ACADEMIE DE MONTPELLIER

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER (ENSCM)

THESE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER (ENSCM)

Discipline : Chimie et Physico-chimie des matériaux

Ecole Doctorale : Sciences chimiques

POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE PAR TRANSFERT D'IODE EN MODE INVERSE (RITP) : SYNTHESE DE COPOLYMERES AMPHIPHILES

Présentée et soutenue publiquement par:

David RAYEROUX

Le 20 décembre 2012

JURY

M. D. GIGMES, Directeur de Recherche CNRS, Université de Provence	Président
M. P. LACROIX-DESMAZES, Directeur de Recherche CNRS, ENSCM	Directeur de Thèse
M. V. LAPINTE, Maître de Conférences, Université de Montpellier II	Examinateur
M. C. SINTUREL, Professeur des Universités, Université d'Orléans	Rapporteur
Mme G. VOLET, Maître de Conférences (HDR), IUFM de Versailles	Rapporteur

ACADEMIE DE MONTPELLIER

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER (ENSCM)

THESE

pour obtenir le grade

DOCTEUR DE L'ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER (ENSCM)

Discipline : Chimie et Physico-chimie des matériaux

Ecole Doctorale : Sciences chimiques

POLYMERISATION RADICALAIRE CONTROLEE PAR TRANSFERT D'IODE EN MODE INVERSE (RITP) : SYNTHESE DE COPOLYMERES AMPHIPHILES

Présentée et soutenue publiquement par:

David RAYEROUX

Le 20 décembre 2012

JURY

M. D. GIGMES, Directeur de Recherche CNRS, Université de Provence	Président
M. P. LACROIX-DESMAZES, Directeur de Recherche CNRS, ENSCM	Directeur de Thèse
M. V. LAPINTE, Maître de Conférences, Université de Montpellier II	Examinateur
M. C. SINTUREL, Professeur des Universités, Université d'Orléans	Rapporteur
Mme G. VOLET, Maître de Conférences (HDR), IUFM de Versailles	Rapporteur

Liste de communications

A. Publications dans des revues avec comité de lecture

- "Synthesis of cationic amphiphilic diblock copolymers of poly(vinylbenzyl triethylammonium chloride) and polystyrene by reverse iodine transfer polymerization (RITP)", B. N. Patra, D. Rayeroux, P. Lacroix-Desmazes, Reactive & Functional Polymers, **2010**, *70*, 408-413.

- "Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) : From Kinetics and Mechanisms to Macromolecular Engineering" , P. Lacroix-Desmazes, M. Villa-Hernandez, D. Rayeroux, Progress in Controlled Radical Polymerization : Mechanisms and Techniques (ACS Symposium Series), Chapitre 21, **2012,** *1100*, 317-331.

- "One-Pot Synthesis of Amphiphilic Diblock Copolymers of Poly(styrene) and Poly(2-methyl-2-oxazoline) by the Direct Combination of Reverse Iodine Transfer Polymerization (RITP) and Cationic Ring-Opening Polymerization (CROP) Processes", D. Rayeroux, V. Lapinte, P. Lacroix-Desmazes, Journal of Polymer Science, Part A : Polymer Chemistry, **2012**, *50*, 4589–4593.

B. Publications dans des actes de congrès

- "Synthesis of amphiphilic diblock copolymers of poly(styrene) and poly(2-methyl-2-oxazoline) by the direct combination of reverse iodine transfer polymerization (RITP) and cationic ring-opening polymerization (CROP) Processes", D. Rayeroux, V. Lapinte, P. Lacroix-Desmazes, Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), **2011**, *52*, 665-666.

- "Synthesis of amphiphilic diblock copolymers of poly(styrene) and poly(acrylic acid) by reverse iodine transfer polymerization (RITP) in solution and emulsion", D. Rayeroux, B. N. Patra, P. Lacroix-Desmazes, Polymer Preprint (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), **2011**, *52*, 715-716.

Liste de communications

- “Reverse iodine transfer polymerization (RITP) : from kinetics and mechanisms to macromolecular engineering”, P. Lacroix-Desmazes, D. Rayeroux, M. Villa-Hernandez, Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry), **2011**, *52*, 582-583.

C. Communications orales à des congrès

- “Polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP) - Application à la synthèse de copolymères amphiphiles”, Journée ICGM, Teyran, 24 mars 2011.

D. Posters

- “Synthesis of amphiphilic diblock copolymers of poly(styrene) and poly(acrylic acid) by reverse iodine transfer polymerization (RITP) in solution and emulsion”, D. Rayeroux, B. N. Patra, P. Lacroix-Desmazes, Frontiers in Polymer Science, Lyon, 30 mai 2011.

- “Synthesis of amphiphilic diblock copolymers of poly(styrene) and poly(acrylic acid) by reverse iodine transfer polymerization (RITP) in solution and emulsion”, D. Rayeroux, B. N. Patra, P. Lacroix-Desmazes, Journée de l’Ecole Doctorale ED459, Montpellier, 11 juillet 2011.

- “Synthesis of amphiphilic diblock copolymers of poly(styrene) and poly(acrylic acid) by reverse iodine transfer polymerization (RITP) in solution and emulsion”, D. Rayeroux, B. N. Patra, P. Lacroix-Desmazes, American Chemical Society (ACS), Denver, 30 août 2011.

- “Synthesis of amphiphilic diblock copolymers of poly(styrene) and poly(2-methyl-2-oxazoline) by the direct combination of reverse iodine transfer polymerization (RITP) and cationic ring-opening polymerization (CROP) processes”, D. Rayeroux, V. Lapinte, P. Lacroix-Desmazes, American Chemical Society (ACS), Denver, 31 août 2011.

Liste de communications

- “Synthesis of amphiphilic diblock copolymers of poly(styrene) and poly(acrylic acid) by reverse iodine transfer polymerization (RITP) in solution and emulsion”, D. Rayeroux, B. N. Patra, P. Lacroix-Desmazes, Chemical Browsers, Montpellier, 16 novembre 2011.

- “Synthesis of amphiphilic diblock copolymers of poly(styrene) and poly(2-methyl-2-oxazoline) by the direct combination of reverse iodine transfer polymerization (RITP) and cationic ring-opening polymerization (CROP) processes”, D. Rayeroux, V. Lapinte, P. Lacroix-Desmazes, Chemical Browsers, Montpellier, 16 novembre 2011.

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du laboratoire Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (IAM) de l'Institut Charles Gerhardt de l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier.

Tout d'abord, je remercie Monsieur Bernard Boutevin et Monsieur Jean-Jacques Robin qui se sont succédés dans la direction du laboratoire IAM pendant ma thèse, pour m'avoir accueilli au sein de leur unité de recherche.

Je tiens à remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de juger ce travail. Je remercie tout particulièrement Monsieur Didier Gigmes pour avoir présidé ce jury et pour ses remarques constructives. J'exprime ma profonde gratitude à Madame Gisèle Volet et Monsieur Christophe Sinturel pour avoir accepté d'être rapporteur de ce manuscrit et pour leurs remarques avisées.

Bien évidemment, mes remerciements vont à mes encadrants de thèse : Messieurs Patrick Lacroix-Desmazes et Vincent Lapinte. Merci, tout d'abord à Patrick pour m'avoir supporté pendant ces 3 ans de thèse. Je lui exprime ma plus grande reconnaissance pour son engagement, sa disponibilité et pour ses précieux conseils qui m'ont permis d'évoluer pendant ce parcours dans le vaste univers de la recherche scientifique tout en développant le sens de la rigueur et de la persévérance. Merci aussi à Vincent pour sa disponibilité, ses conseils valorisants et pour avoir toujours été à l'écoute. J'ai grandement apprécié sa bonne humeur, son esprit positif ainsi que ses encouragements pendant les périodes difficiles. Mille mercis à mes deux « honorables chefs » pour leur confiance en moi, la liberté qu'ils m'ont octroyée conduisant à mon épanouissement dans le monde de la recherche et sans oublier leur participation active aux réunions interminables (de 14h00 à 19h30 par moment) mais loin d'être inutiles.

Je remercie également le ministère de la recherche et de l'enseignement supérieur ainsi que le conseil scientifique de l'UM II pour leur financement pour cette thèse.

Durant cette thèse, j'ai également eu la chance de faire de l'enseignement. Je remercie pour cela Christine, Rémi et Ghislain pour m'avoir intégré dans l'équipe pédagogique. J'adresse un remerciement spécial à Christine pour son soutien perpétuel et sa bienveillance pendant mon parcours d'ingénieur ainsi que pendant la thèse.

Je souhaite remercier tous les membres permanents de l'équipe IAM plus particulièrement Bruno, Cécile, Sylvain, Christine E., Georges, Marion, Olivia, Abdou, Sophie, Claire, Julien, Amédée, Emmanuelle. Je remercie également les thésards et post-doc

Remerciements

de l'équipe : Sofia, Emilie, Fatou, Ali, Vincent B., Alain, Etienne, Yoann, Houria, Amélia, Benoit, Mylène, Laurent, les deux Benjamin, Stéphane, Raphaël, Julien, Yogesh, Fanny, Vincent F., Guillaume, Nicolas, Maxence.

Je souhaite aussi adresser mes plus grands remerciements à l'équipe PLD. Je remercie Jérôme G. pour son amitié, son soutien et tous les délires (sorties, promenades, les blagues,...) qu'on a eus pendant ces trois ans. Merci à Fabien (le JukeBox) et Jérôme W. (le sage), pour leurs conseils, leur solidarité et leur aide. Je remercie mon collègue de bureau, Mathieu avec qui j'ai passé de très bons moments en chantant Shy'm ou encore Zazie.

Je n'oublie pas ma chère et précieuse binôme de paillaisse, ma NOSTRIKA à moi, Mirela avec qui j'ai partagé mes joies et mes peines par moment. Vă mulţumesc pentru prezenţa dumneavoastră feminin. Păstraţi-vă clasa şi frumusetea ta legendarul. Je voudrais aussi remercier « l'adorable Araceli » pour avoir fait le déplacement pour ma soutenance de thèse. Je n'oublierai jamais tes expressions les unes plus marrantes que les autres que je m'abstiendrai d'énoncer ici. Merci aussi à Seb (l'aîné, l'initiateur) qui m'a montré certains rudiments de certaines manipulations et le fonctionnement du laboratoire au début de la thèse.

Je finirai par remercier ma famille qui m'a soutenu tout au long de cette thèse. Je remercie les deux personnes qui comptent les plus à mes yeux, ma maman et mon papa. Vous m'avez accompagné pendant cette période comme depuis ma venue au monde d'ailleurs. Zot banne parents modèles sans qui mo pas ti pou atteindre sa l'objectif là. Mo dédié sa l'accomplissement là à zot et mo exprime zot mo pli grand reconnaissance. Merci à ma sœur Joëlle, mon beau-frère William, mon frère Jonathan et Nilde pour leur soutien d'une façon ou d'une autre. Je fais aussi un bisou à la plus belle de toutes les petites filles ma filleule, Victoria dont les photos m'ont souvent remonté le moral et avec son 'bisou pour parrain'. Je n'oublie pas le soutien de mes deux grand-mères, Grand-mère Evelyne et Grand-mère Clémence, ma petite MaTante, Patricia, les sourires radieux de mes deux autres protégés Johanne et Camilla, et pour cela je les remercie de tout cœur.

Table des matières

Liste des abréviations employées…….....7

Introduction générale…….11

Chapitre 1 : Etude bibliographique

1. Introduction…….……17

2. Les copolymères amphiphiles……...17

2.1. Les architectures des copolymères amphiphiles……...18

2.2. Les catégories de copolymères amphiphiles……..20

2.3. Auto-organisation et propriétés des copolymères amphiphiles……...23

2.4. Techniques de caractérisation des agrégats de copolymères amphiphiles…….26

2.5. Applications des copolymères amphiphiles……...28

3. Les méthodes de polymérisation…….....28

3.1. La polymérisation ionique……...……28

3.1.1. La polymérisation anionique……..28

3.1.2. La polymérisation cationique……..……29

3.1.3. La polymérisation par ouverture de cycle (ROP)……...30

3.1.4. La polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) …….31

3.2. La polymérisation radicalaire…….35

3.2.1. *La polymérisation radicalaire conventionnelle*…..……35

3.2.2. La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)…….37

3.2.3. La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP)……41

4. Les voies de synthèse des copolymères amphiphiles……..……...43

4.1. Synthèse de copolymères amphiphiles par polymérisation ionique……44

Table des matières

4.1.1. Synthèse de copolymères amphiphiles par voie toute 'anionique'……44
4.1.2. Synthèse de copolymères amphiphiles par voie toute 'cationique'……45
4.1.3. Synthèse de copolymères amphiphiles par combinaison des méthodes ioniques……...46
4.2. Synthèse de copolymères amphiphiles par les techniques PRC……..47
4.2.1. Synthèse de copolymères amphiphiles par les méthodes PRC sans transformation chimique du polymère précurseur…….....47
4.2.2. Synthèse de copolymères amphiphiles par les méthodes PRC avec transformation chimique du polymère précurseur……49
4.3. Synthèse de copolymères amphiphiles par combinaison de la PRC et de la polymérisation vivante…….....52

5. Conclusion……...53

Références bibliographiques……..55

Chapitre 2 : Synthèse de polymères par RITP

1. Introduction……63

2. RITP de monomères activés……..63
2.1. Synthèse de polymères de hautes et de faibles masses molaires à haute conversion par RITP……...65
2.1.1. Synthèse de polymères de hautes masses molaires à haute conversion……65
2.1.2. Synthèse de polymères de faibles masses molaires à haute conversion……70
2.2. Synthèse de PS et de PMA de très faibles masses molaires à faible conversion par RITP……..71
2.3. Synthèse de PMMA de très faibles masses molaires à faible conversion par RITP…….....76
2.4. Conclusion générale de la RITP du styrène, du MA et du MMA……...78

3. RITP de monomères non-activés……...……..80

Table des matières

4. RITP de monomères fonctionnels……...……86

4.1. Synthèse de PCMS par RITP ……86

4.2. Synthèse de PtBuA par RITP……88

5. Conclusion……..……...90

Références bibliographiques……..……91

Chapitre 3 : Synthèse de copolymères amphiphiles à base de la 2-méthyl-2-oxazoline par combinaison de la RITP et de la CROP par la voie directe

1. Introduction……..……95

2. Etude de la CROP amorcée par les composés iodés……..……...96

2.1. Synthèse du polymère monoalkyle $C_{12}H_{25}$-P(MOx)……..97

2.2. Synthèse du polymère monoalkyle $(CH_3)_2CH$-P(MOx) ……104

2.3. Synthèse du polymère monoalkyle $C_{12}H_{25}$-P(MOx) dans le DMF……107

3. Synthèse de copolymères amphiphiles à base de MOx par la voie toute iode sans modification de l'extrémité de chaîne……110

3.1. Synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP……...112

3.2. Synthèse par CROP du copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx) ……...112

4. Synthèse de copolymères amphiphiles à base de MOx par la voie toute iode avec modification de l'extrémité de chaîne…….....122

4.1. Modification radicalaire post-RITP……122

4.1.1. Mono-addition radicalaire sur l'éthylène……123

4.1.2. Mono-addition radicalaire sur l'allyl butyl éther……126

4.2. Amorçage de la CROP de la MOx avec le macro-amorceur iodé modifié par l'allyl butyl éther……127

5. Conclusion……131

Références bibliographiques……132

Chapitre 4 : Synthèse de copolymères amphiphiles cationiques et anioniques par RITP

1. Introduction……135

2. Synthèse de copolymères amphiphiles cationiques PS-*b*-PCMS$_+$ par RITP……135

2.1. Synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP……137

2.2. Synthèse du copolymère à blocs PS-*b*-PCMS……138

2.3. Synthèse du copolymère amphiphile PS-*b*-PCMS$_+$……141

3. Synthèse de copolymères amphiphiles anioniques à base PS et de PAA$^-$ par RITP……143

3.1. Synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP……144

3.2. Synthèse du copolymère à blocs PS-*b*-PtBuA……145

3.3. Synthèse du copolymère anionique PS-*b*-PAA$^-$……147

4. Conclusion……151

Références bibliographiques……152

Table des matières

Chapitre 5 : Evaluation des propriétés physico-chimiques et applications des copolymères amphiphiles

1. Introduction……..……..155

2. Détermination de la concentration d'agrégation critique CAC……..…...156

2.1. La diffusion dynamique de la lumière (DDL)…….156

2.2. La spectroscopie de fluorescence……..157

2.3. Valeurs de CAC pour PS_{10}-*b*-P(MOx)$_{28}$, PS_{19}-*b*-$PCMS_{+109}$ et PS_{28}-*b*-PAA^{-}_{150}……..158

3. Détermination de la taille des agrégats de copolymères…….……...162

4. Analyses MET……...164

5. Applications de copolymères amphiphiles…….167

6. Conclusion……..…….172

Références bibliographiques……174

Conclusion générale……..……..177

Annexe chapitre 2……..…….181

Annexe chapitre 3……...……191

Annexe chapitre 4……...……199

Annexe chapitre 5……..…...…….……205

Liste des abréviations employées

ABE	allyl butyl éther
AgTFA	trifluoroacétate d'argent
AIBN	α,α'-azobisisobutyronitrile
AROP	polymérisation anionique par ouverture de cycle
BET	Brunauer-Emmett-Teller
CAC	concentration d'agrégation critique
CES	chromatographie d'exclusion stérique
C_{ex}	constante de transfert dégénératif
CMC	concentration micellaire critique
CROP	polymérisation cationique par ouverture de cycle
DDL	diffusion dynamique de la lumière
DMF	N,N'-diméthylformamide
DP_n	degré de polymérisation
f	facteur d'efficacité
HCCA	acide α-cyano-4-hydroxycinnamique
I_p	indice de polymolécularité
ITP	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode
$k_{d,amorceur}$	constante de vitesse de dissociation de l'amorceur
KPS	persulfate de potassium
k_{tr}	constante de vitesse de transfert
MALDI-TOF	désorption-ionisation laser assistée par matrice à temps de vol
MET	microscopie électronique à transmission
M_w	masse moyenne en poids
M_n	masse moyenne en nombre
N_{ag}	nombre d'agrégation
NMP	polymérisation contrôlée par les nitroxydes
PAA	poly(acide acrylique)
PCMS	poly(chlorométhylstyrène)
P(DMAEMA)	poly(méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle)
PDVEP	poly(vinyle phosphonate de diéthyle)
P(DMA)	poly(diméthylacrylamide)
PEP	poly(éthylènepropylène)

Liste des abréviations employées

P(EtOx)	poly(2-ethyl-2-oxazoline)
P(HEtVE)	poly(hydroxyéthyl vinyl éther)
P(HEA)	poly(acrylate de hydroxyéthyle)
P(HEMA)	poly(méthacrylate de hydroxyéthyle)
PIB	poly(isobutylène)
PIP	poly(isoprène)
PMA	poly(acrylate de méthyle)
PMMA	poly(méthacrylate de méthyle)
PMAA	poly(acide méthacrylique)
P(MOx)	poly(2-méthyl-2-oxazoline)
PMeVE	poly(méthyl éther vinylique)
P(NaSS)	poly(styrène sulfonate de sodium)
PnBuA	poly(acrylate de *n*-butyle)
POE	poly(oxyde d'éthylène)
PPO	poly(oxyde de propylène)
PRC	polymérisation radicalaire contrôlée
PS	poly(styrène)
PtBuA	poly(acrylate de *tertio*-butyle)
PtBuMA	poly(méthacrylate de *tertio*-butyle)
PVAc	poly(acétate de vinyle)
P(2VP)	poly(2-vinylpyridine)
P(4VP)	poly(4-vinylpyridine)
PVPA	poly(acide vinyl phosphonique)
RAFT	polymérisation par transfert réversible par addition-fragmentation
R_g	rayon de giration
R_H	rayon hydrodynamique
RI	indice de réfraction
RITP	polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse
RMN ^{1}H	résonance magnétique nucléaire du proton
ROP	polymérisation par ouverture de cycle
RTCP	polymérisation catalysée par transfert réversible de chaîne

Liste des abréviations employées

SHDS	1-hexadécanesulfonate de sodium
TEOS	orthosilicate de tétraéthyle
T_g	température de transition vitreuse
TFT	trifluorotoluène
THF	tétrahydrofurane
UV	ultra-violet
V70	2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile)

Depuis ces dix dernières années, les copolymères amphiphiles ont suscité un intérêt important de par leurs nombreuses applications[1] dans les domaines aussi variés que la détergence, la stabilisation d'émulsions et la délivrance de principes actifs. Ainsi, de manière sous-jacente, la synthèse de copolymères amphiphiles représente un enjeu majeur et ceci explique l'engouement pour la recherche de nouvelles voies de synthèse efficaces et innovantes.

L'élaboration de copolymères amphiphiles se serait avérée difficile sans la compréhension des polymérisations dites vivantes/contrôlées.[2] Outre le développement des polymérisations ioniques et par ouverture de cycle, ceci explique l'essor de la polymérisation radicalaire contrôlée (PRC) qui englobe notamment les techniques RAFT (*reversible addition-fragmentation chain transfer polymerization*), ATRP (*atom transfer radical polymerization*), NMP (*nitroxide-mediated polymerization*) et ITP (*iodine transfer polymerization*). Ainsi, maints travaux, axés sur ces différentes techniques de synthèse PRC, ont vu le jour. Au fils des années, le nombre de publications ayant attrait à ces techniques de polymérisation ne cesse de croitre comme le montre la **Figure 1**.[3]

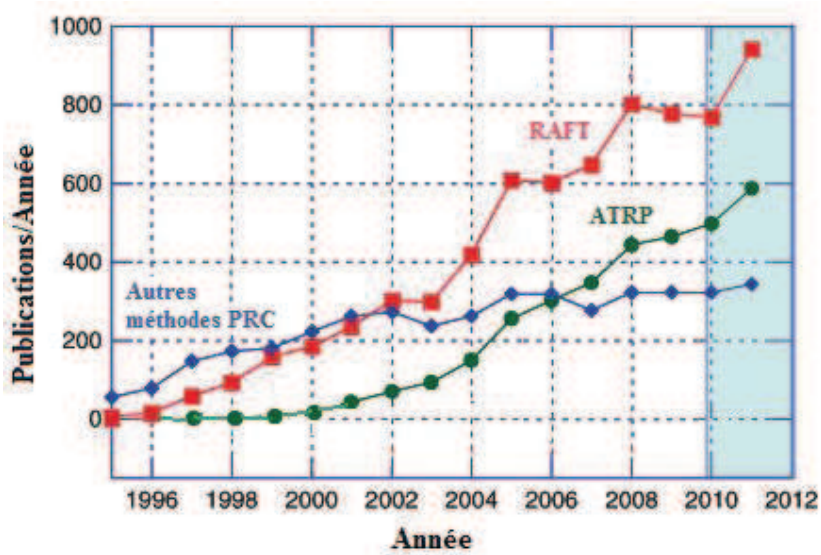


Figure 1 : Publications par année axées sur les différentes techniques PRC.[3]

Une récente méthode de PRC, dénommée polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (*reverse iodine transfer polymerization*, acronyme RITP), a été inventée par Patrick Lacroix-Desmazes et brevetée par la société SOLVAY.[4,5] Cette technique repose sur la génération *in situ* de l'agent de transfert iodé à partir de l'iode

moléculaire, évitant ainsi tout problème de stockage de l'agent de transfert iodé, souvent sensible à la température et aux rayons UV. Cette technique permet la polymérisation d'une large gamme de monomères tels le styrène, les acrylates, les méthacrylates et les halogénures de vinylidène. Ainsi, l'exploration de la synthèse de copolymères amphiphiles est aussi envisageable en utilisant la RITP.

L'objectif de cette thèse est d'évaluer le potentiel de la RITP pour la synthèse de copolymères amphiphiles qui pourront être cationiques, anioniques ou non ioniques (**Figure 2**).

Le premier chapitre est un état de l'art sur les copolymères amphiphiles en y détaillant les différentes catégories, les diverses voies de synthèse par polymérisation radicalaire vivante/contrôlée ainsi que leurs propriétés. Dans cette partie, une attention particulière est portée à la RITP en détaillant son mécanisme ainsi que les avantages de cette méthode.

Le deuxième chapitre décrit la synthèse d'homopolymères par RITP. La polymérisation de monomères activés, notamment le styrène, l'acrylate de méthyle et le méthacrylate de méthyle, y est abordée en investiguant des aspects tels la fonctionnalité en iode des chaînes polymères et le contrôle des masses molaires. En outre, la polymérisation d'un monomère non-activé, l'acétate de vinyle, y est également décrite avec une discussion sur les réactions secondaires inhérentes. Enfin, les cas de la synthèse de polymères à partir de monomères fonctionnels, à savoir le chlorométhylstyrène et l'acétate de *tert*-butyle y sont étudiés.

Le troisième chapitre traite de la synthèse de copolymères amphiphiles non ioniques à base de 2-méthyl-2-oxazoline (polystyrène-*b*-poly(2-méthyl-2-oxazoline) : PS-*b*-P(MOx)) par combinaison de la RITP et de la polymérisation cationique par ouverture de cycle (*cationic ring-opening polymerization*, acronyme CROP). La stratégie repose sur l'utilisation directe du polymère résultant de la RITP comme macroamorceur de CROP. Ici, l'enjeu est de montrer le potentiel de la RITP en l'associant à d'autres techniques de polymérisation vivante/contrôlée afin de concevoir des copolymères amphiphiles.

Le chapitre 4 concerne la synthèse de copolymères amphiphiles cationiques et anioniques par RITP pour le bloc hydrophobe, suivie de l'ITP pour le bloc hydrophile. Ainsi, deux cas de synthèse de copolymères amphiphiles à base de polystyrène-*b*-poly(chlorométhylstyrène) quaternisé (PS-*b*-$PCMS_+$) et de polystyrène-*b*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA^-) y sont présentés.

Finalement, dans le chapitre 5, les propriétés physico-chimiques des copolymères synthétisés dans les chapitres précédents (nonioniques, anioniques et cationiques) sont évaluées avec une ouverture sur une application qui associe le procédé sol-gel pour la conception de matériaux mésoporeux.

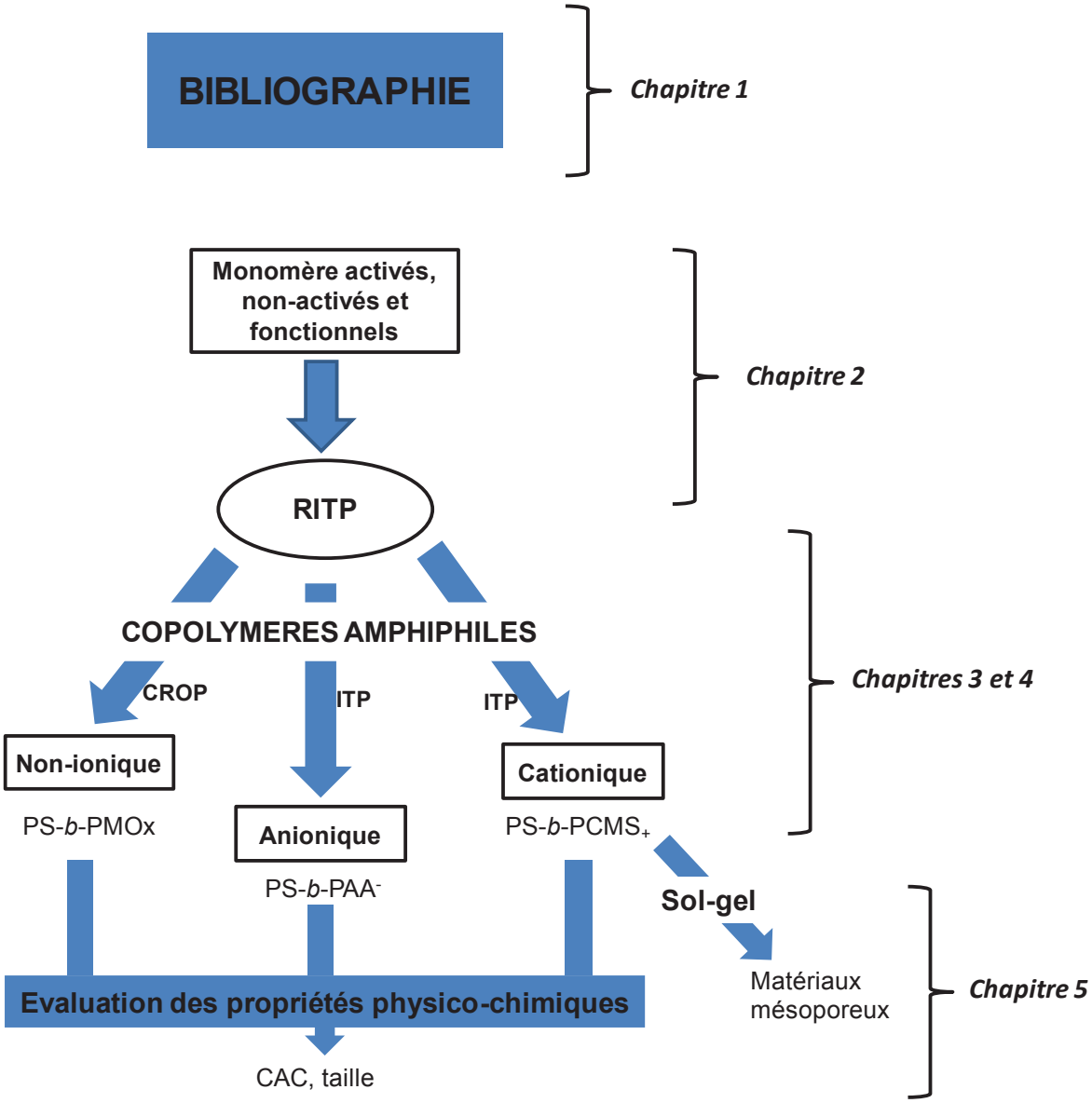


Figure 2 : L'agencement des différents chapitres de la thèse.

Références bibliographiques

1 Alexandridis, P., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **1996**, *1*, 490-501.
2 Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K., *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 93-146.
3 Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Aust. J. Chem.*, **2012**, *65*, 985-1076.
4 Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Otazaghine, B.; Boutevin, B., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2003**, *44*, 683-684.
5 Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B.; Bodard, V.; Kurowsky, V., FR2839724A1, 2003.

Chapitre 1

Etude bibliographique

1. Introduction

L'objectif de cette thèse est d'explorer le potentiel de la polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP pour *reverse iodine transfer polymerization*) pour la synthèse de copolymères amphiphiles. Au préalable, il convient d'exposer l'état de l'art ayant attrait à notre étude et d'identifier les moyens à mettre en œuvre pour atteindre notre objectif.

Dans un premier temps, les copolymères amphiphiles seront abordés du point de vue de leur structure chimique ainsi que de leurs différentes catégories d'appartenance. Une section sera consacrée à l'auto-organisation des copolymères amphiphiles et les propriétés qui en découlent. Enfin, les modes de caractérisation et en dernier lieu, les applications des copolymères amphiphiles feront l'objet de deux autres sections.

Comme une partie des travaux concerne la polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP pour *cationic ring-opening polymerization*), nous consacrerons une partie de ce chapitre aux polymérisations anionique et cationique avant d'exposer la CROP.

La RITP faisant partie des techniques de polymérisation radicalaire dite vivante/contrôlée (PRC), une partie bibliographique portée sur la polymérisation radicalaire conventionnelle, puis les concepts de PRC et les techniques qui s'y rattachent, seront traités. Parmi ces techniques, il y aura une plus grande focalisation sur la RITP qui est au cœur de cette thèse.

Enfin, une partie sera centrée sur la synthèse de copolymères amphiphiles, notamment par les méthodes de polymérisation vivante, puis par les méthodes PRC. Finalement, une autre section sera dédiée à la combinaison des méthodes de polymérisation.

2. Les copolymères amphiphiles

En chimie générale, le terme amphiphile[1], introduit par Paul Winsor (du grec "amphi" signifiant "double" et "phile", "qui aime") se dit d'une entité moléculaire constituée de groupements ayant des affinités opposées par rapport à un même solvant. Ce double caractère est étroitement lié aux fortes différences de polarité entre ces groupements. En milieu aqueux, les amphiphiles classiques, encore appelés tensioactifs (ou surfactifs)[2] sont composés d'une tête hydrophile et d'une ou de deux queue(s) hydrophobe(s) (lipophile(s)). La coexistence de ces deux parties antagonistes pour une même entité confère à la famille des amphiphiles des

propriétés caractéristiques en présence d'eau, à savoir l'adsorption aux interfaces,[3] l'auto-organisation en micelles (ou d'appellation plus fréquente : agrégats) ayant des géométries variables,[4] ainsi que l'agrégation dans des mésophases lyotropes à des concentrations élevées en tensioactifs.[5]

L'essor des polymères ou macromolécules[6] et des méthodes de polymérisation ont fait naturellement apparaitre la notion de copolymères ou de macromolécules amphiphiles[7] qui forment maintenant une famille à part entière. L'engouement pour les copolymères amphiphiles a débuté avec les premiers travaux réalisés par Strauss *et al.*[8,9] Leurs observations portaient sur les composés obtenus par quaternisation incomplète de la poly(2-vinyl pyridine) par les bromures d'alkyles. Elles visaient à étudier l'auto-organisation des polymères afin de mieux comprendre les propriétés des micelles de tensioactifs classiques. Ils sont également les premiers à avoir montré la capacité qu'ont ces polymères à solubiliser, en solution aqueuse, des substances hydrophobes aliphatiques ou aromatiques.

Les polymères amphiphiles sont caractérisés par la présence, dans leur structure, de groupements ou de parties peu polaires et hydrophobes. En présence d'eau, ces derniers ont tendance à s'associer en domaines. Ces associations peuvent être intermoléculaires et donner selon la structure et la taille des macromolécules mises en jeu, des solutions visqueuses, des gels ou encore des micelles. Dans d'autres cas, l'association est intramoléculaire par repliement des macromolécules sur elles-mêmes créant ainsi des micro-domaines hydrophobes de dénominations diverses : pseudo-micelles (par analogie aux micelles de tensioactifs), micelles intra-chaînes, micelles unimoléculaires (*unimer micelles*) *etc*. Les polymères qui les génèrent constituent alors la catégorie de polysavons (*polysoaps*).

Cependant jusqu'à maintenant, les études physico-chimiques engagées dans cette thématique montrent la difficulté de définir précisément la structure conformationnelle de ces macromolécules qui est conditionnée par de nombreux paramètres[10] dont les plus importants sont la balance hydrophile/hydrophobe, la solubilité et la densité des groupements hydrophobes.

2.1. Les architectures des copolymères amphiphiles

Les copolymères amphiphiles peuvent présenter différentes architectures.[11,12] Un copolymère amphiphile est avant tout un polymère issu de la copolymérisation d'au moins deux types de monomères, chimiquement différents, appelés co-monomères. Suivant la

manière dont les co-monomères sont répartis le long des chaînes macromoléculaires, les copolymères peuvent être classés en deux familles, à savoir les copolymères à structure homogène et ceux à structure hétérogène. Les premiers comportent en général une seule phase amorphe et ne forment donc pas de microstructures. Ils présentent en général une seule température de transition vitreuse (T_g), qui est intermédiaire à celles de chacun des homopolymères correspondants. Ce type de copolymère peut être (**Figure 1**) :

- statistique : constitué de macromolécules dans lesquelles la distribution des unités monomères obéit à des lois statistiques,
- alterné : composé de macromolécules comportant deux sortes d'unités monomères distribuées en alternance.

Copolymère statistique Copolymère alterné

Figure 1 : Les copolymères à structure homogène.

Les copolymères à structure hétérogène sont issus du greffage de chaînes d'un ou plusieurs homopolymère(s) de nature(s) différente(s) sur la chaîne principale (**Figure 2**). Ces copolymères comportent en général au moins deux phases amorphes ou cristallines et forment donc des microstructures.

Il est possible d'observer en général au moins deux températures de transition vitreuse (dans la mesure où il y a une ségrégation de phase entre les blocs hydrophile et hydrophobe), identiques à celles mesurées pour les homopolymères correspondants. Ces copolymères peuvent être :

- à blocs : constitués de blocs de différentes compositions connectés entre eux en séquences linéaires. Dans cette même catégorie, il existe des variantes tels les copolymères diblocs, triblocs qui sont des structures linéaires et les copolymères en étoile qui sont des structures ramifiées,
- à greffons : constitués de blocs connectés latéralement à la chaîne principale (squelette) et dont la composition est différente de celle-ci.

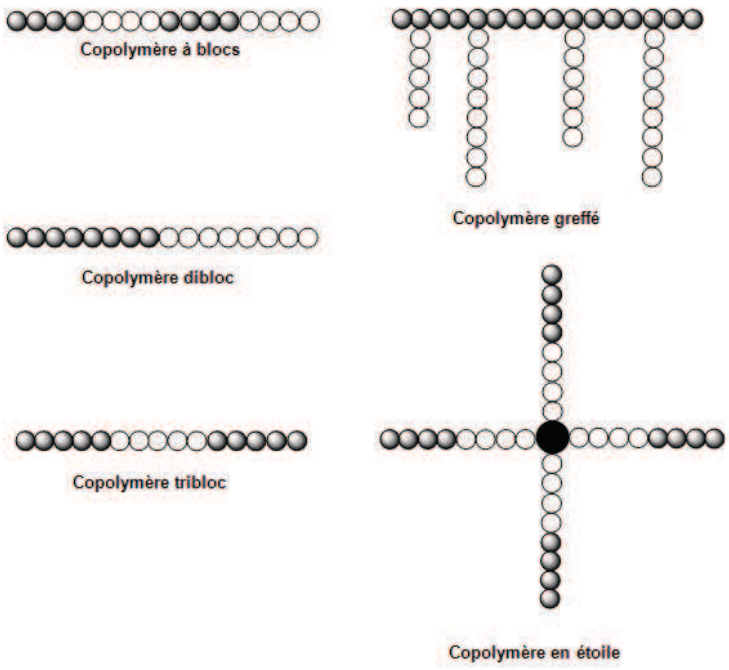
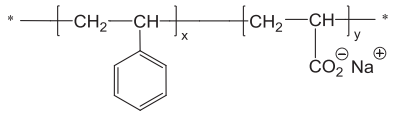


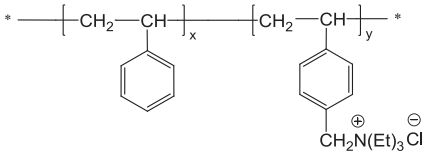
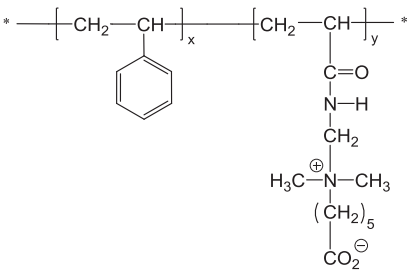
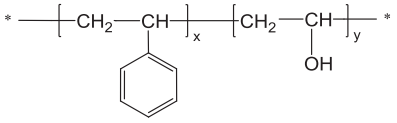
Figure 2 : Les copolymères à structure hétérogène.

2.2. Les catégories de copolymères amphiphiles

Classiquement, les tensioactifs macromoléculaires comportent une partie hydrophobe dont les plus courantes sont le poly(styrène), les poly(acrylate)s et les poly(méthacrylate)s (liste évidemment non-exhaustive). Ces tensioactifs sont répartis en plusieurs catégories qui dépendent le plus souvent de la nature du bloc hydrophile. Il existe quatre grandes catégories de copolymères amphiphiles : les anioniques, les cationiques,[13-15] les zwitterioniques (amphotères)[16] et les non-ioniques.[3,14] Le **Tableau 1** résume la classification des tensioactifs suivant la nature de la partie hydrophile et donne un exemple pour chaque catégorie.

Tableau 1 : Classification des tensioactifs suivant la nature de la partie hydrophile.

Partie hydrophobe	Partie hydrophile	Exemple
Poly(styrène)	**Anionique** – CO_2^- (carboxylates) – OSO_3^- (sulfates) – SO_3^- (sulfonates)	*Poly(acide acrylique)-b-Poly(styrène)*[15] 

Poly(acrylate)s	**Cationique** – $N^+(R)_nH_{(3-n)}$ (ammonium) – P^+R_3 (phosphonium)	*Poly(vinyl benzyl triéthylammonium))-b-Poly(styrène)*[15] 
Poly(méthacrylate)s	**Zwitterionique** – N^+//////CO_2^- (carboxybétaïnes) – N^+//////SO_3^- (sulfobétaïnes)	*Poly(styrène)-b-Poly(carboxybétaïne)*[16] 
	Non-ionique – OH (alcool) (ex : poly(alcool vinylique)) – polyéthers (ex : poly(oxyde d'éthylène) – poly(2-oxazoline)s	*Poly(styrène)-b-Poly(alcool vinylique)*[17] 

Un tensioactif anionique comporte une partie hydrophile comprenant des groupements chargés négativement. Les groupes fonctionnels correspondants sont principalement les carboxylates, les sulfates et les sulfonates.

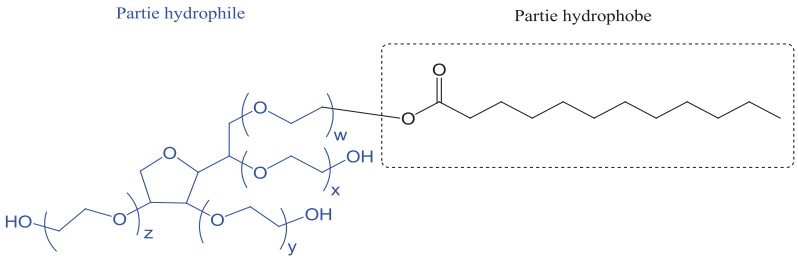
Si la partie polaire porte une charge positive, le tensioactif est dit cationique. Les sels d'ammonium quaternaire et les sels de phosphonium constituent des exemples de cette catégorie.

La partie polaire des tensioactifs zwitterioniques ou amphotères comportent deux groupements ioniques, l'un cationique et l'autre anionique, qui se neutralisent au pH isoélectrique. Ils sont par conséquent parfois classifiés comme non ioniques. Les copolymères à base de poly(carboxybétaïnes) et de poly(sulfobétaïnes) sont des exemples de tensioactifs zwitterioniques.

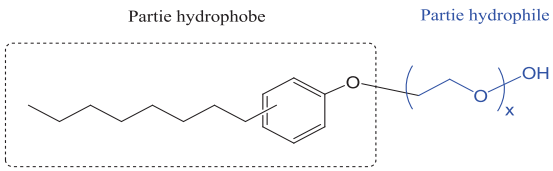
Dans le cas des tensioactifs non-ioniques, l'hydrophilie est apportée par des groupements fonctionnels non-chargés (par exemple : un groupement alcool). Nous

retrouvons aussi des copolymères amphiphiles non-ioniques dont la partie hydrophile peut être entre autres, des polyéthers (exemple : le poly(oxyde d'éthylène)) et les poly(2-oxazoline)s.

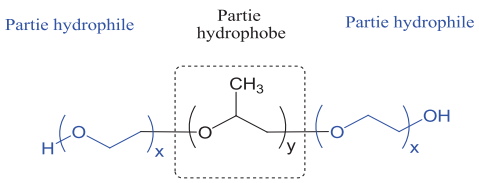
De nombreux tensioactifs non-ioniques sont commercialisés. Par exemple, les polysorbates (Tween®) comprennent une partie hydrophile à base de sorbitan polyéthoxylé et un ester d'acide gras comme partie hydrophobe.[18] La **Figure 3(a)** donne la structure d'un membre de cette famille : le Polysorbate 20 (Tween 20). Toujours dans la catégorie des copolymères amphiphiles commerciaux non-ioniques, nous retrouvons les nonylphénoléthoxylés (Tergitol)[19] (**Figure 3(b)**) et les poloxamers (Pluronics)[20] (**Figure 3(c)**). Le premier comprend une partie hydrophile poly(oxyde d'éthylène) et une partie hydrophobe nonylphénol. Quant aux poloxamers, ce sont des copolymères triblocs comportant une partie centrale à base de poly(oxyde d'éthylène) et des blocs terminaux hydrophobes poly(oxyde de propylène) (la structure inverse POE-*b*-PPO-*b*-POE est également commerciale).



(a) Polysorbate 20 (Tween 20)



(b) Ethoxylate de nonylphénol (Tergitol)



(c) Poloxamer (Pluronics)

Figure 3 : Structure de tensioactifs commerciaux.

2.3. Auto-organisation et propriétés des copolymères amphiphiles

Les copolymères amphiphiles peuvent s'auto-assembler en une grande variété de microstructures. Par rapport aux molécules amphiphiles de faibles poids moléculaires, les micro-phases formées par les copolymères amphiphiles sont thermodynamiquement et cinétiquement plus stables,[21] ouvrant ainsi la voie à une variété d'applications intéressantes.

Les copolymères diblocs amphiphiles constituent les entités les plus simples et qui sont les plus étudiées. En solution et en masse, ceux-ci s'organisent en micro-phases pour donner des structures ayant des morphologies différentes selon la taille des parties hydrophile et hydrophobe, la concentration en tensioactif, la température et la nature du solvant (**Figure 4**).[5]

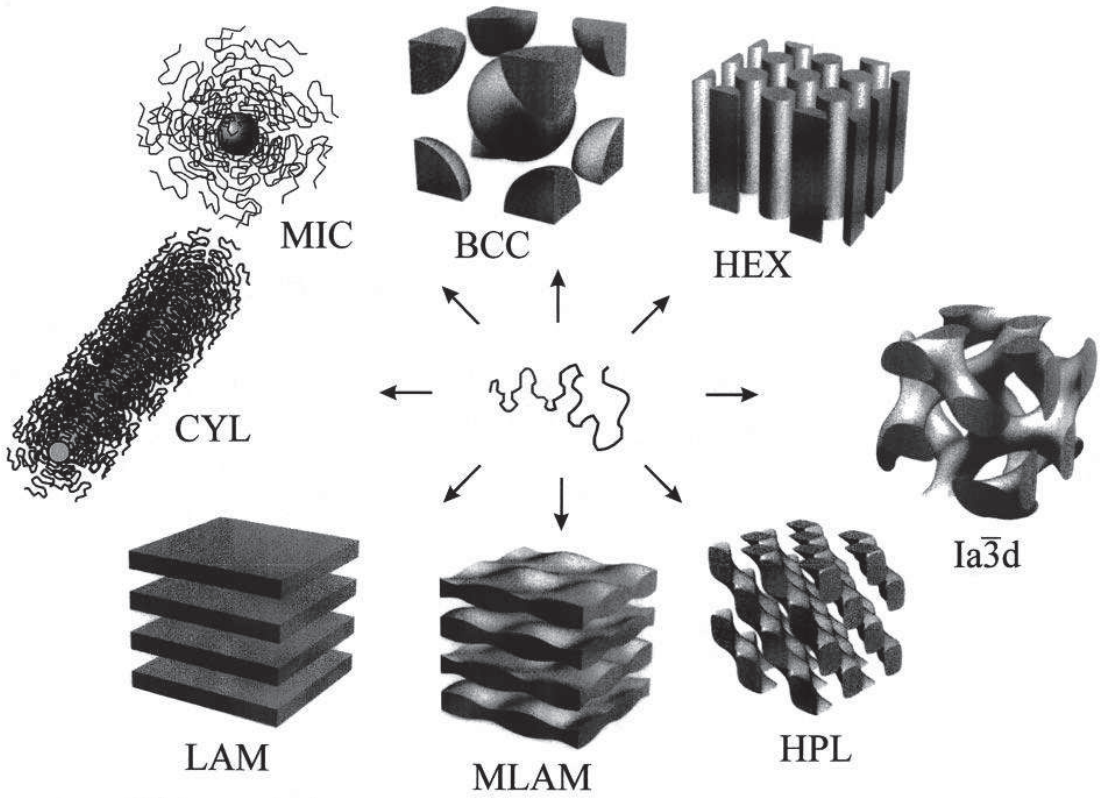


Figure 4 : Morphologies des microphases formées par des copolymères à blocs amphiphiles : body centered cubic (bcc) packed spheres (BCC), hexagonally ordered cylinders (HEX), gyroid (Ia3d), hexagonally perforated layers (HPL), modulated lamellae (MLAM), lamellae (LAM), cylindrical micelles (CYL), spherical micelles (MIC).[22]

La concentration en copolymères à blocs amphiphiles est un facteur important à prendre en compte.[23] Il existe une concentration caractéristique nommée concentration

micellaire critique (CMC) ou plus généralement concentration d'agrégation critique (CAC) dans le cas de tensioactifs macromoléculaires. En dessous de la CAC, des entités libres de copolymères, appelées unimères, sont présentes en solution. Au-dessus de la CAC, des agrégats (ou micelles) de copolymères (entités comprenant plusieurs unimères) sont formés suite à une auto-association des chaînes de copolymères. L'ordre de grandeur de la CAC pour les copolymères amphiphiles est de 10^{-6}-10^{-7} mol.L^{-1}, soit 10^{3} plus faible que les valeurs obtenues pour les tensioactifs moléculaires de faibles masses molaires.[24] La **Figure 5** décrit le processus d'auto-organisation des copolymères amphiphiles en solution depuis l'état d'unimères vers la formation de micelles ou agrégats.

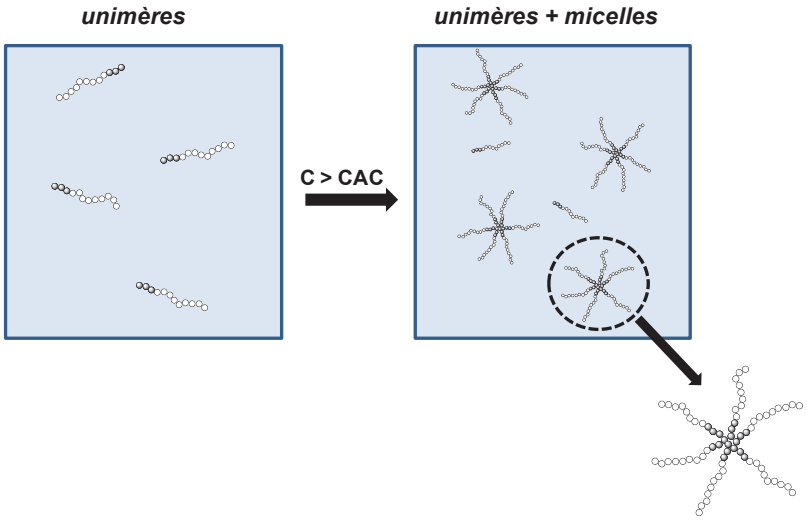


Figure 5 : Le processus d'auto-organisation des copolymères amphiphiles.

Il est intéressant de noter que la nature et la polarité du solvant ont une incidence sur le type de micelle formé, à savoir les micelles normales ou inverses (avec le bloc le plus polaire ou le bloc le plus apolaire respectivement pointant vers l'extérieur). Ainsi, afin de mettre en exergue l'influence de la nature du milieu sur le type de micelles formées, Tuzar et Kratochvil[25] se sont intéressés à la micellisation dans les milieux non-aqueux alors que Chu[26] et Alexandridis[7] se sont concentrés sur la micellisation en milieu aqueux. Il convient aussi d'évoquer l'activité de certains groupes de recherche pour le développement de copolymères possédant un caractère amphiphile, CO_2-phile et CO_2-phobe, ainsi que leur auto-organisation en milieu CO_2 dense.[27,28] Celui-ci est un excellent solvant alternatif, recyclable, peu coûteux et donc attractif pour la synthèse et/ou la fonctionnalisation de matériaux ainsi que pour la

décontamination d'effluents solides ou liquides, permettant de s'affranchir de l'utilisation de composés organiques volatils.[29]

Dans les milieux aqueux, la structure micellaire comprend typiquement un cœur hydrophobe insoluble et une couronne hydrophile soluble. La taille de ces structures varie généralement de 10 à 100 nm.[30] Un paramètre d'empilement de l'agrégation **p** décrit par Israelachvili *et al*.[31] permet de prédire la morphologie la plus favorable des micelles en solution. Ce paramètre **p** dépend de l'aire optimale de la partie hydrophile **a**, de la longueur de la chaîne hydrophobe **l** et du volume occupé par la chaîne hydrophobe **v** décrit par l'**équation 1**. La **Figure 6** représente la géométrie d'un copolymère à blocs amphiphile avec les attributions **a**, **v** et **l**.

$$p = \frac{v}{al} \text{ (équation 1)}$$

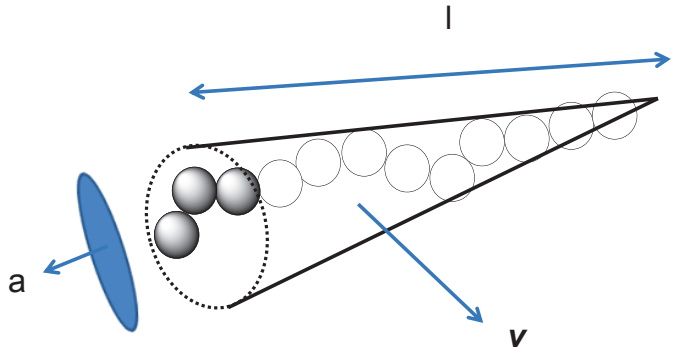
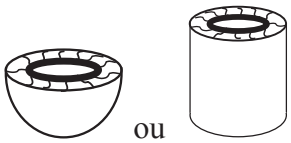


Figure 6 : Représentation géométrique d'un copolymère amphiphile.

Ainsi, selon la valeur de **p**, les micelles peuvent être de type sphérique, cylindrique, vésiculaire, tubulaire ou lamellaire.[31] Le **Tableau 2** indique la prévision de la morphologie des micelles selon la valeur de **p**.

Tableau 2 : Les différentes morphologies des micelles selon la valeur de p.

Valeur de p	Morphologie
$p \leq \frac{1}{3}$	Sphérique

$\frac{1}{3} \leq p \leq \frac{1}{2}$	Cylindrique
$\frac{1}{2} \leq p \leq 1$	Vésiculaire ou tubulaire  ou
$p \approx 1$	Lamellaire

2.4. Techniques de caractérisation des agrégats de copolymères amphiphiles

Les paramètres structuraux, appelés paramètres micellaires ou d'agrégation, permettent de caractériser les agrégats de copolymères amphiphiles.[4] Parmi ceux-ci, nous dénombrons le nombre d'agrégation (N_{ag}), les rayons hydrodynamiques (R_H), de giration (R_g) et de cœur (R_c) de l'agrégat ainsi que l'épaisseur de la couronne (L) qui sont représentés sur la **Figure 7**. N_{ag} correspond au nombre de copolymères amphiphiles dans un agrégat. R_H et R_g se réfèrent respectivement à la taille effective de la micelle détectée à partir de son mouvement brownien et à la moyenne quadratique des distances des unimères au centre de gravité de chaque micelle. R_c est la mesure du rayon occupé par les chaînes hydrophobes constituant le cœur de l'agrégat et L est associé à l'épaisseur de la couronne des chaînes hydrophiles. La somme de R_c et L donne la valeur du rayon de l'agrégat (R_H).

D'autres paramètres caractéristiques sont la concentration et la température d'agrégation critique (CAC et CAT), qui correspondent à la concentration et à la température auxquelles se forment les agrégats. La masse molaire moyenne en poids de l'agrégat (M_w), la morphologie de l'agrégat qui peut être, entre autres, sphérique, cylindrique ou lamellaire, le second coefficient du viriel (A_2) traduisant les interactions macromolécules-solvant, la taille de l'agrégat, la polydispersité en taille ainsi que la viscosité intrinsèque permettent aussi de

caractériser des agrégats de copolymères amphiphiles. Ces différents paramètres peuvent être déterminés par diverses techniques expérimentales comme résumées dans le **Tableau 3**.[4,32]

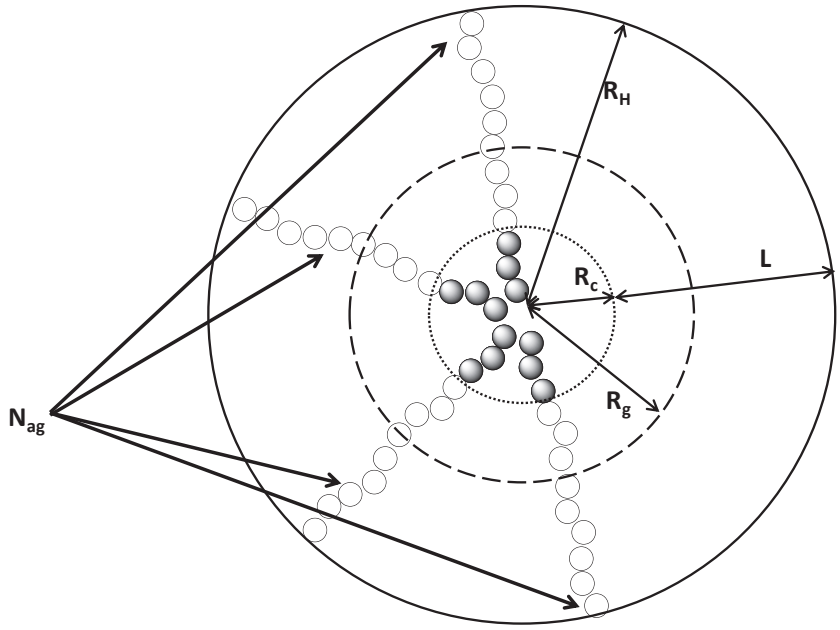


Figure 7 : Les paramètres d'agrégation de copolymères amphiphiles.

Tableau 3 : Les différentes techniques expérimentales associées aux mesures des paramètres micellaires.

Techniques expérimentales	Paramètres micellaires
Microscopie électronique à transmission	Morphologie, taille, polydispersité en taille
Diffusion des neutrons aux petits angles	R_H, R_c, L, M_w, N_{ag}
Diffusion des rayons X aux petits angles	
Diffusion statique de la lumière	R_g, A_2, M_w, CAC, N_{ag}
Diffusion dynamique de la lumière	R_H
Spectroscopie de fluorescence	CAC, CAT
Tensiométrie	CAC, CAT
Spectroscopie par résonance magnétique nucléaire dynamique des systèmes	CAC, CAT
Chromatographie d'exclusion stérique	R_H
Viscosimétrie	Viscosité intrinsèque, R_H

Pour la détermination de la CAC, les méthodes choisies dans le cadre de nos travaux sont la spectroscopie de fluorescence et la diffusion dynamique de la lumière (DDL). Par ailleurs, en ce qui concerne la mesure de la taille des agrégats (rayon hydrodynamique) et de

la dispersité en taille, la DDL sera adoptée. Une brève description de ces deux méthodes est donnée dans le chapitre 5 du manuscrit de thèse.

2.5. Applications des copolymères amphiphiles

Dans le domaine biomédical, les copolymères amphiphiles sont grandement utilisés sous forme de micelles comme systèmes de transport et de relargage ciblé de principes actifs. Pour cela, ils doivent répondre à certains critères de taille, de biocompatibilité et de biodégradabilité.[33-35] Les micelles de copolymères amphiphiles agissent comme des micro-conteneurs dans lesquels peuvent être solubilisés les principes actifs.

Dans les procédés de polymérisation en milieu dispersé,[36,37] les copolymères amphiphiles sont utilisés comme tensioactifs voire comme semences pour fixer le nombre de particules de latex, ce qui permet de s'affranchir de l'étape de nucléation.

Dans les procédés sol-gel, les copolymères amphiphiles sont utilisés comme gabarits (ou «*templates*»)[38,39] pour la conception de matériaux mésoporeux qui offrent une surface spécifique élevée (>500 $m^2.g^{-1}$).

3. Les méthodes de polymérisation

3.1. La polymérisation ionique

3.1.1. La polymérisation anionique

Historiquement, le développement des copolymères à blocs dans les applications industrielles a accompagné les progrès des méthodes de polymérisation par voie anionique dans les années 1960-1970. Depuis cette époque, les techniques de polymérisation ont constamment progressé. Une polymérisation par voie anionique[40,41] permet de contrôler la croissance des chaînes et leur architecture par : (1) une phase d'amorçage efficace et rapide de toutes les chaînes ; (2) la croissance simultanée de toutes les chaînes (amorçage rapide par rapport à la propagation), la réaction s'arrêtant quand tous les monomères sont consommés ; (3) la suppression des réactions de terminaison et de transfert qui sont communes dans les polymérisations radicalaires classiques (décrites dans la section 3.2). Le mécanisme simplifié de la polymérisation anionique est donné dans la **Figure 8** où A correspond à l'amorceur et M au monomère.

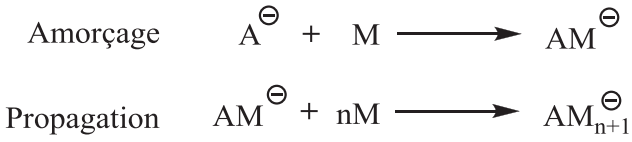


Figure 8 : Mécanisme simplifié de la polymérisation anionique.

Le produit d'une polymérisation anionique se caractérise par une distribution en masse très étroite (I_p<1,05 au laboratoire, 1,2/1,5 en production industrielle). Le caractère vivant de la polymérisation permet d'enchaîner la synthèse de blocs successifs par ajout séquentiel de monomères et ainsi d'obtenir des architectures bien définies. La réaction a lieu dans un solvant apolaire en absence de traces d'eau ou autres impuretés qui peuvent causer des réactions de terminaison. Il faut veiller à ce que les monomères soient eux aussi exempts d'impuretés.

Les amorceurs sont très souvent des composés organolithiens. La quantité d'amorceur fixe le nombre de chaînes actives, et la concentration en monomères détermine la masse molaire des chaînes synthétisées. Lorsque tous les monomères sont consommés, la réaction s'arrête mais les chaînes demeurent actives. Il est alors possible d'ajouter les monomères d'une autre espèce chimique ce qui permet de générer un nouveau bloc. L'ajout d'un agent de terminaison (ex : espèce protonée, comme un alcool) permet de désactiver les chaînes. L'étape de désactivation avec un agent de terminaison fonctionnel est souvent mise à profit pour fonctionnaliser les chaînes *via* par exemple une substitution nucléophile).

Les monomères polymérisables par voie ionique sont de type vinylique porteur d'un substituant à effet mésomère ou inductif attracteur permettant de diminuer la densité électronique de la liaison π tels les styréniques, les acrylates, les méthacrylates et les cyanoacrylates. L'autre catégorie de monomères est représentée par les diènes tels que le butadiène et l'isoprène, précurseurs d'élastomères.

3.1.2. La polymérisation cationique

La polymérisation cationique[42] est aussi une polymérisation vivante. Elle est caractérisée par la mise en jeu d'espèces propageantes électrophiles. Dans la **Figure 9** est reporté le mécanisme associé où A représente l'amorceur et M le monomère.

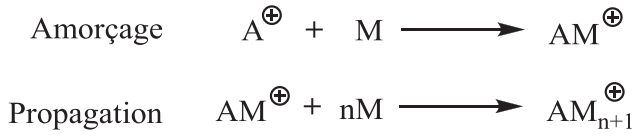


Figure 9 : Mécanisme simplifié de la polymérisation cationique.

Les principaux réactifs capables d'agir en tant qu'amorceurs sont notamment les composés organométalliques tels $SnCl_4$ ou encore BF_3, les acides protoniques, les halogénures inorganiques et les sels organiques. Les monomères polymérisables en polymérisation cationiques sont l'isobutylène, les éthers vinyliques et dans une moindre mesure le styrène.

La polymérisation cationique est insensible vis-à-vis de l'oxygène, ce qui permet de s'affranchir des procédés de dégazage du milieu réactionnel. Cependant, des impuretés nucléophiles (ex : eau) présents dans le milieu sont responsables d'une terminaison précoce. L'inconvénient du système cationique reste en général sa forte propension aux réactions parasites (ex : réactions de transfert du proton en béta aux monomères, aux contre-ions ou aux espèces basiques présentes dans le milieu)[43] et sa faible réactivité en comparaison au système radicalaire.

3.1.3. La polymérisation par ouverture de cycle (ROP)

La polymérisation par ouverture de cycle (ROP pour *ring-opening polymerization*) a été initialement présentée par Carothers *et al.*[44-46] dans les années 30, avec les lactones et les carbonates. La polymérisation par ouverture de cycle est une polymérisation durant laquelle un monomère cyclique conduit à une unité monomère qui est acyclique ou contient moins de cycle que le monomère. Elle est une forme de polymérisation en chaîne qui a lieu généralement par polymérisation ionique. Quand le site actif de la chaîne de propagation est un carbocation, la polymérisation sera nommée polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP pour *Cationic Ring-Opening Polymerization*). Quand ce site actif est un carbanion, la polymérisation sera nommée polymérisation anionique par ouverture de cycle (AROP pour *Anionic Ring-Opening Polymerization*). Le **Tableau 4** donne quelques exemples de familles de polymères formés par processus ROP.

Tableau 4 : Les familles de polymères synthétisés par polymérisation par ouverture de cycle (ROP).

Famille de polymère	Monomère cyclique	Exemple de polymère	Exemple de monomère	Type de ROP
Polyamides	Lactames	PA 6 : Poly(caprolactame)	Caprolactame	AROP/CROP
		PA 12: Poly(lauroamide)	Lauryllactame	AROP
Polyesters	Lactones	PCL : Poly(caprolactone)	Caprolactone	CROP
		PLA : Acide poly(lactique) (poly(lactide))	Lactide	CROP
Polyéthers	Éthers cycliques	POE : Poly(oxyde d'éthylène)	Oxyde d'éthylène	AROP
		PPG : Poly(propylène glycol)	Oxyde de 1,3-propylène	AROP
		PTMG : Poly(tétraméthylène glycol)	Tétrahydrofurane	CROP
Polyalcadiènes	Cycloalcènes	Poly(acétylène)	Cyclooctatétraène	AROP
Polyoxazolines	Oxazolines	PMOx : Poly(2-méthyl-2-oxazoline)	2-méthyl-2-oxazoline	CROP

3.1.4. La polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP)

Dans notre travail, nous nous sommes particulièrement intéressés aux poly(oxazolines)s. Elles trouvent de nombreux développements dans le domaine biomédical.[47-50]

Les travaux sur les poly(oxazolines)s sont essentiellement axés sur la polymérisation des 2-oxazolines substituées en position 2 (2-R-2-oxazoline),[47,51-53] les monomères substitués en position 4 et 5 étant plus difficiles à polymériser.[53] Les 2-R-2-oxazolines peuvent être synthétisées facilement par des réactions de type condensation d'un nitrile primaire et de l'aminoéthanol.[47] Les monomères 2-méthyl-, 2-éthyl-, 2-isopropyl- et 2-phényl-2-oxazoline sont accessibles commercialement.

La polymérisation des 2-R-2-oxazolines s'effectue par un processus de CROP selon deux mécanismes possibles : ionique et covalent (**Figure 10**). L'étape d'amorçage conduit d'abord à la formation d'une espèce ionique (oxazolinium) susceptible de se transformer en espèce covalente. L'étape de propagation, ionique ou covalente, permet ensuite la croissance des chaînes.

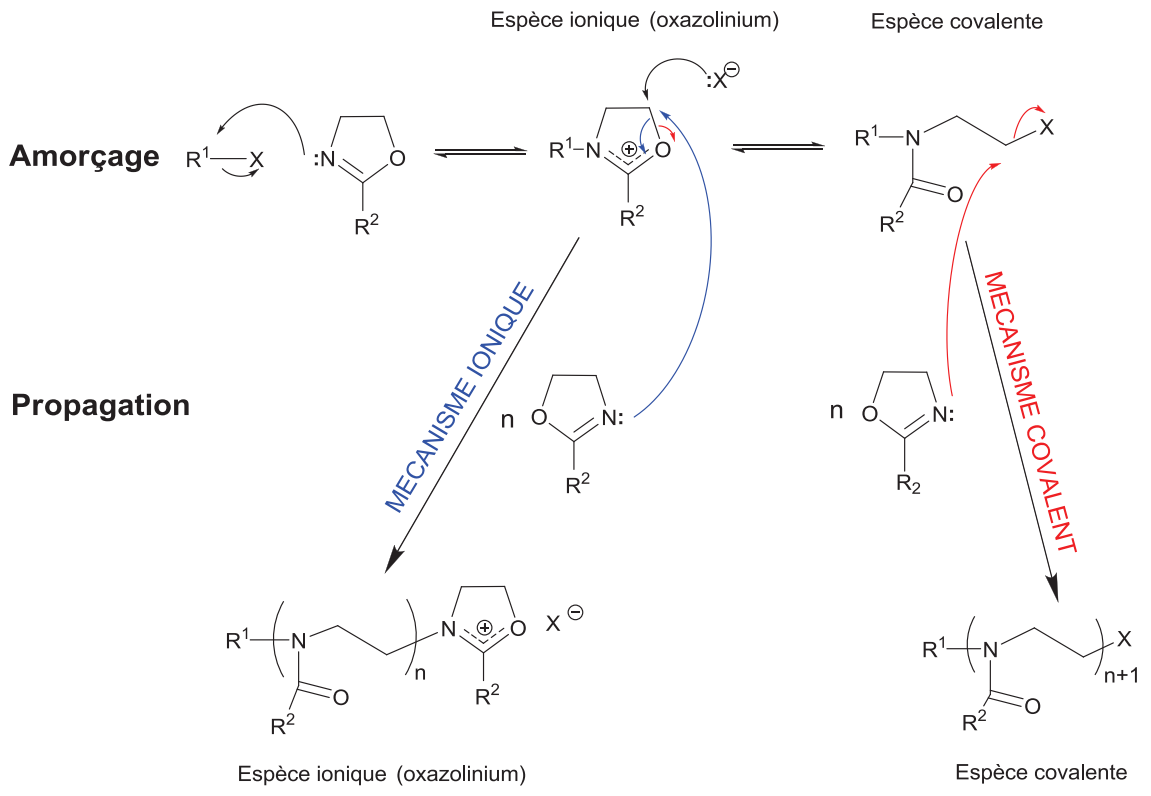


Figure 10 : Les deux modes de polymérisation des 2-oxazolines.

La nature des groupements R^1, X et R^2 joue un rôle prépondérant sur la nature du mécanisme mis en jeu. En général, les amorceurs sont de type tosylate (TsO), triflate (TfO) ou halogénure (Cl, Br, I).[47,54,55] Les amorceurs les plus fréquemment utilisés sont le tosylate et le triflate de méthyle, le chlorure et le bromure de benzyle et l'iodure de méthyle. Lors de l'étape d'amorçage, ces amorceurs génèrent des contre-ions : X^- à caractère nucléophile. La compétition nucléophile entre l'ion X^- provenant de l'amorceur et le monomère détermine le type de mécanisme mis en jeu. Si X^- est plus nucléophile que le monomère, le mécanisme covalent est favorisé. Dans le cas inverse, le mécanisme ionique est le plus probable. Un classement de la nucléophilie des contre-ions X^- par rapport à celle de différents monomères (**Figure 11**) permet de prévoir le mécanisme préférentiel de la CROP : de type ionique, covalent ou une coexistence des deux.

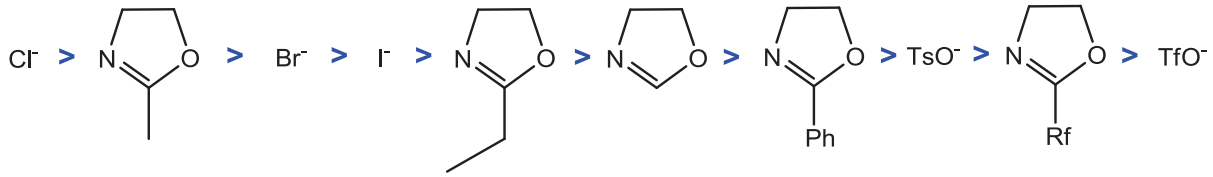


Figure 11: Ordre de nucléophilie de quelques monomères 2-R-2-oxazoline et des contre-ions provenant des amorceurs.[47]

On peut distinguer plusieurs cas selon le caractère nucléophile du monomère et du contre-ion généré après réaction de l'amorceur avec la première unité monomère (**Tableau 5**)[47] :

- lorsque la nucléophilie de X^- est plus important que celle du monomère, comme dans le cas du Cl^- (produit à partir d'amorceurs de type chlorure d'alkyle) et du 2-méthyl-2-oxazoline (MOx), une espèce propageante covalente est formée. Ainsi, un mécanisme de polymérisation de type covalent est attendu,
- dans le cas inverse (*i.e.* la nucléophilie du monomère est plus importante que celle de X^-), une espèce propageante ionique (cationique) est générée. Le mécanisme de polymérisation est alors de type ionique. Ceci est le cas de la polymérisation de la MOx en présence d'amorceurs de type iodure d'alkyle (R-I), bromure d'alkyle, tosylate d'alkyle (ROTs) et triflate d'alkyle (ROTf) apportant les ions I^-, Br^-, TsO^- et TfO^- respectivement,
- la coexistence des mécanismes ionique et covalent a lieu pour d'autres monomères tels que la 2-oxazoline non-substituée, la 2-éthyl-2-oxazoline et le 2-phényl-2-oxazoline. La nature du solvant pourra favoriser un mécanisme par rapport à l'autre,
- les monomères de très faible nucléophilie comme la 2-perfluoroalkyl-2-oxazoline ne peuvent pas être polymérisés par CROP en présence d'amorceurs chlorés ou bromés.

Il est important d'appréhender les réactions de transfert susceptibles d'intervenir lors de la CROP des 2-R-2-oxazolines. Ces réactions de transfert sont peu explicitées dans la littérature. Cependant, Litt *et al.*[56] ont proposé un mécanisme de réactions de transfert au monomère dans le cadre de la polymérisation des 2-R-2-oxazolines porteurs d'un groupement CH_2-R en position α du cycle (**Figure 12**). Cette étude a démontré que le carbone en α du cycle oxazoline est porteur de protons acides, labiles et constitue donc le site le plus favorable aux réactions de transfert. Un monomère peut ainsi occasionner l'abstraction d'un proton en bêta du carbocation de l'espèce propageante. Par conséquent, une chaîne polymère inactive

est formée ainsi qu'un monomère chargé positivement (**Figure 12**). Ce dernier peut amorcer une nouvelle chaîne polymère qui sera de plus faible masse molaire que celle des chaînes amorcées au début de la polymérisation. En conséquence, les valeurs des indices de polymolécularité sont élevées et le contrôle de la masse molaire est difficile.

Tableau 5: Nature du mécanisme CROP en fonction de la nature du monomère 2-R-2-oxazoline et du contre-ion X^- provenant de l'amorceur.[47]

monomères	contre-ions, X^-				
	Cl^-	Br^-	I^-	TsO^-	TfO^-
	covalent	ionique	ionique	ionique	ionique
	covalent	ionique et covalent	ionique et covalent	ionique	ionique
	covalent	covalent	ionique et covalent	ionique	ionique
Ph	-	covalent	ionique et covalent	ionique	ionique
Rf	-	-	covalent	covalent	ionique

nucléophilie (contre-ions, X^-) : Cl^- → TfO^-

nucléophilie (monomères) : ↑

Figure 12 : Réaction de transfert au monomère.

Les limitations des masses molaires associées aux réactions de transfert lors de la CROP représentent un élément à prendre en considération lors de la synthèse de copolymères

amphiphiles à base de 2-R-2-oxazolines. Dans le cas de la CROP de la MOx, la présence des réactions de transfert limite la masse molaire à 12700 g.mol^{-1}.[57]

Wiesbrock *et al.* ont consacré une étude sur une méthode de polymérisation utilisant des micro-ondes,[58] offrant la possibilité d'augmenter le degré de polymérisation de divers poly(2-R-2-oxazoline)s de l'ordre de 400 pour la poly(2-éthyl-2-oxazoline) et 375 pour la poly(2-phényl-2-oxazoline). Dans le cas du poly(2-nonyl-2-oxazoline) et du poly(2-méthyl-2-oxazoline), le degré de polymérisation plafonne à 100. Il s'avère donc qu'il est très difficile d'obtenir une P(MOx) de façon contrôlée avec des degrés de polymérisation supérieurs à 100, soit une masse molaire de 8500 g.mol^{-1}.

Le solvant et la température de polymérisation sont deux autres paramètres à considérer dans le cadre de la CROP des 2-R-2-oxazolines et la synthèse de copolymères amphiphiles. Les solvants les plus utilisés sont polaires et aprotiques comme l'acétonitrile, le dichlorométhane, le diméthylformamide et le diméthylacétamide.[47] Quant à la température[47] de la CROP, elle doit être supérieure à 40°C pour permettre l'ouverture du cycle contrairement à la polymérisation cationique classique (acyclique) qui nécessite une faible température de réaction pour éviter les réactions de transfert.

3.2. La polymérisation radicalaire

3.2.1. La polymérisation radicalaire conventionnelle

La littérature est particulièrement abondante sur la polymérisation radicalaire conventionnelle qui s'avère être grandement utilisée de nos jours dans l'industrie de part sa facilité de mise en œuvre et ses attraits économiques. Dans les années 1930, les théories relatives à la polymérisation radicalaire conventionnelle ont été, entre autres, développées par H. Staudinger, G.V Schulz, P.J Flory. Toutefois, pendant cette période, le mécanisme et la cinétique de la polymérisation radicalaire conventionnelle étaient incertains. En 1937, Flory décrit le mécanisme de polymérisation des composés vinyliques comme une réaction en chaîne avec la participation de radicaux libres.[59] Il postula que deux chaînes actives en croissance ne peuvent se terminer que par des réactions de combinaison bimoléculaire et de dismutation. De nos jours, le mécanisme complet de ce type de polymérisation est décrit selon la **Figure 13**.

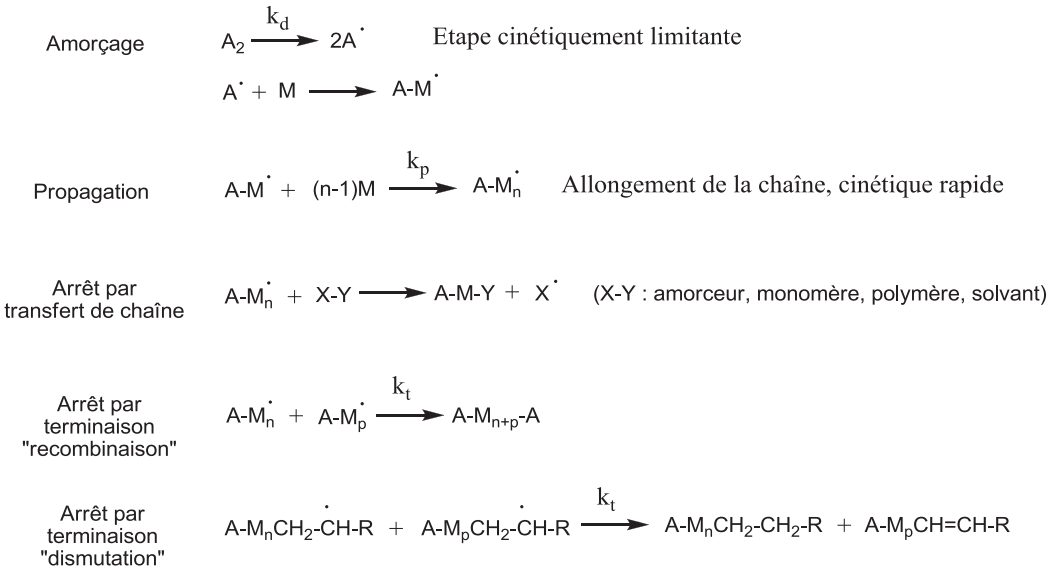


Figure 13 : Mécanisme de la polymérisation radicalaire conventionnelle.

Il s'établit entre 1000 et 10000 réactions primaires pendant la durée de vie d'un radical (typiquement 0,1 seconde). De manière générale, celles-ci comprennent une étape d'amorçage cinétiquement limitante pour donner des radicaux libres. La constante de vitesse de l'amorçage est de l'ordre de 10^{-4} à 10^{-5} s^{-1}.[60] Ces radicaux libres vont ensuite réagir avec le monomère (représenté M) pour donner l'espèce A-M$^{\bullet}$ (où A représente le fragment amorceur). Une étape de propagation s'ensuit pour permettre l'ajout de monomères aux unités amorcées et ainsi assurer la croissance des chaînes. La valeur de la constante de vitesse associée à cette étape de propagation se situe dans l'intervalle de 10^2 à 10^4 L mol^{-1} s^{-1}.[60] La taille de la chaîne est déterminée par la terminaison qui se fait par la réaction de deux radicaux macromoléculaires. Cette réaction peut être soit une recombinaison conduisant à une très longue chaîne macromoléculaire soit une dismutation. La dismutation conduit à deux chaînes macromoléculaires, l'une contenant une extrémité de chaîne saturée et l'autre contenant une extrémité de chaîne insaturée. L'ordre de grandeur de la valeur de la constante de vitesse de la terminaison se trouve dans la gamme de 10^6 à 10^8 L mol^{-1} s^{-1}.[60] Notons qu'il est possible d'avoir une étape de transfert de chaîne par des espèces telles que le monomère ou le solvant, ce qui conduit à un arrêt de la polymérisation pour le macro-radical.

Ainsi, en polymérisation radicalaire conventionnelle, des masses molaires en nombre élevées comprises typiquement entre 50 000 et 1000 000 $g.mol^{-1}$ et des indices de polymolécularité supérieurs à 1,5 (terminaison par recombinaison) ou 2 (terminaison par dismutation) sont obtenus.

3.2.2. La polymérisation radicalaire contrôlée (PRC)

Il y a un peu plus d'une dizaine d'années est apparue une nouvelle forme de polymérisation appelée polymérisation radicalaire contrôlée (PRC),[61,62] (terme recommandé par IUPAC : *reversible deactivation radical polymerization*[63]) qui permet un contrôle des masses molaires grâce à un équilibre dynamique entre une espèce active et une espèce dormante (**Figure 14**). Ainsi, la synthèse de polymères et copolymères à architecture contrôlée qui connaît de nos jours un regain d'intérêt considérable en raison du potentiel technologique des matériaux dérivés, est rendue possible par la PRC. Non seulement la synthèse de copolymères statistiques,[64] à blocs[65] et greffés[66] est envisageable par le biais de la PRC, mais aussi des structures plus complexes comme des structures en étoile et des dendrimères[67] peuvent être obtenues.

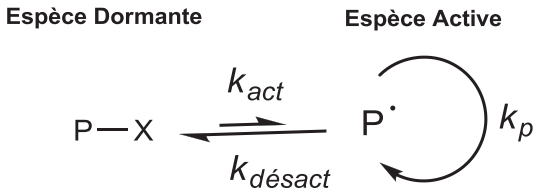


Figure 14 : Principe du contrôle d'une polymérisation radicalaire.

Parmi les procédés de PRC les plus décrits, citons les techniques NMP[68] (*nitroxide-mediated polymerization*) et ATRP[69] (*atom transfer radical polymerization*) dont l'équilibre dynamique entre espèces active/dormante est basé sur une terminaison réversible. Cet équilibre peut aussi être apporté par une réaction de transfert réversible, dite de transfert dégénératif comme dans le cas du procédé RAFT[70] (*reversible addition fragmentation transfer polymerization*) et de l'ITP[71] (*iodine transfer polymerisation*). Le procédé RTCP[72-74] (*reversible chain transfer catalysed polymerization*) combine la possibilité de terminaison réversible et de transfert réversible. Le **Tableau 6** regroupe les différents équilibres mis en jeu dans chaque technique sus-mentionnée.

Plusieurs critères permettent de dire qu'une polymérisation radicalaire est contrôlée, d'un point de vue expérimental :

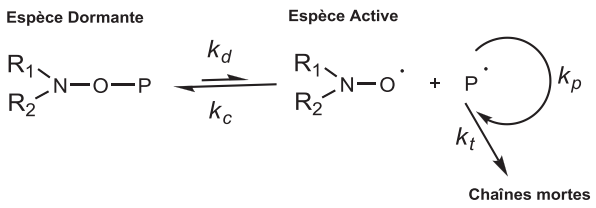
- a) Une évolution linéaire de la masse molaire moyenne en nombre, M_n en fonction de la conversion en monomère (ce qui traduit principalement un amorçage rapide par rapport à la croissance des chaînes). b) Une bonne correspondance avec la masse

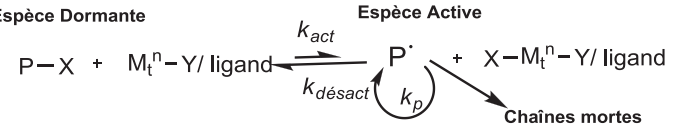
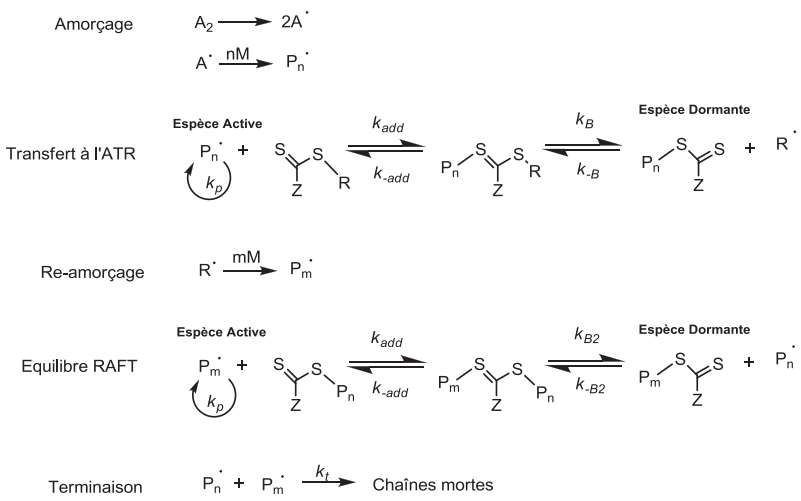
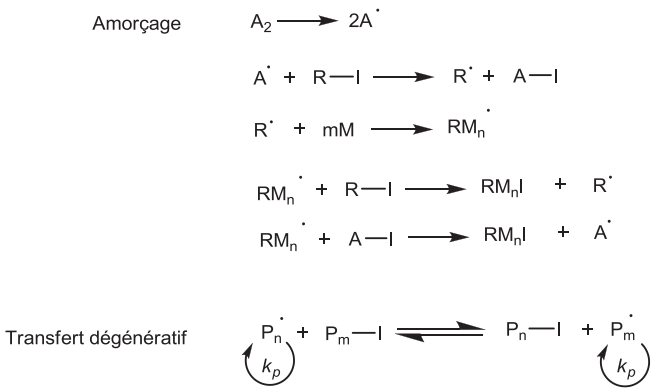
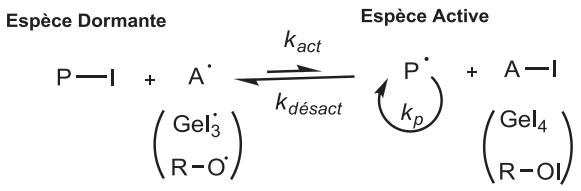
théorique donnée par l'**équation 2** (ce qui indique une efficacité d'amorçage proche de l'unité),

$$M_{n\ théorique} = \frac{m_{monomère}}{n_{agent\ de\ contrôle}} \times conversion + M_{agent\ de\ contrôle} \quad \text{(équation 2)}$$

- De faibles indices de polymolécularité ($I_p = \frac{M_w}{M_n}$), en général inférieurs à 1,5, ce qui traduit une faible longueur cinétique de chaîne (par rapport à la longueur totale visée ou masse molaire visée) entre une étape d'activation (chaîne propageante) et une étape de désactivation (chaîne dormante). Cependant, il faut noter que dans le cas de certains procédés comme l'ITP, l'indice de polymolécularité s'avère être souvent plus important en raison de la constante de transfert dégénératif qui est plus faible qu'en RAFT par exemple, ce qui ne remet pas en question le caractère vivant de la polymérisation,
- Un caractère vivant du polymère synthétisé manifesté par la présence de fonction réactivable en bout de chaîne. La nature vivante des chaînes permet de les utiliser comme des macro-agents de contrôle pour permettre le redémarrage de la polymérisation en présence d'ajout de monomère : extension de chaîne ou formation de copolymères à blocs.

Tableau 6 : Les différentes techniques PRC et leur équilibre mis en jeu.

Technique PRC	Equilibre mis en jeu
NMP	

ATRP	
RAFT	
ITP	
RTCP	

Bien que ces techniques de polymérisations sus-mentionnées aient de forts potentiels dans la synthèse de copolymères amphiphiles, elles comportent toutefois chacune des inconvénients spécifiques non-négligeables qui sont exposés dans le **Tableau 7**.

Tableau 7 : Les inconvénients des différentes techniques PRC.

Technique PRC	Inconvénients
NMP	- Nécessite de travailler à des températures relativement importantes, généralement supérieures à 100°C, ce qui constitue un inconvénient majeur surtout quand on veut travailler en milieu aqueux, - Coûts élevés des agents de contrôle.
ATRP	- Difficultés à contrôler la polymérisation de certains monomères fonctionnels comportant par exemple des fonctions acides et phosphorées, - Présence du système catalytique utilisé (organométallique) dans le matériau final.
RAFT	- Agents de transfert peu disponibles commercialement à large échelle, couteux lorsqu'ils sont accessibles sur le marché, comportant souvent des impuretés malodorantes (soufrées), - Une faible quantité de chaînes mortes est inévitablement obtenue par ce procédé, - Polymères colorés en raison du chromophore (groupe di- ou trithio carbonyle en extrémité de chaîne).
ITP	- Faible stabilité des agents de transfert utilisés (clivage de la liaison C-I). Ainsi, il faudrait trouver les bonnes conditions de stockage de ces agents de transfert.
RTCP	- Utilisation d'un catalyseur qui est présent dans le matériau final.

Il est donc impératif de trouver de nouvelles voies de synthèse : efficaces et économiquement viables dans l'optique d'une alternative aux méthodes PRC actuelles dont les inconvénients sont mentionnés ci-dessus. Lacroix-Desmazes *et al.*[75-77] ont proposé un

nouveau procédé, basé sur la réaction directe des radicaux avec l'iode moléculaire I_2, nommé RITP (*reverse iodine transfer polymerization*).

3.2.3. La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP)

La RITP[75,78-80] est une technique de PRC simple, robuste (peu sensible à la présence d'impuretés), efficace, applicable à une large gamme de monomères et compatible avec de nombreux procédés homogènes et hétérogènes comme la polymérisation en émulsion.[78-82] Le principe de la RITP repose sur la génération *in-situ* de l'agent de transfert iodé R-I. Ce dernier est formé par le biais de la réaction entre l'iode moléculaire I_2 ou ses précurseurs (par exemple NaI) et les espèces radicalaires, ce qui permet de s'affranchir de la synthèse, souvent complexe, des agents de transfert utilisés en ITP classique. La RITP (voir le mécanisme **Figure 15**) comprend une période d'induction (ou d'inhibition) pendant laquelle I_2 est consommé dans le milieu réactionnel. Pendant cette période, des agents de transfert iodés sont obtenus à partir des radicaux issus de l'amorceur. Il faut noter que le monomère n'est presque pas consommé pendant cette période d'induction.

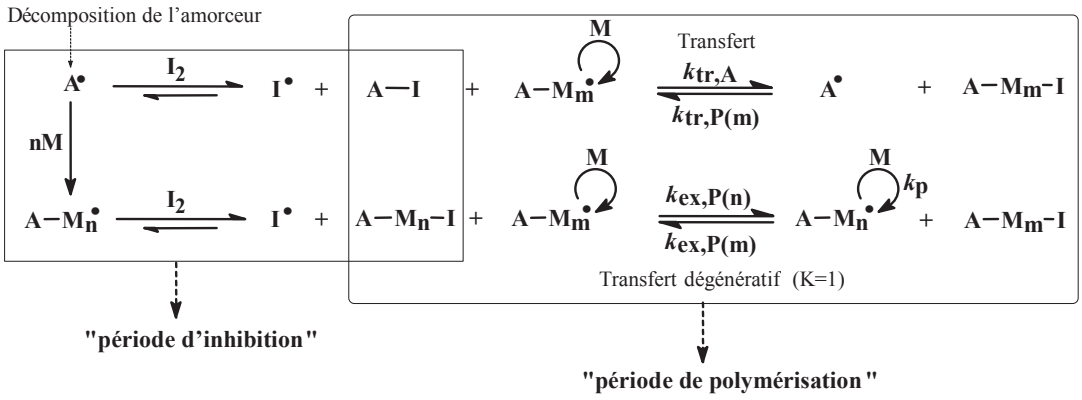


Figure 15 : Mécanisme de la RITP.

Le temps d'inhibition théorique dans le cas où la conversion en monomère reste faible tout en visant un degré de polymérisation élevé[83] est donné par l'**équation 3** avec $[I_2]_0$ correspondant à la concentration initiale d'iode moléculaire, f le facteur d'efficacité de l'amorceur, $[\text{amorceur}]_0$ la concentration initiale d'amorceur et $k_{d,\text{amorceur}}$ la constante de dissociation de l'amorceur.[78] (Rem : le temps d'inhibition est plus court dans le cas du styrène qui forme un complexe avec l'iode[84]).

$$t_{inhibition} = -\frac{Ln\left[1-\frac{[I_2]_0}{f\times[amorceur]_0}\right]}{k_{d,amorceur}} \text{ (équation 3)}$$

A la fin de la période d'inhibition, quand tout l'iode est consommé, commence la période de polymérisation. Un équilibre de transfert dégénératif entre les espèces actives et les espèces dormantes iodées régit alors la polymérisation. L'évolution de la masse molaire en nombre M_n ainsi que l'indice de polymolécularité I_p sont données par les **équations 4** et **5** respectivement avec ρ correspondant à la conversion en monomère, $[M]_{monomère}$ la masse molaire du monomère, [P-I] la concentration de chaînes dormantes et C_{ex} la constante de transfert dégénératif.[71,81]

$$M_n = \frac{\rho[M]_0[M]_{monomère}}{[P-I]\left(1-(1-\rho)^{C_{ex}}\right)} \text{ (équation 4)}$$

$$I_p = \frac{1+\left(\frac{[M]_0}{[P-I]}\right)\left(2+\frac{(2-\rho)(1-C_{ex})}{C_{ex}}\right)}{\rho\frac{[M]_0}{[P-I]\left(1-(1-\rho)^{C_{ex}}\right)}} \text{ (équation 5)}$$

Dans le cas idéal où C_{ex} est élevée, l'**équation 4** se voit simplifiée. Ainsi, en utilisant un amorceur symétrique (par exemple α,α'-azobisisobutyronitrile, AIBN), la masse molaire théorique, $M_{n,théorique}$ peut être calculée à partir de l'**équation 6** avec $m_{monomère}$ étant la masse du le monomère, M_{A-I} étant la masse molaire de l'adduit A-I (fragment A provenant de l'amorceur et I atome d'iode) et n_{I_2}étant le nombre de moles d'iode moléculaire.

$$M_{n,théorique} = \frac{m_{monomère}}{2n_{I_2}} \times conversion + M_{A-I} \text{ (équation 6)}$$

La RITP est une méthode polyvalente car elle permet la polymérisation contrôlée d'une large gamme de monomères comme le chlorure de vinylidène,[75,77] l'acrylate de méthyle,[75,78] le méthacrylate de méthyle,[85-87] les alpha-fluoroacrylates[75,88] et le styrène.[75,76]

De plus, l'application de la RITP en milieux dispersés (émulsion et mini-émulsion) a fait l'objet d'un intérêt croissant.[89] A titre d'exemple, la RITP de l'acrylate de butyle en émulsion a déjà été décrite.[90] En miniémulsion, les polymérisations de l'acrylate de butyle et du méthacrylate de méthyle ont été effectuées avec succès par RITP.[86]

En plus du contrôle de la masse molaire, la proportion de chaînes vivantes est un paramètre important à considérer en PRC. Dans le cas de la RITP, les chaînes vivantes se manifestent par des extrémités de chaîne iodées qu'il est impératif de conserver en vue d'accéder à une chimie des composés iodés plus poussée autre que la synthèse d'homopolymères. Ainsi, Tonnar *et al.* ont étudié la stabilité en milieux dispersés aqueux du bout de chaîne iodé des polymères synthétisés par RITP.[91] Ils ont également examiné les réactions secondaires qui peuvent se produire avec l'iode dans l'eau afin de mieux maîtriser la RITP en milieu aqueux.[92] La littérature mentionne l'utilisation d'oxydants comme le persulfate[93] et le peroxyde d'hydrogène[94] qui ont une incidence importante sur la limitation de ces réactions secondaires. Finalement, un procédé très original basé sur l'utilisation d'iodure de sodium (réducteur, précurseur d'iode I_2) et de persulfate (oxydant et générateur de radicaux) a prouvé son efficacité en RITP en émulsion aqueuse de l'acrylate de butyle.[80]

4. Les voies de synthèse des copolymères amphiphiles

La découverte de la polymérisation anionique et donc du caractère vivant sous-jacent de certains polymères par Michaël Szwarc[95] dans les années 1950 a été un tremplin pour la synthèse de copolymères à architectures macromoléculaires complexes. Richards et Swarc[96] furent les premiers à concevoir des copolymères amphiphiles en employant la polymérisation anionique. Leurs travaux portaient sur la synthèse de copolymères triblocs à base de poly(oxyde d'éthylène) (POE) et de poly(styrène) (PS). Par la suite, le développement des techniques de polymérisation vivante (ionique) et vivante/contrôlée (PRC) a permis d'accentuer les recherches visant à obtenir des copolymères amphiphiles, parfois en ayant recours à la combinaison des méthodes de polymérisation[97] (**Figure 16**).

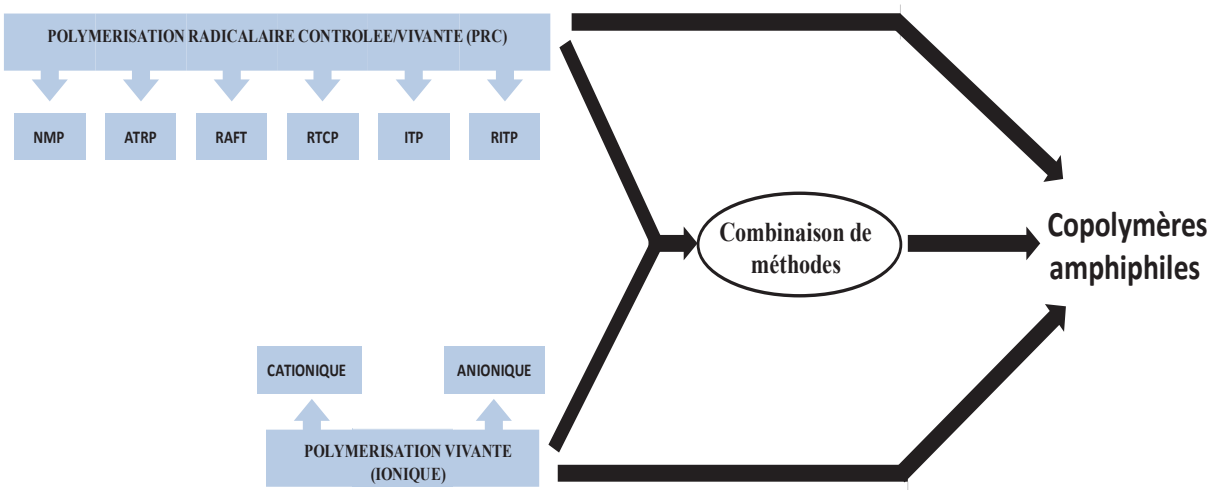


Figure 16 : Les techniques de synthèse des copolymères amphiphiles.

4.1. Synthèse de copolymères amphiphiles par polymérisation ionique

La polymérisation ionique est une polymérisation dite 'vivante', permettant d'accéder à des copolymères amphiphiles soit par les voies toute 'anionique' ou toute 'cationique', soit par combinaison de ces voies.

4.1.1. Synthèse de copolymères amphiphiles par voie toute 'anionique'

Parmi les copolymères amphiphiles synthétisés uniquement par la voie anionique et ceci sans modification post-polymérisation de groupements fonctionnels, nous retrouvons principalement la contribution de Hillmyer *et al.*[98] sur l'élaboration de copolymères amphiphiles à base de POE (PS-*b*-POE, PS-*b*-P(2VP)-*b*-POE (P(2VP) = poly(2-vinylpyridine)), PEP-POE (PEP = poly(éthylènepropylène)). Par ailleurs, nous avons connaissance de copolymères amphiphiles obtenus à partir d'un copolymère précurseur, préparé par voie anionique, *via* une modification chimique de certains groupements[99] (par exemple la protonation/déprotonation, la quaternisation, la déprotection ou l'hydrolyse) de manière à générer la partie hydrophile. Nous donnons dans le **Tableau 8**, de manière non-exhaustive, quelques structures associées ainsi que leurs méthodes de synthèse.

Tableau 8 : Exemples de copolymères amphiphiles obtenus par voie anionique.

Copolymère amphiphile	Mode de synthèse
Poly(styrène)-*b*-poly(4-vinylpyridine) (PS-*b*-P(4VP)) quaternisé[100]	Quaternisation par l'iodométhane du précurseur PS-*b*-P(4VP) synthétisé par polymérisation ionique.
Poly(2-(diméthylamino) éthyl méthacrylate)-*b*-poly(méthyl méthacrylate) (P(DMAEMA)-*b*-PMMA) quaternisé[101]	Quaternisation par des bromure d'alkyles (RBr avec R= éthyle, pentyle, heptyle, n-propyle, *n*-butyl, *tertio*-butyle) du copolymère à blocs P(DMAEMA)-*b*-PMMA.
Poly(styrène)-*b*-poly(acide vinyl phosphonique) (PS-*b*-PVPA)[102]	Copolymérisation du styrène et du vinyle phosphonate de diéthyle (DEVP) pour former le copolymère à blocs PS-*b*-PDVEP (poly(styrène)-*b*-poly(vinyle phosphonate de diéthyle) puis hydrolyse acide des groupements phosphonate.

4.1.2. Synthèse de copolymères amphiphiles par voie toute 'cationique'

Les monomères typiques qui peuvent être polymérisés par voie cationique pour générer des copolymères amphiphiles sont notamment l'isobutylène et les éthers vinyliques.[42] Hadjikyriacou *et al.*[103] ont synthétisé des copolymères amphiphiles diblocs poly(isobutylène)-*b*-poly(méthyl éther vinylique) (PIB-*b*-PMeVE) en débutant par la polymérisation ionique de l'isobutylène en présence d'un système complexe d'amorçage constitué de 1,1-diphényléthylène (DPE) ou 1,1-ditolyléthylène (DTE)/$TiCl_4$/TMPCl avant l'ajout de MeVE. Bien que la polymérisation cationique des dérivés styréniques soit généralement plus difficile[42] à contrôler comparativement à celles de l'isobutylène ou des éthers vinyliques, quelques cas de copolymères amphiphiles ayant le poly(styrène) comme partie hydrophobe

ont été décrits. Un exemple est le poly(styrène)-*b*-poly(hydroxyéthyl vinyl éther) (PS-*b*-P(HEtVE)) dont la synthèse comprend plusieurs étapes et s'avère être complexe (**Figure 17**).[104]

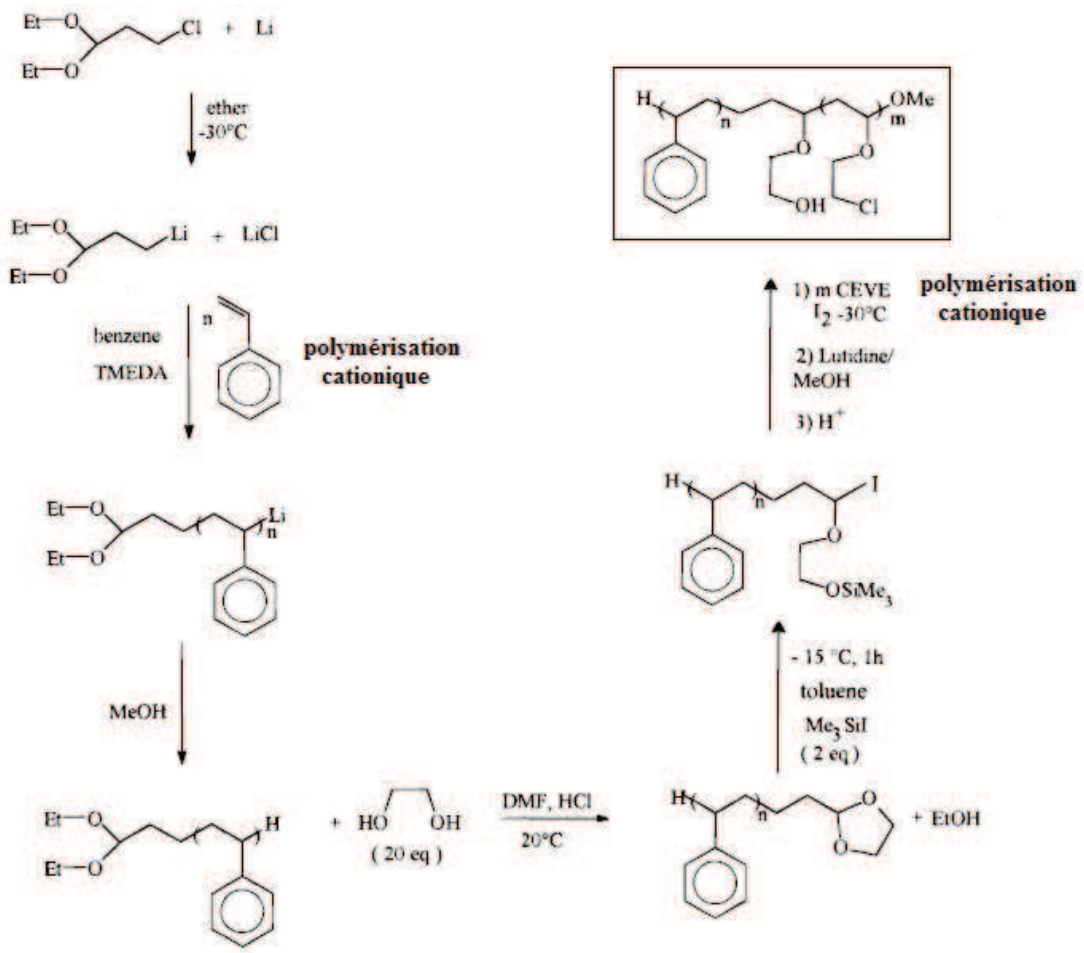


Figure 17 : Synthèse du copolymère à blocs PS-b-P(HEtVE) par polymérisation cationique.

4.1.3. Synthèse de copolymères amphiphiles par combinaison des méthodes ioniques

La combinaison directe de la polymérisation anionique et de la polymérisation cationique pour la synthèse de copolymères amphiphiles n'est pas mentionnée dans la littérature. Le plus souvent une étape de transformation est indispensable lors du passage de l'utilisation des deux formes ioniques de polymérisation. Un exemple rencontré dans la littérature est la synthèse du copolymère amphiphile poly(isobutylène)-*b*-poly(acide méthacrylique) (PIB-*b*-PMAA) obtenu par hydrolyse acide du précurseur poly(isobutylène)-*b*-poly(méthacrylate de *tertio*-butyle) (PIB-*b*-PtBuMA).[105] Ce dernier est produit par polymérisation cationique de l'isobutylène, suivie d'une métallation de l'extrémité de chaîne

pour générer l'amorceur qui est ensuite engagé dans la polymérisation anionique du méthacrylate de *tertio*-butyle.

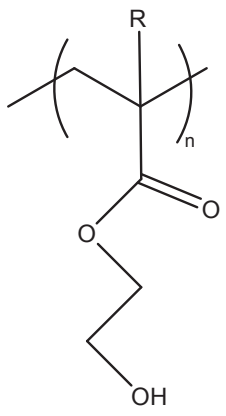
La polymérisation par ouverture de cycle (ROP) qui peut se faire par processus ionique, s'inscrit dans le cadre de la synthèse de copolymères à partir de monomères cycliques comportant un ou plusieurs hétéroatome(s). La voie toute CROP ou toute AROP pour la synthèse de copolymères amphiphiles est reportée dans la littérature. Volet *et al.*[106] ont reporté la synthèse de copolymères à blocs par la CROP successive de l'isobutyl vinyl éther et de la MOx dans un procédé 'one-pot' en utilisant un système d'iodure d'hydrogène et d'iode moléculaire comme système d'amorçage. Lee *et al.* ont synthétisé des copolymères amphiphiles à base de poly(2-éthyl-2-oxazoline) (P(EtOx)) comme bloc hydrophile et de poly(L-lactide) ou de poly(ε-caprolactone) comme bloc hydrophobe.[107] Cette stratégie comprend la CROP de l'EtOx, amorcée par du tosylate de méthyle, puis terminée par de la potasse. Les macroamorceurs P(EtOx)-OH ainsi synthétisés sont utilisés dans la polymérisation par ouverture de cycle du L-lactide ou de l'ε-caprolactone.

Par ailleurs, la combinaison de la polymérisation anionique avec la polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) pour la synthèse de copolymères amphiphiles a fait l'objet de quelques travaux. Un exemple est la synthèse de copolymères à blocs à base de composés vinyliques aromatiques et de la MOx effectuée par Morishima *et al.* en quatre étapes par une combinaison de la polymérisation anionique, une transformation du bout de chaîne et pour finir la CROP de la MOx.[108]

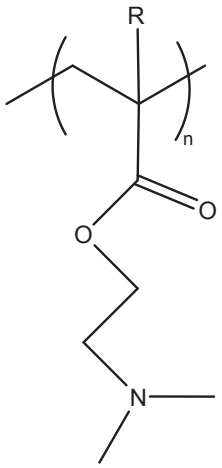
4.2. Synthèse de copolymères amphiphiles par les techniques PRC

4.2.1. Synthèse de copolymères amphiphiles par les méthodes PRC sans transformation chimique du polymère précurseur

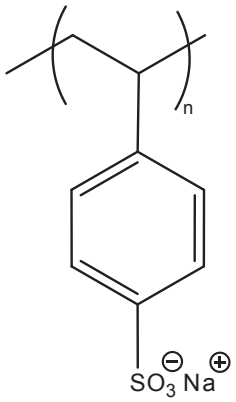
Les monomères tels que le méthacrylate de 2-(diméthylamino)éthyle (DMAEMA),[109,110] le (méth)acrylate d'hydroxyéthyle (HEA et HEMA),[111-113] le styrène sulfonate de sodium (NaSS),[114-116] le diméthylacrylamide (DMA)[117-119] et l'acide (méth)acrylique (AA et MAA)[120] peuvent être polymérisés par les techniques PRC usuelles pour générer les blocs hydrophiles de copolymères amphiphiles sans modification chimique (**Figure 18**).



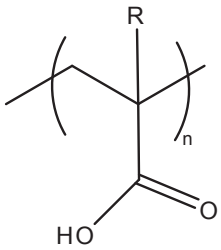
P(HEA) ou P(HMEA)



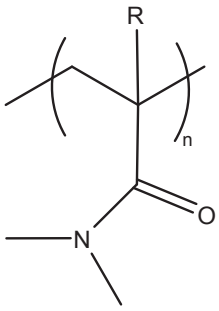
P(DMAEMA)



P(NaSS)



PAA ou PMAA



P(DMA)

Figure 18 : Synthèse par PRC, sans modification chimique, de blocs hydrophiles précurseurs de copolymères amphiphiles.

Le **Tableau 9** regroupe quelques exemples de copolymères amphiphiles qui peuvent être synthétisés par les trois principales techniques PRC.

Tableau 9 : Exemples de copolymères amphiphiles synthétisés par NMP, RAFT et ATRP.

Technique de synthèse	Partie hydrophile	Partie Hydrophobe	Référence
NMP	P(NaSS)	PS	114,115
	P(NaSS)	PVN	116
	PAA P(HEA)	PIP	120,121
	P(DMA)	P(4VP)	117

RAFT	PMAA	PMMA	122,123
	P(DMAEMA)	PS PMMA PMA	122,123
	PAA	PnBuA	122,123
ATRP	P(DMAEMA)	PS PMMA PMA	110
	P(HEA)	PS PMMA	111
	P(HEMA)	PS PMMA	113,124

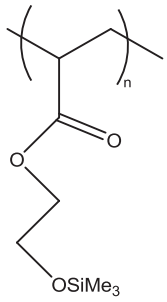
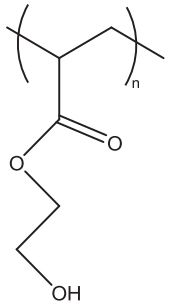
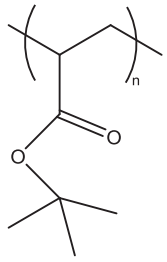
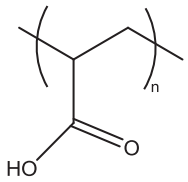
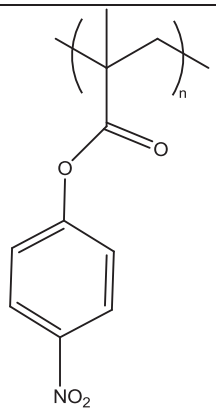
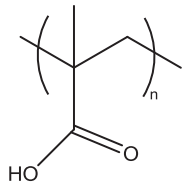
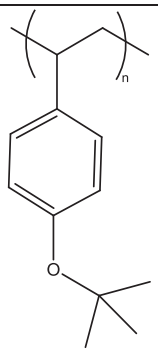
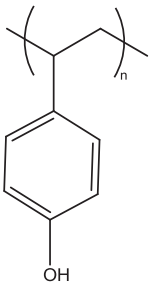
PAA=poly(acide acrylique) ; PnBuA=poly(acrylate de n-butyle) ; P(DMA)=poly(diméthylacrylamide) ; P(DMAEMA)=poly(méthacrylate de (diméthylamino)éthyle) ; P(HEA)=poly(acrylate de hydroxyéthyle) ; P(HEMA)=poly(méthacrylate de hydroxyéthyle) ; PIP=poly(isoprène) ; P(NaSS)=poly(styrène sulfonate de sodium) ; PMA=poly(acrylate de méthyle) ; PMAA=poly(acide méthacrylique) ; PMMA=poly(méthacrylate de méthyle); P(4VP)=poly(4-vinylpyridine) ; PS=poly(styrène) ; PVN=poly(vinylnaphthalène).

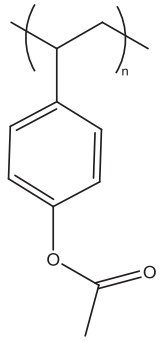
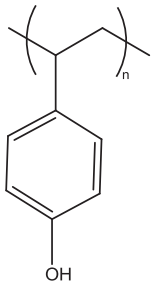
4.2.2. Synthèse de copolymères amphiphiles par les méthodes PRC avec transformation chimique du polymère précurseur

Une large gamme de copolymères amphiphiles peut être synthétisée à partir de la transformation chimique de la partie hydrophile de leurs précurseurs obtenus par une méthode PRC. Les transformations chimiques les plus adoptées sont les réactions de déprotection et de quaternisation pour générer des copolymères amphiphiles neutres ou anioniques (si pH > pKa) et cationiques.

Concernant les réactions de déprotection, les entités porteuses de groupements comme le triméthylsilyle ($-Si(CH_3)_3$), *tertio*-butyl ($-C(CH_3)_3$), *para*-nitro-phényl ($-C_6H_4$-*p*NO_2) ou encore acétyle ($-C(O)-CH_3$) sont les plus susceptibles d'être modifiées chimiquement. Le **Tableau 10** regroupe les transformations chimiques accessibles à partir de polymères protégés.

Tableau 10 : Les transformations chimiques accessibles à partir de certains polymères protégés.

Polymère protégé	***Polymère déprotégé***	***Références***
		***111***
		***125-127***
		***128***
		***129***

		*130*

La synthèse d'un nombre conséquent de copolymères amphiphiles peut donc être envisagée en partant d'un copolymère précurseur (mis en œuvre par les techniques PRC) dont les parties hydrophiles sont protégées. Dans ce qui suit, nous donnons l'exemple de copolymères amphiphiles, ayant pour partie hydrophile le poly(acide acrylique) (PAA), synthétisé à partir de copolymères précurseurs à base de poly(acrylate *de tertio*-butyle) obtenus par des voies tout 'ATRP' et tout 'ITP'.

Davis *et al.* ont décrit la synthèse de copolymères amphiphiles diblocs poly(acide acrylique)-*b*-poly(styrène) (PAA-*b*-PS) à partir d'une réaction de déprotection par hydrolyse acide des groupements ester du copolymère précurseur poly(acrylate de *tertio*-butyle)-*b*-poly(styrène) (PtBuA-*b*-PS).[125] Ce dernier est synthétisé par ATRP du tBuA avec un système catalytique CuBr/N,N,N',N",N"-pentaméthyldiéthylènetriamine et un bromure d'alkyle pour amorceur. Ce dernier permet de générer le macro-amorceur PtBuA-Br destiné à amorcer l'ATRP du styrène. En parallèle, ce même groupe a préparé des copolymères amphiphiles triblocs PAA-*b*-PS-*b*-PAA et PS-*b*-PAA-*b*-PS toujours en utilisant la même stratégie. Ma *et al.* se sont intéressés à la synthèse de copolymères amphiphiles diblocs PAA-*b*-PMA et triblocs PAA-*b*-PMA-*b*-PS à partir de leurs précurseurs respectifs PtBuA-*b*-PMA et PtBuA-*b*-P(MA)-*b*-PS qui ont été hydrolysés par voie acide.[127] Les précurseurs sont synthétisés par ATRP du tBuA en utilisant le système catalytique CuBr/N,N,N',N",N"-pentaméthyldiéthylènetriamine pour générer le macro-agent de transfert qui servira pour la synthèse des copolymères.

Pour leur part, Li *et al.* se sont intéressés à la synthèse de copolymères amphiphiles diblocs PS-*b*-PAA par ITP.[131,132] La stratégie comprend l'ITP du styrène en utilisant le 1-iodométhane comme agent de transfert et du α, α'-azobisisobutyronitrile (AIBN) comme amorceur pour former un macro-agent de transfert iodé (PS-I) qui participe à la

polymérisation du tBuA pour donner le copolymère PS-*b*-PtBuA. Puis, l'hydrolyse acide des groupements tBuA en AA a permis l'accès au copolymère amphiphile PS-*b*-PAA.

La quaternisation est une autre voie de transformation chimique de copolymères précurseurs (synthétisés par les techniques PRC) en copolymères amphiphiles cationiques. La polymérisation par NMP du chlorométhyl styrène et du styrène avec le tétraméthylpipéridyloxyle (TEMPO) comme agent de contrôle et avec un amorceur classique a permis la synthèse des copolymères amphiphiles quaternisés poly(chlorométhylstyrène)-*b*-poly(styrène).[133,134] L'amphiphilie est apportée, dans un deuxième temps, par quaternisation après réaction de différentes amines (**Figure 19**). Bohrisch *et al.* en utilisant la même stratégie de synthèse, ont conçu des copolymères diblocs cationiques par quaternisation des groupements pyridine du copolymère diblocs poly(4-vinyl pyridine)-*b*-poly(styrène).[135]

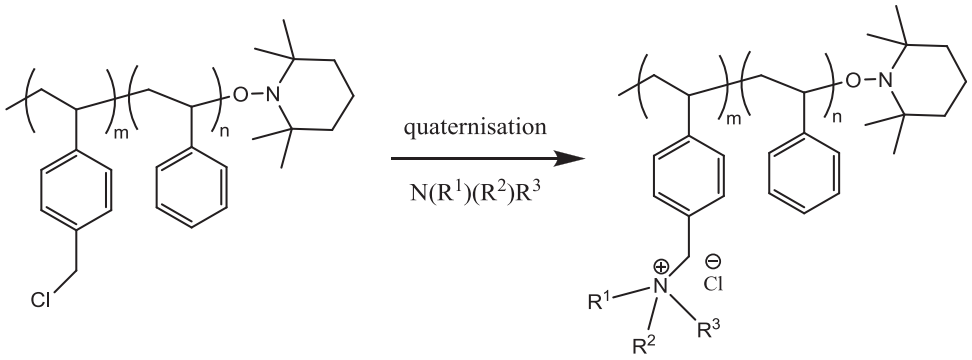


Figure 19 : Modification chimique du copolymère poly(chlorométhylstyrène)-b-poly(styrène) par quaternisation avec différentes amines.

4.3. Synthèse de copolymères amphiphiles par combinaison de la PRC et de la polymérisation vivante

Les techniques PRC peuvent aussi être combinées avec les techniques de polymérisation vivante (ionique) et réciproquement. Une combinaison de la polymérisation anionique par ouverture de cycle (AROP) et la NMP ou l'ATRP ou la RAFT a ouvert de nouvelles voies de synthèse de copolymères amphiphiles. A titre d'exemple, nous pouvons citer les copolymères amphiphiles à base de poly(oxyde d'éthylène) et de poly(styrène). Des travaux effectués par Wang *et al.* mentionnent la synthèse de copolymères amphiphiles diblocs poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(styrène) (POE-*b*-PS) en ayant recours à l'AROP de l'oxyde d'éthylène. L'étape d'amorçage a été effectuée par le 2-diméthylaminoéthoxyde de potassium passant par une transformation chimique pour la génération d'un macro-amorceur

POE portant comme extrémité de chaîne le 4-hydroxy-2,2,6,6-tétraméthylpipéridinyloxy. A partir de ce macro-amorceur, la NMP du styrène a ensuite été entreprise.[136] Jankova *et al.* ont employé l'ATRP du styrène en présence d'un système catalytique CuBr/dipyridyl à partir de macro-amorceurs POE porteurs en extrémité de chaîne d'un groupement bromopropionate. Ces derniers ont été conçus par l'AROP. Pour leur part, Chong *et al.*[137] ont obtenu des copolymères amphiphiles diblocs POE-*b*-PS par combinaison de l'AROP pour obtenir un macro-amorceur POE porteur d'un groupement ω-dithioester engagé ensuite en RAFT du styrène.

La combinaison de la CROP et des techniques PRC est une autre voie de synthèse de copolymères amphiphiles. Cette partie sera abordée dans le chapitre 3 concernant la synthèse de copolymères amphiphiles à base de 2-méthyl-2-oxazoline.

5. Conclusion

Ce chapitre bibliographique nous a permis de faire un état de l'art sur les copolymères amphiphiles en passant par les différentes architectures qu'ils peuvent présenter ainsi que leurs catégories d'appartenance gouvernées par la nature de leur partie hydrophile.

Nous avons mis en lumière l'auto-organisation des copolymères amphiphiles, ce qui leur confère des propriétés intéressantes. Les techniques de caractérisation usuelles des copolymères amphiphiles ont aussi été identifiées et seront reprises plus en détail dans le chapitre 5 de ce manuscrit. Enfin, de manière non-exhaustive, quelques applications de copolymères amphiphiles ont été énoncées.

Nous avons abordé la polymérisation ionique, et plus particulièrement la polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) des 2-R-2-oxazolines, technique grandement utilisée au cours de nos travaux. Nous avons aussi exposé la polymérisation radicalaire englobant la polymérisation radicalaire conventionnelle et les techniques PRC. La polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP) a été présentée plus précisément, cette dernière technique constituant le cœur de la thèse. Enfin, les voies de synthèse de copolymères amphiphiles référencées dans la littérature ont été évoquées et illustrées par des exemples spécifiques.

Grâce à l'étude bibliographique sur la RITP, nous avons pris connaissance que cette dernière permet de s'affranchir des inconvénients posés par les autres techniques PRC. Nous avons noté sa polyvalence puisqu'elle est applicable à une grande variété de monomères et

permet la synthèse de polymères avec une extrémité iodée fonctionnalisée, ouvrant ainsi la voie vers la synthèse de copolymères amphiphiles. Ces aspects seront examinés en détail dans le deuxième chapitre.

Nous nous sommes fixés pour objectifs la synthèse de trois catégories de copolymères amphiphiles : non-ionique, cationique et anionique par RITP. Concernant la première catégorie, le poly(styrène)-*b*-poly(2-méthyl-2-oxazoline) (PS-*b*-P(MOx)) est le copolymère amphiphile à blocs que nous souhaitons concevoir. La bibliographie a montré que la synthèse de copolymères amphiphiles est envisageable par la combinaison des méthodes de polymérisation vivante/contrôlée (PRC et ionique). Ainsi, par notre synthèse nous voulons explorer la possibilité de combinaison de la RITP avec d'autres techniques de polymérisation vivante/contrôlée. Dans notre cas, la combinaison de la RITP avec la CROP sera adoptée afin de concevoir le copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx). D'autre part, la partie bibliographique sur la CROP s'est avérée essentielle afin de mieux appréhender la synthèse du copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx) d'un point de vue mécanistique et des limitations qui s'y rattachent. La synthèse de copolymères amphiphiles modulables à base de 2-méthyl-2-oxazoline par combinaison de la RITP et de la CROP sera traitée dans le troisième chapitre de ce manuscrit.

Les copolymères amphiphiles cationique poly(styrène)-*b*-poly(chlorométhylstyrène) quaternisé (PS-*b*-PCMS$_+$) et anionique poly(styrène)-*b*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA$^-$) sont les deux autres copolymères que nous ciblons dans notre travail. La bibliographie a permis d'élaborer la stratégie à employer pour leur synthèse. En effet, nous avons fait ressortir parmi les voies de synthèse de copolymères amphiphiles, la modification chimique, à savoir la quaternisation et la déprotection, de polymères précurseurs conçus par les méthodes de polymérisation vivante/contrôlée. Nous allons donc pouvoir appliquer ces deux méthodes pour la modification chimique de deux copolymères précurseurs PS-*b*-PCMS et PS-*b*-PtBuA élaborés par RITP. La synthèse de ces deux catégories de copolymères amphiphiles fera l'objet du quatrième chapitre.

L'auto-organisation des copolymères amphiphiles ainsi que les méthodes de caractérisation des agrégats formés ont été évoquées dans l'étude bibliographique. Nous sommes ainsi en mesure d'aborder les propriétés physico-chimiques de nos trois copolymères amphiphiles dans le cinquième et dernier chapitre du manuscrit de thèse.

Références bibliographiques

1 Jákli, A.; Saupe, A., *One- And Two-Dimensional Fluids: Properties of Smectic, Lamellar and Columnar Liquid Crystals*, Taylor & Francis, 2006.
2 Attwood, D., *Drugs Pharm. Sci.*, **2009**, *188*, 423-480.
3 Paria, S.; C.Khilar, K., *A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface*, Elsevier, Amsterdam, Pays-bas, 2004.
4 Riess, G., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 1107-1170.
5 Foerster, S.; Antonietti, M., *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **1998**, *10*, 195-217.
6 Mülhaupt, R., *Angewandte Chemie International Edition*, **2004**, *43*, 1054-1063.
7 Alexandridis, P., *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **1996**, *1*, 490-501.
8 Strauss, U. P.; Jackson, E. G., *J. Polym. Sci.*, **1951**, *6*, 649-659.
9 Strauss, U. P.; Gershfeld, N. L., *J. Phys. Chem.*, **1954**, *58*, 747-753.
10 Watson, L., in *Encyclopedia of Surface and Colloid Science, Second Edition*, Taylor & Francis, **2007**, 1014-1025.
11 Davis, K. A.; Matyjaszewski, K., *Statistical, Gradient, Block and Graft Copolymers by Controlled/Living Radical Polymerizations*, Springer, 2002.
12 Mercier, J. P.; Kurz, W.; Zambelli, G., *Introduction à la science des matériaux*, Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1999.
13 Moffitt, M.; Khougaz, K.; Eisenberg, A., *Acc. Chem. Res.*, **1996**, *29*, 95-102.
14 Yang, J. C.; Mays, J. W., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 3433-3438.
15 Burguière, C.; Pascual, S.; Coutin, B.; Polton, A.; Tardi, M.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K.; Vairon, J.-P., *Macromol. Symp.*, **2000**, *150*, 39-44.
16 Lowe, A.; Mccormick, C., *Synthesis and solution properties of zwitterionic polymers*, American Chemical Society, 2002.
17 Lu, Z.; Huang, X.; Huang, J., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1998**, *36*, 109-115.
18 Ayorinde, F. O.; Gelain, S. V.; Johnson, J. H., Jr.; Wan, L. W., *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **2000**, *14*, 2116-2124.
19 Datla, V. M.; Beck, K.; Shim, E.; Pourdeyhimi, B., *Tenside, Surfactants, Deterg.*, **2010**, *47*, 142-150.
20 Ganguly, R.; Kuperkar, K.; Parekh, P.; Aswal, V. K.; Bahadur, P., *J. Colloid Interface Sci.*, **2012**, *378*, 118-124.
21 Forster, S.; Plantenberg, T., *Angewandte Chemie-International Edition*, **2002**, *41*, 689-714.
22 Foerster, S.; Konrad, M., *J. Mater. Chem.*, **2003**, *13*, 2671-2688.
23 Förster, S.; Abetz, V.; Müller, A. H. E., ed. M. Schmidt, Springer Berlin / Heidelberg, **2004**, vol. *166*, 267-277.
24 Rijcken, C. J. F.; Soga, O.; Hennink, W. E.; van, N. C. F., *J. Controlled Release*, **2007**, *120*, 131-148.
25 Tuzar, Z.; Kratochvil, P.; Prochazka, K.; Munk, P., *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, **1993**, *58*, 2362-2369.
26 Chu, B., *Langmuir*, **1995**, *11*, 414-421.
27 Ribaut, T.; Lacroix-Desmazes, P.; Fournel, B.; Sarrade, S., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2009**, *47*, 5448-5460.
28 Ribaut, T.; Oberdisse, J.; Annighofer, B.; Stoychev, I.; Fournel, B.; Sarrade, S.; Lacroix-Desmazes, P., *Soft Matter*, **2009**, *5*, 4962-4970.

29 Chirat, M.; Clerc, S.; Ribaut, T.; Charton, F.; Causse, J.; Fournel, B.; Lacroix-Desmazes, P., *13th European Meeting on Supercritical Fluids, Proceedings (ISASF), The Hague (Netherlands)*, **2011**.
30 Jones, M. C.; Leroux, J. C., *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, **1999**, *48*, 101-111.
31 Israelachvili, J. N., *Intermolecular And Surface Forces*, Academic Press, 2010.
32 Rodriguez-Hernandez, J.; Checot, F.; Gnanou, Y.; Lecommandoux, S., *Prog. Polym. Sci.*, **2005**, *30*, 691-724.
33 Kabanov, A. V.; Batrakova, E. V.; Alakhov, V. Y., *J. Controlled Release*, **2002**, *82*, 189-212.
34 Kwon, G. S.; Okano, T., *Adv Drug Deliv Rev*, **1996**, *21*, 107-116.
35 Trubetskoy, V. S., *Adv Drug Deliv Rev*, **1999**, *37*, 81-88.
36 Zhou, J.; Wang, L.; Ma, J., *Des. Monomers Polym.*, **2009**, *12*, 19-41.
37 Riess, G.; Hurtrez, G., *MML Ser.*, **2006**, *7*, 43-90.
38 Ikkala, O.; ten Brinke, G., *Chemical Communications*, **2004**, 2131-2137.
39 Haberkorn, N.; Lechmann, M. C.; Sohn, B. H.; Char, K.; Gutmann, J. S.; Theato, P., *Macromol. Rapid Commun.*, **2009**, *30*, 1146-1166.
40 Szwarc, M., *Recent Adv. Anionic Polym., Proc. Int. Symp.*, **1987**, 93-107.
41 Van Beylen, M.; Bywater, S.; Smets, G.; Szwarc, M.; Worsfold, D. J., *Adv. Polym. Sci.*, **1988**, *86*, 87-143.
42 Aoshima, S.; Kanaoka, S., *Chem. Rev.*, **2009**, *109*, 5245-5287.
43 Odian, G., *Principles of Polymerization*, Wiley-Interscience, 2004.
44 Carothers, W. H.; Van, N. F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1930**, *52*, 314-326.
45 Carothers, W. H.; Dorough, G. L.; Van, N. F. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **1932**, *54*, 761-772.
46 Van, N. F. J.; Hill, J. W.; Carothers, W. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **1934**, *56*, 455-457.
47 Aoi, K.; Okada, M., *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, *21*, 151-208.
48 Hoogenboom, R., *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2009**, *48*, 7978-7994.
49 Adams, N.; Schubert Ulrich, S., *Adv Drug Deliv Rev*, **2007**, *59*, 1504-1520.
50 Schlaad, H.; Diehl, C.; Gress, A.; Meyer, M.; Demirel, A. L.; Nur, Y.; Bertin, A., *Macromol. Rapid Commun.*, *31*, 511-525.
51 Frump, J. A., *Chem. Rev.*, **1971**, *71*, 483-505.
52 Kobayashi, S., *Prog. Polym. Sci.*, **1990**, *15*, 751-823.
53 Saegusa, T.; Kobayashi, S., Polymerization of cyclic imino ethers, 1975.
54 Giardi, C.; Lapinte, V.; Charnay, C.; Robin, J. J., *React. Funct. Polym.*, **2009**, *69*, 643-649.
55 Luxenhofer, R.; Bezen, M.; Jordan, R., *Macromol. Rapid Commun.*, **2008**, *29*, 1509-1513.
56 Litt, M.; Levy, A.; Herz, J., *Ionic Polym. Unsolved Probl., Jpn.-U. S. Semin. Polym. Synth., 1st*, **1976**, 63-87.
57 Brissault, B.; Kichler, A.; Leborgne, C.; Danos, O.; Cheradame, H.; Gau, J.; Auvray, L.; Guis, C., *Biomacromolecules*, **2006**, *7*, 2863-2870.
58 Wiesbrock, F.; Hoogenboom, R.; Leenen, M. A. M.; Meier, M. A. R.; Schubert, U. S., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 5025-5034.
59 P.J.Flory, *Journal of American Chemical Society*, **1937**, *59*, 241-253.
60 Mercier, J. P.; Marechal, E., *Treatise on Materials, Vol. 13: Chemistry of Polymers: Syntheses, Reactions, Degradations*, 1992.
61 Matyjaszewski, K., *Controlled/Living Radical Polymerization from Synthesis to Materials. (ACS Symposium, 2006)*, 2006.

62 Matyjaszewski, K., *Advances in Controlled/Living Radical Polymerization. (ACS Symposium)*, 2003.
63 Jenkins, A. D.; Jones, R. G.; Moad, G., *Pure Appl. Chem.*, **2010**, *82*, 483-491.
64 Couvreur, L.; Charleux, B.; Guerret, O.; Magnet, S., *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, 2055-2063.
65 Ameduri, B.; Boutevin, B.; Gramain, P., *Adv. Polym. Sci.*, **1997**, *127*, 87-142.
66 Percec, V.; Asgarzadeh, F., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2001**, *39*, 1120-1135.
67 Taton, D.; Gnanou, Y.; Matmour, R.; Angot, S.; Hou, S.; Francis, R.; Lepoittevin, B.; Moinard, D.; Babin, J., *Polym. Int.*, **2006**, *55*, 1138-1145.
68 Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3661-3688.
69 Matyjaszewski, K.; Xia, J., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2921-2990.
70 Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Aust. J. Chem.*, **2009**, *62*, 1402-1472.
71 David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 3936-3962.
72 Goto, A.; Tsujii, Y.; Fukuda, T., *Polymer*, **2008**, *49*, 5177-5185.
73 Goto, A.; Nagasawa, K.; Shinjo, A.; Tsujii, Y.; Fukuda, T., *Aust. J. Chem.*, **2009**, *62*, 1492-1495.
74 Goto, A.; Hirai, N.; Wakada, T.; Nagasawa, K.; Tsujii, Y.; Fukuda, T., *ACS Symp. Ser.*, **2009**, *1023*, 159-168.
75 Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Otazaghine, B.; Boutevin, B., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2003**, *44*, 683-684.
76 Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B.; Bodart, V.; Kurowski, V., WO2004094356, 2004.
77 Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B.; Bodard, V.; Kurowsky, V., FR2839724A1, 2003.
78 Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 6299-6309.
79 Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P., *Soft Matter*, **2008**, *4*, 1255-1260.
80 Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P., *Angewandte Chemie*, **2008**, *47*, 1294-1297.
81 Lacroix-Desmazes, P.; Tonnar, J.; Boutevin, B., *Macromol. Symp.*, **2007**, *248*, 150-157.
82 Lacroix-Desmazes, P.; Tonnar, J., in *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, eds. M. Editors-in-Chief: Krzysztof;M. Martin, Elsevier, Amsterdam, **2012**, 159-180.
83 Clerc, S.; Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2008**, *49*, 64-65.
84 Lacroix-Desmazes, P.; Magno, V.-H., Alejandro; Rayeroux, D., in *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*, American chemical society, **2012**, vol. *1100*, ch. 21, 317-331.
85 Boyer, C.; Lacroix-Desmazes, P.; Robin, J.-J.; Boutevin, B., *Macromolecules*, **2006**, *39*, 4044-4053.
86 Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P., *ACS Symp. Ser.*, **2009**, *1024*, 65-79.
87 Villa-Hernandez, A. M.; Enrique-Medrano, F. J.; Guerrero-Santos, R.; Lacroix-Desmazes, P., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2011**, *52*, 590-591.
88 Boutevin, B.; Otazaghine, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Dubreuil, M.; Bodart, V., FR2839725A1, 2003.
89 Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2008**, *49*, 242-243.

90 Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2005**, *46*, 280-281.
91 Tonnar, J.; Besson, F.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2008**, *49*, 46-47.
92 Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Macromolecular Rapid Communications*, **2006**, *27*, 1733-1738.
93 Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 6076-6081.
94 Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 186-190.
95 Szwarc, M., *Nature*, **1956**, *178*, 1168-1169.
96 Richards, D. H.; Szwarc, M., *Trans. Faraday Soc.*, **1959**, *55*, 1644-1650.
97 Yagci, Y.; Tasdelen, M. A., *Prog. Polym. Sci.*, **2006**, *31*, 1133-1170.
98 Hillmyer, M. A.; Bates, F. S., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6994-7002.
99 Kaditi, E.; Mountrichas, G.; Pispas, S., *Eur. Polym. J.*, **2011**, *47*, 415-434.
100 Schrage, S.; Sigel, R.; Schlaad, H., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 1417-1420.
101 Antoun, S.; Gohy, J. F.; Jerome, R., *Polymer*, **2001**, *42*, 3641-3648.
102 Perrin, R.; Elomaa, M.; Jannasch, P., *Macromolecules*, **2009**, *42*, 5146-5154.
103 Hadjikyriacou, S.; Faust, R., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 5261-5267.
104 Beinat, S.; Schappacher, M.; Deffieux, A., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 6737-6743.
105 Feldthusen, J.; Iván, B.; Müller, A. H. E., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 578-585.
106 Volet, G.; Cheradame, H., *Polym. Int.*, **1999**, *48*, 307-312.
107 Lee, S. C.; Chang, Y.; Yoon, J.-S.; Kim, C.; Kwon, I. C.; Kim, Y.-H.; Jeong, S. Y., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1847-1852.
108 Morishima, Y.; Tanaka, T.; Nozakura, S., *Polym. Bull.*, **1981**, *5*, 19-24.
109 Lokaj, J.; Vlcek, P.; Kriz, J., *Macromolecules*, **1997**, *30*, 7644-7646.
110 Zhang, X.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 1763-1766.
111 Muehlebach, A.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 6046-6052.
112 Wang, L.-P.; Dong, L.-H.; Hao, J.-C.; Lv, X.-H.; Li, W.-Z.; Li, Y.-C.; Zhen, J.-M.; Hao, Y.-C.; Ma, F., *J. Colloid Interface Sci.*, **2011**, *361*, 400-406.
113 Beers, K. L.; Boo, S.; Gaynor, S. G.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 5772-5776.
114 Bouix, M.; Gouzi, J.; Charleux, B.; Vairon, J.-P.; Guinot, P., *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, *19*, 209-213.
115 Keoshkerian, B.; Georges, M. K.; Boils-Boissier, D., *Macromolecules*, **1995**, *28*, 6381-6382.
116 Nowakowska, M.; Zapotoczny, S.; Karewicz, A., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7345-7348.
117 Fischer, A.; Brembilla, A.; Lochon, P., *Eur. Polym. J.*, **2000**, *37*, 33-37.
118 Teodorescu, M.; Matyjaszewski, K., *Macromol. Rapid Commun.*, **2000**, *21*, 190-194.
119 Senoo, M.; Kotani, Y.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Macromol. Symp.*, **2000**, *157*, 193-200.
120 Benoit, D.; Harth, E.; Fox, P.; Waymouth, R. M.; Hawker, C. J., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 363-370.
121 Benoit, D.; Hawker, C. J.; Huang, E. E.; Lin, Z.; Russell, T. P., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 1505-1507.

122 Chiefari, J.; Chong, Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 5559-5562.
123 Rizzardo, E.; Chiefari, J.; Chong, B. Y. K.; Ercole, F.; Krstina, J.; Jeffery, J.; Le, T. P. T.; Mayadunne, R. T. A.; Meijs, G. F.; Moad, C. L.; Moad, G.; Thang, S. H., *Macromol. Symp.*, **1999**, *143*, 291-307.
124 Wang, X.-S.; Luo, N.; Ying, S.-K., *Polymer*, **1999**, *40*, 4157-4161.
125 Davis, K. A.; Charleux, B.; Matyjaszewski, K., *J. Polym. Sci., Part A : Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 2274-2283.
126 Davis, K. A.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4039-4047.
127 Ma, Q.; Wooley, K. L., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 4805-4820.
128 Liu, Y.; Wang, L.; Pan, C., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 8301-8305.
129 Ohno, K.; Ejaz, M.; Fukuda, T.; Miyamoto, T.; Shimizu, Y., *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 291-297.
130 Chen, X.; Jankova, K.; Kops, J.; Batsberg, W., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1999**, *37*, 627-633.
131 Li, B.-y.; Shi, Y.; Fu, Z.-f.; Yang, W.-t.; Jiao, S.-k., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2007**, *25*, 609-619.
132 Li, B.; Shi, Y.; Zhu, W.; Fu, Z.; Yang, W., *Polym. J.*, **2006**, *38*, 387-394.
133 Wendler, U.; Bohrisch, J.; Jaeger, W.; Rother, G.; Dautzenberg, H., *Macromol. Rapid Commun.*, **1998**, *19*, 185-190.
134 Lacroix-Desmazes, P.; Delair, T.; Pichot, C.; Boutevin, B., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 3845-3854.
135 Bohrisch, J.; Wendler, U.; Jaeger, W., *Macromol. Rapid Commun.*, **1997**, *18*, 975-982.
136 Wang, Y.; Chen, S.; Huang, J., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2480-2483.
137 Chong, Y. K.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 2071-2074.

Chapitre 2

Synthèse de polymères par RITP

1. Introduction

Ce chapitre vise à approfondir la RITP. L'enjeu est d'évaluer le potentiel de la RITP dans le cadre de la synthèse de polymères, communément conçus par les voies de synthèse PRC usuelles, à partir des grandes familles de monomères. Ces derniers peuvent être activés,[1] porteurs de groupements électro-accepteurs comme dans le cas des méthacrylates. Les monomères porteurs de groupements électro-donneurs par exemple l'acétate de vinyle sont qualifiés de peu-activés ou non-activés.[1] Il existe aussi une catégorie de monomères dits fonctionnels[1] comme le chlorométhylstyrène et l'acrylate de *tertio*-butyle (fonction acide carboxylique protégée).

Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à la RITP de trois monomères activés, à savoir le styrène, l'acrylate de méthyle et le méthacrylate de méthyle. Afin d'examiner les performances de la RITP en tant que technique PRC, une partie de ce chapitre sera consacrée à la synthèse de polymères de hautes masses molaires à haute conversion ainsi que de faibles masses molaires à haute conversion, mais aussi de très faibles masses molaires à faible conversion. Pour des raisons explicitées ci-après, nous attribuons la gamme de 10000 à 20000 $g.mol^{-1}$ aux hautes masses molaires et nous assimilons les faibles et les très faibles masses molaires aux valeurs autour de 3000 $g.mol^{-1}$ et de 1000 $g.mol^{-1}$ respectivement.

Une deuxième partie appréhendera le cas de la RITP d'un monomère non-activé, l'acétate de vinyle, qui présente des réactions secondaires à minimiser.

Enfin, une troisième partie sera consacrée à la RITP de deux monomères fonctionnels : le chlorométhylstyrène et l'acrylate de *tertio*-butyle.

Ainsi, ce chapitre doit nous permettre de maîtriser la synthèse par RITP de polymères hydrophobes (PS, PMA, PMMA) et de précurseurs de polymères hydrophiles (PVAc, PCMS, PtBuA) en vue de la préparation de copolymères amphiphiles.

2. RITP de monomères activés

Comme mentionné dans l'introduction, nous nous focaliserons dans cette partie sur la RITP de trois monomères activés : le styrène, l'acrylate de méthyle et le méthacrylate de méthyle. Une première section sera dédiée à la synthèse de polymères de hautes et de faibles masses molaires par RITP à haute conversion à partir de ces monomères précurseurs où des aspects comme le contrôle des masses molaires et de la fonctionnalité seront abordés.

Finalement, dans le but de préparer un bloc hydrophobe de faibles masses molaires (en deçà des masses molaires classiquement préparées par RITP) en vue de la préparation de copolymères amphiphiles de composition appropriée, nous nous sommes penchés sur la synthèse de poly(styrène) et de poly(acrylate de méthyle) de très faibles masses molaires à faible conversion et sur celle de poly(méthacrylate de méthyle) qui feront l'objet de deux sections différentes.

Le choix de la longueur de la partie hydrophobe des copolymères amphiphiles est fondamental si nous aspirons à l'auto-organisation de ces derniers en phase aqueuse. En effet, la masse molaire de la partie hydrophobe doit être inférieure (typiquement au minimum trois fois) à celle de la partie hydrophile. De plus, la masse molaire de la partie hydrophobe ne doit pas être trop élevée sinon le copolymère amphiphile risque d'être insoluble dans l'eau même si la première condition est remplie. La **Figure 1** schématise le cas de l'augmentation de la masse molaire de la partie hydrophobe d'un copolymère amphiphile à rapport massique (bloc hydrophile)/(bloc hydrophobe) constant et égal à trois. Pour de faibles à très faibles masses molaires de la partie hydrophobe, le copolymère amphiphile est soluble dans l'eau. Pour des masses molaires plus élevées de la partie hydrophobe, le copolymère amphiphile devient difficilement soluble dans l'eau, voire insoluble, *i.e.* il n'est pas directement dispersable dans l'eau. Ainsi, il est important de bien maîtriser la longueur des chaînes hydrophobes pour la conception des copolymères amphiphiles.

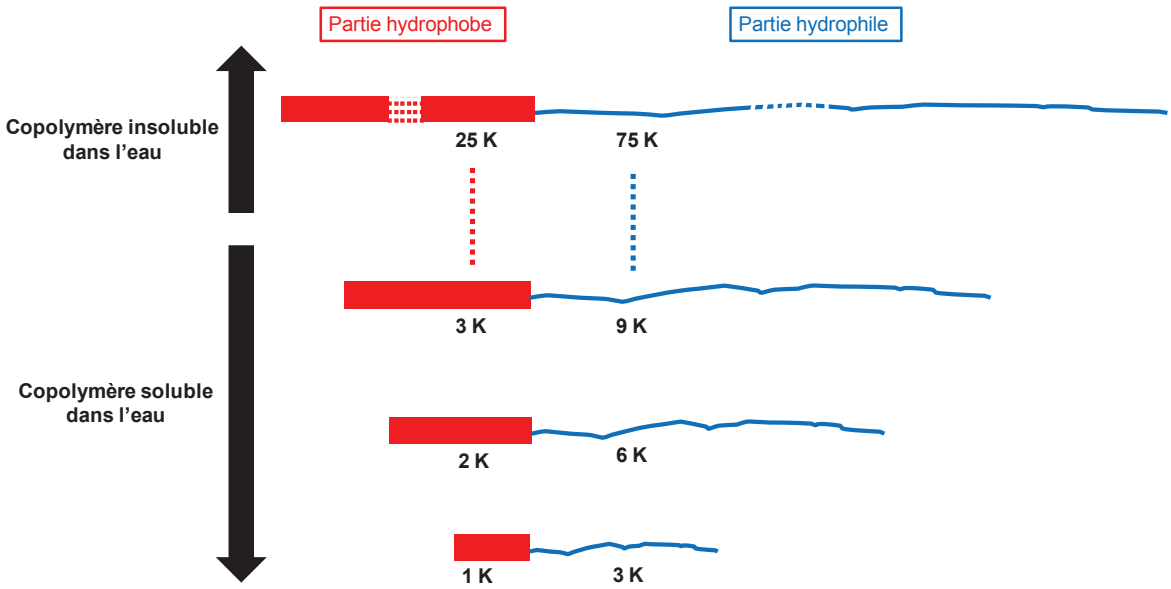


Figure 1 : Variation de la solubilité d'un copolymère amphiphile avec l'augmentation de la masse molaire de la partie hydrophobe.

2.1. Synthèse de polymères de hautes et de faibles masses molaires à haute conversion par RITP

Les synthèses par RITP du poly(styrène) (PS),[2,3] du poly(acrylate de méthyle) (PMA)[2,4] et du poly(méthacrylate de méthyle) (PMMA)[5-7] ont déjà été décrites dans la littérature. Le contrôle des masses s'est avéré efficace par l'utilisation de cette méthode pour les trois cas avec toutefois des distinctions au niveau de la cinétique et de la fonctionnalité.[8] À ce stade, il convient toutefois de faire un bilan sur la synthèse de ces trois polymères classiques en passant par l'approfondissement des résultats expérimentaux associés.

2.1.1. Synthèse de polymères de hautes masses molaires à haute conversion

Arbitrairement, les masses molaires visées pour ces synthèses de PS, de PMA et de PMMA par RITP sont de 10000, de 15000 et de 20000 g.mol^{-1}.

PS: Dans le cas de la RITP du PS, une température T de 70°C est utilisée avec un rapport molaire [AIBN]/[I_2] de 2 pour un temps de réaction t de 18h pour les trois masses molaires visées. La **Figure 2** illustre un exemple du spectre RMN ^{1}H du PS synthétisé en masse par RITP de hautes masses molaires à haute conversion (polymère précipité dans le méthanol). D'après ce spectre, l'attribution du proton en extrémité de chaîne en ω (H_d) est aux alentours de 4,5 ppm et celles des protons en extrémité de chaîne en α (H_a et $H_{a'}$) sont entre 0,75 et 1,1 ppm. Les protons aromatiques (H_c) ont un déplacement chimique entre 6,0 et 7,4 ppm alors que les protons aliphatiques (H_b) sont entre 0,4 et 2,75 ppm. Un degré de polymérisation (DP_n) de 95 est calculé en faisant le rapport $\frac{I_c}{5I_d}$ où I_c et I_d sont les intégrales associées aux protons H_c et H_d respectivement. Une masse molaire déduite par RMN est alors calculée : $M_{n,RMN}= DP_{n,RMN}\times M_{sty} + M_{A\text{-}I} = 95\times104{,}15 + 195 = 10090$ g.mol^{-1}.

La fonctionnalité en iode, f peut être calculée de deux manières différentes : soit en faisant le rapport $\frac{DP_{n,CES}\times100}{DP_{n,RMN}}$ qui donne une valeur de f_1=98%, soit en appliquant les intégrales I_a, $I_{a'}$ et I_d des signaux des protons H_a, $H_{a'}$ et H_d selon le rapport $\frac{I_d\times100}{\frac{I_a+I_{a'}}{6}}$ qui fournit une valeur f_2=96%. Quelle que soit la méthode de calcul, une fonctionnalité élevée est obtenue, indiquant que le PS synthétisé par RITP est hautement fonctionnel.

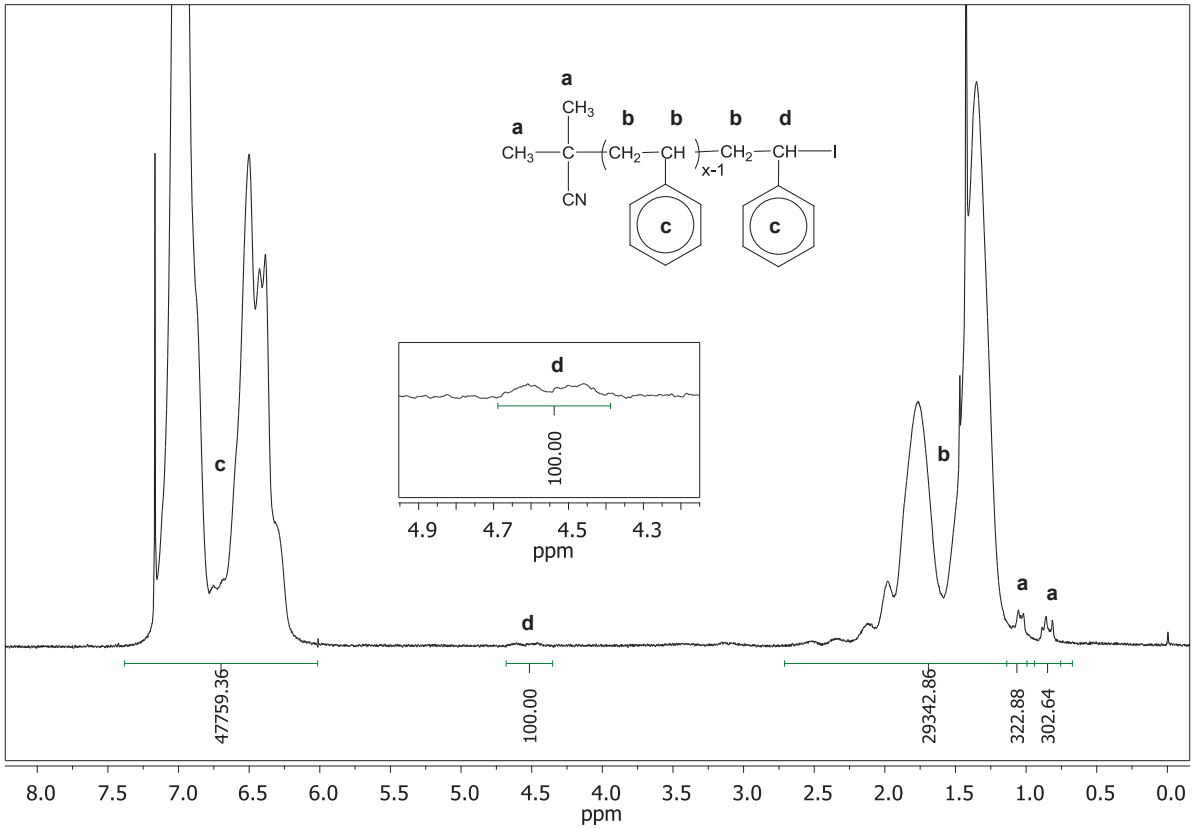


Figure 2 : RMN ^{1}H d'un PS de hautes masses molaires à haute conversion (400 MHz, $CDCl_3$).

Les résultats associés à la synthèse précédente ainsi que les deux autres synthèses de PS de hautes masses molaires à haute conversion sont donnés dans le **Tableau 1**. Pour ces trois synthèses, de hautes conversions en monomère ont été atteintes. De plus, les masses molaires obtenues par CES (calibration PS), $M_{n,CES}$ et RMN, $M_{n,RMN}$ sont en accord avec la masse molaire théorique, $M_{n,théo}$. Nous notons aussi un faible indice de polymolécularité ($I_p=M_w/M_n$) obtenu par CES pour les trois cas et des valeurs de la fonctionnalité en iode très élevées.

Tableau 1 : Résultats de synthèse de PS de hautes masses molaires à haute conversion.

PS de hautes masses molaires à haute conversion	τ (%)	$M_{n,théo}$[a] ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,CES}$[b] ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,RMN}$ ($g.mol^{-1}$)	f_1 (%)	f_2 (%)	I_p
	99	10820	9920	10090	98	96	1,38
	96	14360	14030	15090	93	92	1,47
	96	19230	19430	19980	97	97	1,36

[a] $M_{n,théo}$= (masse de monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2})+ $M_{A-I.}$

[b] Déterminée avec une calibration PS.

Ainsi, nous concluons que dans le cas de la synthèse de PS de hautes masses molaires à haute conversion par RITP, le contrôle de la masse molaire se fait de manière très efficace et la fonctionnalité en iode s'avère être très élevée, confirmant le caractère vivant de la polymérisation.

PMA: Concernant la synthèse de PMA de hautes masses molaires à haute conversion, les conditions opératoires sont : une température T de 65°C, un rapport molaire [AIBN]/[I_2] de 2 et temps de réaction t de 18h. Nous donnons l'exemple d'un spectre RMN ^{1}H (**Figure 3**) d'un PMA de haute masse molaire à haute conversion synthétisé en masse (polymère précipité dans du pentane). Les protons méthyléniques (H_b) ont un signal entre 1,0 et 2,75 ppm. Les protons esters méthyliques (H_c) ont un déplacement chimique entre 3,4 et 3,8 ppm. Le signal autour de 4,2 ppm est attribué au proton en extrémité de chaîne en ω (H_d). Le calcul du DP_n est effectué en faisant le rapport $\frac{Ic}{3Id}$ où I_c et I_d sont les intégrales correspondant aux protons H_c et H_d respectivement (DP_n=188, $M_{n,RMN} = DP_{n,RMN} \times M_{MA} + M_{A\text{-}I} = 188 \times 86{,}09 + 195 \approx 16370$ g.mol^{-1}). Le calcul de la fonctionnalité est donné ici par le rapport $\frac{DP_{n,CES} \times 100}{DP_{n,RMN}}$.

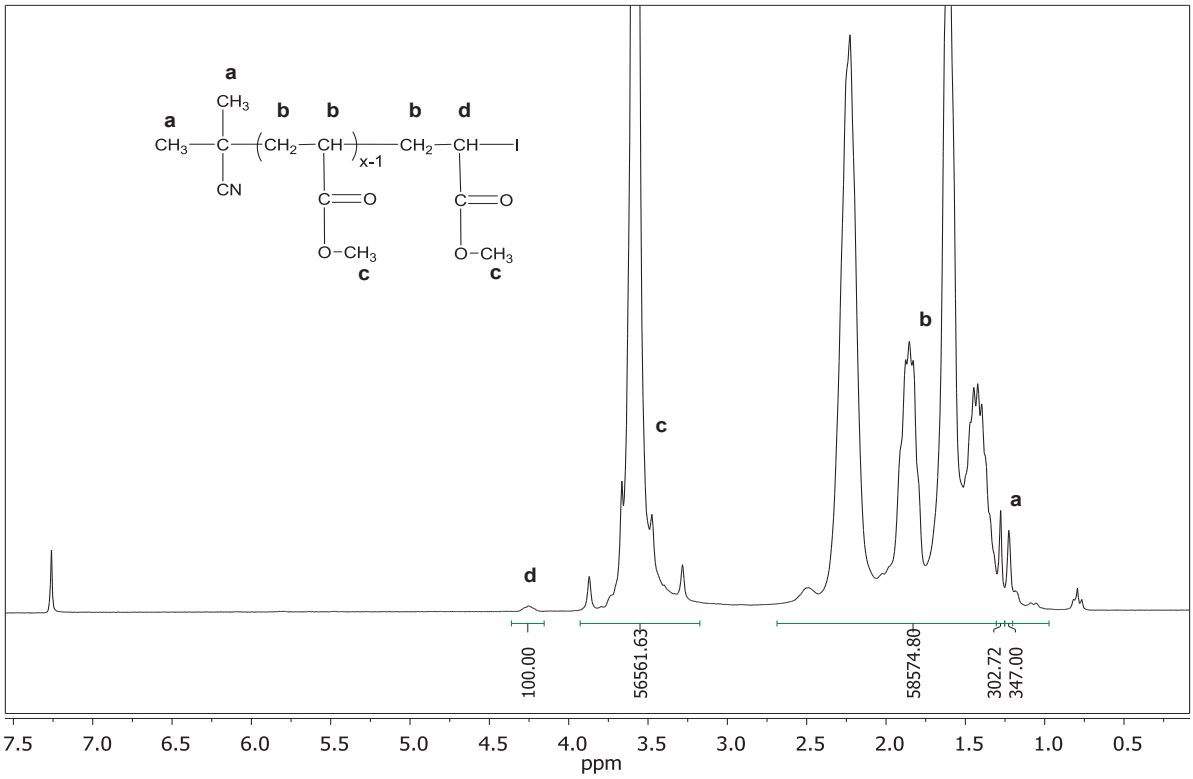


Figure 3 : RMN ^{1}H d'un PMA de hautes masses molaires à haute conversion (400 MHz, $CDCl_3$).

Le **Tableau 2** résume les résultats de cette synthèse ainsi que ceux de deux autres de hautes masses molaires. Au vu des résultats, nous déduisons que le contrôle de la masse molaire est très satisfaisant pour la synthèse de PMA de hautes masses molaires à haute conversion. Les valeurs de l'I_p sont caractéristiques d'un transfert dégénératif pour la polymérisation des acrylates (C_{ex}=2,2 à 70°C)[4] et la fonctionnalité est très élevée.

Tableau 2 : Résultats de synthèse de PMA de hautes masses molaires à haute conversion.

PMA de hautes masses molaires à haute conversion	τ (%)	$M_{n,théo}$[a] ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,CES}$[b] ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,RMN}$ ($g.mol^{-1}$)	f_I (%)	I_p
	88	8860	8970	10180	88	1,73
	96	14500	15750	16370	96	1,68
	96	19140	18510	20900	89	1,65

[a] $M_{n,théo}$= (masse de monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2})+ M_{A-I}.

[b] Déterminée avec une calibration PS et corrigée avec les coefficients de Mark Houwink (PS[9] : K= 11,4 × 10^{-5} dL.g^{-1} et α= 0,714, PMA[10] : K= 19,5 × 10^{-5} dL.g^{-1} et 0,660).

PMMA: Pour la synthèse du PMMA de hautes masses molaires à haute conversion par RITP en masse, les conditions opératoires sont : T=65°C, t=18 h et [AIBN]/[I_2]=2. Nous donnons l'exemple du spectre de la **Figure 4** (polymère précipité dans le méthanol). Les deux protons méthyléniques correspondants à l'extrémité de chaîne en ω (position en bêta de l'atome d'iode) (H_d) sont attribués à un déplacement chimique autour de 2,8 ppm. Entre 0,5 et 2,3 ppm, nous associons les signaux correspondant aux protons en extrémité de chaîne H_a, aliphatiques H_b et méthyléniques H_c. Les protons ester méthylique H_e donnent un signal vers 3,5-3,7 ppm. Le rapport $\frac{2I_e}{3I_d}$ avec I_e et I_d se référant aux intégrales des protons H_e et H_d, donne la valeur du DP_n (DP_n = 442, $M_{n,RMN} = DP_{n,RMN} \times M_{MMA} + M_{A-I}$ = 442×100,11 + 195 ≈ 44440 $g.mol^{-1}$). La fonctionnalité est calculée par le rapport $\frac{DP_{n,CES}\times 100}{DP_{n,RMN}}$. Le **Tableau 3** regroupe les résultats de trois synthèses par RITP de PMMA de hautes masses molaires à conversion élevée. Nous remarquons ici la bonne corrélation entre la $M_{n,théo}$ et $M_{n,CES}$, ce qui indique un bon contrôle de la polymérisation. Toutefois, il y a une grande différence entre la $M_{n,RMN}$ et la $M_{n,CES}$ (ou $M_{n,théo}$), ce qui correspond à une faible fonctionnalité en iode des chaînes. Ceci traduit une faible stabilité du bout de chaîne iodé qui se dégrade au cours de la polymérisation. Les réactions de dégradation[5] possibles sont des réactions d'élimination ou de formation de lactones (**Figure 5**).

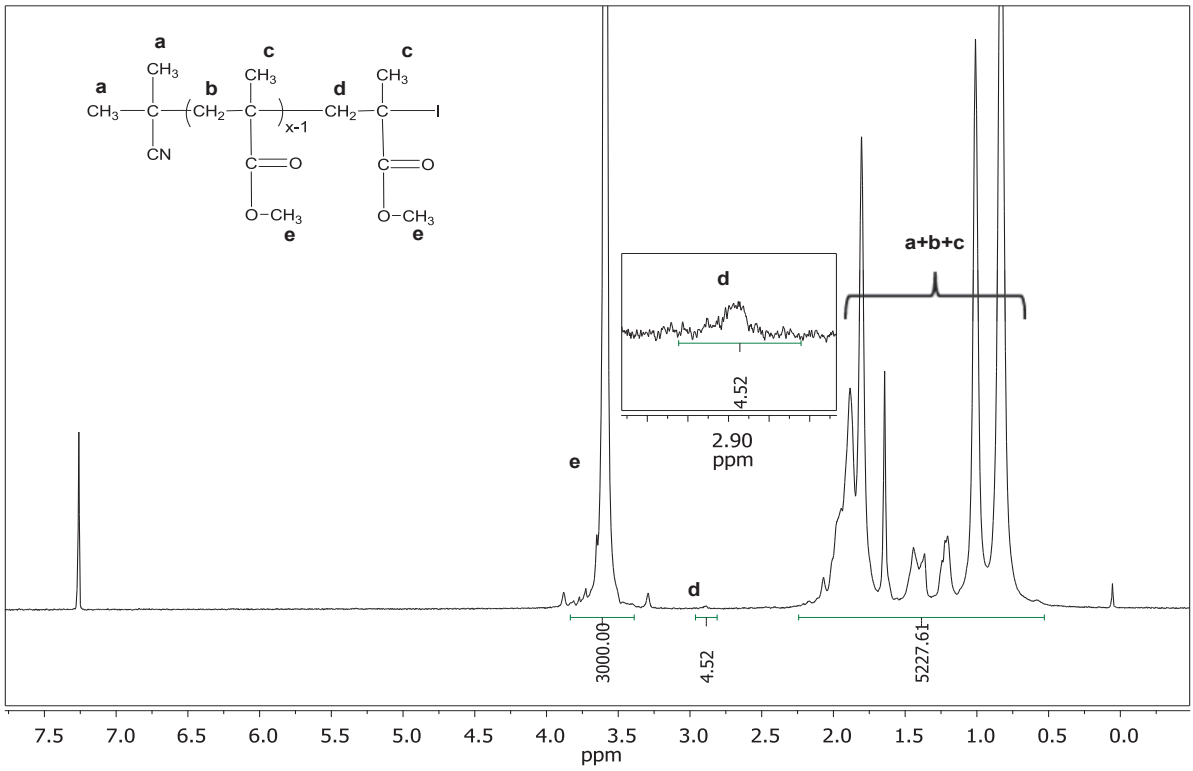


Figure 4 : RMN ^{1}H d'un PMMA de hautes masses molaires à haute conversion (400 MHz, $CDCl_3$).

Tableau 3 : Résultats de synthèse de PMMA de hautes masses molaires à haute conversion.

PMMA de hautes masses molaires à haute conversion	τ (%)	$M_{n,théo}$[a] ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,CES}$[b] ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,RMN}$ ($g.mol^{-1}$)	f_I (%)	I_p
	94	9360	10480	44420	24	1,37
	94	14100	16230	70950	22	1,22
	93	19230	20670	166490	12	1,47

[a] $M_{n,théo}$= (masse de monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2})+ $M_{A-I.}$

[b] Déterminée avec une calibration PMMA.

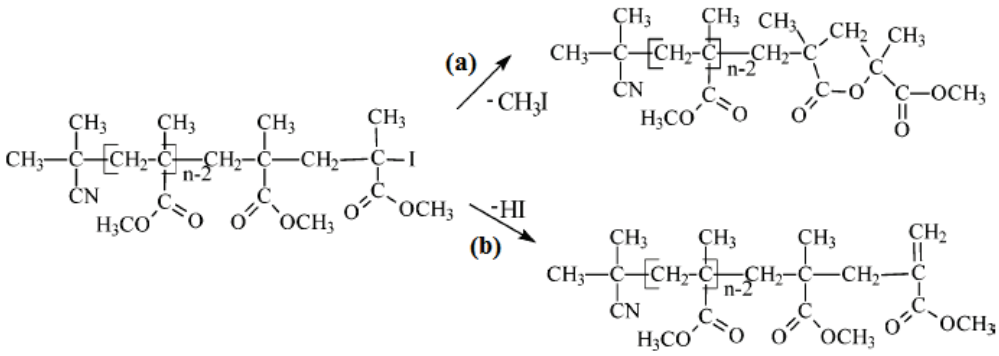


Figure 5 : Les réactions de dégradation du PMMA-I : (a) formation de lactones (b) élimination.[5]

En conclusion, la RITP permet un bon contrôle des masses molaires dans le cadre de la synthèse du PS, du PMA et du PMMA pour des hautes masses molaires visées et à haute conversion. Les indices de polymolécularité I_p obtenus sont cohérents avec le mécanisme de transfert dégénératif qui régit la croissance des chaînes en RITP (à haute conversion, on a $I_p \approx 1+1/DP_n+1/C_{ex}$,[11] avec C_{ex}=3,6 à 80°C pour PS,[12] C_{ex}=2,2 à 70°C pour PMA[4] et C_{ex}=2,6 à 80°C pour PMMA[5]). De plus, nous obtenons des polymères avec une très bonne fonctionnalité en iode pour le PS et le PMA. Par contre, la fonctionnalité en iode s'avère faible pour le PMMA. Nous allons examiner dans le paragraphe suivant ce qu'il en est de la synthèse de polymères de faibles masses molaires à haute conversion.

2.1.2. Synthèse de polymères de faibles masses molaires à haute conversion

Le but de ces expériences est d'évaluer les limites de la RITP pour la synthèse de polymères de PS, de PMA et de PMMA de faibles masses molaires. En effet, dans l'optique de la préparation de copolymères amphiphiles facilement solubles/dispersables dans l'eau, il est important de disposer d'un bloc hydrophobe court. Nous avons visé une masse molaire de 3000 g.mol^{-1} pour chacun des trois cas. Nous effectuons une polymérisation en masse avec un rapport molaire AIBN/I_2 = 2. Le **Tableau 4** montre les résultats relatifs à leur polymérisation.

Tableau 4 : Résultats de synthèse de PS, PMA et PMMA de faibles masses molaires à haute conversion.

	T (°C)	τ (%)	$M_{n,théo}$[a] (g.mol^{-1})	$M_{n,CES}$ (g.mol^{-1})	$M_{n,RMN}$ (g.mol^{-1})	f_1 (%)	f_2 (%)	I_p
PS	80	97	2920	2670[b]	3940	67	99	1,27
PMA	70	96	2860	2930[c]	3720	78	-	1,62
PMMA	70	96	2890	3730[d]	20620	18	-	1,25

[a] $M_{n,théo}$= (masse de monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2})+ M_{A-I}.
[b] Déterminée avec une calibration PS.
[c] Déterminée avec une calibration PS et corrigée avec les coefficients de Mark Houwink (PS[9] : K= 11,4 x 10^{-5} dL.g^{-1} et α= 0,714, PMA[10] : K= 19,5 x 10^{-5} dL.g^{-1} et 0,660).
[d] Déterminée avec une calibration PMMA.

En comparant la $M_{n,théo}$ et la $M_{n,CES,}$ nous concluons qu'on obtient un contrôle satisfaisant des faibles masses molaires dans les trois cas. Toutefois, la fonctionnalité reste très faible pour le PMMA tandis qu'elle est relativement élevée pour le PS et le PMA. Dans ce cas aussi, nous pouvons expliquer cette faible fonctionnalité par l'enclin du PMMA-I à

participer aux réactions secondaires comme décrites plus haut. Nous soulignons ici une différence notable de valeurs entre f_1 et f_2, aspect qui sera traité par la suite.

En conclusion générale pour ces deux sections, nous sommes en mesure d'affirmer que la RITP permet d'obtenir des polymères de PS, de PMA et de PMMA de hautes et de faibles masses molaires avec un bon contrôle des masses molaires à haute conversion. De plus, la fonctionnalité est très satisfaisante dans le cas du PS et du PMA de hautes et de faibles masses molaires, mais la fonctionnalité est faible pour les analogues PMMA, ce qui indique l'incidence de réactions secondaires telles que la formation de lactones. Dans le cas de la synthèse de PS de faibles masses molaires à haute conversion, une différence entre les valeurs de f_1 et de f_2 est mise en évidence à laquelle il convient de porter une attention particulière.

Pour aller encore plus loin dans la démarche de synthèse de polymères de très faibles masses molaires par RITP, nous avons investigué les caractéristiques de polymères de PS, de PMA et de PMMA de masses molaires plus faibles, obtenues à faible conversion. Le cas du PMMA sera traité individuellement, ayant un comportement différent en terme de fonctionnalité.

2.2. Synthèse de PS et de PMA de très faibles masses molaires à faible conversion par RITP

Nous avons employé la RITP pour la synthèse du PS et du PMA de très faibles masses molaires en stoppant la polymérisation à faible conversion. Dans ces deux cas, un rapport molaire [AIBN]/[I_2] de 2 est utilisé avec une température de réaction de 80°C pendant des temps de réactions spécifiques à chaque synthèse. Un spectre caractéristique du produit brut de chacun de ces polymères est donné dans les **Figure 6** et **7**.

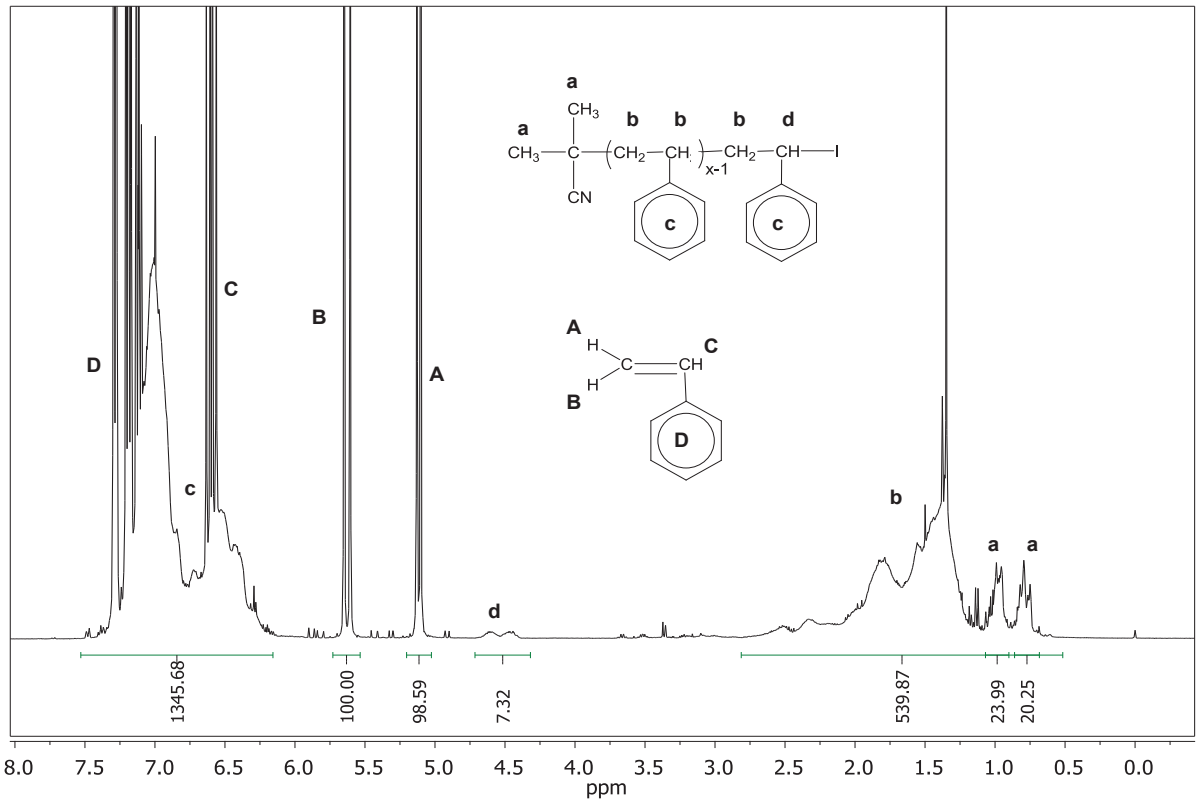


Figure 6 : RMN ^{1}H d'un PS de très faibles masses molaires à faible conversion (400 MHz, $CDCl_3$).

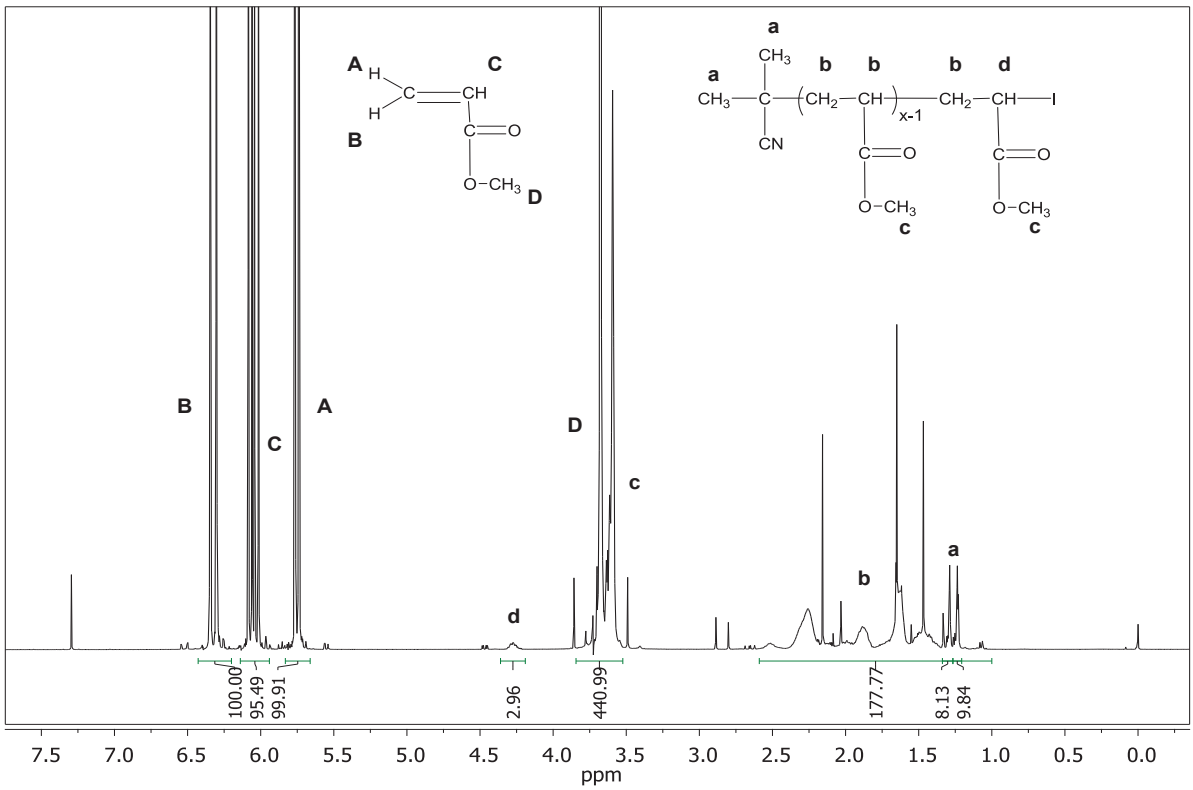


Figure 7 : RMN ^{1}H d'un PMA de très faible masse molaire à faible conversion (400 MHz, $CDCl_3$)

Les résultats de ces deux synthèses sont regroupés dans le **Tableau 5**. Dans les deux cas, nous obtenons une corrélation satisfaisante entre la $M_{n,théo}$ et la $M_{n,CES}$, ce qui indique un bon contrôle de la polymérisation avec un I_p modéré.

Tableau 5 : Résultats de synthèse de PS et de PMA de très faibles masses molaires à faible conversion.

	T (h/min)	τ (%)	$M_{n,théo}$[a] ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,CES}$ ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,RMN}$ ($g.mol^{-1}$)	f_1 (%)	f_2 (%)	I_p
PS	2h15min	60[b]	1880	1040[d]	2230	46	99	1,41
PMA	3h40min	33[c]	1120	1160[e]	1570	73	-	1,62

[a] $M_{n,théo}$= (masse de monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2})+ $M_{A-I.}$

[b] $\tau = \frac{I_{PS}}{I_{PS} + I_{sty}} \times 100$ où $I_{sty} = \frac{I_A + I_B}{2}$ et $I_{PS} = \frac{I_{entre\ 6,2\ et\ 7,5ppm} - 6 \times I_{sty}}{5}$

[c] $\tau = \frac{I_{PMA}}{I_{PMA} + I_{MA}} \times 100$ où $I_{MA} = \frac{I_A + I_B + I_C}{3}$ et $I_{PMA} = \frac{I_{entre\ 3,5\ et\ 3,8ppm} - 3 \times I_{MA}}{3}$

[d] Déterminée avec une calibration PS.

[e] Déterminée avec une calibration PS et corrigée avec les coefficients de Mark Houwink (PS[9] : K= 11,4 x 10^{-5} $dL.g^{-1}$ et α= 0,714, PMA[10] : K= 19,5 x 10^{-5} $dL.g^{-1}$ et 0,660).

Toutefois, dans le cas du PS, nous constatons un écart assez conséquent entre la $M_{n,CES}$ et la $M_{n,RMN}$, traduit par une fonctionnalité faible f_1=46 %. Pourtant, le calcul de la fonctionnalité par les extrémités de chaîne en α et ω donne une valeur élevée f_2=99%. L'explication avancée pour justifier la différence de valeurs de fonctionnalité serait l'incidence de réactions secondaires. Ainsi, nous envisageons un amorçage différent des chaînes, y compris par un mécanisme ionique, et donc pas nécessairement à partir des fragments d'AIBN ou d'iode. Afin d'apporter une explication à la disparité des valeurs entre f_1 et f_2, nous allons investiguer dans ce qui suit la présence et la nature de produits secondaires en analysant le spectre MALDI (mode réflectron, matrice Dithranol, sel Ag^+) et le zoom associé du PS-I synthétisé (**Figures 8(a)** et **8(b)**).

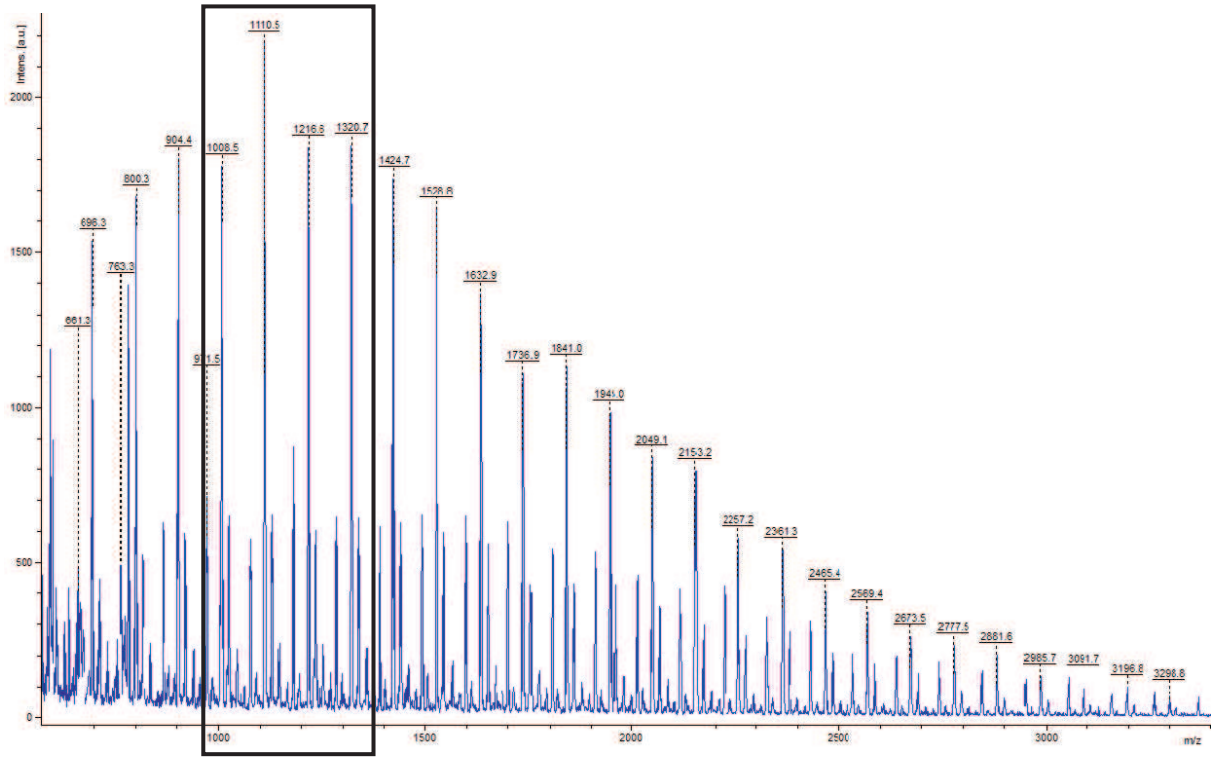


Figure 8(a) : Spectre MALDI d'un PS de très faible molaire à faible conversion (Dithranol, Ag^+).

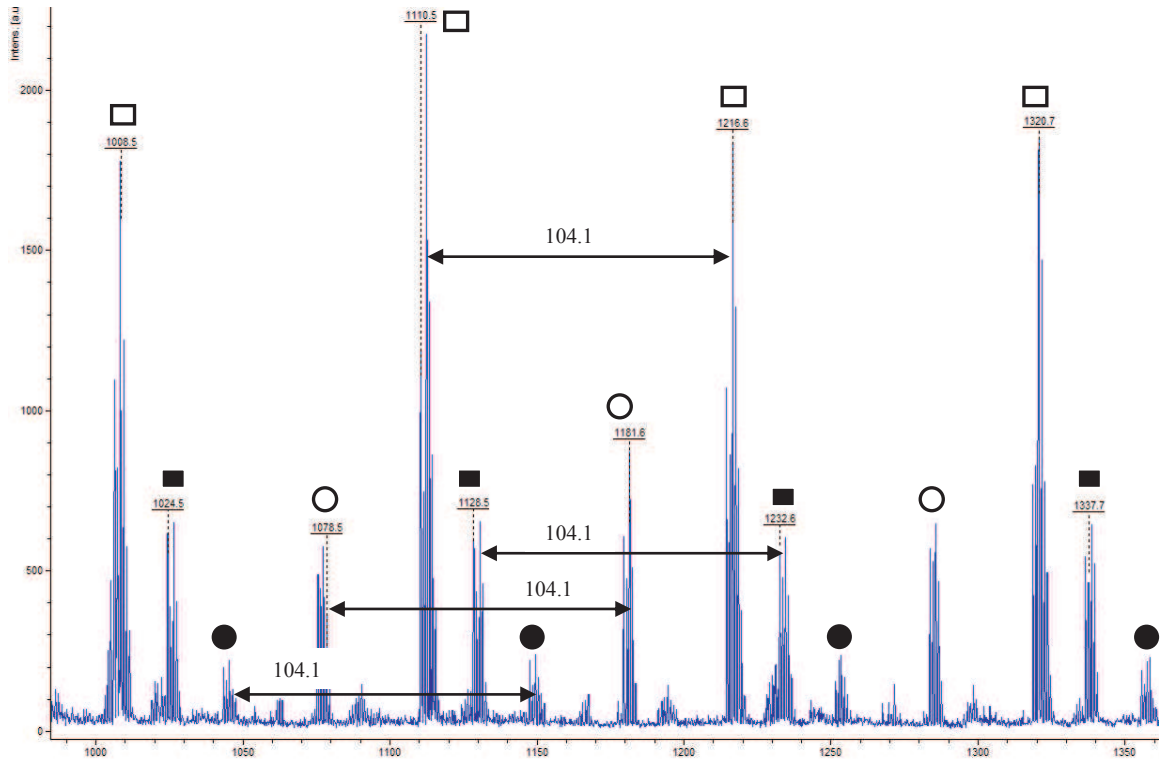


Figure 8(b) : Zoom du spectre MALDI d'un PS de très faible molaire à faible conversion (Dithranol, Ag^+).

Sur le zoom du spectre MALDI (**Figure 8(b)**), nous arrivons à identifier 4 familles comme le montre le **Tableau 6**. Chaque famille est représentée par un symbole que nous retrouvons dans le **Tableau 6** et sur le spectre de la **Figure 8(b)**.

Tableau 6 : Les 4 familles identifiées à partir du zoom du spectre MALDI d'un PS de très faible molaire à faible conversion.

Symbole	Structure	n	Masse expérimentale (m/z)	Masse théorique (m/z)
□	(A-M_n-I, -HI), Ag^+	9	1110,53	1110,51
■	A-M_n-OH, Ag^+	9	1128,54	1128,52
○	A-M_n-A, Ag^+	8	1078,52	1078,51
●	(C_6H_5-CH(CH_3)-M_n-I, -HI), Ag^+	9	autour de 1150	1150,54

La perte de HI[13] dans certaines familles est inhérente à l'analyse MALDI. Il faudrait donc considérer les structures chimiques avant toute perte de HI. Ainsi, nous avions dans notre échantillon, une majorité d'espèces A-M_n-I, produits attendus de la RITP. Cependant l'analyse MALDI permet de mettre en exergue la présence bien que minoritaire de l'espèce secondaire A-M_n-A issue de l'amorçage par un fragment d'AIBN puis une combinaison par un autre fragment de même nature chimique (remarque : il n'est pas complètement exclu que cette espèce A-M_n-A soit également formée par couplage de A-Mn-I pendant l'analyse MALDI).[13] La présence de l'espèce A-M_n-OH est expliquée par l'hydrolyse de l'extrémité iodée pendant l'analyse MALDI, conforme aux observations de Pasch *et al.*[14] La population minoritaire C_6H_5-CH(CH_3)-M_n-I est due à la polymérisation du styrène avec l'agent de transfert iodure de 1-phényléthyle.[14] Ce dernier est généré comme le montre la **Figure 9** en passant par la formation du 1,2-diiodoéthyl benzène[15] pendant l'étape d'induction de la RITP. Ce composé peu stable se décompose en produisant du HI qui entre en équilibre avec l'iode moléculaire pour donner du I_3^- et du HI_2^+. Ce cation vient ensuite s'ajouter à une unité monomère pour former l'iodure de 1-phényléthyle qui agit comme un agent de transfert réversible pour la polymérisation du styrène.

Pour récapituler nous avons donc majoritairement le produit principal A-M_n-I et pour produits minoritaires le A-M_n-A et C_6H_5-CH(CH_3)-M_n-I. Or, la présence de ces deux produits étant minoritaire, elle n'a que très peu d'incidence sur le calcul de la valeur de la $M_{n,RMN}$, et

donc la connaissance fondée de leur existence n'apporte à ce jour que peu d'éléments de réponse quant à la différence entre f_1 et f_2.

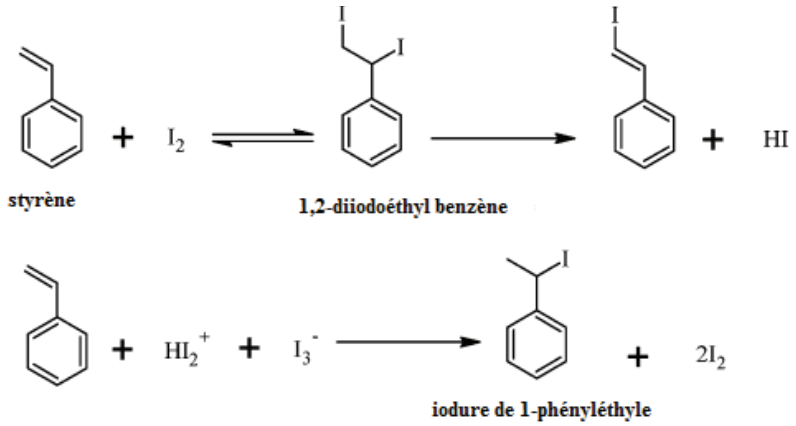


Figure 9 : Formation du 1,2-diiodoéthyl benzène et du iodure de 1-phényléthyle.[14]

Concernant les résultats du PMA, les valeurs de la $M_{n,théo}$, $M_{n,CES}$ sont en bon accord, avec un I_p cohérent avec la RITP du MA, témoignant d'un bon contrôle de la polymérisation. La fonctionnalité calculée à partir de la $M_{n,CES}$ et la $M_{n,RMN}$ est également satisfaisante.

Nous avançons donc que pour la synthèse de PS et de PMA de très faibles masses molaires à faible conversion, en termes de contrôle des masses molaires et de polymolécularité, les résultats restent satisfaisants. On relève néanmoins une déviation notable de $M_{n,CES}$ ($M_{n,CES}$=1040 g.mol^{-1}, $M_{n,théo}$=1880 g.mol^{-1}) dans le cas du styrène.

2.3. Synthèse de PMMA de très faibles masses molaires à faible conversion par RITP

Un spectre du produit brut caractéristique du PMMA de très faibles masses molaires synthétisé par RITP et stoppé à faible conversion est donné dans la **Figure 10**.

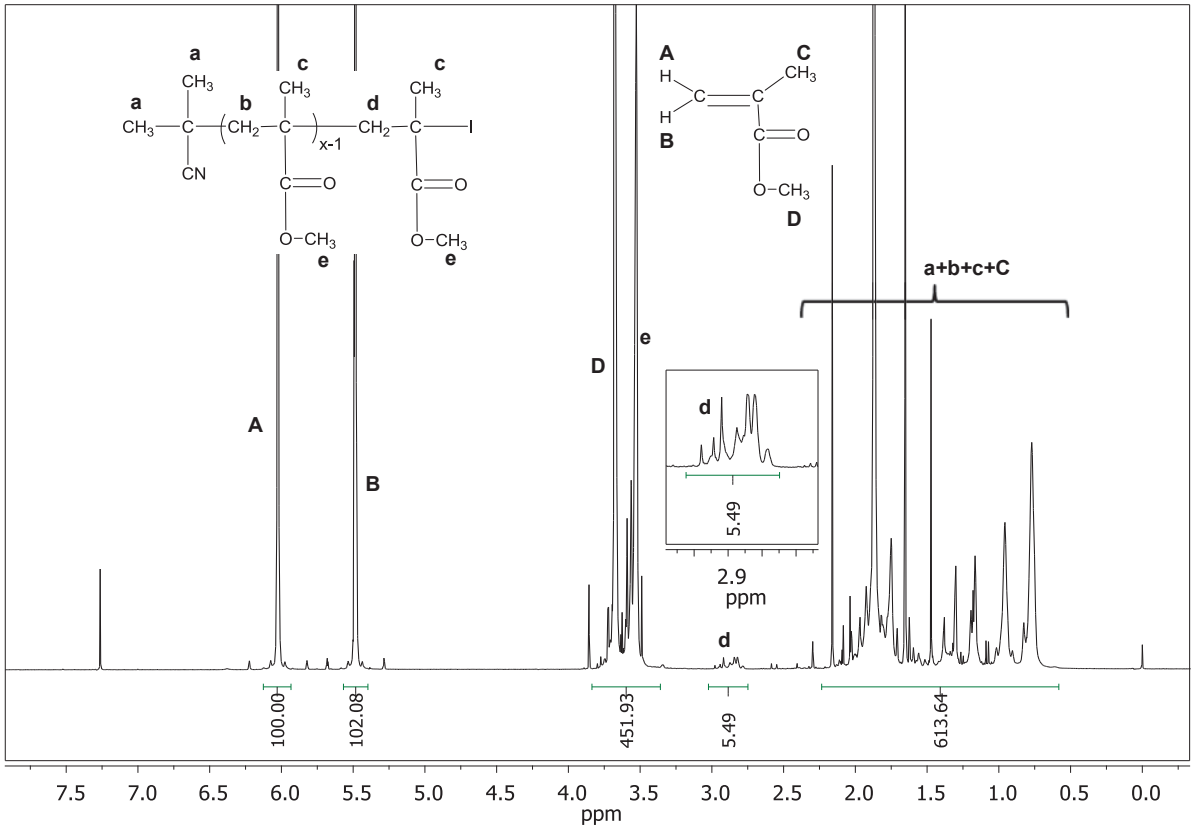


Figure 10 : RMN ^{1}H d'un PMMA de très faibles masses molaires à faible conversion (400 MHz, $CDCl_3$).

Dans le **Tableau 7**, un bon contrôle de la polymérisation est noté en jugeant d'après les valeurs de $M_{n,théo}$ et $M_{n,CES}$. La valeur de l'I_p indique une assez faible polymolécularité des chaînes polymères. La valeur de la fonctionnalité f_1 s'avère plus élevée que dans le cas du PMMA obtenu à haute conversion.

Tableau 7 : Résultats de synthèse de PMMA de très faibles masses molaires à faible conversion.

	T (°C)	t (h)	τ^b (%)	[AIBN] / [I_2]	$M_{n,théo}^a$ (g.mol^{-1})	$M_{n,CES}^c$ (g.mol^{-1})	$M_{n,RMN}$ (g.mol^{-1})	f_1 (%)	I_p
PMMA	80	3	33	2	1120	1390	2000	77	1,47

[a] $M_{n,théo}$= (masse de monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2})+ $M_{A-I.}$

[b] $\tau = \frac{I_{PMMA}}{I_{PMMA} + I_{MMA}} \times 100$ où $I_{MMA} = \frac{I_A + I_B}{2}$ et $I_{PMMA} = \frac{I_{entre\ 3,4\ et\ 3,8ppm} - 3 \times I_{MMA}}{3}$

[c] Déterminée avec une calibration PMMA.

Ainsi, il est possible d'obtenir du PMMA de très faibles masses molaires par RITP avec une fonctionnalité améliorée en stoppant la polymérisation à faible conversion.

2.4. Conclusion générale de la RITP du styrène, du MA et du MMA

En conclusion, pour la synthèse par RITP de PS, PMA et de PMMA, nous résumons les résultats d'un point de vue de la fonctionnalité en iode dans le **Tableau 8**.

Tableau 8 : Récapitulatif des résultats de la synthèse de PS, de PMA et de PMMA (f_I : fonctionnalité en iode).

	Hautes masses molaires à haute conversion	**Faibles masses molaires à haute conversion**	**Très faibles masses molaires à faible conversion**
PS	f_I très élevée (jusqu'à 98%)	f_I élevée (67%)	f_I faible (46%)
PMA	f_I très élevée (jusqu'à 96%)	f_I élevée (78%)	f_I élevée (73%)
PMMA	f_I très faible (jusqu'à 24%)	f_I très faible (18%)	f_I élevée (77%)

Cas du PS :

La fonctionnalité en iode du PS est très élevée (98%) lorsqu'on vise une masse molaire élevée, ce qui traduit que le mécanisme RITP est prédominant et conforme à ce qui est attendu : polymère de structure A-Mn-I. En diminuant la masse molaire visée, on observe une diminution importante de la fonctionnalité en iode (67%). D'autre part, à très faible masse molaire visée, cette fonctionnalité en iode est faible (46%) même à faible conversion. Ceci indique l'occurrence de réactions secondaires pendant les premiers instants du procédé, en particulier pendant l'étape d'induction. Ces réactions secondaires impliquant l'iode et le styrène ont été partiellement identifiées mais restent difficiles à quantifier.

Cas du PMA :

Dans le cas du PMA, la fonctionnalité en iode est très élevée (96%) pour les hautes masses molaires visées. Elle diminue légèrement (78%) lorsque la masse molaire visée est plus faible. Cependant, à très faible masse molaire visée, elle reste relativement élevée (73%) même à faible conversion. Le MA est donc moins enclin aux réactions secondaires que le styrène au cours de l'étape d'induction du procédé RITP. De plus, le PMA-I est suffisamment stable pour conserver une fonctionnalité élevée en iode même à haute conversion.

Cas du PMMA :

Dans le cas du PMMA, la fonctionnalité en iode est faible (24%) pour les hautes masses molaires visées. Ceci traduit une fragilité du PMMA-I qui se décompose facilement, par exemple par formation de lactone. À faible masse molaire visée, la fonctionnalité reste faible (18%) à haute conversion, encore en raison de la fragilité du PMMA-I. En revanche, à faible conversion, la fonctionnalité en iode est plus élevée (77%). Tout ceci indique que la RITP du MMA suit principalement le mécanisme attendu durant l'étape d'induction, mais que le bout de chaîne iodé du polymère est enclin à la décomposition/réarrangement durant l'étape de polymérisation.

Le **Tableau 9** permet de généraliser la polymérisation de nos trois types de monomère.

Tableau 9 : Caractéristiques de la polymérisation du styrène, du MA et du MMA par RITP.

Monomère	**Période d'induction**	**Période de polymérisation**	**I_p (C_{ex})**
styrène	Occurrence de réactions secondaires[a]	PS-I stable	1,3-1,4 (3,6 à 80°C)[12]
MA	Conforme au mécanisme de la RITP	PMA-I stable	1,6-1,8 (2,2 à 70°C)[4]
MMA	Conforme au mécanisme de la RITP	PMMA-I fragile	1,2-1,3 (2,6 à 80°C)[5]

[a] Négligeable pour des DP_n>30

Pour le cas de la RITP du styrène, pendant la période d'induction, les réactions secondaires bien que présentes sont négligeables pour des DP_n supérieurs à environ 30. Ainsi, la répercussion sur la valeur de f_I est moins prononcée que pour le cas de synthèse de PS-I de DP_n inférieur à 30. Pendant la période de polymérisation, l'extrémité iodée du polymère (PS-I) est stable. Typiquement les valeurs de l'I_p se situent dans la gamme de 1,3 à 1,4.

Concernant le cas du MA, que ce soit pendant la période d'induction ou la période de polymérisation, nous observons un mécanisme conforme à la RITP produisant des homopolymères avec une fonctionnalité en iode élevée à très élevée. Toutefois, l'I_p est dans la

gamme de 1,6 à 1,8. Cette valeur relativement élevée de l'indice de polymolécularité correspond à un échange lent entre les chaînes dormantes et les chaînes actives (cf. faible valeur de C_{ex} associée à cette polymérisation).

Pour le MMA, pendant la période d'induction, nous notons un mécanisme conforme à la RITP. Cependant, pendant la période de polymérisation, l'extrémité iodée (PMMA-I) s'avère être fragile induisant ainsi la formation de produits de décomposition. L'I_p est néanmoins faible, dans l'intervalle de valeurs 1,2 à 1,3, ce qui révèle un échange relativement rapide entre les chaînes dormantes et les chaînes actives.

Ces trois monomères (styrène, MA et MMA) ont donc des comportements différents en RITP et il faut prendre en compte ces spécificités pour préparer des polymères de masses molaires contrôlées tout en maintenant une fonctionnalité en iode élevée.

3. RITP de monomères non-activés

Dans cette partie, l'étude sera ciblée sur l'extrapolation de la RITP à la synthèse de polymères à partir de monomères non-activés comme ici l'acétate de vinyle (VAc). Ce dernier est connu pour être difficile à polymériser par les techniques PRC classiques. Contrairement aux (méth)acrylates et au styrène, le VAc ne comprend pas un groupement conjugué et conduit donc à la formation de radicaux propageants très réactifs et moins stables. La conséquence directe est la prédisposition aux réactions de terminaison et de transfert, impactant le contrôle de la polymérisation.[16]

Toutefois, des travaux concernant la polymérisation radicalaire contrôlée du VAc sont référencés dans la littérature notamment par la méthode RAFT/MADIX en utilisant des xanthates et des dithiocarbamates,[1,17-21] l'ATRP avec des complexes de Fer,[22] la CMRP avec des complexes de Cobalt,[23] la polymérisation radicalaire contrôlée par les organostibines[24] et l'ITP.[25-30]

Tonnar *et al.*[31] se sont intéressés aux différentes réactions pouvant se produire durant l'ITP du VAc selon la **Figure 11**. La propagation se fait selon deux voies, de façon normale (addition tête-à-queue de radicaux) ou inversée (addition tête-à-tête de radicaux). Partant de l'espèce radicalaire produite par la voie de propagation normale, il s'ensuit plusieurs cas possibles conduisant à des chaînes dont l'extrémité est hautement réactivable ou faiblement réactivable.

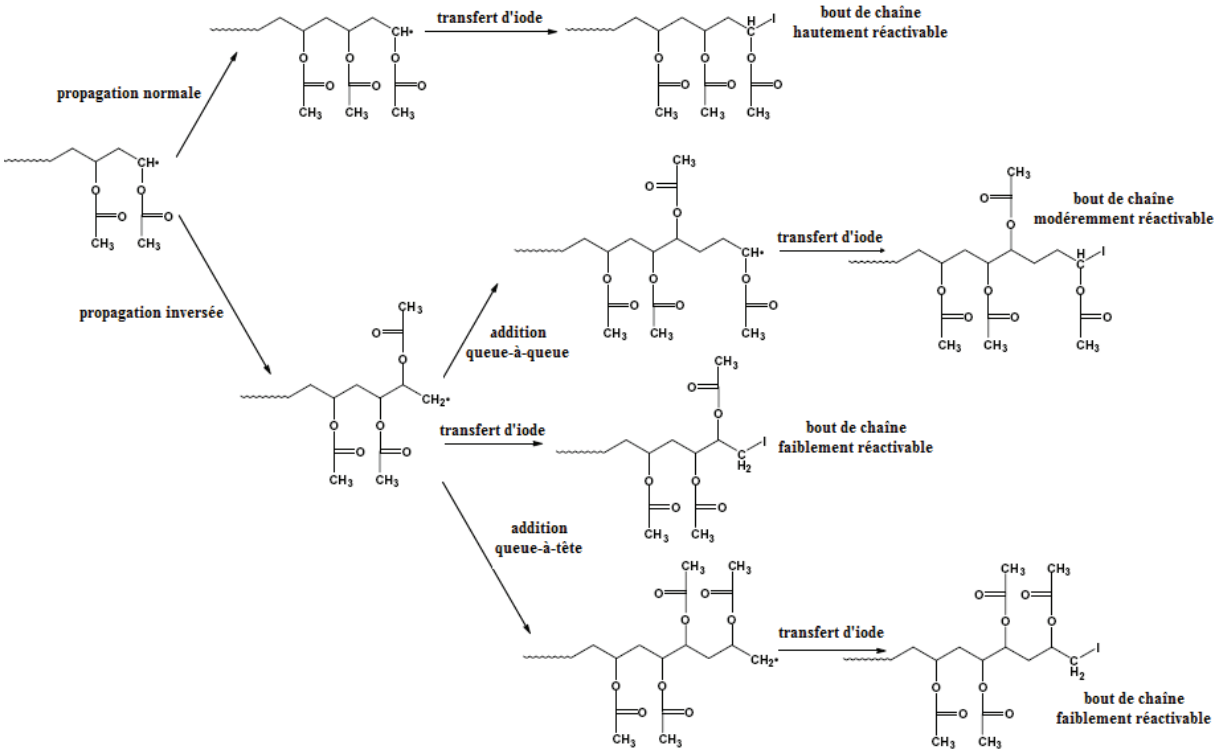


Figure 11 : Différentes réactions se produisant lors de l'ITP du VAc.[31]

Les différentes réactions indésirables impliquées dans cette même technique, comme la décomposition de l'extrémité iodée, sont illustrées dans la **Figure 12**.[31] Par les deux voies **(a)** et **(b)**, on aboutit à la formation d'un polymère avec un groupement aldéhyde en extrémité de chaîne. Il convient de noter que le proton en bout de chaîne a un signal visible en RMN ^{1}H ($CDCl_3$) entre 6,6 et 6,7 ppm pour le produit issu d'une propagation normale (**Figure 11**).[31]

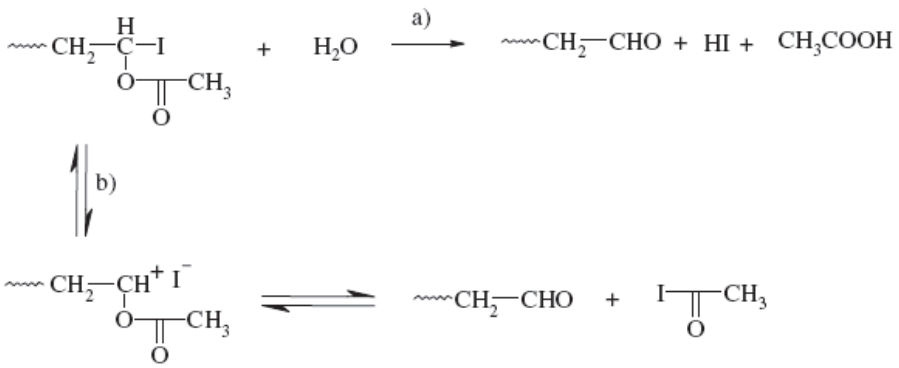


Figure 12 : Décomposition de l'extrémité de chaîne iodée pendant l'ITP du VAc.[31]

D'autres réactions parasites associées ont aussi été identifiées comme l'addition de HI (formé à partir des réactions de décomposition de l'extrémité de chaîne iodée) sur le monomère VAc et la décomposition du produit résultant en acétaldéhyde comme le montre la

Figure 13.[31] Le signal caractéristique du proton associé à l'adduit VAc-HI est donné dans la **Figure 14** (vers 6,75 ppm). Quant au signal lié au proton de l'acétaldéhyde, il a un déplacement plus déblindé autour de 9,7 ppm.

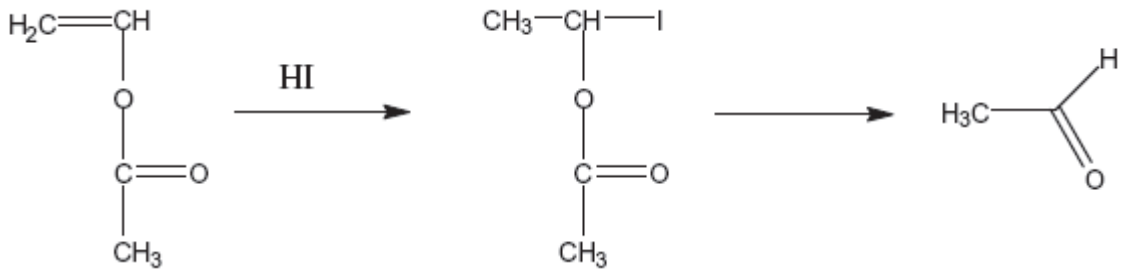


Figure 13 : Addition de HI sur le VAc et sa décomposition en acétaldéhyde.[31]

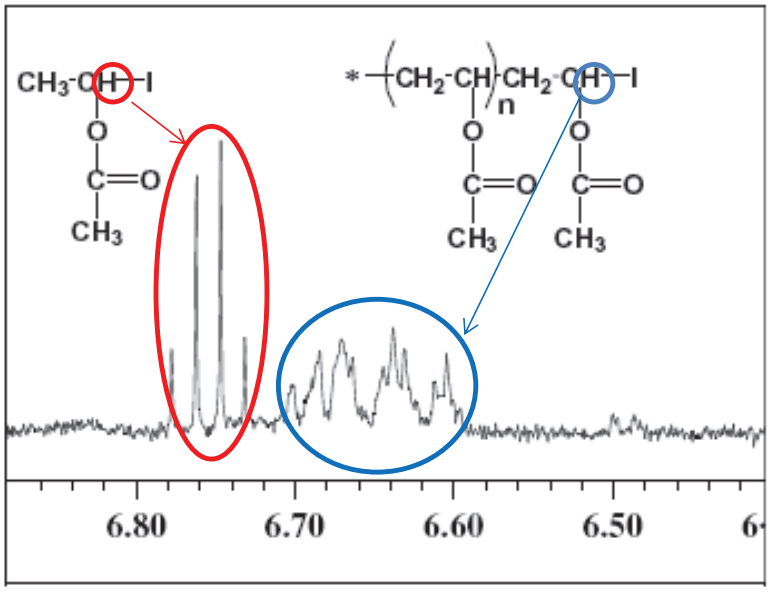


Figure 14 : Signal RMN ^{1}H du proton en extrémité de chaîne du produit issu de la propagation normale et du produit d'addition de HI sur le VAc.[31]

Nous avons effectué une synthèse du poly(acétate de vinyle) (PVAc) par RITP à une température de 65°C, un rapport molaire AIBN/I_2 de 6,4 pour un temps de réaction de 24 h. Ce rapport molaire amorceur/iode élevé est nécessaire afin de réduire le temps d'induction (des essais antérieurs au laboratoire avaient indiqué la nécessité de travailler à rapport élevé pour passer la période d'induction).[32] Un spectre RMN ^{1}H caractéristique du produit brut obtenu est donné dans la **Figure 15** ainsi que les attributions correspondant au monomère résiduel et au polymère.

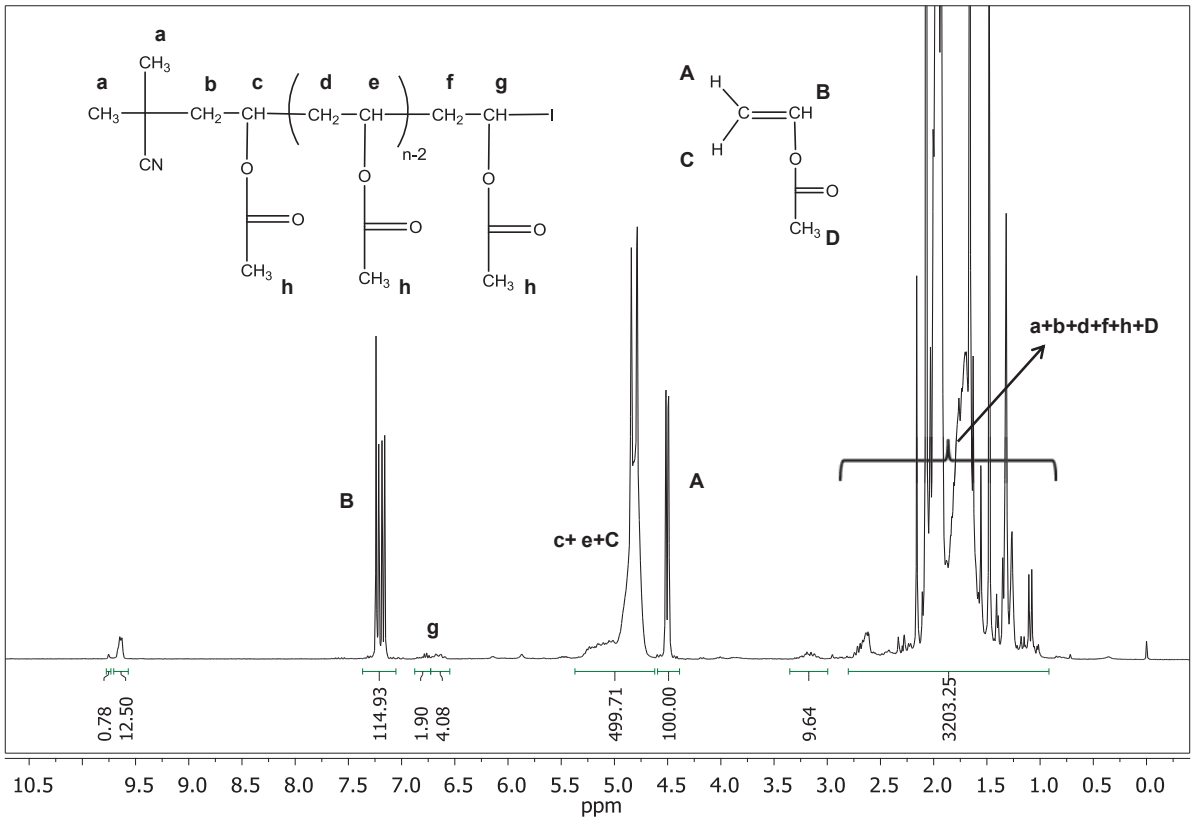


Figure 15 : RMN ^{1}H du produit brut obtenu lors de la synthèse du PVAc par RITP (400 MHz, $CDCl_3$).

Lorsque qu'un zoom est réalisé sur la zone entre 6,5 et 7 ppm de la **Figure 16(a)**, le proton associé à l'extrémité de chaîne iodée (H_g) est visible entre 6,55 et 6,72 ppm. Remarquons ici que l'attribution de ce signal a été faite pour une structure polymère comportant un bout de chaîne hautement réactivable (voir **Figure 11**). Nous constatons aussi la présence d'un signal attribuable au proton de l'extrémité iodée (H_i) du produit formé par la réaction parasite d'addition de HI sur le VAc.

La présence d'un massif aux alentours de 9,7 ppm suggère l'existence de chaînes polymères portant un groupement aldéhyde en extrémité de chaîne suite à la décomposition du bout de chaîne iodé (voir **Figure 16(b)**). Nous pouvons aussi attribuer le faible signal dans cette région au proton de l'acétaldéhyde (H_j). Le zoom donné sur la **Figure 16(c)** montre le signal associé aux 2 protons en extrémité de chaîne iodée dans le cas de polymères faiblement réactivables.

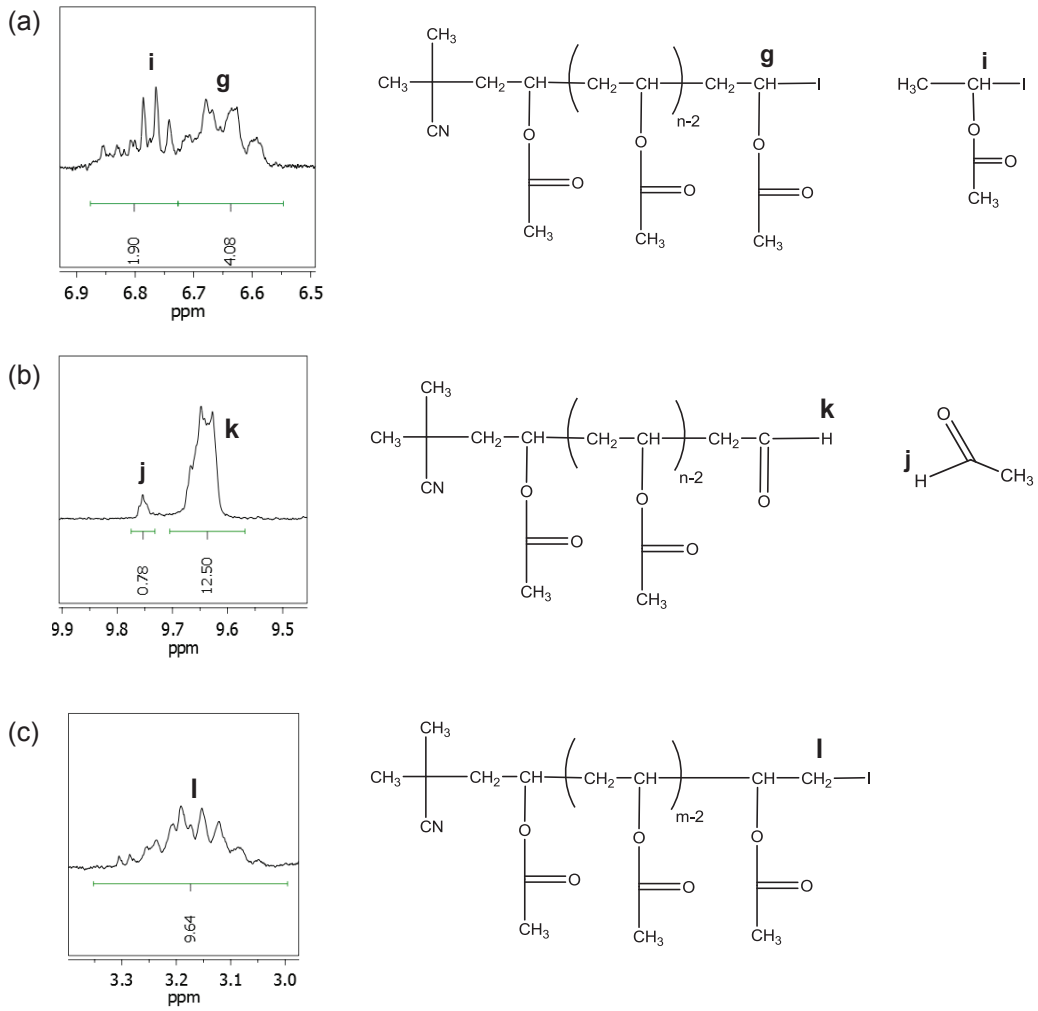


Figure 16 : RMN ^1H en RITP du VAc (400 MHz, $CDCl_3$).[31]

En considérant la présence de polymères hautement réactivables, faiblement réactivables et de polymères ayant un groupement aldéhyde en extrémité de chaîne, nous pouvons calculer leurs proportions respectives en fin de réaction par les équations suivantes :[31]

$$\%\ \boldsymbol{de\ polymères\ hautement\ réactivables},\ \boldsymbol{\alpha} = \frac{I_g}{I_g + I_k + \left(\frac{I_l}{2}\right)} \text{ (équation 1)}$$

$$\%\ \boldsymbol{de\ polymères\ faiblement\ réactivables},\ \boldsymbol{\beta} = \frac{\left(\frac{I_l}{2}\right)}{I_g + I_k + \left(\frac{I_l}{2}\right)} \text{ (équation 2)}$$

$$\%\ \boldsymbol{de\ polymères\ avec\ un\ groupement\ aldéhyde,}\ \boldsymbol{\gamma} = \frac{I_k}{I_g + I_k + \left(\frac{I_l}{2}\right)} \text{ (équation 3)}$$

Les résultats de cette synthèse du PVAc par RITP sont regroupés dans le **Tableau 10**. Nous remarquons que le pourcentage de polymères faiblement réactivables est assez conséquent (58%). Un faible pourcentage (19%) de chaînes hautement réactivables est formé dans cette synthèse avec un pourcentage non négligeable (23%) de polymères portant un groupement aldéhyde, donc ne possédant pas un caractère vivant.

Tableau 10 : Résultats de synthèse de PVAc par RITP en masse.

T (°C)	t (h)	τ [b] (%)	[AIBN] / [I_2]	$M_{n,théo}$ [a] (g.mol^{-1})	$M_{n,CES}$ [c] (g.mol^{-1})	I_p	α (%)	β (%)	γ (%)
65	24	80	6,4	4790	2000	1,73	19	58	23

[a] $M_{n,théo}$= (masse de monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2})+ M_{A-I}

[b] $\tau = \frac{I_{PVAc}}{I_{PVAc} + I_{VAc}} \times 100$ où $I_{VAc} = \frac{I_A + I_B}{2}$ et $I_{PVAc} = I_{entre\ 4,6\ et\ 5,4\ ppm} - I_{VAc}$

[c] Déterminée avec une calibration PS.

Dans l'optique de réduire les réactions indésirables liées à la synthèse du VAc par RITP, principalement celles de décomposition de l'extrémité de chaîne iodée et réduire considérablement le temps de réaction en augmentant la température, nous avons entrepris une même synthèse en utilisant les micro-ondes. L'appareil utilisé est de type TM CEM, modèle Discover et permet de travailler en profil dynamique en permettant d'agir sur la totalité des paramètres : la température, la durée de maintien de la température, la pression limite, la puissance et l'agitation. Une régulation de la puissance (réglée à une valeur maximale de 300 W) permet d'atteindre la température de consigne pour la réaction de 90°C pour un temps de réaction de 2 h. Cette technique permet de travailler sous pression (jusqu'à 21 bars), ce qui permet d'effectuer la polymérisation au-dessus de la température d'ébullition du VAc qui est peu élevée (72°C à pression atmosphérique). Un résultat associé à cette synthèse est donné dans le **Tableau 11**.

Tableau 11 : Résultats de synthèse de PVAc par RITP en utilisant les micro-ondes.

T (°C)	t (h)	τ (%)	[AIBN] / [I_2]	$M_{n,théo}$[a] ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,CES}$[b] ($g.mol^{-1}$)	I_p	α (%)	β (%)	γ (%)
90	2	85	6,6	5200	2800	1,67	47	40	13

[a] $M_{n,théo}$= (masse du monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2})+ $M_{A-I.}$

[b] Déterminée avec une calibration PS.

Nous notons une nette diminution du pourcentage de polymères faiblement réactivables ou avec une extrémité aldéhyde, au profit de la proportion de polymères hautement réactivables qui augmente. Il semblerait donc que le procédé de polymérisation sous micro-ondes permette d'améliorer la RITP du VAc en diminuant l'impact des réactions indésirables.

4. RITP de monomères fonctionnels

La RITP est applicable à la synthèse de polymères à partir de monomères fonctionnels. Nous allons ici traiter deux cas : la synthèse de poly(chlorométhylstyrène) (PCMS) et de poly(acrylate de *tertio*-butyle) (PtBuA) par RITP.

4.1. Synthèse de PCMS par RITP

Le chlorométhylstyrène (CMS) est un important précurseur pour la synthèse de polymères fonctionnels.[33] Le groupement chlorométhyle de ce monomère lui octroie une dérivatisation facile, par exemple la quaternisation avec des amines tertiaires pour former des polymères cationiques hydrosolubles.

Le choix de la méthode de synthèse du PCMS par la voie PRC est à considérer. En effet, il est impératif que la méthode choisie n'ait pas d'incidence sur le groupement chlorométhyle et conserve donc l'intégrité chimique du monomère ou du polymère associé pendant le procédé. C'est ainsi que par exemple, l'ATRP du CMS, présentant une prédisposition à la génération de polymères branchés,[34] est à éviter. En NMP, l'utilisation du TEMPO peut favoriser des réactions indésirables telle l'abstraction d'un atome d'hydrogène ou de chlore du site benzylique du CMS.[35]

Afin de démontrer le potentiel de la RITP sur le plan du contrôle des masses molaires et du caractère vivant (fonctionnalité en iode), la polymérisation de ce type de monomère

fonctionnel par cette technique a été effectuée. La **Figure 17** donne un spectre RMN ^{1}H du produit brut de la RITP du CMS dans le toluène.

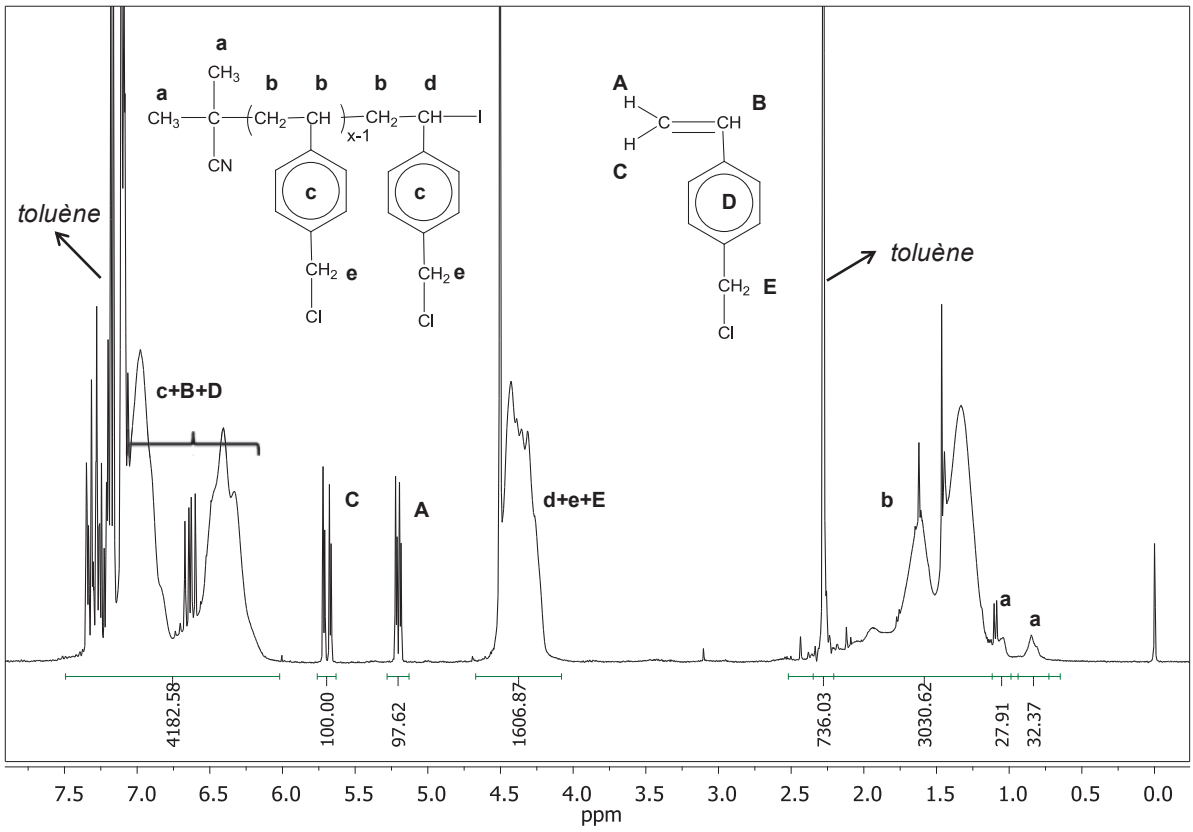


Figure 17 : RMN ^{1}H du produit brut obtenu lors de la synthèse du PCMS par RITP (400 MHz, $CDCl_3$).

Les résultats de deux expériences sont donnés dans le **Tableau 12**. Nous observons qu'il y a un bon accord entre les valeurs de $M_{n,théo}$ et $M_{n,CES}$, ce qui traduit un bon contrôle de la polymérisation. La valeur de la fonctionnalité f'_1 définie par le rapport de $DP_{n,CES}/DP_{n,RMN}$ est peu élevée (rem : ici, le $DP_{n,RMN}$ est calculé par rapport au fragment issu de l'amorceur, *i.e.* f'_1 concerne la fonctionnalité des chaînes polymères en fragment amorceur $(CH_3)_2(CN)C$- issu de l'amorceur, il ne s'agit pas de la fonctionnalité en iode f_1). Cette valeur peu élevée de f'_1 laisse présager de l'influence des réactions de transfert au solvant (toluène). Enfin, nous notons que l'I_p diminue sensiblement lorsque la température augmente de 70 à 80°C, ce qui correspond à une augmentation de la constante de transfert dégénératif C_{ex} avec la température.

Tableau 12 : Résultats de synthèse de PCMS par RITP en solution.

T (°C)	t (h)	τ^a (%)	[AIBN] / [I_2]	$M_{n,théo}^b$ (g.mol^{-1})	$M_{n,CES}^c$ (g.mol^{-1})	$M_{n,RMN}^d$ (g.mol^{-1})	f'_1 (%)	I_p
80	24	88	1,7	8490	7290	10880	67	1,49
70	48	89	1,7	8830	8220	11340	72	1,69

[a] $M_{n,théo}$= (masse du monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2})+ M_{A-I}.

[b] $\tau = \frac{I_{PCMS}}{I_{PCMS} + I_{CMS}} \times 100$ où $I_{CMS} = \frac{I_A + I_C}{2}$ et $I_{PCMS} = \frac{I_{entre\ 4,1\ et\ 4,7ppm} - 2I_{CMS}}{2}$

[c] Déterminée avec une calibration PS.

[d] $M_{n,RMN} = DP_{n,RMN} \times M_{VAc} + M_{A-I}$ avec $DP_{n,RMN} = \frac{3(I_{entre\ 4,1\ et\ 4,7ppm} - 2I_{CMS})}{2I_{a(entre\ 0,75\ et\ 0,9\ ppm)}}$

La RITP se révèle donc apte à contrôler de manière satisfaisante la polymérisation du CMS pour fournir des polymères fonctionnels de masses molaires contrôlées.

4.2. Synthèse de PtBuA par RITP

L'acrylate de *tertio*-butyle (AtBu) est un monomère fonctionnel protégé qui est facilement sujet à une déprotection par exemple par catalyse acide, ce qui fait de lui un excellent précurseur du polymère hydrophile poly(acide acrylique) (PAA) neutre ou anionique.

Dans la littérature, la synthèse de l'homopolymère PtBuA est principalement effectuée par ATRP,[36-38] RAFT,[39-42] et NMP.[43-45] Nous nous sommes intéressés à la synthèse de ce type de polymère par RITP dans le toluène. Un spectre du produit brut est donné dans la **Figure 18**, suivi d'un tableau de résultats caractéristiques de cette synthèse (**Tableau 13**).

Le calcul de la fonctionnalité f_1 définie par le rapport de $DP_{n,CES}/DP_{n,RMN}$ indique un caractère vivant élevé (environ 80%) des chaînes polymères. De plus, il y a un assez bon accord entre les valeurs de la $M_{n,théo}$ et $M_{n,CES}$, ce qui implique un contrôle satisfaisant de la polymérisation. Les valeurs de I_p sont relativement élevées (en raison du C_{ex} faible en RITP des acrylates). Il est important de souligner la coloration brune du milieu en fin de réaction. Ceci pourrait être assimilé aux réactions secondaires indésirables qui se produiraient pendant la période de polymérisation à température élevée. Il conviendrait d'utiliser une plus basse température de polymérisation et ainsi nous avons eu recours à l'utilisation de l'amorceur V70 (2,2'-azobis(4-methoxy-2,4-dimethylvaleronitrile) qui permet de travailler à une température de 40°C. Ceci a été exploré lors de la synthèse de copolymères statistiques P(tBuA-*stat*-nBuA) en utilisant le V70 comme amorceur de la polymérisation (**Annexe 2**). En

effet, une absence de coloration du milieu réactionnel est notée, ce qui indique la diminution des réactions de dégradation de l'extrémité de chaîne iodée.

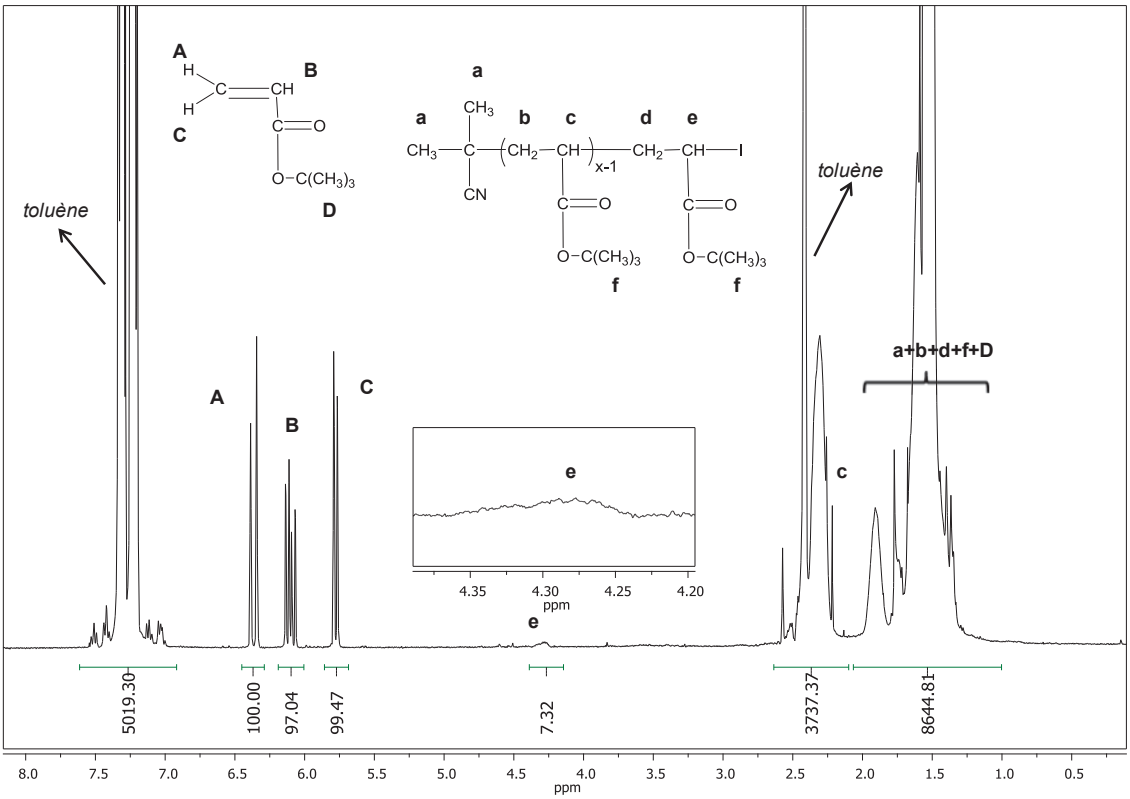


Figure 18 : RMN ^{1}H du produit brut obtenu lors de la synthèse du PtBuA par RITP (400 MHz, $CDCl_3$).

Tableau 13 : Résultats de synthèse de PtBuA par RITP en solution.

T (°C)	t (h)	τ^b (%)	[AIBN] / [I_2]	$M_{n,théo}^a$ (g.mol^{-1})	$M_{n,CES}^c$ (g.mol^{-1})	$M_{n,RMN}^d$ (g.mol^{-1})	f_I (%)	I_p
70	24	87	1,7	9830	9570	12880	74	1,88
80	8	95	1,7	9660	11620	13350	87	1,99
90	6	74	1,7	8370	6640	9130	72	1,93

[a] $M_{n,théo}$= (masse de monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2})+ M_{A-I}

[b] $\tau = \frac{I_{PtBuA}}{I_{PtBuA} + I_{tBuA}} \times 100$ où $I_{tBuA} = \frac{I_A + I_A + I_C}{3}$ et $I_{PtBuA} = I_{entre\ 2,2\ et\ 2,7ppm} - \frac{3}{5} \times I_{entre\ 6,8\ et\ 7,8ppm}$

[c] Déterminée avec une calibration PS.

[d] $M_{n,RMN} = DP_{n,RMN} \times M_{VAc} + M_{A-I}$ avec $DP_{n,RMN} = \frac{I_{entre\ 2,2\ et\ 2,7ppm} - \frac{3}{5} \times I_{entre\ 6,8\ et\ 7,8ppm}}{I_e}$

5. Conclusion

Ce chapitre, consacré à la synthèse de polymères par RITP, a traité trois cas de figure. Dans un premier temps, la synthèse de polymères par RITP à partir de monomères dits activés (styrène, MA et MMA) a été abordée. La RITP de chacun de ces monomères activés comprend des particularités à prendre en compte afin d'avoir des architectures contrôlées et des fonctionnalités en iode élevées. Le styrène présente un comportement singulier en RITP avec les réactions secondaires qui se produisent pendant la période d'induction, mais toutefois la fonctionnalité de l'extrémité iodée du PS-I est élevée et le contrôle des masses molaires est très satisfaisant. Quant au cas du PMA-I synthétisé par RITP, la stabilité de l'extrémité iodée est très élevée, avec un très bon contrôle des masses molaires. Le cas de synthèse de PMMA-I par RITP présente une instabilité prononcée de l'extrémité de chaîne iodée, avec toutefois un contrôle satisfaisant de la polymérisation.

Dans un deuxième temps, la RITP d'un monomère non-activé type acétate de vinyle a été traitée, en appréciant les réactions indésirables impliquées dans ce procédé. La diminution de ces réactions indésirables constitue un vrai défi. L'utilisation de micro-ondes semblerait être une voie à explorer dans l'optique de les réduire.

En dernier lieu, la RITP de monomères fonctionnels, à savoir le PCMS et le PtBuA a été étudiée. Du PCMS avec un bon contrôle des masses molaires a été obtenu. Quant à la synthèse du PtBuA, des polymères avec une fonctionnalité en iode de l'ordre de 80% sont obtenus. Suite à une coloration du milieu pendant la période de polymérisation, nous supposons la coexistence de produits secondaires créés par la décomposition de l'extrémité iodée à température élevée.

Nous avons démontré que la RITP permet la synthèse de polymères à partir de monomères de natures différentes. Avec une bonne maîtrise de la synthèse de ces homopolymères par RITP, la perspective de synthèse d'une large gamme de copolymères amphiphiles est ainsi accessible.

Références bibliographiques

1 Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Aust. J. Chem.*, **2009**, *62*, 1402-1472.
2 Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Otazaghine, B.; Boutevin, B., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2003**, *44*, 683-684.
3 Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B.; Bodart, V.; Kurowski, V., WO2004094356, 2004.
4 Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 6299-6309.
5 Boyer, C.; Lacroix-Desmazes, P.; Robin, J.-J.; Boutevin, B., *Macromolecules*, **2006**, *39*, 4044-4053.
6 Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P., *ACS Symp. Ser.*, **2009**, *1024*, 65-79.
7 Villa-Hernandez, A. M.; Enrique-Medrano, F. J.; Guerrero-Santos, R.; Lacroix-Desmazes, P., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2011**, *52*, 590-591.
8 Lacroix-Desmazes, P.; Magno, V.-H., Alejandro; Rayeroux, D., *Progress in Controlled Radical Polymerization: Mechanisms and Techniques*, American chemical society, **2012**, vol. *1100*, ch. 21, 317-331.
9 Beuermann, S.; Paquet, D. A., Jr.; McMinn, J. H.; Hutchinson, R. A., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 4206-4215.
10 Buback, M.; Kurz, C. H.; Schmaltz, C., *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 1721-1727.
11 Goto, A.; Fukuda, T., *Prog. Polym. Sci.*, **2004**, *29*, 329-385.
12 Goto, A.; Ohno, K.; Fukuda, T., *Macromolecules*, **1998**, *31*, 2809-2814.
13 Ladaviere, C.; Lacroix-Desmazes, P.; Delolme, F., *Macromolecules*, **2009**, *42*, 70-84.
14 Wright, T.; Chirowodza, H.; Pasch, H., *Macromolecules*, **2012**, *45*, 2995-3003.
15 Tonnar, J.; Severac, R.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Polym. Prepr. (Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem.)*, **2008**, *49*, 68-69.
16 Moad, G.; Solomon, D. H., *The chemistry of free radical polymerization*, Pergamon, 1995.
17 Charmot, D.; Corpart, P.; Adam, H.; Zard, S. Z.; Biadatti, T.; Bouhadir, G., *Macromol. Symp.*, **2000**, *150*, 23-32.
18 Stenzel, M. H.; Cummins, L.; Roberts, G. E.; Davis, T. P.; Vana, P.; Barner-Kowollik, C., *Macromol. Chem. Phys.*, **2003**, *204*, 1160-1168.
19 Favier, A.; Barner-Kowollik, C.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H., *Macromol. Chem. Phys.*, **2004**, *205*, 925-936.
20 Simms, R. W.; Davis, T. P.; Cunningham, M. F., *Macromol. Rapid Commun.*, **2005**, *26*, 592-596.
21 Theis, A.; Davis, T. P.; Stenzel, M. H.; Barner-Kowollik, C., *Polymer*, **2006**, *47*, 999-1010.
22 Wakioka, M.; Baek, K.-Y.; Ando, T.; Kamigaito, M.; Sawamoto, M., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 330-333.
23 Debuigne, A.; Poli, R.; Jerome, C.; Jerome, R.; Detrembleur, C., *Prog. Polym. Sci.*, **2009**, *34*, 211-239.
24 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.
25 David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 3936-3962.
26 Borkar, S.; Sen, A., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 3728-3736.

27 Mah, S.; Nam, H.; Han, K.; Kwon, S., *J. Korean Fiber Soc.*, **2002**, *39*, 515-524.
28 Koumura, K.; Satoh, K.; Kamigaito, M.; Okamoto, Y., *Macromolecules*, **2006**, *39*, 4054-4061.
29 Iovu, M. C.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, **2003**, *36*, 9346-9354.
30 Lacroix-Desmazes, P.; Tonnar, J., *Polymer Science: A Comprehensive Reference*, M. Editors-in-Chief: Krzysztof;M. Martin, Elsevier, Amsterdam, **2012**, 159-180.
31 Tonnar, J.; Pouget, E.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Eur. Polym. J.*, **2008**, *44*, 318-328.
32 Ribaut, T., Thèse: *Etude de la synthèse et de l'auto-assemblage de copolymères CO2-philes comportant des motifs complexants : application à la décontamination en milieu CO2 supercritique*, Université Montpellier 2, **2009**.
33 Montheard, J. P.; Jegat, C.; Camps, M., *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem. Phys.*, **1999**, *C39*, 135-174.
34 Georgi, U.; Erber, M.; Stadermann, J.; Abulikemu, M.; Komber, H.; Lederer, A.; Voit, B., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2010**, *48*, 2224-2235.
35 Lacroix-Desmazes, P.; Delair, T.; Pichot, C.; Boutevin, B., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 3845-3854.
36 Ma, Q.; Wooley, K. L., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 4805-4820.
37 Davis, K. A.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 4039-4047.
38 Treat, N. D.; Ayres, N.; Boyes, S. G.; Brittain, W. J., *Macromolecules*, **2006**, *39*, 26-29.
39 Dureault, A.; Taton, D.; Destarac, M.; Leising, F.; Gnanou, Y., *Macromolecules*, **2004**, *37*, 5513-5519.
40 Zhang, L.; Chen, Y., *Polymer*, **2006**, *47*, 5259-5266.
41 Perrier, S.; Takolpuckdee, P., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2005**, *43*, 5347-5393.
42 Jitchum, V.; Perrier, S., *Macromolecules*, **2007**, *40*, 1408-1412.
43 Goto, A.; Fukuda, T., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 618-623.
44 Ananchenko, G.; Matyjaszewski, K., *Macromolecules*, **2002**, *35*, 8323-8329.
45 Liu, Y.; Yao, Z.; Adronov, A., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 1172-1179.

Chapitre 3

Synthèse de copolymères amphiphiles à base de la 2-méthyl-2-oxazoline par combinaison de la RITP et de la CROP par la voie directe

1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons appréhendé la synthèse de divers homopolymères par la RITP, en soulignant le contrôle de la masse molaire par cette technique de polymérisation. De plus, la fonctionnalité élevée en atome d'iode en extrémité de chaîne a été mise en évidence. Grâce à la richesse de la chimie de l'iode, ces homopolymères peuvent être potentiellement utilisés comme macro-amorceurs pour la synthèse de copolymères amphiphiles.

Par ailleurs, toujours dans le cadre de l'élaboration de copolymères amphiphiles, la combinaison de la RITP avec d'autres techniques de polymérisation a été envisagée. Ainsi, une focalisation sur la RITP en combinaison avec la CROP[1,2] a été considérée.

L'enjeu de ce troisième chapitre sera ainsi de concevoir des copolymères amphiphiles à base de 2-méthyl-2-oxazoline (MOx) par polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) combiné à la RITP. La stratégie consiste en la synthèse de macro-amorceurs iodés de type poly(styrène) (PS-I) par RITP qui serviront, par la suite, d'amorceurs de CROP de la MOx (**Figure 1**). Un point fort de cette stratégie est d'obtenir en une seule étape le copolymère amphiphile (PS-*b*-P(MOx)). En effet, le produit de la RITP (PS-I) est directement mis à réagir dans l'étape de CROP, sans purification préliminaire de celui-ci. Afin de mieux appréhender le processus de CROP à partir de macro-amorceurs et de mesurer l'influence de la nature de l'extrémité de chaîne (PS-I) sur l'amorçage de la CROP, des études de polymérisation ont été réalisées sur des amorceurs moléculaires de type d'iodure d'alkyle à chaîne linéaire ($C_{12}H_{25}$-I) et ramifiée (CH_3-CH(CH_3)-I) (**Figure 1**). De plus, des modifications d'extrémité de chaîne du PS-I ont également été entreprises afin de convertir la terminaison –CHPh-I en –CH_2-I par réaction de l'éthylène et en –CH(CH_2OBu)-I par réaction de l'allyl butyl éther (**Figure 1**).

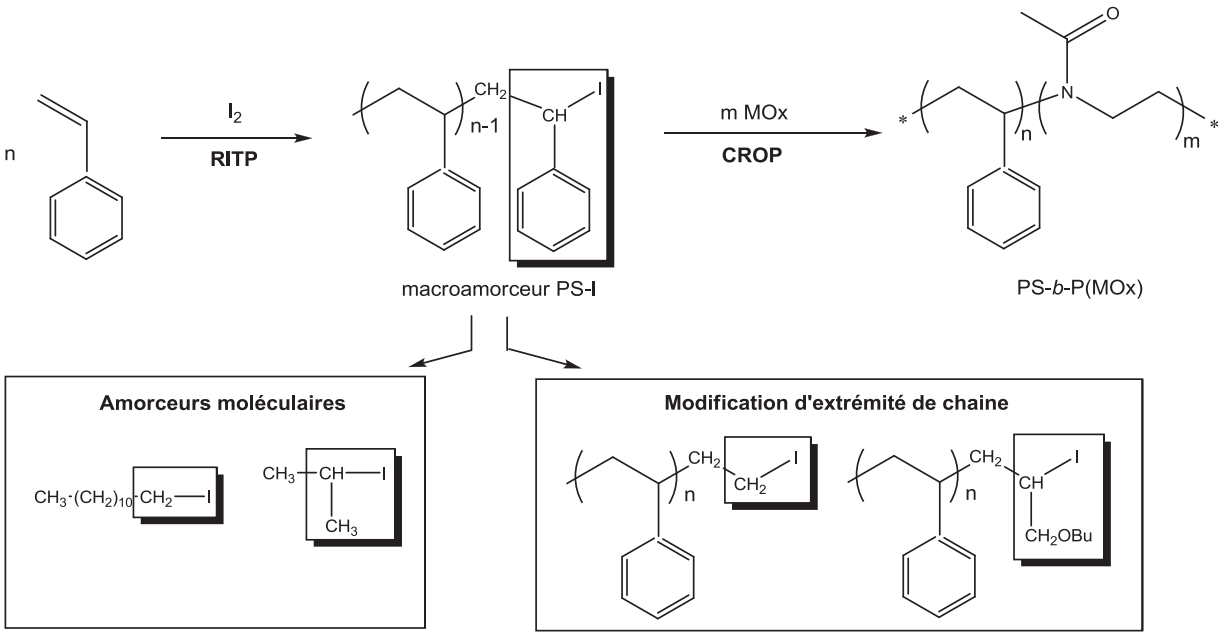


Figure 1 : Stratégie de synthèse du PS-b-PMOx et compréhension du mécanisme de CROP.

2. Etude de la CROP amorcée par les composés iodés

Saegusa *et al.* [3-5] ont effectué des travaux préliminaires sur la CROP de la MOx en utilisant les iodures d'alkyle moléculaires R-I comme amorceurs et ont étudié la cinétique de la réaction. Ces études sur ces amorceurs moléculaires hydrophobes ont été poursuivies par Volet *et al.*[6] qui ont réussi à obtenir des copolymères triblocs amphiphiles de différentes masses moléculaires en faisant appel à une amine de type dodécylamine ou octadécylamine en tant qu'agents de terminaison. Ce même groupe[6] a reporté la synthèse de P(MOx) à extrémité de chaîne monoalkyle par CROP amorcée par l'iodododécane ($C_{12}H_{25}$-I) et l'iodooctadécane ($C_{18}H_{37}$-I) en apportant leur caractérisation et en étudiant leurs propriétés d'auto-organisation en micellaire en solution aqueuse.

Dans cette partie, nous exposerons la synthèse de P(MOx) monoalkyles obtenues à partir du 1-iodododécane ($C_{12}H_{25}$-I) dans l'acétonitrile deutéré et dans le DMF afin d'évaluer l'influence de la nature du solvant sur l'amorçage. Volet et *al.*[6] se sont intéressés à ce type de synthèse dans l'acétonitrile. Nous avons poursuivi ce travail dans l'acétonitrile deutéré et le DMF afin de déterminer l'influence du solvant sur l'efficacité de l'amorçage. Dans une deuxième étude, la CROP de la MOx sera réalisée en présence d'iodure d'isopropyle (CH_3-$CH(CH_3)$-I) et comparée à celle en présence de $C_{12}H_{25}$-I afin d'évaluer l'effet de l'extrémité de chaîne –CH_2-I et –$CH(CH_3)$-I sur l'efficacité d'amorçage.

2.1. Synthèse du polymère monoalkyle $C_{12}H_{25}$-P(MOx)

Nous avons effectué une synthèse de la polyoxazoline monoalkyle $C_{12}H_{25}$-P(MOx) à T=80°C dans l'acétonitrile deutéré dont le spectre RMN ^{1}H du produit brut est donné **Figure 2**. Selon ce spectre, la conversion en monomère est quasiment de 100% de part l'absence des deux triplets associés à la MOx (signaux des protons -C$\underline{H_2}$-O- et -C$\underline{H_2}$-N= autour de 3,6 et 4,1 ppm respectivement). Ce même spectre permet l'identification de l'extrémité de chaîne oxazolinium, espèce propageante apparaissant lors d'un mécanisme ionique et facilement identifiable par RMN ^{1}H avec deux triplets caractéristiques des -CH_2- cycliques $H_{i'}$ à 4,9 ppm et $H_{j'}$ à 4,4 ppm.[5] En effet, comme mentionné dans le premier chapitre, la CROP procède selon deux mécanismes conduisant à la formation d'espèces ioniques et/ou covalentes en extrémité de chaîne, dépendant de la nature de l'amorceur et du monomère.[7] Les possibles structures de chaînes polymères propageantes obtenues par mécanismes ionique et covalent sont reportées sur la **Figure 3**.

L'attribution des signaux caractéristiques en extrémité de chaîne iodée -N(C(O)CH_3)-C$\underline{H_2}$-C$\underline{H_2}$-I de l'espèce propageante résultant du mécanisme covalent est plus difficile. Toutefois, il est intéressant de noter que selon Liu et *al.*,[8] le signal caractéristique des protons -N(C(O)CH_2CH_3)-CH_2-C$\underline{H_2}$-I dans le cas des polymères à base de 2-éthyl-2-oxazoline a un déplacement chimique autour de 3,2 ppm, ce qui n'est pas observable dans notre cas. En supposant le mécanisme ionique uniquement, comme la littérature le mentionne,[9] l'efficacité de l'amorceur peut être quantifiée par le calcul suivant : $\frac{\frac{I_{i'}+I_{j'}}{4}}{\frac{I_{a+a'}}{3}}$. Ainsi, on a ici une efficacité de l'amorceur de 72%.

Le calcul de degré de polymérisation apparent $DP_{n,app}$ étant donné par $\frac{\frac{I_{\text{entre 3,2 et 3,7ppm}}}{4}}{\frac{I_{a+a'}}{3}}$ = 23, et en admettant une efficacité d'amorçage de 72%, on obtient ainsi un $DP_{n,brut}$ = $DP_{n,app}$/(efficacité d'amorçage) = 23/0,72 = 33 soit une $M_{n,RMN}$ de 3130 g.mol^{-1}. Par ailleurs, l'analyse CES dans le DMF de ce polymère a fourni une $M_{n,CES}$ de 3890 g.mol^{-1} avec un indice de polymolécularité de 1,3 pour une masse molaire visée $M_{n,visée}$ de 2300 g.mol^{-1}. Une bonne corrélation entre cette valeur $M_{n,CES}$ et celle obtenue par RMN a été obtenue alors qu'un écart significatif est observé entre la valeur visée et celle CES. Une discussion sur ces différences est proposée plus loin.

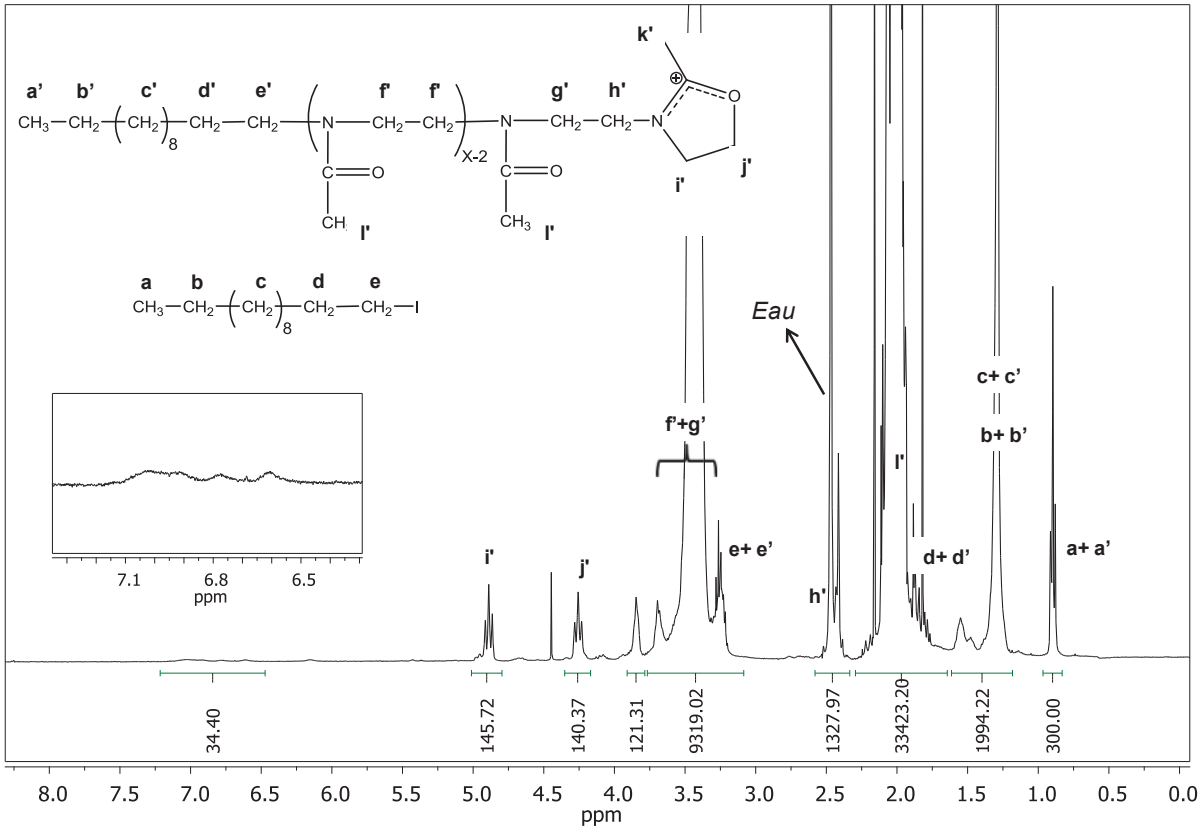


Figure 2 : RMN ^{1}H du produit brut de la synthèse du polymère $C_{12}H_{25}$-P(MOx) (400MHz, CD_3CN).

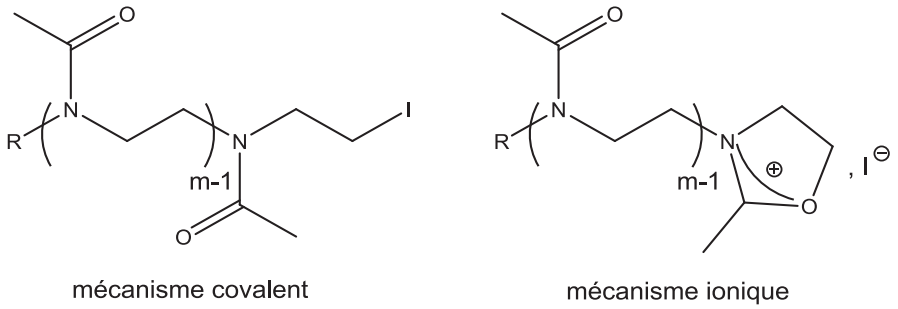


Figure 3 : Structures des chaînes polymères propageantes obtenues par mécanismes ionique et covalent.

Une information complémentaire est donnée par l'analyse RMN ^{1}H. En effet, le signal aux alentours de 7 ppm peut être attribué à un produit secondaire également identifié lors d'une précédente étude dans laquelle un amorçage à l'iode moléculaire avait été réalisé par Guillerm *et al.*[9] Ce signal n'avait jamais été mentionné au préalable dans la littérature. Dans cette étude, ce signal avait été attribué à un produit possédant un groupement acétylimine terminal (proton –N=C<u>H</u>-) (**Figure 4**). La formation de ce produit est expliquée par une réaction d'élimination α-HI après polymérisation de la MOx en présence de l'iode

moléculaire. Dans notre cas, l'iode moléculaire serait issu de la décomposition de l'iodododécane (voie amorçage). Cependant, si tel était le cas, deux populations auraient été visibles en CES, ce qui n'est pas le cas. Par conséquent, il semble plus probable que ce sous-produit provienne de la réaction de terminaison. Un pourcentage de 32% du produit secondaire par rapport au polymère monoalkyle, en supposant une efficacité d'amorçage de 72%, est donné par le rapport $\frac{I_{\text{autour de 7 ppm}} \times 100}{\frac{I_{a+a'}}{3} \times 0{,}72 + I_{\text{autour de 7 ppm}}}$. L'origine la plus probable de ce sous-produit est la réaction de terminaison ayant lieu après la consommation totale de la MOx (pas de MOx non-consommée visible en RMN) (voie terminaison). Il s'agirait d'une dégradation de l'espèce en extrémité de chaîne lors d'une réaction secondaire.

Sur la base des connaissances des réactions secondaires en ITP de l'acétate de vinyle[10], on propose la formation d'un composé A (**Figure 4**), formé par l'enchainement de trois étapes : élimination-addition-élimination. Une simulation sur ChemBioDraw du *N*-éthylidèneméthanamine présume d'un signal correspondant au proton –N=C<u>H</u>- à 7,5 ppm qui expliquerait la présence du composé A.

Par ailleurs, par analogie avec la formation des lactones à partir de composés iodés,[11] on considère également la possibilité d'une réaction en une seule étape de cyclisation avec formation du composé B (**Figure 4**). *A priori*, sur le plan de la stabilité, la formation de ce composé avec un cycle à 6 est favorable. Une simulation ChemBioDraw fait apparaître des signaux à 2,5 et 3,4 ppm attribués aux protons -CH_2–CH_2- cycliques. Ils ne peuvent pas être distingués du produit brut, se superposant aux signaux du motif polyoxazoline. Par conséquent, sa présence ne peut être exclue même si peu probable. Notons que dans les deux cas (composé A et/ou composé B), ces réactions secondaires ne remettent pas en cause l'amorçage par l'iodododécane, ce qui est encourageant pour la synthèse de copolymères à blocs PS-*b*-PMOx à partir du PS-I. Il est aussi important de noter que la formation du composé A et/ou du composé B s'accompagne de la formation de composés très réactifs : acide iodhydrique HI et/ou iodure d'acide $CH_3C(O)I$, respectivement. Ce dernier possède, par simulation ChemBioDraw, un signal caractéristique à 2,20 ppm correspondant aux protons méthyléniques. Cependant, il n'est pas perceptible sur le spectre RMN ^{1}H. Par conséquent, la formation des composés A et B est peu probable et l'identification de la structure chimique du sous-produit s'avère peu évidente par RMN ^{1}H.

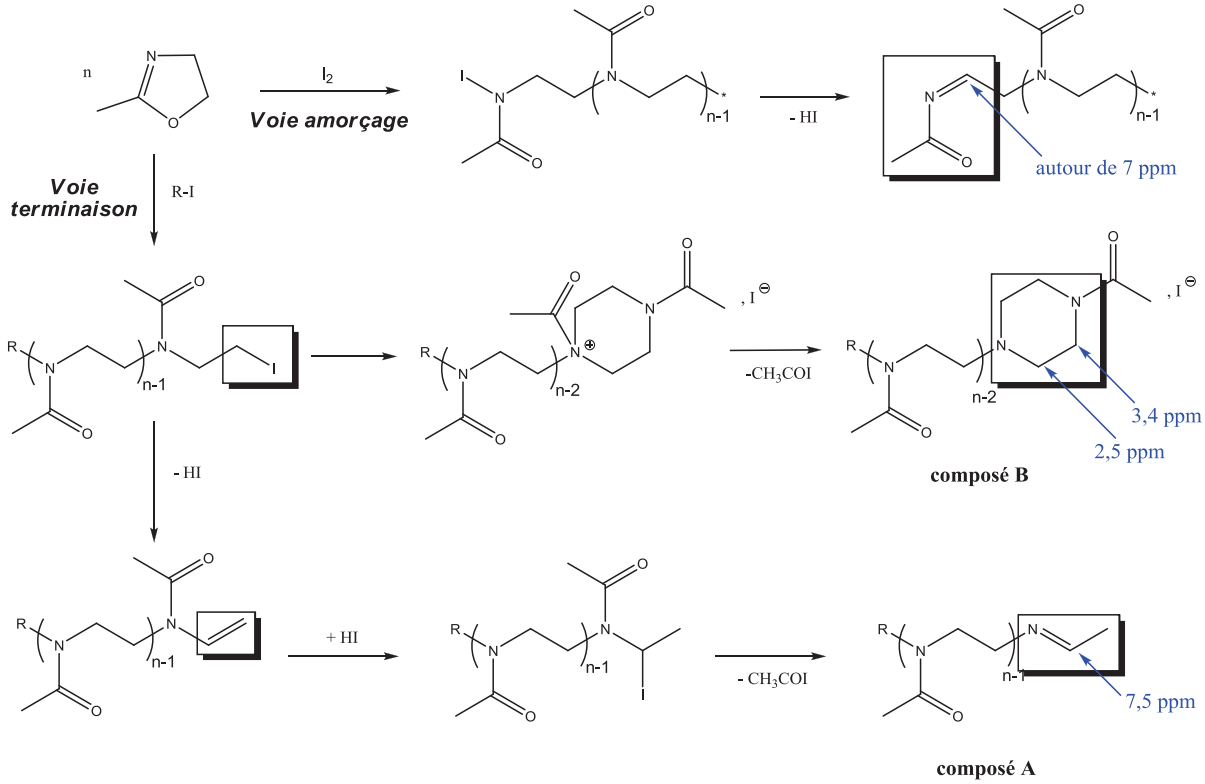


Figure 4 : Possibles mécanismes de formation du produit secondaire.

Après précipitation de notre produit brut dans de l'éther éthylique pour s'affranchir de l'éventuel amorceur résiduel, nous obtenons le spectre RMN ^{1}H donné en **Figure 5**. Nous retrouvons les signaux du polymère exempts de ceux de l'amorceur résiduel.

A partir de ce spectre, un $DP_{n,précipité}$ de 29 est calculé, ce qui donne une valeur $M_{n,RMN}$ de 2760 g.mol^{-1} alors que la $M_{n,CES}$ dans le DMF donne une valeur de 3800 g.mol^{-1} avec un indice de polymolécularité de 1,3 (**Tableau 1**). Nous remarquons un bon accord entre les masses molaires $M_{n,CES}$ avant et après précipitation. De plus, l'efficacité de l'amorceur peut être calculée en faisant le rapport $\frac{DP_{n,app}\times 100}{DP_{n,précipité}} = \frac{23}{29} = 79\%$. Ainsi, l'efficacité d'amorçage de l'iododécane dans l'acétonitrile deutéré est de 79% au lieu de 72% calculé par la méthode précédente décrite plus haut. De cette information peut être déduite $M_{n,th} = \frac{DP_{n,visé}}{0,79} \times M_{MOx} + M_{C_{12}H_{25}I} = 2770\ g.mol^{-1}$ ainsi que le pourcentage de produits secondaires qui est de 28 % selon le rapport $\frac{I_{autour\ de\ 7ppm}\times 100}{\frac{I_{a'}}{3} + I_{autour\ de\ 7ppm}}$. La différence entre les M_n théorique et expérimentale sera discutée plus loin.

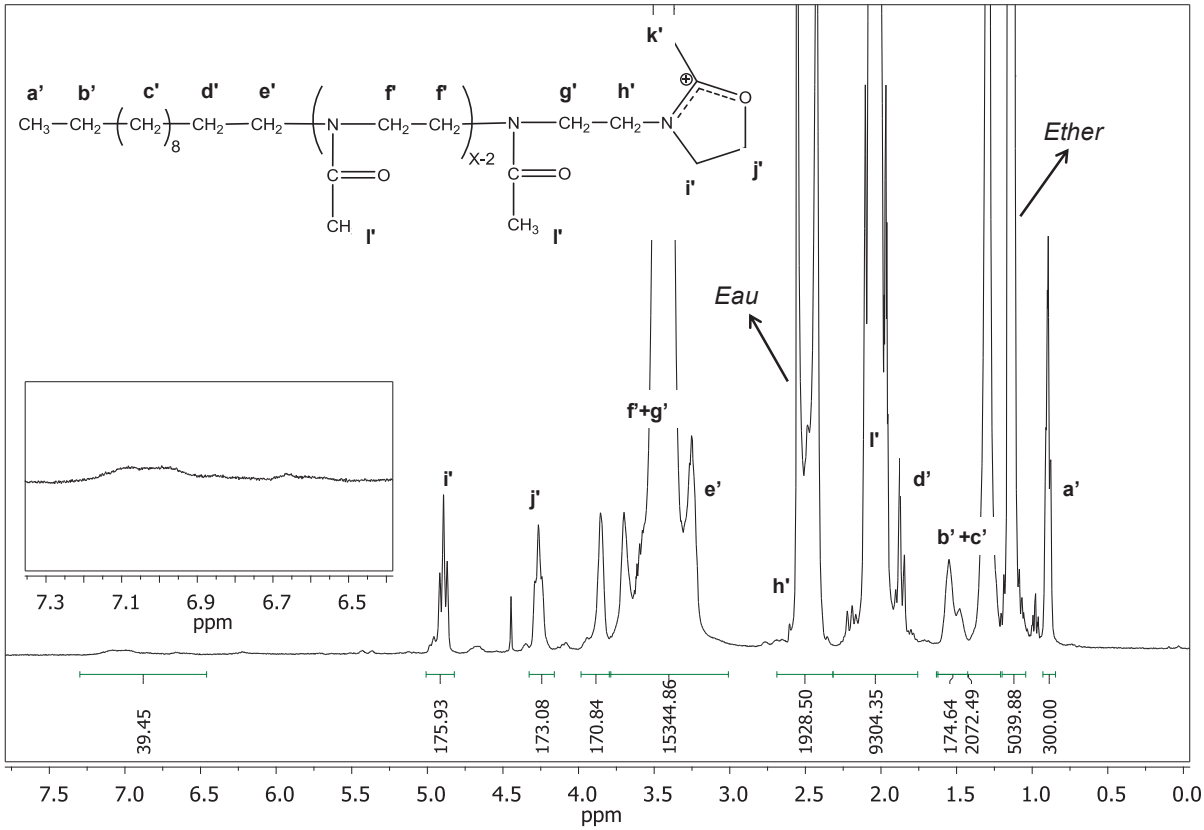


Figure 5 : RMN ^{1}H du produit précipité de la synthèse du polymère $C_{12}H_{25}$-P(MOx) (400MHz, CD_3CN).

Tableau 1: Résultats de synthèse du polymère $C_{12}H_{25}$-P(MOx).

	$M_{n,visé}$ (g.mol^{-1})	$M_{n,CES}$ (g.mol^{-1})	$M_{n,RMN}$ (g.mol^{-1})	$DP_{n,RMN}$	% de produits secondaires	I_p	Efficacité d'amorçage (%)
Brut	2300	3890	3130 (2250[a])	33 (23[a])	32	1,3	79
Précipité		3800	2760	29	28	1,3	

[a] *Valeurs apparentes sur le brut réactionnel : $DP_{n,app}$, $M_{n,RMNapp}=DP_{n,app} \times 85,10+M_{A-I}$.*

Le produit brut est, par la suite, terminé par du KOH méthanolique. Afin de confirmer la nature des extrémités de chaîne et par conséquent l'efficacité de l'amorçage et de la terminaison, nous avons effectué une analyse MALDI-TOF sur le polymère précipité (matrice HCCA (acide α-cyano-4-hydroxycinnamique), sans agent de cationisation) dont le spectre est donné dans la **Figure 6(a)**. D'après un zoom de ce dernier spectre (**Figure 6(b)**), trois familles ont été identifiées : $C_{12}H_{25}$-$(PMOx)_n$-OH, K^+ (pics marqués d'un ■) ; $C_{12}H_{25}$-

$(PMOx)_{n-1}$-NH-CH_2-CH_2-OH, K^+ (pics marqués d'un ■) ; $C_{12}H_{25}$-$(PMOx)_n$-OH, Na^+ (pics marqués d'un ■). Afin de simplifier l'écriture des structures la notation $(MOx)_n\,{}^{A}_{Z}$ avec n correspondant au nombre d'unités MOx, A au fragment de l'amorceur et Z annotant l'extrémité de chaîne et le cation présent (K^+ ou Na^+) a été retenue. Les résultats associés sont présentés dans le **Tableau 2**. Nous notons une bonne corrélation entre les valeurs théoriques et expérimentales pour chacune des trois familles avec un écart d'au plus de 0,03. Dans tous les cas, l'amorçage par $C_{12}H_{25}$-I a bien eu lieu. Par contre, deux types d'extrémités de chaîne provenant de l'étape de terminaison ont été identifiées soit $C_{12}H_{25}$-$P(MOx)_n$-OH provenant de l'action de KOH sur l'espèce propageante soit $C_{12}H_{25}$-$P(MOx)_{n-1}$-NH-CH_2-CH_2-OH. La formation de cette dernière peut être supposée comme le résultat d'une hydrolyse en présence de KOH du dernier motif de la chaîne (**Figure 7**). Cette réaction serait favorisée par liaison hydrogène avec la fonction alcool terminale. Toutefois, cette hydrolyse parasite n'affecte pas la fonctionnalité d'extrémité de chaîne hydroxyle.

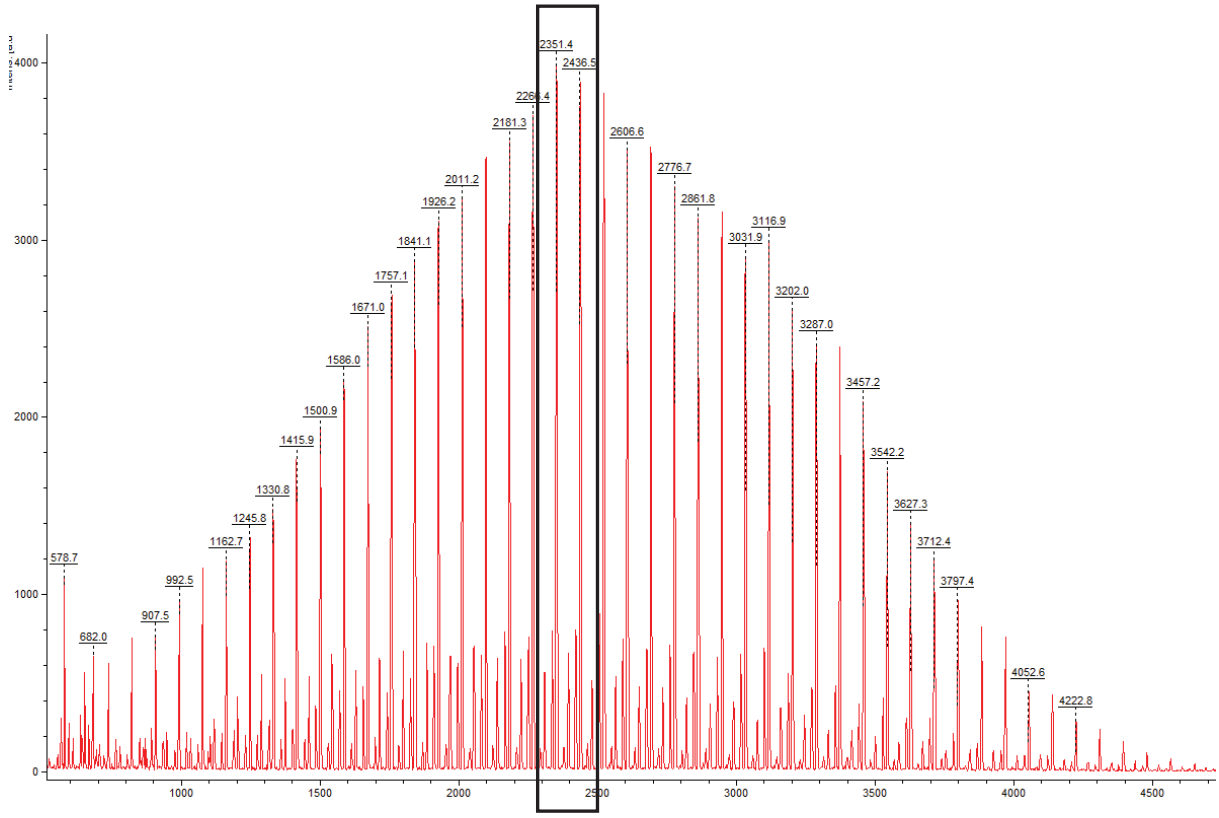


Figure 6(a) : Spectre MALDI-TOF du polymère précipité $C_{12}H_{25}$-P(MOx).

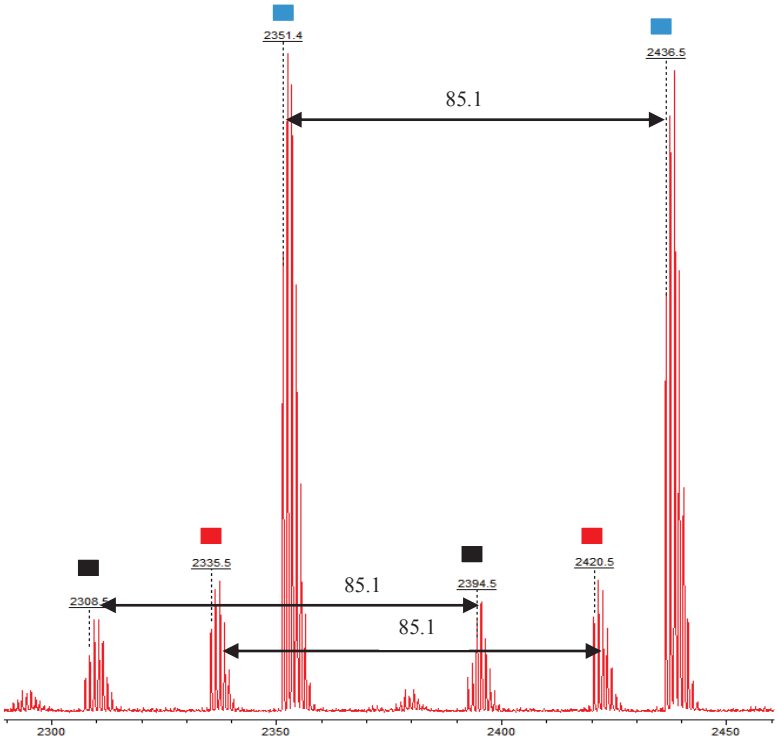


Figure 6(b) : Zoom du spectre MALDI-TOF du polymère précipité $C_{12}H_{25}$-P(MOx).

Tableau 2 : Les 3 familles identifiées à partir du zoom du polymère précipité $C_{12}H_{25}$-P(MOx).

Structure	N	Masse expérimentale (m/z)	Masse théorique (m/z)
$(MOx)_n \; {}^{C_{12}H_{25}}_{OH,K^+}$	25	2351,45	2351,48
$(MOx)_n \; {}^{C_{12}H_{25}}_{NH-CH_2-CH_2-OH,K^+}$	25	2394,50	2394,52
$(MOx)_n \; {}^{C_{12}H_{25}}_{OH,Na^+}$	26	2420,52	2420,55

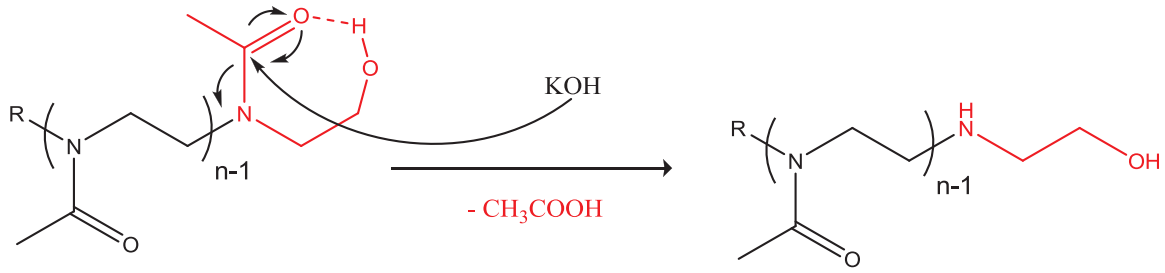


Figure 7 : Mécanisme possible de formation de $C_{12}H_{25}$-P(MOx)$_{n-1}$-NH-CH$_2$-CH$_2$-OH.

Nous avons voulu aller plus loin dans l'étude de l'amorçage de la CROP par les alkyles iodés en changeant la nature chimique de l'amorceur et évaluer l'importance de la substitution de l'iodure d'alkyle lors de l'étape d'amorçage. Ainsi, nous nous sommes intéressés au cas de l'amorçage par un iodure d'alkyle secondaire, le 2-iodopropane $CH(CH_3)_2I$. Cette étude servira aussi comme réaction modèle à la synthèse de copolymères amphiphiles à base de MOx amorcée par des polymères iodés PS-I à terminaison iodure secondaire. Le 1-iodo éthyle benzène $PhCH(CH_3)$-I n'a pas été retenu comme modèle pour des raisons de faible stabilité.

2.2. Synthèse du polymère monoalkyle $(CH_3)_2CH$-P(MOx)

Pour la synthèse du polymère monoalkyle $(CH_3)_2CH$-P(MOx), nous avons opéré à T=80°C dans l'acétonitrile deutéré conformément aux conditions opératoires précédentes de la CROP amorcée par le $C_{12}H_{25}I$. Le spectre RMN ^1H du produit brut est donné **Figure 8**. Contrairement au cas précédent, la distinction entre l'amorceur qui a réagi et celui qui n'a pas réagi est possible. Les protons $H_{a'}$ et H_b associés à l'amorceur une fois réagi sont visibles vers 1,2 et 4,1 ppm alors que ceux correspondant à la proportion d'amorceur qui n'a pas réagi H_a et H_b sont visibles à 2,0 et 4,4 ppm.

En absence des deux triplets associés au monomère résiduel MOx, la conversion en monomère est totale. Un mécanisme purement ionique est admis et un $DP_{n,brut}$ de 46 en faisant $\frac{\frac{I_{entre\ 3,0\ et\ 3,0\ ppm}}{4}}{\frac{I_{a'}}{6}}$ est calculé. Aussi, un pourcentage de produits secondaires de 51% est déterminé en faisant le rapport $\frac{I_{autour\ de\ 7\ ppm}}{\frac{I_{a'}}{6} + I_{autour\ de\ 7\ ppm}}$.

Pour une $M_{n,visée}$ de 2180 g.mol^{-1}, la $M_{n,RMN}$ calculée est de 4080 g.mol^{-1} et l'analyse CES dans le DMF donne une $M_{n,CES}$ de 4720 g.mol^{-1} avec une indice de polymolécularité de 1,38.

Nous pouvons calculer une efficacité d'amorçage en tenant compte de l'intégrale méthylénique ($I_{a'}$) associé au polymère et celle de l'amorceur résiduel (I_b) en faisant le rapport $\frac{(\frac{I_{a'}}{6})}{\frac{I_{a'}}{6}+I_b}$, ce qui donne une valeur de 80%. Nous déduisons ainsi $M_{n,th} = \frac{DP_{n,visé}}{0,80} \times M_{MOx} + M_{(CH_3)_2CHI} = 2620\ g.mol^{-1}$. Cette valeur est de façon surprenante très différente des masses molaires expérimentales.

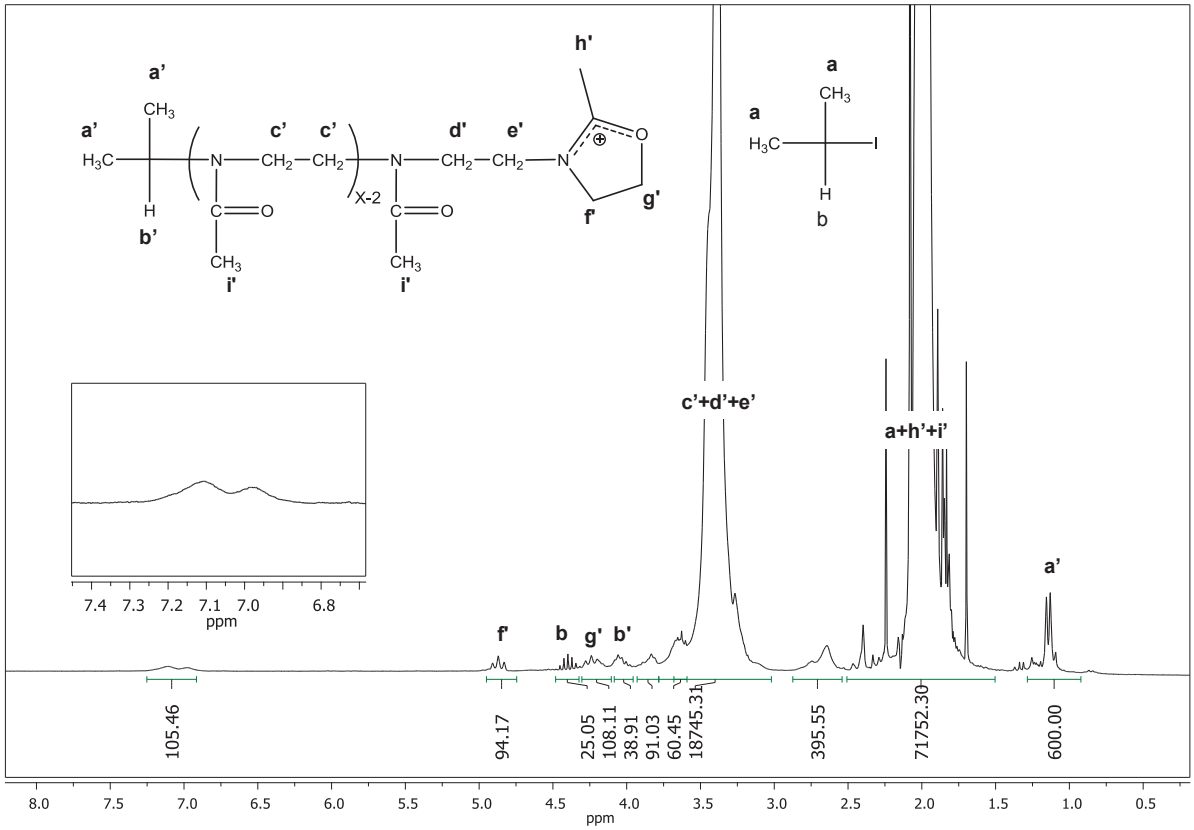


Figure 8 : RMN ^{1}H du produit brut de la synthèse du polymère$(CH_3)_2CH$-P(MOx) (400MHz, CD_3CN).

Dans ce cas, nous avons effectué également une analyse MALDI-TOF sur le polymère terminé avec KOH méthanolique pour confirmer la structure du polymère (matrice HCCA, avec NaI comme agent de cationisation). Le spectre caractéristique du produit précipité est donné dans la **Figure 9(a)** ainsi que le zoom associé dans la **Figure 9(b)**. Nous retrouvons les mêmes extrémités de chaîne que dans le cas de $C_{12}H_{25}$-P(MOx) : $(CH_3)_2CH$-$(MOx)_{n-1}$-NH-CH_2-CH_2-OH, Na^+ (pics marqués d'un ■) ; $(CH_3)_2CH$-$(MOx)_{n-1}$-NH-CH_2-CH_2-OH, K^+ (pics marqués d'un ■) ; $(CH_3)_2CH$-$(MOx)_n$-OH, Na^+(pics marqués d'un ■). Les résultats de cette analyse sont donnés dans le **Tableau 3**. Une bonne corrélation entre les valeurs expérimentales et théoriques est notée pour chacune des familles, avec un écart d'au plus de 0,02.

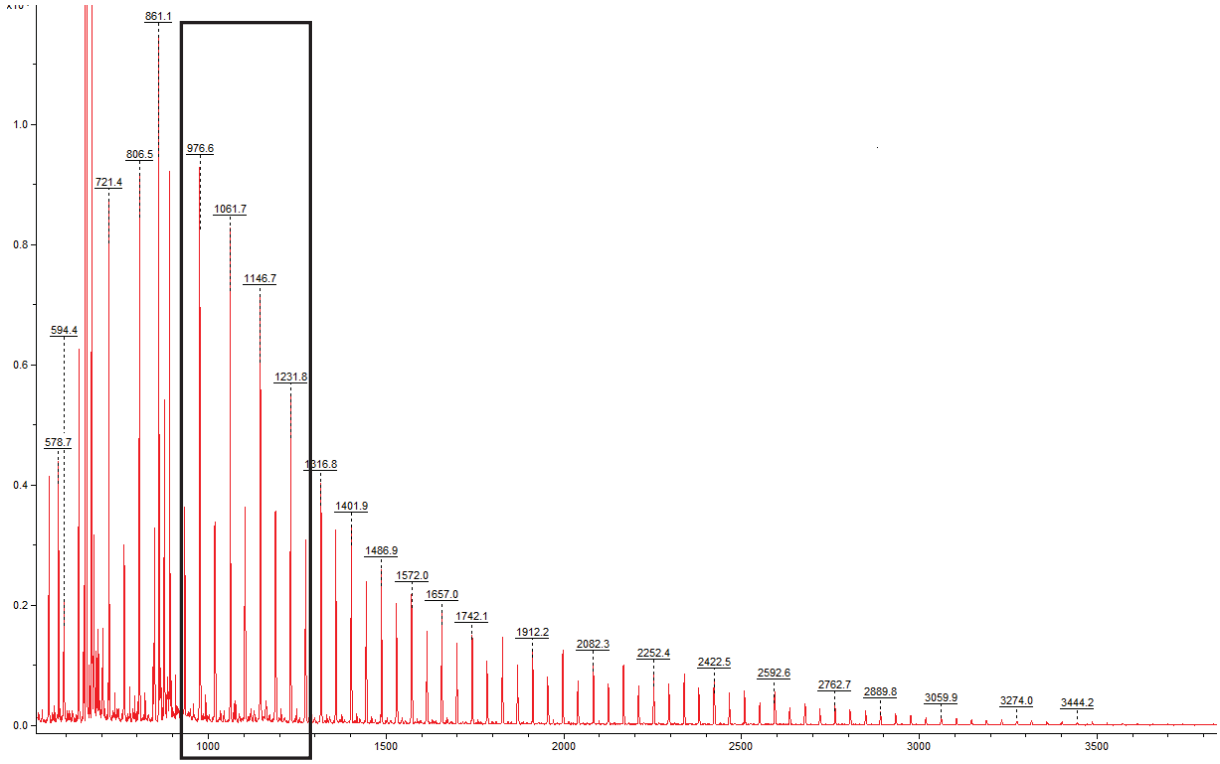


Figure 9(a) : Spectre MALDI-TOF du polymère précipité $(CH_3)_2CH$-P(MOx).

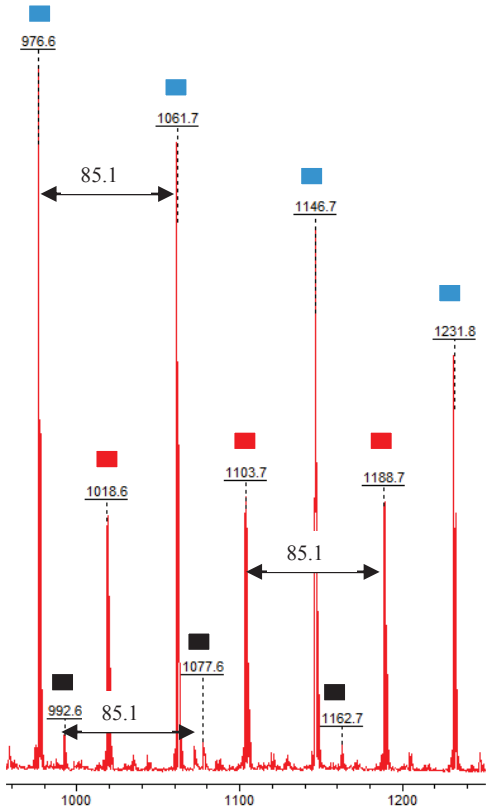


Figure 9(b) : Zoom du Spectre MALDI-TOF du polymère précipité $(CH_3)_2CH$-P(MOx).

Tableau 3 : Les 3 familles identifiées à partir du zoom du polymère précipité $(CH_3)_2CH$-P(MOx).

Structure	n	Masse expérimentale (m/z)	Masse théorique (m/z)
$(MOx)_n$ $^{(CH_3)_2CH}_{NH-CH_2-CH_2-OH,Na^+}$	10	976,60	976,61
$(MOx)_n$ $^{(CH_3)_2CH}_{NH-CH_2-CH_2-OH,K^+}$	10	992,57	992,59
$(MOx)_n$ $^{(CH_3)_2CH}_{OH,Na^+}$	11	1018,64	1018,63

Au vue de l'analyse RMN ^{1}H et de celle MALDI-TOF, nous sommes en mesure d'affirmer que l'amorçage de la CROP du MOx par l'iodure d'isopropyle se produit avec une efficacité de 80 %, valeur similaire à celle obtenue pour l'iodure d'alkyle primaire $C_{12}H_{25}$-I (79%). Ceci montre que la différence de structure entre ces deux amorceurs n'est pas suffisante pour induire une différence d'amorçage. Un autre résultat de cette étude comparée est le pourcentage de produit secondaire qui s'avère être plus élevé dans le deuxième cas avec 51% contre 28% dans le cas de $C_{12}H_{25}$I même si le mécanisme de formation n'est toujours pas identifié.

Cette étude permet de valider l'amorçage de la CROP de la MOx par un iodure d'alkyle secondaire et permet d'envisager la CROP de la MOx par des macro-amorceurs secondaires de type PS-I.

Ces deux études ont été réalisées dans l'acétonitrile deutéré. Sachant que pour des raisons de solubilité, le choix du solvant pour la synthèse des copolymères amphiphiles se portera sur le DMF, nous avons voulu évaluer les résultats que donneraient la CROP amorcée par un iodure d'alkyle de type $C_{12}H_{25}$I dans le DMF et en même temps par l'étude comparée avec l'acétonitrile voir l'influence du solvant sur l'amorçage.

2.3. Synthèse du polymère monoalkyle $C_{12}H_{25}$-P(MOx) dans le DMF

Nous avons opéré dans les mêmes conditions opératoires que les deux cas précédents, à l'exception de l'utilisation de DMF comme solvant de réaction au lieu de l'acétonitrile deutéré. La masse molaire visée $M_{n,visée}$ est de 2290 g.mol^{-1}. Le spectre RMN ^{1}H du produit brut est donné dans la **Figure 10**. Nous attribuons à 0,75 ppm, le signal correspondant aux protons en position α du polymère ($H_{a'}$) et ceux de l'amorceur résiduel (H_a). On note que les protons $H_{h'}$ du polymère ont un signal non perceptible, étant superposé au signal du DMF entre 2,5 et 3,1 ppm. D'après ce spectre, une conversion totale en monomère est observée.

Comme dans le premier cas, en faisant le rapport $\frac{\frac{I_{entre\ 3,2\ et\ 3,7ppm}}{4}}{\frac{I_{a+a'}}{3}}$, nous calculons un $DP_{n,app}$ de 21. La $M_{n,RMNapp}$ calculée est de 2080 g.mol^{-1} et l'analyse par CES dans le DMF donne une valeur de $M_{n,CES}$ de 2580 g.mol^{-1} avec un indice de polymolécularité de 1,3. En outre, nous remarquons l'absence de pics vers 7,0 ppm, ce qui indique l'absence des produits secondaires précédemment observés lors de la polymérisation dans l'acétonitrile deutéré.

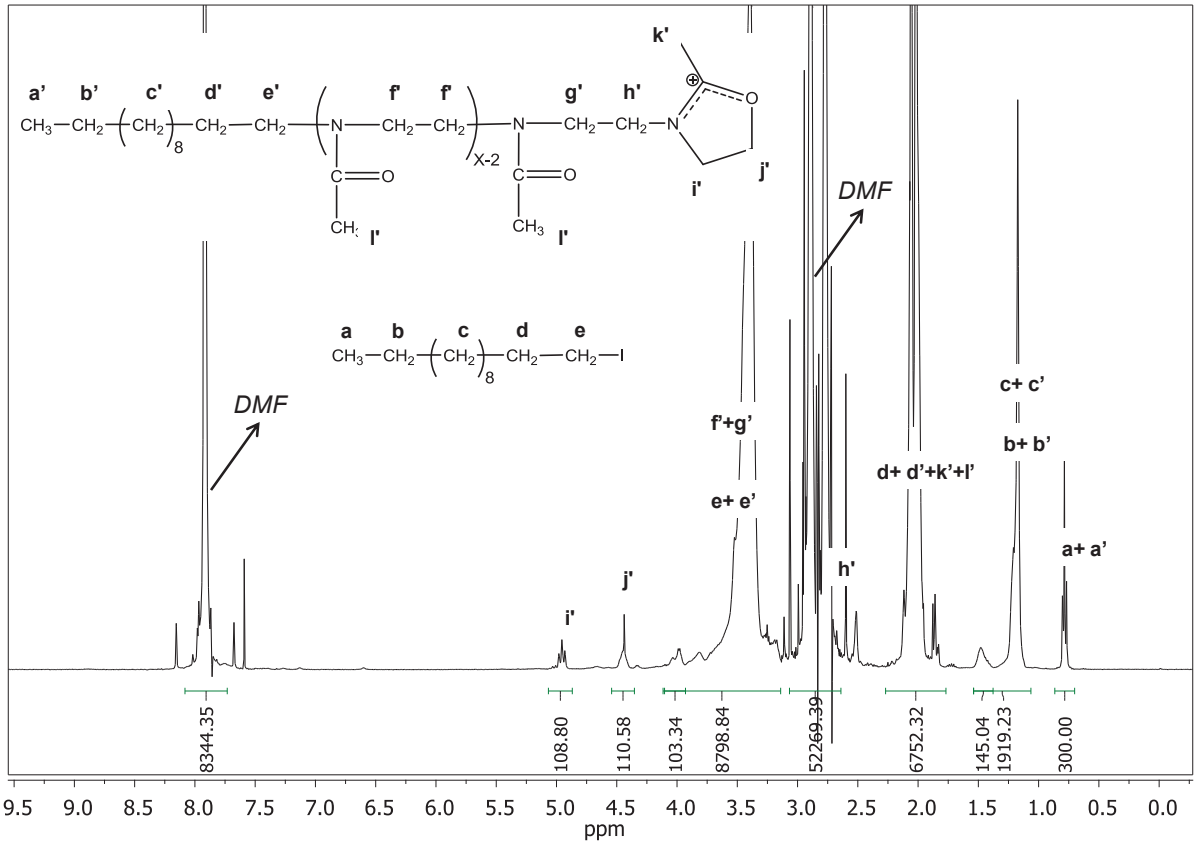


Figure 10 : RMN ^{1}H du produit brut $C_{12}H_{25}$-P(MOx) obtenu dans le DMF (400MHz, $CDCl_3$).

Le spectre RMN ^{1}H du produit précipité est représenté sur la **Figure 11**. Nous calculons $DP_{n,précipité}$ de 29 (après soustraction des signaux de l'éther résiduel) et déduisons une $M_{n,RMN}$ de 2760 g.mol^{-1}. L'analyse par CES donne une valeur $M_{n,CES}$ de 2740 g.mol^{-1} avec une indice de polymolécularité de 1,3. Avec le rapport du $DP_{n,app}$ et du $DP_{n,précipité}$, nous calculons une efficacité d'amorçage de 21/29=72%. Donc $M_{n,th} = \frac{DP_{n,visé}}{0,72} \times M_{MOx} + M_{C_{12}H_{25}I} = 3010\ g.mol^{-1}$. Nous remarquons une bonne corrélation entre la valeur de $M_{n,th}$ de 3010 g.mol^{-1} et celles de la $M_{n,RMN}$ et la $M_{n,CES}$, indiquant un bon contrôle de la

polymérisation. Nous notons ici aussi l'absence de produits secondaires, le signal caractéristique à 7,0 ppm n'étant pas visible.

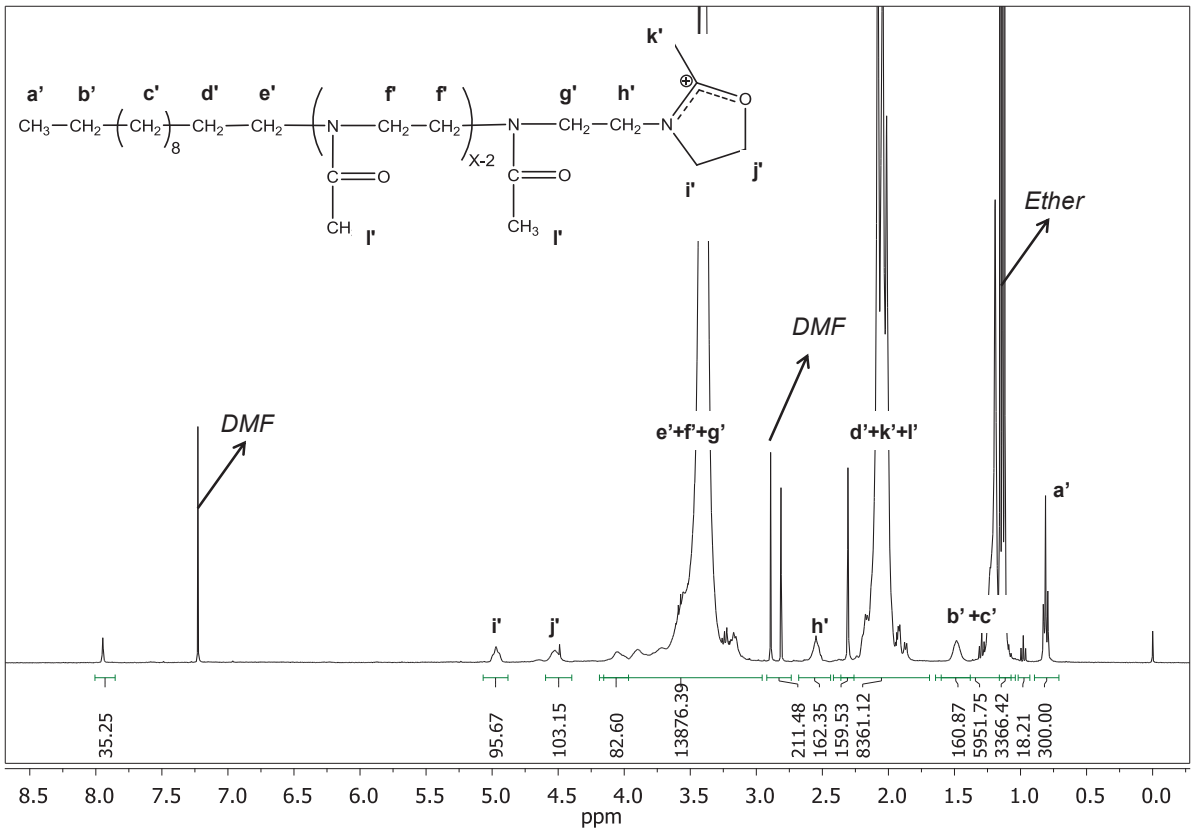


Figure 11 : RMN ^{1}H du produit précipité de la synthèse du polymère $C_{12}H_{25}$-P(MOx) dans le DMF (400MHz, $CDCl_3$).

Plusieurs résultats importants et utiles pour la synthèse de copolymères PS-P(MOx) à partir de macro-amorceur PS-I (**Tableau 4**) ressortent de cette étude cherchant à mesurer l'influence de la nature du solvant et de la nature de l'amorceur sur la CROP de la MOx. L'efficacité de l'amorceur est peu dépendante du solvant et de sa nature avec une valeur avoisinant 80%. Par contre, la nature du solvant influe grandement sur la formation du sous-produit puisque celui-ci est présent à hauteur de 32% dans CD_3CN (avec $C_{12}H_{25}$-I comme amorceur) tandis qu'il n'est pas détecté lorsque la polymérisation est conduite dans le DMF. Dans le cas des polymérisations réalisées dans CD_3CN, une $M_{n,CES}$ élevée par rapport à la valeur théorique et celle obtenue par RMN est soulignée. De même, un meilleur contrôle de la polymérisation est observé en utilisant le DMF par rapport à l'acétonitrile deutéré. Ceci peut s'expliquer par un pouvoir solvatant plus important du DMF qui assure une « protection » par

solvatation de l'espèce propageante et assure ainsi un meilleur contrôle de la polymérisation. Nous allons ainsi maintenant passer à la synthèse de copolymères amphiphiles à base de MOx en utilisant le DMF comme solvant de réaction.

Tableau 4 : Bilan des polymérisations de la MOx en présence de différents RI.

		$M_{n,visé}$ (g.mol^{-1})	$M_{n,CES}$ (g.mol^{-1})	$M_{n,RMN}$ (g.mol^{-1})	$DP_{n,RMN}$	% de produits secondaires	I_p	Efficacité d'amorçage (%)
$C_{12}H_{25}$-I (CD_3CN)	Brut	2300	3890	3130 (2250[a])	33 (23[a])	32	1,3	79
	Précipité		3800	2760	29	28	1,3	
$(CH_3)_2I$ (CD_3CN)	Brut	2180	4720	4080	46	51	1,3	80
$C_{12}H_{25}$-I (DMF)	Brut	2290	2580	2080[a]	21[a]	0	1,3	72
	Précipité		2740	2760	29		1,3	

[a]Valeurs apparentes sur le brut réactionnel : $DP_{n,app}$ et $M_{n,app}$

3. Synthèse de copolymères amphiphiles à base de MOx par la voie toute iode sans modification de l'extrémité de chaîne

La stratégie de synthèse de ces copolymères amphiphiles consiste en l'utilisation d'un macro-amorceur hydrophobe pour la croissance du bloc hydrophile à base d'oxazoline. Le macro-amorceur impliqué est élaboré par RITP pour générer un polymère avec un caractère vivant portant une extrémité de chaîne iodée, ce qui pourra par la suite induire la CROP de la MOx. Cette stratégie peut être rapprochée de celle de Seung *et al.*[12-14] qui ont obtenu des copolymères à blocs par CROP de la MOx à partir de polymères portant des extrémités de chaîne iodées agissant comme macro-amorceurs. Ces macro-amorceurs ont été préparés par polymérisation du styrène ou de l'oxyde de styrène ou de l'isobutyl vinyl éther. Toutefois, la fonctionnalité iodée des macro-amorceurs était peu élevée. De plus, les méthodes de synthèse des copolymères à blocs auxquelles ils ont eu recours étaient mal définies sans caractérisation approfondie des copolymères à blocs.

Nous allons dans ce qui suit, nous intéresser aux copolymères amphiphiles PS-*b*-P(MOx). L'enjeu est d'effectuer cette synthèse par un procédé 'one-pot' et ceci sans modification de l'extrémité de chaîne iodée (**Figure 12**). Nous allons premièrement effectuer une RITP en masse pour générer du PS-I puis enchaîner avec la CROP de la MOx en présence de DMF.

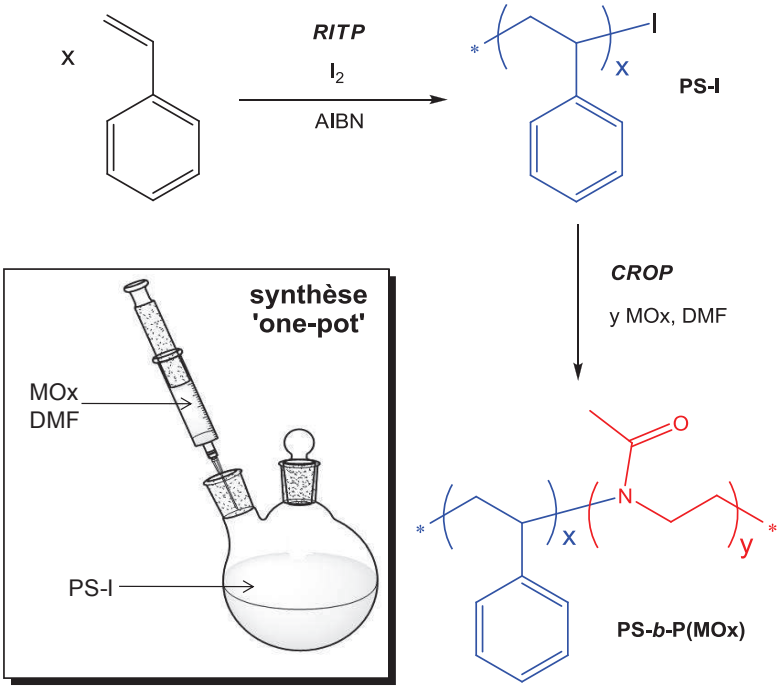


Figure 12 : Synthèse du copolymère amphiphile PS-b-P(MOx) par un procédé 'one-pot'.

Il est important de savoir que la synthèse de copolymères à base de MOx comporte des limitations en terme de masses molaires, ce qui est justifié par des réactions de transfert au monomère dans le chapitre 1. Nous nous sommes concentrés sur la synthèse de copolymères amphiphiles solubles dans l'eau. Pour cela, il faut que la masse molaire du bloc hydrophile soit supérieure à celle du bloc hydrophobe. Ainsi, compte tenu de la limitation en masses molaires du bloc P(MOx), il faut que le macro-amorceur PS-I synthétisé soit de très faible masse molaire. Nous avons donc synthétisé un PS-I de très faible masse molaire à faible conversion par RITP en guise de macro-amorceur pour la CROP de la MOx.

3.1. Synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP

Les résultats et interprétations traitant de cette synthèse ont été donnés dans le chapitre 2. Le PS-I ($M_{n,SEC}$= 1040 g.mol^{-1}, I_p= 1,4) synthétisé a une fonctionnalité très élevée (f_2=99%), traduisant un caractère vivant du polymère, pouvant ainsi *a priori* amorcer la CROP de manière efficace.

3.2. Synthèse par CROP du copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx)

La synthèse du copolymère PS-*b*-P(MOx) est effectuée dans le DMF à 80°C à partir du macro-amorceur PS-I non-précipité afin de mettre en œuvre un procédé 'one-pot' s'affranchissant de l'étape de purification du PS-I. La masse molaire visée est 4340 g.mol^{-1}. Le spectre RMN ^{1}H du produit brut est donné **Figure 13**. Une conversion totale en MOx est visible sur ce spectre, les signaux associés aux protons =N-C$\underline{H_2}$- et -C$\underline{H_2}$-O- de la MOx vers 3,6 et 4,1 ppm respectivement étant absents.

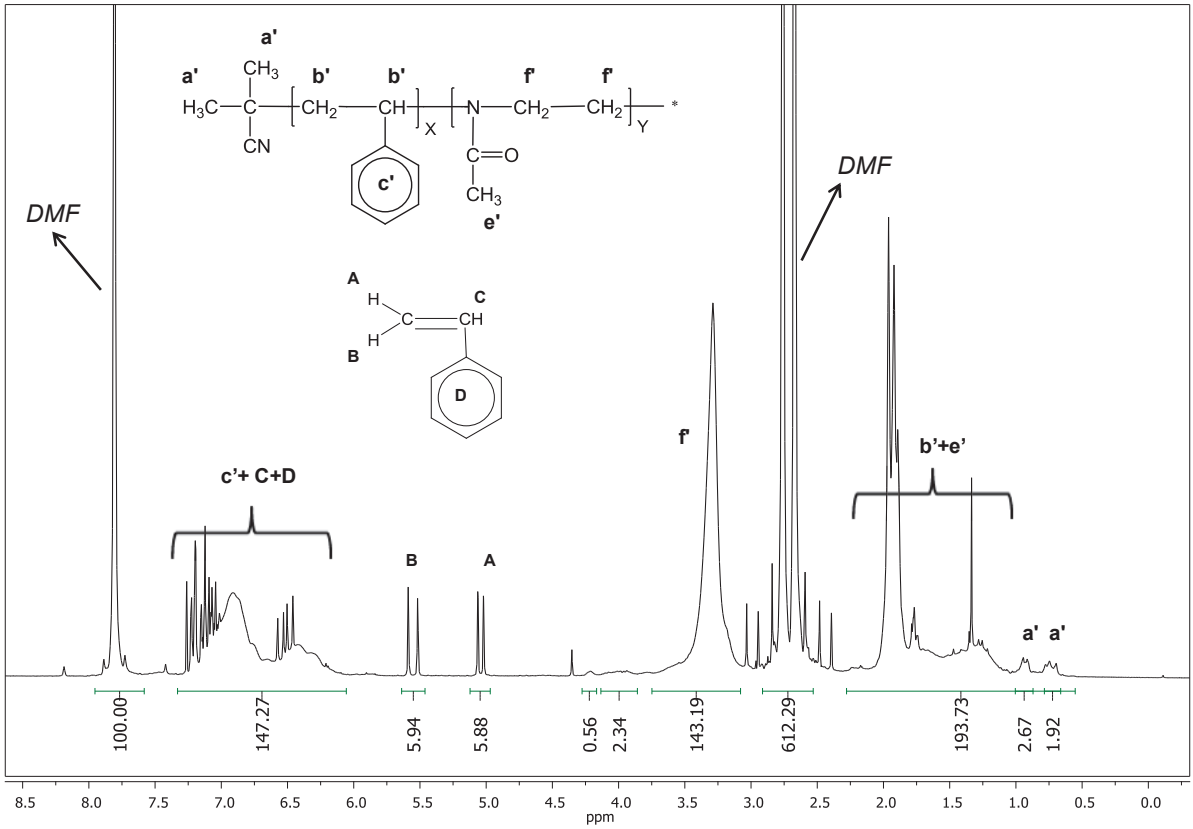


Figure 13 : RMN ^{1}H du produit brut du copolymère amphiphile PS-b-P(MOx) (400 MHz, $CDCl_3$).

Les signaux correspondants aux protons méthyléniques ($H_{e'}$) de la partie P(MOx) du copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx) sont observables autour de 1,8 ppm et ceux attribués aux protons aliphatiques ($H_{f'}$) sont centrés vers 3,45 ppm. Concernant la partie PS du copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx), les signaux des protons aliphatiques ($H_{b'}$) ont un déplacement chimique entre 1,0 et 2,1 ppm et les protons aromatiques associés apparaissent entre 6,1 et 7,4 ppm. Nous attribuons aussi le signal des protons en α de la chaîne du copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx) entre 0,7 et 1,0 ppm. Nous remarquons aussi les signaux associés aux protons du styrène résiduel issu de la synthèse du premier bloc PS-I par RITP à 5,2 (H_A), 5,4 (H_B) et 6,4 ppm (H_C) ainsi que ceux des protons aromatiques entre 7,0 et 7,3 ppm (H_D).

Afin de purifier le produit brut du PS non-réagi, du styrène résiduel et du DMF, une série de trois étapes de précipitation successives dans l'éther éthylique à froid du brut dissout dans du chloroforme est entreprise (**Figure 14**).

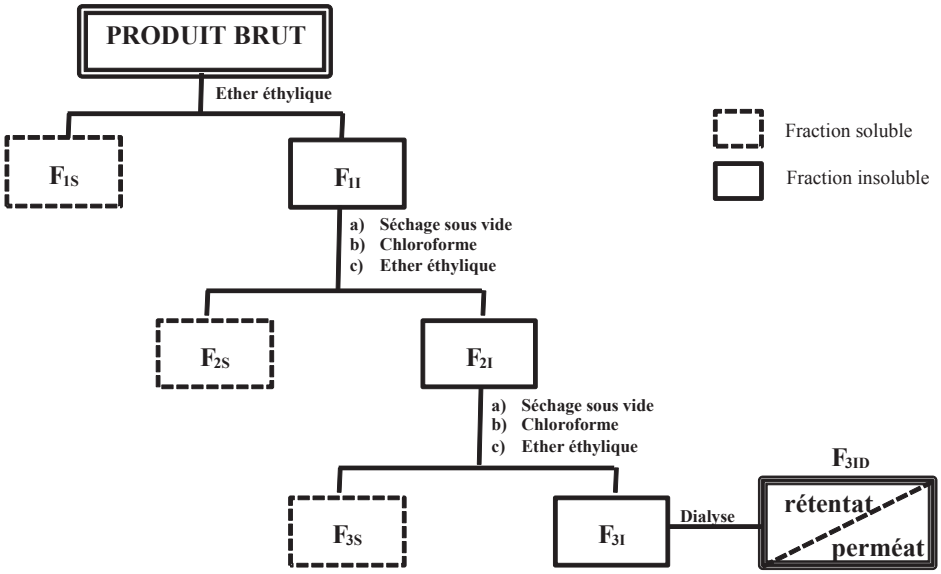


Figure 14 : Etapes de purification du PS-b-P(MOx) brut.

Le PS étant de très faible masse molaire ($M_{n,CES}$ =1040 g.mol^{-1}), il s'avère être soluble dans l'éther éthylique contrairement au P(MOx). A travers ces étapes de précipitation, des fractions solubles (F_{1S}, F_{2S}, F_{3S}) sont recueillies contenant du styrène, du PS et du DMF et des fractions insolubles (F_{1I}, F_{2I}, F_{3I}) riches en PS-*b*-P(MOx). Ces fractions insolubles contiennent

aussi de l'homopolymère PS éventuellement présent et potentiellement de l'homopolymère P(MOx).

Les fractions solubles et insolubles sont séchées sous vide, pesées afin d'établir un bilan massique et caractérisées par RMN ^{1}H. Le **Tableau 5** donne le bilan massique associé à chaque étape de purification du copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx). A partir de ce bilan, de très petites quantités de P(MOx) sont récupérées dans les fractions F_{1S}, F_{2S}, F_{3S} démontrant la grande sélectivité de l'éther éthylique comme non-solvant. En outre, nous pouvons calculer à partir des valeurs du **Tableau 5** le pourcentage de PS-I impliqué dans la formation du copolymère amphiphile qui est de 37% (1-((F_{1S}+F_{2S}+F_{3S})/produit brut)). Cette valeur a été validée en répétant le procédé à deux reprises et aussi en effectuant cette synthèse à plus grande échelle.

Tableau 5 : Bilan massique déterminé par RMN ^{1}H à chaque étape de purification de PS-b-P(MOx).

	Produit brut (g)	**F_{1S}** (g)	**F_{1I}** (g)	**F_{2S}** (g)	**F_{2I}** (g)	**F_{3S}** (g)	**F_{3I}** (g)	**Total**(1) (g)	**Rdt**(2)(%)
PS	2,91	1,30	1,09	0,24	0,98	0,30	0,49	2,33	80
P(MOx)	3,80	0,03	3,35	0,01	3,51	0,02	3,60	3,64	96

I : insoluble ; S : soluble.

(1) Total = $F_{1S} + F_{2S} + F_{3S} + F_{3I}$

(2) Rdt= $\frac{Total}{Produit\ brut} \times 100$

Sur le spectre RMN ^{1}H de la fraction F_{3I}, nous notons les signaux des protons associés au PS (les protons aliphatiques H_b, entre 1,25 et 2,5 ppm et les protons aromatiques H_c, entre 6,25 et 7,5 ppm) ainsi que ceux correspondants à la P(MOx) (les protons aliphatiques H_f, entre 3,0 et 4,0 ppm et les protons méthyléniques H_e, entre 2,25 et 2,5 ppm) de PS-*b*-P(MOx) (**Figure 15**). Nous attribuons aussi les protons méthyléniques en extrémité de chaîne, H_a, entre 0,7 et 1,1 ppm.

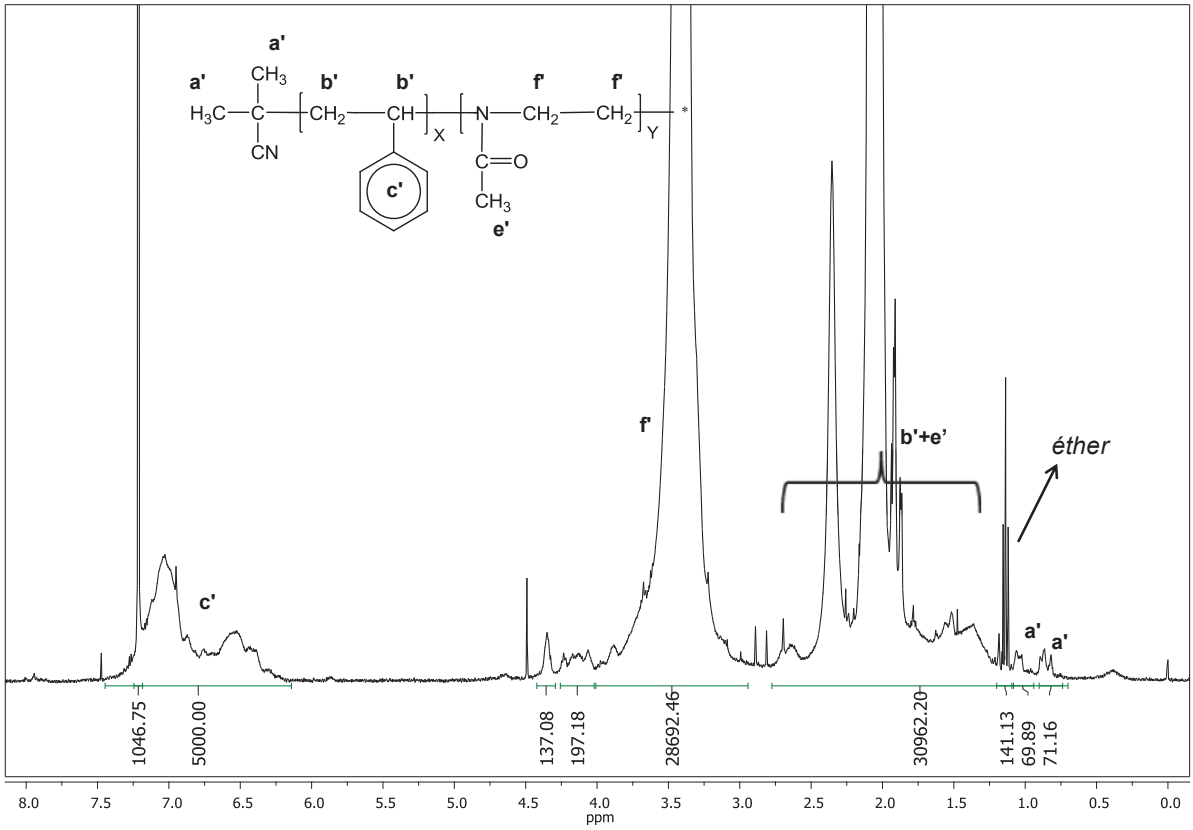


Figure 15 : RMN ^{1}H de la fraction F_{3I} (400 MHz, $CDCl_3$).

La RMN ^{1}H de la fraction F_{3I} ne permet pas d'identifier la nature de l'extrémité de chaîne en ω (mécanisme ionique ou covalent de la CROP). Comme les signaux associés aux protons oxazolinium vers 4,4 et 4,9 ppm ne sont pas observés, nous pouvons admettre que l'extrémité de chaîne en ω n'est pas porteuse d'un groupement oxazolinium, excluant le mécanisme ionique de la CROP. Avec beaucoup de réserve, nous pensons donc, bien qu'en contradiction avec la bibliographie stipulant un mécanisme exclusivement ionique dans le cas de la CROP du MOx, avoir affaire à un mécanisme covalent avec des signaux perceptibles entre 4,0 et 4,4 ppm pouvant correspondre aux protons de l'extrémité de chaîne (-C$\underline{H_2}$-CH_2-I) et/ou (-CH_2-C$\underline{H_2}$-I).

L'analyse par CES dans le DMF de la fraction F_{3I} donne une valeur de la masse molaire de 4310 g.mol^{-1} avec un indice de polymolécularité de 1,4. Toutefois, il est important de noter que cette valeur est donnée par rapport à un étalonnage de PMMA, et il convient donc d'apprécier cette valeur avec précaution (il ne s'agit pas d'une masse molaire absolue mais d'une masse molaire relative à l'étalonnage PMMA utilisé).

La **Figure 16** montre la distribution de la masse molaire obtenue par CES dans le DMF de la fraction (F_{3I}) PS-*b*-P(MOx) et du macro-amorceur PS-I. Le décalage vers les masses molaires élevées après la CROP de la MOx montre bien la formation du copolymère amphiphile. Cependant, nous observons un pic vers les faibles masses molaires avec un M_n= 420 g.mol^{-1} et un indice de polymolécularité de 1,02. Nous pourrions penser qu'il s'agisse d'une population de PS de faibles masses molaires n'ayant pas amorcé la CROP, néanmoins ceci sera réfuté plus bas. En effet, nous attribuons ce pic à de l'homopolymère P(MOx). Les explications peuvent être liées à un transfert au monomère[15] et/ou la présence d'iode moléculaire I_2 et/ou HI produits dans le milieu réactionnel, pouvant jouer un rôle d'amorceur de l'homopolymérisation de la MOx.[9] Malgré tout, la présence de ce pic ne remet pas en cause les étapes de purification du copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx) qui s'avèrent être efficaces dans la séparation du copolymère et du PS résiduel indésirable.

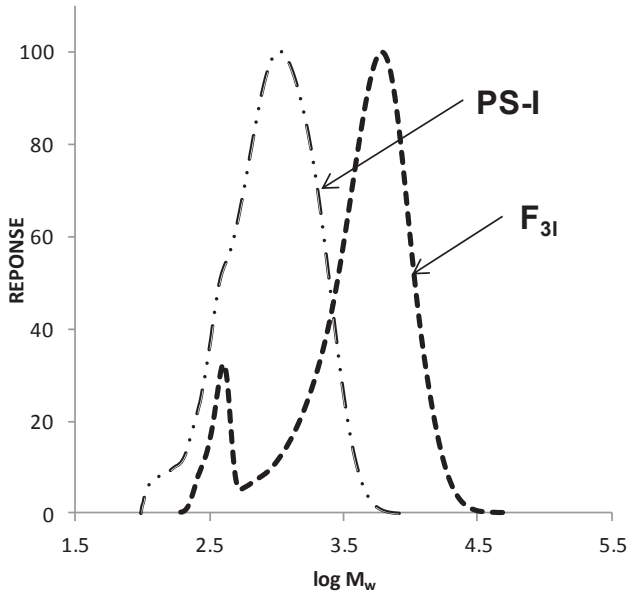


Figure 16 : Courbes CES dans le DMF de la fraction (F_{3I}) PS-b-P(MOx) et du macro-amorceur PS-I.

Afin d'isoler le copolymère amphiphile diblocs PS-*b*-P(MOx) de l'homopolymère P(MOx), une dialyse a été effectuée afin d'obtenir une fraction de PS-*b*-P(MOx) purifié (F_{3ID}). Nous avons effectué des analyses RMN ^{1}H complémentaires sur des échantillons du rétentat ($F_{3ID\ rétentat}$) (**Figure 17**) et du perméat ($F_{3ID\ perméat}$) (**Figure 18**). D'après le spectre de la **Figure 17**, nous pouvons attribuer les signaux associés aux protons $H_{a'}$, $H_{b'}$, $H_{c'}$, $H_{d'}$, $H_{e'}$ et $H_{f'}$ comme précédemment dans le cas du spectre de la fraction F_{3I} (**Figure 15**). Le nombre

d'unités P(MOx) par rapport au PS a été calculé en faisant $\frac{\frac{I_{f'}}{4}}{\frac{I_{c'}}{5}}$. Un rapport de 2,82, soit un rapport massique P(MOx)/PS de 2,3 laisse prévoir un copolymère amphiphile hydrosoluble. La détermination des DP_n en unités styrène et MOx de notre copolymère est également effectuée. Dans le premier cas, le calcul s'effectue selon $\frac{\frac{I_{c'}}{5}}{\frac{I_{a'}+I_{a'}}{6}}$ alors que pour le deuxième cas, le calcul se fait par le rapport $\frac{\frac{I_{f'}}{4}}{\frac{I_{a'}+I_{a'}}{6}}$. Ainsi, un $DP_{n(styrène)}$ autour de 10 et un $DP_{n(MOx)}$ de 28 sont déterminés par RMN ^{1}H. De ces deux valeurs, est déduite une $M_{n,RMN}$ de 3690 g.mol^{-1}.

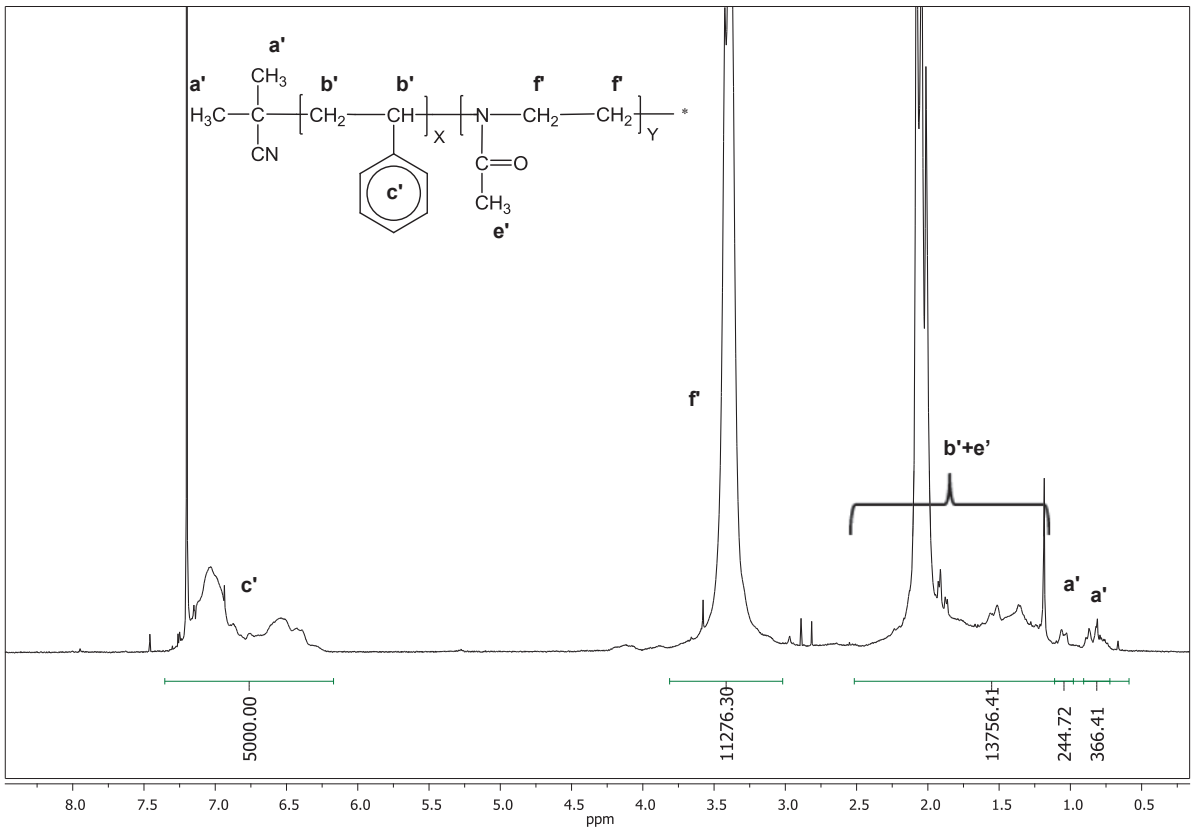


Figure 17 : RMN ^{1}H de la fraction F_{3ID} (rétentat) (400 MHz, $CDCl_3$).

Le spectre RMN ^{1}H du perméat montre des signaux associés à un homopolymère P(MOx) avec les protons $H_{g'}$ et $H_{h'}$ ayant des déplacements chimiques entre 3,2 et 3,8 ppm et entre 1,8 et 2,4 ppm respectivement (**Figure 18**).

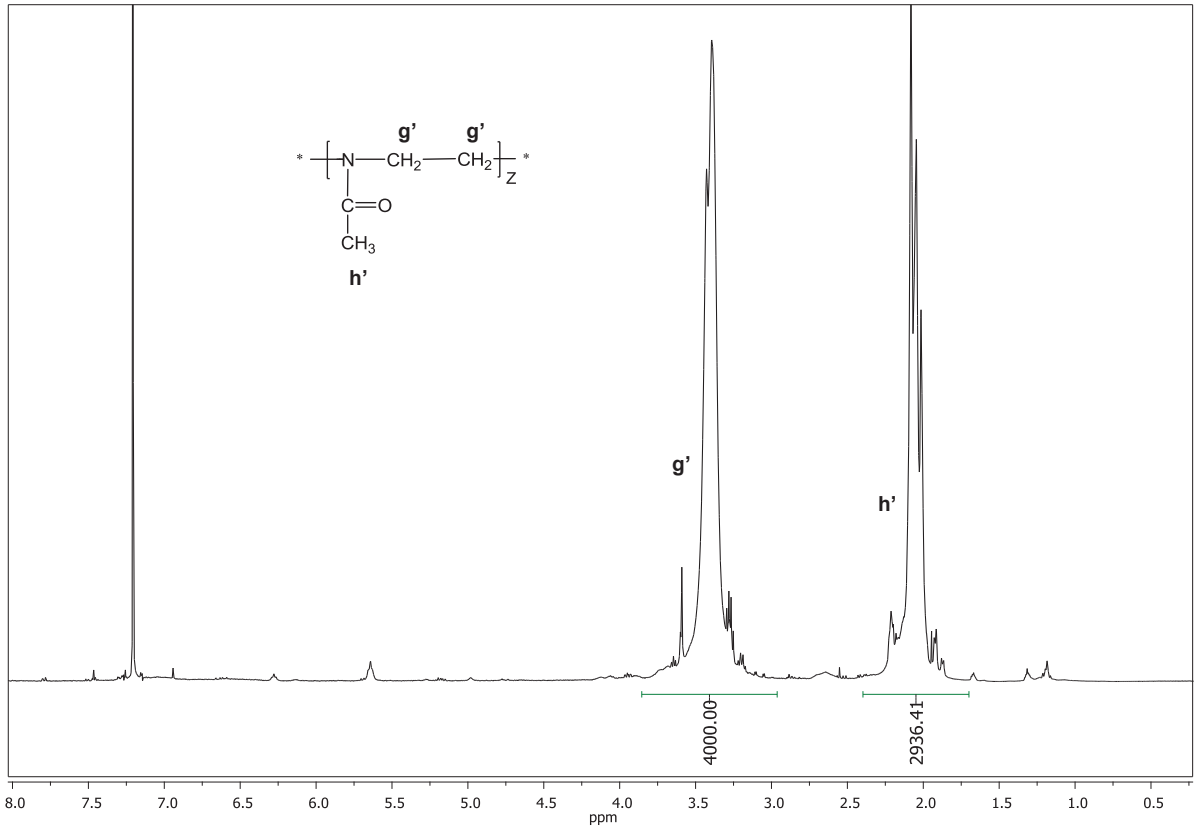


Figure 18 : RMN ^{1}H de la fraction F_{3ID} (perméat) (400 MHz, $CDCl_3$).

Les courbes CES dans le DMF du rétentat ainsi que du perméat sont données dans la **Figure 19**. L'analyse CES ainsi que les spectres RMN ^{1}H du rétentat et du perméat montrent bien que la séparation des deux produits a été effectuée de manière efficace. Nous concluons ainsi sans ambiguïté que la nature du rétentat est bien le P(MOx) comme affirmé plus haut et non du PS. De plus, un bilan massique des produits dialysés indique que l'homopolymère P(MOx) représente moins de 15% de la fraction F_{3I}.

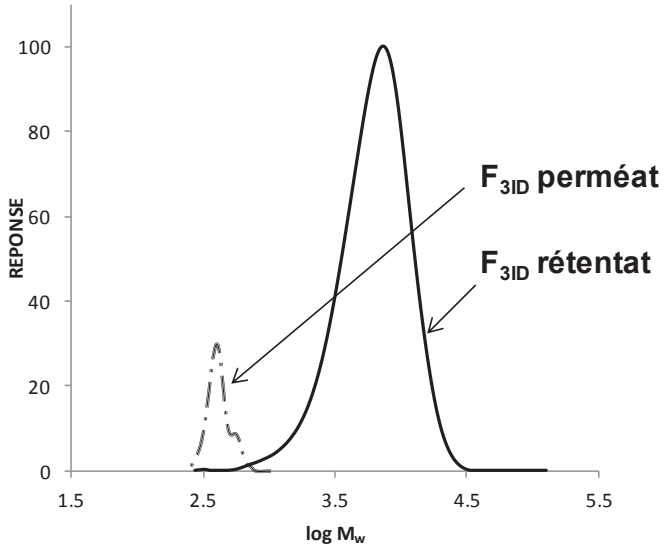


Figure 19 : Courbes CES dans le DMF de F_{3ID} perméat et F_{3ID} rétentat.

Afin de confirmer la nature du copolymère synthétisé, une analyse MALDI-TOF (matrice Ditranol, avec AgTFA (trifluoroacétate d'argent) comme agent de cationisation) de la fraction F_{3ID} rétentat a été effectuée. Le spectre associé est donné dans la **Figure 20(a)** ainsi que le zoom associé dans la **Figure 20(b)**. D'après la partie zoomée **(Figure 20(b)**), la présence de 8 familles est observable avec des écarts entre deux pics consécutifs d'une même famille correspondants à une unité MOx ou à une unité styrène (écarts de 85,1 et de 104,1 $g.mol^{-1}$ respectivement). Plus précisément, à partir du pic de valeur m/z égal à 624,4, deux familles sont repérées : la première dont les pics sont distants d'un motif MOx (■) et la deuxième dont les pics sont distants d'un motif styrène (■). Ces deux types de familles avec des écarts de 85,1et de 104,1 $g.mol^{-1}$, sont également observées à partir des pics de m/z égal à 550,5 (■ et □ respectivement) et à 559,0 (● et ○ respectivement).

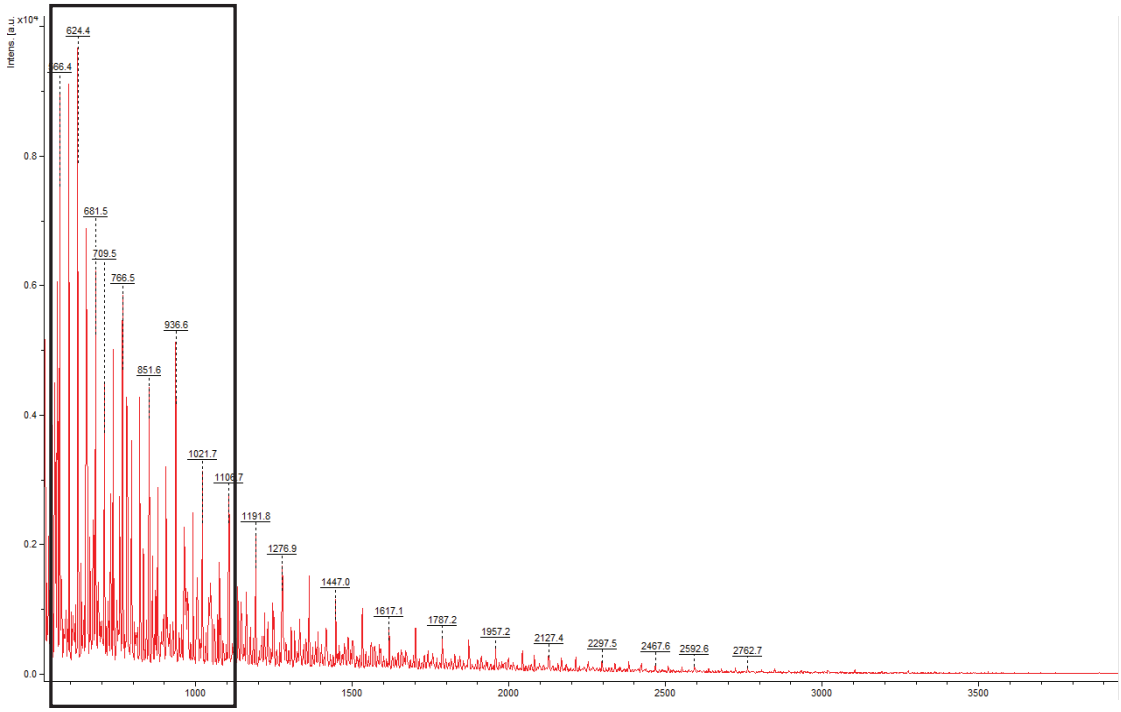


Figure 20(a) : Spectre MALDI-TOF de la fraction F_{3ID} rétentat.

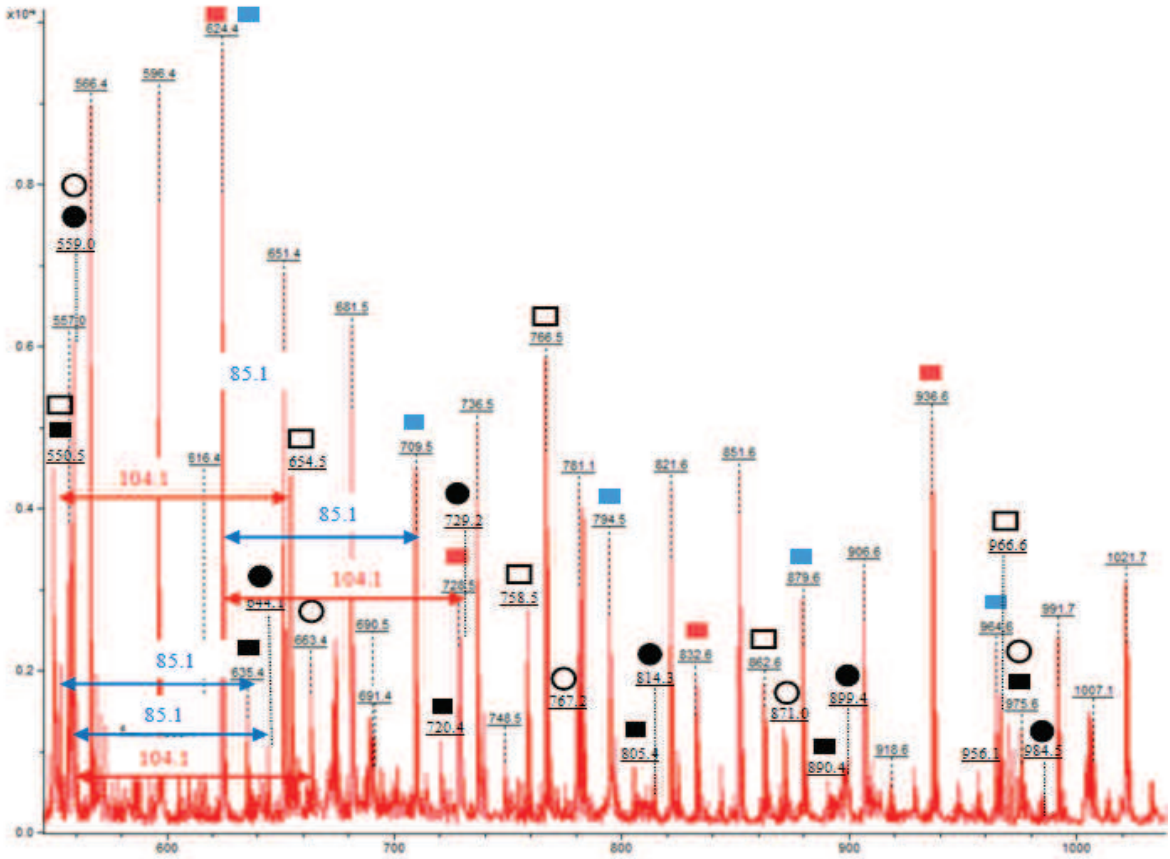


Figure 20(b) : Zoom du spectre MALDI-TOF de la fraction F_{3ID} rétentat.

Schématiquement, nous pouvons représenter ces familles de polymères selon la **Figure 21**. Par exemple, si nous attribuons au pic de m/z égal à 624,4 une structure de type PS_x-*b*-$P(MOx)_y$, nous trouvons des pics constituant la première famille (PS_x-*b*-$P(MOx)_{y+1}$, PS_x-*b*-$P(MOx)_{y+2}$,...) avec un nombre d'unités styrène fixe et les pics formant la deuxième famille (PS_{x+1}-*b*-$P(MOx)_y$, PS_{x+2}-*b*-$P(MOx)_y$,...) avec un nombre d'unités MOx fixe.

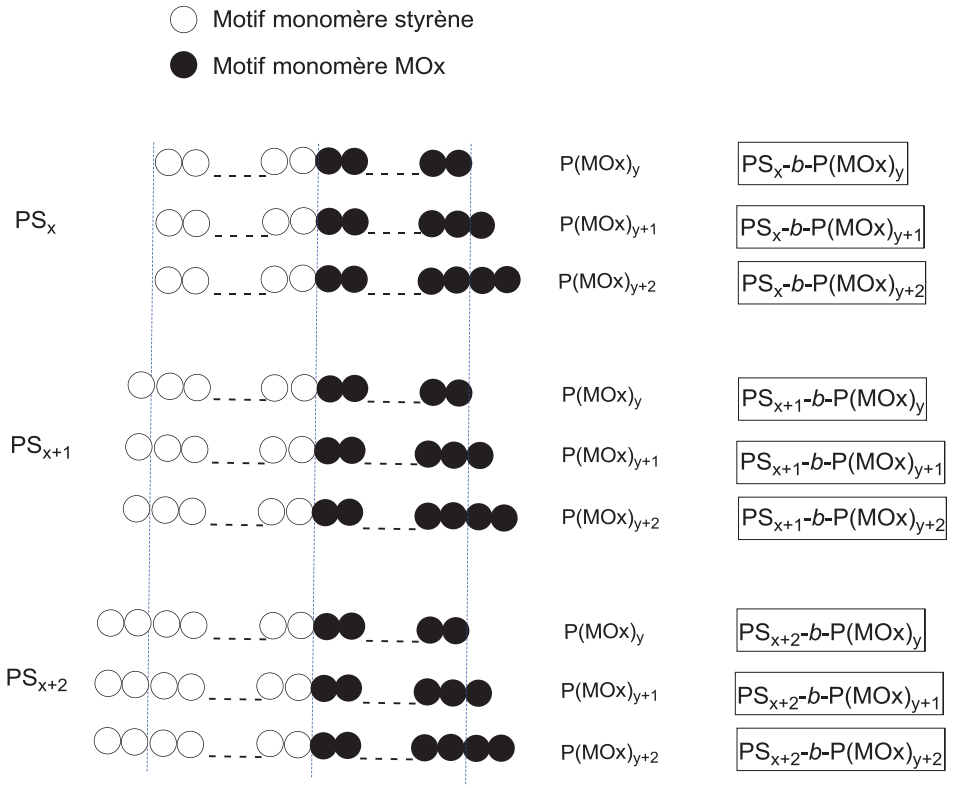


Figure 21 : Représentation de la distribution des familles de polymères observées en MALDI-TOF.

Ce qui distingue les trois autres grandes familles de polymères (m/z = 550,5 ; 559,0 et 624,4) est la nature des extrémités de chaîne dont l'attribution est toutefois difficile pour chaque famille. Malheureusement, dans le cas du copolymère PS-*b*-P(MOx), seuls les motifs monomères ont été attribués.

En conclusion, la synthèse d'un copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx) a été accomplie par un procédé 'one-pot' en deux étapes en combinant la RITP et la CROP sans modification de l'extrémité de chaîne iodée. De manière efficace, nous avons pu purifier et isoler ce copolymère par des méthodes de fractionnement par précipitation sélective et par dialyse. L'établissement d'un bilan massique de chaque fraction a permis de déterminer une efficacité d'amorçage de 37%. Cette valeur est relativement faible et dans l'optique de l'améliorer, nous

nous sommes focalisés sur cette même synthèse mais en apportant une modification de l'extrémité de chaîne du macro-amorceur PS-I tout en restant dans la voie toute iode.

4. Synthèse de copolymères amphiphiles à base de MOx par la voie toute iode avec modification de l'extrémité de chaîne

La stratégie présentée ici consiste à amorcer la CROP de la MOx par un macro-amorceur iodé, synthétisé par RITP, qui aura subi une modification de l'extrémité de chaîne post-RITP. Nous espérons ainsi augmenter l'efficacité de l'amorçage de la CROP de la MOx sachant qu'une efficacité d'amorçage de 80% a été précédemment obtenue dans la première section de ce chapitre à partir d'amorceurs iodure d'alkyles.

4.1. Modification radicalaire post-RITP

Nous nous sommes attachés à deux voies de modification radicalaire post RITP, notamment la mono-addition radicalaire du macro-amorceur généré par RITP sur l'éthylène et sur l'allyl butyl éther (**Figure 22**). Nous souhaitons utiliser les mono-adduits générés comme macro-amorceurs pour la CROP de la MOx. Sachant que nous avons validé la CROP de la MOx par des composés iodés monoalkyles primaire et secondaire ($C_{12}H_{25}I$ et $(CH_3)_2CHI$) en ayant déduit une efficacité d'amorçage satisfaisante (environ 80%), nous espérons améliorer l'efficacité du PS-I comme macro-amorceur de la CROP en faisant la mono-addition à partir du PS-I. Cette dernière avec de l'éthylène donne un polymère PS-CH_2CH_2-I analogue au $C_{12}H_{25}I$ et avec l'allyl butyl éther donne un polymère PS-$CH_2CH(CH_2OBu)$-I analogue à $(CH_3)_2CHI$.

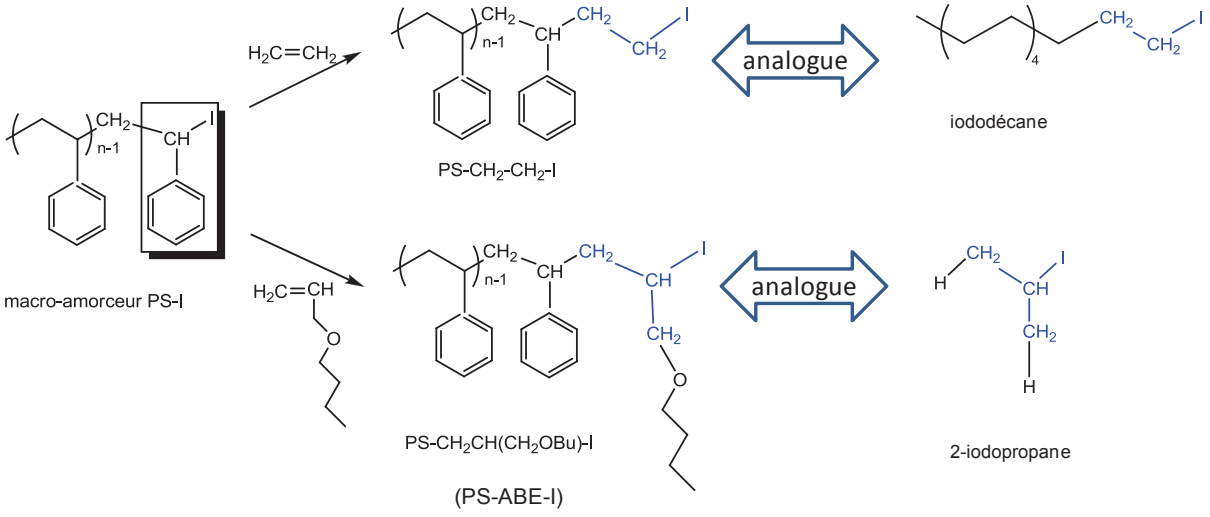


Figure 22 : Stratégies d'activation de l'extrémité de chaîne PS-I par mono-addition.

4.1.1. Mono-addition radicalaire sur l'éthylène

Etant un monomère peu réactif, l'éthylène a une faible propension à homopolymériser par voie radicalaire.[16] De plus, selon Jenkins *et al.*[17] le rapport de réactivité r_{12} du système styrène(1)-éthylène(2) a une valeur de 15. Ce rapport de réactivité est défini comme $r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ où k_{11} est la constante de vitesse de la réaction d'un radical PS* et d'une molécule de styrène et k_{12} est la constante de vitesse de la réaction d'un radical PS* et d'une molécule d'éthylène. Dans le cas du styrène, la valeur de k_{11} est de 102 $L.mol^{-1}.s^{-1}$ à une température de 40°C[18] et de 480 $L.mol^{-1}.s^{-1}$ à une température de 70°C.[18] Ainsi, la valeur de $k_{12}=k_{11}/15$ correspondant à la réaction de mono-addition radicalaire de l'éthylène à partir d'un radical PS*, est faible mais non nulle. Nous avons effectué des tentatives de mono-addition de PS-I synthétisé préalablement par RITP sur l'éthylène en présence d'un amorceur radicalaire en faisant varier des paramètres expérimentaux, notamment la nature de l'amorceur en passant par les amorceurs azoïques tels 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile) (V70), 2,2'-azobisisobutyronitrile (AIBN) à un amorceur de type peroxyde comme le di-(4-*tert*-butylcyclohexyl)peroxydicarbonate (Perkadox 16S). D'autres paramètres expérimentaux ont été évalués tels que la température en fonction de l'amorceur utilisé, le solvant de la réaction (toluène ou trifluorotoluène (TFT)), l'ajout de l'amorceur en 'batch' ou en continu, l'emploi de schlenck ou d'autoclave dans le cas de réaction sous pression. Le **Tableau 6** résume les différentes expériences effectuées pour la réaction de mono-addition radicalaire du PS-I sur l'éthylène. Des analyses RMN ^{1}H ont été effectuées à t=0 et en fin de réaction (sur le produit précipité) pour chaque expérience. Pour chacune d'elles, un rapport molaire éthylène/PS-I de

50 est utilisé. L'analyse du signal correspondant au proton en extrémité de chaîne iodée vers 4,5 ppm a permis de déterminer le pourcentage de PS-I restant. Nous avons aussi essayé de localiser la présence des protons en extrémité de chaîne du mono-adduit PS-C$\underline{H_2}$-C$\underline{H_2}$-I. En effet, une simulation sur ChemBioDraw donne une valeur de 2,15 et 3,13 ppm pour les protons PS-C$\underline{H_2}$-CH_2-I et les protons PS-CH_2-C$\underline{H_2}$-I respectivement. D'autre part, selon Durand *et al.*[19] l'attribution des protons $C_4F_9(VDF)_{21}$-C$\underline{H_2}CH_2I$ et $C_4F_9(VDF)_{21}$-$CH_2C\underline{H_2}I$ se font à un déplacement chimique de 2,04 et 3,32 ppm.

Tableau 6 : Mono-addition du PS-I sur l'éthylène avec les différentes conditions expérimentales.

Solvant	**Amorceur**	**Conditions**	**% PS-I restant par rapport au PS-I de départ**	**Présence de l'extrémité de chaîne PS-CH_2-C$\underline{H_2}$-I après précipitation**
Toluène	V70 (2 apports)	Schlenck, T=40°C, t=8h, V70/PS-I=0,3	66,8	NON
TFT	AIBN (2 apports)	Schlenck, T=80°C, t=8h, AIBN/PS-I=0,3	94,7	NON
Toluène	AIBN (2 apports)	Schlenck, T=80°C, t=8h, AIBN/PS-I=0,3	82,5	NON
Toluène	AIBN (1 apport)	Réacteur, T=80°C, t=8h, AIBN/PS-I=0,6	47,9	NON
TFT	AIBN (en continu)	Réacteur, T=80°C, t=8h	Pas de PS-I restant	NON
TFT	Perkadox 16S (en continu)	Réacteur, T=60°C, t=8h	Pas de PS-I restant	NON

Nous remarquons que pour les deux dernières expériences du **Tableau 6**, on n'observe pas de PS-I restant (absence du signal à 4,5 ppm dans le produit précipité). Toutefois les signaux des protons en extrémité de chaîne PS-CH_2-C$\underline{H_2}$-I ne sont pas observés dans ces deux cas, ce qui peut s'interpréter par une dégradation de l'extrémité de chaîne. A titre d'exemple, nous donnons le spectre à t=0 (**Figure 23**) et le spectre du produit précipité en fin de réaction (**Figure 24**) pour le dernier cas du tableau. Nous remarquons bien l'absence du pic vers 4,5 ppm en fin de réaction. Bien qu'on puisse penser que le signal associé aux protons PS-C$\underline{H_2}$-CH_2-I soit compris dans le massif entre 0,75 et 2,75 ppm, nous n'observons pas le signal associé aux protons PS-CH_2-C$\underline{H_2}$-I.

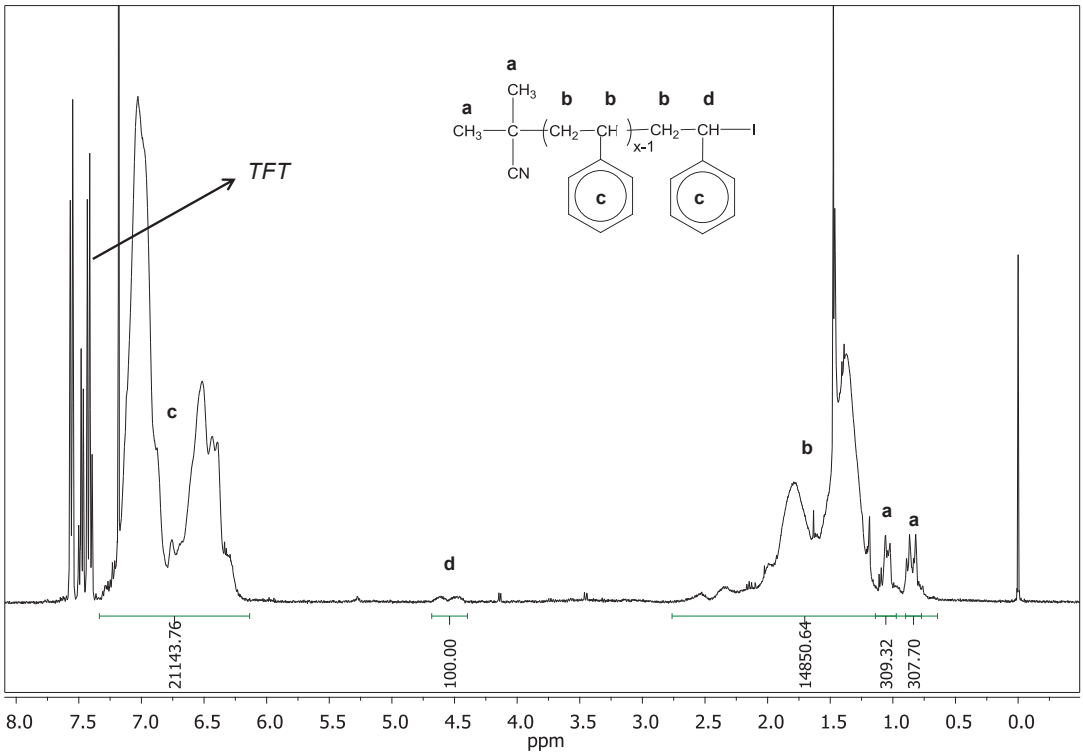


Figure 23 : RMN ^{1}H au temps t=0 de la réaction de mono-addition du PS-I sur l'éthylène (400 MHz, $CDCl_3$,).

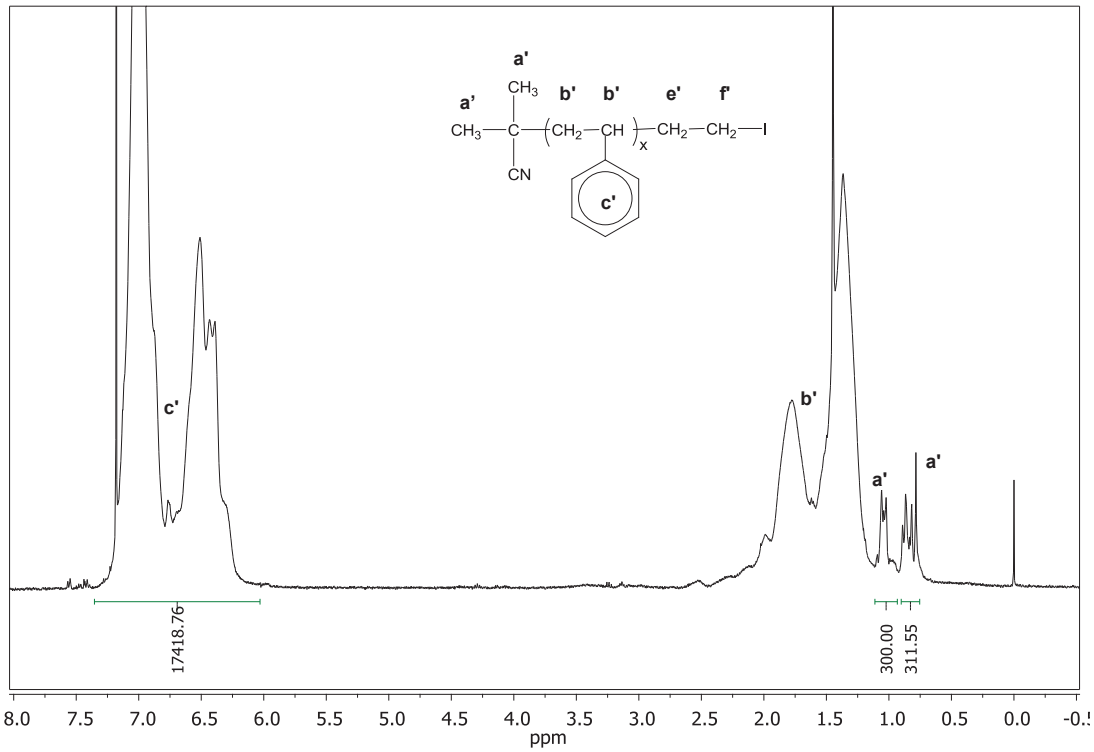


Figure 24 : RMN ^{1}H du produit précipité de la mono-addition du PS-I sur l'éthylène (400 MHz, $CDCl_3$).

En conclusion, plusieurs tentatives de synthèse du mono-adduit PS-CH_2-CH_2-I ont été entreprises en faisant varier plusieurs paramètres tels que l'amorceur, la température, et le solvant de réaction. La disparition du signal vers 4,5 ppm est notée, sans pour autant observer la présence des signaux correspondants aux protons en extrémité de chaîne PS-CH_2-C$\underline{H_2}$-I, ce qui prouve la non-formation du mono-adduit. De plus, l'occurrence de réactions de transfert au profit de chaînes A-CH_2CH_2-I (où A est le fragment issu de l'amorceur radicalaire) ainsi qu'à la dégradation des extrémités de chaînes iodées du PS-I peuvent expliquer la disparition du pic à 4,5 ppm. Dans une autre étude, nous avons changé la nature du polymère sur lequel la mono-addition est souhaitée. Ainsi, nous nous sommes intéressés au cas du PMA-I synthétisé par RITP dans l'optique de synthétiser le mono-adduit PMA-CH_2-CH_2-I en employant les mêmes conditions que les deux dernières expériences du **Tableau 6**. Les résultats ont également été peu concluants, c'est-à-dire que la disparition complète du signal en extrémité de chaîne du PMA-I a été observée sans pour autant observer l'apparition du pic associé aux protons PMA-CH_2-C$\underline{H_2}$-I. Nous nous sommes donc tournés vers l'allyl butyl éther au lieu de l'éthylène pour effectuer la mono-addition radicalaire post-RITP.

4.1.2. Mono-addition radicalaire sur l'allyl butyl éther

Une mono-addition du PS-I synthétisé par RITP ($M_{n,GPC}$= 2390 g/mol (THF) ; $M_{n,RMN}$= 4320 g/mol) a été entreprise sur l'allyl butyl éther (ABE). Selon Jenkins *et al.*[17] le rapport de réactivité $r_{12} = \frac{k_{11}}{k_{12}}$ du système styrène(1)-acétate d'allyle(2) a une valeur de 75, donc $k_{12} = \frac{k_{11}}{75}$. Si on considère l'acétate d'allyle comme "modèle" de l'allyle, cela signifie que l'éthylénation est *a priori* plus favorable que l'addition de l'allyle, à partir de PS*. Malgré tout, l'allyl butyl éther étant un monomère liquide (et non gazeux contrairement à l'éthylène), nous avons essayé d'effectuer cette réaction de mono-addition.

L'AIBN a été utilisé comme amorceur radicalaire en administrant deux apports à t=0 et après 4 h de réaction, le temps de réaction final étant de 8 h et la température de réaction de 80°C. La réaction est effectuée en masse avec un rapport molaire ABE/PSI de 50,1 et celui de AIBN/PS-I de 0,304. Le spectre RMN ^{1}H du produit précipité est donné **Figure 25**. Nous attribuons les signaux des protons aromatiques $H_{c'}$ à un déplacement chimique entre 6,1 et 7,4 ppm. Le massif entre 0,5 et 2,6 ppm est une superposition des signaux correspondant aux protons aliphatiques $H_{b'}$, aux protons méthyléniques en extrémité de chaîne $H_{a'}$ et aux protons $H_{i'}$, $H_{j'}$ et $H_{k'}$. Entre 2,7 et 3,7 ppm, les signaux sont attribués aux protons $H_{e'}$, $H_{f'}$, $H_{g'}$ et $H_{h'}$.

L'absence du signal correspondant aux protons en extrémité de chaîne iodée implique l'absence de PS-I résiduel. Un calcul du DP_n en faisant $\frac{\frac{I_{c'}}{5}}{\frac{I_{e'+f'+g'+h'}}{7}}$ donne une valeur de 37, en bon accord avec la valeur du DP_n de 39 correspondant au PS-I du départ. La mono-addition radicalaire du PS-I sur l'allyl butyl éther a donc bien été effectuée avec une extrémité de chaîne modifiée par l'allyl butyl éther. La prochaine étape est la CROP de la MOx en utilisant ce mono-adduit PS-ABE-I comme macro-amorceur.

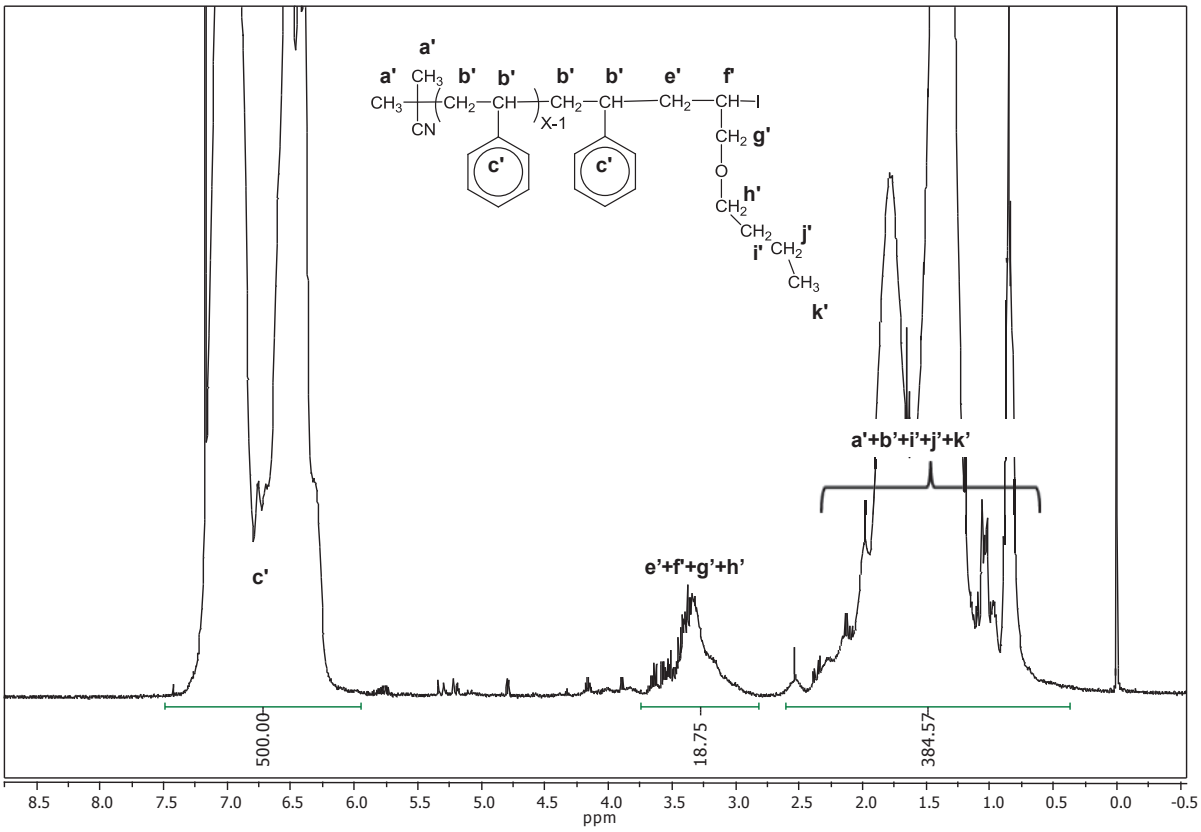


Figure 25 : RMN ^1H du produit précipité de la mono-addition du PS-I sur l'allyl butyl éther (400 MHz, $CDCl_3$).

4.2. Amorçage de la CROP de la MOx avec le macro-amorceur iodé modifié par l'allyl butyl éther

Cette synthèse a été réalisée dans le DMF à une température de 80°C pendant 18 h de réaction. La masse molaire visée pour la partie P(MOx) est de 4370 $g.mol^{-1}$ soit un DP_n de 51. Sur le spectre du produit brut, les signaux des protons aromatiques ($H_{c''}$) sont attribués entre 6,1 et 7,3 ppm **(Figure 26)**. En outre, les signaux des protons $H_{a''}$,$H_{b''}$, $H_{i''}$, $H_{j''}$, $H_{k''}$ et $H_{l''}$

sont superposés entre 0,6 et 2,2 ppm. Concernant les protons $H_{e''}$, $H_{f''}$, $H_{g''}$, $H_{h''}$ et $H_{m''}$, ils sont associés au massif situé entre 3,2 et 3,6 ppm. Une quantité significative de MOx résiduel est observée (signal autour de 3,7 ppm pour le proton -C$\underline{H_2}$-O- et de 4,2 ppm pour les protons -C$\underline{H_2}$-N=). La conversion en monomère est estimée à environ 48%, ce qui est une valeur très faible par rapport à la conversion totale en monomère dans le cas de la CROP de la MOx amorcée par du PS-I. Une hypothèse pour expliquer ce résultat est de considérer une réaction de terminaison amenant la destruction de l'espèce propageante et donc l'absence de réaction des monomères restants.

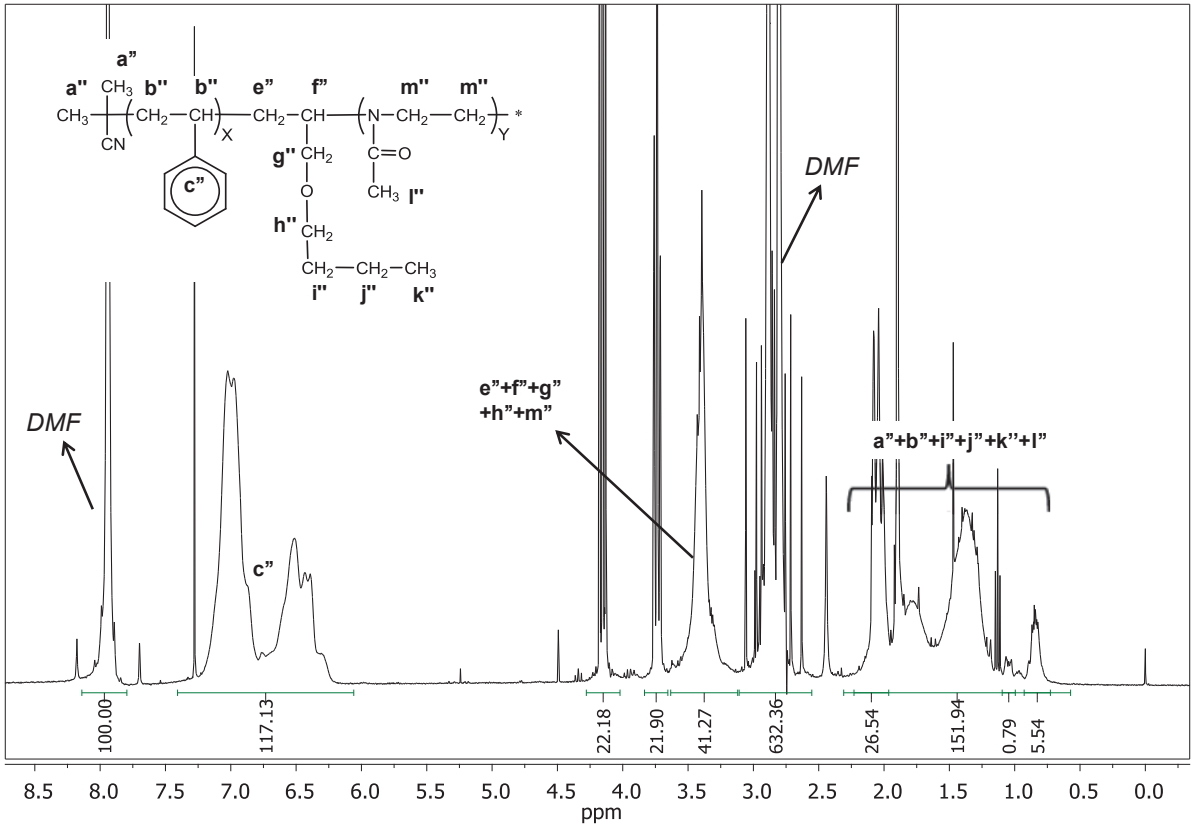


Figure 26 : RMN ^{1}H du produit brut de CROP de la MOx amorcée par le mono-adduit de PS-I sur l'allyl butyl éther ((400 MHz, $CDCl_3$).

Afin de déduire l'efficacité d'amorçage du mono-adduit, un bilan massique a été effectué en précipitant le produit brut dans l'éther éthylique à froid donnant la fraction soluble (F_{1S}) et la fraction insoluble (F_{1I}) (**Tableau 7**). Ici le pourcentage de PS-ABE-I concerné dans la formation du copolymère amphiphile est de 7,8% (1-(F_{1S}/produit brut)). Cette valeur est

nettement plus faible que celle obtenue dans le cas de la CROP de la MOx par le PS-I non-modifié (37%).

Tableau 7 : Bilan massique déterminé par RMN ^{1}H de l'étape de purification du PS-b-P(MOx).

	Produit brut (g)	**F_{1S}** (g)	**F_{1I}** (g)	**Total**(1) (g)	**Rendement**(2) (%)
PS	1,12	1,03	0,06	1,09	97
P(MOx)	0,40	-	0,37	0,37	93

I : insoluble ; S : soluble.

(1) Total = $F_{1S} + F_{1I}$

(2) Rendement= $\frac{Total}{Produit\ brut} \times 100$

Sur le spectre RMN ^{1}H du produit purifié, les signaux du produit brut sont retrouvés **(Figure 27)**. La nature de l'extrémité de chaîne ne s'avère pas être ionique avec l'absence des signaux associés à l'espèce oxazolinium vers 4,4 et 4,9 ppm.

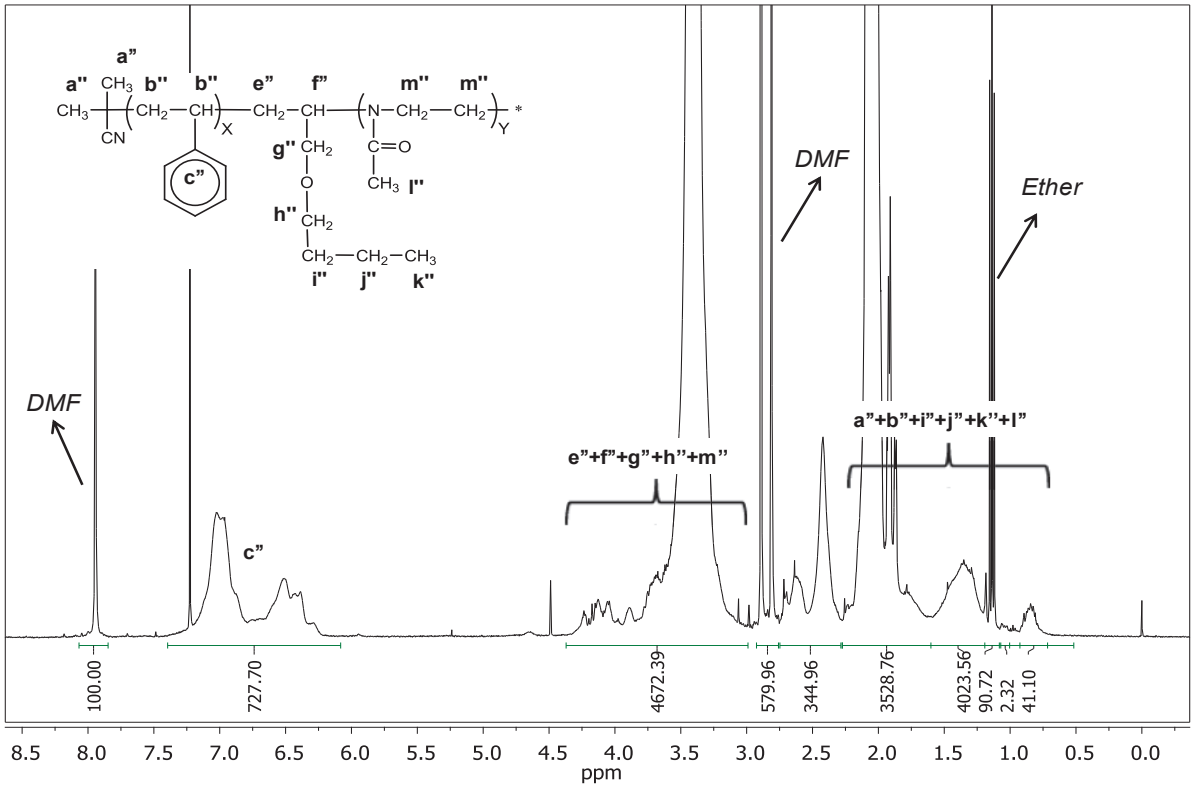


Figure 27 : RMN ^{1}H du produit précipité de la CROP de la MOx amorcée par le mono-adduit de PS-I sur l'allyl butyl éther (400 MHz, $CDCl_3$).

Les courbes GPC dans le DMF du mono-adduit PS-ABE-I de départ ainsi que celle de la fraction précipité F_{II} sont reportées sur la **Figure 28**. Un décalage vers les fortes masses molaires après la CROP de la MOx associées à la formation du copolymère amphiphile est observé. Ici aussi, le pic correspondant à l'homopolymère P(MOx) avec un M_n= 540 g.mol^{-1} et une indice de polymolécularité de 1,09 est visible.

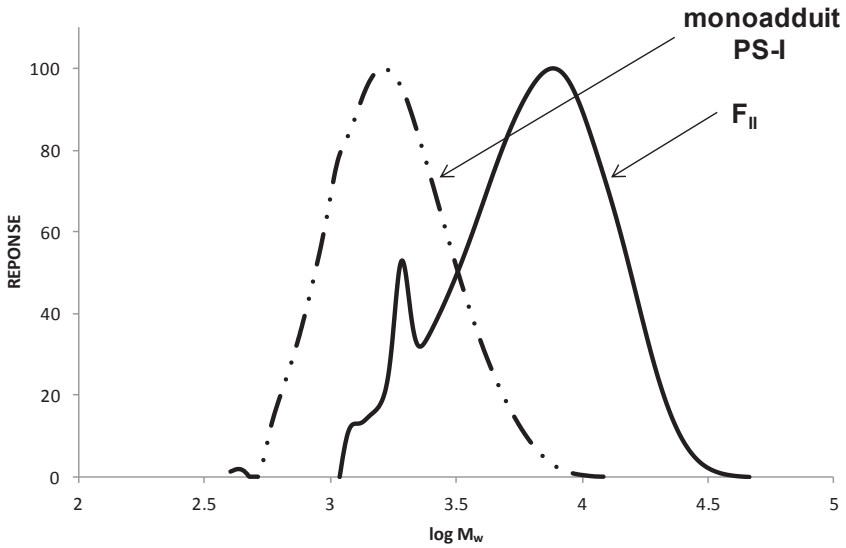


Figure 28 : Courbes CES dans le DMF de F_{II} et du mono-adduit PS-ABE-I.

En conclusion, ici le PS-ABE-I a une efficacité d'amorçage qui reste très faible (environ 8 %). Elle est encore plus faible que l'efficacité d'amorçage du PS-I non modifié (37 %). De plus, dans le cas du PS-I non modifié, la conversion en MOx est totale tandis qu'ici elle est aux environs de 48% ce qui est surprenant et peu courant dans le cas de la CROP d'oxazolines. Plusieurs hypothèses sont possibles mais peu sont convaincantes. En effet, cette conversion partielle de la MOx peut être justifiée par un problème de miscibilité entre la MOx et les chaînes polymères au fur et à mesure de leur croissance. Cette hypothèse ne peut pas être retenue car cela aurait également lieu avec un macro-amorceur PS-I non modifié. Une autre explication est la dégradation de l'extrémité de chaîne qui peut avoir lieu par un processus non identifié.

5. Conclusion

La CROP de la MOx a été effectuée avec deux iodure d'alkyles primaire et secondaire et une efficacité d'amorçage d'environ 80%. La synthèse de copolymères amphiphiles PS-*b*-P(MOx) a ensuite été réalisée par une méthode 'one-pot' et tout iode sans modification de l'extrémité de chaîne du macro-amorceur synthétisé par RITP. L'efficacité d'amorçage est de 37 % et afin d'améliorer cette valeur, l'utilisation d'un mono-adduit comme macro-amorceur de la CROP a été envisagée. Ainsi, en restant en série iodée, nous avons modifié par voie radicalaire l'extrémité de chaîne du PS-I synthétisé par RITP en faisant une mono-addition avec l'éthylène ou l'allyl butyl éther. Le cas de l'éthylène s'est avéré peu concluant avec l'absence des signaux caractéristiques des protons $–CH_2CH_2$-I en extrémité de chaîne. Le cas de l'allyl butyl éther s'est révélé plus fructueux de part la présence de signaux assimilés à l'extrémité de chaîne –ABE-I. La CROP de la MOx en utilisant ce mono-adduit PS-ABE-I comme macro-amorceur a donné un polymère amphiphile que nous avons pu isoler par fractionnement. Cependant, l'efficacité d'amorçage est encore plus faible (environ 8%) que dans le cas de la CROP de la MOx amorcée par un PS-I non modifié.

Somme toute, la synthèse de copolymères amphiphiles PS-*b*-P(MOx) est accessible par la voie tout iode en combinant la RITP et la CROP. Ainsi, nous pouvons affirmer que la RITP est une technique versatile offrant la possibilité de combinaison avec d'autres techniques de polymérisation. Des études plus approfondies seraient nécessaires pour lever les limitations observées. Notamment, il conviendrait de vérifier plus précisément l'absence de produits secondaires indésirables lors de la synthèse de PS-I de très faibles masses molaires par RITP. De plus, il serait utile d'étudier différents paramètres, comme par exemple, l'influence du solvant et de la température lors de la CROP pour améliorer l'efficacité d'amorçage.

Références bibliographiques

1 Kobayashi, S.; Igarashi, T.; Moriuchi, Y.; Saegusa, T., *Macromolecules*, **1986**, *19*, 535-541.
2 Jin, R.-H., *Adv. Mater. (Weinheim, Ger.)*, **2002**, *14*, 889-892.
3 Saegusa, T.; Ikeda, H.; Fujii, H., *Macromolecules*, **1972**, *5*, 359-362.
4 Saegusa, T.; Ikeda, H.; Fujii, H., *Macromolecules*, **1973**, *6*, 315-319.
5 Saegusa, T.; Ikeda, H., *Macromolecules*, **1973**, *6*, 808.
6 Volet, G.; Chanthavong, V.; Wintgens, V.; Amiel, C., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 5190-5197.
7 Aoi, K.; Okada, M., *Prog. Polym. Sci.*, **1996**, *21*, 151-208.
8 Liu, Q.; Konas, M.; Riffle, J. S., *Macromolecules*, **1993**, *26*, 5572-5576.
9 Guillerm, B.; Monge, S.; Lapinte, V.; Robin, J.-J., *Macromolecules*, **2010**, *43*, 5964-5970.
10 Tonnar, J.; Pouget, E.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Macromol. Symp.*, **2009**, *281*, 20-30.
11 Lacroix-Desmazes, P.; Severac, R.; Boutevin, B., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 6299-6309.
12 Seung, S. L. N.; Young, R. N., *Polym. Bull. (Berlin)*, **1979**, *1*, 481-484.
13 Seung, S. L. N.; Young, R. N., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1979**, *17*, 233-240.
14 Seung, S. L. N.; Young, R. N., *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, **1980**, *18*, 89-96.
15 Litt, M.; Levy, A.; Herz, J., *Ionic Polym. Unsolved Probl., Jpn.-U. S. Semin. Polym. Synth., 1st*, **1976**, 63-87.
16 Braunecker, W. A.; Matyjaszewski, K., *Prog. Polym. Sci.*, **2007**, *32*, 93-146.
17 Jenkins, A. D.; Hatada, K.; Kitayama, T.; Nishiura, T., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 4336-4342.
18 Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., *Polymer handbook, 4th edition*, Wiley, New York; Chichester, 2004.
19 Durand, N.; Ameduri, B.; Takashima, K.; Ishida, K.; Horie, S.; Ueda, Y., *Polym. J. (Tokyo, Jpn.)*, **2011**, *43*, 171-179.

Chapitre 4

Synthèse de copolymères amphiphiles cationiques et anioniques par RITP

1. Introduction

Dans le chapitre 1, nous avons évoqué les différentes catégories de copolymères amphiphiles selon la nature de la partie hydrophile. Nous avons mentionné les copolymères cationiques, anioniques, zwitterioniques et non-ioniques. Le chapitre précédent a abordé la synthèse de copolymères non-ioniques à base de MOx. Nous avons démontré que ces copolymères amphiphiles sont accessibles par une combinaison de la RITP et de la CROP, témoignant du potentiel de la RITP et de son intérêt en ingénierie macromoléculaire (**Figure 1**).

Dans ce chapitre, nous allons nous centrer sur la synthèse de copolymères amphiphiles cationiques et anioniques. L'objectif de ce travail est de montrer que la RITP est une technique PRC qui permet la synthèse de ces deux catégories de copolymères amphiphiles. Plus particulièrement, nous allons nous intéresser à la synthèse de deux copolymères par voie radicalaire (RITP pour le premier bloc suivi de l'ITP pour le second bloc). Nous allons ainsi traiter deux cas : les copolymères amphiphiles cationiques polystyrène-*b*-poly(chlorométhylstyrène) quaternisés (PS-*b*-PCMS$_+$) et les copolymères amphiphiles anioniques polystyrène-*b*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA$^-$) (**Figure 1**).

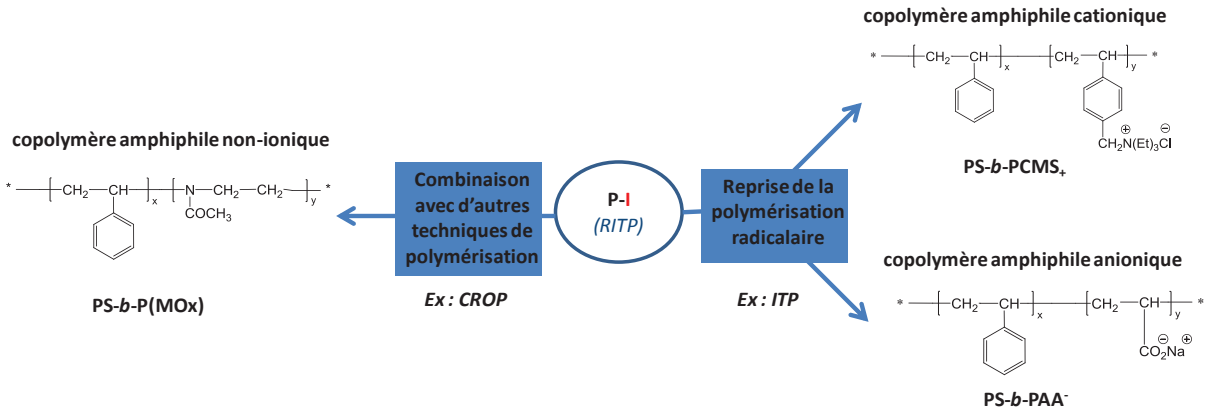


Figure 1 : Copolymères amphiphiles obtenus à partir de polymères précurseurs synthétisés par RITP.

2. Synthèse de copolymères amphiphiles cationiques PS-*b*-PCMS$_+$ par RITP

Au préalable, il est intéressant de mentionner quelques travaux concernant la synthèse de copolymères cationiques à base de PS et de PCMS quaternisé. Par exemple, des copolymères amphiphiles statistiques hydrosolubles comprenant des unités styrène et

chlorométhylstyrène, quaternisées (après polymérisation) par le diméthylhexadécylamine et/ou la triéthylamine, ont été synthétisés par Chassenieux *et al.*[1] par polymérisation radicalaire conventionnelle. Quant aux travaux de Save *et al.*,[2] ils ont porté sur la synthèse par RAFT de copolymères amphiphiles statistiques et à blocs constitués d'une partie hydrophobe PS et d'une partie hydrophile PCMS quaternisée (après polymérisation) par la triéthylamine ou la *N*,*N*-diméthyldodécylamine.

Afin de concevoir ce type de copolymère amphiphile, il est essentiel de prendre en compte le choix de la méthode de polymérisation pour que cette dernière n'ait pas d'incidence sur le groupement chlorobenzyle. Ainsi, l'ATRP[3] qui est susceptible de produire des structures branchées par polymérisation du CMS ainsi que les méthodes ioniques ne sont pas retenues pour la synthèse de copolymères amphiphiles PS-*b*-$PCMS_+$. Même si la synthèse de ce copolymère amphiphile est envisageable par les techniques de polymérisation telles que la NMP, la RAFT et l'ITP, ces dernières comportent quelques limitations importantes. Par exemple, avec l'utilisation du TEMPO en NMP,[4] l'occurrence de réactions secondaires[5] (*i.e.* l'abstraction d'atomes d'hydrogène ou de chlore du groupement benzyle par le radical nitroxyde) est favorisée. Concernant la RAFT,[6] l'inconvénient réside dans le coût élevé des agents de transfert utilisés et parfois les vapeurs malodorantes associées aux impuretés de ces produits. De plus, les agents de transfert comprenant des groupements dithio- ou trithiocarbonyle occasionnent la formation de polymères colorés qui peuvent être inappropriés pour certaines applications. Quant à l'inconvénient associé à l'ITP,[7] l'agent de transfert souvent recouru pour la polymérisation du CMS est l'iodoforme CHI_3 qui peut présenter une instabilité (thermique et/ou photochimique) en solution.

La stratégie de notre étude consiste alors à élaborer un copolymère à blocs PS-*b*-PCMS en partant du styrène pour générer un macro-amorceur PS-I par RITP pour ensuite poursuivre la polymérisation radicalaire par ajout d'unités CMS par ITP. Une quaternisation permettra ensuite de générer la nature cationique du bloc PCMS (**Figure 2**).

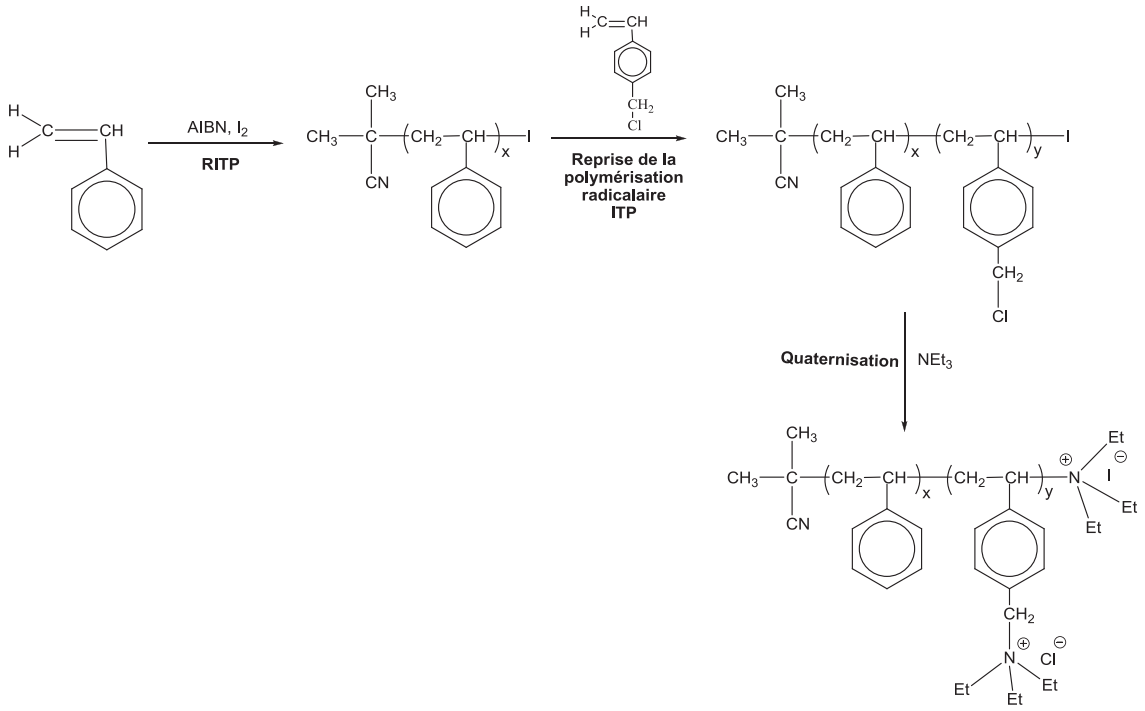


Figure 2 : Synthèse de copolymères amphiphiles cationiques PS-b-PCMS$_+$ par RITP.

2.1. Synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP

La synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP a été effectuée en masse. Le spectre RMN ^{1}H du produit précipité dans le méthanol (à partir d'une solution dans le chloroforme) est donné en annexe. Les résultats caractéristiques de cette synthèse sont donnés dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Résultats de synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP.

T (°C)	t (h)	τ (%)	[AIBN] / [I_2]	$M_{n,théo}$ [a] (g.mol^{-1})	$M_{n,CES}$ [b] (g.mol^{-1})	$M_{n,RMN}$ [c] (g.mol^{-1})	f_1 (%)	f_2 (%)	I_p
80	18	97	2	2920	2200	3740	57	> 99	1,32

[a] $M_{n,théo}$= (masse de monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2}) + M_{A-I}

[b] Déterminée avec une calibration PS.

[c] $M_{n,RMN}$= $DP_{n,RMN}$×M_{sty} + M_{A-I}

D'après ce tableau, nous obtenons une corrélation satisfaisante entre la $M_{n,théo}$ et la $M_{n,CES}$. Nous avons donc un bon contrôle de la polymérisation et nous notons aussi un faible I_p. Toutefois, nous soulignons toujours un écart assez conséquent entre la $M_{n,CES}$ et la $M_{n,RMN}$,

traduit par une faible valeur de fonctionnalité $f_1 = \frac{DP_{n,CES} \times 100}{DP_{n,RMN}} = 57\%$, caractéristique d'une synthèse de PS-I de faible masse molaire à haute conversion (cf. Chapitre 2). Le calcul de la fonctionnalité par les intégrations RMN ^{1}H des extrémités de chaîne en α (extrémité **(CH$_3$)$_2$**(CN)C-) et ω (extrémité –CH$_2$CPh**H**-I) ($f_2 = I_\omega/(I_\alpha/6)$) donne une valeur élevée f_2>99%. La discussion relative à cette différence de valeurs de fonctionnalités entre f_1 et f_2 a été abordée dans le chapitre 2. Par la suite, nous avons utilisé ce macro-agent de transfert pour amorcer la synthèse du copolymère à blocs PS-*b*-PCMS.

2.2. Synthèse du copolymère à blocs PS-*b*-PCMS

La synthèse détaillée en Annexe est effectuée par ITP à partir du PS-I préalablement décrit. La polymérisation est menée en solution dans le trifluorotoluène (choisi pour éviter le transfert au solvant) avec un rapport [AIBN]/[PS-I]=0,3. Le spectre RMN ^{1}H du produit brut (en solution dans le trifluorotoluène) précipité dans le méthanol est donné dans la **Figure 3**. D'après le spectre, entre 0,75 et 1,15 ppm, nous attribuons les signaux des protons en extrémité de chaîne ($H_{a'}$). Les signaux associés aux protons aliphatiques de la partie PS ($H_{b'}$) ainsi que de la partie PCMS ($H_{e'}$) ont un déplacement chimique entre 1,15 et 2,4 ppm. Les protons aromatiques des deux blocs PS et PCMS ($H_{c'}$ et $H_{g'}$) sont attribués au massif entre 6,0 et 7,2 ppm. Quant aux protons $H_{h'}$ ainsi que le proton en extrémité de chaîne ($H_{f'}$), ils se superposent dans le massif situé entre 4,0 et 4,7 ppm. Nous remarquons aussi dans ce spectre des signaux de très faible intensité correspondant au monomère résiduel CMS à 5,2 et 5,7 ppm (environ 1% de monomère résiduel dans le polymère précipité).

A partir du spectre RMN ^{1}H du macro-agent de transfert PS-I précipité ($M_{n,RMN}$ =3740 g.mol^{-1}), nous avons calculé un $DP_{n,RMN}$ de 34 ($DP_{n,RMN}$ =(3740-195)/104,15=34) pour une masse molaire visée de 18310 g.mol^{-1} pour la partie PCMS. Tenant compte de la conversion en monomère (88%), nous calculons un DP_n de 18310 × 0,88/152,62 = 105 en unités CMS. Ainsi, le rapport théorique des DP_n du PCMS et du PS est de 3,1. En s'appuyant sur le spectre du copolymère précipité, nous pouvons calculer un rapport expérimental des DP_n du PCMS et du PS en faisant :

$$\frac{I_{DP_{n,PCMS}}}{I_{DP_{n,PS}}} \text{ où } I_{DP_{n,PCMS}} = \frac{I_{entre\ 4,0\ et\ 4,7ppm} - 2I_{monomère\ résiduel}}{2}$$

$$I_{DP_{n,PS}} = \frac{I_{entre\ 0,75\ et\ 2,4\ ppm} - I_{a'(à\ 0,75\ ppm)} - I_{a'(à\ 1,1\ ppm)} - 3I_{DP_{n,PCMS}}}{3}$$

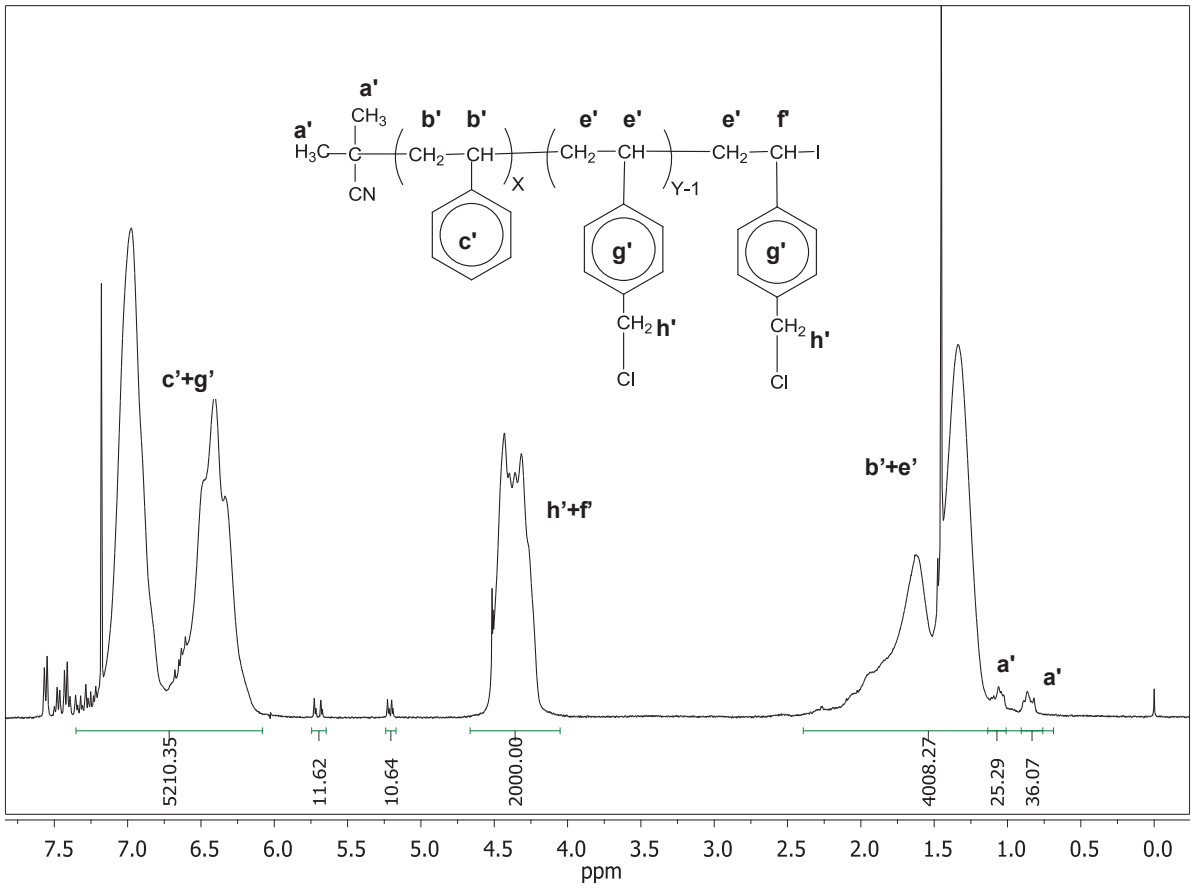


Figure 3 : RMN ^{1}H du copolymère précipité PS-b-PCMS (400 MHz, $CDCl_3$).

Nous calculons une valeur de 3,03 pour ce rapport expérimental. Ce dernier est bien en accord avec le rapport théorique des DP_n, attestant que nous avons synthétisé le copolymère à blocs dans la proportion visée des deux blocs PS et PCMS. Connaissant le $DP_{n,RMN}$=34 du PS, nous pouvons avec le rapport théorique des DP_n, calculer le $DP_{n,RMN}$ du PCMS qui est de 103. De cette dernière valeur ainsi que de la valeur du $DP_{n,RMN}$ du PS, nous calculons une $M_{n,RMN}$ du copolymère à blocs de $M_{n,RMN} = 34 \times 104{,}15 + 103 \times 152{,}62 + 195 = 19450$ g.mol^{-1}. Les résultats caractéristiques de cette synthèse sont résumés dans le **Tableau 2**. Une bonne corrélation entre la masse molaire théorique ($M_{n,visée\ PCMS} = \frac{m(CMS)}{\frac{m(PSI)}{M_{n,RMN(PSI)}}} = \frac{12{,}2473}{\frac{2{,}5016}{3740}}$, $M_{n,théo\ copo} = M_{n,CES(PSI)} + M_{n,visée\ PCMS} \times \tau = 2200 + 18\,310 \times 0{,}88 = 18310\ g.mol^{-1}$) et la masse molaire obtenue par RMN, $M_{n,RMN}$ est observée.

Tableau 2 : Résultats de synthèse du copolymère précipité PS-b-PCMS.

T (°C)	t (h)	τ (%)	[AIBN] / [PS-I]	$M_{n,théo}$ ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,CES}$[a] ($M_{p,CES}$) ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,RMN}$ ($g.mol^{-1}$)	I_p
80	18	88	0,3	18310	10750 (18930)	19450	1,76

[a] Déterminée avec une calibration PS.

Qualitativement, les courbes CES du copolymère à blocs PS-*b*-PCMS sont décalées vers les hautes masses molaires par rapport à la courbe du PS-I de départ, ce qui confirme la synthèse du copolymère. Toutefois, la masse molaire déterminée par CES dans le THF, $M_{n,CES}$ =10750 $g.mol^{-1}$, s'avère être faible. On peut expliquer cet écart par rapport à la $M_{n,théo}$ ou la $M_{n,RMN}$ en considérant les courbes CES du copolymère à blocs PS-*b*-PCMS. Une superposition de la courbe CES du PS-I de départ déterminée par le détecteur RI et de celle du copolymère à blocs selon le détecteur RI ainsi que selon le détecteur UV est donnée dans la **Figure 4**.

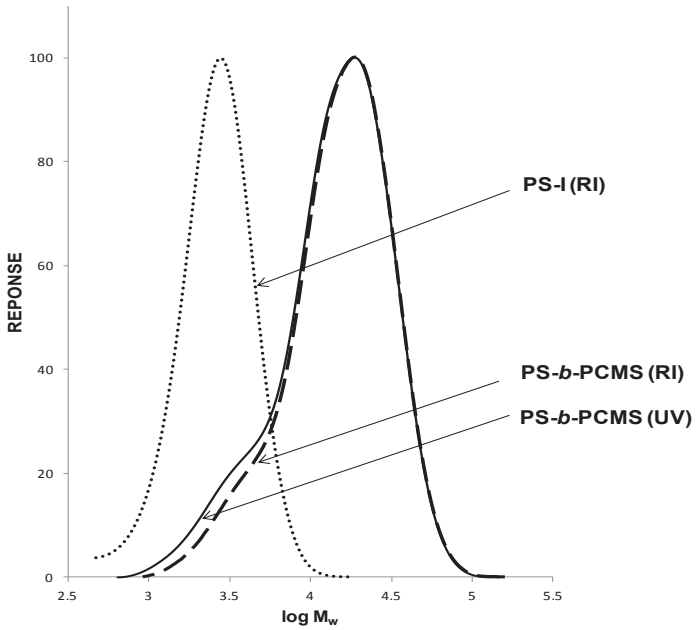


Figure 4 : Courbes CES dans le THF du PS-I de départ (détecteur RI) et du copolymère à blocs PS-b-PCMS (détecteurs RI et UV).

D'après les courbes du copolymère à blocs PS-*b*-PCMS (détecteurs RI et UV), nous constatons un épaulement qui peut correspondre à du PS résiduel, ce qui augmente l'I_p et fait chuter la masse molaire moyenne du mélange, d'où l'écart de la $M_{n,CES}$ par rapport à la $M_{n,théo}$ ou la $M_{n,RMN}$. En revanche, la masse au pic M_p a pour valeur 18930 g.mol^{-1}, ce qui est proche de la $M_{n,théo}$ et de la $M_{n,RMN}$.

2.3. Synthèse du copolymère amphiphile PS-*b*-PCMS$_+$

Afin d'apporter l'amphiphilie au copolymère à blocs, une réaction du groupement chlorométhyle de la partie PCMS avec la triéthylamine (quaternisation de l'amine) est effectuée en solution dans le dichlorométhane. Le spectre RMN ^{1}H est donné dans la **Figure 5**. Les signaux entre 6,1 et 7,7 ppm sont attribués aux protons aromatiques de la partie PS et de la partie PCMS quarternisée ($H_{c'}$ et $H_{g'}$). Les protons $H_{h'}$ ainsi que le proton en extrémité de chaîne $H_{f'}$ ont un déplacement chimique entre 4,1 et 5,1 ppm alors que le massif associé aux protons -N(C$\underline{H_2}$CH$_3$)$_3$ correspondant à la partie triéthylamine ($H_{i'}$ et $H_{k'}$) se situe dans l'intervalle de 2,6 à 3,7 ppm. Entre 0,25 et 2,0 ppm, nous comptons la superposition des signaux des protons en extrémité de chaîne ($H_{a'}$) et des protons aliphatiques de la partie PS ($H_{b'}$) et ceux de la partie PCMS quaternisé ($H_{e'}$). A ce même déplacement, nous attribuons aussi les signaux associés aux protons -N(CH$_2$C$\underline{H_3}$)$_3$ de la partie triéthylamine ($H_{j'}$ et $H_{l'}$). Notons que nous avons également observé l'occurrence de la quaternisation compétitive de l'amine par le dichlorométhane (deux protons ClC$\underline{\mathbf{H_2}}$NEt$_3$ à 5,3 ppm) (rem : ce produit secondaire peut être éliminé, par exemple par dialyse, si nécessaire).

Un calcul du rapport des DP_n du PCMS et du PS donne une valeur de 1,09, ce qui est anormalement faible en comparaison du rapport des DP_n théoriques ou expérimentaux du copolymère à blocs (3,1 et 3,03 respectivement). Ceci révèle probablement un auto-assemblage du copolymère à blocs dans le DMSO, ce qui a un effet sur le signal de chacun des blocs. En effet, s'il y a micellisation, le bloc constituant le cœur des micelles pourra donner lieu à un signal atténué. Notons que le résultat obtenu ici est plutôt contre-intuitif car on pourrait penser que le DMSO (solvant polaire) est un meilleur solvant pour le bloc PCMS$_+$ que pour le bloc PS. Néanmoins, il faut souligner que le bloc PS est de très petite taille par rapport au bloc PCMS$_+$ et que la RMN est effectuée à température ambiante, ce qui peut contribuer à une moindre solubilité du bloc PCMS$_+$. Ceci pourrait ainsi expliquer le faible signal observé en RMN pour le PCMS$_+$.

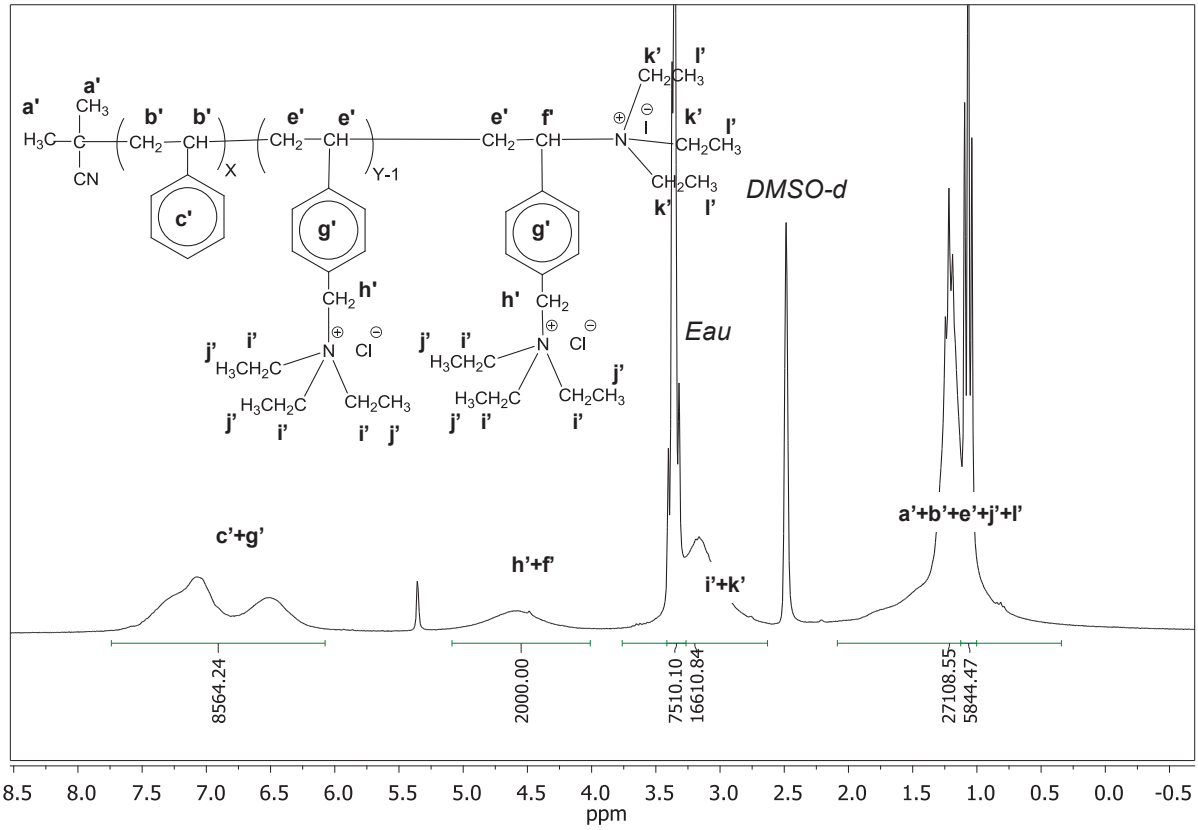


Figure 5 : RMN ^{1}H du copolymère quaternisé PS-b-PCMS$_+$ (400 MHz, DMSO-d$_6$).

Il est important de noter qu'en changeant l'ordre de synthèse, *i.e.* en commençant par la synthèse du macro-agent de transfert PCMS-I par RITP pour ensuite effectuer la polymérisation du CMS par ITP et enfin en apportant l'amphiphilie par quaternisation avec la triéthylamine, différents copolymères à blocs amphiphiles cationiques PCMS$_+$-*b*-PS de différentes tailles ont aussi été élaborés. L'analyse élémentaire couplée à la RMN ^{1}H et à la CES confirment bien les structures attendues. Les résultats et discussions associées à ces synthèses sont décrits dans une publication[8] concernant ces travaux.

Le degré de quaternisation déterminé par analyse élémentaire d'un lot PCMS$_+$-*b*-PS avec un nombre de motifs de 58 pour le premier bloc et de 10 pour le deuxième bloc donne une valeur de 99%, comme décrit par Braja *et al.*[8] A l'appui de ce résultat, nous stipulons que le degré de quaternisation dans le cas de notre synthèse est quantitatif.

En conclusion, nous avons pu synthétiser le copolymère amphiphile cationique PS-*b*-PCMS$_+$ par RITP. Nous démontrons ainsi le potentiel de la RITP concernant la synthèse de copolymères amphiphiles cationiques. Les propriétés d'auto-association dans l'eau de ce copolymère seront détaillées dans le cinquième chapitre de ce manuscrit.

3. Synthèse de copolymères amphiphiles anioniques à base PS et de PAA$^-$ par RITP

Les copolymères amphiphiles à base de PS et de PAA sont très étudiés, leurs paramètres physico-chimiques étant facilement modulables en fonction du pH, de la force ionique et de la température.[9] Par exemple, les travaux de Lefay *et al.* [10] concernent l'élaboration d'un copolymère amphiphile statistique poly(styrène-*stat*-acide acrylique) en une seule étape par NMP (nitroxide SG1 : *N*-*tertio*-butyl-1-diéthylphosphono-2,2-diméthylpropyl nitroxide) du styrène et de l'acide acrylique (sans protection des groupements acides) dans du 1,4-dioxane à 120°C. Bien que des copolymères bien définis aient été obtenus, l'utilisation d'une température élevée (ici supérieure à la température d'ébullition du solvant $T_{éb}$=101°C) constitue un inconvénient majeur. Peng *et al.*[11] ont conçu pour leur part, un copolymère diblocs et triblocs : PS-*b*-PtBuA et PtBuA-*b*-PS-*b*-PtBuA respectivement par ATRP (amorceur : bromoéthylbenzène ou diméthyl-2,6-dibromoheptanedioate, catalyseur : CuBr, ligand : N,N,N′,N″,N″-pentaméthyldiéthylènetriamine (PMDETA)). Une déprotection des groupements tBuA a ensuite été entreprise pour générer les copolymères amphiphiles diblocs et triblocs PS-*b*-PAA et PAA-*b*-PS-*b*-PAA. Par ce même groupe,[12] toujours par ATRP successives, la synthèse de copolymères greffés poly(acrylate de méthyle)-*g*-polystyrène qui ont ensuite été déprotégés dans des conditions basiques, a été entreprise pour former des copolymères amphiphiles greffés en étoile comportant une chaîne principale de PAA et des greffons de PS. L'inconvénient dans ces deux cas de figure est la possible contamination des copolymères résultant de l'ATRP par du catalyseur résiduel (complexe organométallique). Li *et al.* ont, quant à eux, décrit la synthèse de copolymères amphiphiles diblocs[13] et étoilés[14] à base de PS et de PAA par ITP, avec toujours l'inconvénient inhérent à l'instabilité de l'agent de transfert iodé initial (ex : tri(2-iodoisobutyrate) de 1,1,1-triméthylolpropane dans le cas des copolymères étoilés).

Ici, nous avons exploré le potentiel de la RITP pour la synthèse de copolymères amphiphiles PS-*b*-PAA, bénéficiant du faible coût de l'iode moléculaire I_2 par rapport aux agents de contrôle pré-cités. La stratégie consiste à synthétiser un copolymère à blocs polystyrène-*b*-poly(acrylate de *tertio*-butyle) (PS-*b*-PtBuA) en débutant par la synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP et enchaîner avec la polymérisation du tBuA par ITP (**Figure 6**). La déprotection des groupements ester de *tertio*-butyle est ensuite effectuée pour

générer le copolymère amphiphile PS-*b*-PAA. Un contrôle du pH (neutralisation des unités AA) permet ensuite de disposer d'un copolymère amphiphile de nature anionique PS-*b*-PAA$^-$.

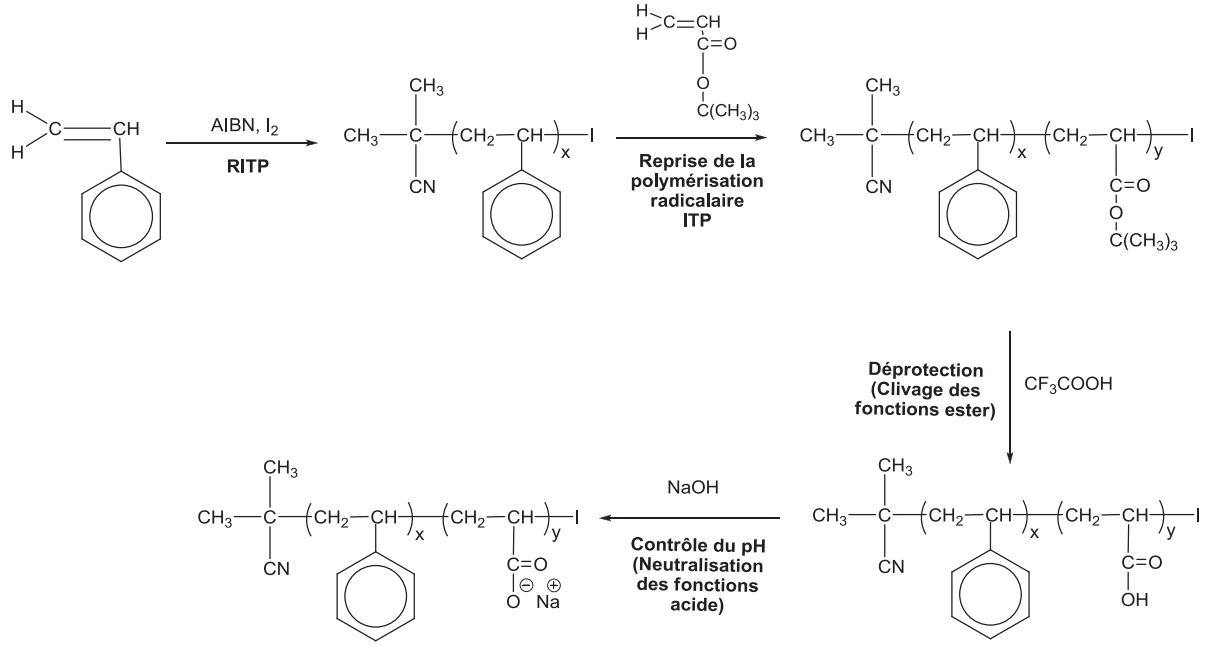


Figure 6 : Synthèse de copolymères amphiphiles anioniques PS-b-PAA$^-$ par RITP.

3.1. Synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP

Le **Tableau 3** résume les résultats obtenus pour la synthèse du macro-agent de transfert PS-I effectué par RITP du styrène en masse.

Tableau 3 : Résultats de synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP.

T (°C)	t (h)	τ (%)	[AIBN] / [I_2]	$M_{n,théo}$[a] (g.mol^{-1})	$M_{n,CES}$[b] (g.mol^{-1})	$M_{n,RMN}$[c] (g.mol^{-1})	f_1 (%)	f_2 (%)	I_p
80	18	97	2	4130	3150	4880	64	93	1,42

[a] $M_{n,théo}$= (masse de monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2}) + M_{A-I}

[b] Déterminée avec une calibration PS.

[a] $M_{n,RMN}$= $DP_{n,RMN}$×M_{sty} + M_{A-I}

Nous obtenons une $M_{n,théo}$ = 4130 g.mol^{-1} et une $M_{n,CES}$=3150 g.mol^{-1}. La distribution en masses molaires est relativement étroite (I_p=1,42). Comme discuté dans le chapitre 2, la valeur de f_1 est faible contrairement à la valeur de f_2. Néanmoins, ce polymère a été utilisé comme macro-agent de transfert en ITP de l'acrylate de *tertio*-butyle.

3.2. Synthèse du copolymère à blocs PS-*b*-PtBuA

La synthèse du copolymère à blocs PS-*b*-PtBuA est effectuée par ITP en solution dans le trifluorotoluène en utilisant le PS-I comme macro-agent de transfert décrit ci-dessus. L'AIBN est utilisé comme source de radicaux. Le spectre RMN ^{1}H du produit précipité (précipitation du brut réactionnel dans une solution méthanol/eau 50/50 en volume) est donné dans la **Figure 7**. Selon ce spectre, entre 6,2 et 7,2 ppm nous associons le signal aux protons aromatiques ($H_{c'}$). Entre 0,75 et 2,0 ppm, les signaux des protons en extrémité de chaîne ($H_{a'}$), des protons aliphatiques de la partie PS ($H_{b'}$), des protons aliphatiques -C$\underline{H_2}$-CH- de la partie PtBuA ($H_{e'}$) ainsi que des protons des groupements *tertio*-butyle ($H_{g'}$) sont superposés. Entre 2,0 et 2,5 ppm, nous associons le signal des protons aliphatiques -CH_2-C$\underline{H}$- de la partie PtBuA ($H_{h'}$). Le signal correspondant au proton en extrémité de chaîne iodée ($H_{f'}$) a un déplacement chimique entre 4,1 et 4,3 ppm (intégration difficilement exploitable en raison de la masse molaire élevée du copolymère et donc du signal très faible de l'extrémité de chaîne $H_{f'}$).

Le $DP_{n,RMN}$ du PS-I de départ ($M_{n,RMN}$=4880 g.mol^{-1}) est de 45. Nous avons visé un DP_n du PtBuA de 159. Le rapport des DP_n théoriques du PtBuA et du PS est de 3,5. D'après le spectre RMN ^{1}H de la **Figure 7**, nous calculons un rapport des DP_n du PtBuA et du PS en faisant $\frac{I_{h'}}{\frac{I_{c'}}{5}}$ de 3,0. Connaissant le $DP_{n,RMN}$ du PS-I de départ, nous pouvons donc déduire un $DP_{n,RMN}$ de 135 pour le PtBuA. Nous calculons ainsi une valeur de $M_{n,RMN}$ = 45 × 104,15 + 135 × 128,17 + 195 = 22180 g.mol^{-1}. La $M_{n,théorique}$ est de 20 450 g.mol^{-1} ($M_{n,visée\ PtBuA} = \frac{m(tBuA)}{\frac{m(PSI)}{M_{n,RMN(PSI)}}} = \frac{8,7746}{\frac{2,0032}{4880}} = 21380\ g.mol^{-1}$, $M_{n,théo\ copo} = M_{n,CES(PSI)} + M_{n,visée\ PtBuA} \times \tau = 3\,150 + 21\,380 \times 0,85 = 21320\ g.mol^{-1}$**)**, ce qui est en accord avec la $M_{n,RMN}$. Les résultats sont rassemblés dans le **Tableau 4**.

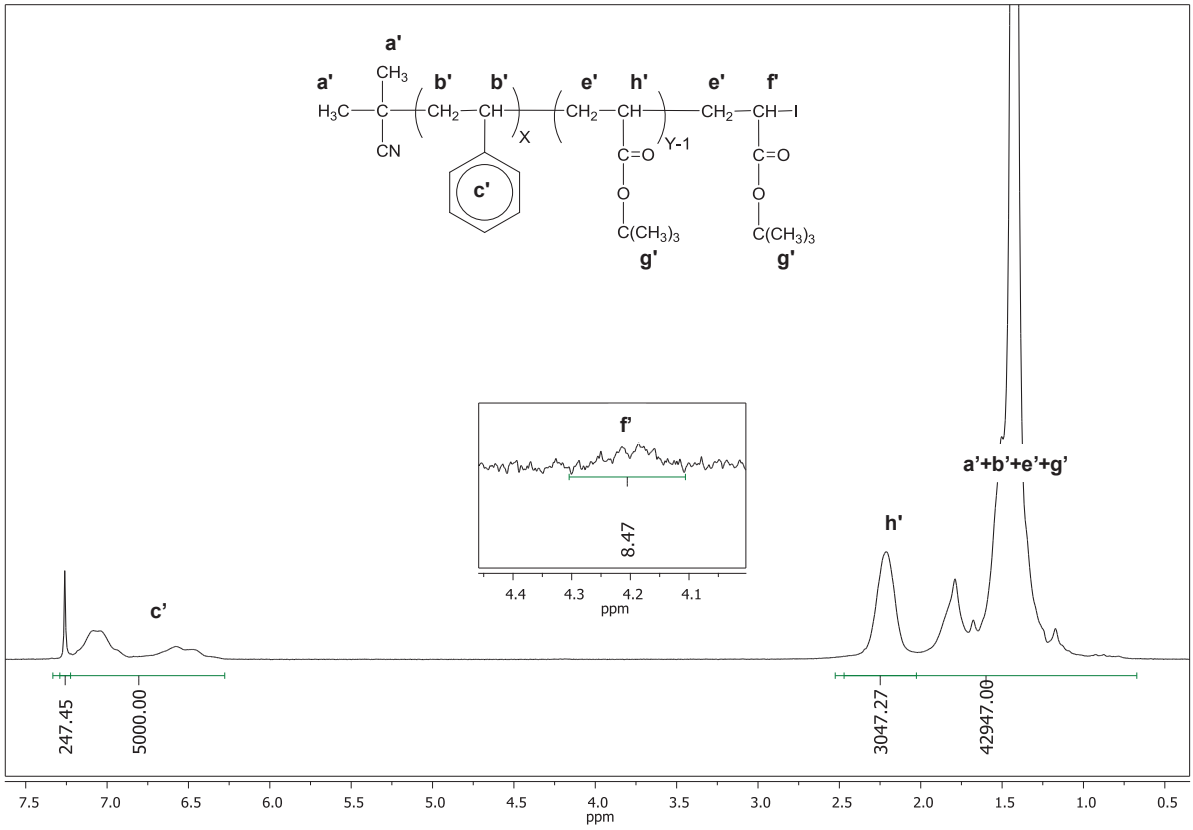


Figure 7 : RMN ^{1}H du copolymère précipité PS-b-PtBuA (400 MHz, $CDCl_3$).

Tableau 4 : Résultats de synthèse du copolymère précipité PS-b-PtBuA.

T (°C)	t (h)	τ (%)	[AIBN] / [PS-I]	$M_{n,théo}$ ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,CES}$ [a] ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,RMN}$ ($g.mol^{-1}$)	I_p
70	24	85	0,3	21320	22400	22180	1,82

[a] Déterminée avec une calibration PS.

La CES du copolymère précipité PS-*b*-PtBuA en détection RI et UV donne les courbes présentées dans la **Figure 8**. La courbe correspondant au PS-I de départ en détection RI y est aussi reportée. Les deux courbes (RI & UV) associées au PS-*b*-PtBuA sont décalées vers les hautes masses molaires par rapport à la courbe du PS de départ et se superposent, confirmant la synthèse du copolymère (les chaînes comportent bien un bloc PS, visible en UV tandis que le bloc PtBuA n'absorbe pas en UV). La valeur de la $M_{n,CES}$ du copolymère à blocs PS-*b*-PtBuA est de 22400 $g.mol^{-1}$ avec un I_p de 1,82. Cette valeur de $M_{n,CES}$ est proche de la $M_{n,théorique}$, ce qui démontre une synthèse contrôlée.

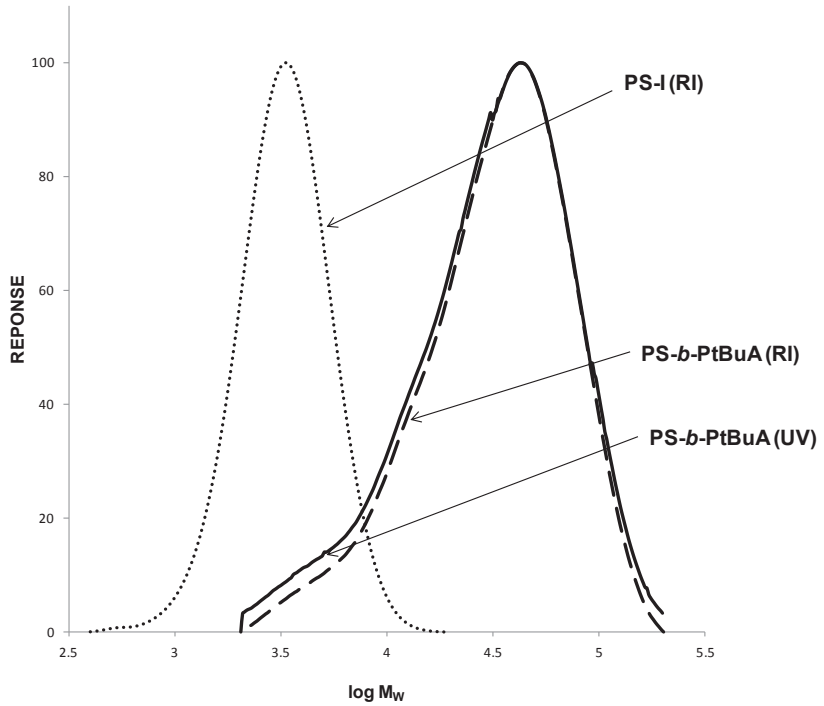


Figure 8 : Courbes CES dans le THF du PS-I de départ (détecteur RI) et du copolymère à blocs PS-b-PtBuA (détecteurs RI et UV).

3.3. Synthèse du copolymère anionique PS-*b*-PAA$^-$

Afin de rendre le copolymère à blocs PS-*b*-PtBuA amphiphile, nous avons effectué une réaction de clivage des groupements ester de *tertio*-butyle de la partie PtBuA, ce qui conduit à la génération du copolymère PS-*b*-PAA. La réaction est menée à température ambiante en solution dans le dichlorométhane en présence d'un large excès d'acide trifluoroacétique (détails en Annexe). Le spectre RMN ^{1}H de ce copolymère est donné dans la **Figure 9**. Nous attribuons le signal entre 6,2 et 7,5 ppm aux protons aromatiques ($H_{c'}$). Entre 2,0 et 2,4 ppm, nous attribuons le signal des protons aliphatiques (-CH_2-C<u>H</u>-) ($H_{h'}$) de la partie PAA. Les signaux des protons $H_{a'}$, $H_{b'}$ et $H_{e'}$ sont superposés dans le massif entre 0,6 et 2,0 ppm. D'après ce spectre, en comparant avec le spectre RMN ^{1}H du copolymère à blocs PS-*b*-PtBuA (**Figure 7**), on peut observer la disparition du pic intense des protons *tertio*-butyle $H_{g'}$, ce qui indique un clivage quantitatif des groupements ester pour former le PAA. Afin d'engendrer la nature anionique du copolymère PS-*b*-PAA, nous avons ensuite placé le copolymère en milieu aqueux et procédé à une augmentation du pH de manière à neutraliser les fonctions acide carboxylique du bloc PAA (pH supérieur au pKa du poly(acide acrylique) qui est d'environ 6,2[15]).

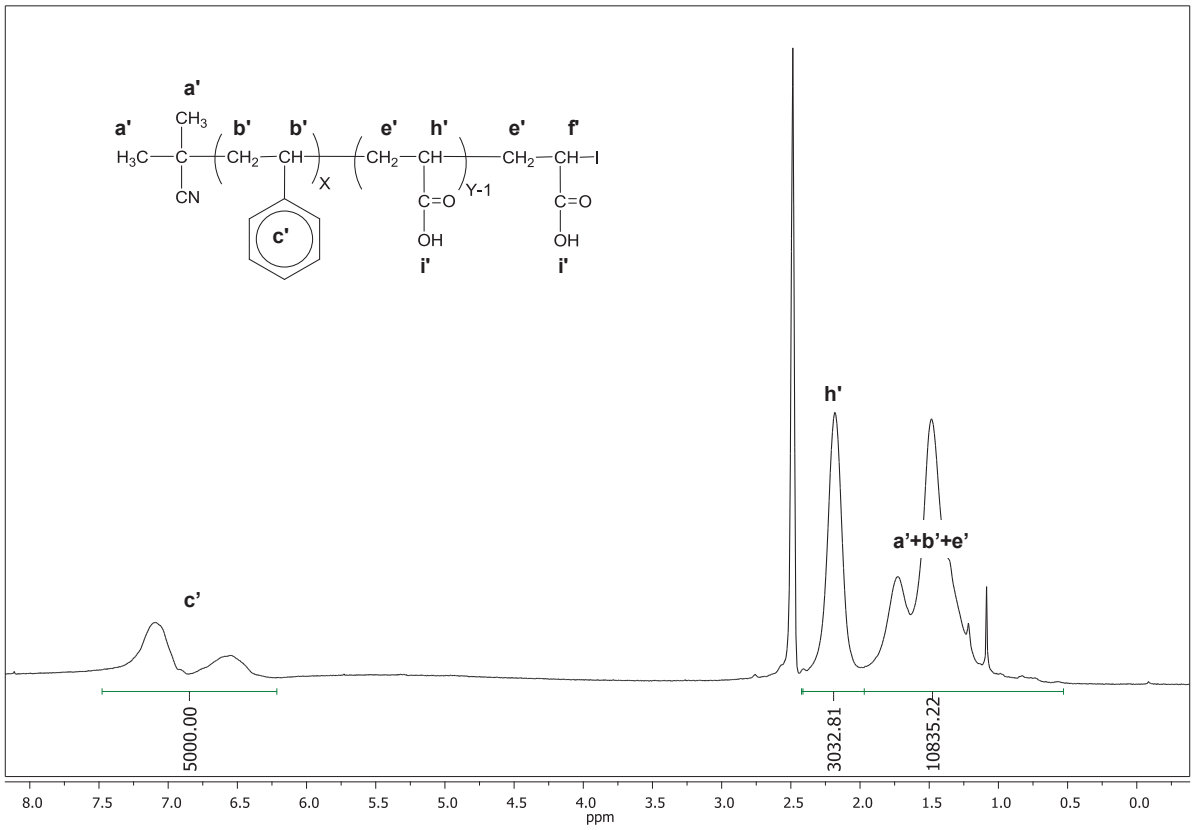


Figure 9 : RMN ^{1}H du copolymère précipité PS-b-PAA (400MHz, DMSO-d_6).

Il est intéressant de mentionner que la synthèse de copolymères à base de PAA et de PS a aussi été entreprise par RITP en émulsion. La polymérisation en émulsion aqueuse présente de multiples intérêts.[16] Par exemple, elle constitue un procédé propre puisque le solvant de réaction est l'eau. De plus, il s'agit d'un procédé utilisé de manière croissante au niveau industriel. Dans ce cas, le macro-amorceur PtBuA-I a été synthétisé par RITP en émulsion aqueuse à 85°C sur la base de travaux antérieurs effectués au laboratoire avec l'acrylate de n-butyle.[17] Le latex semence de PtBuA-I a ensuite été utilisé en ITP du styrène en émulsion ensemencée à 85°C. Une étape de déprotection (clivage des groupes ester de *tertio*-butyle des unités tBuA) a finalement été effectuée ainsi qu'un contrôle du pH pour apporter le caractère amphiphile et anionique. La stratégie de synthèse est résumée dans la **Figure 10**.

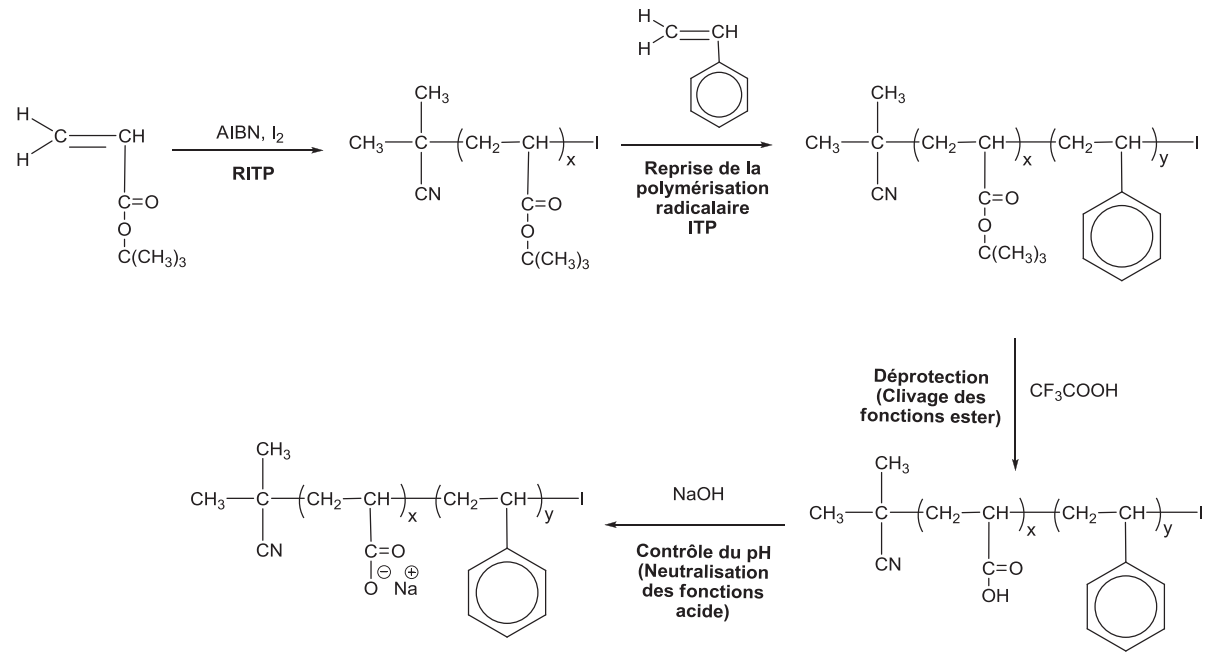


Figure 10 : Synthèse de copolymères amphiphiles anioniques PAA⁻-b-PS par RITP.

Un résultat typique du macro-agent de transfert synthétisé et du copolymère associé est donné dans le **Tableau 5**. Nous constatons une bonne corrélation entre la $M_{n,théo}$ et la $M_{n,CES}$ pour la synthèse de PtBuA-I par RITP en émulsion aqueuse ce qui implique un bon contrôle de la polymérisation. La valeur de l'I_p est caractéristique d'un transfert dégénératif. Le latex synthétisé a un diamètre de particules d_p de 36 nm (appareil de mesure : Nanotrac 250 particle analyzer (Microtrac Inc.)), ce qui est faible pour des particules synthétisées en émulsion. Dans des conditions similaires, le n-BuA mène à un latex de diamètre d'environ 93 nm.[17] Il est probable qu'une fraction de l'acrylate de *tertio*-butyle ait subi un clivage acide pendant la polymérisation, ce qui conduit à des unités acide acrylique qui peuvent influencer l'étape de nucléation des particules en contribuant à la stabilisation électrostérique du latex. La conversion en monomère est de 85%, par conséquent, le latex semence comprend du monomère tBuA résiduel. L'utilisation du latex semence pour la synthèse du copolymère à base de PtBuA et de PS donnera donc lieu à un copolymère PtBuA-*b*-poly(tBuA-*co*-S).

Concernant ce copolymère, les valeurs de la $M_{n,théo}$ et la $M_{n,CES}$ sont assez éloignées. Il est délicat d'interpréter davantage ces résultats compte tenu qu'une calibration PS est utilisée donc il faut considérer les valeurs CES avec prudence (cependant nous avons observé un bon accord entre $M_{n,théo}$ et $M_{n,CES}$ dans le cas du copolymère synthétisé en solution). Le diamètre

(d_p) des particules de latex copolymère augmente par rapport au diamètre du latex semence PtBuA, ce qui confirme la croissance du latex semence.

Tableau 5 : Résultats de synthèse de la synthèse de PtBuA-I et du copolymère PtBuA-b-poly(tBuA-co-S) par RITP en émulsion.

Polymère	t (°C)	τ (%)	$[K_2S_2O_8]$ /[CTA]	$M_{n,théo}$ ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,CES}$[b] ($g.mol^{-1}$)	I_p	d_p (nm)
PtBuA-I	24	85	4,4	8683[a]	10170	1,87	36
PtBuA-*b*-poly(tBuA-*co*-S)	24	61	0,24	16570	18050	1,93	67

[a] $M_{n,théo}$= (masse de monomère)×(conversion en monomère)/(2×n_{I_2}) + M_{A-I} (M_{A-I} =223 $g.mol^{-1}$ avec A : SO_4^-)

[b] Déterminée avec une calibration PS.

Les courbes CES en détection RI et UV du copolymère ainsi que la courbe du PtBuA de départ sont données dans la **Figure 11**.

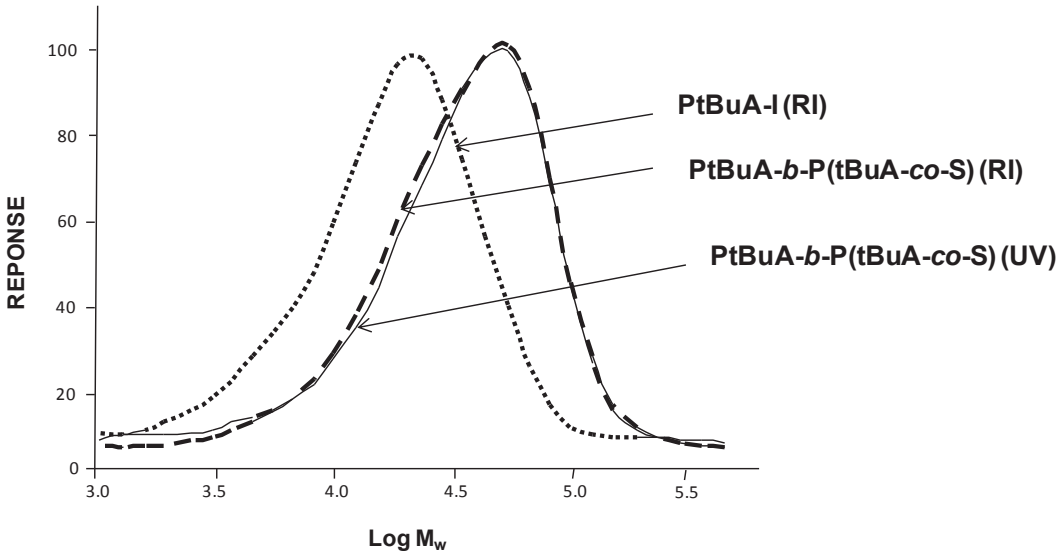


Figure 11 : Courbes CES dans le THF du PS-I de départ (détecteur RI) et du copolymère à blocs PtBuA-b-P(tBuA-co-S) (détecteurs RI et UV).

Nous remarquons un décalage des courbes du copolymère vers les hautes masses molaires par rapport à la courbe du PtBuA-I. Les courbes en détection RI et UV du copolymère se superposent, confirmant ainsi la synthèse du copolymère. Comme précédemment, le copolymère a été déprotégé en présence d'acide trifluoroacétique puis on a procédé à une augmentation de pH afin de lui octroyer une nature anionique amphiphile.

Nous n'avons cependant pas obtenu un copolymère hydrosoluble. Le copolymère reste sous forme de latex (*i.e.* particules avec un cœur constitué du bloc poly(AA-*co*-Sty) et stabilisées par une couronne PAA). Ceci est vraisemblablement dû à une composition trop élevée en monomère styrène hydrophobe dans le copolymère, comme observé dans les micelles gelées.[18]

4. Conclusion

La synthèse de deux catégories de copolymères amphiphiles : cationique et anionique par RITP a été effectuée. Les deux copolymères amphiphiles sont composés d'un bloc hydrophobe PS de petite taille (19 à 28 motifs styrène) et d'un bloc hydrophile de plus ou moins grande taille constitué de motifs cationique ($PCMS^+$) ou anionique (AA^-). Ainsi, en plus de la synthèse de copolymères amphiphiles non-ioniques PS-*b*-P(MOx) traitée dans le troisième chapitre, des copolymères amphiphiles ioniques ont été réalisés par RITP, attestant ainsi de son grand potentiel dans le domaine de la synthèse des copolymères amphiphiles.

La stratégie de synthèse a consisté à élaborer par RITP un copolymère précurseur non-ionique dont le caractère amphiphile a été ultérieurement obtenu, selon les cas, par quaternisation ou par déprotection des motifs d'un des deux blocs.

Ainsi, le copolymère précurseur à base de PS et de PCMS a été synthétisé par RITP avant la quaternisation des groupements CMS conférant au copolymère sa nature amphiphile cationique. Un copolymère amphiphile PS_{19}-*b*-$PCMS_{+109}$ a été isolé et ses propriétés physico-chimiques seront évaluées dans le cinquième chapitre constituant ce manuscrit.

D'autre part, le copolymère amphiphile anionique PS-*b*-PAA^- a été synthétisé en partant du copolymère précurseur PS-*b*-PtBuA obtenu par RITP. Une déprotection des groupements *tertio*-butyle ester suivie d'un contrôle du pH a permis d'obtenir le copolymère amphiphile anionique PS_{28}-*b*-PAA^-_{150} et dans ce cas aussi, ses propriétés physico-chimiques seront déterminées dans le prochain chapitre. Enfin, la synthèse de ce dernier type de copolymère anionique a été effectuée en émulsion aqueuse, démontrant que la RITP est applicable pour la synthèse de copolymères amphiphiles non seulement en solution mais aussi par polymérisation en émulsion aqueuse, *i.e.* un procédé industriellement important et qui tendra à se développer encore davantage en raison des pressions socio-économiques qui visent à favoriser les procédés propres.

Références bibliographiques

1 Chassenieux, C.; Fundin, J.; Ducouret, G.; Iliopoulos, I., *Journal of Molecular Structure*, **2000**, *554*, 99-108.
2 Save, M.; Manguian, M.; Chassenieux, C.; Charleux, B., *Macromolecules*, **2005**, *38*, 280-289.
3 Matyjaszewski, K.; Xia, J., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 2921-2990.
4 Hawker, C. J.; Bosman, A. W.; Harth, E., *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 3661-3688.
5 Lacroix-Desmazes, P.; Delair, T.; Pichot, C.; Boutevin, B., *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **2000**, *38*, 3845-3854.
6 Moad, G.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., *Aust. J. Chem.*, **2009**, *62*, 1402-1472.
7 David, G.; Boyer, C.; Tonnar, J.; Ameduri, B.; Lacroix-Desmazes, P.; Boutevin, B., *Chem. Rev.*, **2006**, *106*, 3936-3962.
8 Patra, B. N.; Rayeroux, D.; Lacroix-Desmazes, P., *React. Funct. Polym.*, **2010**, *70*, 408-413.
9 Mori, H.; Mueller, A. H. E., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 1403-1439.
10 Lefay, C.; Charleux, B.; Save, M.; Chassenieux, C.; Guerret, O.; Magnet, S., *Polymer*, **2006**, *47*, 1935-1945.
11 Peng, D.; Feng, C.; Lu, G.; Zhang, S.; Zhang, X.; Huang, X., *J. Polym. Sci., Part A Polym. Chem.*, **2007**, *45*, 3687-3697.
12 Peng, D.; Zhang, X.; Zhang, R.; Li, J.; Xiao, X., *Polym. Bull.* , **2010**, *65*, 657-667.
13 Li, B.; Shi, Y.; Zhu, W.; Fu, Z.; Yang, W., *Polym. J.*, **2006**, *38*, 387-394.
14 Li, B.-y.; Shi, Y.; Fu, Z.-f.; Yang, W.-t.; Jiao, S.-k., *Chin. J. Polym. Sci.*, **2007**, *25*, 609-619.
15 Reboul, J.; Nugay, T.; Anik, N.; Cottet, H.; Ponsinet, V.; In, M.; Lacroix-Desmazes, P.; Gerardin, C., *Soft Matter*, **2011**, *7*, 5836-5846.
16 Lacroix-Desmazes, P., *Polymérisations en milieux dispersés*, Ouvrage pédagogique du GFP – Initiation à la science des polymères, 2010.
17 Tonnar, J.; Lacroix-Desmazes, P., *Angewandte Chemie*, **2008**, *47*, 1294-1297.
18 Lejeune, E., *Thèse de doctorat : Synthèse, caractérisation et mise en œuvre de copolymères diblocs amphiphiles: vers des assemblages à dynamique stimulable*, Université du Maine, Le Mans, 2010.

Chapitre 5

Evaluation des propriétés physico-chimiques et applications des copolymères amphiphiles

1. Introduction

Dans les chapitres 3 et 4, la synthèse des copolymères amphiphiles non-ionique PS-*b*-P(MOx), cationique PS-*b*-PCMS$_+$ et anionique PS-*b*-PAA$^-$ a été décrite sans aborder leurs propriétés physico-chimiques en solution aqueuse. Il convient à présent d'évaluer ces propriétés en caractérisant les agrégats formés par ces copolymères en solution aqueuse. Ainsi, dans ce cinquième chapitre, pour chacun de ces copolymères, sera évaluée la concentration d'agrégation critique (CAC) par deux techniques différentes : la diffusion dynamique de la lumière (DDL) et la spectroscopie de fluorescence **(Figure 1)**. Par ailleurs, la taille des objets formés en solution aqueuse à partir des copolymères amphiphiles a également été mesurée par DDL. De plus, les objets formés ont été observés par microscopie électronique à transmission (MET). Enfin, dans le cas du copolymère PS-*b*-PCMS$_+$, un exemple d'application sera détaillé dans le cadre de l'élaboration de matériaux mésoporeux. La **Figure 1** illustre le contenu de ce chapitre.

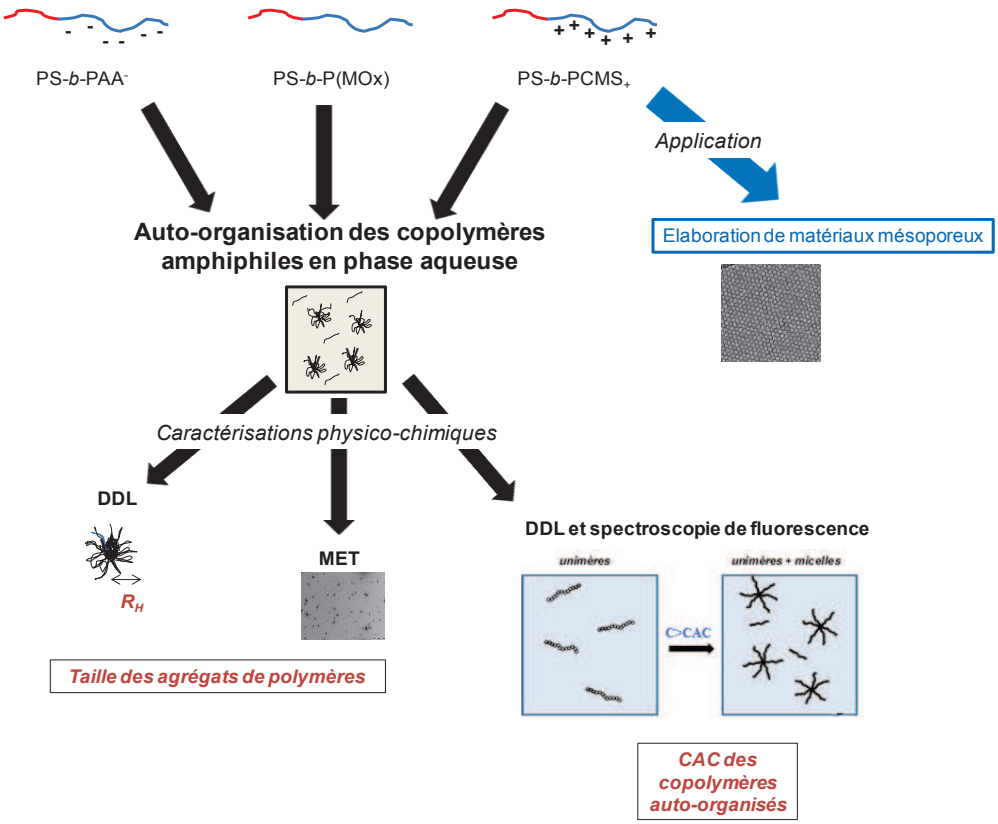


Figure 1 : Caractérisations de l'auto-organisation en solution aqueuse des copolymères amphiphiles PS-b-P(MOx), PS-b-PCMS$_+$ et PS-b-PAA$^-$ et utilisation d'un copolymère PS-b-PCMS$_+$ comme agent structurant dans l'élaboration de matériaux mésoporeux.

2. Détermination de la concentration d'agrégation critique CAC

Avant de présenter les résultats de CAC obtenus pour chacun des copolymères amphiphiles, il convient de donner une brève description des deux techniques de mesure employées : DDL et spectroscopie de fluorescence.

2.1. La diffusion dynamique de la lumière (DDL)

En DDL, une relation entre l'intensité diffusée brute récupérée par le détecteur et la masse des objets diffusants est la suivante :

$I=K\times C\times M$ *avec K : constante dépendant de l'appareillage et de la nature de l'objet diffusant, C : la concentration massique de l'objet diffusant, M : la masse des objets diffusants.*

Ainsi, l'intensité diffusée par les espèces en solution contient des informations sur leur masse. C'est pourquoi lorsque l'intensité diffusée est mesurée en fonction de la concentration en copolymère en phase aqueuse, l'intensité diffusée par les unimères (de masse M) est faible tandis que l'intensité diffusée par les agrégats « micellaires » de copolymères (de masse $M_{agg}=N_{agg}\times M$, où N_{agg} est le nombre d'aggrégation, *i.e.* le nombre d'unimères par aggrégat) augmente rapidement. Par cette méthode, une CAC peut donc être mesurée et elle correspond à la concentration à partir de laquelle l'intensité diffusée augmente brutalement (**Figure 2**).

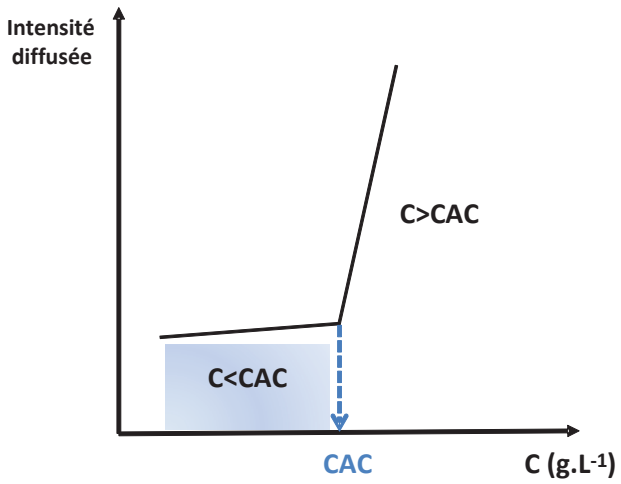


Figure 2 : Détermination de la CAC à partir de l'intensité diffusée en fonction de la concentration en copolymère.

2.2. La spectroscopie de fluorescence

La spectroscopie de fluorescence fait usage d'une sonde hydrophobe, le plus courant étant le pyrène qui présente une faible solubilité dans l'eau (aux alentours de 5×10^{-7} M). Grâce à sa nature non-polaire, le pyrène a beaucoup d'affinité pour les environnements hydrophobes. La conséquence directe est sa solubilisation dans le cœur des agrégats de copolymères. En tirant profit des caractéristiques du pyrène, la CAC de divers copolymères amphiphiles à blocs peut être déterminée.[1-9] Le spectre d'émission de fluorescence du pyrène dans le méthanol comporte 5 bandes de transitions électroniques situées entre 370 et 400 nm (**Figure 3**).[10] La polarité du milieu exerce un impact important sur la fluorescence du pyrène qu'il convient de prendre en compte.[7]

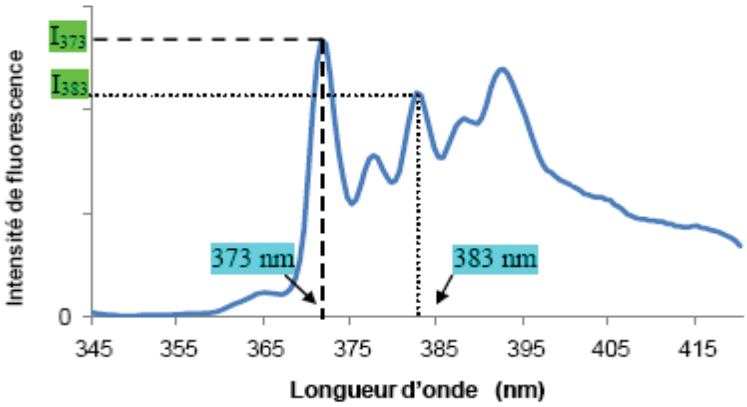


Figure 3 : Le spectre d'émission de fluorescence du pyrène dans le méthanol.

Seules les bandes à 373 et 383 nm associées à des intensités I_{373} et I_{383} respectivement sont concernées pour la détermination de la CAC d'un système amphiphile. En effet, le rapport $\frac{I_{373}}{I_{383}}$ est un indicateur du changement de la polarité du milieu et la détermination de ce rapport permet de déduire la CAC. En phase aqueuse, à une concentration en copolymère amphiphile inférieure à la CAC, les molécules de pyrène sont à l'état libre, coexistant avec les unimères de copolymères amphiphiles. Dans ce domaine de concentration, en-dessous de la CAC, la valeur du rapport $\frac{I_{373}}{I_{383}}$ est constante. Lorsque la CAC est atteinte, l'auto-organisation du copolymère sous forme d'agrégats micellaires commence et le pyrène a tendance à se localiser au sein du cœur hydrophobe des agrégats, ce qui induit une diminution drastique du rapport $\frac{I_{373}}{I_{383}}$. Ce dernier se stabilise ensuite pour des concentrations en copolymère plus importantes lorsque toutes les molécules de pyrène sont contenues dans les agrégats.

En traçant le rapport $\frac{I_{373}}{I_{383}}$ en fonction de la concentration en copolymère, la valeur de la concentration correspondant à une chute brutale du rapport $\frac{I_{373}}{I_{383}}$ est attribuée à la CAC (**Figure 4**).

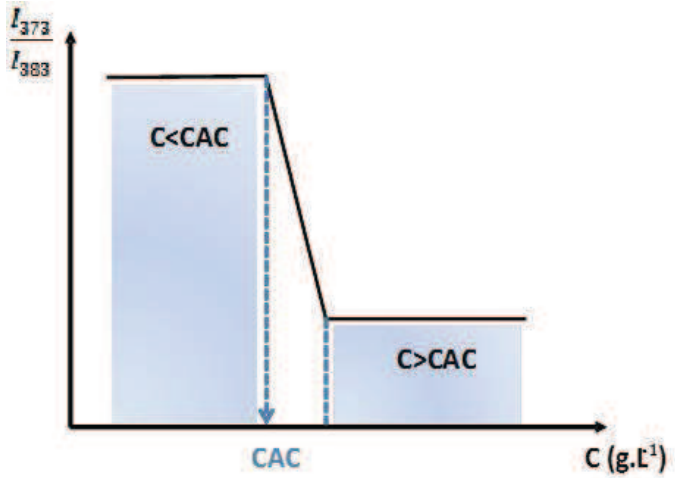


Figure 4 : Détermination de la CAC à partir de la courbe du rapport $\frac{I_{373}}{I_{383}}$ en fonction de la concentration.

2.3. Valeurs de CAC pour PS_{10}-*b*-$P(MOx)_{28}$, PS_{19}-*b*-$PCMS_{+109}$ et PS_{28}-*b*-PAA^{-}_{150}

Afin de déterminer la CAC en phase aqueuse des copolymères amphiphiles PS_n-*b*-$P(MOx)_m$, PS_n-*b*-PAA^{-}_o et PS_n-*b*-$PCMS_{+p}$, des solutions de différentes concentrations en copolymère ont été préparées dans l'eau. Principalement, deux méthodes de préparation[11] de solutions de copolymères amphiphiles peuvent être utilisées, à savoir la dissolution directe du copolymère dans l'eau quand celui-ci y est soluble et dans le cas contraire, la dissolution indirecte faisant usage d'un co-solvant organique, miscible à l'eau (DMF, DMSO, acétone,…). Dans le deuxième cas, le co-solvant est ensuite éliminé par évaporation ou par dialyse. Dans le cas des trois copolymères, la méthode de dissolution indirecte est choisie au regard de leur dissolution incomplète lorsqu'ils sont placés directement dans l'eau. Notre étude concerne des copolymères amphiphiles composés d'un bloc hydrophobe PS de petite taille (10 à 28 motifs styrène) et d'un bloc hydrophile de plus ou moins grande taille constitué de motifs non ionique (MOx), cationique ($PCMS^{+}$) ou anionique (AA^{-}) : PS_{10}-*b*-$P(MOx)_{28}$, PS_{19}-*b*-$PCMS_{+109}$, PS_{28}-*b*-PAA^{-}_{150}.

La DDL est d'abord utilisée pour déterminer la CAC des trois copolymères mentionnés ci-dessus. Dans le cas des copolymères PS-*b*-P(MOx) et PS-*b*-PCMS$_{+}$, la représentation de l'intensité diffusée en fonction de la concentration en copolymère montre une rupture de pente bien définie (**Figure 5**). Aux faibles concentrations, l'intensité diffusée reste faible car seuls des unimères sont présents dans la solution aqueuse. Puis, une augmentation très forte de l'intensité diffusée est observée avec la concentration en copolymère, ce qui correspond à la formation des agrégats. Ainsi, par cette technique, les CAC de PS_{10}-*b*-$P(MOx)_{28}$ et de PS_{19}-*b*-$PCMS_{+109}$ ont été estimées à 0,030 g.L^{-1} (7,0.10^{-6} mol.L^{-1}) et 0,019 g.L^{-1} (1,8.10^{-6} mol.L^{-1}), respectivement. Par contre, dans le cas de PS_{28}-*b*-PAA^{-}_{150}, aucune valeur de CAC n'a pu être mesurée, l'intensité diffusée étant à un niveau élevé dès les très faibles concentrations en copolymère (**Figure 5**).

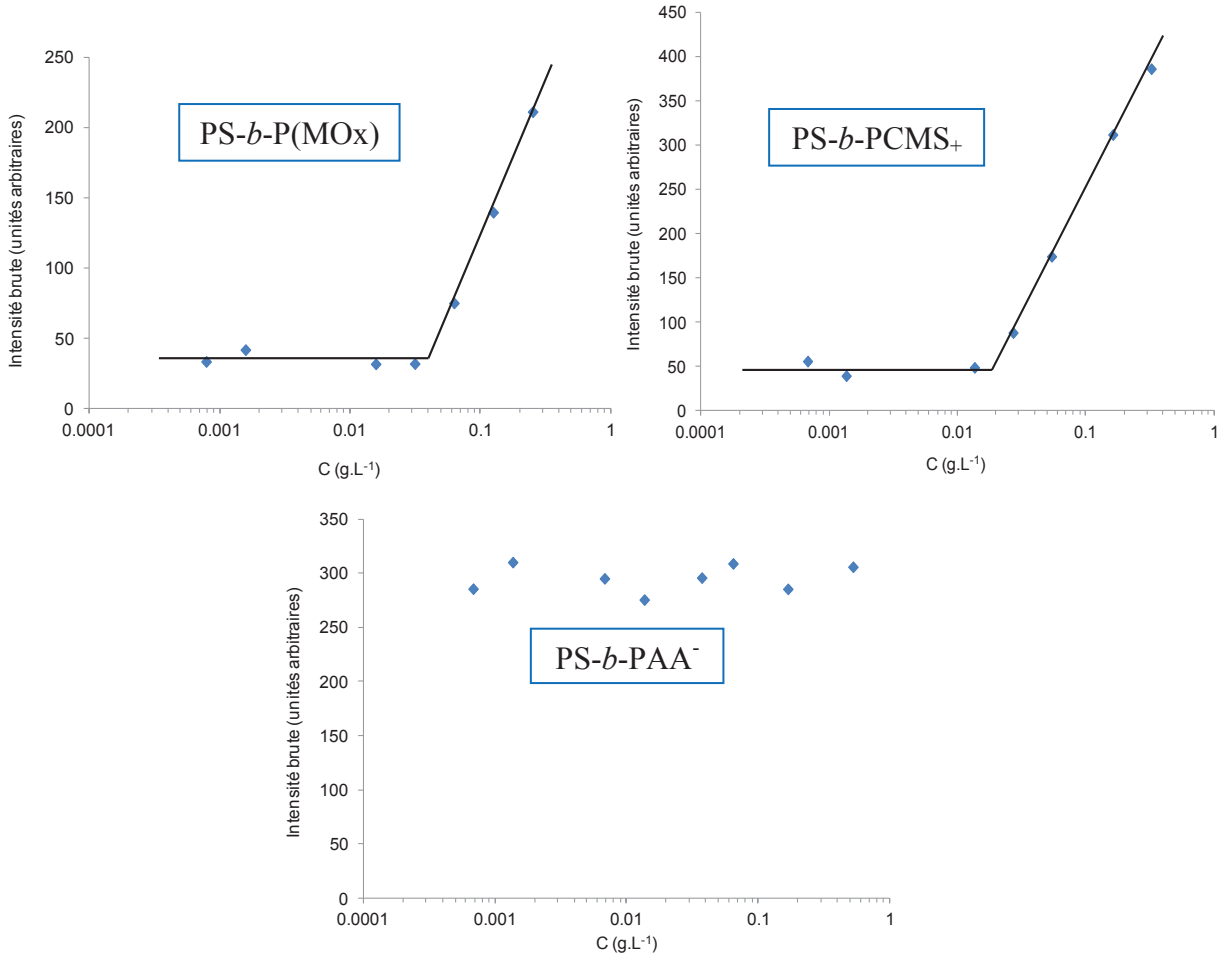


Figure 5 : Intensité diffusée en fonction de la concentration en copolymère dans l'eau pour les copolymères PS-b-P(MOx), PS-b-PCMS$_{+}$ et PS-b-PAA^{-}.

La spectroscopie de fluorescence a ensuite été réalisée sur ces trois copolymères. Par cette technique, une valeur de CAC a été déterminée pour les deux copolymères PS-*b*-P(MOx) et PS-*b*-PCMS$_+$. Concernant le premier copolymère diblocs, pour les faibles concentrations allant jusqu'à 0,016 g.L^{-1}, le rapport I_1/I_3 est constant et proche de 1,48. S'en suit alors, une forte diminution de ce rapport pour de plus fortes concentrations (**Figure 6**). Quant au deuxième copolymère diblocs, le rapport I_1/I_3 est aux alentours de 1,39 pour les faibles concentrations allant jusqu'à 0,020 g.L^{-1}, puis il diminue fortement à plus haute concentration en copolymère. Cette forte diminution du rapport I_1/I_3 est la conséquence de l'encapsulation du pyrène au sein du cœur hydrophobe (polystyrène) des agrégats. Ainsi, par spectroscopie de fluorescence, la CAC de PS$_{10}$-*b*-P(MOx)$_{28}$ et de PS$_{19}$-*b*-PCMS$_{+109}$, est de 0,025 g.L^{-1} (5,8.10^{-6} mol.L^{-1}) et 0,020 g.L^{-1} (1,9.10^{-6} mol.L^{-1}) respectivement. En revanche, la CAC du copolymère PS-*b*-PAA$^-$ n'a pas pu être déterminée car le rapport d'intensité des bandes est élevé même à forte concentration en copolymère (**Figure 6**).

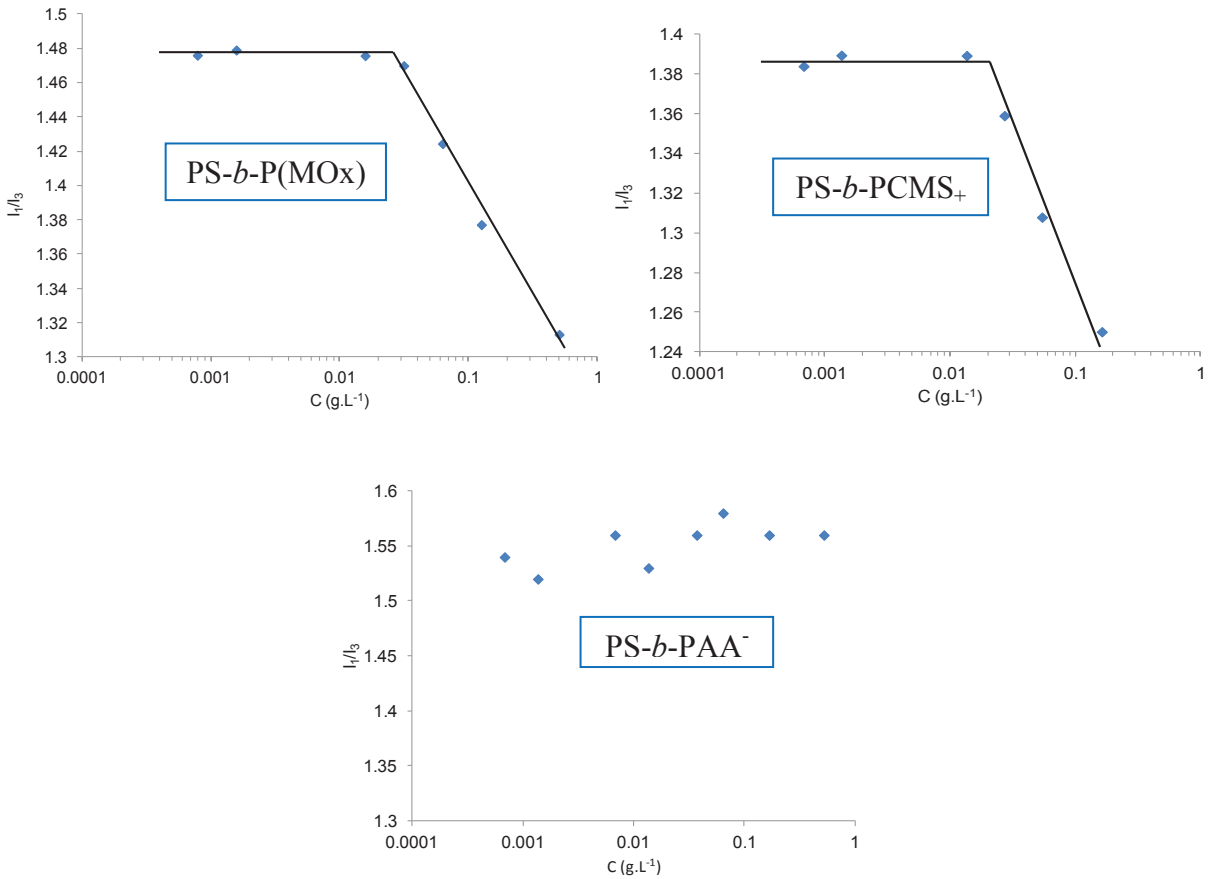


Figure 6 : Rapport de l'intensité des bandes de fluorescence du pyrène I_1/I_3 en fonction de la concentration en copolymère dans l'eau pour PS-b-P(MOx), PS-b-PCMS$_+$ et PS-b-PAA$^-$.

D'après le **Tableau 1** et dans le cas des deux copolymères PS-*b*-P(MOx) et PS-*b*-$PCMS_+$, une bonne corrélation entre les valeurs de CAC_{DDL} et CAC_{fluo} est observée. Ce résultat montre la fiabilité des deux techniques, spectroscopie de fluorescence et DDL, pour déterminer la CAC d'un copolymère amphiphile.

De plus, dans le cas de PS-*b*-P(MOx) et PS-*b*-$PCMS_+$, même si la nature chimique de la partie hydrophile (MOx et CMS_+) ainsi que sa taille diffèrent (28 et 109 motifs hydrophiles respectivement), les valeurs de CAC sont comparables et du même ordre de grandeur que celles données dans la littérature.[12] A titre d'exemple, Kim *et al*., ont obtenu des valeurs de CAC de l'ordre de 4.10^{-6} $mol.L^{-1}$ pour des copolymères diblocs de type poly(2-éthyl-2-oxazoline)-*b*-poly(carbonate de 1,3-triméthylène) par des mesures de spectroscopie de fluorescence et par DDL.[13]

Notons toutefois le cas du PS-*b*-PAA., pour lequel aucune des deux techniques n'a permis la détermination de la valeur de CAC. Ceci est probablement lié à la longueur du bloc hydrophobe PS qui est plus élevée dans ce cas : PS_{28}. Cela a plusieurs conséquences. D'abord, l'énergie nécessaire à l'expulsion d'un unimère des agrégats est reliée à la taille du bloc hydrophobe ($Ea \propto \gamma_{B/Solvant}.N_B^{2/3}$).[14] D'autre part, la T_g du bloc PS augmente avec sa masse molaire[15-17] et une T_g élevée ($T_g \approx 70°C$ pour un PS de masse molaire environ 3000 $g.mol^{-1}$)[18] s'oppose à une dynamique d'échange rapide entre les agrégats et les unimères. Enfin, compte tenu des structures chimiques, on peut raisonnablement penser que le paramètre d'interaction de Flory-Huggins χAB entre le bloc A hydrophobe (PS) et le bloc B hydrophile (PMOx, $PCMS_+$, PAA^-) est plus élevé dans le cas du couple PS/PAA, ce qui correspond à une incompatibilité plus forte entre les deux blocs que pour les autres copolymères amphiphiles étudiés. En d'autres termes, si l'on considère une chaine copolymère PS-*b*-PAA^- d'un agrégat, le bloc PS localisé dans le cœur de l'agrégat aura du mal à traverser la couronne hydrophile PAA^-. En conséquence, le copolymère à blocs PS_{28}-*b*-PAA^-_{150} forme vraisemblablement en solution aqueuse des micelles gelées, ce qui exclut la détermination d'une CAC. Cette formation de micelles gelées est aussi cohérente avec les résultats de DDL qui indiquent la présence d'objets fortement diffusants même à faible concentration. Ceci est également cohérent avec les résultats de spectroscopie de fluorescence qui indiquent que le pyrène reste en phase aqueuse, même à forte concentration en copolymères, probablement en raison de la difficulté du pyrène de pénétrer dans le cœur dense des micelles gelées. Par ailleurs, l'obtention de telles micelles gelées pour le copolymère PS_{28}-*b*-PAA_{150} justifie les efforts

effectués au Chapitre 2 sur la synthèse de blocs hydrophobes (ici PS) de très faibles masses molaires et plus largement les efforts portés sur le contrôle de l'architecture des copolymères amphiphiles (masses molaires et composition *hydrophobe/hydrophile*).

Tableau 1 : Valeurs de CAC dans l'eau de PS-b-P(MOx) et PS-b-PCMS$_+$ déterminées par spectroscopie de fluorescence et DDL.

Copolymère	CAC_{DDL}(g.L^{-1})	CAC_{DDL}(mol.L^{-1})	CAC_{fluo} (g.L^{-1})	CAC_{fluo} (mol.L^{-1})
PS-*b*-P(MOx)	0,030	7,0.10^{-6}	0,025	5,8.10^{-6}
PS-*b*-PCMS$_+$	0,019	1,8.10^{-6}	0,020	1,9.10^{-6}

3. Détermination de la taille des agrégats de copolymères

La technique DDL est aussi employée pour la mesure de la taille des agrégats, *i.e.* le rayon hydrodynamique R_H et pour évaluer la dispersité de la distribution en taille d'un échantillon de copolymère. Lorsque la lumière d'un laser atteint les agrégats de copolymères, la diffusion de Rayleigh, diffusion élastique opère. L'intensité de la lumière diffusée par les particules à un angle considéré au cours du temps est alors mesurée. Cette dépendance temporelle vient du fait que les particules dans un liquide sont soumises au mouvement Brownien à cause de l'agitation thermique. Le coefficient de diffusion D (m.s^{-2}) qui relie le rayon hydrodynamique R_H (m) à la viscosité η (Pa.s), à la température T (K) et à la constante de Boltzmann (1,381×10^{-23} J.K^{-1}) est donné par la relation de Stokes-Einstein (**équation 1**).[19]

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H} \text{ (équation 1)}$$

La mesure de D se fait indirectement en mesurant le temps τ ou la fréquence Γ de relaxation pour une valeur de vecteur d'onde q avec l'**équation 2**. Une fonction d'auto-corrélation permet de calculer Γ et ainsi de déterminer D pour pouvoir remonter à la valeur de R_H pour un milieu avec une viscosité donné à une température définie.

$$D = \frac{1}{\tau q^2} = \frac{\Gamma}{q^2} \text{ (équation 2)}$$

L'étude par DDL (appareillage en annexe du chapitre 5 : Vasco-3) a été réalisée sur les copolymères amphiphiles PS_{10}-*b*-$P(MOx)_{28}$, PS_{19}-*b*-$PCMS_{+109}$ et PS_{28}-*b*-PAA^{-}_{150} à une température de 25°C et à une concentration supérieure à leur CAC (0,505 $g.L^{-1}$, 0,325 $g.L^{-1}$ et 0,518 $g.L^{-1}$ respectivement).

Nous avons le choix entre deux algorithmes pour l'analyse des données et la détermination des R_H. La méthode « Cumulants » est plus appropriée pour des échantillons monodisperses et monomodaux car il ne donne qu'une taille moyenne. En revanche, l'analyse de « Padé-Laplace » est particulièrement recommandée pour la mesure des échantillons polydisperses ou multipopulés. En effet, l'analyse de Padé-Laplace associée à un algorithme de décomposition en valeurs singulières (SVD) donne comme résultat des valeurs discrètes, chacune d'elles correspondant à un temps de relaxation *i.e.* un diamètre hydrodynamique.

Nous avons opté pour la méthode « Padé-Laplace » pour les trois copolymères ayant des populations polydisperses (amas d'agrégats comme montré visuellement par les analyses MET ci-après). Comme l'intensité diffusée est largement dominée par les plus gros objets, nous avons choisi de montrer une représentation plus réaliste des tailles, c'est-à-dire une distribution en volume (les distributions en intensité et en nombre sont données dans l'annexe du chapitre 5). .

La distribution de la fraction volumique en fonction de la taille pour chaque copolymère est donnée dans la **Figure 7**. Pour le copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx), deux valeurs singulières de R_H de l'ordre de 32 nm et 71 nm ont été détectées. Il semble à la vue de ces résultats que la première valeur (32 nm) correspond à la taille caractéristique des micelles alors que la deuxième (71 nm) correspond à celle d'amas de micelles. Concernant le copolymère amphiphile PS-*b*-$PCMS_{+}$, deux populations dont l'une de l'ordre de 160 nm pour le R_H et l'autre de 360 nm sont observées. Pareillement, pour le copolymère amphiphile PS-*b*-PAA, deux valeurs de R_H sont relevées : 140 et 330 nm. Ces valeurs sont largement supérieures aux valeurs attendues pour des micelles et correspondent plutôt à des nanoparticules (et/ou des amas de nanoparticules) de PS stabilisées par la couronne du bloc hydrophile. Nous concluons ainsi que les objets formés par ces copolymères PS-*b*-$PCMS_{+}$ et PS-*b*-PAA^{-} en phase aqueuse ne sont pas des micelles mais d'autres types d'agrégats (par exemple des nanoparticules ou des vésicules). On note dans le cas de PS-*b*-PAA^{-}, que même

si une CAC n'a pu être déterminée par DDL et par spectroscopie de fluorescence, cela ne veut pas dire pour autant que le copolymère ne forme pas d'objets nanométriques.

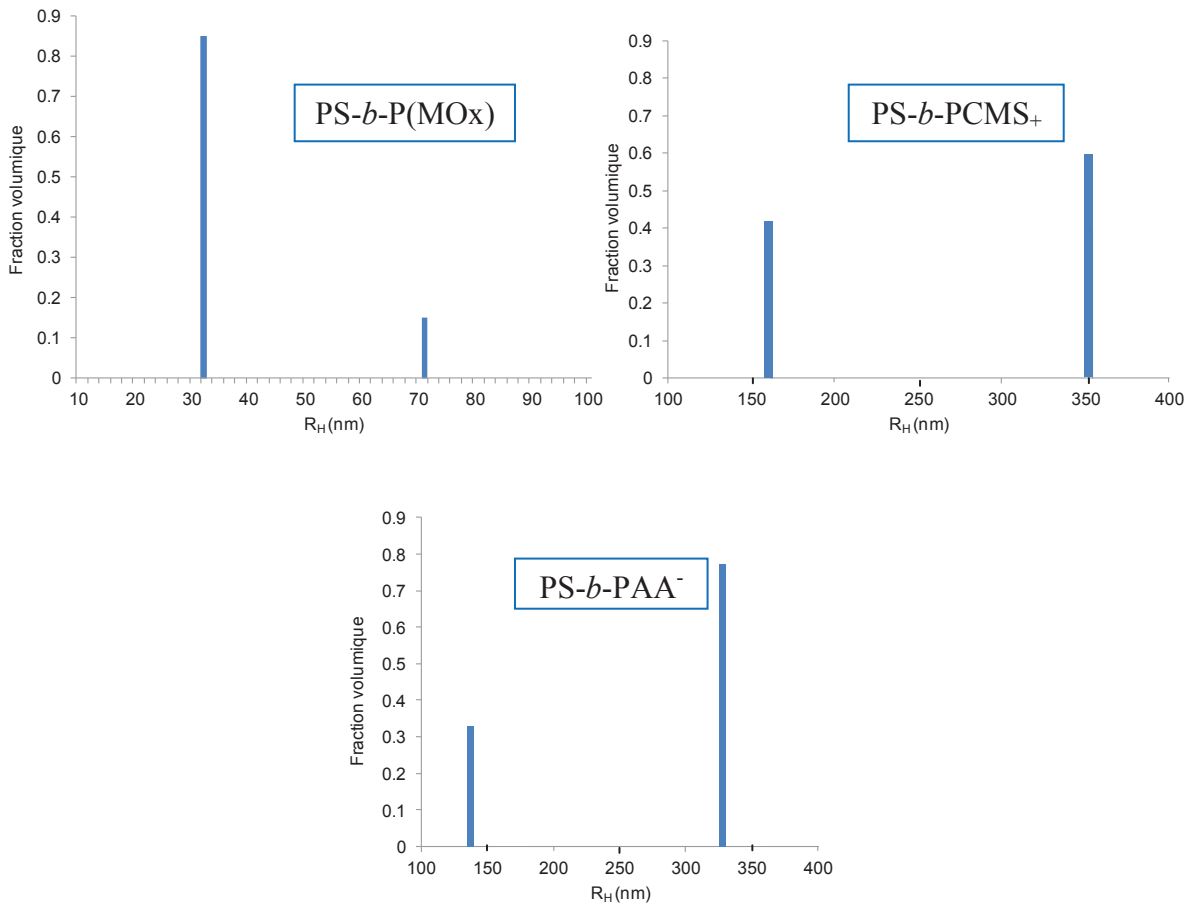


Figure 7 : Distribution de la fraction volumique en fonction de la taille du copolymère PS-b-P(MOx), PS-b-PCMS$_+$ et PS-b-PAA$^-$.

4. Analyses MET

Ces échantillons de copolymères amphiphiles dont la taille des agrégats a été déterminée par DDL sont observés par microscopie MET. Les images obtenues pour les copolymères amphiphiles PS-*b*-PMOx, PS-*b*-PCMS$_+$ et PS-*b*-PAA$^-$ ainsi que les zooms associés sont donnés dans les **Figures 8, 9** et **10** respectivement. Il faut noter que par cette technique, la couronne hydrophile des micelles est rétractée sur le cœur hydrophobe suite à l'évaporation de l'eau pendant la préparation de l'échantillon. Ainsi, les couronnes des micelles sont difficilement perceptibles et il est important de mentionner que la taille mesurée

est alors sous-estimée par rapport à celle des micelles en solution aqueuse dont la couronne hydrophile est hydratée.

Dans le cas de PS-*b*-PMOx, la **Figure 8** montre la présence d'objets de différentes intensités. Les objets les plus clairs sont associés aux micelles dont la couronne hydrophile est rétractée sur le cœur hydrophobe et les objets plus foncés sont, pour leur part, associés à des amas de plusieurs micelles. Un zoom permet de déterminer une valeur approximative de la taille des micelles non-hydratées qui est de l'ordre de 21 à 36 nm (au lieu de 32 et 71 nm déterminées précédemment par DDL pour ce copolymère en solution aqueuse).

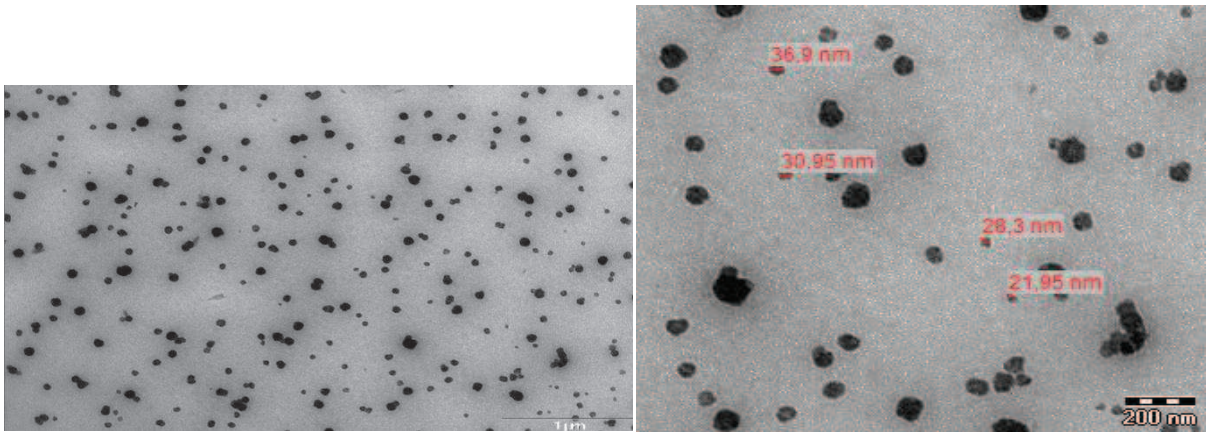


Figure 8 : Images MET du copolymère PS-b-P(MOx).

Dans le cas du PS-*b*-PCMS$_+$, des objets clairs associés aux micelles et plus sombres associés à des amas de micelles sont également observés. Cependant, moins de micelles isolées apparaissent sur la **Figure 9** par rapport au cas du PS-*b*-P(MOx). On note une contradiction entre l'étude DDL qui révèle des agrégats de 160 nm et de 360 nm alors que sur les clichés MET des micelles de taille avoisinante 31-47 nm sont observées. Cela peut provenir du fait que la stabilité des micelles PS-*b*-PCMS$_+$ est faible et conduit à une forte proportion d'agrégat de micelles, dont la contribution est amplifiée par l'analyse DDL (pondération forte des populations de tailles élevées) par rapport à l'analyse MET.

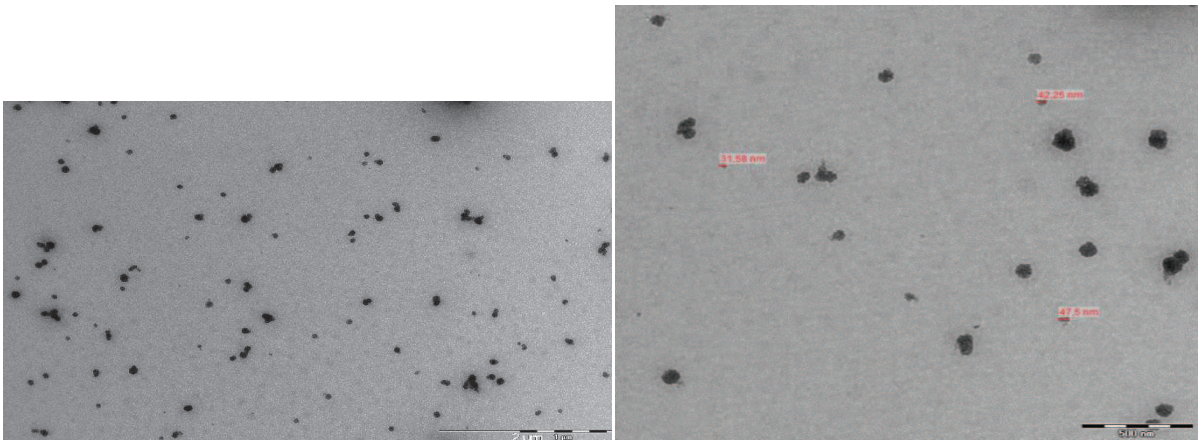


Figure 9 : Images MET du copolymère PS-b-PCMS$_+$.

Concernant le PS-*b*-PAA, encore moins d'agrégats isolés sont visibles en comparaison avec les cas du PS-*b*-P(MOx) et du PS-*b*-PCMS$_+$ (**Figure 10)**. Des tailles de micelles autour de 18-21 nm sont relevées, ce qui est aussi en contradiction avec les tailles des agrégats de 140 nm et de 330 nm obtenues en DDL. L'explication apportée pour expliquer ce phénomène est la même que celle décrite pour le PS-*b*-PCMS$_+$.

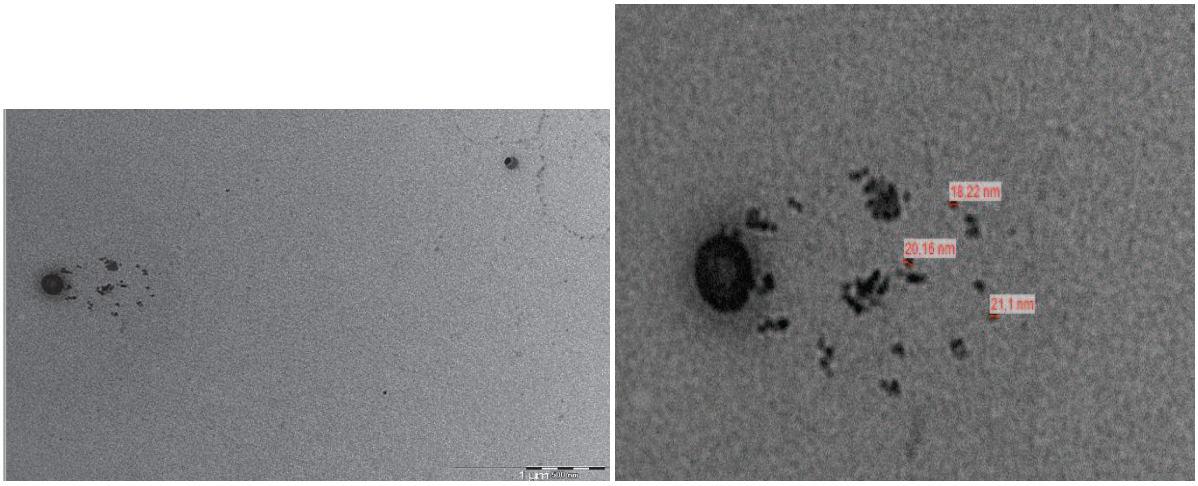


Figure 10 : Images MET du copolymère PS-b-PAA$^-$.

Pour finir, on peut conclure que l'analyse MET permet d'observer des objets nanométriques en relation avec les objets formés par les copolymères en solution aqueuse. Cependant, une analyse cryo-TEM serait nécessaire pour avoir une image plus fidèle de l'auto-organisation des copolymères amphiphiles en phase aqueuse.

5. Applications de copolymères amphiphiles

Comme mentionné dans le chapitre 1, les copolymères amphiphiles auto-organisés en phase aqueuse sont grandement utilisés entre autres comme vecteurs de principes actifs dans des systèmes de relargage contrôlé, comme semences et stabilisants en polymérisation en émulsion pour la synthèse de latex ainsi que comme agents structurants (ou «*templates*») dans les procédés sol-gel pour la conception de matériaux mésoporeux. Nous allons à présent nous intéresser à cette dernière application dans le cas de notre copolymère cationique PS-*b*-PCMS$_+$. Dans un premier temps, il convient d'exposer une bibliographie succincte liée à ce sujet.

Depuis une dizaine d'années, avec l'arrivée des polymérisations contrôlées, l'utilisation des copolymères séquencés amphiphiles pour diriger la condensation de précurseurs inorganiques a permis l'obtention de mésostructures inorganiques organisées dont les morphologies étaient jusque là inaccessibles avec les tensioactifs. En effet, dans les procédés typiques de synthèse de ces matériaux mésoporeux, l'agent structurant et les espèces inorganiques interagissent dans une première étape pour former des entités hybrides intermédiaires qui s'organisent avant et pendant la condensation du réseau inorganique (**Figure 11**).

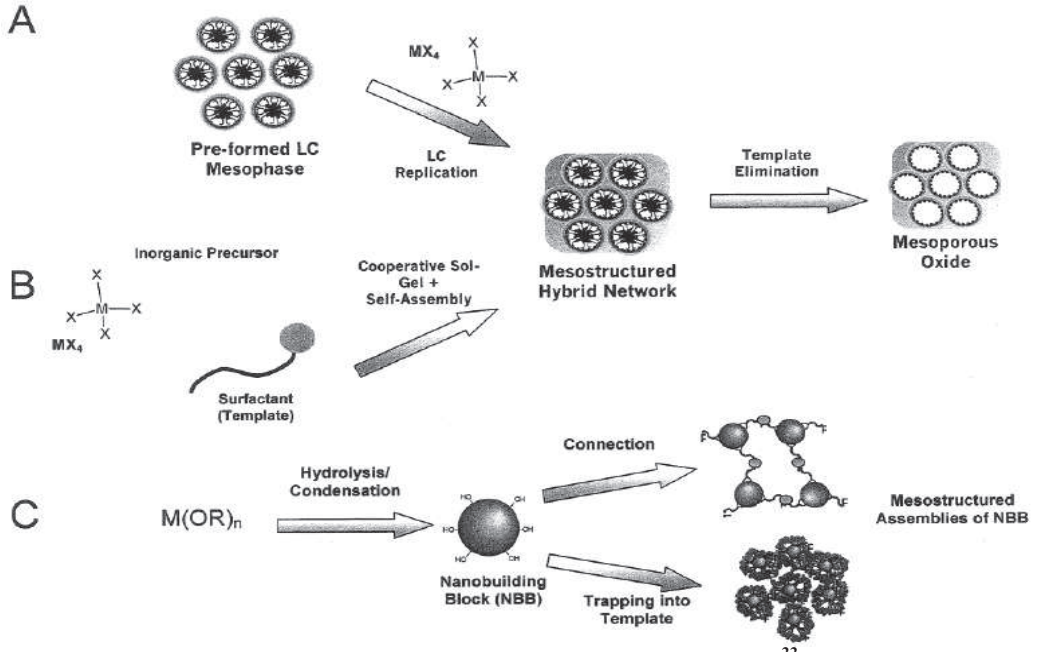


Figure 11 : Les trois voies de synthèse principales d'un matériau hybride.[22] (NOTE : Notre stratégie correspond à la voie B avec $MX_4 = Si(OEt)_4$ et Surfactant= copolymère amphiphile).

L'assemblage des espèces organiques et inorganiques est dit coopératif. Les matériaux poreux sont enfin obtenus par extraction ou décomposition thermique des copolymères, ce qui permet de libérer la porosité occupée par les copolymères qui ont servi d'agents structurants.[20,21] Dans notre étude, la stratégie que nous adoptons correspond à la voie B avec $MX_4 = Si(OEt)_4$ et Surfactant = copolymère amphiphile.

Un des principaux avantages des copolymères séquencés sur les tensioactifs de faibles masses molaires est leurs masses molaires plus importantes et variables, ce qui leur confère un comportement lyotrope[23] original qui permet d'accéder à une grande diversité de structures (hexagonale, cubique, lamellaire…) et aussi à des tailles de pores beaucoup plus grandes, actuellement jusqu'à 80 nm.[24-26] L'exploitation des copolymères séquencés a débuté en 1995 par Göltner *et al*. avec le PS-*b*-PEO,[27] ou le PE-*b*-PSS.[28] Les recherches ont été poursuivies par Stucky *et al*. avec des copolymères séquencés de type Pluronic (poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(oxyde de propylène)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)) produits par Bayer (**Figure 12**).[29,30]

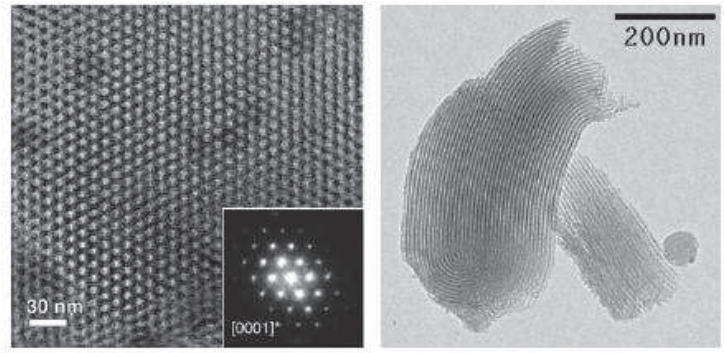


Figure 12 : Images MET d'un matériau mésostructuré obtenu avec un Pluronic à différents grossissements dont l'une est associée à sa transformée de Fourier.[31]

Plus largement, la plupart des copolymères amphiphiles utilisés pour obtenir des matériaux mésoporeux sont énumérés ici : le poly(isoprène)-*b*-poly(oxyde d'éthylène) (PI-*b*-POE),[32] le poly(butadiène)-*b*-poly(oxyde d'éthylène) (PB-*b*-PEO),[24,26] le poly(acrylonitrile)-*b*-poly(oxyde d'éthylène) (PAN-*b*-PEO),[33] le poly(styrène)-*b*-poly(oxyde d'éthylène) (PS-*b*-PEO),[27,34-39] le poly(acrylate de méthyle)-*b*-poly(oxyde d'éthylène) (PMA-*b*-PEO),[40] le poly(styrène)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(styrène) (PS-*b*-PEO-*b*-PS)[41] et le poly(acrylate de méthyle)-*b*-poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acrylate de méthyle) (PMA-*b*-POE-*b*-PMA).[42]

Toujours dans la catégorie des copolymères amphiphiles, plus récemment, un copolymère amphiphile de poly(styrène)-*b*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA) combiné avec

du bromure d'hexadécyl triméthylammonium (CTAB) a été utilisé pour élaborer des billes de silice (**Figure 13**) à porosité hiérarchique.[43]

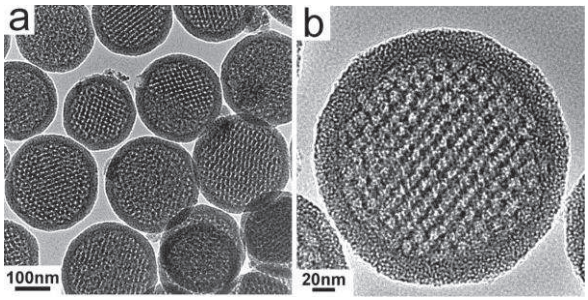


Figure 13 : Billes de silice poreuses obtenues en utilisant comme agent structurant un copolymère amphiphile de PS-b-PAA combiné au CTAB.[43]

De manière originale, Gérardin *et al.* se sont intéressées à la conception et à l'élaboration de nouveaux agents structurants de silice constitués d'assemblages induits et réversibles de copolymères originaux : les copolymères séquencés doublement hydrophiles (DHBC poly(oxyde d'éthylène)-*b*-poly(acide acrylique) ou poly(acrylate de poly(oxyde d'éthylène) monométhyl éther)-*b*-poly(acide acrylique)).[44,45] En utilisant ces assemblages réversibles dans l'eau, l'équipe a donc proposé une alternative intéressante qui permet de structurer un matériau à l'aide de micelles sensibles au pH, à température ambiante avec un recyclage possible de l'agent structurant dans l'eau.

Ainsi à notre connaissance, alors que de nombreuses séquences hydrophobes ont été utilisées, le bloc hydrophile choisi qui interagit avec les espèces inorganiques est toujours composé d'une séquence neutre de POE, excepté dans le cas particulier du PS-*b*-PAA. De cette façon toutes les synthèses de matériaux mésoporeux avec les copolymères amphiphiles sont réalisées en milieu acide pour favoriser les interactions de type hydrogène/et ou ionique entre les POE et les espèces minérales hydrophiles.

C'est pourquoi, nous proposons dans le cadre de cette thèse l'utilisation d'un copolymère amphiphile composé d'un bloc hydrophile cationique que nous avons synthétisé comme nouvel agent structurant de matériaux inorganiques. A l'heure actuelle, il n'existe pas de synthèse de silices mésoporeuses en milieu basique qui utilise des copolymères amphiphiles cationiques comme agents structurants. Ainsi, quelques essais de synthèse de matériaux poreux à base de silice ont été réalisés avec le copolymère PS-*b*-$PCMS_+$. Pour cela, il est nécessaire que des interactions attractives entre les deux parties (copolymère et réseau silicique) soient présentes. Des interactions qui vont être rendues possibles car les espèces

siliciques peuvent se charger différemment en fonction du pH. Dans le cas de la silice, la phase inorganique est chargée positivement (I^+) lorsque le pH du milieu est inférieur à 2 (point isoélectrique de la silice) et négativement (I^-) lorsque le pH est supérieur à 2. La phase de silice peut aussi se présenter sous une forme neutre (I^0) en son point isoélectrique. Le type d'interaction mise en jeu dépend donc de la nature de l'agent structurant et de l'espèce silicique en solution.

Le copolymère cationique PS-*b*-PCMS$_+$ synthétisé durant cette thèse permet donc théoriquement d'être compatible avec le procédé sol-gel à un pH > $pKa_{silanol}$ + 2 = 4, et donc y compris en milieu basique, une gamme de pH pour le procédé sol-gel encore peu explorée dans la littérature avec les copolymères amphiphiles.

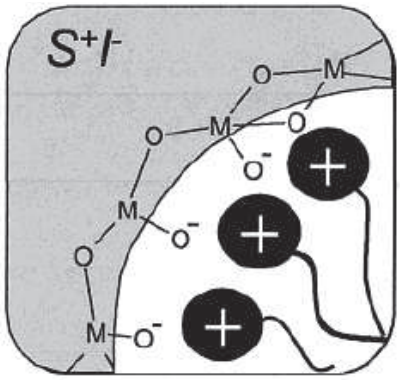


Figure 14 : Représentation schématique de l'interaction désirée. S représente la molécule tensioactive et I le réseau inorganique.[22]

Pour la synthèse du matériau silicique poreux à partir du copolymère amphiphile cationique PS-*b*-PCMS$_+$ utilisé comme agent structurant, nous avons adopté l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) comme précurseur inorganique. Nous avons fait deux essais en faisant varier le nombre de moles de silice par rapport au nombre de moles d'unités CMS$_+$ (n_{Si}/n_{CMS+}), respectivement 9,33 et 1,00. Les modes opératoires de ces expériences d'élaboration de silice par procédé sol-gel réalisés dans un mélange eau/ethanol/THF en présence du copolymère PS-*b*-PCMS$_+$ sont précisés en annexe 5. Le **Tableau 2** résume les données des expériences réalisées.

Tableau 2 : Expériences d'élaboration de silice par procédé sol-gel en présence du copolymère PS-b-PCMS$_+$.

Code	Précurseur	Copo (g)	copo (%m)	nVBCQ (mol)	nSi (mol)	nSi/nVBCQ
E_{TEOS1}	TEOS	0,05	0,04	1,50E-04	1,40E-03	9,33
E_{TEOS2}	TEOS	0,46	0,34	1,40E-03	1,40E-03	1,00

Les deux matériaux hybrides obtenus ont été analysés sous MET (après calcination pour éliminer le copolymère afin de libérer la porosité). Les clichés associés pour chaque essai sont donnés dans les **Figures 15** et **16**.

Si l'on compare les images MET obtenues pour les échantillons E_{TEOS1} et E_{TEOS2}, on constate dans les deux cas, de grands domaines de silice poreuse. Pour E_{TEOS1}, la porosité semble provenir d'espaces inter-particulaires entre petites particules de silice de 10 nm, alors que pour l'échantillon E_{TEOS2}, une porosité mieux définie (vermiculaire) apparaît. On peut donc constater l'effet positif de l'agent structurant sur l'organisation du matériau car E_{TEOS2} contient 10 fois plus de copolymère (*i.e.* 10 fois plus d'agent structurant).

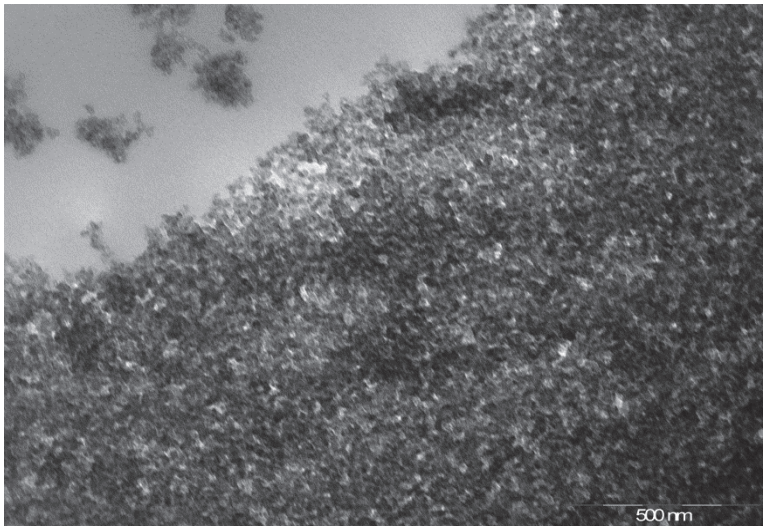


Figure 15 : Images MET du composé E_{TEOS1}.

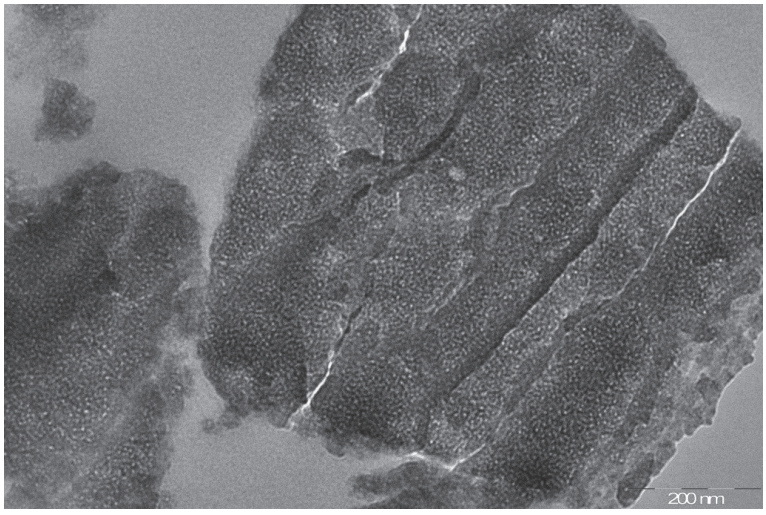


Figure 16 : Images MET du composé E_{TEOS2}.

Afin de mieux définir le type de porosité, le composé E_{TEOS2} qui présente une porosité mieux définie a été analysé en volumétrie à l'azote à 77K. L'isotherme est de type IV avec une distribution large des mésopores (**Figure 17**). La surface BET mesurée est de 792 $m^2.g^{-1}$. Le volume total mesuré est de 0,54 cm^3/g avec 0,53 cm^3/g attribué aux mésopores et 0,01 cm^3/g aux micropores.

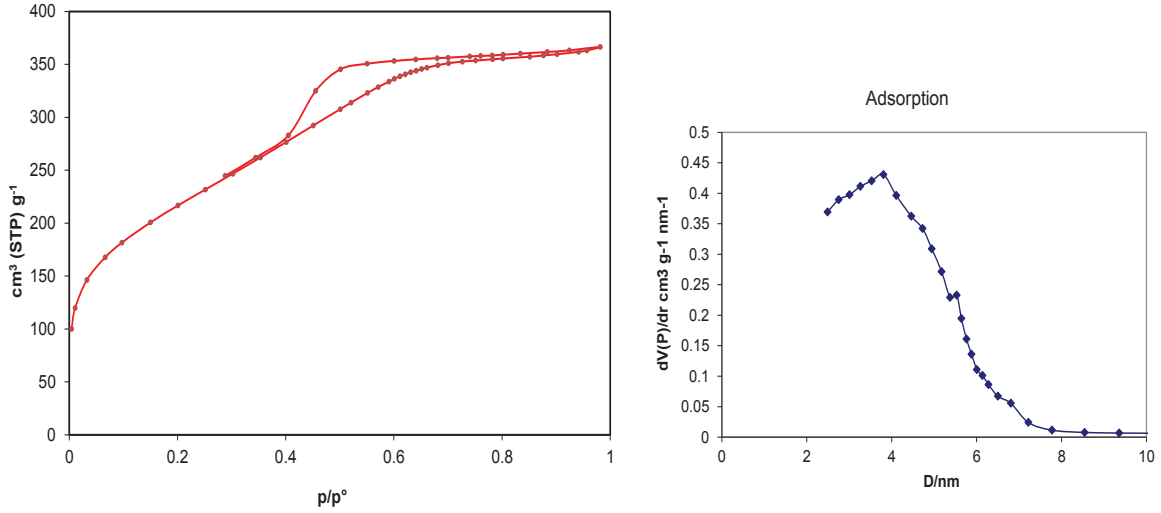


Figure 17 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote du matériau E_{TEOS2} après calcination à 550°C 6h, associées à la distribution de la taille des pores (méthode DFT).

On a donc élaboré avec succès un matériau silicique mésoporeux. La nanostructuration est peu organisée (apparemment de type vermiculaire tandis que des organisations beaucoup plus organisées à longue distance, de type mésostructure 2D-hexagonale par exemple ont été décrites pour des systèmes à base de copolymères POE dans la littérature) mais ces résultats sont encourageants.

6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les propriétés d'auto-organisation en solution aqueuse des trois copolymères amphiphiles préalablement synthétisés : PS-*b*-P(MOx) (copolymère non-ionique), PS-*b*-$PCMS_+$ (copolymère cationique) et PS-*b*-PAA^- (copolymère anionique). Pour les deux premiers, les valeurs de CAC ont été déterminées par DDL et par spectroscopie de fluorescence. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur que celles trouvées dans la littérature. Pour le copolymère PS-*b*-PAA^-, nous n'avons pas pu déterminer de CAC, vraisemblablement en raison de la formation de micelles gelées. Pour les trois

copolymères, la taille et la distribution en taille des agrégats ont été évaluées en solution aqueuse par DDL et à l'état solide par microscopie MET après évaporation de l'eau. Enfin, l'utilisation du copolymère PS-*b*-$PCMS_+$ comme gabarit en synthèse sol-gel de silice en milieu aqueux a permis d'élaborer des silices mésoporeuses, avec une nano-structuration de type vermiculaire, de surface spécifique élevée (792 $m^2.g^{-1}$). Ces résultats de sol-gel constituent un point de départ très prometteur pour l'utilisation de tels copolymères amphiphiles synthétisés par RITP pour l'élaboration en milieu basique de matériaux inorganiques mésoporeux (voire à porosité hierarchique) nanostructurés et de surface spécifique élevée.

Références bibliographiques

1 Aguiar, J.; Carpena, P.; Molina-Bolivar, J. A.; Carnero, R. C., *J. Colloid Interface Sci.*, **2003**, *258*, 116-122.
2 Anthony, O.; Zana, R., *Macromolecules*, **1994**, *27*, 3885-3891.
3 Astafieva, I.; Zhong, X. F.; Eisenberg, A., *Macromolecules*, **1993**, *26*, 7339-7352.
4 Chang, J. Y.; Park, P. J.; Han, M. J., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 321-325.
5 Cheon, J.-B.; Jeong, Y.-I.; Cho, C.-S., *Polymer*, **1998**, *40*, 2041-2050.
6 Inoue, T.; Chen, G.; Nakamae, K.; Hoffman, A. S., *J. Controlled Release*, **1998**, *51*, 221-229.
7 Kalyanasundaram, K.; Thomas, J. K., *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, *99*, 2039-2044.
8 Ringsdorf, H.; Venzmer, J.; Winnik, F. M., *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1678-1686.
9 Wilhelm, M.; Zhao, C. L.; Wang, Y.; Xu, R.; Winnik, M. A.; Mura, J. L.; Riess, G.; Croucher, M. D., *Macromolecules*, **1991**, *24*, 1033-1040.
10 Perino, A., Université de Strasbourg, 2010.
11 Riess, G., *Prog. Polym. Sci.*, **2003**, *28*, 1107-1170.
12 Francis, M. F.; Piredda, M.; Winnik, F. M., *J. Controlled Release*, **2003**, *93*, 59-68.
13 Kim, C.; Lee, S. C.; Shin, J. H.; Yoon, J.-S.; Kwon, I. C.; Jeong, S. Y., *Macromolecules*, **2000**, *33*, 7448-7452.
14 Halperin, A.; Alexander, S., *Macromolecules*, **1989**, *22*, 2403-2412.
15 Brandrup, J.; Immergut, E. H.; Grulke, E. A., *Polymer handbook, 4th edition*, Wiley, New York; Chichester, 2004.
16 Fox, T. G., Jr.; Flory, P. J., *J. Appl. Phys.*, **1950**, *21*, 581-591.
17 Fox, T. G.; Flory, P. J., *J. Polym. Sci.*, **1954**, *14*, 315-319.
18 Claudy, P.; Letoffe, J. M.; Camberlain, Y.; Pascault, J. P., *Polym. Bull. (Berlin)*, **1983**, *9*, 208-215.
19 Andre, P.; Lacroix-Desmazes, P.; Taylor, D. K.; Boutevin, B., *J. Supercrit. Fluids*, **2006**, *37*, 263-270.
20 Reboul, J., *Thèse de doctorat : Association induite et réversible de copolymères hydrophiles pour l'élaboration d'agents structurants et fonctionnalisants de matériaux inorganiques*, Université de Montpellier II, 2009.
21 Warnant, J., *Thèse de doctorat : Synthèse et caractérisation de nanomatériaux fonctionnels siliciques structurés à l'aide de micelles complexes de copolymères séquencés doublement hydrophiles*, Université de Montpellier II, 2010.
22 Soler-Illia, G.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J., *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)*, **2002**, *102*, 4093-4138.
23 Forster, S., *Ber. Bunsen-Ges.*, **1997**, *101*, 1671-1678.
24 Göltner, C. G.; Berton, B.; Krämer, E.; Antonietti, M., *Advanced Materials*, **1999**, *11*, 395-398.
25 Förster, S.; Berton, B.; Hentze, H. P.; Krämer, E.; Antonietti, M.; Lindner, P., *Macromolecules*, **2001**, *34*, 4610-4623.
26 Hentze, H. P.; Kramer, E.; Berton, B.; Forster, S.; Antonietti, M.; Dreja, M., *Macromolecules*, **1999**, *32*, 5803-5809.
27 Göltner, C. G.; Henke, S.; Weissenberger, M. C.; Antonietti, M., *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, *37*, 613-616.
28 Kraemer, E.; Foerster, S.; Goeltner, C.; Antonietti, M., *Langmuir*, **1998**, *14*, 2027-2031.
29 Zhao, D.; Huo, Q.; Feng, J.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *Journal of the American Chemical Society*, **1998**, *120*, 6024-6036.

30 Zhao, D.; Feng, J.; Huo, Q.; Melosh, N.; Frederickson, G. H.; Chmelka, B. F.; Stucky, G. D., *Science (Washington, D. C.)*, **1998**, *279*, 548-552.
31 Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, s. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; et al., *Science (Washington, D. C.)*, **1995**, *267*, 1138-1143.
32 Templin, M.; Franck, A.; Du Chesne, A.; Leist, H.; Zhang, Y.; Ulrich, R.; Schadler, V.; Wiesner, U., *Science*, **1997**, *278*, 1795-1798.
33 Kruk, M.; Dufour, B.; Celer, E. B.; Kowalewski, T.; Jaroniec, M.; Matyjaszewski, K., *Chemistry of Materials*, **2006**, *18*, 1417-1424.
34 Smarsly, B.; Xomeritakis, G.; Yu, K.; Liu, N.; Fan, H.; Assink, R. A.; Drewien, C. A.; Ruland, W.; Brinker, C. J., *Langmuir*, **2003**, *19*, 7295-7301.
35 Bloch, E.; Llewellyn, P. L.; Phan, T.; Bertin, D.; Hornebecq, V., *Chemistry of Materials*, **2009**, *21*, 48-55.
36 Göltner, C. G.; Smarsly, B.; Berton, B.; Antonietti, M., *Chemistry of Materials*, **2001**, *13*, 1617-1624.
37 Deng, Y.; Yu, T.; Wan, Y.; Shi, Y.; Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, L.; Huang, Y.; Liu, C.; Wu, X.; Zhao, D., *Journal of the American Chemical Society*, **2007**, *129*, 1690-1697.
38 Yu, K.; Smarsly, B.; Brinker, C., *Advanced Functional Materials*, **2003**, *13*, 47-52.
39 Yu, K.; Hurd, A. J.; Eisenberg, A.; Brinker, C. J., *Langmuir*, **2001**, *17*, 7961-7965.
40 Cao, L.; Dong, H.; Huang, L.; Matyjaszewski, K.; Kruk, M., *Adsorption*, **2009**, *15*, 156-166.
41 Bloch, E.; Phan, T.; Bertin, D.; Llewellyn, P.; Hornebecq, V., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *112*, 612-620.
42 Lin, C.-F.; Lin, H.-P.; Mou, C.-Y.; Liu, S.-T., *Microporous and Mesoporous Materials*, **2006**, *91*, 151-155.
43 Niu, D.; Ma, Z.; Li, Y.; Shi, J., *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 15144-15147.
44 Baccile, N.; Reboul, J.; Blanc, B.; Coq, B.; Lacroix-Desmazes, P.; In, M.; Gerardin, C., *Angewandte Chemie, International Edition*, **2008**, *47*, 8433-8437.
45 Warnant, J.; Reboul, J.; Aqil, A.; Cacciaguerra, T.; Jerome, C.; Gerardin, C., *Powder Technology*, **2011**, *208*, 461-466.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail a consisté à synthétiser des copolymères amphiphiles par RITP afin d'explorer son potentiel en tant que technique PRC. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la préparation d'homopolymères par RITP à travers la polymérisation de trois types de monomères : activés (styrène, acrylate de méthyle et méthacrylate de méthyle), non-activé (acétate de vinyle) et fonctionnels (chlorométhylstyrène et acrylate de *tert*-butyle). Cette étude a permis de mieux cerner les différents comportements de chacun de ces monomères en polymérisation RITP, en examinant des aspects comme la fonctionnalité en iode du bout de chaine et le contrôle des masses molaires, essentiels dans l'optique de l'utilisation de ces homopolymères comme macro-amorceurs (CROP) ou macro-agents de transfert (ITP) pour la synthèse de copolymères diblocs amphiphiles.

Forts des acquis sur la synthèse des homopolymères par RITP, nous nous sommes ensuite tournés vers la synthèse de copolymères amphiphiles possédant un bloc polystyrène hydrophobe et un bloc hydrophile de différentes natures (non-ioniques, cationiques et anioniques). En premier lieu, nous avons synthétisé des copolymères amphiphiles non-ioniques PS-*b*-P(MOx) par une voie tout iode en associant la CROP de la 2-méthyl-2-oxazoline, consécutivement à la RITP du styrène, selon un procédé « one-pot ». Nous avons ainsi démontré la faisabilité de la combinaison de la RITP avec d'autres techniques de polymérisation (non radicalaires) même si une faible efficacité d'amorçage de la CROP (37 %) par l'homopolymère PS-I synthétisé par RITP a été observée. Pour pallier à ce problème, nous avons tenté d'améliorer l'amorçage de la CROP en modifiant l'extrémité de chaîne iodée du macro-amorceur PS-I par monoaddition radicalaire d'éthylène pour former PS-CH_2CH_2-I ou monoaddition d'allyle butyle éther pour former PS-$CH_2CH(CH_2OBu)$-I (des composés modèles alkyles iodés primaire $C_{12}H_{25}$-I et secondaire $(CH_3)_2CH$-I ayant au préalable été étudiés et validés comme amorceurs efficaces de la CROP de la 2-méthyl-2-oxazoline). Bien que la tentative d'éthylénation se soit avérée peu concluante, la monoaddition de l'allyle butyle éther sur le PS-I a été réussie. Néanmoins, de manière surprenante, l'efficacité d'amorçage de la CROP par le monoadduit PS-$CH_2CH(CH_2OBu)$-I s'est révélée être inférieure (8 %) à l'amorçage par le PS-I (37 %). Il serait intéressant de poursuivre la voie de modification de l'extrémité de chaîne iodée en trouvant les conditions optimales d'éthylénation de manière à pouvoir tester le monoadduit PS-CH_2CH_2-I comme macro-amorceur de la CROP.

Nous avons aussi entrepris la synthèse de copolymères amphiphiles cationique PS-*b*-$PCMS_+$ et anionique PS-*b*-PAA^-. Des copolymères PS-*b*-PCMS et PS-*b*-PtBuA ont d'abord été élaborés par RITP du styrène suivie de l'ITP du chlorométhylstyrène ou de l'acrylate de tert-butyle, respectivement. Ensuite, les copolymères amphiphiles visés ont été obtenus par réaction des groupes chlorure de benzyle avec la triéthylamine dans le premier cas (quaternisation de l'amine) et par clivage des groupes esters de tert-butyle (déprotection des fonctions acides carboxyliques) suivi d'un contrôle du pH dans le deuxième cas. Nous avons ainsi montré que la RITP permet aussi de couvrir le champ des copolymères cationiques et anioniques, en plus des copolymères non-ioniques, tout en étant une technique facile à mettre en œuvre, peu couteuse et robuste.

Enfin, nous avons évalué les propriétés physico-chimiques de trois copolymères de nature et de longueur de bloc hydrophile variées : PS_{10}-*b*-$P(MOx)_{28}$, PS_{19}-*b*-$PCMS_{+109}$, PS_{28}-*b*-PAA^-_{150}. Nous avons mesuré la concentration micellaire critique en solution aqueuse pour chacun de ces copolymères amphiphiles par deux techniques : la DDL et la spectroscopie de fluorescence. Dans le cas du PS-*b*-PAA^-, aucune des techniques n'a permis de déterminer une valeur de CMC, ce qui a été attribué à la présence de micelles gelées. Pour les copolymères, PS-*b*-P(MOx) et PS-*b*-$PCMS_+$, des valeurs de CMC de l'ordre de 0,030-0,025 $g.L^{-1}$ et 0,020-0,019 $g.L^{-1}$, respectivement, ont été mesurées. Le même ordre de grandeur des valeurs de CMC est à noter pour ces deux copolymères alors que le bloc hydrophile diffère en termes de nature chimique et de longueur de bloc. On note surtout que ces valeurs de CMC sont très faibles, comme attendu selon la littérature pour des tensioactifs macromoléculaires.

Par ailleurs, nous avons mesuré la taille des agrégats formés par ces trois copolymères en solution aqueuse. Pour le PS-*b*-P(MOx), deux populations d'agrégats de R_H de l'ordre de 32 et 77 nm ont été détectées, correspondant à la taille de micelles et d'amas de micelles respectivement. Pour les deux autres copolymères, de manière surprenante, nous avons obtenu des valeurs de R_H très élevées de 340 et 323 nm, respectivement, correspondant à d'autres types d'agrégats que des micelles. Des analyses par microscopie électronique à transmission, après évaporation d'une solution aqueuse des copolymères, ont permis d'identifier des objets de 21-36 nm de diamètre pour le PS-*b*-PMOx et de 31-47 nm de diamètre pour le PS-*b*-$PCMS_+$, attestant de la formation de micelles. Il serait intéressant d'effectuer une étude en cryo-TEM afin d'obtenir une image plus fidèle de l'auto-organisation des copolymères amphiphiles en phase aqueuse

Enfin, le copolymère amphiphile PS-*b*-$PCMS_+$ a été utilisé comme gabarit dans la conception de matériaux silicique mésoporeux par procédé sol-gel en milieu basique. La stratégie repose sur des interactions entre le bloc cationique du copolymère amphiphile et les groupes silanols/silanolates du réseau silicique en formation. Des premiers tests ont été effectués et des résultats très prometteurs ont été obtenus. En effet, on a pu produire par procédé sol-gel en milieu basique une silice mésoporeuse (taille des pores centrée sur 3,8 nm), nanostructurée (de type vermiculaire) et de surface spécifique élevée (792 $m^2.g^{-1}$).

ANNEXE CHAPITRE 2

Synthèse de polymères par RITP

- Appareillages

Les différents échantillons ont été caractérisés par RMN du proton (Brüker 400 MHz) dans du chloroforme deutéré ($CDCl_3$). Une chromatographie d'exclusion stérique (CES) avec du THF comme éluant à un débit de 1 $mL.min^{-1}$, étalonnée par des échantillons standard de PS ou de PMMA (Polymer Laboratories) a été réalisée sur un PL-GPC 50 plus, équipé d'un passeur d'échantillons PL-AS RT (Polymer Laboratories). L'appareil est équipé de deux colonnes de 300 mm thermostatées à 35°C (mixed-C PL-gel 5µm, Polymer Laboratories, gamme d'utilisation : 2 x 10^2 à 2 x 10^6 $g.mol^{-1}$), d'une pompe double piston micro-volume, de deux détecteurs : type réfractomètre et type UV de longueur d'onde variable (190-740 nm). Dans le cas de la détermination de la $M_{n,CES}$ des échantillons de PS et de PMMA, les étalons de même nature sont utilisés. Les valeurs pour la $M_{n,CES}$ des échantillons de PMA, calculées par rapport à une calibration PS, sont corrigées par les coefficients de Mark Houwink (PS[1] : K= 11,4 x 10^{-5} $dL.g^{-1}$ et α=0,714, PMA[2] : K= 19,5 x 10^{-5} $dL.g^{-1}$ et 0,660) pour obtenir la valeur réelle. Les analyses MALDI-TOF ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Ultra-Flex MALDI-TOF, équipé d'un laser d'azote (LSI, 337 nm, 10 ns de longueur d'impulsion) et un détecteur. Un mélange de peptides a été utilisé pour la calibration externe. Les ions ont été accélérés par un potentiel de 25 kV et reflétés avec un potentiel de 26,3 kV. Une matrice de Dithranol est utilisée avec pour sel AgTFA. L'échantillon de PS est dissout dans un solvant approprié (chloroforme) à une concentration de 10 $mg.mL^{-1}$.

RITP de monomères activés

- Produits

Le styrène (Aldrich, ≥ 99%), l'acrylate de méthyle (MA, Aldrich, 99%), le méthacrylate de méthyle (MMA, Aldrich, ≥ 99%) sont distillés à pression réduite avant leur utilisation. Le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka, 98%) est purifié par recristallisation dans du méthanol. L'iode (I_2, Aldrich, 99,8) est utilisé tel quel.

- Synthèse de polymères de hautes masses molaires à haute conversion

<u>PS</u> : Du I_2 (0,2591 g, 1,02 mmol), de l'AIBN (0,3355 g, 2,04 mmol) et du styrène (20,0115 g, 0,192 mol) sont introduits dans l'ordre successif dans un schlenck muni de septa. Le milieu est dégazé en effectuant trois cycles de 'freeze-thaw-pump'. Le schlenck est ensuite équipé d'un réfrigérant surmonté d'un clapet anti-retour sous un flux d'argon. Un chauffage du

milieu réactionnel à 80°C est maintenu pendant 18 h, à l'abri de la lumière. Une analyse RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) du produit brut permet de déterminer la conversion en monomère. Ce produit brut est dissout dans du chloroforme pour enfin être précipité trois fois dans un solvant adapté : méthanol ou pentane à froid. Un séchage sous vide à 40°C du produit précipité est apporté avant de le caractériser par des analyses RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et CES (détecteurs RI et UV, THF).

PMA : La même procédure est adoptée comme celle décrite ci-dessus avec les quantités de réactifs suivantes : I_2 (0,1704 g, 6,71 mmol), AIBN (0,2220 g, 1,35 mmol) et MA (20,0030 g, 0,233 mol). Dans ce cas-ci, une température de réaction de 65°C est maintenue toujours pendant 18 h en absence de la lumière.

PMMA : Pour cette synthèse, la même procédure que celle utilisée dans le cas de la synthèse du PS de hautes masses molaires à haute conversion par RITP est employée avec une température de réaction de 65°C. Les quantités de réactifs suivantes : I_2 (0,2603 g, 1,03 mmol), AIBN (0,3361 g, 2,05 mmol) et MMA (20,0024 g, 0,199 mol) sont impliquées dans ce cas.

- Synthèse de polymères de faibles masses molaires à haute conversion

Le mode opératoire pour le cas du PS, PMA et PMMA de faibles masses molaires à haute conversion est identique à celui donné pour la synthèse de PS de hautes masses molaires à haute conversion. Les quantités de réactifs utilisées sont résumées dans le **Tableau 1** avec les températures de réaction correspondant à chaque synthèse.

Tableau 1 : Quantités de réactifs pour la synthèse de PS, PMA et PMMA de faibles masses molaires à haute conversion.

		I_2		**AIBN**		**Monomère**	
	T (°C)	**m (g)**	**n (mmol)**	**m (g)**	**n (mmol)**	**m (g)**	**n (mol)**
PS	80	0,9054	3,57	1,1702	7,13	20,0625	0,192
PMA	70	0,6786	2,67	0,8784	5,35	15,0067	0,174
PMMA	70	0,4522	1,78	0,5842	3,56	10,0082	0,100

- Synthèse de PS et de PMA de très faibles masses molaires à faible conversion par RITP

Pour ces deux synthèses, les quantités respectives d'I_2, d'AIBN et de monomère correspondant sont introduites dans un schlenck. Après avoir sellé ce dernier avec des septa, trois opérations de 'freeze-thaw-pump' sont administrées afin d'enlever l'oxygène du milieu réactionnel. Sous un balayage d'argon, le schlenck est équipé d'un réfrigérant équipé d'un clapet anti-retour. Une température de chauffe de 80°C est maintenue pour des temps de réaction respectifs aux deux synthèses. Le milieu est ensuite refroidi dans de l'azote liquide afin de stopper la réaction de polymérisation. La caractérisation par des analyses RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et CES (détecteurs RI et/ou UV, THF) du produit brut est ensuite effectuée au retour de ce dernier à température ambiante. De plus, le PS brut est analysé par analyse MALDI-TOF.

Les temps de réaction pour chaque synthèse ainsi que les quantités de réactifs sont donnés dans le **Tableau 2** :

Tableau 2 : Temps de réaction et quantités de réactifs pour la synthèse de PS et de PMA de très faibles masses molaires à faible conversion par RITP.

		I_2		AIBN		Monomère	
	t (h/min)	**m (g)**	**n (mmol)**	**m (g)**	**n (mmol)**	**m (g)**	**n (mol)**
PS	2h15min	0,9081	3,58	1,1821	7,20	20,0446	0,193
PMA	3h40min	0,4520	1,78	0,4825	2,94	10,0002	0,116

- Synthèse de PMMA de très faibles masses molaires à faible conversion par RITP

Le procédé expérimental pour cette synthèse est le même que celui de la synthèse de PS et de PMA de très faibles masses molaires à faible conversion par RITP. Les quantités de réactifs pesées sont les suivantes : I_2 (0,4523 g, 1,78 mmol), AIBN (0,5850 g, 3,57 mmol) et MMA (10,0096 g, 0,100 mol). Le temps de réaction pour ce cas-ci est de 3h.

RITP de monomères non-activés

- Produits

L'acétate de vinyle (VAc, Aldrich, ≥ 99%) est distillé à pression réduite avant son utilisation. Le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka, 98%) est purifié par recristallisation dans le

méthanol. L'iode (I_2, Aldrich, 99,8) et le toluène (Sigma Aldrich, > 99,5%) sont utilisés tels quels.

- Synthèse de PVAc en masse par RITP

Le mode opératoire est semblable à celui de la synthèse du PS de hautes masses molaires à haute conversion par RITP. Les quantités de réactifs utilisées sont : I_2 (0,2210 g, 8,71 mmol), AIBN (0,9218 g, 5,61 mmol) et VAc (10,0041 g, 0,116 mol). La température de la réaction est dans ce cas de 65°C pour un temps de réaction de 24 h.

RITP de monomères fonctionnels

- Produits

Le chlorométhylstyrène (mélange d'isomères méta et para, CMS, Acros, 96%) est distillé à pression réduite avant son utilisation. L'acrylate de *tert*-butyle (tBuA, Aldrich, 98%) est extrait trois fois avec une solution aqueuse de 5% NaOH et est ensuite lavé avec de l'eau distillée. Après séchage sur $CaCl_2$ et après filtration de l'agent de séchage, le monomère est distillé à pression réduite. Le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka, 98%) est purifié par recristallisation dans du méthanol. L'iode (I_2, Aldrich, 99,8%), le toluène (Sigma Aldrich, > 99,5%) et le 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile) (V70, Wako, 98%) sont utilisés tels quels.

- Synthèse de PCMS par RITP

Le mode expérimental s'opère de la même façon que celui décrit selon le protocole de synthèse de PS de hautes masses molaires par RITP. Le toluène (10,0544 g, 0,109 mol) est utilisé comme solvant de réaction. Les quantités de réactifs utilisées sont les suivantes : I_2 (0,1346 g, 0,531 mmol), AIBN (0,1480 g, 0,902 mmol) et CMS (10,0013 g, 0,0655 mol). La température de réaction est de 80°C pour un temps de réaction de 24 h.

- Synthèse de PtBuA par RITP

Typiquement, le protocole de synthèse s'effectue de manière identique à celui de la synthèse de PS de hautes masses molaires par RITP. Le solvant de réaction utilisé est le toluène (10,0544 g, 0,408 mol). Les quantités de réactifs utilisées sont les suivantes : I_2 (0,1035 g,

0,456 mmol), AIBN (0,1138 g, 0,694 mmol) et tBuA (8,0006 g, 0,0624 mol). La température de réaction est de 70°C pour un temps de réaction de 24 h.

- Synthèse de PtBuA-co-PnBuA par RITP

Mode opératoire

Les réactifs I_2 (0,2051 g, 0,808 mmol), AIBN (0,2648 g, 0,161 mmol), tBuA (5,0233 g, 0,0392 mol) et nBuA (5,0025 g, 0,0390 mol) sont pesés dans un schlenck. Ce dernier est scellé avec des septa avant d'administrer un dégazage par trois cycles de freeze-thaw-pump. Le schlenck est ensuite muni d'un réfrigérant surmonté d'un clapet anti-retour en opérant sous un flux d'argon. Le milieu est chauffé à 80°C pendant 4h 05min, le temps de la décoloration complète du milieu réactionnel. Au bout de ce temps, la chauffe est arrêtée et le milieu est congelé dans de l'azote liquide. Du V70 (0,0417 g, 0,168 mmol) (rapport molaire [V70]/[I_2]=0,2) est alors ajouté sous un flux d'argon pour enfin laisser la réaction à 40°C pendant 14 h. La caractérisation du produit brut par des analyses RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et CES (détecteurs RI, THF) est ensuite effectuée.

Résultats et discussions

Nous avons appliqué l'utilisation du V70 à la conception d'un copolymère statistique P(tBuA-*stat*-nBuA) en utilisant un mélange de monomères tBuA et nBuA. Nous avons suivi un mode opératoire quelque peu atypique : un apport initial d'iode et d'AIBN pour générer l'oligo-agent de transfert pendant la période d'induction de 4h, la congélation du milieu dans de l'azote liquide, puis l'ajout de V70 pour amorcer la polymérisation du tBuA et du nBuA à 40°C. L'emploi de ce mode opératoire a pour but d'éviter les réactions secondaires ou de dégradation qui ont tendance à se produire en présence de tBuA pendant la période de polymérisation à une température de 80°C. Le spectre RMN ^{1}H du produit brut est donné dans la **Figure 1** ainsi que les attributions correspondantes. Nous calculons une conversion en nBuA de 93% ($\frac{I_{PnBuA}}{I_{PBuA}+I_{nBuA}} \times 100$ où $I_{nBuA} = \frac{I_E + I_G}{2}$ et $I_{PnBuA} = \frac{I_{entre\ 3,8\ et\ 4,3\ ppm} - 2\times I_{nBuA}}{2}$) et une conversion en tBuA de 90% ($\frac{I_{PtBuA}}{I_{PtBuA}+I_{tBuA}} \times 100$ où $I_{tBuA} = \frac{I_A + I_C}{2}$ et $I_{PtBuA} = I_{entre\ 2,0\ et\ 2,6\ ppm} - I_{PnBuA}$).

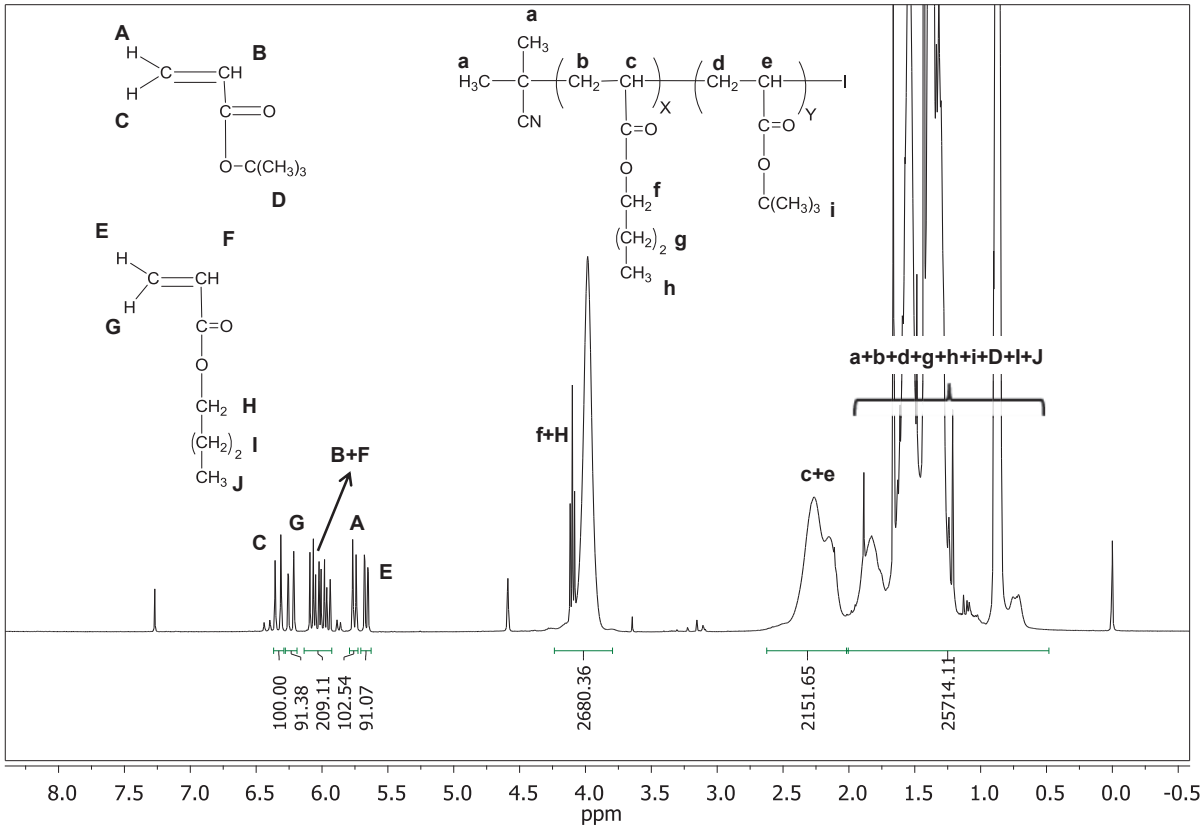


Figure 1 : RMN ^{1}H du copolymère statistique PtBuA-stat-PnBuA synthétisé par RITP (400 MHz, $CDCl_3$).

Le **Tableau 3** donne les résultats associés à cette synthèse. Nous obtenons une corrélation satisfaisante en la $M_{n,théo}$ et la $M_{n,CES}$. Toutefois, l'I_p est élevé, ceci étant expliqué par l'utilisation d'une faible température lors de la période de polymérisation (donc C_{ex} plus faible). Nous notons l'absence de coloration du milieu réactionnel contrairement au cas de la RITP de l'acrylate de *tert*-butyle, ce qui indique la diminution de réactions décomposition de l'extrémité de chaîne.

Tableau 3 : Résultats de synthèse du copolymère statistique P(tBuA-stat-nBuA) synthétisé par RITP.

T (°C)	t (h)	[AIBN] / [I_2] (puis [V70]/[I2])	$M_{n,théo}$ [a] ($g.mol^{-1}$)	$M_{n,CES}$ [b] ($g.mol^{-1}$)	I_p
80 (puis 40)	18	2 (puis 0,2)	5860	6750	2,27

[a] $M_{n,théo}$= [(masse de monomère$_1$)×(conversion en monomère$_1$) + (masse de monomère$_2$)×(conversion en monomère$_2$)]/(2×n_{I_2})+ $M_{A-I.}$

[b] Déterminée avec une calibration PS.

Nous sommes donc arrivés à synthétiser le copolymère statistique P(tBuA-*stat*-nBuA) avec un bon contrôle de la polymérisation en s'affranchissant des réactions parasites susceptibles de se produire à haute température.

Références bibliographiques

1 Beuermann, S.; Paquet, D. A., Jr.; McMinn, J. H.; Hutchinson, R. A., *Macromolecules*, **1996**, *29*, 4206-4215.

2 Buback, M.; Kurz, C. H.; Schmaltz, C., *Macromol. Chem. Phys.*, **1998**, *199*, 1721-1727.

ANNEXE CHAPITRE 3

Synthèse de copolymères amphiphiles à base de la 2-méthyl-2-oxazoline par combinaison de la RITP et de la CROP par la voie directe

- Appareillages

La RMN ^{1}H a été effectuée à température ambiante sur un spectromètre Bruker AC 400 dans de l'acétonitrile deutéré CD_3CN. La chromatographie d'exclusion stérique (CES) en utilisant du DMF comme éluant à un débit de 0,8 mL.min^{-1} établi par une pompe Varian Prostar (model 210) étalonnée par des échantillons standard de poly(méthacrylate de méthyle) (Polymer Laboratories), a été effectuée sur deux colonnes PL-gel 5 m de 300 mm de long, de type mixed-D (Polymer Laboratories, gamme d'utilisation : 2×10^2 – 4×10^5 g.mol^{-1}) thermostaté à 70°C et connecté à un détecteur refractomètre de marque Shodex (model RI-101). Les analyses MALDI-TOF ont été effectuées sur un spectromètre Bruker Ultra-Flex MALDI-TOF, équipé d'un laser d'azote (LSI, 337 nm, 10 ns de longueur d'impulsion) et un détecteur. Un mélange de peptides a été utilisé pour la calibration externe. Les ions ont été accélérés par un potentiel de 25 kV et reflétés avec un potentiel de 26,3 kV. Une matrice de HCCA ou Dithranol est utilisée avec NaI ou AgTFA ou sans sel. Chaque échantillon est dissout dans un solvant approprié (acétonitrile ou chloroforme) à une concentration de 10 mg.mL^{-1}.

Etude de la CROP amorcée par les composés iodés

- Produits

Le 1-iodododécane ($CH_3(CH_2)_{11}I$, Sigma Aldrich, 98%), le 2-iodopropane ($(CH_3)_2CHI$, Sigma Aldrich, 98%) et l'acétonitrile deutéré (CD_3CN, sigma aldrich, 99%) ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus. La 2-méthyl-2-oxazoline (MOx, Aldrich, 98%) ainsi que le diméthylformamide (DMF, sigma aldrich, 99,8%) ont été séchés sur de l'hydrure de calcium (CaH_2) puis distillés sous vide avant utilisation.

- Synthèse du polymère monoalkyle $C_{12}H_{25}$-P(MOx)

A 23,5 mL (0,452 mol) de CD_3CN dans un schlenck, 10,0145 g (0,118 mol) de MOx est introduit et 1,4837 g (5,066 mmol) de $CH_3(CH_2)_{11}I$ est ajouté. Après agitation pendant 18 h à 80°C, le milieu est congelé. Une analyse RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) ainsi que la CES (détecteur RI, DMF) du produit brut sont entreprises. Le produit brut est dissout dans du chloroforme pour enfin être précipité trois fois dans de l'éther éthylique. Un séchage sous vide à 40°C du produit précipité est effectué avant de le caractériser par des analyses RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$), CES (détecteur RI, DMF). Par ailleurs, le produit brut est terminé dans un

volume de 43,6 mL de potasse (0,1 N) méthanolique. Un séchage à 40°C sous vide après précipitation dans de l'éther permet de récupérer le produit terminé et une analyse MALDI-TOF est effectuée sur celui-ci.

- Synthèse du polymère monoalkyle $(CH_3)_2CH$-P(MOx)

Dans un schlenck, les quantités de réactifs suivantes sont introduites : MOx (10,0244 g, 0,118 mol), $(CH_3)_2CHI$ (0,8494 g, 4,99 mmol) et CD_3CN (23,5 mL, 0,452 mol). Le milieu réactionnel est chauffé pendant 18 h à 80°C. Une analyse RMN ^1H (400 MHz, $CDCl_3$) ainsi que la CES (détecteur RI, DMF) du produit brut sont effectuées. Un volume de 53,6 mL de potasse (0,1 N) méthanolique est ajouté au milieu réactionnel pour terminer la réaction. Le produit est ensuite précipité dans de l'éther éthylique puis séché sous vide à 40°C. Ce produit précipité est par la suite caractérisé par une analyse MALDI-TOF.

- Synthèse du polymère monoalkyle $C_{12}H_{25}$-P(MOx) dans le DMF

Le mode opératoire est le même que celui décrit dans le cas de synthèse de polymère monoalkyle $C_{12}H_{25}$-P(MOx) à la différence que le DMF est utilisé à la place de CD_3CN. Les quantités de réactifs utilisées sont : 10,0141 g (0,118 mol) de MOx, 1,4878 g (5,021 mmol) de $CH_3(CH_2)_{11}I$ et 32,8 mL (0,450 mol) de DMF.

Synthèse de copolymères amphiphiles à base de MOx par la voie tout iode sans modification de l'extrémité de chaîne

- Produits

Le styrène (Acros, 99%) est distillé à pression réduite avant toute utilisation. Le 2,2′-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka, 98%) est purifié par recristallisation dans du méthanol et est ensuite séché sous ide à 40°C. L'iode (I_2, Aldrich, 99,8%) est utilisé tel quel. La 2-méthyl-2-oxazoline (MOx, Aldrich, 98%) ainsi que le diméthylformamide (DMF, sigma aldrich, 99,8%) ont été séchés sur de l'hydrure de calcium (CaH_2) puis distillés sous vide avant utilisation.

- Synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP

Le protocole de synthèse est décrit dans l'annexe 2 dans la partie synthèse de PS et de PMA de très faibles masses molaires à faible conversion par RITP.

- Synthèse par CROP du copolymère amphiphile PS-b-P(MOx)

A un schlenk de 50 mL équipé d'un barreau aimanté sont ajoutés 4,0116 g du PS-I brut synthétisé par RITP (60% de conversion en styrène) (*i.e.* 2,4070 g de PS-I, 1,08 mmol de PS-I calculé par $M_{n,NMR}$), 3,5649 g (0,0420 mol) de MOx et 10 mL (9,445 g, 0,129 mol) de DMF. Le schlenck et son contenu sont chauffés à 80°C pendant 18 h sous une atmosphère d'argon à l'abri de la lumière. Le temps de réaction écoulé, un liquide jaunâtre, huileux est recueilli. Ce produit brut est purifié en trois fois par dissolution dans du chloroforme pour le précipiter dans de l'éther éthylique afin d'éliminer les réactifs non-réagis et/ou les produits secondaires éventuellement présents. Des analyses RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) ainsi que la CES (détecteur RI, DMF) sont effectuées à chaque étape de la purification sur les fractions solubles (F_{XS}) et insolubles (F_{XI}). Une dialyse du produit final (F_{3I}) est conduite et les produits résultants de cette opération (F_{3ID} rétentat and F_{3ID} perméat) sont ensuite analysé par RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et CES (détecteur RI, DMF). Enfin, une analyse MALDI-TOF est effectuée sur la fraction F_{3ID} rétentat.

Synthèse de copolymères amphiphiles à base de MOx par la voie toute iode avec modification de l'extrémité de chaîne

- Produits

Le styrène (Acros, 99%) et le trifluorotoluène (TFT, aldrich, > 99%) sont distillé à pression réduite avant toute utilisation. Le 2,2′-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka, 98%) est purifié par recristallisation dans du méthanol et est ensuite séché sous ide à 40°C. L'iode (I_2, Aldrich, 99,8%), le perkadox 16S (AkzoNobel, 98%) et l'allyl butyl éther (ABE, aldrich) sont utilisé tel quel. La 2-méthyl-2-oxazoline (MOx, Aldrich, 98%) ainsi que le diméthylformamide (DMF, Sigma Aldrich, 99,8%) ont été séchés sur de l'hydrure de calcium (CaH_2) puis distillés

sous vide avant utilisation. Le 2,2'-azobis(4-méthoxy-2,4-diméthylvaléronitrile) (V70, Wako, 98%) et l'éthylène (Air Liquide) sont utilisés tels quels.

- Mono-addition radicalaire sur l'éthylène

Typiquement, 4,000 g (1,070 mol (calculé par $M_{n,NMR}$ = 3740 g/mol)) de PS-I et 4,000 g (1,070 mol) de TFT sont mélangés dans un schlenck. Le milieu est ensuite dégazé par bullage à l'argon. Une analyse RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) est effectué à ce stade. Dans un réacteur, 0,0898 g (1,070 mol) de $NaHCO_3$ (utile pour neutraliser du HI éventuellement produit et ainsi prévenir l'endommagement du réacteur) est pesé. Le réacteur est ensuite conditionné en faisant le vide afin d'accueillir le mélange préparé. Par pesée du réacteur et son contenu, 1,4974 g (0,0535 mol) d'éthylène est introduit dans le milieu. Une solution dégazée de Perkadox 16 S (0,7682 g, 0,963 mmol) dissout dans 96 mL de TFT, à un débit de 0,2 mL/min, est ensuite injecté en continu dans le réacteur, chauffé à 55°C pendant 8 h. Le produit obtenu en fin de réaction est précipité dans du méthanol à froid et séché sous vide à 40°C. Une analyse RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) de ce produit précipité est effectuée.

- Monoaddition radicalaire sur l'allyl butyl éther

Dans un schlenck muni d'un barreau aimanté, sont pesés 3,0007 g (6,946 mmol calculé à partir de $M_{n,RMN}$ = 4320 g/mol) de PS-I, 3,9722 g (0,0348 mol) d'ABE et 0,0346 g (0,211 mmol) d'AIBN. Trois cycles de 'freeze-thaw-pump' sont effectués afin de dégazer le milieu. Ce dernier est ensuite chauffé à 80°C pendant 4 h. Au bout de ce temps, un deuxième apport d'AIBN (0,0360 g, 0,219 mmol) est introduit dans le milieu sous un flux d'argon. Le chauffage est encore prolongé pendant 4 h à 80°C. Le produit brut est alors précipité dans du méthanol à froid et est ensuite séché à 40°C sous vide. Des analyses RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et CES (détecteur RI, THF) sont effectuées sur le produit brut ainsi que sur le produit précipité.

- Amorçage de la CROP de la MOx avec le macro-amorceur iodé modifié par l'allyl butyl éther

Le mode opératoire utilisé est similaire à celui de la synthèse par CROP du copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx) décrit plus haut. Pour cette synthèse, les réactifs suivants sont utilisés : le mono-adduit PS-ABE-I (1,2036 g, 0,289 mmol (calculé selon $M_{n,RMN}$ = 4160

g/mol)) synthétisé dans la partie précédente, la MOx (1,1869 g, 0,0140 mol), le DMF (3,8016 g, 0,0520 mol). Ici une seule étape de purification par dissolution dans du chloroforme et précipitation dans de l'éther éthylique est effectuée. Les fractions soluble et insoluble recueillies ainsi que le produit brut sont caractérisés par des analyses RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et CES (détecteur RI, DMF).

ANNEXE CHAPITRE 4

Synthèse de copolymères amphiphiles cationiques et anioniques par RITP

Synthèse de copolymères amphiphiles cationiques PS-*b*-PCMS$_+$ par RITP

- Produits

Le chlorométhylstyrène (mélange d'isomères méta et para, CMS, Acros, 96%), le styrène (Acros, 99%), le trifluorotoluène (TFT, Aldrich, 99%) sont distillés à pression réduite avant leur utilisation. Le 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka, 98%) est purifié par recristallisation dans du méthanol. L'iode (I_2, Aldrich, 99,8%), la triéthylamine (SdS, 99,5%), le chloroforme (Fluka), le dichlorométhane (Fluka) sont utilisés tels quels.

- Synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP

Dans une manipulation typique, du I_2 (1,8102 g, 7,13 mmol), de l'AIBN (2,3366 g, 14,2 mmol) et du styrène (40,0185 g, 0,384 mol) sont introduits dans un schlenck de 100 mL muni de septa. Trois cycles de 'freeze-thaw-pump' sont administrés au mélange réactionnel pour le dégazer. Sous un flux d'argon, le schlenck est équipé d'un réfrigérant surmonté d'un clapet anti-retour. Le milieu est ensuite chauffé à 80°C pendant 18 h, en absence de la lumière. La conversion est déterminée par analyse RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) du produit brut. Ce dernier dissout dans du chloroforme et est ensuite précipité trois fois dans du méthanol à froid. Le produit précipité est alors séché sous vide à 40°C. Des analyses RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et CES (détecteurs RI et UV, THF) sont effectuées pour caractériser le produit précipité.

- Synthèse du copolymère à blocs PS-b-PCMS

Du PS-I (2,5016 g, 0,669 mmol) produit dans l'étape précédente ($M_{n,RMN}$= 3740 g.mol^{-1}; $M_{n,GPC}$= 2200 g.mol^{-1}), du CMS (12,2473 g, 0,0802 mol), de l'AIBN (0,0342 g, 0,208 mmol) et du TFT (13,4444 g, 0,0920 mol) sont introduits dans un schlenck de 50 mL. Le mélange est ensuite dégazé avec trois cycles de 'freeze-thaw-pump'. Un réfrigérant surmonté d'un clapet anti-retour est placé sur le schlenck sous un flux d'argon. Le schlenck est ensuite chauffé à une température de 80°C pendant 18 h. Des analyses RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) ainsi que la CES (détecteurs RI et UV, THF) sont effectuées sur le produit brut. Ce produit est ensuite précipité trois fois dans du méthanol à froid. Un séchage du produit précipité à 40°C est par la

suite effectué. Le produit précipité est finalement analysé par RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et par CES (détecteurs RI et UV, THF).

- Synthèse du copolymère à blocs PS-b-PCMS$_+$

Le copolymère à blocs PS-*b*-PCMS ($M_{n,RMN}$= 19450 g.mol^{-1}) (9,0134g, 0,463 mmol) est dissout dans du dichlorométhane (10,0456 g, 0,118 mol) et un excès de 5 fois par rapport aux unités de CMS dans le copolymère PS-*b*-PCMS de triéthylamine (24,1234 g, 0,238 mol) est ensuite ajouté. Le milieu est agité à température ambiante pendant 48 h et devient trouble. Le milieu est ensuite concentré en évaporant le dichlorométhane. Le copolymère quaternisé est précipité trois fois dans du diéthyl éther et est séché à 40°C sous vide. Une analyse RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6) du copolymère quaternisé est ensuite effectuée.

Synthèse de copolymères amphiphiles anioniques PS-*b*-PAA$^-$ par RITP

- Produits

L'acrylate de *tert*-butyle (Aldrich, 98%) est extrait trois fois avec une solution aqueuse de 5% NaOH et est ensuite lavé avec de l'eau distillée. Après séchage sous $CaCl_2$ et après filtration de l'agent de séchage, le monomère est distillé à pression réduite. Le styrène (Acros, 99%) est distillé à pression réduite avant toute utilisation. Le 2,2′-azobis(isobutyronitrile) (AIBN, Fluka, 98%) est purifié par recristallisation dans du méthanol et est ensuite séché sous vide à 40°C. Du trifluorotoluène (TFT, Aldrich, 99%) est préalablement distillé sous vide avant utilisation. L'iode (I_2, Aldrich, 99,8%), le potassium persulfate (KPS, Aldrich, 99%), l'acide trifluroacétique (TFA, Aldrich, 99%), le 1-hexadécanesulfonate de sodium (SHDS, M= 328,49 g.mol^{-1}, Lancaster, 99%), le dichlorométhane (Fluka) ainsi que le Mersolat H40 (Lanxess, solution aqueuse à 40%) sont utilisés tels quels. L'eau est désionisée avec des colonnes résines échangeuses d'ions.

- Synthèse du macro-agent de transfert PS-I par RITP

Cette synthèse est effectuée selon le même mode opératoire que le cas de synthèse du macro-agent de transfert pour l'élaboration du copolymère amphiphile cationique PS-*b*-

$PCMS_+$ avec les quantités de réactifs suivantes : iode (0,3133 g, 1,23 mmol), l'AIBN (0,4054 g, 2,47 mmol) et le styrène (10,0153 g, 0,0962 mol).

- Synthèse du copolymère à blocs PS-b-PtBuA

Le PS-I (2,0032 g, 0,410 mmol) synthétisé dans l'étape précédente ($M_{n,RMN}$= 4880 g.mol^{-1}; $M_{n,GPC}$= 3150 g.mol^{-1}), le tBuA (8,7746 g, 0,0685 mol) et l'AIBN (21,1 mg, 0,128 mmol) sont dissouts dans un schlenck contenant du TFT (13,7 g, 0,0938 mol). Après trois cycles de 'freeze-thaw-pump', le schlenck et son contenu sont chauffés à une température de 70°C pendant 24 h. Le produit brut est ensuite analysé par RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et par CES (détecteurs RI et UV, THF). Trois précipitations successives du produit brut sont effectuées dans une solution méthanol/eau 50/50 en volume, puis le produit est séché sous vide à 40°C. Des analyses RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et CES (détecteurs RI et UV, THF) sont ensuite effectuées sur le copolymère à blocs précipité.

- Synthèse du copolymère à blocs PS-b-PAA$^-$

Le copolymère à blocs PS-*b*-PtBuA (6,0778 g, 0,274 mmol) ($M_{n,RMN}$= 22180 g.mol^{-1} ; $M_{n,CES}$= 22400 g.mol^{-1}) est ensuite déprotégé à température ambiante pendant 24 h dans une solution de TFA (25,0134 g, 0,219 mol), soit un excès de 5 fois par rapport aux groupements esters, dans du dichlorométhane (10,0986 g, 0,119 mol). Le copolymère à blocs PS-*b*-PAA qui précipite dans la solution, est filtré, lavé avec du dichlorométhane, séché à 50°C et caractérisé par RMN ^{1}H (400 MHz, DMSO-d_6). Un contrôle du pH tel que le pH > 6,2 permet d'obtenir le copolymère amphiphile PS-*b*-PAA$^-$.

Synthèse de copolymères amphiphiles anioniques à base de PS et de PAA par RITP en émulsion

- Synthèse du macro-agent de transfert PtBuA-I par RITP

A un schlenck de 100 mL, 30 g d'eau est introduite et bullée sous argon pendant 30 minutes. Le schlenck est thermostaté à 85°C sous agitation magnétique. Une solution de SHDS (10 mg, 0,0347 mmol) dans 10 g d'eau est ensuite introduite dans le schlenck ainsi qu'une solution d'iode (51 mg, 0,2 mmol) dissout dans du tBuA (4 g, 31,2 mmol). Enfin, du KPS (243 mg, 0,899 mol) est dissout dans 10 g d'eau est ajouté dans le milieu réactionnel. La réaction est

effectuée en absence de la lumière pendant 24 h. La conversion est calculée par analyse gravimétrique et l'extrait sec est caractérisé par RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et par CES (détecteurs RI et UV, THF).

- Synthèse du copolymère PAA$^-$-b-PS

30 g du latex PtBuA ($M_{n,CES}$= 10170 g.mol^{-1}) sont introduits dans un schlenck de 100 mL et bullé sous argon pendant 15 minutes. Du styrène (1,64 g, 15,7 mmol) et une solution de KPS (13,3 mg, 0,0491 mmol) dans 5 g d'eau sont ajoutés au schlenck. Une solution de Mersolat H40 (0,0708 g) dans 5 g d'eau est aussi ajoutée en semi-continu afin d'éviter la coagulation des particules. La réaction a lieu en absence de lumière pendant 24 h à 85°C. La conversion est calculée par analyse gravimétrique. Des analyses RMN ^{1}H (400 MHz, $CDCl_3$) et CES (détecteurs RI et UV, THF) sur l'extrait sec sont effectuées. Le copolymère à blocs résultant est ensuite déprotégé et un contrôle de pH permet d'apporter la nature anionique amphiphile en neutralisant les unités AA avec de la soude.

ANNEXE CHAPITRE 5

Evaluation des propriétés physico-chimiques et applications des copolymères amphiphiles

- Appareillages

Les analyses MET ont été effectuées au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Montpellier II. L'appareil utilisé est un microscope JEOL 1200 EX II travaillant à 80-100 KV. Les mesures de la DDL ont été réalisées sur un appareil Malvern Zetasizer Nano ZS. Le laser utilisé est un laser He-Ne de 4 mW et de longueur d'onde 632,8 nm. Le détecteur se trouve à un angle de 173°. Les mesures sont toutes réalisées à 25°C dans des cuves de polystyrène de chemin optique de 10mm. Les mesures de spectroscopie de fluorescence ont été réalisés sur un spectromètre LS 45. Les cuves sont en quartz et de taille 10 mm sur 10 mm. L'excitation a été réalisée à une longueur d'onde de 340 nm et l'émission mesurée sur une gamme de longueur d'onde allant de 330 à 450 nm. Les spectres ont été traités avec le logiciel RF530XPC. Du pyrène est utilisé comme sonde. Une solution de pyrène dans l'eau est préparée en ajoutant 0,25 mL d'une solution de pyrène à $1,9.10^{-3}$ M dans le méthanol à 24 ml d'eau. A chaque échantillon de polymère (1,5 mL), 75 µL de la solution de pyrène dans l'eau sont ajoutés amenant à une concentration en pyrène de $1,9.10^{-7}$ M. Tous les spectres sont réalisés à l'air après trente minutes d'équilibration dans le noir sous agitation. Les valeurs de l'intensité à 384 et 373 nm sont utilisées pour déterminer la valeur de la CAC. La taille des agrégats est déterminée par un l'analyseur de tailles de particule Vasco-3, pouvant mesurer des tailles de particules entre 1 à 6000 nm. Le laser utilisé est une diode de 75 mW et de longueur d'onde de 658 nm.

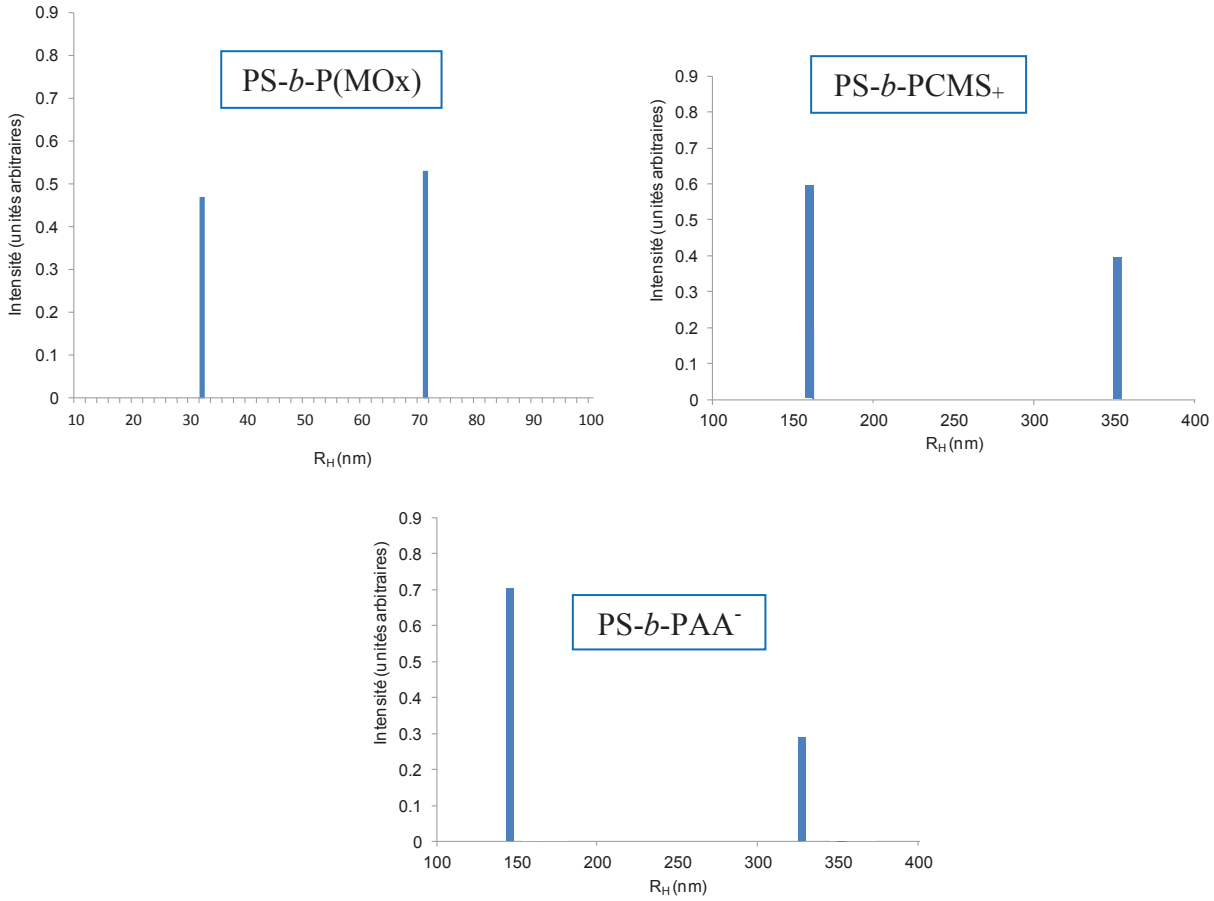
Caractérisation des copolymères en solution aqueuse

- Préparation des échantillons pour la DDL et la spectroscopie de fluorescence (détermination de la concentration d'agrégation critique, CAC)

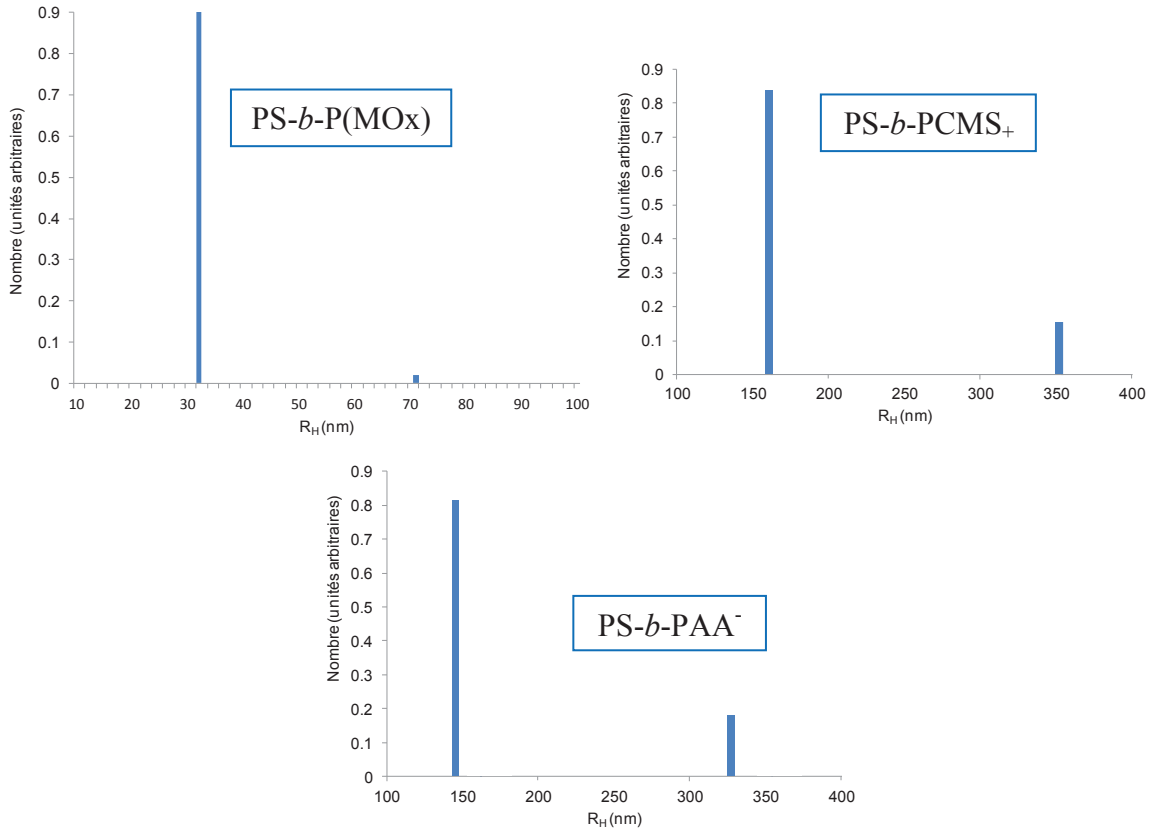
Typiquement une solution mère est préparée pour chaque copolymère et des dilutions successives sont effectuées pour obtenir la gamme de concentration pour les deux analyses : de 0,505 $g.L^{-1}$ à 0,000789 $g.L^{-1}$ pour le copolymère amphiphile PS-*b*-P(MOx), de 0,325 $g.L^{-1}$ à 0,00068 $g.L^{-1}$ pour le copolymère amphiphile PS-*b*-$PCMS_+$ et de 0,518 $g.L^{-1}$ à 0,000203 $g.L^{-1}$ pour le copolymère amphiphile PS-*b*-PAA^-. Les solutions mères sont préparées par dissolution du copolymère amphiphile (typiquement 20 mg) dans du co-solvant DMSO (typiquement 20 mL) puis un ajout goutte-à-goutte (0,5 $mL.min^{-1}$) d'eau déminéralisée (20 mL). Le co-solvant est ensuite éliminé par dialyse (membranes de dialyse Spectra/por 6

(Spectrum Laboratories, MWCO 1000)). Enfin, de l'eau déminéralisée est ajoutée pour ajuster à la concentration désirée.

- Distribution en intensité en fonction de la taille pour les copolymères amphiphiles PS-b-P(MOx), PS-b-PCMS$_+$ et PS-b-PAA$^-$ (concentration : 0,505 g.L^{-1}, 0,325 g.L^{-1} et 0,518 g.L^{-1} respectivement).



- Distribution en nombre en fonction de la taille pour les copolymères amphiphiles PS-b-P(MOx), PS-b-PCMS$_+$ et PS-b-PAA$^-$ (concentration : 0,505 g.L^{-1}, 0,325 g.L^{-1} et 0,518 g.L^{-1} respectivement).



- Préparation des échantillons pour l'observation des agrégats par MET

Une goutte du copolymère en solution aqueuse (concentration : 0,505 g.L^{-1}, 0,325 g.L^{-1} et 0,518 g.L^{-1} pour les copolymères PS-*b*-P(MOx), PS-*b*-PCMS$_+$ et PS-*b*-PAA$^-$ respectivement) est déposée sur la grille prévue pour la MET. Une évaporation de l'eau de la goutte est effectuée est laissant à l'air libre. La grille est ensuite observée sous MET.

Applications de copolymères amphiphiles comme agents structurants pour l'élaboration de matériaux mésoporeux

- Produits

L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS, Aldrich, M_w = 208,33 g.mol^{-1}, ~98%) et l'hydroxyde d'ammonium (Aldrich, 25% NH_3), sont utilisés tels quels. Le copolymère de poly(styrène)-*b*-poly(chlorométhylstyrène) quaternisé (PS_{19}-*b*-$PCMS_{+109}$) est préparé selon le protocole décrit en annexe 4.

- Mode opératoire pour le procédé sol-gel (adapté de Niu et al.[1]) (TEOS)

Le copolymère amphiphile PS_{19}-*b*-$PCMS_{+109}$ est dissout dans 40 ml d'eau et 10 ml de THF. Après 10 min, la solution est diluée dans 80 ml d'éthanol et 6 ml d'ammoniac à 25%. Ensuite, 0,3 g de TEOS dissout dans 3 ml d'éthanol est ajouté goutte-à-goutte sous agitation continue. Après 24 h d'agitation à température ambiante, le produit est concentré à l'évaporateur rotatif et est centrifugé pendant 30 min à 8000 tour.min^{-1}, puis séché sous air. Une partie est gardée pour réaliser ultérieurérieurement une analyse ATG et le reste est calciné (rampe de 2 °C.min^{-1} pour atteindre 550°C puis 6 h à 550°C sous air) pour éliminer la matière organique.

- Préparation des échantillons pour l'observation des matériaux mésoporeux par MET

Une technique classique de préparation des matériaux étudiés en MET consiste en l'amincissement de l'échantillon sous forme de coupes minces. Dans le cas de nos matériaux, les coupes fines ont été réalisées par ultramicrotomie au Service Commun de Microscopie Electronique de l'Université Montpellier II. Les deux matériaux hybrides obtenus ont été calcinés pour éliminer le copolymère puis ont été enrobés dans une résine époxyde. Des coupes à l'ultramicrotome ont été réalisées afin d'effectuer une analyse de microscopie électronique à transmission.

Référence bibliographique

1 Niu, D.; Ma, Z.; Li, Y.; Shi, J., *Journal of the American Chemical Society*, **2010**, *132*, 15144-15147.

Résumé

Ce travail de thèse décrit la synthèse de copolymères diblocs amphiphiles par polymérisation radicalaire contrôlée par transfert d'iode en mode inverse (RITP). Dans un premier temps, des homopolymères à base de monomères activés (styrène, acrylate de méthyle, méthacrylate de méthyle), non activés (acétate de vinyle) et fonctionnels (chlorométhylstyrène, acrylate de *tert*-butyle), ont été synthétisés par RITP. Des aspects tels le contrôle des masses molaires ainsi que la fonctionnalité en iode du bout de chaîne ont été examinés.

Afin de démontrer la compatibilité de la RITP avec d'autres techniques de polymérisation contrôlée/vivante (non radicalaires), le copolymère amphiphile non-ionique poly(styrène)-*b*-poly(2-méthyl-2-oxazoline) (PS-*b*-P(MOx)) a été élaboré par la voie toute iode en procédé « one-pot » en combinant de manière consécutive la RITP du styrène avec la polymérisation cationique par ouverture de cycle (CROP) de la 2-méthyl-2-oxazoline. Par ailleurs, des copolymères cationiques poly(styrène)-*b*-poly(chlorométhylstyrène) quaternisé avec la triéthylamine (PS-*b*-$PCMS_+$) et anioniques poly(styrène)-*b*-poly(acide acrylique) (PS-*b*-PAA^-) ont été synthétisés par RITP du styrène suivie de l'ITP du bloc hydrophile. Tous ces copolymères amphiphiles ont été obtenus à partir de polystyrène iodé (PS-I) de faibles masses molaires, allant de 1000 à 3000 $g.mol^{-1}$, jouant le rôle de macro-amorceurs (CROP) ou de macro-agents de transfert (ITP).

L'étude de l'auto-organisation en phase aqueuse de ces copolymères amphiphiles a révélé la formation de micelles pour des concentrations supérieures à la concentration d'agrégation critique (CAC) dont la valeur a été déterminée par diffusion dynamique de la lumière (DDL) et spectroscopie de fluorescence. Enfin, des résultats très prometteurs ont été obtenus dans l'utilisation d'un copolymère cationique amphiphile PS-*b*-$PCMS_+$ comme agents structurants de matériaux siliciques mésoporeux nanostructurés élaborés par procédé sol-gel en milieu basique.

La synthèse de ces copolymères amphiphiles ainsi que leur caractérisation physico-chimique ont mis en exergue que la RITP permet de couvrir la synthèse de différentes catégories de copolymères amphiphiles, tout en étant une technique simple à mettre en œuvre, peu couteuse et robuste.

MOTS CLES : Copolymères amphiphiles, RITP, CROP, Poly(acide acrylique), Poly(chlorométhylstyrène), Poly(2-méthyl-2-oxazoline)

Summary

This manuscript describes the synthesis of amphiphilic diblock copolymers by reverse iodine transfer polymerization (RITP). Firstly, homopolymers derived from activated (styrene, methyl acrylate, methyl methacrylate), non-activated (vinyl acetate) and functional monomers (chloromethylstyrene, *tert*-butyl acrylate) synthesized by RITP, were studied. Aspects including molecular weight control as well as iodine chain-end functionality were investigated.

In order to highlight the compatibility of RITP with other living/controlled (non-radical) polymerization techniques, a poly(styrene)-*b*-poly(2-methyl-2-oxazoline) (PS-*b*-P(MOx)) non-ionic copolymer was conceived through an 'all-iodine', 'one-pot' process by combining successively RITP of styrene with cationic ring-opening polymerization (CROP) of 2-methyl-2-oxazoline. Besides, poly(styrene)-*b*-poly(chloromethylstyrene) quaternized with triethylamine (PS-*b*-$PCMS_+$) cationic copolymers and poly(styrene)-*b*-poly(acrylic acid) (PS-*b*-PAA^-) anionic copolymers were elaborated by RITP of styrene, followed by ITP of the hydrophilic moiety. All these amphiphilic copolymers were obtained from iodine-bearing chain-end poly(styrene) (PS-I) of low molecular weights, in the range of values of 1000 to 3000 $g.mol^{-1}$, playing the role of macro-initiators (CROP) or macro-transfer agents (ITP).

Studies of the self-assembly of these amphiphilic copolymers in aqueous phases revealed the formation of micelles for concentrations superior to the critical aggregation concentration (CAC). The latter value was determined by dynamic light scattering (DLS) and fluorescence spectroscopy. Moreover, highly-promising results were obtained in the use of PS-*b*-$PCMS_+$ cationic copolymers as structuring agents meant for the elaboration of nanostructured, mesoporous silica-based materials through the sol-gel process in basic medium.

Both the synthesis of the amphiphilic copolymers and their physico-chemical characterizations have evidenced that RITP fosters the synthesis of different categories of amphiphilic copolymers, while being a simple, cheap and robust technique.

KEY WORDS : Amphiphilic copolymers, RITP, CROP, Poly(acrylic acid), Poly(chloromethylstyrene), Poly(2-methyl-2-oxazoline)

DISCIPLINE : Chimie des matériaux

LABORATOIRE : Institut Charles Gerhardt – UMR 5253 CNRS/UM2/ENSCM - Ingénierie et Architectures Macromoléculaires (IAM), Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale, 34296 Montpellier Cedex 5, France.