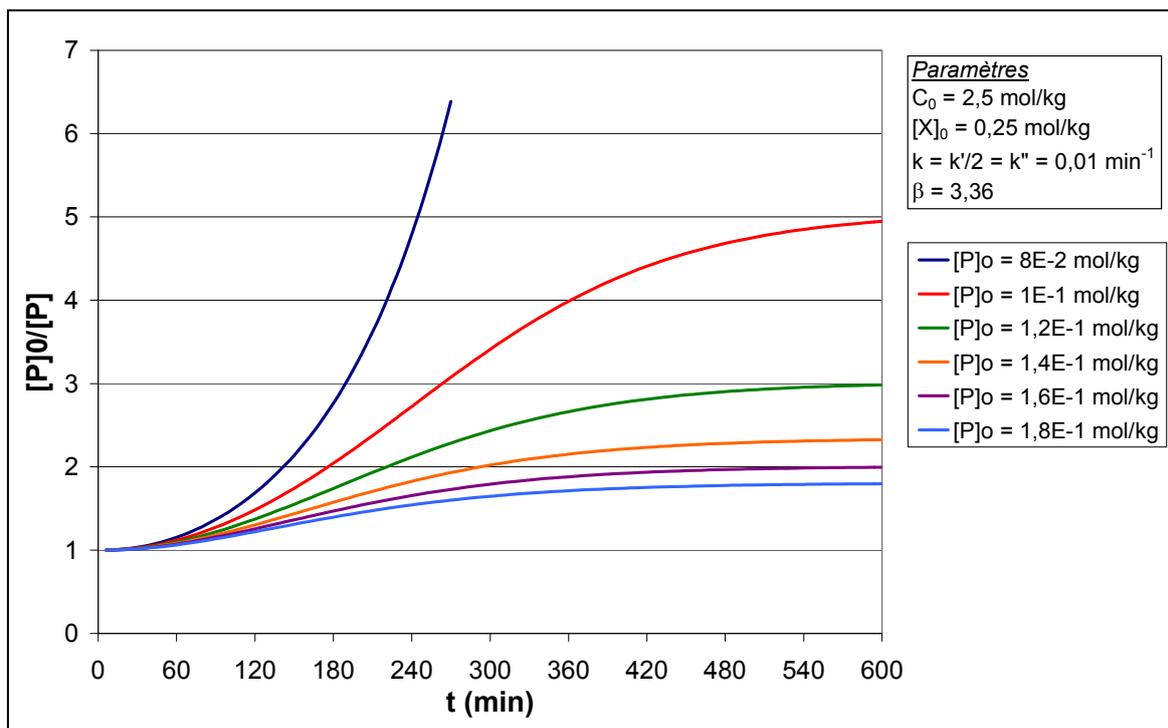


Figure IV-8. Modélisation de l'effet de $[P]_0$ sur le nombre de chaînes par macromolécule.

2 – 3 – Modélisation des effets des constantes de vitesse

A partir du schéma cinétique présenté précédemment, on peut mener une première discussion reposant sur les valeurs respectives des constantes de vitesse. Dans le cas « idéal » où toutes les doubles liaisons ont la même réactivité, la relation $k = k'/2 = k''$ est vérifiée. Une morphologie globulaire est alors obtenue, comme nous l'avons montré dans le chapitre II.

Dans la plupart des cas, les deux doubles liaisons du réticulant sont équiréactives : $k'' \approx k'/2$ (cas du MBA ou du DVA dans ce travail, par exemple). La morphologie des produits synthétisés est alors imposée par le ratio $2k/k'$ (figure IV-9). S'il est significativement supérieur à 1, la consommation du monomère prédomine et les réticulations ne se produisent que tardivement, conduisant à des architectures en étoile de type « arm-first ». S'il est significativement inférieur à 1, des chaînes courtes comportant de nombreuses DLP sont rapidement réticulées en un « cœur dense », puis étendues pour former des architectures en étoile de type « core-first ».

La polymérisation de la première double liaison d'une molécule de réticulant peut également affecter la réactivité de la seconde. Nous avons déjà évoqué ce cas avec l'exemple du DVB, pour lequel on constaterait la relation $k'/2 > k''$.

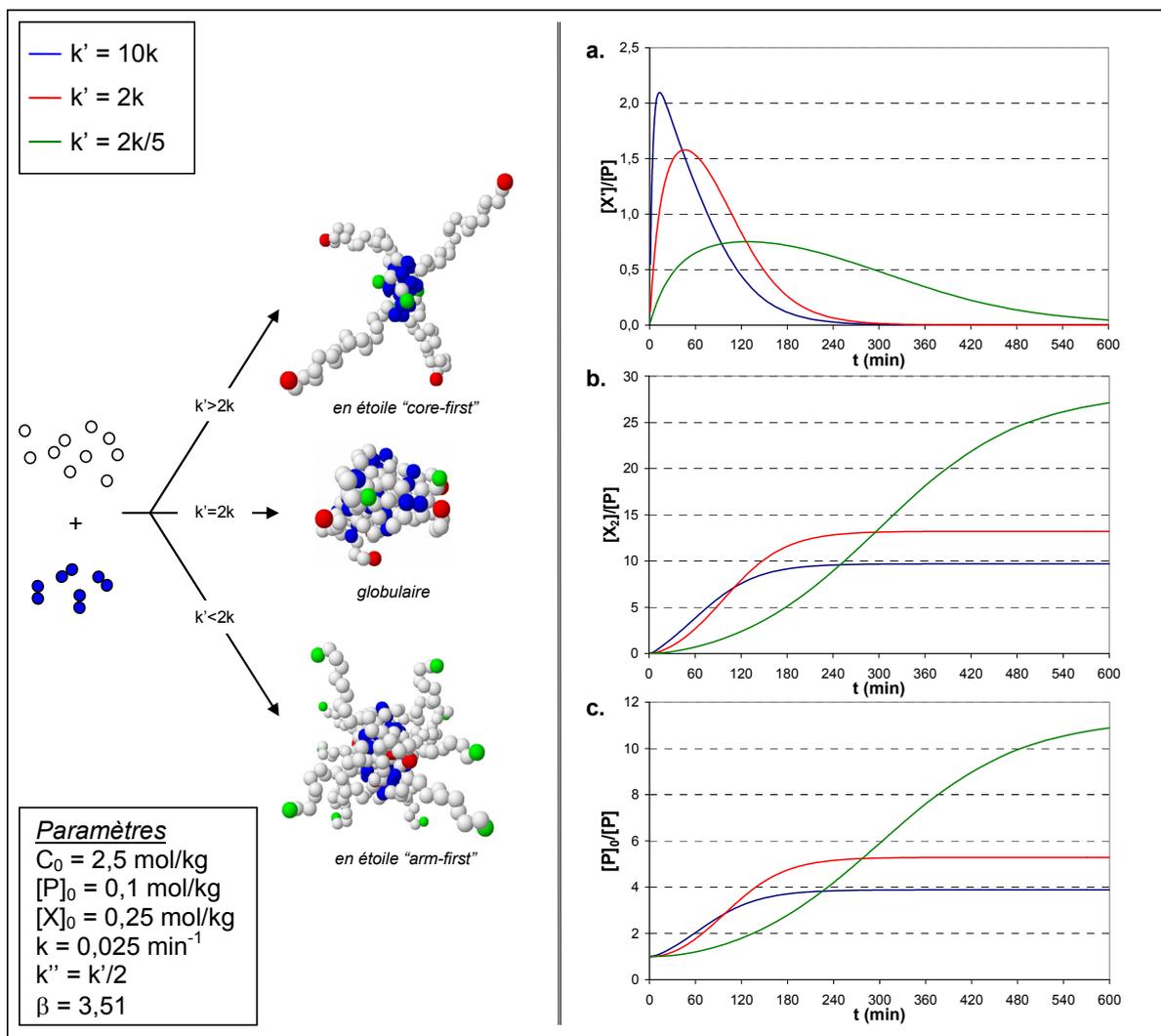


Figure IV-9. Effet du ratio $2k/k'$ sur la morphologie des produits synthétisés et sur le nombre par macromolécule de : (a) doubles liaisons pendantes ; (b) nœuds de réticulation ; (c) chaînes constitutives.

2 – 4 – Applications

2 – 4 – 1 – Composition et structure de nanogels de PAm

Il n'est pas possible d'accéder aux masses molaires d'échantillons ramifiés aussi simplement que pour leurs homologues linéaires : une CES munie d'un détecteur RI ou UV ne donne en effet accès qu'à des valeurs relatives (en raison d'un étalonnage avec des échantillons linéaires de référence). Des valeurs absolues peuvent être déterminées par diffusion statique de la lumière, par exemple en utilisant une CES munie d'un détecteur MALLS.

Nous avons par ailleurs présenté dans la partie 1 l'exploitation de la frontière expérimentale de gélification pour déterminer les grandeurs caractéristiques d'échantillons synthétisés. Nous confrontons dans cette section les valeurs des nombres de chaînes constitutives calculées soit en en appliquant cette méthode semi-empirique, soit à partir de masses molaires absolues déterminées par CES MALLS. Les nanogels de PVAc n'étant pas assez diffusants, nous considérerons ici des nanogels de PAm, dont les masses molaires absolues ont été déterminées au CRTA par Inigo Gonzalez.

Les fractions de réticulations intermoléculaires $X_{inter,\infty}$ sont tout d'abord calculées pour différentes valeurs de $[X]_0$, en considérant l'écart entre la frontière de gélification qui serait obtenue si 100 % des réticulations étaient intermoléculaires et celle observée expérimentalement. Ces valeurs sont ensuite utilisées pour déterminer $[P]_\infty$, puis le nombre de chaînes constitutives moyen par macromolécule $[P]_0/[P]_\infty$. Un « assez bon » accord est constaté entre les valeurs calculées à partir de la frontière expérimentale de gélification et celles calculées à partir des masses molaires absolues (figure IV-10).

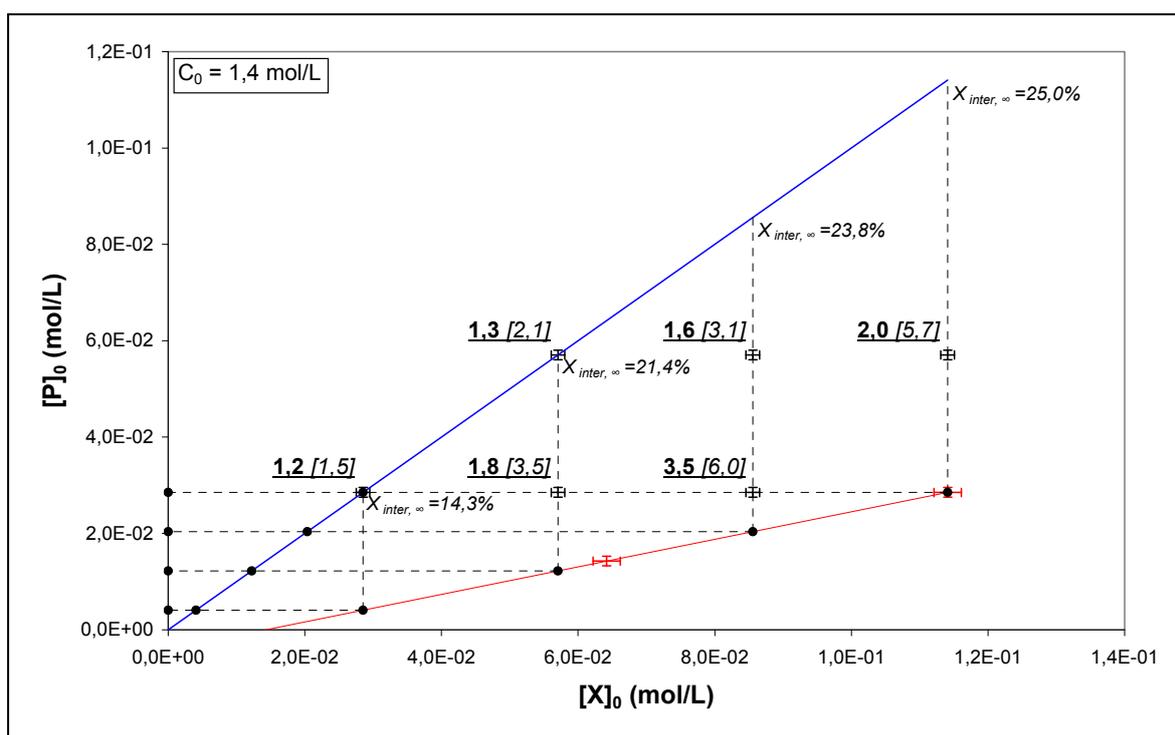


Figure IV-10. Détermination du nombre de chaînes constitutives par macromolécule : par exploitation de la frontière expérimentale de gélification (en gras) et par calcul à partir des masses molaires déterminées par CES MALLS (en italique).

Notons que la contribution des réticulations intramoléculaires est ici majoritaire, les espèces formés ne comportant en conséquence qu'un petit nombre de chaînes constitutives. Cette constatation conforte les résultats expérimentaux issus des caractérisations par DNPA et DXPA obtenus par Nicolas Sanson et Virginie Ponsinet (chapitre II) : seuls les rayons de giration des objets avaient été observés, sans mise en évidence d'une seconde dimension caractéristique plus petite qui correspondrait à la distance moyenne ξ entre deux nœuds de réticulation. Il n'y a donc pas à proprement parler ici de « maillages » suffisamment étendus pour permettre d'accéder aux valeurs de ξ .

2 – 4 – 2 – Comparaison solution / miniémulsion

Outre les avantages des CRRC, nous avons également évoqué dans le chapitre I ceux des CR en émulsion, qui permettent un contrôle du nombre de chaînes constitutives *via* le confinement des espèces en croissance dans les gouttelettes de la phase dispersée. La synthèse de nanogels par CRRC en miniémulsion est donc censée combiner l'ensemble de ces avantages. Une telle étude est actuellement menée au LCPO par Jian Hong (stagiaire postdoctoral) dans le cadre du projet « ANR jeunes chercheurs » porté par Daniel Taton.

La modélisation des CRRC en miniémulsion dépasse le cadre du modèle présenté précédemment et il n'est donc pas possible d'estimer directement les grandeurs caractéristiques des produits synthétisés. Néanmoins, on peut supposer que le confinement des espèces, engendrant des concentrations locales élevées, favorise les réticulations intermoléculaires au sein des gouttelettes de la phase dispersée. C'est ce que nous avons voulu vérifier en menant par CES une analyse comparative d'échantillons de poly(VAc-DVA) de même composition molaire ($VAc/DVA/Xa = 94,4/2,8/2,8$), synthétisés par CRRC en présence de xanthate en miniémulsion d'une part (Jian Hong)²⁶⁴ et en solution d'autre part (figure IV-11). Les échantillons de référence, synthétisés en solution à différentes concentrations, correspondent à différentes proportions de réticulations intermoléculaires $X_{inter,\infty}$, dont les valeurs sont calculées à partir de la figure IV-6 :

$$C_0 = 2,50 \text{ mol/kg} \leftrightarrow X_{inter,\infty} = 10,3 \%$$

$$C_0 = 5,00 \text{ mol/kg} \leftrightarrow X_{inter,\infty} = 66,7 \%$$

$$C_0 = 7,50 \text{ mol/kg} \leftrightarrow X_{inter,\infty} = 82,7 \%$$

$$C_0 = 10,0 \text{ mol/kg} \leftrightarrow X_{inter,\infty} \approx 100 \%$$

²⁶⁴ Concentration type : 10 g de réactifs pour 40 mL d'eau. Le tensioactif est le dodécylsulfonate de sodium (SDS). L'héxadécane est utilisé comme stabilisant. La miniémulsion est préparée *ab initio* par « ultrasonification ».

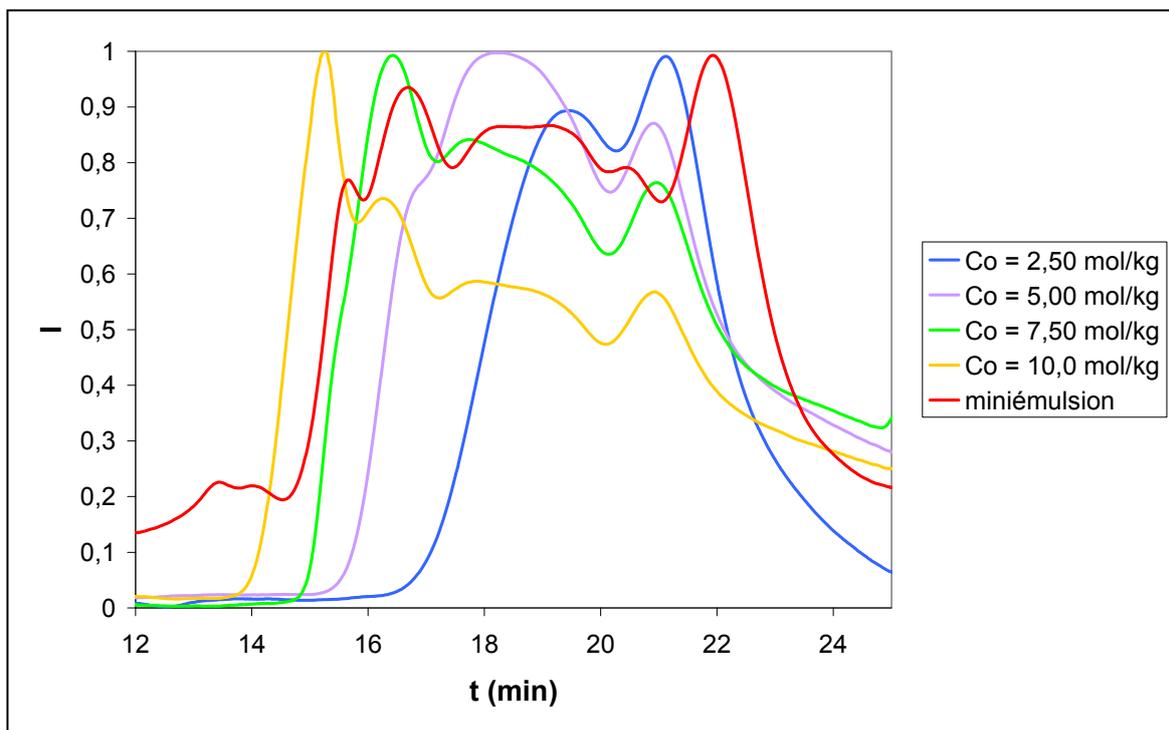


Figure IV-11. Comparaison d'échantillons de poly(VAc-DVA) de même composition, synthétisés par CRRC en présence de xanthate en miniémulsion et en solution.

Les chromatogrammes peuvent être comparés en raisonnant sur les populations de plus haute masse molaire. Nous constatons que la synthèse en miniémulsion fournit des PVAc ramifiés dont le chromatogramme se situe entre ceux des échantillons préparés en solution à $C_0 = 7,50 \text{ mol/kg}$ et à $C_0 = 10,0 \text{ mol/kg}$, pour lesquels $X_{\text{inter},\infty}$ vaut respectivement 82,7 % et 100 %. On peut donc en déduire que les réticulations sont presque exclusivement intermoléculaires dans le cas de la miniémulsion étudiée, le nombre de chaînes constitutives par macromolécule étant donc limité par leur ségrégation dans les gouttelettes de phase dispersée : les macromolécules « hautement ramifiées » obtenues ne sont donc pas des nanogels/microgels d'un point de vue topologique.

2 – 4 – 3 – Modulation de la densité de réticulation

Nous avons montré dans ce chapitre l'intérêt d'utiliser le jeu de paramètres $\{[X]_0, [P]_0, C_0\}$ pour comparer les produits synthétisés sur des critères mécanistiques : $C_0/[P]_0$ imposera la longueur des chaînes primaires, tandis que $[X]_0/C_0$ traduira la densité de réticulation. Nous avons vu néanmoins que la modification de $[P]_0$ (respectivement de $[X]_0$) à C_0 et $[X]_0$

(respectivement $[P]_0$) fixés modifie également le nombre de chaînes constitutives par macromolécule.

Nous nous intéressons maintenant à la possibilité de synthétiser des nanogels/microgels homologues, comportant le même nombre de chaînes constitutives de même longueur, mais des densités de réticulation différentes (figure IV-12). Ceci permettrait par exemple de moduler leur taux de gonflement ou encore de déterminer la densité de réticulation nécessaire à la formation d'une véritable structure en réseau *via* la mise en évidence d'une seconde dimension caractéristique ξ par DXPA ou DNPA.

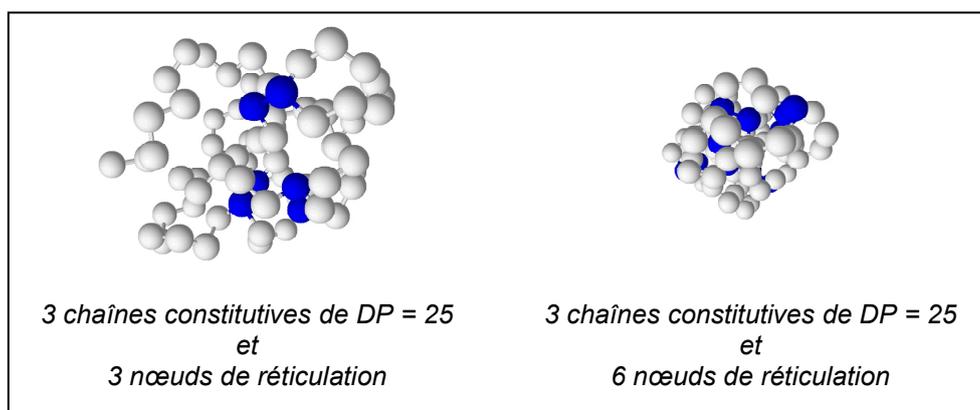


Figure IV-12. Nanogels/microgels homologues de densités de réticulation différentes.

Pour synthétiser deux produits homologues de densités de réticulation différentes, deux relations doivent être vérifiées. Elles imposent respectivement :

1. L'invariance de la longueur des chaînes primaires : $\frac{C_0}{[P]_0} = \frac{C_0'}{[P]_0'}$
2. L'invariance du nombre de chaînes constitutives : $\frac{[P]_0}{[P]_\infty} = \frac{[P]_0'}{[P]_\infty'}$

D'après l'équation $X_{inter,\infty} = \frac{[P]_0 - [P]_\infty}{[X]_0}$, cette seconde relation peut se réécrire :

$$\frac{X_{inter,\infty} \cdot [X]_0}{[P]_0} = \frac{X_{inter,\infty}' \cdot [X]_0'}{[P]_0'}$$

$X_{inter,\infty}$ ne dépendant pas de $[P]_0$, nous pouvons en déduire la relation entre les densité de réticulation des deux produits :

$$X_{inter,\infty}([X]_0, C_0) \cdot \frac{[X]_0}{C_0} = X_{inter,\infty}'([X]_0', C_0') \cdot \frac{[X]_0'}{C_0'}$$

A une concentration C_0 donnée, il existera donc une composition unique ($[X]_0$, $[P]_0$) conduisant à un produit constitué d'un nombre donné de chaînes de longueur fixée. La densité de réticulation du produit sera imposée par la concentration de travail choisie. La synthèse de produits répondant à ces critères nécessite donc la détermination préalable des frontières de gélification à différentes concentrations, permettant la détermination de $X_{inter,\infty}([X]_0, C_0)$.

Des expériences préliminaires ont été réalisées très récemment. Deux nanogels de poly(VAc-DVA) ont été synthétisés à deux valeurs de C_0 (2,50 mol/kg et 7,50 mol/kg), en visant le même nombre de chaînes constitutives (5) de même longueur ($DP = 50$). Les concentrations $[X]_0$ nécessaires, exprimées à l'aide du paramètre $x = 2.[X]_0'/C_0$, ont été déterminées à partir de l'exploitation des frontières de gélification correspondantes : $x = 12,10\%$ et $x = 3,76\%$, respectivement. Les résultats des analyses réalisées par DXPA (Virginie Ponsinet) sont encourageants puisqu'ils mettent en évidence l'existence d'une seconde dimension caractéristique ξ pour les deux produits, celle-ci étant plus importante (environ un facteur 2) pour le produit le moins densément réticulé.

Cette étude mérite donc d'être poursuivie. Elle impliquera la détermination préalable de la surface de gélification dans un diagramme ($[X]_0$, $[P]_0$, C_0) qui ne limitera plus les densités de réticulation accessibles à quelques valeurs discrètes, pour un produit visé comportant un nombre de chaînes donné de longueur imposée, mais permettra d'accéder à une large gamme de valeurs. Des séries complètes d'échantillons homologues de densités de réticulation différentes pourraient alors être synthétisées et étudiées. Il serait intéressant en particulier de pouvoir moduler ainsi le taux de gonflement de nanogels/microgels pH- ou thermosensibles.

3 - Polymolécularité

Le modèle présenté précédemment permet d'estimer simplement la majorité des grandeurs caractéristiques des produits. Néanmoins, il ne donne que des grandeurs moyennes sans considération d'éventuelles distributions statistiques. Il ne rend pas compte notamment des polymolécularités élevées généralement observées pour les synthèses par CR. Le développement d'un modèle traduisant ces observations serait particulièrement complexe, puisque, outre les causes « classiques » de polymolécularité,²⁶⁵ les CR présentent trois autres causes intrinsèques de polymolécularité réelle ou apparente, liées à l'architecture des produits ou à leur mécanisme de formation. Ces trois causes de polymolécularité sont discutées dans cette partie.

3 – 1 – Amplification de la polymolécularité des chaînes

Les produits synthétisés par CR peuvent être considérés comme des ensembles de chaînes constitutives reliées entre elles de manière covalente. Leur indice de polymolécularité est donc nécessairement d'autant plus élevé qu'il y a de chaînes et que leur polymolécularité propre²⁶⁶ est importante : il s'agit d'un phénomène d'amplification de la polymolécularité des chaînes primaires (figure IV-12).

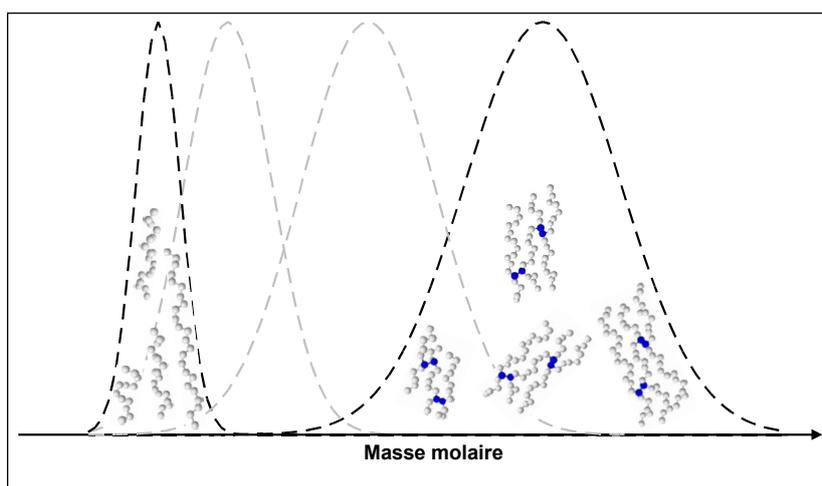


Figure IV-12. Amplification de la polymolécularité des chaînes constitutives : la distribution des masses molaires des produits est d'autant plus large que les chaînes constitutives sont nombreuses et polymoléculaires.

²⁶⁵ Ces causes sont limitées en conditions vivantes ou contrôlées ; exemples : génération lente des centres actifs, « mauvais amorçage », occurrence de terminaisons ou de transferts irréversibles...

²⁶⁶ C'est-à-dire celle des chaînes qui seraient obtenues par clivage des nœuds de réticulation.

La maîtrise fine de la longueur des chaînes primaires peut être obtenue, comme nous l'avons montré, en utilisant des conditions de polymérisation contrôlée, ce qui permet de limiter cette cause de polymolécularité.

3 – 2 – Distribution spatiale des nœuds de réticulation

Deux macromolécules de même composition possédant une structure en réseau et autant de chaînes constitutives de même DP, le long desquelles les unités de ramification sont identiquement distribuées, peuvent néanmoins présenter des volumes hydrodynamiques différents. Cet effet est attribuable aux nombreuses distributions spatiales possibles des nœuds de réticulation, conduisant à une constriction plus ou moins importante du volume hydrodynamique des macromolécules (figure IV-13). Cette polymétrie se reflète comme une polymolécularité apparente en CES.

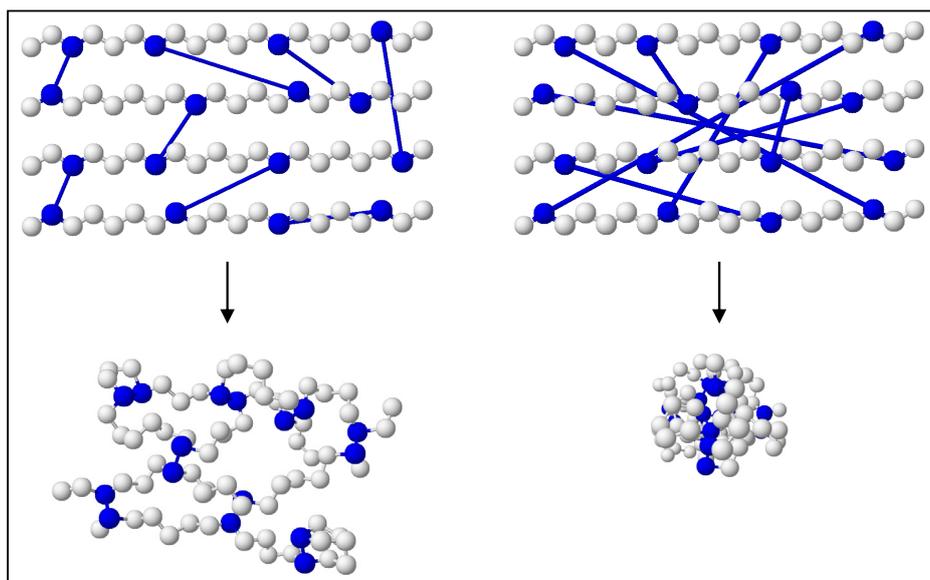


Figure IV-13. Distribution spatiale des nœuds de réticulation : représentations topologiques (haut) et structures 3D correspondantes (bas).

Nous pouvons supposer que cet effet est surtout sensible pour les « petites » structures, contenant un nombre limité de nœuds de réticulation, alors qu'un grand nombre de nœuds de réticulation tendra au contraire à en limiter l'impact, en « moyennant » davantage les volumes hydrodynamiques.

3 – 3 – Multimodalité d'origine mécanistique

Dès que les macromolécules en croissance comportent plus d'une double liaison pendante, les réticulations intermoléculaires concourent à former des espèces comportant non seulement davantage de chaînes en croissance, mais aussi davantage de DLP. Les macromolécules formées sont donc statistiquement plus réactives que leurs précurseurs. Il y aura donc coexistence de plusieurs générations successives de macromolécules, la génération k étant formée par réticulation intermoléculaire entre 2 générations antécédentes i et j , avec $i, j \leq k - 1$. Cet effet est à l'origine de la multimodalité observée sur la plupart des chromatogrammes de CES de produits formés par CR (figure IV-14).

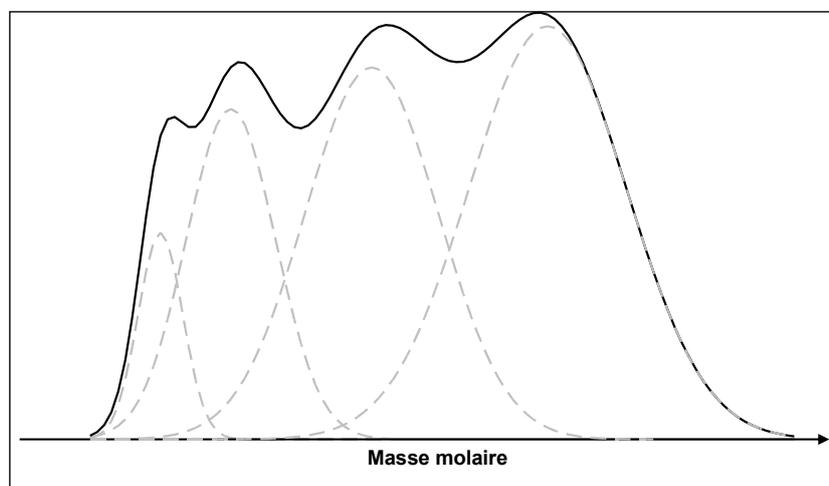


Figure IV-14. Multimodalité d'origine mécanistique : la distribution des masses molaires est une combinaison linéaire des distributions de générations successives et coexistantes de macromolécules.

Nous avons présenté dans le chapitre II une étude cinétique par RMN ^1H de la formation de nanogels de poly(VAc-DVA). Un suivi de la réaction par CES dans le THF, réalisé en parallèle, a clairement mis en évidence cet effet de multimodalité mécanistique (figure IV-15).

Cet effet peut être partiellement maîtrisé en intervenant sur le procédé de synthèse. La figure IV-16 illustre ainsi l'effet d'une dilution du milieu réactionnel en cours de synthèse : la formation de la génération suivante de macromolécules est alors « empêchée » par une diminution de la probabilité des réticulations intermoléculaires.

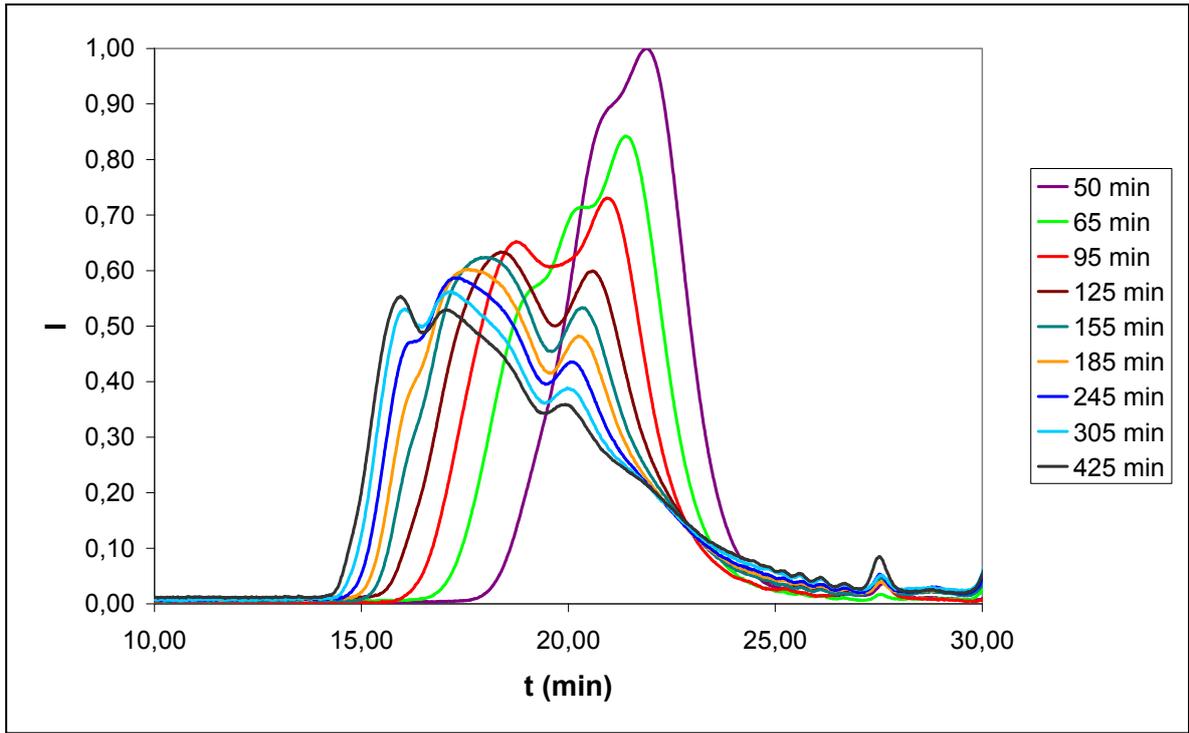


Figure IV-15. Synthèse d'un nanogel à base de VAc et de DVA par CRRC en présence de xanthate : suivi par CES dans le THF de l'évolution de la distribution des masses molaires.

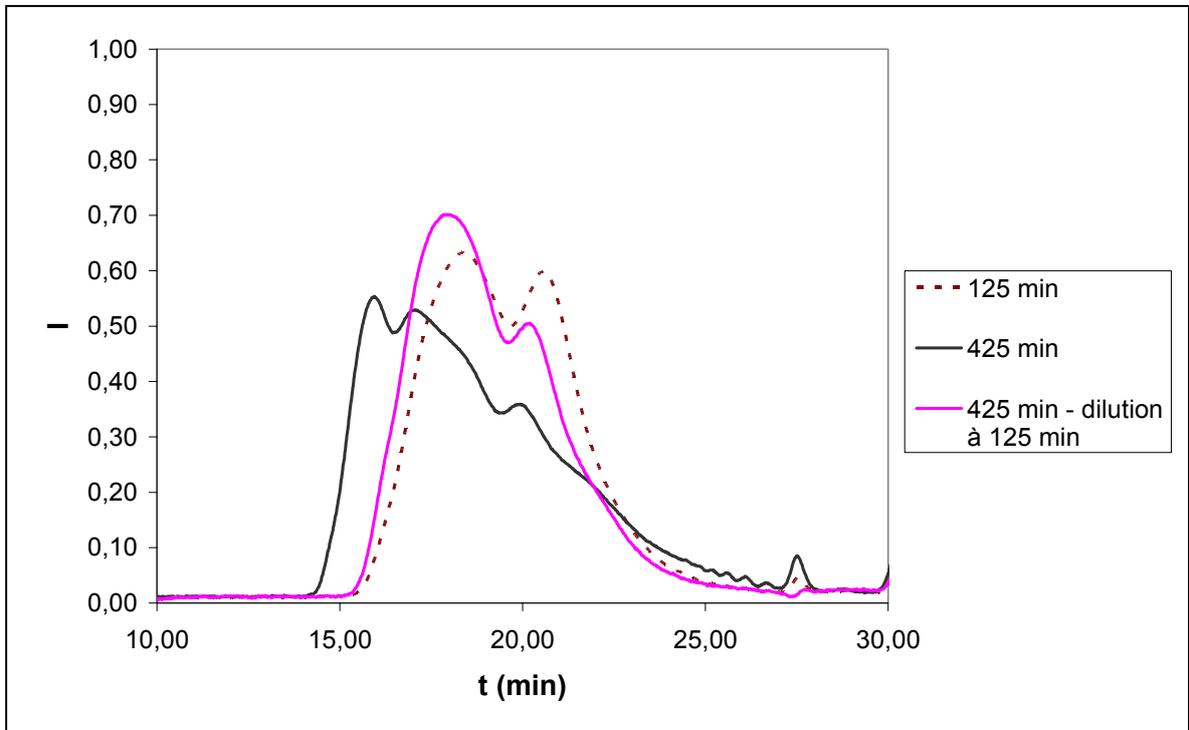


Figure IV-16. Synthèse d'un nanogel à base de VAc et de DVA par CRRC en présence de xanthate : diminution de la multimodalité mécanistique par dilution du milieu réactionnel en cours de synthèse.

Plusieurs causes sont donc à l'origine de la polymolécularité apparente importante généralement observée pour les synthèses par CR. Il est néanmoins possible de diminuer leur impact en réalisant des polymérisations contrôlées ou encore en modulant la probabilité des réticulations intermoléculaires *via* le procédé de synthèse.

Conclusion

Forts du constat que les CR ne pouvaient être fidèlement modélisées sans que les réactions de cyclisation ne soient considérées, nous avons développé un modèle cinétique simple, limité aux seules CR « vivantes/contrôlées » et prenant en compte la compétition entre réticulations inter- et intramoléculaires.

Ce modèle permet d'estimer facilement l'ensemble des grandeurs caractéristiques des produits obtenus à conversion totale des fonctions polymérisables, *via* une approche semi-empirique reposant sur l'exploitation graphique de la frontière expérimentale de gélification dans un diagramme $([X]_0, [P]_0)_{Co}$. Les valeurs obtenues sont en bon accord avec celles découlant de mesures des masses molaires par CES MALLS.

La prise en compte d'effets de concentrations locales permet de modéliser complètement les CR « vivantes/contrôlées » entre l'état initial et l'état final du système, et de rendre compte de toutes les tendances observées expérimentalement, tels les effets des paramètres de composition et des constantes de vitesses sur la topologie et la morphologie des produits.

Le caractère prédictif du modèle dépend du traitement théorique adopté pour le coefficient β : la modélisation de l'évolution temporelle de ce coefficient, à travers la prise en compte de sa dépendance à la densité de réticulation et aux conditions de solvataion, devrait permettre d'améliorer la précision quantitative de ce modèle.

Nous avons également présenté dans ce chapitre les principales causes de la polymolécularité généralement observée pour les produits synthétisés par CR. Nous avons mis en évidence la possibilité de diminuer la multimodalité d'origine mécanistique en favorisant les cyclisations, au détriment des réticulations intermoléculaires, par dilution du milieu réactionnel à un stade de conversion donné.

Cette cause de polymolécularité peut également être très certainement minimisée par une addition semi-continue du réticulant. Les grandeurs caractéristiques des produits synthétisés en utilisant de tels procédés semi-continus pourraient être estimées en enrichissant le modèle présenté, notamment *via* l'introduction de termes supplémentaires de type « sources » dans le jeu d'équations différentielles utilisé.

Conclusion générale

Conclusion générale

La copolymérisation radicalaire réticulante contrôlée constitue donc un nouvel outil méthodologique de synthèse de macromolécules ramifiées possédant une structure en réseau. Elle permet de contrôler finement les caractéristiques structurales des produits synthétisés, à savoir leur nombre de chaînes constitutives et de nœuds de réticulation, ainsi que la répartition des unités de ramification le long des chaînes.

La variété des monomères polymérisables par voie radicalaire contrôlée, en particulier *via* les techniques RAFT/MADIX, et la possibilité d'étendre les chaînes constitutives pour conduire à des architectures plus complexes (étoiles « core-first », structures de type « cœur-écorce »...) ont fait une méthodologie d'ingénierie macromoléculaire d'une rare polyvalence.

Les pistes à explorer dans ce domaine sont donc encore nombreuses. Néanmoins, la synthèse d'architectures bien définies ne saurait se dispenser d'une compréhension mécanistique détaillée des réactions impliquées et du rôle des différents paramètres. C'est en ce sens que nous avons jugé nécessaire de modéliser les copolymérisations réticulantes en nous plaçant dans le contexte des polymérisations « vivantes/contrôlées idéales ».

S'il est perfectible, le modèle développé n'en demeure pas moins efficace puisqu'il est qualitativement voire quantitativement prédictif, tout en reposant sur un schéma cinétique très simple. Couplé à une réflexion sur les améliorations du procédé de synthèse permettant de limiter la multimodalité d'origine mécanistique, l'une des principales causes de polymolécularité, il devrait permettre d'accompagner les recherches futures visant à optimiser cette méthodologie, notamment pour synthétiser des nanogels « calibrés ».

L'enjeu est de taille, non seulement pour les applications industrielles visant à abaisser la viscosité des solutions de macromolécules de composition donnée, mais aussi et surtout face à l'engouement actuel pour le développement d'architectures ou d'assemblages polymères nanoscopiques destinées au transport et au relargage de substances actives *in situ*.

Une autre facette de cette méthodologie concerne la synthèse de gels possédant une structure plus régulière. La possibilité de réactiver les extrémités fonctionnelles des chaînes est également dans ce cas un outil précieux, qui permettrait par exemple une modulation fine des propriétés de gels stimulables.

Pour l'ensemble de ces raisons, nous pouvons légitimement nous attendre à l'essor des copolymérisations radicalaires réticulantes contrôlées dans les années à venir.

Annexes

***Protocoles expérimentaux, techniques
de caractérisation et conditions
opératoires***

1 – Polymérisations

1 – 1 – Synthèse de poly(Am-MBA)

Réactifs

- **Acrylamide** (Am) (Aldrich, $\geq 99,0$ %), utilisé tel quel (pureté contrôlée par ^1H RMN).
- **N,N'-méthylènebisacrylamide** (MBA) (Aldrich, $\geq 98,0$ %), utilisé tel quel (pureté contrôlée par ^1H RMN).
- **4,4'-azobis(acide 4-cyanopentanoïque)** (ACP) (Fluka, $\geq 98,0$ %), utilisé tel quel (pureté contrôlée par ^1H RMN).
- **O-éthyl-S-(1-méthoxyoxycarbonyl)éthylxanthate** (Xa) (Rhodia, $\geq 96,0$ %), utilisé tel quel (pureté contrôlée par ^1H RMN).

Solvants

- **Isopropanol** (iPrOH) (Sigma-Aldrich, $\geq 99,0$ %), utilisé tel quel (pureté contrôlée par ^1H RMN).
- **Eau** (filtrée Millipore® 0,22 μm).

Mode opératoire

Un barreau aimanté, l'ACP (16 mg, 0,10 éq.), le Xa (120 mg, 1,0 éq.), le MBA (89 mg, 1,0 éq.), l'Am (942 mg, 23,0 éq.), l'iPrOH (2,2 mL) et l'eau (8,8 mL) sont successivement introduits dans un tube de Schlenk. Le mélange réactionnel est homogénéisé, désoxygéné en réalisant 3 cycles gel/aspiration/dégel puis placé sous atmosphère inerte de diazote. Le tube est ensuite placé dans un bain d'huile thermostaté à 70°C pendant 5 h sous vive agitation.

Le solvant d'une fraction de la solution (1 mL) est ensuite évaporé sous pression réduite et à température ambiante. Le produit brut obtenu est dissout dans D₂O puis analysé par RMN ^1H afin de déterminer la conversion des fonctions acryliques. Le reste de la solution est versé lentement dans de l'éthanol (50 mL) sous vive agitation. Le polymère précipité est essoré par aspiration sur verre fritté et rincé plusieurs fois à l'éthanol puis séché sous pression réduite à température ambiante. Le produit purifié obtenu est ensuite analysé par CES aqueuse ainsi que par RMN ^1H après dissolution dans D₂O.

1 – 2 – Synthèse de poly(NIPAm-MBA)

Réactifs

- **N-isopropylacrylamide** (NIPAm) (Aldrich, $\geq 97,0$ %), purifié par recristallisation dans un mélange toluène/cyclohexane : 1/1.
- **N,N'-méthylènebisacrylamide** (MBA) (Aldrich, $\geq 98,0$ %), utilisé tel quel (pureté contrôlée par ^1H RMN).
- **4,4'-azobis(isobutyronitrile)** (AIBN) (Aldrich, $\geq 98,0$ %), purifié par recristallisation dans l'éthanol.
- **O-éthyl-S-(1-méthoxyoxycarbonyl)éthylxanthate** (Xa) (Rhodia, $\geq 96,0$ %), utilisé tel quel (pureté contrôlée par ^1H RMN).

Solvant

- **1,4-dioxane** (Baker, $\geq 99,0$ %), préalablement distillé sur CaH_2 sous pression réduite.

Mode opératoire

Un barreau aimanté, l'AIBN (17 mg, 0,05 éq.), le Xa (64 mg, 1,0 éq.), le MBA (47 mg, 1,0 éq.), le NIPAm (800 mg, 23,0 éq.) et le dioxane (5,0 mL) sont successivement introduits dans un tube de Schlenk préalablement flammé sous pression réduite. Le mélange réactionnel est homogénéisé, désoxygéné en réalisant 3 cycles gel/aspiration/dégel puis placé sous atmosphère inerte de diazote. Le tube est ensuite placé dans un bain d'huile thermostaté à 75°C pendant 6 h sous vive agitation.

Le solvant d'une fraction de la solution (0,5 mL) est ensuite évaporé sous pression réduite et à température ambiante. Le produit brut obtenu est dissout dans CDCl_3 puis analysé par RMN ^1H afin de déterminer la conversion des fonctions acryliques. Le reste de la solution est versé lentement dans de l'éthoxyéthane (30 mL) sous vive agitation. Le précipité obtenu est essoré par aspiration sur verre fritté et rincé plusieurs fois à l'éthoxyéthane puis séché sous pression réduite à température ambiante. Le produit purifié obtenu est ensuite analysé par CES dans le DMF ainsi que par RMN ^1H après dissolution dans CDCl_3 .

1 – 3 – Synthèse de poly(VAc-DVA)²⁶⁷

Réactifs

- **Acétate de vinyle (VAc)** (Aldrich, $\geq 99,0$ %), préalablement distillé sur CaH_2 sous pression réduite.
- **Adipate de divinyle (DVA)** (ABCR, $\geq 96,0$ %), préalablement distillé sous pression réduite.
- **4,4'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN)** (Aldrich, $\geq 98,0$ %), purifié par recristallisation dans l'éthanol.
- **O-éthyl-S-(1-méthoxyoxycarbonyl)éthylxanthate (Xa)** (Rhodia, $\geq 96,0$ %), utilisé tel quel (pureté contrôlée par ^1H RMN).

Solvant

- **Acétate d'éthyle (AcOEt)** (Baker, $\geq 99,0$ %), préalablement distillé sur CaH_2 sous pression réduite.

Mode opératoire

Un barreau aimanté, l'AIBN (17 mg, 0,13 éq.), le Xa (165 mg, 1,0 éq.), le DVA (314 mg, 2,0 éq.), le VAc (1,50 g, 22,0 éq.) et l'AcOEt (8,9 mL) sont successivement introduits sous flux de diazote dans un tube de Schlenk préalablement flammé sous pression réduite. Le mélange réactionnel est homogénéisé, désoxygéné en réalisant 5 cycles gel/aspiration/dégel puis placé sous atmosphère inerte de diazote. Le tube est ensuite placé dans un bain d'huile thermostaté à 80°C pendant 6 h sous vive agitation.

Le solvant et la VAc résiduel d'une fraction de la solution (0,5 mL) sont ensuite évaporés à température ambiante afin de déterminer la conversion en VAc par gravimétrie. Le reste de la solution est versé lentement dans du cyclohexane (30 mL) sous vive agitation. Le surnageant est éliminé et le polymère précipité est redissout dans 5 mL d'AcOEt avant d'être à nouveau précipité dans 30 mL de cyclohexane. Le surnageant est éliminé et le polymère est séché sous pression réduite à température ambiante. Le produit purifié obtenu est ensuite analysé par CES dans le THF ainsi que par RMN ^1H après dissolution dans CDCl_3 afin de déterminer la conversion des fonctions vinyliques.

²⁶⁷ La polymérisation du VAc implique des conditions rigoureuses de purification des réactifs et de désoxygénation du milieu réactionnel ; voir référence 216.

1 – 4 – Synthèse de poly(VAc-TAT)

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour la synthèse de nanogels de poly(VAc-DVA), le DVA étant ici remplacé par la **2,4,6-tris(allyloxy)-1,3,5-triazine** (TAT) (Aldrich, $\geq 97,0$ %), utilisée telle quelle (pureté contrôlée par ^1H RMN).

1 – 5 – Synthèse de poly(VAc-TTT)

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour la synthèse de nanogels de poly(VAc-DVA), le DVA étant ici remplacé par la **1,3,5-triallyl-1,3,5-triazinane-2,4,6-trione** (TTT) (Aldrich, $\geq 98,0$ %), utilisée telle quelle (pureté contrôlée par ^1H RMN).

1 – 6 – Synthèse de poly(VAc-DEGDVE)

Réactifs

- **Acétate de vinyle** (VAc) (Aldrich, $\geq 99,0$ %), préalablement distillé sur CaH_2 sous pression réduite.
- **Diéthylèneglycol divinyléther** (DEGDVE) (Alrich, $\geq 99,0$ %), préalablement distillé sous pression réduite.
- **4,4'-azobis(isobutyronitrile)** (AIBN) (Aldrich, $\geq 98,0$ %), purifié par recristallisation dans l'éthanol.
- **O-éthyl-S-(1-méthoxylocarbonyl)éthylxanthate** (Xa) (Rhodia, $\geq 96,0$ %), utilisé tel quel (pureté contrôlée par ^1H RMN).

Solvant

- **Acétate d'éthyle** (AcOEt) (Baker, $\geq 99,0$ %), préalablement distillé sur CaH_2 sous pression réduite.

Mode opératoire

Le montage est composé d'un ballon bicol et d'une ampoule de coulée isobare séparée par un robinet intermédiaire, dont la fermeture permet d'isoler l'ampoule du reste du montage. Le montage est préalablement flammé sous pression réduite. L'AIBN (328 mg, 0,25 éq.), le VAc (13,8 g, 20,0 éq.) et l'AcOEt (32,00 g) sont successivement introduits sous flux de diazote dans le ballon. Le mélange réactionnel est homogénéisé, désoxygéné en réalisant 5 cycles gel/aspiration/dégel puis transféré sous atmosphère inerte de diazote vers l'ampoule de coulée, qui est ensuite isolée du reste du montage.

Une olive aimantée, le reste de l'AIBN (328 mg, 0,25 éq.), le Xa (1,67 g, 1,0 éq.), le DEGDVE (3,16 g, 2,5 éq.) et le reste de l'AcOEt (8,00 g) sont ensuite successivement introduits sous flux de diazote dans le ballon. Le mélange réactionnel est homogénéisé, désoxygéné en réalisant 5 cycles gel/aspiration/dégel puis placé sous atmosphère inerte de diazote. Le ballon est ensuite placé dans un bain d'huile thermostaté à 80°C pendant 24 h sous vive agitation, le contenu de l'ampoule de coulée étant additionné pendant les 5 premières heures.

Le solvant et le VAc résiduel d'une fraction de la solution (0,5 mL) sont ensuite évaporés à température ambiante afin de déterminer la conversion en VAc par gravimétrie. Le reste de la solution est versé lentement dans du cyclohexane (30 mL) sous vive agitation. Le surnageant est éliminé et le polymère précipité est redissout dans 5 mL d'AcOEt avant d'être à nouveau précipité dans 30 mL de cyclohexane. Le surnageant est éliminé et le polymère est séché sous pression réduite à température ambiante. Le produit purifié obtenu est ensuite analysé par CES dans le THF ainsi que par RMN ¹H après dissolution dans CDCl₃ afin de déterminer la conversion des fonctions vinyliques.

1 – 7 – Synthèse de poly(VAc-TEGDVE)

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour la synthèse de nanogels de poly(VAc-DEGDVE), le DEGDVE étant ici remplacé par le **triéthylèneglycol divinyléther** (TEGDVE) (Alrich, ≥ 98,0 %), préalablement distillé sous pression réduite.

1 – 8 – Synthèse de poly(NVP-TEGDVE)

1 – 8 – 1 – Addition discontinue

Réactifs

- **N-vinylpyrrolidone** (NVP) (Alrich, ≥ 99,0 %), préalablement distillée sous pression réduite.
- **Triéthylèneglycol divinyléther** (TEGDVE) (Alrich, ≥ 98,0 %), préalablement distillé sous pression réduite.
- **4,4'-azobis(isobutyronitrile)** (AIBN) (Aldrich, ≥ 98,0 %), purifié par recristallisation dans l'éthanol.

- ***O*-éthyl-*S*-(1-méthoxyloxy-carbonyl)éthylxanthate (Xa)** (Rhodia, $\geq 96,0\%$), utilisé tel quel (pureté contrôlée par ^1H RMN).

Solvant

- **1,4-dioxane** (Baker, $\geq 99,0\%$), préalablement distillé sur CaH_2 sous pression réduite.

Mode opératoire

Une olive aimantée, l'AIBN (164 mg, 0,25 éq.), le Xa (833 mg, 1,0 éq.), le TEGDVE (2,02 g, 2,5 éq.), la NVP (8,89 g, 20,0 éq.) et le dioxane (20,0 g) sont successivement introduits sous flux de diazote dans un ballon de 100 mL préalablement flammé sous pression réduite. Le mélange réactionnel est homogénéisé, désoxygéné en réalisant 5 cycles gel/aspiration/dégel puis placé sous atmosphère inerte de diazote. Le ballon est ensuite placé dans un bain d'huile thermostaté à 80°C pendant 24 h sous vive agitation.

Une analyse par RMN ^1H dans D_2O est réalisée sur un prélèvement du milieu réactionnel en fin de synthèse pour estimer les conversions des doubles liaisons. Le reste de la solution est concentrée par évaporation sous pression réduite. 20 mL d'eau (filtrée Millipore® 0,22 μm) sont ajoutés. La solution obtenue est purifiée par dialyse (membrane 2000 D) dans 1L d'eau (filtrée Millipore® 0,22 μm) pendant 2 h puis à nouveau dans 1L d'eau pendant 12 h. Le polymère purifié est isolé par évaporation du solvant sous pression réduite. Il est ensuite analysé par CES dans le DMF et par RMN ^1H dans D_2O .

1 – 8 – 2 – Addition semi-continue

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour la synthèse de nanogels de poly(VAc-TEGDVE), le monomère étant ici la NVP (Alrich, $\geq 99,0\%$), préalablement distillée sous pression réduite et le solvant 1,4-dioxane (Baker, $\geq 99,0\%$), préalablement distillé sur CaH_2 sous pression réduite. Le polymère est purifié par dialyse (cf. 1 – 8 – 1).

1 – 9 – Expériences d'extension

Le mode opératoire est identique à celui utilisé pour la synthèse des précurseurs polymères, ceux-ci remplaçant alors l'agent de transfert : ils sont en effet considérés comme des macro-agents de transfert, la quantité de précurseur étant ramenée à la quantité équivalente de fonctions xanthate.

2 – Synthèses de réticulants

2 – 1 – 3,3'-(1,2-éthanediyl)-bis-(1-vinylpyrrolidin-2-one)

Mode opératoire adapté de :

White, L. A.; Jönson, S.; Hoyle, C. E.; Mathias, L. J. *Polymer* **1999**, *40*, 6597-6605.

2 – 2 – Diacétate d'hexa-1,5-diène-3,4-diyle

Acétylation par le chlorure d'éthanoyle :

Blanchard, M.; Fosset, B.; Guyot, F.; Jullien, L.; Palacin, S. *Chimie Organique Expérimentale* **1997**, Hermann.

2 – 3 – Divinyladipamide

Mode opératoire adapté de :

Fukitomi, T.; Asakawa, K.; Kihara, N. *Chem. Lett.* **1997**, 783-784.

2 – 4 – Diallyladipamide

Réactifs

- chlorure d'adipyle
- allylamine
- pyridine
- diméthylaminopyridine (DMAP)
- dichlorométhane
- solution aqueuse diluée de HCl

Mode opératoire

- Dans un ballon bicol de 100 mL sous diazote, ajout sous agitation d'une solution de 4,58 g de chlorure d'adipyle ($2,50 \cdot 10^{-2}$ mol) dans 20 mL de CH_2Cl_2 . → *Solution marron.*
- Ajout goutte-à-goutte d'une solution de 4,25 mL de pyridine (2,1 eq.) et 0,31 g de DMAP (0,1 eq.) dans 20 mL de CH_2Cl_2 . → *Formation d'un précipité.*

- Ajout d'une solution de 2,99 g d'allylamine dans 10 mL de CH₂Cl₂. → *Redissolution partielle du précipité.*
- 24h à température ambiante sous agitation.
- Ajout de 50 mL d'une solution diluée d'acide chlorhydrique.
- Séparation de la phase organique. Lavages de la phase organique avec solution diluée d'acide chlorhydrique et extractions des phases aqueuses avec CH₂Cl₂.
- Rendement : $\rho = 37,4 \%$

2 – 5 – 1,3,5-triallyloxybenzène

Mode opératoire adapté de :

- Rowe, J. E. *J. Chem. Educ.* **1980**, *57*, 162.
- Clark-Lewis, J. W. *Aust. J. Chem.* **1957**, *10*, 505-506.

2 – 6 – « Bisphénol A diallyléther »

Mode opératoire adapté de :

Wang, M. L.; Lee, Z.-F. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2006**, *79*, 80-87.

3 – Synthèses de PVA

3 – 1 – Méthanolyse de poly(VAc-DVA)

Dans une expérience type, un volume $V = 10$ mL d'une solution méthanolique de NaOH à 10 g/L est ajouté goutte-à-goutte et sous vive agitation à un volume V d'une solution de PVAc dans le méthanol à 100 g/L. Après 2 h, une solution aqueuse de PVA purifié est obtenue :

- soit en effectuant plusieurs cycles « décantation / aspiration du surnageant / rinçage au méthanol » avant d'ajouter un volume d'eau minimal nécessaire à la dissolution du polymère. On obtient alors une solution aqueuse concentrée de PVA contenant une fraction de méthanol résiduel.
- soit en réalisant des dialyses successives (membrane 2000 D) dans de grands volumes d'eau (1 L) pendant 24 h. On obtient alors une solution aqueuse de PVA exempte de méthanol résiduel.

3 – 2 – Méthanolyse de poly(VAc-TAT)

Même mode opératoire que celui décrit ci-dessus pour la méthanolyse de poly(VAc-DVA).

3 – 3 – Hydrolyse homogène de poly(VAc-TTT)

Une solution aqueuse de NaOH à 1,0 mol/L est ajoutée goutte-à-goutte à une solution de 500 mg de PVAc dans 10,0 mL d'acétone. Dès que l'apparition d'une turbidité persistante est constatée, l'addition est suspendue afin d'ajuster la polarité du solvant par ajout d'eau ou d'acétone. L'addition est reprise dès que la solution redevient limpide (voir figure III-14). La solution peut ensuite être purifiée par dialyse dès que le taux d'hydrolyse souhaité est atteint (cf. 3 – 1).

3 – 4 – Méthanolyse de poly(VAc-DEGDVE) et poly(VAc-TEGDVE)

Le mode opératoire est le même que celui décrit ci-dessus pour la méthanolyse de poly(VAc-DVA). Le polymère obtenu étant soluble dans le méthanol, il est nécessairement purifié par dialyse.

4 – Suivis cinétiques

4 – 1 – Synthèse de poly(Am-MBA)

4 – 1 – 1 – Dosage par CLHP

Le mode opératoire est identique à celui décrit dans la section 1 – 1, le tube de Schlenk étant ici muni d'un septum afin de permettre des prélèvements sous flux d'azote. Chaque prélèvement est versé dans un pilulier qui est immédiatement refroidi dans de l'azote liquide pour bloquer la réaction. La concentration en MBA étant beaucoup plus faible que celle en Am, il n'est pas possible de doser simultanément les deux monomères de manière satisfaisante par CLHP (figure A-1). Ils sont donc dosés successivement, après une dilution permettant de se placer spécifiquement dans la gamme de concentrations pour laquelle le signal enregistré est une fonction affine²⁶⁸ de [Am] ou de [MBA], deux droites d'étalonnage ayant été réalisées au préalable pour doser respectivement l'Am et le MBA (figure A-2) Une première dilution permet le dosage du MBA (on observe alors généralement une saturation pour le pic de l'Am). La solution mère est ensuite diluée davantage pour permettre le dosage de l'Am (le MBA n'est alors généralement plus détecté).

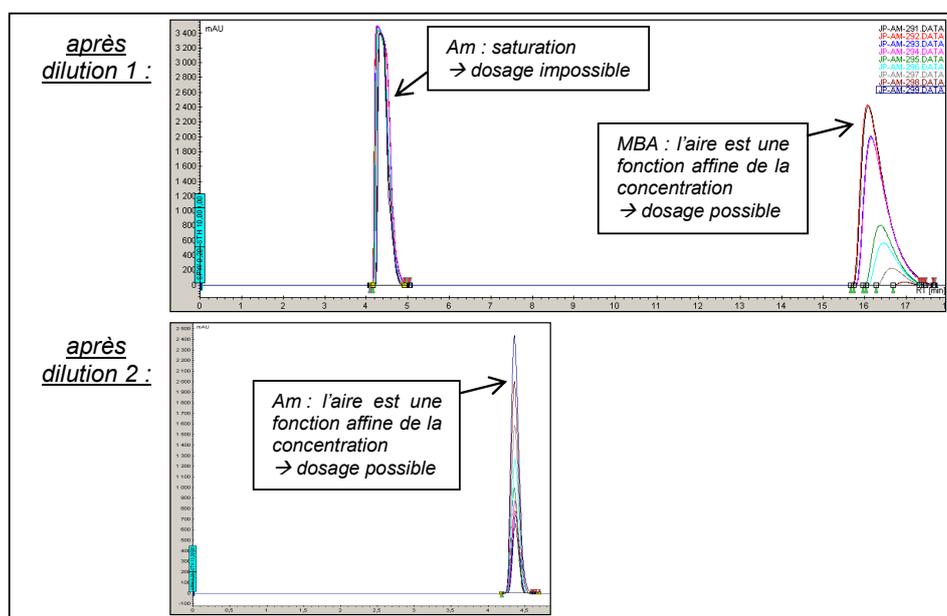


Figure A-1. Dosages par de l'Am et du MBA par CLHP : chromatogrammes types.

²⁶⁸ En dépit d'une réponse linéaire du détecteur, l'existence d'une valeur seuil pour la détection implique que le signal est une fonction affine de la concentration.

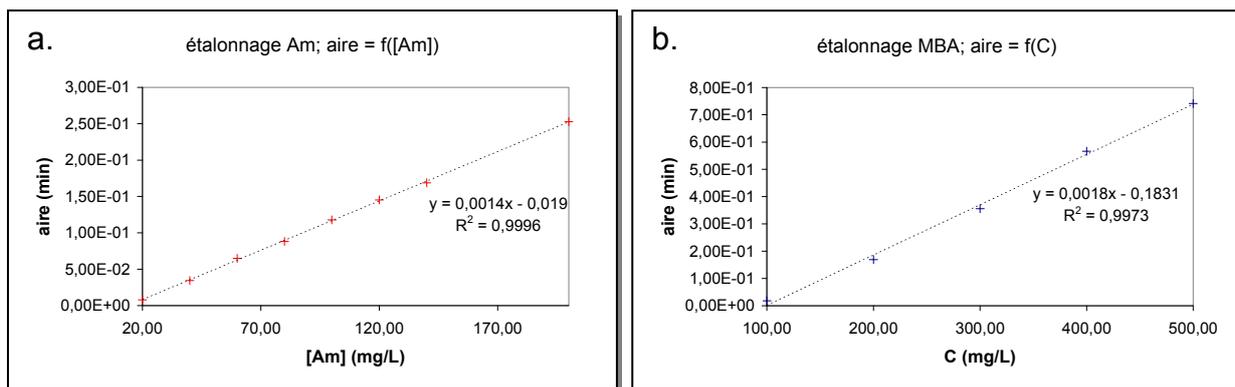


Figure A-2. Droites d'étalonnage pour le dosage par CLHP : **a.** de l'Am / **b.** du MBA.

4 – 1 – 2 – Dosage par RMN ¹H

Une synthèse identique à la précédente est réalisée en remplaçant mole à mole les solvants utilisés par leurs homologues deutérés, le volume total du milieu réactionnel étant légèrement supérieur à la somme des volumes des prélèvements prévus. Après un refroidissement rapide à l'azote liquide, chaque échantillon est aussitôt analysé. Les signaux des atomes ¹H éthyléniques sont normalisés par rapport au spectre du milieu réactionnel à l'instant « t = 0 » (milieu réactionnel avant le début de la réaction). L'évolution de leurs intégrations respectives en fonction du temps permet d'en déduire la conversion des fonctions acryliques (figure A-3).

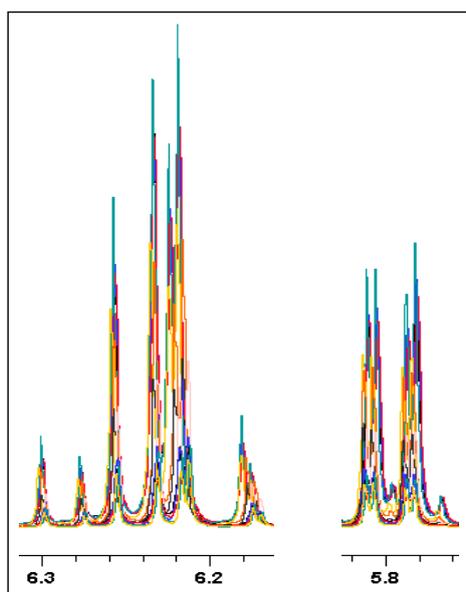


Figure A-3. Dosage des fonctions acryliques par RMN ¹H : évolution de l'intensité des signaux des protons éthyléniques.

4 – 2 – Synthèse de poly(VAc-DVA)

Plusieurs synthèses ont été réalisées ici à partir d'un même milieu réactionnel réparti entre plusieurs tubes de Schlenk, en suivant un protocole identique à celui décrit à la section 1-3. Pour chaque tube, la réaction a été arrêtée à un instant donné par ajout d'air et refroidissement du milieu réactionnel dans de l'azote liquide

4 – 3 – Méthanolyse de poly(VAc-DVA)

Dans une expérience type, 4,0 mL de solution de NaOH dans CD₃OD à $1,0 \cdot 10^{-3}$ mol/L sont versés à $\Delta t = 0$ dans une solution contenant 400 mg de PVAc pour 4,0 mL de CD₃OD (soit environ 0,05 éq. de MeO⁻ par rapport aux fonctions ester). A des instants Δt prédéterminés, des prélèvements de 0,5 mL sont effectués. Un blocage cinétique est aussitôt réalisé par ajout de 0,2 mL de D₂O et l'échantillon est analysé par RMN ¹H afin de déterminer le taux de conversion des fonctions ester.

5 – Caractérisations

5 – 1 – RMN ¹H

Les spectres de RMN ¹H présentés ont été enregistrés sur un spectromètre Bruker AC-400.

5 – 2 – CES aqueuse

- Phase stationnaire : colonnes TSK gel PWXL – 5000, 4000 – 7,8×300mm
- Phase mobile : solution aqueuse de KNO₃ à 0,10 mol/L
- Débit : 1,0 mL/min (pompe Varian)
- Détections : RI (Varian) et UV (Jasco) à 290 nm
- Etalonnage : étalons de poly(oxyde d'éthylène)
- Marqueur de débit : éthylèneglycol
- Concentration des échantillons : 3,0 mg/mL

5 – 3 – CES dans le THF

Conditions 1

- Phase stationnaire : colonnes TSK gel HXL – 4000, 3000 & 2000 – 7,5×300mm
- Phase mobile : THF distillé
- Débit : 1,0 mL/min (pompe Jasco)
- Détections : RI (Jasco) et UV (Jasco) à 290 nm
- Etalonnage : étalons de polystyrène
- Marqueur de débit : stabilisant résiduel (2,6-di(*tert*-butyl)-4-méthylphénol)
- Concentration des échantillons : 5,0 mg/mL

Conditions 2

- Phase stationnaire : colonnes TSK gel HXL – 4000, 3000 & 2000 – 7,8×300mm
- Phase mobile : THF
- Débit : 1,0 mL/min (PL–GPC 50)
- Détections : RI (PL–GPC 50) et UV (PL–GPC 50) à 290 nm
- Etalonnage : étalons de polystyrène

- Marqueur de débit : trichlorobenzène
- Concentration des échantillons : 5,0 mg/mL

5 – 4 – CES dans le DMF

- Phase stationnaire : colonne PLgel MIXED-C – 7,5×300mm
- Phase mobile : Solution de LiBr dans le DMF à 1,0 g/L à 60°C
- Débit : 1,0 mL/min (Jasco)
- Détections : RI (Jasco) et UV (Jasco) à 290 nm
- Etalonnage : étalons de polystyrène
- Marqueur de débit : toluène
- Concentration des échantillons : 4,0 mg/mL

5 – 5 – CLHP

- Phase stationnaire : colonne Varian microsorb-MV 100-5 C18 4,6×250 mm
- Phase mobile : H₂O/MeOH : 95/5
- Débit : 1,0 mL/min (Varian Prostar 215)
- Détections : UV (Varian Prostar 325) à 210 nm

5 – 6 – DDL

- Source : LASER Coherent INOVA 90 à 641,7 nm.
- Cellule : immergée dans une cuve thermostatée (bain Haake) remplie de décaline
- Goniomètre (Malvern) : angles de diffusion entre 20° et 140°
- Détecteur : photomultiplicateur Philips
- Corrélateur : Brookhaven

Résumé : Les nanogels sont des macromolécules ramifiées solubles possédant une structure en réseau et de dimensions inférieures à 100 nm. La méthodologie récente de la copolymérisation radicalaire réticulante contrôlée permet d'accéder à de telles architectures polymères tout en contrôlant finement leur structure interne. Nous présentons dans ce travail: (i) l'étude préalable de systèmes modèles, permettant de dégager les conditions nécessaires à la synthèse de nanogels; (ii) l'application à la synthèse de nanogels hydrophiles valorisables de poly(alcool vinylique) et de poly(N-vinylpyrrolidone); (iii) une modélisation cinétique permettant de rendre compte des tendances observées expérimentalement et de prévoir les grandeurs caractéristiques de produits synthétisés par cette méthodologie.

Mots-clés : nanogel ; microgel ; ramification ; réticulation ; copolymérisation réticulante ; polymérisation radicalaire contrôlée ; RAFT ; MADIX ; xanthate ; modélisation.